

# **Untersuchungen und Abschätzung von diffusen Emissionen aus Anlagen der Chemieindustrie**

Dr.rer.nat. **K.-E. Köppke**, Dr.-Ing. **C. Cuhls**

## **Kurzfassung**

Im Rahmen eines Forschungsvorhabens des Umweltbundesamtes wurden an einer Chemieanlage Untersuchungen zur Detektion von diffusen VOC-Emissionen aus Flanschverbindungen und Ventilen durchgeführt. Die Abschätzung der Gesamtemissionen aus diffusen Quellen erfolgte wegen der begrenzten Zahl von Messpunkten mit Hilfe von Emissionsfaktoren und Korrelationsmethoden, die von der EPA bzw. vom VDI entwickelt wurden. Wie die Vergleichsuntersuchungen ergeben haben, differieren die Ergebnisse erheblich, so dass eine Abschätzung der diffusen Gesamtemissionen auf der Basis der bislang bekannten Methoden als problematisch zu bewerten ist. Darüber hinaus fehlt auch die wissenschaftliche Grundlage für die Übernahme einer oder mehrerer Methoden in ein europäisches oder nationales Regelwerk.

Als praktikabel und effektiv hat sich dagegen die „Schnüffelmessung“ erwiesen, um sogenannte „high leakers“ zu erkennen. Die Implementierung sogenannter LDAR-Programme (Leak Detection And Repair) in die Betriebsabläufe kann eine wichtige Maßnahme zur VOC-Emissionsminderung darstellen.

## **1. Vorbemerkung**

Mit dem Aufbau eines Europäische Emissionsregister (EPER) müssen die Mitgliedsstaaten der Europäischen Union der Kommission über die Emissionen in die Luft und in das Wasser aus einzelnen Betriebseinrichtungen berichten [1]. Im Anhang A3 des EPER werden alle berichtspflichtigen Emittenten nach Kategorien entsprechend der IPPC-Richtlinie aufgeführt, darunter auch Raffinerien sowie die chemische Industrie. Im Anhang 4 des EPER werden den einzelnen berichtspflichtigen Emittenten spezifische Luftschadstoffe aus einer 37 Einzelparameter umfassenden Stoffliste zugewiesen. Für die Branchen 1.2 (Raffinerien) und 4.1 (chemische Industrie) sind dies zwischen 18 und 29 Parameter, wobei aus der Gruppe der VOC immer NMVOC und Benzol verpflichtend sind, nicht jedoch Methan. Methan ist lediglich für Verbrennungsanlagen (> 50 MW), Kohleöfen, Deponien sowie Intensivtierhaltung ein berichtspflichtiger Parameter.

Unter Gesamtemission ist demnach die Summe der diffusen Emissionen und der Emissionen in Abgasen zu verstehen (Punktquellen). Diffuse Emissionen stammen aus unvermeidbaren Leckagen von Armaturen, Flanschen, Pumpen und anderen Ausrüstungsteilen mit löslichen Verbindungen. Ihre messtechnische Erfassung und verlässliche Quantifizierung eines Emissionsmassenstromes gestaltet sich im Gegensatz zu den Punktquellen äußerst aufwendig und schwierig, weshalb vielfach zur Abschätzung lediglich durchschnittliche Emissionsfaktoren verwendet werden.

## 2. Messmethoden

Um Gesamtemissionen aus diffusen Quellen messtechnisch zu erfassen, gibt es grundsätzlich drei verschiedene Vorgehensweisen.

1. Messung der VOC-Konzentration und des Volumenstroms in der Gebäudeabluft von eingehausten Anlagen

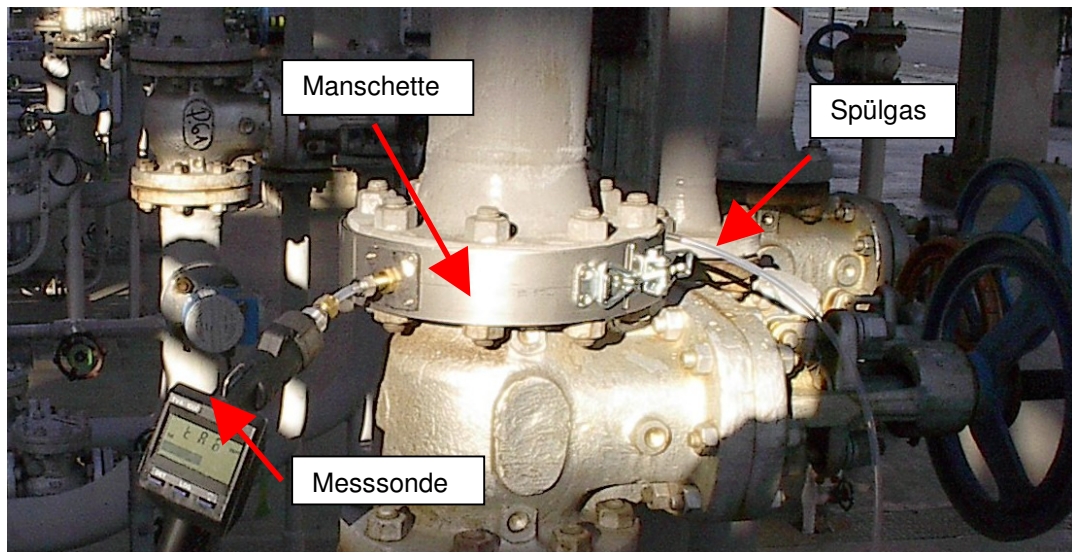
Grundsätzlich ist es möglich Messungen an Abluftventilatoren eingehauster Produktionsanlagen mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID) oder eines Photoionisationsdetektors (PID) durchzuführen. Es ist eine Methode, mit der die diffusen Emissionen nicht abgeschätzt, sondern z.B. zur Dokumentation in Rahmen einer Berichtspflicht tatsächlich gemessen werden. Ein Lokalisieren etwaiger undichter Stellen ist bei dieser integralen Methode jedoch nicht möglich.

2. Messung von Emissionsmassenströmen aus einzelnen potenziellen Quellen

Bei z. B. Freianlagen müssen die einzelnen Emissionsmassenströme der möglichen Quellen, wie z.B. Flanschverbindungen, Ventile, Pumpen usw. ermittelt werden. Die Bestimmung der Massenströme ist jedoch nur möglich, wenn die einzelnen Anlagenteile eingepackt werden und mit Hilfe der Spülluftmethode der jeweilige Emissionsmassenstrom bestimmt wird. **Abbildung 1** zeigt am Beispiel einer Flanschverbindung diese Messmethode.

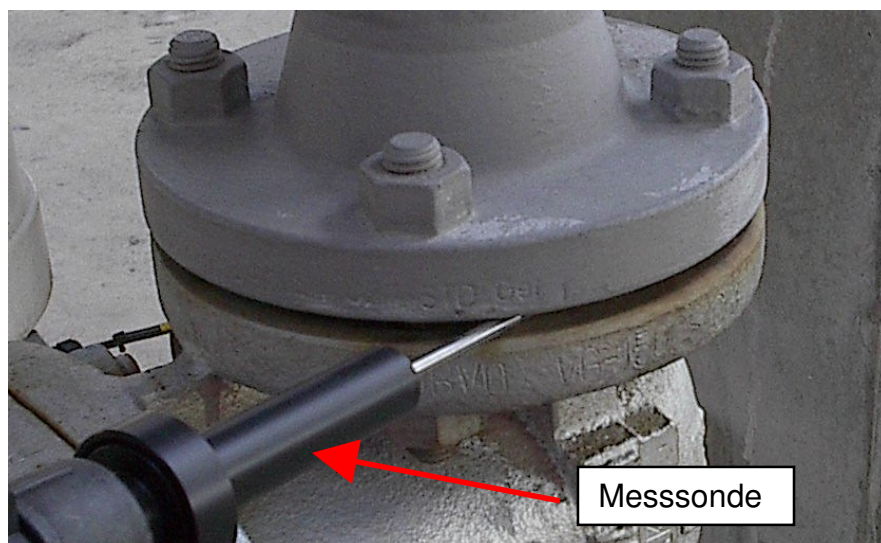
Der um die Dichtung mit Hilfe einer Manschette geschaffene Raum wird mit synthetischer kohlenwasserstofffreier Luft gespült. Sobald sich ein stationärer Zustand eingestellt hat, kann aus dem geförderten Volumenstrom und der gemessenen Konzentration ein Emissionsmassenstrom bestimmt werden, aus

dem sich die Leckagerate berechnet läßt. Diese Messungen sind jedoch sehr aufwendig und allenfalls im Rahmen von Studien vertretbar.



**Abbildung 1:** Einpackversuch mit einer Manschette an einem Flansch

3. Messung von VOC-Konzentrationen mit Zuordnung von Emissionsfaktoren  
Ausgehend von der sogenannten Absaugmethode (auch als „Schnüffelmethode“ bezeichnet), wird mit Hilfe eines FID die VOC-Konzentration unmittelbar an einer Dichtung bestimmt. Während der Messung wird eine Messsonde entlang der möglichen Leckagestellen bewegt. Abbildung 2 zeigt den Einsatz der Absaugmethode an einem Flansch.

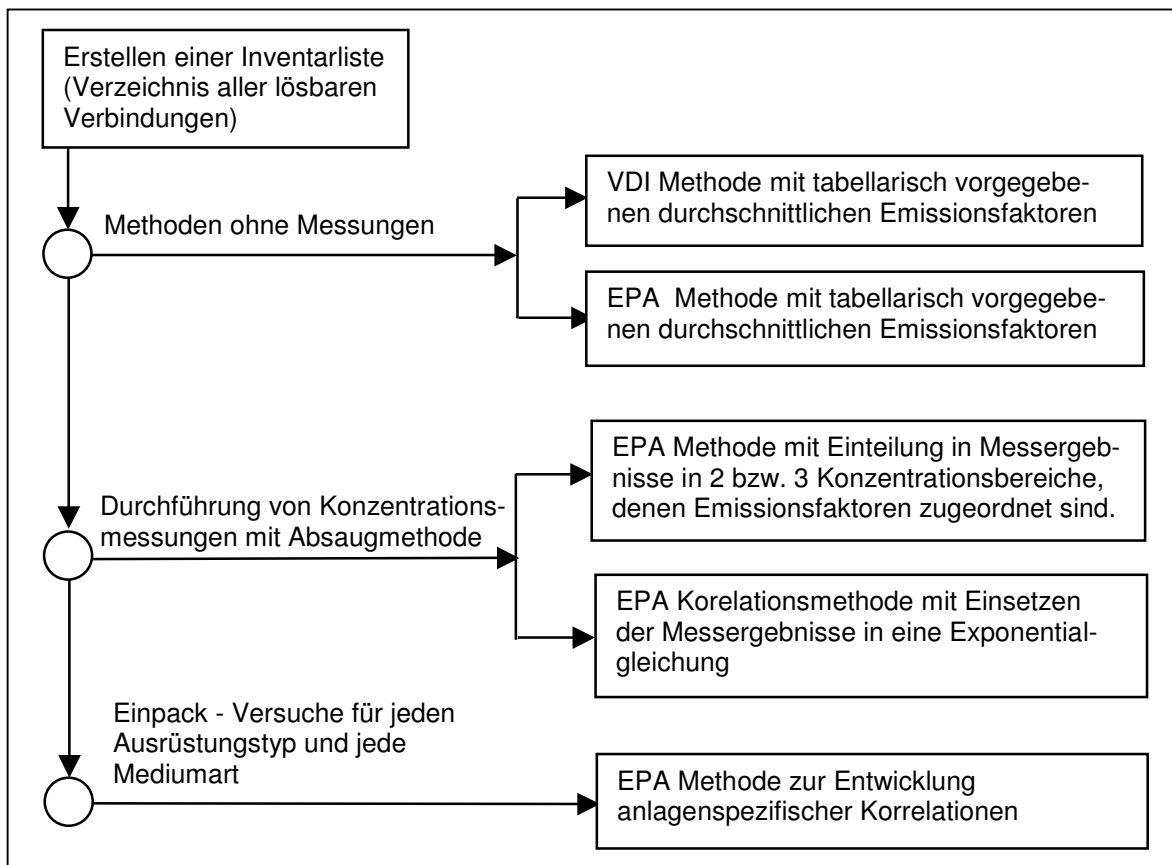


**Abbildung 2:** Einsatz der Absaugmethode an einem Flansch

Die Höhe der max. gemessenen Konzentrationen ermöglicht Aussagen über die Größe der vorliegenden Undichtigkeiten. Eine direkte Ermittlung der Leckagerate ist mit dieser Methode jedoch nicht möglich. Daher wurden Methoden entwickelt, bei denen den gemessenen Konzentrationen sogenannte Emissionsfaktoren zugeordnet werden, aus den sich anschließend durch Summation aller Emissionsströme die Gesamtemissionen einer Anlage errechnen lassen.

### 3. Abschätzmethode zur Bestimmung der Gesamtemissionen

In der Literatur werden verschiedene Methoden zur Ermittlung der flüchtigen Emissionen vorgeschlagen. Die wichtigsten Methodenvorschläge sind von der United States Environmental Protection Agency (EPA) [2] und dem Verein Deutscher Ingenieure (VDI) [3] entwickelt worden. **Abbildung 3** gibt einen Überblick über die vorhandenen Abschätzungsverfahren.



**Abbildung 3:** Überblick der Methoden zur Ermittlung von flüchtigen VOC-Emissionen

Alle Methoden für die Ermittlung der flüchtigen Gesamtemissionen stützen sich auf ein Verzeichnis der lösbaren Verbindungen und Bauteile der Anlage. Hierzu zählen Kompressoren, Pumpen, Sicherheitsventile, Flansche, Ventile, Probenahmestellen und Blindflansche.

### **3.1 Methoden mit durchschnittlichen Emissionsfaktoren**

Bei der einfachsten EPA Methode werden die angegebenen Emissionsfaktoren in Kombination mit anlagenspezifischen Daten verwendet. Hierzu zählen die Anzahl von Armaturen/Ausrüstungsteilen jeden Typs der Anlage (Ventile, Flansche, Pumpen etc.), der Zustand des Mediums, welches die Armatur durchströmt (gasförmig, leicht flüssig, schwer flüssig) sowie der VOC-Massenanteil (auch bei Gemischen) des geförderten Medium. Es werden von der EPA für verschiedene Industriebereiche spezifische Emissionsfaktoren angegeben, wie z. B. für die organische Chemie, Raffinerien, Verladeanlagen, Öl- und Gasproduktionsanlagen.

Die Methode nach der VDI Richtlinie 2440 wurde ausschließlich für Raffinerien entwickelt. Den verschiedenen Armaturentypen werden durchschnittliche Emissionsfaktoren zugeordnet. Anders als bei den Emissionsfaktoren der EPA sind diese von dem mittleren Dichtungsumfang und von der Bauart abhängig. Es wird im Gegensatz zu der EPA-Methode nicht unterschieden, welchen Aggregatzustand das von der Dichtung gefasste Medium hat.

### **3.2 Ermittlung durch Einteilung in Überprüfungsbereiche**

Diese Ermittlungsmethode wird häufig als Zweibereichsmethode, unter dem Namen „Leck/kein Leck“-Abschätzung, eingesetzt. Durch die Einbeziehung von Messungen mit der Absaugmethode wird eine bessere Anpassung an den anlagenspezifischen Zustand angestrebt. Bei der Anwendung dieser Methode wird davon ausgegangen, dass Ausrüstungsteile, an denen die Messwerte der Konzentration größer 10.000 ppm festgestellt wurden, eine wesentlich höhere Leckagerate besitzen als Anlagenkomponenten mit Konzentrationen unter 10.000 ppm.

Durch Unterteilung in drei Bereiche wird eine Erhöhung der Genauigkeit dieser Ermittlungsmethode angestrebt. Üblich sind die drei Bereiche 0 - 1.000 ppm, 1.000 - 10.000 ppm und über 10.000 ppm. Es werden von der EPA für jeden Bereich Emissionsfaktoren vorgeschlagen, die wie im Fall der Leck/kein Leck-Methode zu verwenden sind. Für die verschiedenen Industriezweige gibt es spezifische Emissionsfaktoren.

### 3.3 Ermittlung nach der EPA-Korrelationsmethode

Im Gegensatz zu den anderen Methoden der EPA werden bei der Korrelationsmethode keine Bereiche mit Emissionsfaktoren vorgegeben, sondern eine Exponentialgleichung. Diese wird mit Hilfe von vorgegebenen Korrelationsfaktoren an die jeweilige Anlage angepasst. Durch Paralleluntersuchungen mit Hilfe der Einpackmethode sowie der Absaugmethode lassen sich unter Zugrundelegung einer Exponentialfunktion die Korrelationsfaktoren auch anlagenspezifisch entwickeln.

## 4 Untersuchungen in einer Aromatanlage

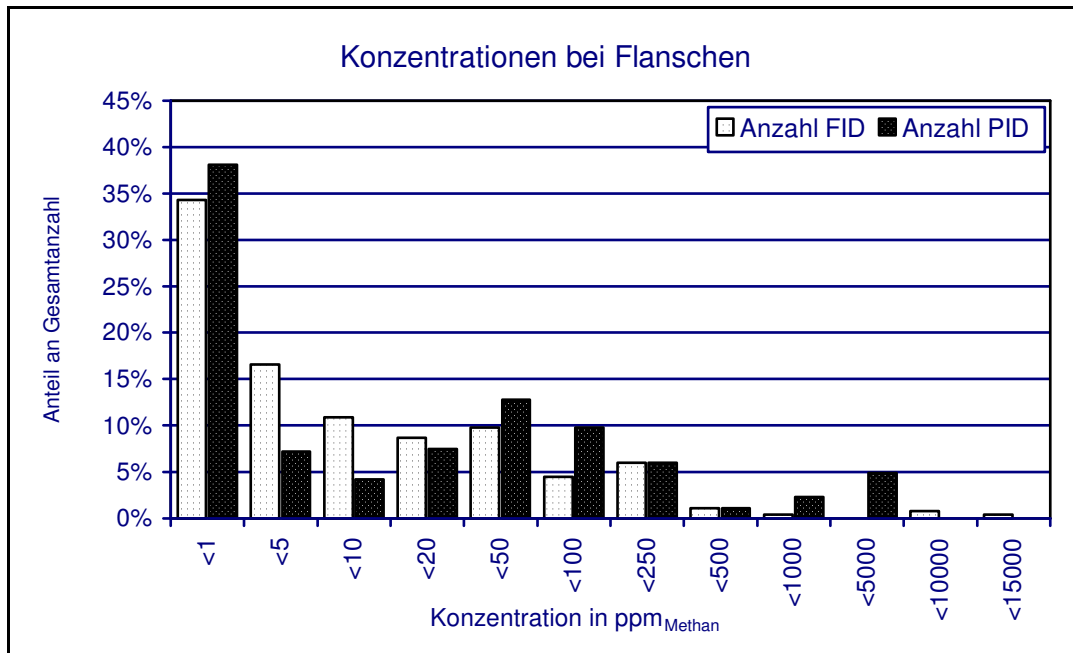
### 4.1 Untersuchungsergebnisse der Absaugmethode [4]

Zu Beginn wurde vom Betreiber ein Verzeichnis aller vorkommenden Armaturen und Ausrüstungskomponenten der Anlage erstellt. Soweit direkt zugänglich, wurden die zugehörigen Werte für Druck, Temperatur, Stoffstromzusammensetzung und Dichtungstyp ergänzt. Die Prüfung aller Bauteile ergab, dass aufgrund der Bauart zahlreiche Aggregate nicht bei der Betrachtung berücksichtigt werden mussten. Beispielsweise waren ausschließlich hermetische Pumpen installiert. Auch die Sicherheitsventile waren alle an ein Fackelsystem angeschlossen. Somit blieben die in **Tabelle 1** aufgelisteten Anlagenteile, von denen angenommen werden konnte, dass Emissionen messbar sein würden.

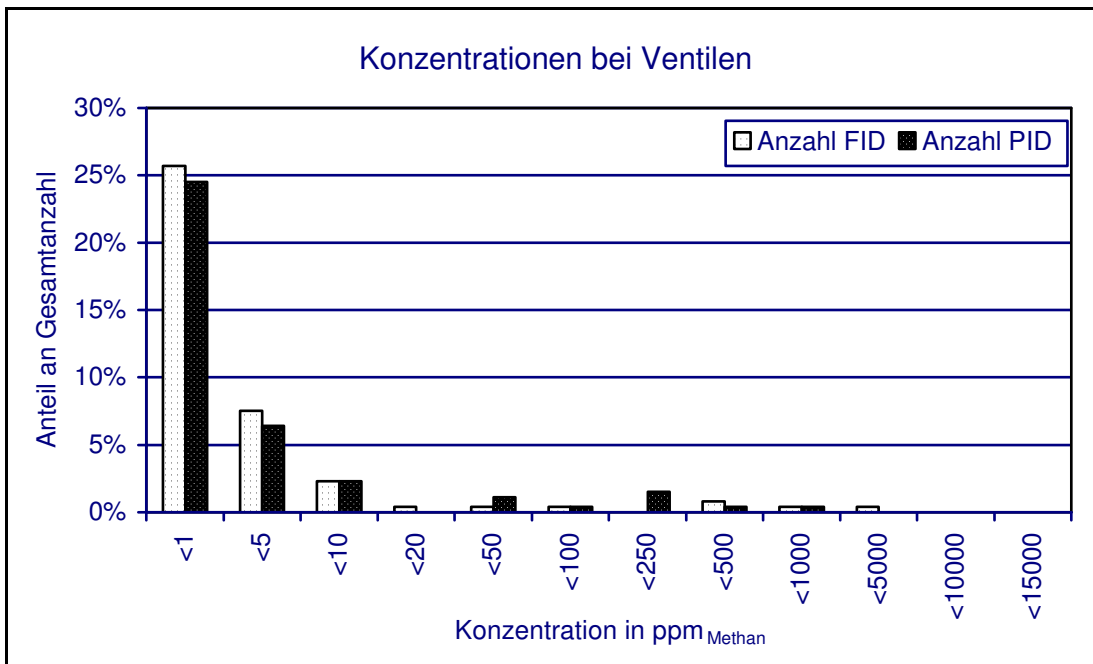
**Tabelle 1:** Anzahl der vorhandenen Ausrüstungsteile mit dem Potential zu diffusen Emissionen an einer Beispielanlage

Typ	Aggregatzustand des Mediums		Gesamt
	gasförmig	flüssig	
Flansch	ca. 200	ca. 3.100	ca. 3.300
Ventil	ca. 70	ca. 680	ca. 750

In der Anlage wurden ca. 280 Flansche und ca. 100 Ventile mit der Absaugmethode vermessen. Dies war nur ein kleiner Ausschnitt aller Flansche (8%) und Ventile (14%). Die Messungen wurden in den Anlagenteilen durchgeführt, bei denen die beste Zugänglichkeit gewährleistet war. Die **Abbildungen 4** und **5** zeigen die Messergebnisse für Flansche und Ventile, wie sie mit der Absaugmethode mit einem FID und einem PID ermittelt wurden.



**Abbildung 4:** Verteilung der Messergebnisse der untersuchten Flansche



**Abbildung 5:** Verteilung der Messergebnisse der untersuchten Ventile

Für beide Ausrüstungsteile galt, dass nur an wenigen Verbindungen Konzentrationen oberhalb 1.000 ppm festgestellt werden konnten. Bei etwa 25 bis 35 % der gemessenen Ausrüstungsteile wurden Konzentrationen unter 1 ppm gemessen. Insgesamt wurden bei nur 0,4 % der Ausrüstungsteile Konzentrationen größer 10.000 ppm vorgefunden.

#### 4.2 Untersuchungsergebnisse zur Ermittlung der Leckageraten mit Hilfe der Einpackmethode

In **Tabelle 2** sind die Ergebnisse der Ermittlung der Leckageraten für die einzelnen Messstellen zusammengefasst. Darüber hinaus sind in der Tabelle 2 die Konzentrationen nach der Schnüffelmethode sowie die sich hieraus nach der EPA-Korrelation ergebenden Leckageraten dargestellt.

**Tabelle 2:** Leckageraten nach der Einpackmethode sowie nach der EPA-Korrelation

Messstellen Nr.	Typ	Druck in bar	Temp. in °C	Konzentration Manschette in ppm <sub>Methan</sub>	Konzentration Schnüffelm. in ppm <sub>Methan</sub>	Leckagerate vermessen in kg/h	EPA - Leckagerate in kg/h
1	Flansch	1,3	38	129,94	60,41	2,33E-05	1,15E-04
2	Flansch	3,8	38	109,5	73,95	1,97E-05	1,38E-04
3	Flansch	3,8	38	94,9	41,23	1,70E-05	8,20E-05
4	Flansch	3,8	38	204,4	67,15	3,67E-05	1,26E-04
5	Flansch	1,3	38	131,4	80,15	2,36E-05	1,48E-04
6	Flansch	3,8	38	122,64	78,12	2,20E-05	1,44E-04
7	Flansch	3,8	38	89,06	32,94	1,60E-05	6,72E-05
8	Flansch	3,8	38	277,4	191,26	4,98E-05	3,19E-04
9	Flansch	3,8	38	163,52	76,36	2,94E-05	1,41E-04
10	Flansch	4,5	36	131,4	105,56	2,36E-05	1,88E-04
11	Flansch	4,5	36	335,8	160,60	6,03E-05	2,73E-04
12	Flansch	4,5	36	153,3	63,06	2,75E-05	1,19E-04
13	Flansch	4,5	36	1036,6	511,00	1,86E-04	7,61E-04
14	Flansch	4,5	36	29,2	9,68	5,24E-06	2,27E-05
15	Flansch	4,5	36	113,88	59,54	2,04E-05	1,14E-04
16	Flansch	4,5	36	73	42,19	1,31E-05	8,37E-05
17	Flansch	4,5	36	78,84	46,63	1,42E-05	9,14E-05
18	Flansch	4,5	36	56,94	33,00	1,02E-05	6,73E-05
19	Flansch	4,5	36	65,7	57,74	1,18E-05	1,10E-04
20	Flansch	4,5	36	94,9	63,36	1,70E-05	1,20E-04
21	Flansch	4,5	36	17,52	12,83	3,15E-06	2,92E-05

Aus den Messungen ergibt sich folgender anlagenspezifischer Korrelationsansatz für Flansche zwischen Leckagerate ermittelt nach der Einpackmethode und der Schnüffelmethode:



$$\text{Leckagerat } e(\text{kg / h}) = 1\text{E} - 06 \cdot \text{Messwert (ppm)}^{0,5882}$$

Für alle 3.300 Flansche ergibt sich eine Gesamtemission von 330 kg/a. Die Gesamtemission der Anlage insgesamt konnte nicht bestimmt werden, weil wegen des zu großen Aufwandes für die Ventile keine Korrelation mit Hilfe der Einpackmethode ermittelt wurde. Daher beschränkt sich der Vergleich aller Methoden in **Tabelle 3** auf die Gesamtemission der Flansche.

**Tabelle 3:** Vergleich der Emissionsmassenströme für Flansche

Abschätzmethode	Gesamtemission aller Flanschverbindungen der untersuchten Aromatenanlage
EPA mittlere Emissionsfaktoren	52.900 kg/a
VDI mittlere Emissionsfaktoren	458 kg/a
EPA Zweibereichsmethode	11.850 kg/a
EPA Dreibereichsmethode	15.242 kg/a
EPA Korrelationsmethode	2.930 kg/a
anlagenspezifische Korrelation	330 kg/a

Der Vergleich der nach den unterschiedlichen Methoden abgeschätzten Emissionsmassenströme zeigt, dass die Werte um zwei Zehnerpotenzen differieren. Auffällig ist, dass die Emissionsrate der eigenen Korrelation sehr nahe an derjenigen der VDI-Methode liegt, obwohl diese nicht für die untersuchte Anlage entwickelt wurde. Bei der Bewertung dieses Ergebnisses muss jedoch beachtet werden, dass von insgesamt 3.300 Flanschen nur 21 untersucht wurden. Gleichwohl ist festzustellen, dass das Ergebnis mit dem höchsten messtechnischen Aufwand (eigene Korrelation) die gleiche Größenordnung anzeigt wie die des VDI, die ohne irgendeine Messung auskommt. Die generelle Annahme, dass je höher der messtechnische Aufwand ist, desto genauer ist der abgeschätzte Emissionsmassenstrom, kann deshalb nicht bestätigt werden.

#### 4.3 Vergleich der Ergebnisse zur Bestimmung der diffusen Gesamtemissionen

In der **Tabelle 4** sind die Ergebnisse aller Abschätzungsmethoden zur Ermittlung der diffusen Gesamtemissionen der untersuchten Aromatenanlage zusammengefasst. Wobei auf die Entwicklung einer eigenen Korrelation wegen des zu großen Aufwandes verzichtet

wurde. Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass die ermittelten Gesamtemissionsraten je nach Abschätzungsmethode stark differieren. Weil bei Freiluftanlagen nicht tatsächlichen Emissionen nicht bestimmt werden können, ist eine Aussage, welche der angewandten Methoden die präziseste ist, nicht möglich.

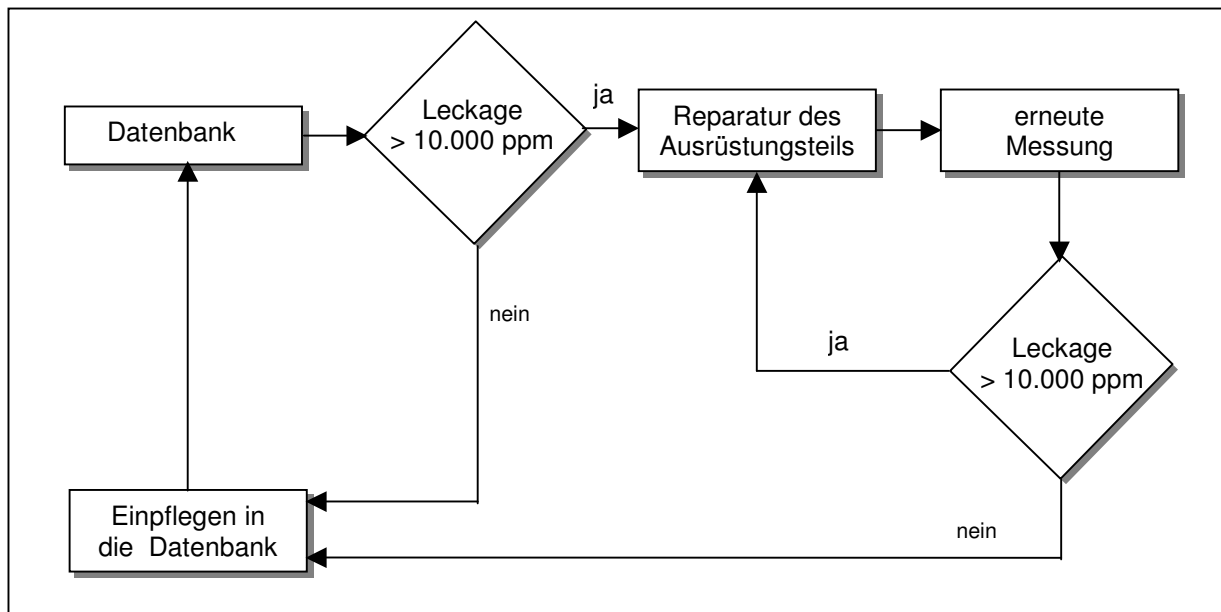
**Tabelle 4:** Emissionsraten nach den verschiedenen Abschätzungsverfahren

Abschätzungsmethode	Emissionsrate der Aromatenanlage
VDI-Methode mit durchschnittlichen Emissionsfaktoren	614 kg/a
EPA-Methode mit durchschnittlichen Emissionsfaktoren	80.600 kg/a
EPA-Methode mit Überprüfungsbereiche	
- Zweibereichsmethode	13.300 kg/a
- Dreibereichsmethode	17.000 kg/a
EPA-Korrelationsmethode	3.400 kg/a

## 5. Leckageerkennung und Emissionsminderung

Wie die meisten vorliegenden Untersuchungen bestätigen, wird die Gesamthöhe der Emissionen aus diffusen Quellen überproportional durch sehr wenige lösbare Verbindungen (High Leakers) bestimmt. Bei der Durchführung von LDAR-Programmen (Leak Detection And Repair) geht es zunächst darum, genau diese heraus zu finden. Meist wird von der „Schnüffelmethode“ als einzige Methode zur Detektion von Leckagen an Flanschverbindungen, Ventilen usw. ausgegangen. Der große Vorteil liegt hierbei weniger in der genauen Ermittlung einer Leckagerate als vielmehr im schnellen Lokalisieren von deutlichen Undichtigkeiten. In Europa wird derzeit die Schnüffelmethode in Anlehnung an die EPA-Vorschriften favorisiert. Ein sogenannter „Eingreifwert“ könnte nach den bisherigen Erfahrungen bei 10.000 ppm (FID-Methode) liegen. Je nach Gefährlichkeit des Stoffes kann der Eingreifwert auch empfindlicher gewählt werden. Ab dieser Schwelle beginnt der Bereich der sogenannten High Leakers, von denen ein ganz wesentlicher diffuser Emissionsbeitrag ausgeht. Im zweiten Schritt sind die als undicht erkannten Bauteile bei der nächsten Wartung oder Instandhaltung zu reparieren. Aufbauend auf den Vorschriften der EPA ist das

Grundmuster zur Überwachung und Reparatur von Anlagenkomponenten in Abbildung dargestellt. Auf diese Weise werden einfache Routinen in ein betriebliches Umweltmanagement implementiert, um damit effizient Emissionsminderung betreiben zu können.



**Abbildung 6:** Durchführung eines LDAR-Programmes

## 6. Schlussbemerkung

Seit dem Jahr 2000 sind auf europäischer Ebene zahlreiche Arbeitsgruppen mit dem Thema „diffuse Emissionen“ beschäftigt. An erster Stelle sind dabei die Arbeitsgruppen von IMPEL mit ihrem Bericht „Diffuse VOC Emissions Estimation Methods, Reduction Measures, Licensing and Enforcement Practice“ vom Dezember 2000 [5] sowie die Arbeitsgruppe 17 von CEN/TC 264 mit ihrem Bericht „Working Paper on General Principles of Monitoring“ vom September 2001 [6] zu nennen. Insbesondere der Bericht von IMPEL stellt die amerikanische Vorgehensweise zur Leckageerkennung (Absaugmethode) und Abschätzung der Gesamtemissionen aus diffusen Quellen vor. Die VDI-Richtlinie 2440 „Emissionsminderung Mineralölraffinerien“ wurde im November 2000 veröffentlicht. Die VDI-Richtlinie 4285 greift aktuell das Thema der diffusen Emissionen als eigenständige Reihe auf. Allein die Zahl der seit dem Jahr 2000 vorgelegten Arbeitspapiere sowie die begleitenden Studien zeigen an, dass sich die Aktivitäten auf europäischer Ebene zur Erarbeitung von Vorgaben zur Leckageerkennung und Abschätzung der Gesamtemissionen aus diffusen Quellen deutlich verstärkt haben.

Mit dem UBA-Forschungsbericht wird erstmals auch in Deutschland eine umfangreiche Darstellung der Gesamtproblematik vorgestellt. Wie die Vergleichsuntersuchungen ergeben haben, ist eine Abschätzung der diffusen Gesamtemissionen auf der Basis der vorgestellten Methoden der EPA und des VDI problematisch. Wegen der nicht nachweisbaren Genauigkeit der Methoden fehlt auch die wissenschaftliche Grundlage für die Übernahme einer oder mehrerer Methoden in ein europäisches oder nationales gesetzliches Regelwerk. Darüber hinaus ist der hohe messtechnische Aufwand zu beachten. Die Einsetzbarkeit der Absaugmethode setzt bei zahlreichen Rohrleitungen die Demontage der Isolierungen voraus. Auch sind zahlreiche Flanschverbindungen und Ventile nur mit Hebebühnen erreichbar.

Von hohem praktischen Nutzen können einfache und kostengünstige „Schnüffelmessungen“ an lösbaren Verbindungen sein, wenn damit undichte Ausrüstungsteilen zunächst erkannt und im nächsten Schritt repariert werden. Die Implementierung sogenannter LDAR-Programme (Leak Detection And Repair) in die Betriebsabläufe kann eine wichtige Maßnahme zur Emissionsminderung darstellen.

## **7. Literatur**

- [1] Guidance Document for EPER Implementation According to Article 3 of Commission Decision of 17 July 2000 (2000/479/EC), European Commission, Directorate-General for Environment, 95 pp, November 2000, ISBN 92-894-0279-2
- [2] EPA-453 / R-95-017 "Protocol for Equipment Leak Emission Estimates", Washington /USA, 1995
- [3] Emissionsminderung Mineralölraffinerien; VDI 2440; November 2000; VDI
- [4] Köppke, K.-E.; Cuhls, C.: Ermittlung und Verminderung diffuser flüssiger und gasförmiger Emissionen in der chemischen und petrochemischen Industrie. Forschungsbericht 200 44 322, Texte des Umweltbundesamtes 48/02, 2002
- [5] European Union Network for the Implementation and Enforcement of Environmental Law: Diffuse VOC Emissions. Dezember 2000
- [6] CEN/TC 264/WG 17 N 28: Working Paper on General Principles of Monitoring, Sep. 2001