

Fresenius-Fachtagung „Störfallrecht in der Praxis“, 27.-28.11.2018

DAS „ENTSTEHEN-KÖNNEN VON GEFAHRSTOFFEN“ UND IHRE REGELUNG IN DER STÖRFALL-VERORDNUNG

Hans-Joachim Uth, Berlin



Übersicht

- **Entstehen von Gefahrstoffen im Störfall – der Fall SEVESO**
- **Wie ein Paradoxon regeln?**
- **Die Brände-Störfallursachen Nr.1**
- **Die verflixten Mengen-Fallstrick Summationsregel**
- **Pragmatische Deterministik**
- **KAS-Verfahren ex ante (KAS 43)**

ENTSTEHEN VON GEFAHRSTOFFEN IM STÖRFALL – DER FALL SEVESO

- In den 1970iger Jahren wachsende Erkenntnis von Gefahren durch Störfälle in der verfahrenstechnischen Industrie
- Neben anderen Großschadensfällen (Feyzin 1966, Flixborough 1974) hat das Ereignis im italienischen SEVESO (1976) eine traurig berühmte Patenschaft übernommen: Die Namensgebung der SEVESO-Richtlinien der EU
- **Umsetzung von zwei Grunderkenntnissen aus den Störfällen:**
 - Systembetrachtung → Obligate Sicherheitsanalyse
 - Berücksichtigung → Stoffe, die erst im Störfall „entstehen können“

SEVESO 10. JULI 1976

WAS WAR PASSIERT?

Tetrachlobenzol
CAS:95-94-3
[E1 100/200 t]

158 C



NaOH

2.4.5-Trichlorphenol
CAS:95-95-4
[E1 100/200 t]

Überhitzung durch
Abschaltung der Rührung

Exotherme Reaktion
Bei > 180 C

Tetrachlorodibenzodioxin TCDD
CAS:1746-01-6
[Liste Nr. 32 -/1 kg]

Bruch Berstscheibe, Freisetzung von
6 t Reaktorinhalt mit ca. 1 kg TCDD
Kontamination von 18 qkm

STÖRUNG

! Bestimmungsgemäßes
Produkt

? Stoff entsteht
durch Störung

! Vorhandener
Stoff

Prozessabweichung

Normal-
betrieb



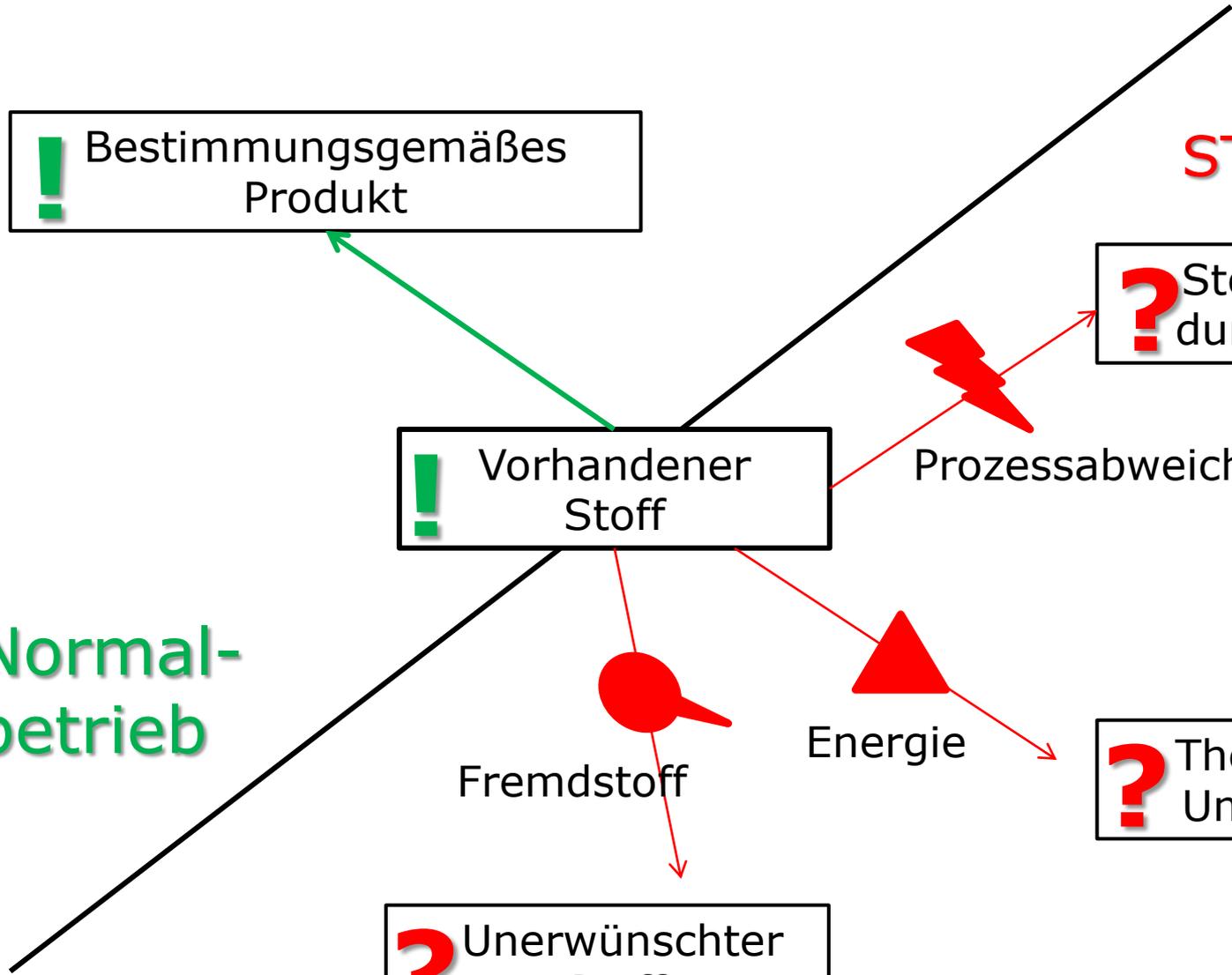
Fremdstoff



Energie

? Thermische
Umwandlung

? Unerwünschter
Stoff



StörfallIV (1980) § 1

...in denen Stoffe ... im bestimmungsgemäßen Betrieb vorhanden sein oder **bei einer Störung des bestimmungsgemäßen Betriebs entstehen können...**

SEVESO I (1982)

.....bei denen ein gefährlicher Stoff oder mehrere gefährliche Stoffe eingesetzt werden oder **anfallen können** und

SEVESO II (1996)

...ihr tatsächliches oder vorgesehenes Vorhandensein im Betrieb oder das Vorhandensein von gefährlichen Stoffen, **soweit davon auszugehen ist, dass sie bei einem außer Kontrolle geratenen industriellen chemischen Verfahren anfallen,**

StörfallIV (2000) § 2 Nr.2

.... das tatsächliche oder vorgesehene Vorhandensein gefährlicher Stoffe oder ihr Vorhandensein, **soweit davon auszugehen ist, dass sie bei einem außer Kontrolle geratenen industriellen chemischen Verfahren anfallen, und ...**

SEVESO III (2012) Art. 3 Nr.12

...das tatsächliche oder vorgesehene Vorhandensein gefährlicher Stoffe im Betrieb oder **von gefährlicher Stoffen, bei denen vernünftigerweise vorhersehbar ist, dass sie bei außer Kontrolle geratenen Prozessen, einschließlich Lagerungstätigkeiten in einer der Anlagen innerhalb des Betriebs anfallen, und zwar in Mengen...**

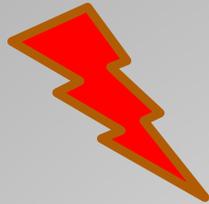
StörfallV (2017) § 2 Nr.5

...das tatsächliche oder vorgesehene Vorhandensein gefährlicher Stoffe oder **ihr Vorhandensein im Betriebsbereich, soweit vernünftigerweise vorhersehbar ist, dass sie bei außer Kontrolle geratenen Prozessen, auch bei Lagerung in einer Anlage innerhalb des Betriebsbereichs, anfallen, und ...**

LAI-ARBEITSHILFE „VOLLZUGSFRAGEN ZUR UMSETZUNG DER SEVESO-III-RICHTLINIE IM BIMSchG UND 12. BIMSCHV, STAND: 11.04.2018“

" Es gilt die Definition des BImSchG; die Störfall-Verordnung kann den Anwendungsbereich nicht einschränken. Demnach muss der Betrieb nicht schon ein Betriebsbereich gewesen sein. Allerdings müssen gefährliche Stoffe gemäß Anhang I der Störfall-Verordnung im Betrieb schon vorhanden sein, und zwar in Mengen oberhalb 2 % der relevanten Mengenschwelle. Auch kurzfristig darf die Mengenschwelle weder erreicht noch überschritten werden."

Stoff nach Anhang I
> 2 % vorhanden



Stoff nach Anhang I
> $MS_{GP/EP}$

=

Betriebsbereich

Kein Stoff nach Anhang I
vorhanden



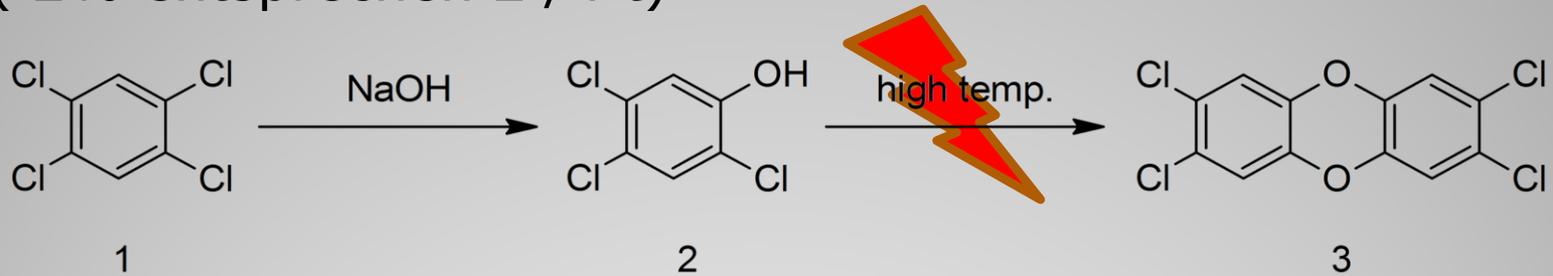
Stoff nach Anhang I
> $MS_{GP/EP}$

≠

Betriebsbereich

Regelungsvergleich

SEVESO-Inventar: Ca. 6 t Tetrachlorbenzol (1) und Trichlorphenol (2)
Beides Stoffe nach Anhang I, E1 mit MS 100/200t
(2% entsprechen 2 /4 t)



Freisetzung von TCDD (3) > 1 kg

=

Betriebsbereich _{EP}

SEVESO Fall

Lagerung PVC in BB

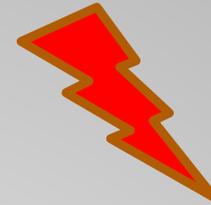


TCDD > 1 kg

=

Betriebsbereich _{EP}

Lagerung PVC



TCDD > 1 kg

≠

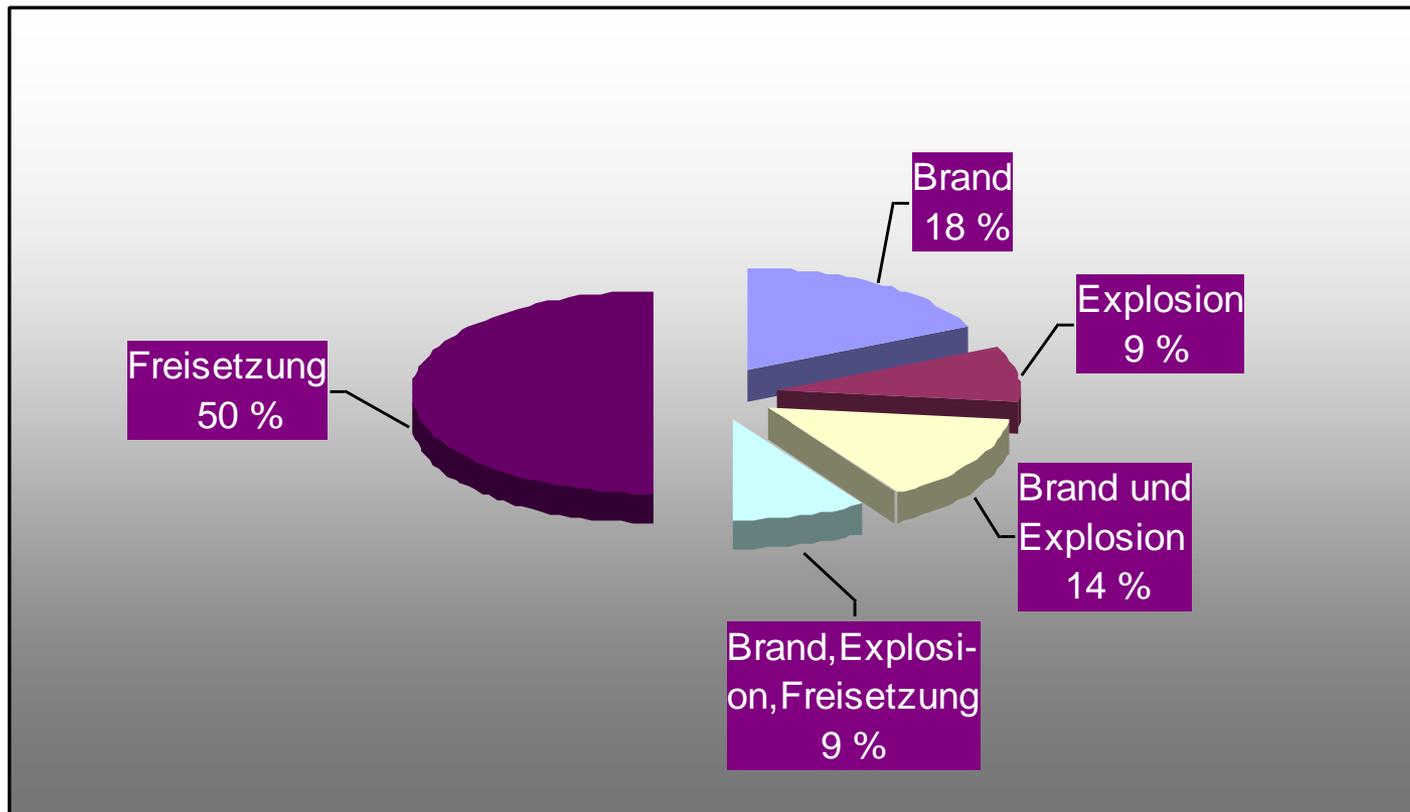
Betriebsbereich

Beispiel Entstehen von TCDD

DER BRANDFALL

- Feuerereignisse (Brand & Explosion) sind mit ca. 50 % eine der häufigsten Störfallursachen
- Die Kenntnisse über das Entstehen von Gefahrstoffen bei Bränden war in den 80iger Jahren beschränkt
- Die Einschränkung 1996 auf „industrielle chemische Verfahren“ schloss die Berücksichtigung von Brände aus.
- Neue Erkenntnisse über Qualität und Quantität von Gefahrstoffen, die bei Bränden entstehen, haben die ursprüngliche Vorschrift aufleben lassen.
- Die Einschränkung der Betrachtung auf einen bestehenden Betriebsbereichs ist nicht sachgerecht, schließt den „SEVESO-Fall“ als konstituierendes Ereignis aus.

Verteilung der Störfallereignisse (ZEMA 10 Jahresbericht 1993-2002)



Summe der „Feuergefahren“ ca. 50 %

ABSCHÄTZUNG DER IM BRANDFALL ENTSTEHENDEN MENGEN AN GEFÄHRLICHEN STOFFEN NACH KAS 43

- **Brandgasmenge** ist abhängig von der Zusammensetzung des Brandguts und den Brandbedingungen
- **Konventionen** über Brandbedingungen:
 - Annahme der Vollbrandsituation
 - Temperatur > 600 C
 - Natürliche Ventilation, unvollständige Verbrennung
- Unterscheidung der **Spezialfälle**:
 1. Lager mit Referenzstoff („mit Detailkenntnissen“)
 2. Lager mit Pflanzenschutzmittel oder Kunststoffen
 3. Lager mit unbekanntem Brandgut („ohne Detailkenntnisse“)

Spezialfall 1: Lager mit Referenzstoff („mit Detailkenntnissen“)

Allgemeine Bildungsdaten für Brandprodukte

Produkte im Brandgas

Häufigste Brandprodukte
CO ₂ , CO
NO _x , NH ₃ , Amide
SO ₂ , SO ₃ , H ₂ S
P ₄ O ₁₀ , PH ₃
Cl ₂ , HCL, COCl ₂
HBr
HF
HCN

Elemente des Brandguts

	CO	HCN	NO ₂	HCl,	HBr	HF	COCl ₂	SO ₂
C	0,1							
N		0,01	0,3					
Cl				0,999			0,001	
F						1,0		
Br					1,0			
S								1,0

[Quelle: Tabelle 4, KAS 43]

BEISPIEL: BRAND VON 100 TONNEN DAZOMET



(Spezialfall 1: Lager „mit Detailkenntnissen“)

$C_5H_{10}N_2S_2$; $M=162,28$; CAS 533-74-4; Störfall-Verordnung Anhang I Nr.45; MS= 100/200t

Berechnung nach KAS 43 – Verfahren:

Brandgas-komponente/ Einstufung*	Stöchiometrie-faktor	Bildungs-raten (Tabelle 4)	Ausbeute des Brandprodukts [kg/t]	Menge bei Brand von 100t in [t]	Prozentualer Anteil der MS nach Anhang I StörfallV in [%]
CO / P2	0,5	0,1	86	8,6 t	86/17
HCN / H1	0,02	0,01	0,3	0,03 t	0,6/0,15
NO ₂ / H1	0,6	0,3	170	17 t	340/85
SO ₂ / H2	2	1	789	78,9 t	158/40

* Einstufung GLP/Anhang I StörfallV

Beispielrechnung (nach KAS 43)

Dazomet; C₅H₁₀N₂S₂ M=162,28

Verbrennungsreaktion : (Bildung von CO₂ und H₂O werden nicht betrachtet)



Stöchiometriefaktoren:

n₁=5; n₂=10; n₃=0; n₄=2; n₅=2 ; Bildungsraten B_r aus Tabelle 4 KAS 43:

$$\begin{aligned} m_{\text{CO}} &= B_{r\text{CO}} \times n_1 = 0,1 \times 5 && = 0,5 \\ m_{\text{HCN}} &= B_{r\text{HCN}} \times n_4 = 0,01 \times 2 && = 0,02 \\ m_{\text{NO}_2} &= B_{r\text{NO}_2} \times n_4 = 0,3 \times 2 && = 0,6 \\ m_{\text{SO}_2} &= B_{r\text{SO}_2} \times n_5 = 1 \times 2 && = 2 \end{aligned}$$

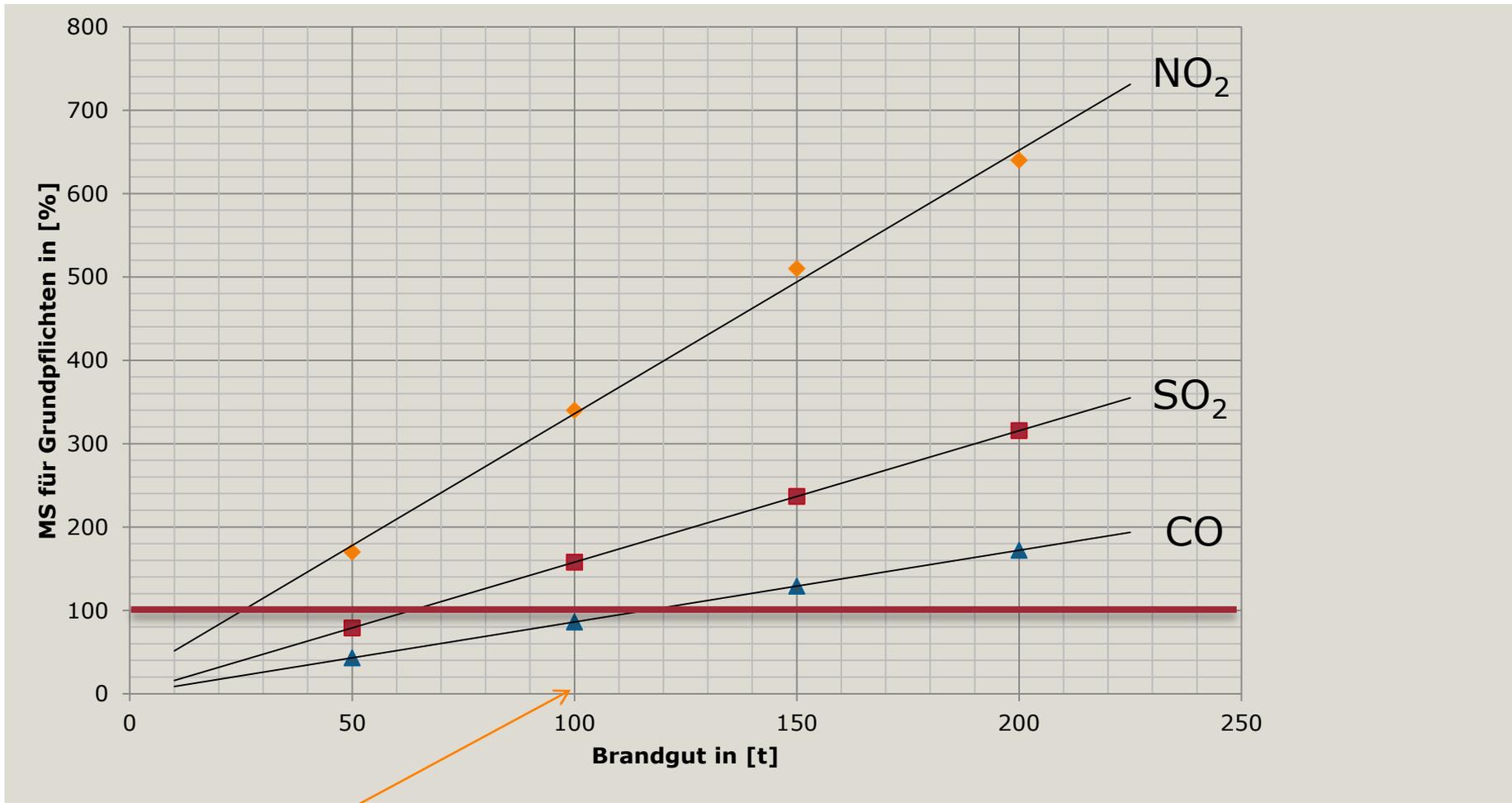
Berechnung der Ausbeuten:

$$y_{xx} = m_{xx} \times (M_{xx}/M_{\text{BG}})$$

mit M_{CO}=28,01; M_{HCN}=27,02; M_{NO₂}=46,005; M_{SO₂}=64,06
(Daten aus: <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>)

		[g/g]	[t pro 100t]
y _{CO}	=0,5 x (28,01/162,28)	=0,086	8,6
y _{HCN}	=0,02 x (27,02/162,28)	=0,0033	0,03
y _{NO₂}	=0,6 x (46,005/162,28)	=0,17	17
y _{SO₂}	=2 x (64,06/162,28)	=0,789	78,9

ÜBERSCHREITEN DER MS FÜR GRUNDPFLICHT NACH STÖRFALL- VERORDNUNG (BEISPIEL: BRAND VON DAZOMET)



Beginn GP für Dazomet

QUOTIENTENREGEL ZUSÄTZLICH BEACHTEN

$$m_1 / MS_{GP1} + m_2 / MS_{GP2} + \dots = < 1$$

Beispiel: Dazomet (für die Grundpflicht)

$$m_D / MS_D + m_{NO_2} / MS_{NO_2} + m_{SO_2} / MS_{SO_2} + m_{CO} / MS_{CO} \dots = < 1$$

$$50 \text{ t: } 50/100 + 8,5/5 + 39/50 + 4,3/10 = 3,14$$

$$25 \text{ t: } 25/100 + 4,25/5 + 19,5/50 + 2,15/10 = 1,75$$

$$10 \text{ t: } 10/100 + 1,7/5 + 7,9/50 + 0,86/10 = 0,684$$

POTENTIAL DER BRANDPRODUKTE

Rang	Brandgas- komponente	Einstufung GLP / StöV Anhang I	Bildungsraten*	Mengenschwelle für GP [t]	Kennzahl
1	HF	H1	1	5	0,2
2	Methyliso- cyanat	Nr. 2.28	0,03	0,15	0,2
3	NO ₂	H1	0,3	5	0,06
4	HCl	Nr.2.17	0,99	25	0,04
5	HBr	H2	1	50	0,02
6	SO ₂	H2	1	50	0,02
7	CO	P2	0,1	10	0,01
8	Phosgen		0,001	0,3	0,003
9	HCN	H1	0,01	5	0,002

* Werte aus Tabelle 4, KAS 43

StörfallIV (2017) § 2 Nr.5

...das tatsächliche oder vorgesehene Vorhandensein gefährlicher Stoffe oder **ihr Vorhandensein im Betriebsbereich, soweit vernünftigerweise vorhersehbar ist**, dass sie bei außer Kontrolle geratenen Prozessen, auch bei Lagerung in einer Anlage innerhalb des Betriebsbereichs, anfallen, und ...

- Die Vorschrift ist ein qualitatives Wahrscheinlichkeitsmaß
- KAS schlägt eine deterministische Behandlung vor:
 1. Bei Erfüllung bestimmter Voraussetzungen kann davon ausgegangen werden, dass bestimmte Ereignisse ausgeschlossen werden können.
 2. Dabei können die technischen Maßnahmen zur Verhinderung & Begrenzung berücksichtigt werden.
 3. Bei Vorliegen von mindestens zwei unabhängigen technischen Schutzmaßnahmen oder einer inhärent sicheren technischen Schutzmaßnahme, kann der Schluss gezogen werden, dass die Entstehung gefährlicher Stoffe bei außer Kontrolle geratenen Prozessen **vernünftigerweise nicht vorhersehbar** ist.
 4. Nichttechnische Maßnahmen finden bei dieser Betrachtung keine Berücksichtigung.

Nr	Bezeichnung nach 4. BImSchV	BP	SV
-	Lagerung von Pflanzenschutzmitteln, Schädlingsbekämpfungsmitteln, Bioziden und Schwefel	X	X
9xx	Lageranlagen nach Nr. 9.2 - 9.3, 9.37	X	X
4.1	Anlagen zur Herstellung von Stoffen oder Stoffgruppen durch chemische, biochemische oder biologische Umwandlung in industriellem Umfang		
5.11	Anlagen zur Herstellung von Polyurethanprodukten	X	
5.12	Anlagen zur Herstellung von PVC-Produkten	X	
10.7	Anlagen zum Vulkanisieren von Natur- oder Synthetikgummi unter Verwendung von Schwefel oder Schwefelverbindungen	X	
4.6	Anlagen zur Herstellung von Ruß	X	
1.12	Anlagen zur Destillation oder Weiterverarbeitung von Teer oder Teererzeugnissen oder von Teer- oder Gaswasser	x	
3.10	Anlagen zur Oberflächenbehandlung	x	x
10.21	Anlagen zur Innenreinigung etc.....		x
4.4	Anlagen zur Destillation oder Raffination oder sonstigen Weiterverarbeitung von Erdöl oder Erdölerzeugnissen	x	
8xx	Anlagen zur Behandlung, Lagerung, Verwertung und Beseitigung von gefährlichen Abfällen (8.xx)	x	
BP = Brandszenarien, SV= Stoffverwechslung			

DAS KAS 43 VERFAHREN

- Operationalisierung des Unbekannten durch Vorgabe eines Verfahrens zur Ermittlung von Mengen an Gefahrstoffen, die bei einem Brand entstehen können.
- Deterministischer Ansatz zur „vernünftigerweise Vorhersehbarkeit“
- Identifikationshilfe für Anlagen & Verfahren, bei denen das „Entstehen-Könnens“ von Gefahrstoffen im Ereignis nicht ausgeschlossen werden kann (Positivliste).
- Die Verfahren können für die ex ante Analyse zur Ermittlung der Anwendungserfordernis der Störfall-Verordnung genutzt werden.
- In wie weit die im Bericht getroffenen Ausschlusskriterien immer anwendbar sind, bleibt einer Einzelfallbetrachtung vorbehalten.

ZUSAMMENFASSUNG

- Der Schutz von Mensch und Umwelt vor den negativen Auswirkungen von Störfällen erfordert einerseits die Kontrolle bekannter chemischer Gefahren durch die Definition von Gefahrstoffe, riskanter Verfahren und Arbeitsweisen und andererseits die Kontrolle des Unvorhersehbaren.
- Die bekannten Gefahren werden in der SEVESO-RL /StörfallIV nach einem deterministischen Ansatz behandelt (Stoffliste, Verfahrensparameter)
- Die unbekanntes Gefahren (SEVESO-Fall) können durch eine systematische Untersuchung nach dem Stand der Technik im Einzelfall eingegrenzt werden. Systembedingt können dabei nicht alle Gefahren ermittelt werden, es verbleibt ein Risikorest.
- SEVESO RL/StörfallIV adressieren den Umgang mit den unbekanntes Gefahren durch die Berücksichtigung des "Entstehen-können" von Gefahrstoffen im Störfall.
- Art und Ausmaß des Risikorests bestimmt sich am Grundsatz der Verhältnismäßigkeit. Um den Aufwand der grundsätzlich erforderlichen Einzelfallbetrachtung zu reduzieren werden für die häufigsten Fälle, bei denen Gefahrstoffe im Störfall entstehen (Brände und Stoffverwechslungen) Standardszenarien definiert und ihnen Maßnahmen zur Vermeidung und Begrenzung zugeordnet (KAS 43).
- Werden im Sinne des deterministischen Konzepts diese Maßnahmen ergriffen und nachgewiesen, wird die Gefahr als eingehegt angesehen und ist nicht weiter zu besorgen. Der Mangel an Erkenntnis über Art und Ausmaß der Gefahrstoffe wird durch die Definition von Anlagen und Verfahren und ihrer Sicherheitsmaßnahmen ersetzt.
- Analoges Verfahren zur Bestimmung von Leckgrößen für die Ermittlung angemessener Sicherheitsabstände.

Kontakt

Dr. Hans-Joachim Uth
Sachverständiger für chemische Anlagensicherheit
Fasanenstrasse 48
10719 Berlin
fon +49173 619 24 11
<mailto:jochen.uth@arcor.de>

