VGB-Standard

Bauart, Betrieb und Wartung von Rauchgas-entstickungsanlagen (DeNOx)

VGB-Standard-S-014-2011-DE

Erste Ausgabe 2011

Herausgegeben vom
VGB PowerTech e.V.

Zu beziehen bei:
VGB PowerTech Service GmbH
Verlag technisch-wissenschaftlicher Schriften
Postfach 10 39 32, 45039 Essen
Tel. +49 201 8128-200
Fax +49 201 8128-329
E-Mail: mark@vgb.org
ISBN 978-3-86875-6

Jegliche Wiedergabe ist nur mit vorheriger Genehmigung
des VGB gestattet.
www.vgb.org

Urheberrechtsvermerk

VGB-Standards, hier im Weiteren als „Werk“ bezeichnet und alle in diesem Werk enthaltenen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt.

Der Begriff „Werk“ umfasst dabei sowohl diese Datei als PDF-Datei als auch die Inhalte. Der Urheberrechtsschutz umfasst das Werk als Ganzes als auch Teile bzw. Ausschnitte.

Jede Verwertung außerhalb der Grenzen des Urheberrechts ist ohne schriftliche Genehmigung des VGB PowerTech e.V. unzulässig und strafbar. Dies gilt auch für herkömmliche Vervielfältigungen (darunter Fotokopien, Nachdruck), Übersetzungen, Mikroverfilmungen, jegliche Form von Digitalisierung, die Aufnahme in elektronische Datenbanken oder automatisierte Dateisysteme und Internet-Sites sowie für Vervielfältigungen auf CD-ROM oder andere digitale Medien, so auch das Einstellen des Datenträgers bzw. seiner Inhalte in Netzwerke und das Kopieren auf Festplatten und einer damit verbundenen Vervielfältigung.

Die Weitergabe dieses Dokumentes sowie von Ausdrucken oder Kopien oder auch Teilen dieses Werkes an Dritte ist nicht gestattet.

Haftungsausschluss

VGB-Standards beinhalten Erfahrungen und Empfehlungen des VGB PowerTech e.V. und seiner Gremien, die den Wissensstand zum Veröffentlichungszeitpunkt wiedergeben. Sie besitzen grundsätzlich keinen Anspruch auf Vollständigkeit, da nicht auf alle Details eingegangen werden kann und kontinuierliche Entwicklungen erfolgen. VGB-Standards können verwendet werden, um zwischen Besteller und Lieferant eindeutige Festlegungen zu treffen. Die Verantwortung für die Verwendung von VGB-Standards liegt immer bei den Nutzern. Haftungsansprüche gegenüber den Autoren oder gegenüber VGB PowerTech e.V. sind grundsätzlich ausgeschlossen.

Vorwort

Nachdem Anlagen zur Verminderung der Staubemissionen bereits weltweit als Stand der Technik galten, sind in Deutschland ab 1970 Versuche zur Minderung der Emissionen von SO_2 und NO_x durchgeführt worden. Ende der 1970er Jahre wurden erste Maßnahmen zur feuerungstechnischen Begrenzung der Stickstoffoxidbildung bei der Verbrennung durchgeführt, die dann eine geringere NO_x-Emission für Neuanlagen zur Folge hatte. Die Großfeuerungsanlagen-Verordnung (GFAVO) von 1983 hat entsprechend die zu dieser Zeit realisierbaren Emissionsgrenzwerte für bestehende und neue Kraftwerke vorgeschrieben. Nach dem Verkehr lagen die NO_x-Emissionen des Kraftwerksektors mit ca. 28 % Anteil an den Gesamtemissionen an zweiter Stelle der Hauptemittenten. Aus diesem Grund hat die Bundesregierung eine Dynamisierungsregel für die Stickstoffoxidemissionsbegrenzung vorgeschrieben: *„Die Möglichkeiten, die Emissionen durch feuerungstechnische oder andere dem Stand der Technik entsprechende Maßnahmen weiter zu vermindern, sind auszuschöpfen."*

Diese Regelung hatte zur Folge, dass 1984 durch den Beschluss der für die Umwelt zuständigen Minister für neue und bestehende Anlagen über 300 MW_{th} wesentlich geringere Emissionsgrenzwerte vorgeschrieben wurden. Diese fielen dann niedriger aus, als damals nach dem Stand der Technik in Japan realisiert worden war. Die neuen Grenzwerte führten zu einer aufwendigen Nachrüstungsaktion von DeNOx-Anlagen bei Steinkohlekraftwerken in Deutschland und auch in Österreich. Einige EU-Länder folgten mit Verzögerungen und geringeren Anforderungen, die weitgehend durch Primärmaßnahmen eingehalten werden konnten. Wenige EU-Länder (z. B. Niederlande, Dänemark) folgten mit SCR-Nachrüstungen.

Für Öl, Gas, und Braunkohlefeuerungen ließen sich die Anforderungsziele „Begrenzung der NO_x Emissionen" alleine durch feuerungstechnische Maßnahmen, also ohne nachgeschaltete Verfahren, erreichen. Für Steinkohle- und Schwerölfeuerungen sind infolge der höheren Verbrennungstemperatur Sekundärmaßnahmen erforderlich, die in diesem VGB-Standard behandelt werden.

Europäische Richtlinien zur Luftqualität setzten 1997 die Vorgaben der World Health Organisation (WHO) bezüglich der Verringerung von Stickstoffoxiden und Ozon um. Stickstoffoxide sind als wichtiger Vorläuferstoff der Ozonbildung im sommerlichen Maximum der Sonneneinstrahlung erkannt worden. Nach WHO soll die Verbesserung der Luftqualität für beide Stoffe verfolgt werden. Das hat z. B. in Regionen mit hohen Ozonwerten in den USA dazu geführt, dass die vorrangig eingesetzte SCR-Technik zunächst nur während der Sommerperiode betrieben wurde.

Nach 2001 ist EU-weit die Nachrüstung bestehender Anlagen mit Entstickungstechnologie Pflicht geworden, so dass bis 2016 alle großen Kohlekraftwerke in der EU nachgerüstet werden müssen. Inzwischen werden internationale Kraftwerksprojekte in Entwicklungsländern und Schwellenländern, die von der Weltbank Fördermittel erhalten wollen, dahingehend überprüft, ob die Anlagenplanung die Forderung nach Umweltschutzeinrichtungen gemäß „Bester verfügbarer Technik (BVT)" erfüllt. In Zukunft wird ein internationaler Stand der Technik gegeben sein, der weltweit bei jeder Neuanlage zu beachten ist.

Mit der heute bekannten SCR-Technologie liegen bereits mehr als 20 Jahre an Betriebserfahrungen und Verfahrensentwicklungen vor, die in diesem VGB-Standard zusammengestellt worden sind.

Dieser VBG-Standard ist von der VGB-Projektgruppe „DeNOx-Merkblatt“ des VGB-Arbeitskreises „Abgasreinigungstechnik“ erstellt worden, um die Mitarbeiter der VGB-Mitgliedsunternehmen bei einem wirtschaftlichen Betrieb und bei Wartungsmaßnahmen der DeNOx-Anlagen zu unterstützen. Der VGB-Standard dient außerdem dazu, die in den vergangenen Jahren gesammelten Erfahrungen festzuhalten. Nur so kann vermieden werden, dass „dieses Rad“, d. h. die DeNOx-Technologie, immer wieder neu erfunden wird.

Autorenverzeichnis

Die VGB-Projektgruppe „DeNOx-Merkblatt“ wurde in Detailfragen von den Mitgliedern der VGB-Arbeitskreise „Abgasreinigungstechnik“ und „Flue Gas Cleaning“ unterstützt. An der VGB-Projektgruppe „DeNOx-Merkblatt“ waren die folgenden Kollegen beteiligt:

Dipl.-Ing. S. Bach, Vattenfall Europe Wärme AG

Dipl.-Min. J. Brandenstein, E.ON Engineering GmbH

Dr.-Ing. H. Brüggendick, Evonik Energy Services GmbH

Dipl.-Ing. C. Doyen, SWB Erzeugung GmbH

Dipl.-Ing. H.-G. Kerber, RWE Power AG

Dipl.-Ing. O. Leidig, RWE Power AG

Prof. Dr. H. Maier, EnBW Kraftwerke AG

Dipl.- Ing. U. Martens, Vattenfall Europe Wärme AG

Dipl.-Ing. M. Schneider, Evonik Energy Services GmbH

Dipl.-Ing. A. Schüler, Vattenfall Europe Wärme AG

Dr.-Ing. B. Heiting, VGB PowerTech e.V.

Dr. rer. nat. H. Krüger, PowerTech e.V.

Dr.-Ing. B. Pieper, VGB PowerTech e.V.

Dr.-Ing. A. Wecker, VGB PowerTech e.V.

Von folgenden Personen wurden Textbeiträge bzw. Informationsmaterial zum Thema beigestellt:

Dipl.-Ing. Beckmann, Fisia Babcock, Gummersbach

Dr. F. van Dijen, LABORELEC, Linkebeek, Belgien

Dr. F. Fogh, Dong Energy, Frederica, Dänemark

M. Ebinger, EBINGER Katalysatorservice, Wildeshausen

Dipl.-Ing. N. Eimer, GKM Mannheim

Dipl.-Ing. H. Haslach, Hitachi Power Europe, Duisburg

Ihnen sei an dieser Stelle für ihre Mitarbeit und für die Diskussion anlagenspezifischer Betriebserfahrungen gedankt.

Essen, im Januar 2011

VGB PowerTech e. V.

Inhalt

1 Anwendungsbereich ... 13

2 Rechtliche Anforderungen im Umweltschutz ... 13

3 Einleitung ... 16

4 Entwicklung der Entstickungstechnologie ... 17

4.1 Übersicht der DeNOx-Anlagen in Deutschland ... 18

4.2 Schaltungsvarianten ... 20

4.3 Historie - Übertragung der japanischen SCR-Technik auf die Anlagen in Deutschland ... 22

SNCR – Anlagen in Japan ... 22

SCR – Anlagen in Japan ... 22

Installierte SCR–Versuchsanlagen in Deutschland ... 23

Erste SCR–Großanlagen in Deutschland ... 25

5 Beschreibung des SCR-Verfahrens ... 26

5.1 Chemische Basis- und Nebenreaktionen ... 26

SCR Basisreaktionen ... 26

SCR Nebenreaktionen – AS- bzw. AHS-Bildungstemperaturen ... 29

5.2 Katalysatortypen und chemische Zusammensetzung ... 31

Großtechnisch eingesetzte Katalysatortypen ... 31

Katalysatormodulkästen ... 32

Chemische Zusammensetzung der Katalysatoren ... 34

Geometrische Katalysatorkenngrößen ... 35

5.3 Der Aufbau eines DeNOx-Reaktors ... 37

Beschreibung des Reaktors und der NH_3-Eindüsung ... 37

Charakteristische Abmessungen eines high-dust Reaktors ... 39

Auslegungskriterien einer DeNOx-Anlage ... 40

5.4 Material- und Energiebedarf am Beispiel einer 600 MW_{el} äquivalent SCR-Anlage ... 43

Prozessdaten und Energieverbrauch für high-dust DeNOx-Anlage ... 43

Katalysatoraustausch und Kosten für high-dust DeNOx- Anlage ... 44

Energieverbrauch für tail-end DeNOx-Anlagen im Vergleich ... 45

6 Betrieb von Rauchgasentstickungsanlagen und erforderliche begleitende Überwachungsmaßnahmen 46

6.1 Anfahren einer SCR-Anlage 46

Anfahrvorschrift 46

Verschiedene Startabläufe 47

6.2 Betrieb einer SCR-Anlage 48

Betriebstemperaturen, NH_3 – Zuschaltkriterium und Rußbläsereinsatz 48

Betriebsverhalten und Betriebsbeobachtungen 49

Abschaltung der SCR-Anlage 50

Vermeidung von Kondensationen auf dem Katalysator 51

Anlagenbegehung 52

6.3 Prozesstechnische Regelung der Ammoniakeindüsung 52

6.4 Messtechnik für den Betrieb 53

Erfassung der wichtigsten Messgrößen 54

Kontrolle und Optimierung der NH_3-Eindüsung 56

6.5 Ermittlung von Messdaten (Netzmessung) während der Laufzeit der Anlage 57

NO_x-Verteilung vor und nach Optimierung 57

Verbleib des NH_3-Schlupfes 58

6.6 Bestimmung und Analyse des NH_3-Gehaltes in der Flugasche 59

Auswirkungen eines Anstiegs des NH_3-Gehaltes in der Asche 60

NH_3-Analysemethoden 61

6.7 Katalysatorprüfung in einer Bench-Reaktor-Testanlage 62

Entnahme und Aufbereitung der Katalysator-Probekörper 62

Messung im Bench-Reaktor und Analysenmethoden 63

6.8 Instandhaltungsaufwand einer DeNOx-Anlage mit Wabenkatalysatoren für einen 300 MW Block 65

Allgemeines 65

Maßnahmen im Rahmen von Kurzzeitstillständen 65

Revisionsmaßnahmen und Katalysatorwechsel 66

Zusammenfassung 67

6.9 Ausbau, An- und Abtransport von Katalysatormodulen 67

Transport der Module und Zwischenlagerung auf der Baustelle 68

Einbau der Module in den Reaktor 68
Ausbau der Module 69

7 Betriebserfahrungen mit DeNOx-Anlagen 69

7.1 Spezielle Erfahrungen mit Ballastkohle und Arsenproblematik bei Schmelzkammerfeuerungen 70

Ballastkohle 70
Strömungsmodellierung 70
Arsenproblematik 70

7.2 Temperaturabhängigkeit / Optimierung einer Tail-end SCR-Anlage 71

NO_x-Profil und Temperaturprofil über den Reaktorquerschnitt 71
Einfluss des ReGaVo auf das Stickstoffoxidprofil 74

7.3 Reinigungseinrichtungen mit Rußbläsern und Schallhörnern 75

Erfahrungen mit Rußbläsern 75
Erfahrungen mit akustischer Katalysatorreinigung (Schallhörner) 78

7.4 Erfahrungen mit Verschmutzungen 84

Wächtenbildung: Staubablagerungen in Kanälen – an Leitblechen 84
Erfahrungen mit Verschmutzungen im LuVo 86
Kritische Temperaturen im LuVo und Einfluß auf das LuVo-Heizblechmaterial 87
Erfahrungen an einer mit Schweröl befeuerten Anlage 89

7.5 Popcornasche 90

Entstehung der Asche und Auswirkungen im Katalysator 90
Abhilfemaßnahmen 92

7.6 Erfahrungen mit NH_3-Eindüsungen 95

NH_3-Düsengitter ohne und mit Mischer 95
Deltaflügel 98

7.7 Ursache der Aktivitätsabnahme von DeNOx-Katalysatoren 102

Ermittlung der Aktivitätsabnahme an einem Katalysatorelement 102
Katalysatordeaktivierung und Anlagenverhalten 102
Mechanische Schäden 104
Erosionstests im Labormaßstab 105
Thermische Schäden 108
Chemische Ursachen 108

Gasförmige Katalysatorgifte 110
Alkalisalze 112
Chemische Veränderungen an der Katalysatoroberfläche 113
Porenverstopfung durch Ammoniumsulfatbelegung des Katalysators 115
Siliziumtetrafluorid-Deaktivierung bei tail-end SCR-Anlagen 116

8 Ausgewählte Beispiele für die Optimierung von bestehenden SCR-Anlagen und Merkmale für neue DeNOx-Anlagen 118

8.1 Konstruktive Strömungsoptimierung der Abgasführung vor DeNOx 118

8.2 Druckverlustoptimierte Fahrweise unter Verzicht einer KAT-Ebene 120

8.3 Neue Konstruktions- und Verfahrensvorgaben für SCR-Elemente und Reaktoren 123

8.4 Strömungstechnische Optimierung mit Hilfe CFD-Simulation 125

8.5 Regeneration von Katalysatoren 130

Entwicklung in Deutschland 130
In-situ Regeneration 132
Sono-Chemische (Ultraschall) Regeneration 134

8.6 Katalysatormanagement - Katalysatorwechselstrategie 138

Nachrüstung / Poolstrategie 138
Überwachung der SCR-Anlage 138
Austauschstrategie am Beispiel eines 750-MW-Blockes 140
Zeitliche Vorplanung und Ablaufplanung eines Katalysatortausches 142

8.7 Entsorgung von Katalysatoren 143

8.8 Erweiterte Einsatzgebiete des SCR Katalysators: Dioxinabbau und Quecksilberoxidation 144

Dioxin Minderung 144
Quecksilberoxidation 145

8.9 Neuauslegung und erste Betriebserfahrung für Anlagen mit höchstem Abscheidegrad bei Biomasseeinsatz 146

8.10 Einsatz neuer dünnwandige Katalysatoren mit vergrößerter Oberfläche 148

8.11 Neueste SCR-Reaktortechnik mit Ammoniakwasser, in-situ Zweistoffdüsensystem und Wirbelerzeugern 148

SCR-/DeNOx-Reaktor und Rauchgasweg 148
Rußbläser DeNOx 151

Rohgasanalyse- und Messgassystem 151
Regelkreisbeschreibung – NO_x-Reingasregelung 152
8.12 Aktuelle Optimierungsmaßnahmen bei DONG Energy/DK 153
Betrieb der SCR-Anlagen bis 2008 153
Optimierter Betrieb der Anlagen mit neuen Messtechniken und Betriebsparametern 154
9 Aufbau und Erfahrungen mit SCR-Nebenanlagen 156
9.1 NH_3-Lageranlage für druckverflüssigtes Ammoniak 156
Allgemeine Beschreibung 156
Stoffbeschreibung 157
Entladung und Lagerbehälter 157
Verdampfung und Druckregelung 158
NH_3-Luftmischung 159
Sicherheitseinrichtungen 159
Betriebserfahrung: Auswirkung der Entspannungsverdampfung von Ammoniak 160
9.2 Einsatz von Ammoniakwasser 161
Lagerung/Entladung 161
Versorgung/Verdampfung 162
Anfahren/Leittechnik 163
Schutzeinrichtungen 164
9.3 Einsatz von Harnstoffgranulat 164
Ansetzung 164
Hydrolyse-Reaktor 164
Besonderheiten 166
10 Andere DeNOx-Verfahren und deren Betriebserfahrungen 166
10.1 SNCR-Verfahren 166
10.2 Aktivkoks/Kohle DeNOx-Verfahren 171
10.3 ZWS-Wirbelschicht – Katalysator-Verfahren 173
10.4 DESONOX-Verfahren 174
10.5 Elektronstrahlverfahren 175
10.6 Simultanverfahren – Eisen-EDTA-Wasch-Verfahren 175

10.7 Ozon-Oxidationsverfahren (Walther-Verfahren).....177