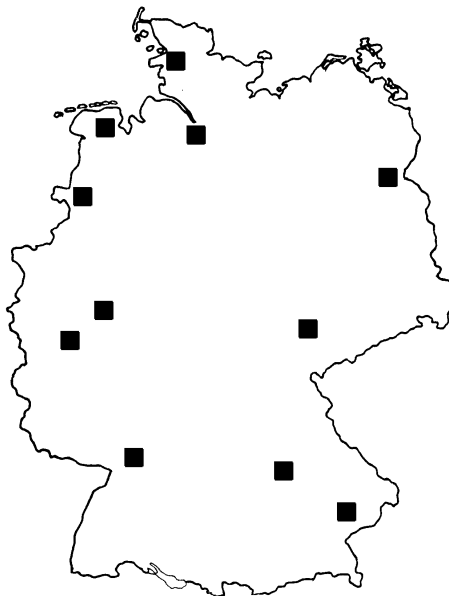


**Integrierter Umweltschutz bei bestimmten industriellen
Tätigkeiten**

**Deutscher Beitrag zu besten verfügbaren Techniken
in der Raffinerieindustrie**

März 2000



Autoren

Dr. Dippel, Joachim und Dr. von Dincklage, Ralph-Detlef; R+D GmbH Uslar

Co-Autoren

Krause, Bernd, Umweltbundesamt Berlin

Dr. Wunderlich, Otto, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Augsburg

Dr. Müller, Kurt, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München

Horn, Peter, Niedersächsisches Umweltministerium, Hannover

Dr. Winkler, Michael, Mineralölwirtschaftsverband, Hamburg

Vorwort

Der Rat der Europäischen Union hat im September 1996 die Richtlinie 96/61/EG /E1/ über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung erlassen (IVU oder IPPC, Integrated Pollution, Prevention and Control).

Die Richtlinie bezweckt die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung infolge industrieller Tätigkeiten, die in Anhang I der Richtlinie genannt sind. Zu diesen Tätigkeiten gehören auch die Raffinerien.

Inhaltlicher Schwerpunkt der Richtlinie sind **Beste verfügbare Techniken, Best available Techniques (BAT)**, die in Artikel 2.11 der IVU Richtlinie wie folgt definiert sind:

- „beste verfügbare Techniken“ bezeichnet den effizientesten und fortschrittlichsten Entwicklungsstand der Tätigkeiten und entsprechenden Betriebsmethoden, der spezielle Techniken als praktisch geeignet erscheinen lässt, grundsätzlich als Grundlage für die Emissionsgrenzwerte zu dienen, um Emissionen in und Auswirkungen auf die Umwelt allgemein zu vermeiden oder, wenn dies nicht möglich ist, zu vermindern.
- „Techniken“ bedeutet sowohl die angewandte Technologie als auch die Art und Weise, wie die Anlage geplant, gebaut, gewartet, betrieben und stillgelegt wird,
- „verfügbar“ sind die Techniken, die in einem Maßstab entwickelt sind, der unter Berücksichtigung des Kosten/Nutzen Verhältnisses die Anwendung unter in dem betreffenden industriellen Sektor wirtschaftlich und technisch vertretbaren Verhältnissen ermöglicht, gleich, ob diese Techniken innerhalb der betreffenden Mitgliedsstaaten verwendet oder hergestellt werden, sofern sie zu vertretbaren Bedingungen für den Betreiber zugänglich sind.
- „beste“ sind die Techniken, die am wirksamsten zur Erreichung eines allgemein hohen Schutzniveaus für die Umwelt insgesamt sind.

Das vorliegende Dokument orientiert sich im wesentlichen an der heute in deutschen Raffinerien installierten Anlagentechnik, die sich im Hinblick auf die Reduzierung von Emissionen bewährt hat.

Kernstück der Arbeit ist die Erfassung von Verbrauchs- und Emissionsdaten in 5 repräsentativen deutschen rohölverarbeitenden Raffinerien und einer Schmierstoffraffinerie. Man konzentrierte sich hauptsächlich auf Teilanlagen, die im letzten Jahrzehnt neu errichtet oder wesentlich geändert, d.h. modernisiert wurden. Daher werden die beschriebenen Einrichtungen als beste verfügbare Techniken in Betracht gezogen.

Die Arbeit beschränkt sich auf die Grundprozesse und die Verarbeitungsprozesse in den Raffinerien. Prozesse, die nicht im direkten Zusammenhang mit der Produktion von Mineralölprodukten stehen, wie z.B. die Herstellung petrochemischer Produkte, wurden nicht mit erfasst. Dies trifft ebenso auch für Kraftwerke zu.

Die Lagerung sowie der Umschlag von Mineralölprodukten in den Raffinerien wurden mit betrachtet, obwohl für die Lagerung gefährlicher Stoffe ein sektor-übergreifendes (horizontales) BVT Merkblatt erstellt wird. Insbesondere aufgrund der großen Lagermengen sind bei der Lagerung von Mineralölprodukten spezifische Erfordernisse wichtig, die im horizontalen BVT-Merkblatt nicht im Detail ausgeführt werden.

Kühlsysteme, für die ebenfalls ein horizontales BVT Merkblatt im Entwurf besteht, gehören dagegen nicht zum Umfang der vorliegenden Arbeit.

Weitere BVT Merkblätter sind im Zusammenhang mit Mineralölraffinerien wichtig:

- Abwasser- und Abgasbehandlung
- Überwachung von Emissionen
- Großfeuerungsanlagen

Die Verteilung von Mineralprodukten, z.B. von Kraftstoffen an Tankstellen oder der Betrieb von Fernleitungen, gehört nicht zum Umfang der Betrachtungen.

Inhalt

VORWORT	2
INHALT	3
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	5
TABELLENVERZEICHNIS	5
ZUSAMMENFASSUNG	7
1 ALLGEMEINE INFORMATIONEN ZUR MINERALÖLINDUSTRIE IN DEUTSCHLAND	8
1.1 STANDORTE UND KAPAZITÄTEN	8
1.2 GESETZLICHE REGELUNGEN	10
1.3 WIRTSCHAFTLICHE ASPEKTE	10
1.4 UMWELTRELEVANZ DER RAFFINERIEEN	10
1.5 EMISSIONSGRENZWERTE.....	11
1.5.1 Luftgrenzwerte	11
1.5.2 Einleitgrenzwerte für Wasserschadstoffe	12
2 ANGEWANDTE TECHNISCHE PROZESSE UND VERFAHREN	15
2.1 EINSATZSTOFFE UND PRODUKTE	15
2.1.1 Einsatzstoffe	15
2.1.2 Produkte	15
2.2 PRODUKTIONSPROZESSE UND TEILANLAGEN	16
2.2.1 Feuerungsanlagen	16
2.2.2 Trennverfahren	16
2.2.2.1 Atmosphärische Destillation	16
2.2.2.2 Vakuumdestillation	17
2.2.2.3 Gastrennung	17
2.2.3 Umwandlungsverfahren	17
2.2.3.1 Thermisches Spalten (Visbreaking)	17
2.2.3.2 Petrolkoksherstellung (Delayed Coking) und Kalzinierung	18
2.2.3.3 Katalytisches Spalten (FCC)	18
2.2.3.4 Hydrierendes Spalten (Hydrocracken)	19

2.2.3.5	Blasbitumen-Herstellung.....	20
2.2.3.6	Reformieren	20
2.2.3.7	Isomerisieren.....	20
2.2.3.8	Erzeugung von MTBE	21
2.2.3.9	Alkylieren.....	21
2.2.4	<i>Raffinationsverfahren</i>	21
2.2.4.1	Hydrierende Entschwefelung	21
2.2.4.2	Mercaptanumwandlung (Süßen)	22
2.2.4.3	Gaswäsche.....	22
2.2.4.4	Extraktionen.....	22
2.2.4.5	Schmierölraffination	23
2.2.5	<i>Tanklager</i>	24
2.2.5.1	Anlieferung	24
2.2.5.2	Ein- /Umlagerung und Verladung.....	24
2.2.5.3	Lagertanks.....	24
2.2.6	<i>Sonstige Prozesse</i>	24
2.2.6.1	Clausanlage	24
2.2.6.2	Fackel.....	25
2.2.6.3	Abwasserbehandlung	25
2.2.6.4	Abgasreinigung (Dämpferückgewinnung)	26
3	DATEN ZUR EMISSIONSSITUATION FÜR EINZELNE PROZESSSCHRITTE UND VERSCHIEDENE STANDORTE.....	28
3.1	METHODIK ZUR ERMITTLUNG DER DATEN.....	28
3.2	HERKUNFT DER DATEN	29
3.3	DATEN FÜR GESAMTE RAFFINERIE.....	32
3.3.1	<i>Emissionen in die Luft</i>	32
3.3.2	<i>Emissionen in Gewässer</i>	32
3.3.2.1	Abwassermengen	32
3.3.2.2	Abwasserbeschaffenheit.....	33
3.3.3	<i>Emissionen in Form von Abfällen</i>	33
3.3.3.1	Abfallmengen, Abfallarten und Entsorgungswege.....	33
3.3.3.2	Maßnahmen zur Abfallreduzierung.....	35
3.3.4	<i>Stoffe und Energie</i>	36
3.3.5	<i>Sonstige Daten</i>	36
3.3.5.1	Abwärme.....	36
3.3.5.2	Lärm und Erschütterungen	36
3.3.5.3	Kosten	37
3.4	ANLAGENSICHERHEIT	37
3.4.1	<i>Vorschriften</i>	37
3.4.2	<i>Technische Maßnahmen</i>	38
3.4.3	<i>Organisatorische Maßnahmen</i>	39
3.5	GRUNDWASSER- UND BODENSCHUTZ.....	39
3.5.1	<i>Vorschriften</i>	39
3.5.2	<i>Wassergefährdungsklassen und Gefährdungspotenzial</i>	40
3.5.3	<i>Baulich-technische Maßnahmen des vorbeugenden Gewässerschutzes</i>	40
3.5.4	<i>Nachrüstung von Flachbodentanks</i>	40
3.5.5	<i>Organisatorische Maßnahmen zum vorbeugenden Gewässerschutz</i>	41
3.6	DATEN FÜR TEILANLAGEN.....	41
3.6.1	<i>Allgemeine Maßnahmen zur Minderung der Emissionen in die Luft</i>	41
3.6.2	<i>Emissionsdaten und Maßnahmen zur Minderung der Emissionen in die Luft für die Teilanlagen</i>	42
3.6.2.1	Feuerungsanlagen.....	42
3.6.2.2	Petrolkoksherstellung und Kalzinierung	43
3.6.2.3	Katalytisches Spalten FCC.....	44
3.6.2.4	Blasbitumenherstellung.....	45
3.6.2.5	Verladung.....	45
3.6.2.6	Lagerung	45
3.6.2.7	Schwefelrückgewinnung	46
3.6.2.8	Fackel.....	47
3.6.2.9	Abwasserbehandlung	47
3.6.3	<i>Allgemeine Maßnahmen zur Minderung der Emissionen in Gewässer</i>	47
3.6.3.1	Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung von Emissionen und Abwasser.....	47

3.6.3.2	Maßnahmen zur Abwasserbehandlung.....	48
3.6.3.3	Abwassermanagement.....	49
4	VERFAHREN, DIE BEI DER FESTLEGUNG VON BESTEN VERFÜGBAREN TECHNIKEN IN BETRACHT GEZOGEN WERDEN.....	50
4.1	ALLGEMEINES.....	50
4.2	EMISSIONEN IN DIE ATMOSPHERE.....	53
4.2.1	Schwefeloxide.....	53
4.2.2	Stickstoffoxide.....	54
4.2.3	Staub und Staubinhaltsstoffe.....	55
4.2.4	Kohlenwasserstoffe.....	56
4.3	GEWÄSSERSCHUTZ.....	58
4.3.1	Emissionen in die Gewässer.....	58
4.3.2	Vermeidung von Emissionen in Boden und Grundwasser.....	64
4.4	ABFÄLLE.....	64
4.5	ABWÄRMENUTZUNG.....	65
4.6	ORGANISATORISCHE MAßNAHMEN.....	65
5	BESTE VERFÜGBARE TECHNIKEN.....	67
5.1	VORWORT.....	67
5.2	BVT ZUR LUFTREINHALTUNG.....	67
5.2.1	SO ₂ -Emissionen.....	67
5.2.2	NO _x -Emissionen.....	68
5.2.3	Staub-Emissionen.....	68
5.2.4	Kohlenwasserstoff-Emissionen.....	69
5.3	BVT zur Gewässerreinigung.....	69
5.4	BVT zum Abfallmanagement.....	70
5.5	BVT zur Abwärmenutzung.....	70
5.6	BVT zu organisatorischen Maßnahmen.....	70
	ANHÄNGE.....	A1
0	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	A1
1	TECHNISCHE REGELN, NORMEN UND SONSTIGE LITERATUR.....	A3
2	GENAUE ZAHLEN.....	A7
3	BESTEHENDE NATIONALE UND INTERNATIONALE GESETZGEBUNG.....	A11
3.1	Richtlinien und Vorschriften der europäischen Union.....	A11
3.2	Nationale Vorschriften Deutschland.....	A12
4	ÜBERWACHUNG VON EMISSIONSWERTEN UND DER ANLAGENSICHERHEIT.....	A16
4.1	Überwachung der Luftemissionen.....	A16
4.2	Überwachung der Emissionen in das Wasser.....	A16
4.3	Überwachung der Anlagensicherheit.....	A18
5	VERFAHRENSFLIEßBILDER RAFFINERIEEN.....	A19

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1	RAFFINERIESTANDORTE UND FERNLEITUNGEN IN DEUTSCHLAND.....	9
ABBILDUNG 2	VEREINFACHTES FLIEßSCHEMA DES KOMBINIERTEN VERFAHRENS DER ABWASSERBEHANDLUNG.....	62
ABBILDUNG 3	GRUNDFLIEßBILD DER BIOLOGISCHEN REINIGUNGSSTUFE.....	63
ABBILDUNG 4	GESAMTKONZEPT DER BIOLOGISCHEN REINIGUNGSSTUFEN.....	63

Tabellenverzeichnis

TABELLE 1 KAPAZITÄTEN DEUTSCHER RAFFINERIEEN	8
TABELLE 2 EMISSIONSGRENZWERTE FÜR FEUERUNGSANLAGEN	12
TABELLE 3 EMISSIONSGRENZWERTE FÜR WASSERSCHADSTOFFE	13
TABELLE 4 RAFFINERIEPRODUKTE	15
TABELLE 5 UMWELTRELEVANZ DER PRODUKTIONSPROZESSE.....	30
TABELLE 6 ERFASSTE PROZESSE IN REPRÄSENTATIVEN RAFFINERIEEN	31
TABELLE 7 EMISSIONEN IN DIE LUFT	32
TABELLE 8 MENGEN BESONDERS ÜBERWACHUNGSBEDÜRFTIGER ABFÄLLE.....	34
TABELLE 9 ABFALLARTEN UND ENTSORGUNGSWEGE FÜR BESONDERS ÜBERWACHUNGSBEDÜRFTIGE ABFÄLLE.....	34
TABELLE 10 ABFALLARTEN UND ENTSORGUNGSWEGE FÜR ÜBERWACHUNGSBEDÜRFTIGE UND SONSTIGE ABFÄLLE.....	35
TABELLE 11 EMISSIONEN AUS GASFEUERUNGEN	43
TABELLE 12 EMISSIONEN AUS MISCHFEUERUNGEN.....	43
TABELLE 13 EMISSIONEN BEI DER KALZINIERUNG	44
TABELLE 14 EMISSIONEN AUS DER KATALYTISCHEN SPALTUNG.....	44
TABELLE 15 EMISSIONEN BEI DER LAGERUNG	46
TABELLE 16 EMISSIONEN AUS CLAUSANLAGEN.....	47
TABELLE 17 BESCHAFFENHEIT VON SAUERWÄSSERN.....	48
TABELLE 18 BVT-KANDIDATEN ZUR EMISSIONSMINDERUNG VON SO ₂	53
TABELLE 19 BVT-KANDIDATEN ZUR EMISSIONSMINDERUNG VON NO _x	54
TABELLE 20 BVT-KANDIDATEN ZUR EMISSIONSMINDERUNG VON STAUB.....	56
TABELLE 21 BVT-KANDIDATEN ZUR EMISSIONSMINDERUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN.....	57
TABELLE 22 BVT KANDIDATEN ZUR EMISSIONSMINDERUNG UND ZUR SENKUNG DES WASSERVERBRAUCHS	60
TABELLE 23 BVT KANDIDATEN ZUR VERMEIDUNG VON VERUNREINIGUNGEN DES BODENS UND DES GRUNDWASSERS DURCH WASSERGEFÄHRDENDE STOFFE	64
TABELLE 24 BVT KANDIDATEN ZUR ABFALLVERMEIDUNG UND ABFALLVERWERTUNG	65
TABELLE 25 BVT KANDIDATEN ZUR ABWÄRMENUTZUNG	65

Zusammenfassung

Die besten verfügbaren Techniken als wesentliche Ergebnisse der vorliegenden Studie werden in den Kapiteln 4 und 5 vorgestellt.

Nachfolgend werden die BVT mit einer hohen Umweltschutzleistung zusammengefasst, wobei neben den wichtigsten Einzelmaßnahmen auch Aussagen zur Anlagenkonfiguration im Sinne von BVT gemacht werden. Dabei ist zu beachten, dass die Anlagenkonfiguration bei Neuanlagen für eine Integration von BVT anpassbar ist. Da die meisten Raffinerien aber über Jahrzehnte gewachsen sind, sind grundlegende Änderungen der Raffineriestruktur insbesondere aus wirtschaftlichen Gründen nicht durchführbar.

Raffinerien, die den Anforderungen an BVT genügen, sollten folgende Merkmale aufweisen:

- Die Brennstoffe in Feuerungsanlagen und Einsatzstoffe in katalytische Spaltanlagen sind möglichst schwefelarm oder entschwefelt, dazu wird ein geeignetes Schwefelmanagement betrieben
- Die Raffinerie verfügt über ausreichend hohe Kapazitäten der hydrierenden Entschwefelung, ggfs. ergänzt durch einen Hydrocracker
- Die Brenner in Feuerungsanlagen entsprechen dem Stand der primären Emissionsminderungstechnik
- Sekundärmaßnahmen zur Luftreinhaltung werden bei der katalytischen Spaltung und der Kalzinierung ergriffen, neben einer Entstaubung kommen bei entsprechend hohen Belastungen die Entstickung und Entschwefelung in Betracht
- Optimiertes Abwassermanagement auf der Grundlage einer gezielten Erfassung unterschiedlich belasteter Teilströme für eine effektive Behandlung und eine maximale Wiederverwendungsrate
- Eine im Hinblick auf die Vermeidung und Verminderung von Abwasseranfall und -belastung optimierte Kombination aus prozessintegrierten Maßnahmen (z.B. regenerative Gaswäsche), sowie Maßnahmen zur Abwasserbehandlung im Teilstrom (z.B. Sauerwasserstrippung) und in einer mindestens dreistufigen Kläranlage.
- Schwefelrückgewinnung mit optimiertem Wirkungsgrad

1 Allgemeine Informationen zur Mineralölindustrie in Deutschland

1.1 Standorte und Kapazitäten

Zur Zeit sind in Deutschland 14 rohölverarbeitende Raffinerien in Betrieb, deren Kapazität im Jahr 1998 ca. 110 Millionen Jahrestonnen betrug. Diese Kapazität wurde weitgehend ausgelastet. Damit steht Deutschland in der Raffineriekapazität der Welt an sechster Stelle /L40/. Die Zahl der rohölverarbeitenden Raffinerien in Deutschland ging in den letzten Jahren zurück.

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der Raffineriestandorte in Deutschland mit den Betriebskapazitäten der atmosphärischen Rohöldestillation, der Vakuumdestillation und der Schmierölraffination (Zahlen aus dem Jahr 1998, MWV /L41/).

Standort	Atmosphärische Destillation [in 10 ³ t/a]	Vakuum Destillation [in 10 ³ t/a]	Schmieröl- raffination [in 10 ³ t/a]
Wilhelmshaven	10.300	0	
Heide	4.000	1.600	
Wesseling (bei Köln)	6.000	2.800	
Godorf (Köln)	8.500	4.000	
Hamburg-Harburg	5.100	2.500	330
Burghausen	3.400	0	
Ingolstadt	5.000	1.690	
Hamburg	5.100	1.030	
Karlsruhe	14.000	7.200	
Gelsenkirchen	12.300	5.200	
Ingolstadt/Vohburg/Neustadt	12.000	4.410	
Lingen	3.800	1.900	
Spergau / Leuna	10.290	4.578	
Schwedt	10.500	5.500	
Schmierölraffinerien:			
Hamburg Neuhof		740	230
Hamburg Grasbrook			250
Salzbergen		310	170

Tabelle 1 Kapazitäten deutscher Raffinerien

Die rohölverarbeitenden Raffineriestandorte in Deutschland sind auf der folgenden Karte dargestellt. Die Rohöl- und die wichtigsten Produktfernleitungen sind mit eingetragen.

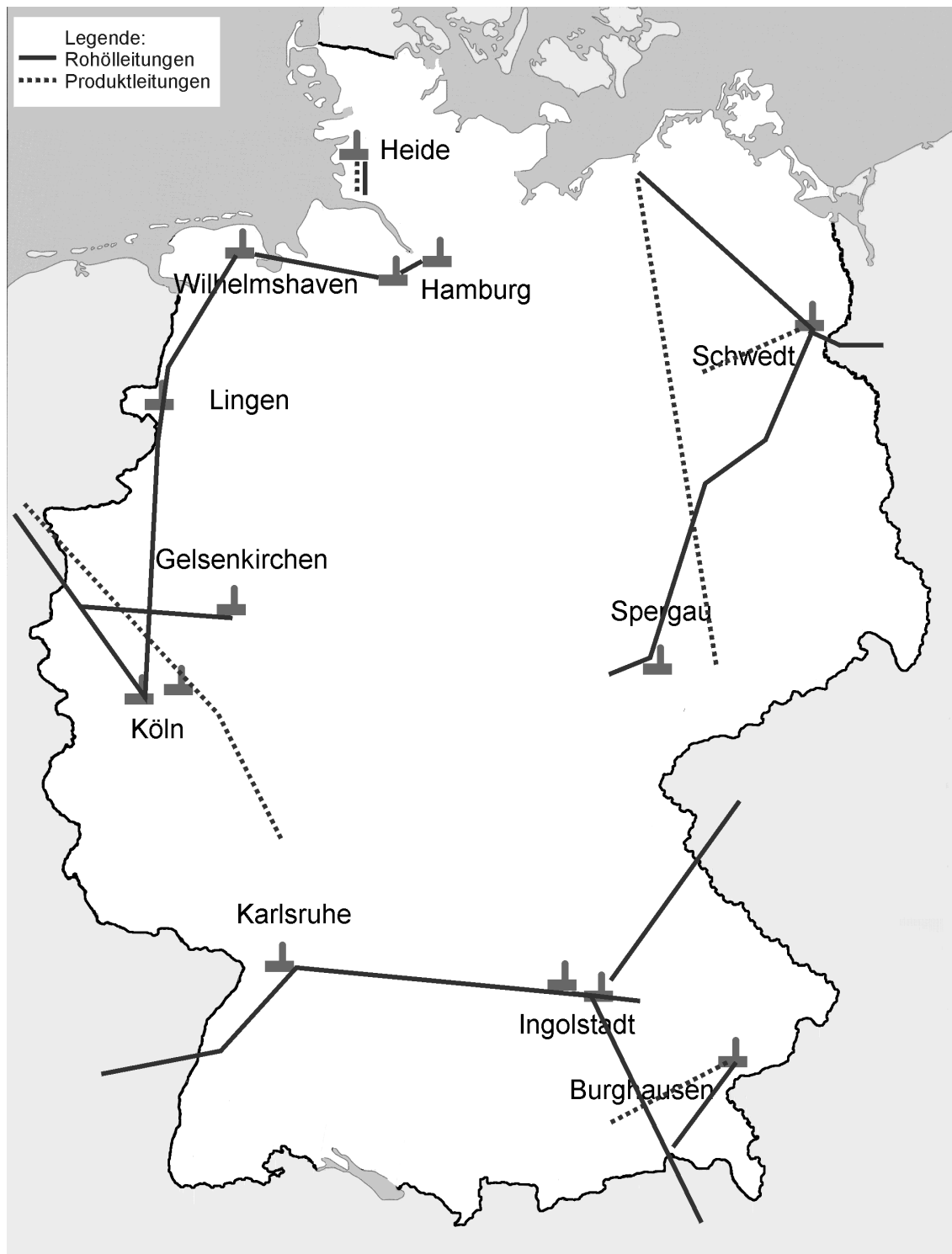


Abbildung 1 Raffineriestandorte und Fernleitungen in Deutschland

1.2 Gesetzliche Regelungen

Raffinerien unterliegen zahlreichen gesetzlichen Regelungen.

Neben den gesetzlichen Bestimmungen hat der Verein Deutscher Ingenieure (VDI) Richtlinien veröffentlicht, die in Deutschland als Stand der Technik für die Mineralölindustrie anerkannt sind.

- VDI 2440 Mineralölraffinerien Stand Entwurf: 07.99 /L32/
- VDI 3479 Raffinerieerne Mineralölvertriebsläger Stand: Entwurf 2000 /L34/
- VDI 3454 Blätter 1-3 Clausanlagen Stand: 07.1989 /L33/

Diese Arbeit enthält in den Anhängen 1 und 3 eine umfangreiche Zusammenstellung der wichtigen rechtlichen und technischen Regelungen, Normen und der einschlägigen Fachliteratur. Literaturzitate mit dem Kürzel L sind technische Regeln, Normen und sonstige Literatur (Anhang 1), E steht für Richtlinien der europäischen Union und D steht für deutsche Gesetze und Verordnungen (Anhang 3).

1.3 Wirtschaftliche Aspekte

Die Raffinerien in Deutschland sind nach der Rationalisierungswelle in den 80er Jahren im internationalen Vergleich besonders leistungsfähig. Einige der Raffinerien gehören zur europäischen Spitzengruppe. Dennoch befinden sich die deutschen Raffinerien in einer wirtschaftlich schwierigen Situation. Dies verdeutlicht die Schließung der Raffinerien in Wörth und Zeitz 1995 sowie die Zusammenlegung der beiden Karlsruher Raffinerien 1996 und zweier bayerischer Raffinerien 1997.

Hohe Transport-, Lohn- und Energiekosten, energiepolitische Vorgaben und umweltpolitische Anforderungen bilden die im Vergleich zu konkurrierenden ausländischen Raffinerien ungünstigeren Rahmenbedingungen der deutschen Raffinerien. Hinzu kommen die europaweiten Überkapazitäten im Raffineriesektor, die einen ständigen Druck auf die Verarbeitungsmargen ausüben, dem sich die im internationalen Wettbewerb stehenden deutschen Raffinerien nicht entziehen können, da Importe für die Versorgung des deutschen Marktes unerlässlich sind und somit offene Versorgungswege auch für Überschussmengen bestehen. Die Auslastung der Rohöldestillationskapazitäten war im Jahre 1997 hoch. Die Raffinerien in Westdeutschland waren voll ausgelastet, in Ostdeutschland wurden über 80% erreicht.

Nach den durch Kostendruck ausgelösten Rationalisierungsmaßnahmen der letzten Jahre sind mit dem Raffineriebetrieb in Deutschland noch ca. 50 000 Arbeitsplätze direkt oder indirekt verbunden.

1.4 Umweltrelevanz der Raffinerien

Die Raffinerieindustrie ist gekennzeichnet durch relativ wenige Standorte und entsprechend hohe Produktionskapazitäten.

Gemessen an diesen Kapazitäten sind die Emissionen heute bereits durch Minderungsmaßnahmen nach dem Stand der Technik auf sehr geringes Niveau reduziert. So waren die westdeutschen Raffinerien 1990 nur mit 1,3% an der SO₂-Emission in Deutschland beteiligt, für NO_x betrug der Anteil 0,9% /L49/.

Die Emissionspfade von Raffinerien sind Luft, Wasser und Boden.

Typische Emissionen in die Luft können sein:

- Schwefeloxide
- Stickstoffoxide
- Kohlenwasserstoffe (VOC)
- spezielle organische Verbindungen (Benzol)
- Staub und Staubinhaltsstoffe

Die typischen Emissionen in das Wasser können sein:

- Kohlenwasserstoffe
- spezielle organische Verbindungen (Phenole)
- Stickstoffverbindungen (anorganische, organische)
- Schwefelverbindungen (Mercaptane, Schwefelwasserstoff)
- Spezielle anorganische Verbindungen (Cyanid, in Einzelfällen Nickel)

Neben den stofflichen Emissionen sind Schallemissionen wichtig. Die Bewertung der Schallemissionen hängt erheblich vom jeweiligen Standort ab.

Abfälle sind in Raffinerien kein bedeutender Faktor, denn bezogen auf die Produktmengen sind die Abfallmengen, insbesondere die Menge an nicht verwertbaren Abfällen, relativ gering.

1.5 Emissionsgrenzwerte

1.5.1 Luftgrenzwerte

Die Emissionsgrenzwerte für die in Raffinerien betriebenen Anlagen beruhen auf der TA Luft /D8/ incl. der Dynamisierungsklauseln /D8a/ und der 13. BImSchV /D5/ incl. des UMK Beschlusses 1984 /D30/. Die Einhaltung dieser Grenzwerte muss bei Überschreitung festgelegter Stundenfrachten bzw. festgelegter Feuerungswärmeleistungen durch kontinuierlich arbeitende Messgeräte überwacht werden.

Der Entwurf der VDI Richtlinie 2440 /L32/ enthält ausführliche Aufstellungen zu den Grenzwerten für Feuerungsanlagen und verschiedene Prozessanlagen. Beispielhaft sind in folgender Tabelle die Luftgrenzwerte für Feuerungsanlagen bei Gasfeuerung (Raffineriegas ggfs. ergänzt um Erdgas) für verschiedene Wärmeleistungen zusammengestellt.

Luftschadstoff	Immissionsschutzrechtliche Anforderungen (1/2 h Mittelwerte)	Anmerkungen
Staubförmige Emissionen	5 mg/m ³	
Kohlenmonoxid	100 mg/m ³	
Stickstoffoxide, angegeben als Stickstoffdioxid a) < 100 MW b) 100 bis 300 MW c) > 300 MW	200 mg/m ³ 200 mg/m ³ 100 mg/m ³	1) 2) 2)3)
Schwefeloxide, angegeben als Schwefeldioxid a) Flüssiggas b) Raffineriegas:<100-MW-Anlage c) Raffineriegas:≥100-MW-Anlage	5 mg/m ³ 100 mg/m ³ 35 mg/m ³	4)

- 1) Die Möglichkeiten, die Emissionen durch feuerungstechnische oder andere dem Stand der Technik entsprechende Maßnahmen weiter zu vermindern, werden ausgeschöpft /D8a/
- 2) In Prozessfeuerungen sind Sekundärmaßnahmen nicht erprobt
- 3) Für Neuanlagen einhaltbar, für nachgerüstete Altanlagen nur 200 mg/m³ einhaltbar
- 4) Ausnahmen nach § 33 der 13. BImSchV /D5/ sind grundsätzlich möglich

Tabelle 2 Emissionsgrenzwerte für Feuerungsanlagen

Glockenregelung Glockenregelungen zur Begrenzung von Emissionen wurden zunächst in den Vereinigten Staaten eingeführt /L1/, werden aber an manchen Standorten heute auch in Deutschland angewendet. Die Festlegungen im Detail sind standortabhängig, führen aber immer zu niedrigeren Emissionen, als bei voller Ausschöpfung der Grenzwerte der Einzelanlagen erreichbar wäre. Beispielsweise wird folgende Regelung praktiziert:

Verschiedene Anlagen werden zu einer Glocke zusammengefasst. Innerhalb der Glocke kann eine Anlage den SO₂ -Grenzwert von 1700 mg/m³ als Halbstunden Mittelwert (oder Tagesmittelwert) ausschöpfen. Der Jahresmittelwert über alle Anlagen der Glocke darf in diesem Beispiel 680 mg/m³ nicht überschreiten.

1.5.2 Einleitgrenzwerte für Wasserschadstoffe

Nach den Vorgaben des Wasserhaushaltsgesetzes /D10/ ist die Schadstofffracht des Abwassers durch Verfahren nach dem Stand der Technik so gering wie möglich zu halten. Die hierfür zu berücksichtigenden Anforderungen sind im Anhang 45 zur Abwasserverordnung konkretisiert. Tabelle 3 gibt einen Überblick. Die Anforderungen an die Parameter CSB, BSB₅, N_{ges anorg.}, P_{ges} und Kohlenwasserstoffe gelten für die Einleitungsstelle ins Gewässer, die übrigen Anforderungen sind vor Vermischung mit Abwasser anderer Herkunft (z.B. häusliches Abwasser) zu berücksichtigen. Für das Abwasser aus der Entparaffinierung gilt eine zusätzliche Anforderung von 0,5 mg/l für AOX im Teilstrom. Zusätzlich zu den aufgeführten Konzentrationswerten sind auf der Grundlage eines spezifischen Abwasseranfalls von 0,5 m³/t Einsatzprodukt die jeweils zulässigen Einleitungsfrachten zu begrenzen. Für die Schmierölherstellung wird ein spezifischer Abwasseranfall von 1,3 m³/t Einsatzprodukt zugrunde gelegt. Die Vorschriften für die Probenahme, Probenvorbereitung und Analyse, die für die Überwachung der Einhaltung

dieser Anforderungen anzuwenden sind, werden in der Abwasserverordnung /D13/ (Anlage Analyse- und Messverfahren) definiert.

Schadstoff	Qualifizierte Stichprobe oder 2-Stunden-Mischprobe (mg/l)
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	80 1)
Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen (BSB ₅)	25
Stickstoff, gesamt, als Summe von Ammonium-, Nitrit- und Nitratstickstoff (N _{ges})	40 2)
Phosphor, gesamt	1,5
Kohlenwasserstoffe, gesamt	2
Phenolindex nach Destillation und Farbstoffextraktion	0,15
Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)	0,1 3)
Sulfid- und Mercaptan-Schwefel	0,6
Cyanid, leicht freisetzbar	0,1 3)

1) Eine höhere Konzentration bis maximal 100 mg/l kann zugelassen werden, wenn die Verminderung der CSB-Fracht in der zentralen Abwasserbehandlungsanlage mindestens 80 %, bezogen auf den Ablauf des Ölabscheiders, beträgt.

2) Eine höhere Konzentration kann zugelassen werden, wenn die Verminderung der Stickstoff-Fracht (als TN_b) in der zentralen Abwasserbehandlungsanlage mindestens 75 %, bezogen auf den Ablauf des Ölabscheiders, beträgt.

3) Stichprobe

Tabelle 3 Emissionsgrenzwerte für Wasserschadstoffe

Im folgenden wird die Wirkung der Schadstoffe auf die Oberflächengewässer kurz kommentiert /L13a/:

CSB Der chemische Sauerstoffbedarf ist ein Maß für die chemisch oxidierbaren Inhaltsstoffe. Der CSB ist zu begrenzen, weil er als Summenparameter die Beurteilung der Abbauleistung der Abwasserbehandlungsanlage ermöglicht. Mit dem CSB werden auch die schwer abbaubaren organischen Stoffe erfasst.

BSB₅ Mit dem biochemischen Sauerstoffbedarf werden die im Abwasser vorhandenen, biologisch abbaubaren, organischen Inhaltsstoffe erfasst. Der BSB₅ ist ein geeigneter Summenparameter zur Beurteilung der biologischen Reinigungsleistung. Er ist ein Maß für die durch die Einleitung zu erwartende Sauerstoffzehrung im Gewässer.

Stickstoff (N_{ges}) als Summe von Ammonium-, Nitrit- und Nitratstickstoff fördert als Nährstoff das Algenwachstum und kann neben Phosphor limitierender Faktor für die Eutrophierung werden.

Phosphor gesamt (P_{ges}) fördert als Pflanzennährstoff das Algenwachstum. Phosphor ist in vielen Gewässern limitierender Faktor für die Eutrophierung.

Kohlenwasserstoffe, gesamt sind typische Inhaltsstoffe von Raffinerieabwässern. Sie liegen in echt gelöster, emulgierter oder in ungelöster Form vor und können die Gewässerbeschaffenheit in verschiedener Hinsicht beeinträchtigen.

Phenole (Phenolindex nach Destillation und Farbstoffextraktion) sind typische Inhaltsstoffe von Abwässern aus Erdölraffinerien. Sie sind stark toxisch gegenüber Wasserorganismen.

AOX Adsorbierbare organisch gebundene Halogenverbindungen (AOX) können als Summenparameter Verbindungen erfassen, die toxisch gegenüber Wasserorganismen oder biologisch schwer abbaubar sind.

Sulfide und **Mercaptane** sind typische Inhaltsstoffe von Raffinerieabwässern. Sie sind stark toxisch und außerordentlich geruchsintensiv.

Cyanide, leicht freisetzbar treten in Prozessabwässern der Erdölverarbeitung auf (z.B. Katalytische Crackung, Coker). Leicht zersetzliche Cyanide sind stark toxisch.

Weitere Parameter Aufgrund örtlicher Gegebenheiten werden häufig weitere Parameter wie Temperatur und pH-Wert begrenzt. Weiterhin sind auch bestimmte Schwermetalle sowie die Toxizität gegenüber Fischen begrenzt.

2 Angewandte technische Prozesse und Verfahren

2.1 Einsatzstoffe und Produkte

2.1.1 Einsatzstoffe

Der wesentliche Einsatzstoff einer Raffinerie ist Erdöl. Dabei ist zu beachten, dass Rohöle eine unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen, denn diese Unterschiede können in bezug auf Emissionen in die Luft oder das Wasser relevant sein. Neben den Hauptbestandteilen Kohlenwasserstoffe enthalten die Erdöle je nach Herkunft unterschiedliche Mengen an Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff sowie Spuren weiterer Elemente wie Vanadium, Nickel und Natrium.

Erdöl enthält fast ausschließlich Kohlenwasserstoffe. Man unterscheidet folgende Grundtypen:

- Alkane (oder Paraffine)
- Naphthene (oder Cycloalkane)
- Aromaten (substituiert oder kondensiert)
- Heterosubstituierte Kohlenwasserstoffe (stickstoff-, schwefel-, sauerstoffhaltige)

Das Mineralölaufkommen in Deutschland stammt aus drei Quellen:

- Inländisches Rohöl (hauptsächlich aus Niedersachsen und Schleswig-Holstein)
- Importrohöl
- importierte fertige Mineralölerzeugnisse

Der deutsche Rohölbedarf wird heute zum größten Teil durch Importe aus den Ländern der ehemaligen GUS und aus Nordseevorkommen gedeckt. Importe aus OPEC-Staaten betragen etwa 29%, die heimische Rohölförderung trägt nur zu wenigen Prozent bei.

Neben dem Einsatzstoff Erdöl werden eine Reihe von Hilfsstoffen in einer Raffinerie verwendet. Einzelheiten zu den Hilfsstoffen enthält Kapitel 3.

2.1.2 Produkte

Die Tabelle 2.1 enthält die wichtigsten Produkte einer Raffinerie, die je nach Rohöl und Raffineriekonfiguration in unterschiedlichen Mengenverhältnissen anfallen können. Angaben zur Herstellung und internen Verwendung enthält der folgende Abschnitt 2.2.

Propan	Butan
Propylen, Butylen	Rohbenzin (Naphtha) zur Petrochemie
Superbenzin	Normalbenzin
Reformatbenzin und Aromaten zur Petrochemie	Dieselmkraftstoff
Heizöl-EL	Flugturbinenkraftstoff
Schwefel	Heizöl-S
Schmierstoffe	Paraffin
Bitumen	Petrolkoks

Tabelle 4 Raffinerieprodukte

2.2 Produktionsprozesse und Teilanlagen

Die Produktionsverfahren bzw. Teilanlagen einer Raffinerie werden wie folgt unterschieden

- 1) Feuerungsanlagen
- 2) Trennverfahren
- 3) Umwandlungsverfahren
- 4) Raffinationsverfahren
- 5) Tanklager
- 6) Sonstige Verfahren

Die Verfahren werden in den folgenden Abschnitten kurz beschrieben. Die Ausführungen entsprechen weitgehend der Gliederung der VDI Richtlinie 2440 /L32/, in dieser Richtlinie sind einfache Verfahrensfließbilder zu den Prozessen abgebildet.

2.2.1 Feuerungsanlagen

Anlagenteile in Raffinerien, in denen endotherme Umwandlungsprozesse ablaufen oder Einsatzstoffe auf hohe Temperaturen erwärmt werden müssen, werden mit Feuerungsanlagen beheizt. Ferner werden Feuerungsanlagen zur Dampf- und Stromerzeugung eingesetzt. Die Feuerungsanlagen tragen wesentlich zu den Emissionen einer Raffinerie in die Luft bei, daher nehmen sie bei der Festlegung bester verfügbarer Techniken eine wichtige Stellung ein. Als Brennstoff werden entschwefeltes Raffineriegas, ggfs. Erdgas und flüssige Konversionsrückstände aus der eigenen Verarbeitung verwendet (Gas-, Öl- und Mischfeuerungen). In einer Raffinerie werden ca. 5-6 % des Durchsatzes als Brennstoff eingesetzt. Die Schwefeldioxidemissionen einer Feuerungsanlage hängen direkt vom Schwefelgehalt des Brennstoffes ab.

Die Abgase aus Feuerungsanlagen werden über Schornsteine abgeführt. Die Schornsteinhöhe hängt von den Emissionsmassenströmen und den örtlichen geographischen Gegebenheiten ab, sie wird nach den Vorschriften der TA Luft ermittelt.

2.2.2 Trennverfahren

2.2.2.1 Atmosphärische Destillation

Die Rohölverarbeitung beginnt unter Vorschaltung einer Entsalzung mit dem Aufheizen des Rohöls auf eine Temperatur von etwa 370 °C für die Destillation unter atmosphärischem Druck oder leichtem Überdruck bis zu 3 bar. Die Auftrennung des Rohöls nach dem Siedeverhalten seiner Inhaltsstoffe kann einstufig oder mehrstufig erfolgen. Der bei dieser Destillation anfallende Destillationsrückstand kann Endprodukt sein und wird dann als schweres Heizöl bezeichnet.

Das die atmosphärische Kolonne oben („über Kopf“) verlassende Dämpfe-Gas-Gemisch trennt sich nach der Kühlung in eine Gasfraktion, einen Benzinschnitt und ein wässriges Kondensat, das zum überwiegenden Teil aus dem Wasserdampf herrührt, der zur Erleichterung der Destillation zugesetzt wird. Hierin und in dem gasförmigen Anteil, der hauptsächlich aus niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen (Methan, Ethan usw.) besteht, sind Schwefelwasserstoff und Mercaptane enthalten. In dem wässrigen Kondensat liegen diese Stoffe entweder gelöst oder chemisch gebunden vor, wobei es sich im letzten Falle zumeist um eine Bindung an basische Stoffe (Ammoniak) handelt, die zum Vermindern von Korrosionen bei der atmosphärischen Destillation zugegeben werden.

Der als Kopfprodukt anfallende Rohbenzinschnitt enthält ebenfalls gelöst Schwefelwasserstoff und Mercaptane.

Die seitlich an der Kolonne abgezogenen Benzin-, Kerosin- und Gasölfractionen sind praktisch frei von Gasen. Alle Fraktionen werden in der Regel einer Weiterverarbeitung zugeführt.

2.2.2.2 Vakuumdestillation

Soll eine weitere destillative Auftrennung der höher siedenden Rohölinhaltsstoffe vorgenommen werden, so muss zur Herabsetzung der dafür erforderlichen Temperaturen unter vermindertem Druck destilliert werden. Das zum Erniedrigen der Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe erforderliche Vakuum (bis ca. 10 hPa) kann auf verschiedene Weise erzeugt werden. Neben Vakuumpumpen werden zumeist Dampfstrahlpumpen eingesetzt.

Eine Temperatur von etwa 400 °C wird bei der Vakuumdestillation kaum überschritten, da bereits bei diesen Temperaturen sich einige Kohlenwasserstoffe zu zersetzen (Cracken) beginnen, was sowohl eine Qualitätsminderung der Destillate als auch verfahrenstechnische Schwierigkeiten zur Folge hat. Da aber auch bei schonender Destillation sich ein Cracken nicht restlos vermeiden lässt, sind die Abgase der Vakuumdestillation zumeist durch einen unangenehmen Geruch gekennzeichnet, der auf die Anwesenheit von Olefinen, Schwefel- und Sauerstoffverbindungen zurückzuführen ist.

Die bei der Vakuumdestillation anfallenden Abwässer, die aus dem der Kolonne zugesetzten Dampf sowie aus dem Treibdampf der Dampfstrahler entstehen, enthalten in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Gasphase mehr oder weniger geruchsintensive Gasanteile.

Die bei der Vakuumdestillation als Kopfprodukt anfallende Destillatfraktion kann noch gelöste Gase (z.B. Schwefelwasserstoff) enthalten und wird dann entsprechend weiterbehandelt. Die übrigen Fraktionen (Vakuumgasöle als Einsatzprodukt für das katalytische Spalten oder die Schmierölherstellung) enthalten, abhängig vom eingesetzten Rohöl, zwar schwefelhaltige Verbindungen, sind jedoch praktisch schwefelwasserstofffrei. Das gleiche gilt für den Vakuumrückstand, der entweder als Bitumen unmittelbar eingesetzt oder aber für sich allein oder mit Destillaten aufgemischt als Heizöl Verwendung findet. Schließlich kann der Vakuumrückstand bei Verwendung geeigneter Rohöle als Einsatzmaterial für den Cracker oder die Erzeugung von Blasbitumen oder von Petrolkoks dienen.

2.2.2.3 Gastrennung

Die in einer Raffinerie anfallenden schwefelwasserstoffhaltigen Gase und leichtsiedenden Kohlenwasserstoffe werden nach der Gaswäsche in einer unter Druck betriebenen Gastrennanlage weiterbehandelt. Dabei hängt es von der Art der gewünschten Produkte ab, wie das anfallende Kohlenwasserstoffgemisch aufgetrennt wird. Eine mögliche Variante besteht darin, dass aus dem Gas neben der Leichtbenzinfraction (Pentan und höhersiedende Kohlenwasserstoffe) Butan und Propan gesondert abgetrennt werden sollen. Das trockene Restgas, das im wesentlichen aus Ethan und Methan besteht, wird als Raffinerieheizgas verwendet.

2.2.3 Umwandlungsverfahren

2.2.3.1 Thermisches Spalten (Visbreaking)

Mit diesem Verfahren werden bei Temperaturen von über 370 °C aus höher viskosen, d.h. schwerflüssigen, höher siedenden Fraktionen (Gasölfractionen und Rückständen aus der atmosphärischen und Vakuumdestillation) dünnflüssigere, niedriger siedende Produkte hergestellt.

Die dabei gleichzeitig anfallenden Gase enthalten neben Wasserstoff gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Schwefelwasserstoff, Mercaptane und andere geruchsintensive Spaltprodukte. Ebenso enthält das bei diesem Prozess anfallende wässrige Kondensat diese Stoffe entsprechend dem Grad ihrer Löslichkeit.

Das thermische Spalten wird heute im wesentlichen in der milden Form des „Visbreaking“ und in der scharfen Form des „Coking“ angewendet. Darüber hinaus gibt es weitere Verfahren zur thermischen Rückstandsverarbeitung.

Die bei diesem Verfahren anfallenden Destillate (Benzin, Gasöl) werden wegen der in ihnen enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe immer einer Nachbehandlung unterzogen.

2.2.3.2 Petrolkoksherstellung (Delayed Coking) und Kalzinierung

Rückstände der atmosphärischen und ggf. auch der Vakuumdestillation werden in einem Röhrenofen auf Temperaturen von über 490 °C erhitzt. Der Energieeintrag beim Durchlaufen der Öfen ist ausreichend, die Crackreaktion in der Verkokungskammer ablaufen zu lassen. Die Destillate der Verkokungskammer (Gase, Benzine, Mitteldestillate sowie ein schweres Gasöl) werden in eine Fraktionierkolonne geführt, hier abgetrennt und zur stabilisierenden Nachbehandlung gegeben. Das Sumpfpfprodukt wird zusammen mit dem Einsatzprodukt teilweise oder ganz wieder dem Spaltprozess zugeführt. Die Anlage hat zwei oder mehrere Verkokungskammern. Ist eine mit Koks gefüllt, werden die Dämpfe über die leere Kammer geleitet. Die mit Koks gefüllte Kammer wird ausgedämpft, wobei die flüchtigen Kohlenwasserstoffe weitgehend ausgetrieben und mit Wasser gekühlt werden.

Der Rohkoks („Grünkoks“) wird durch Hochdruckwasserstrahlen herausgeschnitten und der weiteren Behandlung (Brechen, Klassieren, Kalzinieren) bzw. der Verwendung zugeführt.

Das Schneidwasser wird nach Abscheiden der Feinkoksanteile wieder verwendet. Beim Ausdämpfen und Kühlen des Rohkoks entstehen Gase und Kondensate, die dem Prozess wieder zugeführt werden sowie Abwasser, das aufbereitet werden muss.

Die in dem Rohkoks noch enthaltenen Kohlenwasserstoffe werden nach Luftzugabe in Drehrohr- oder Telleröfen bei Temperaturen bis zu 1400°C verbrannt (Kalzinierung).

Der kalzinierte Koks wird gekühlt und bis zum Verladen zur weiteren Verwendung in Silos gelagert.

2.2.3.3 Katalytisches Spalten (FCC)

Der thermische Spaltprozess kann durch Anwesenheit von Katalysatoren gezielt auf Benzin- oder Mitteldestillat-Ausbeute beeinflusst werden. Diese Katalysatoren bestehen aus Aluminiumsilikaten (Zeolithe), die mit Seltenen Erden (z.B. Cer, Lanthan) dotiert sind. Das Katalytische Spalten hat sich als Fließbett-Verfahren (FCC = Fluid Catalytic Cracking) weitgehend durchgesetzt. Der staubförmige Katalysator befindet sich im kontinuierlichen Umlauf durch die Anlage und wird dabei im Reaktor durch Dampf, durch die behandelten Kohlenwasserstoffe selbst sowie im Regenerator durch Luft in einem quasi-flüssigen Zustand gehalten.

Das Einsatzprodukt (Vakuumgasöle und ggf. Rückstandsanteile) wird vorgewärmt und gelangt zusammen mit heißem regeneriertem Katalysator über ein Steigrohr in den Reaktor, wo nach dem Spaltvorgang die Kohlenwasserstoff-Dämpfe unter Dampfzusatz vom Katalysator getrennt werden. Schwermetalle im Einsatzprodukt wirken als Katalysatorgifte. Der Katalysator fließt anschließend zum Abbrennen des beim Spalten angesetzten Koks in den Regenerator.

Die entstehenden Abgase enthalten entsprechend den Einsatzprodukten und Prozessbedingungen Katalysatorstaub und Schwefeldioxid sowie Kohlenmonoxid und Stickstoffoxide. Der Gehalt an Schwefeldioxid hängt vom Schwefelgehalt des Einsatzproduktes ab. Das Kohlenmonoxid wird unter Energieausnutzung in einem Abhitzekessel (CO-Boiler) zu Kohlendioxid verbrannt und das Abgas anschließend über einen Schornstein abgeleitet.

Die aus dem Reaktor kommenden Kohlenwasserstoff-Dämpfe werden zusammen mit Wasserdampf dem Fraktionierturm zugeleitet. Als Kopffractionen fallen Gase, Benzin und wässriges Kondensat an, wobei die Gase zur weiteren Verarbeitung zunächst verdichtet werden.

Alle Produkte der Kopffraction enthalten neben Schwefelwasserstoff geruchsintensive Schwefel- und Sauerstoffverbindungen, so u.a. auch Phenole im wässrigen Kondensat. Die Seitenfractionen können zum Einsatz zurückgegeben oder als Mischkomponenten verwendet werden. Das Bodenprodukt (Rückstandsöl) wird in zwei Komponenten getrennt, von der die den Katalysator enthaltende zum Einsatz zurückgeführt wird. Der mit den Crackgasen anfallende Schwefelwasserstoff wird nach Behandlung in einer Gaswäsche einer Clausanlage zugeführt.

2.2.3.4 Hydrierendes Spalten (Hydrocracken)

Mit dem „Hydrierenden Spalten“ wird die Produktausbeute im Siedebereich der Leicht- bzw. Mitteldestillate gegenüber den Crackverfahren erhöht.

Bei diesem Verfahren wird in Wasserstoffatmosphäre gearbeitet, um überwiegend gesättigte Kohlenwasserstoffe zu erzeugen.

Das Verfahren arbeitet unter Verwendung von Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 350 °C und 450 °C und Drücken von 100 bar bis 200 bar.

Die Katalysatoren bestehen aus Metallkomponenten wie Nickel (Ni), Chrom (Cr), Palladium (Pd), Wolfram (W) auf einem Träger, der z.B. aus Aluminiumoxid oder speziellen Aluminiumsilikaten besteht.

Eine Weiterentwicklung des Kohlehydrierverfahrens ermöglicht bei Drücken von 250 bar bis 350 bar die fast vollständige Konversion auch von schweren Destillationsrückständen.

Das Einsatzöl (z.B. Vakuumgasöl) wird mit Rückständen aus dem Fraktionierturm vermischt und zusammen mit einem im Kreislauf geführten wasserstoffhaltigen Gas aufgeheizt. Die Mischung wird über Katalysatoren geleitet und dabei unter Reaktion mit Wasserstoff gespalten. Gleichzeitig findet ein Abbau von schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak statt, ähnlich den Reaktionen bei der hydrierenden Entschwefelung.

Das Reaktionsgemisch wird nach Verlassen des Reaktors gekühlt, mit Wasser gewaschen und in einer Hochdruckstufe in flüssige und gasförmige Phasen getrennt. Die Gasphase wird z.B. in einer Aminwäsche von Schwefelwasserstoff befreit und zurückgeführt. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe werden in einem Niederdruckabscheider entspannt und anschließend destillativ getrennt. Das Niederdruckentspannungsgas wird in einer Gaswäsche von Schwefelwasserstoff und Ammoniak befreit und in Heizgas und Flüssiggas getrennt.

Das Waschwasser aus der Hochdruckstufe enthält Ammonsulfide und wird einer Abwasseraufbereitung zugeführt.

Der mit dem Heizgas anfallende Schwefelwasserstoff wird einer Clausanlage zugeführt.

2.2.3.5 Blasbitumen-Herstellung

Der bei der Vakuumdestillation unmittelbar anfallende Rückstand (Bitumen) wird z.T. in einer separaten Anlage durch Einblasen von Luft ggf. unter Zusatz von Fluxöl nachbehandelt.

Durch partielle Oxidation werden bei erhöhter Temperatur (bis zu etwa 300 °C) unterschiedliche Produkteigenschaften im Blasbitumen eingestellt. Dabei fallen Blasgas und ein Kondensat an, das in eine wässrige (Sauerwasser) und eine ölige Phase (Blasöl) getrennt wird. Blasgas und Kondensat enthalten Schwefelwasserstoff und andere geruchsintensive Verbindungen.

Das Blasöl wird zum Rohöleinsatz zurückgeführt, das Blasgas wird im allgemeinen in Prozessöfen nachverbrannt.

2.2.3.6 Reformieren

Durch Reformieren wird aus Benzin mit geringer Klopfestigkeit (Oktanzahl) Reformat mit hoher Klopfestigkeit erzeugt, welches zur Herstellung von Ottokraftstoffen benötigt wird. Nebeneinander finden Isomerisierung, Ringbildung und Aromatisierung der Benzinkohlenwasserstoffe statt, wobei größere Mengen Wasserstoff entstehen. Das Reformat enthält einen erheblichen Anteil an leichten Aromaten, darunter Benzol.

Heute werden ausschließlich katalytisch arbeitende Verfahren eingesetzt, die im allgemeinen mit Multimetallkatalysatoren (meist Platin und Rhenium auf Aluminiumoxid) arbeiten.

Das Einsatzprodukt wird bei Temperaturen um 500 °C und Drücken zwischen 5 bar und 15 bar über den Katalysator geleitet, wo bei relativ hohem Wasserstoff-Partialdruck die Reaktionen ablaufen.

Den Reformern werden hydrierende Entschwefelungen vorgeschaltet, da die Katalysatoren insbesondere durch schwefelhaltige, in geringem Maße auch durch sauerstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen, geschädigt werden.

Der bei der Aromatisierung entstehende Wasserstoff und die in Nebenreaktionen entstehenden gasförmigen Kohlenwasserstoffe werden kontinuierlich aus dem Prozess ausgeschleust. Das vorwiegend aus Wasserstoff bestehende Gasgemisch ist die Wasserstoffquelle für die Entschwefelung in der Raffinerie.

Abhängig von Katalysatortyp, Anlage und Verfahrensbedingungen müssen die Katalysatoren, deren Aktivität durch Koksablagerungen zurückgeht, durch kontrolliertes Abbrennen im Temperaturbereich von etwa 400 °C bis 480 °C regeneriert werden. Bei der Regeneration diskontinuierlich arbeitender Reformer wird aufgeheizter Stickstoff über die Reaktoren im Kreislauf gefahren. Wenn die Reaktorbett-Temperatur etwa 400 °C erreicht hat, wird dem Stickstoff eine bestimmte, ständig kontrollierte Luftmenge zugesetzt und eine entsprechende Menge Kreislaufgas in die Atmosphäre ausgeschleust. Das ausgeschleuste Gemisch besteht aus Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Stickstoff. Das Ausschleusen kann kontinuierlich oder diskontinuierlich je nach Verfahrenstyp erfolgen.

2.2.3.7 Isomerisieren

Das Verfahren dient der Herstellung hochklopffester Benzinkomponenten. Die Isomerisierung wird in der Regel mit Hilfe eines Katalysators (meist Platin auf Aluminiumoxid) bei ca. 30 bar und bei Temperaturen von 150 °C bis 220 °C in einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. In

der Regel werden n-Pentan und n-Hexan in ihre Isomeren umgewandelt. Der verbrauchte Katalysator wird ausgetauscht. Das Platin wird zurückgewonnen.

2.2.3.8 Erzeugung von MTBE

MTBE (Methyltertiärbutylether) ist eine hochoktanige Benzinmischkomponente und wird aus den Ausgangsstoffen Methanol und Isobutylen auf katalytischem Wege hergestellt. Die Reaktion läuft bei milden Bedingungen (ca. 80 °C) an einem Ionenaustauscherharz, z.B. Polystyrol-Divinylbenzol (Copolymer) in der Flüssigphase ab. In der nachgeschalteten Fraktionierung wird MTBE von den Reaktionspartnern und Begleitkomponenten getrennt. Der Prozess läuft abgasfrei ab. Der nach längerer Betriebszeit desaktivierte Katalysator muss ausgetauscht und entsorgt werden.

2.2.3.9 Alkylieren

Bei der Alkylierung werden ungesättigte C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe (Propen und Butene) an sauren Katalysatoren (Flusssäure oder Schwefelsäure) zu einer hochoktanigen Kraftstoffkomponente dimerisiert.

Die Umsetzung erfolgt im Temperaturbereich von 35 °C bis 39 °C und bei einem Überdruck von ca. 14 bar. Je nach der Vorbehandlung der Einsatzprodukte können diese von leichteren Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff begleitet sein, die am Kopf der Trennkolonne für Produkt und nicht umgesetzte Komponenten anfallen. Dieses Gas wird vor Verlassen der Anlage einer Alkalilaugewäsche unterzogen.

2.2.4 Raffinationsverfahren

2.2.4.1 Hydrierende Entschwefelung

Zur Entfernung von schwefelhaltigen Verbindungen aus Mineralölfractionen wird der im Reformierprozess erzeugte Wasserstoff verwendet. Bei diesem Verfahren werden die zu entschwefelnden Mineralölfractionen unter Wasserstoffdruck von 30 bar bis 100 bar und bei Temperaturen von 350 °C bis 400 °C über einen Katalysator (Kobalt-Molybdän, Nickel-Molybdän auf Aluminiumoxid) geleitet, wobei die organischen Schwefelverbindungen in schwefelfreie Kohlenwasserstoffe und Schwefelwasserstoff umgewandelt werden.

Der in den flüssigen Produkten gelöste Schwefelwasserstoff wird entweder bei der fraktionierenden Destillation des Reaktionsproduktes oder durch Strippen ausgetrieben. Er fällt dabei gasförmig sowie in wässrigem Kondensat gelöst an.

Je nach Bauart der Anlage und Schwefelgehalt des Einsatzmaterials kann das die Anlage verlassende trockene Gas bis zu einem Volumengehalt von 20 % Schwefelwasserstoff enthalten. Dieses Gas wird einer Gaswäsche zugeleitet.

Der verbrauchte Katalysator kann entweder ausgetauscht oder regeneriert werden.

Die Regenerierung des Katalysators kann mit Hilfe eines Gemisches aus überhitztem Wasserdampf und Luft erfolgen. Das dabei entstehende Gasgemisch enthält geruchsintensive Bestandteile.

2.2.4.2 Mercaptanumwandlung (Süßen)

Zur Umwandlung der geruchsintensiven Mercaptane in schwach wahrnehmbare Disulfide werden leichte Crackkomponenten aus der katalytischen Crackanlage einer katalytischen Oxidation unterzogen. Der flüssige Katalysator (Kobaltphthalocyanin) wird mit Natronlauge und dem Produkt unter Luftzugabe in Kontakt gebracht. Das Abgas wird einer Verbrennung zugeführt.

2.2.4.3 Gaswäsche

Schwefelwasserstoffhaltige Gase werden zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes mit regenerierbaren Waschlösungen gewaschen.

In der Regel werden Alkanolamine, wie Diäthanolamin oder Diisopropanolamin, als Absorptionsmittel eingesetzt. Die Regenerierung (Desorption) der mit Schwefelwasserstoff beladenen Waschlösungen erfolgt im allgemeinen durch Erwärmen, wobei der Schwefelwasserstoff ausgetrieben und die Waschlösung wieder in den Prozess zurückgegeben wird. Der Schwefelwasserstoff wird der Clausanlage zugeführt.

Geringere Gasmengen oder Gase mit geringem H_2S -Gehalt können z.B. durch Laugenwäsche von Schwefelwasserstoff befreit werden.

2.2.4.4 Extraktionen

Extraktionen mit Lösemitteln Extraktionsverfahren mit Lösemitteln werden vor allem zur Abtrennung von Aromaten hoher Reinheit aus aromatenhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen, wie Pyrolyse- oder Reformatbenzin, angewandt. Mit Hilfe eines selektiven Lösemittels werden die Aromaten aus dem Einsatzprodukt extrahiert. Anschließend wird das Lösemittel/Aromaten-Gemisch durch Destillation getrennt. Als Lösemittel finden Stoffe mit hohem Lösevermögen für Aromaten Verwendung, die eine deutlich höhere Siedetemperatur als die zu extrahierenden Aromaten besitzen und mit Wasser mischbar sind.

Das Einsatzprodukt durchläuft den Extraktor. Das im Gegenstrom geführte Lösemittel extrahiert die Aromaten. Das Lösemittel/Extrakt-Gemisch wird in einer Extrakt-Rücklaufkolonne von mitgeführten Nichtaromaten befreit, die in den Extraktor zurückgegeben werden. Im Lösemittel-Stripper wird daraufhin der Extrakt destillativ vom Lösemittel getrennt, das zum Extraktor rezirkuliert wird. Das mit Lösemittel gesättigte Raffinat durchläuft eine Wasserwäsche, in der das wässrige Kondensat des Lösemittel-Strippers verwendet wird. Der Ablauf der Wasserwäsche und das wässrige Kondensat der Extrakt-Rücklaufkolonne werden im Lösemittel-Stripper aufbereitet. Endprodukte sind ein Aromatenextrakt hoher Reinheit und ein aromatenarmes Raffinat.

Extraktionen im Molekularsiebverfahren Bei diesem Extraktionsprinzip werden spezifische Adsorptionseigenschaften von künstlichen Zeolithen, die unter dem Namen „Molsiebe“ (Molekularsiebe) bekannt geworden sind, verwertet.

Molsiebanlagen werden in der Mineralölindustrie eingesetzt zur Entfernung von Kohlendioxid, Wasser, Schwefelwasserstoff, Mercaptanen usw. aus Gasen und Flüssigkeiten sowie u.a. auch für die Gewinnung von Normalparaffinen aus Gemischen und Naphthenen, Isoparaffinen und Aromaten oder von p-Xylol aus Xylolgemischen. Die Verfahren arbeiten in der Gas- oder Flüssigphase. Die Desorption erfolgt verfahrensspezifisch durch Druckminderung, Temperaturerhöhung und/oder Einsatz von Verdrängungsmedien.

Wenn die Adsorptionsfähigkeit der Molsiebe von Anlagen, die in relativ hohen Temperaturbereichen arbeiten - bis 400 °C -, durch Koksablagerung unter ein vertretbares Maß gesunken ist, können sie ähnlich wie Reformerkatalysatoren regeneriert werden.

Die Anlagen bestehen aus zwei oder mehr Adsorbern für Wechselbetrieb oder auch aus einem einzigen in Abschnitte unterteilten Adsorber, bei dem durch laufenden Wechsel der Zu- und Abflüsse dieser Abschnitte ein quasikontinuierlicher Betrieb erreicht wird. Die Beladungszeit von Adsorbern im Wechselbetrieb ist sehr unterschiedlich; sie kann mehrere Wochen betragen, aber auch im Bereich von wenigen Minuten liegen.

2.2.4.5 Schmierölraffination

Die Herstellung der verschiedenen Stoffgruppen des Schmierölbereiches (Motorenöle, Transformatorenöle, Weißöle u.a.m.), erfordert je nach Ausgangsprodukt und Ziel die Anwendung spezieller Verfahrenstechniken.

Die Verarbeitung der Vakuumdestillate wird mit den nachfolgenden Verfahren durchgeführt:

- Extraktion
- Entparaffinierung
- Wasserstoffbehandlung

Bei der Extraktion, die im Prinzip nach 2.2.4.4 durchgeführt wird, werden aus dem Einsatzprodukt aromatische und heterocyclische Verbindungen mit Furfurol, n-Methylpyrrolidon oder anderer selektiver Lösemittel herausgelöst. Der aromatenreiche Extrakt wird den katalytischen Crack- oder anderen Prozessen zugeführt, das paraffinhaltige Raffinat wird entparaffiniert.

Bei der Entparaffinierung wird das Einsatzprodukt mit Mischungen aus Methylenchlorid/1,2-Dichlorethan oder Methylethylketon/Toluol verdünnt und abgekühlt. Die kristallisierenden Paraffine werden abfiltriert und weiterverarbeitet, während das Filtrat ein kältefestes Grundöl ist.

Bei den vorstehenden Verfahren werden die Lösemittel über eine Regenerierung im Kreislauf geführt.

Bei der Wasserstoffbehandlung zur Endraffination der Grundöle entstehen Restgase und wässrige Kondensate, die - abhängig von der Art des Einsatzproduktes und der Intensität der Behandlung - mehr oder weniger Schwefelwasserstoff enthalten. Die schwefelwasserstoffhaltigen Restgase werden in der Regel nachverbrannt oder einer Prozessfeuerung zugeführt. Es handelt sich hier im Prinzip um eine hydrierende Entschwefelung, wie sie in 2.2.4.1 beschrieben ist, und ggf. um eine Hydrierung der restlichen aromatischen Verbindungen, um Weißöle herzustellen. Bei entsprechendem Druck- und Temperaturniveau kann dieses Verfahren die Aromatenentfernung durch Extraktion ersetzen.

Eine Filtration mit Bleicherde dient zur Nachbehandlung spezieller Öle. Die hierbei anfallende „Ölerde“ wird in der Regel außerhalb der Raffinerie, z.B. bei der Zementherstellung, verwendet.

2.2.5 Tanklager

2.2.5.1 Anlieferung

Die Anlieferung von Rohöl erfolgt zumeist über Fernleitungen (Pipelines) oder Tankschiffe. Mineralölprodukte werden normalerweise in Bahnkesselwagen, Tankschiffen oder Tankkraftwagen angeliefert. Hilfsstoffe in kleinen Mengen werden auch über Container angeliefert.

2.2.5.2 Ein- /Umlagerung und Verladung

Die Einlagerung aus den Transporteinrichtungen von Rohöl und Mineralölprodukten erfolgt mit Pumpen über Rohrleitungen und lösbare Verbindungen.

Die Verladung von Mineralölprodukten erfolgt in der Regel in Schiffe, Bahnkesselwagen oder Tankkraftwagen. Einige Raffinerien geben Produkte auch über Produkt-Fernleitungen ab (vgl. Abbildung 1).

2.2.5.3 Lagertanks

Die Lagerung von Rohöl und flüssigen Mineralölprodukten erfolgt normalerweise in oberirdischen Tanks bis zu einer Größe von ca. 100 000m³. Folgende technischen Varianten mit unterschiedlichen Konzepten zur Emissionsminderung sind gebräuchlich:

- Festdachtanks mit Farbanstrich und/oder Überdruck/Unterdruckventilen
- Schwimmdachtanks
- Festdachtanks mit Schwimmdecke
- Festdachtanks mit Anschluss an ein Gassammelsystem

Flüssiggase werden entweder oberirdisch in Kugelbehältern gelagert oder in unterirdischen oder auch semi-unterirdischen Tanks gelagert. Behältergrößen bis zu 1500m³ sind typisch.

Bitumen wird in beheizten Festdachtanks gelagert. Die Tankabluft wird in der Regel einer Verbrennung zugeführt.

Petrolkoks wird entweder im Freien oder in Silos gelagert. Im Freien gelagerter Koks wird feucht gehalten, um Staubemissionen zu minimieren.

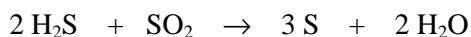
Schwefel in flüssiger Form wird in beheizten und wärmeisolierten Festdachtanks gelagert.

2.2.6 Sonstige Prozesse

Die sonstigen Prozesse dienen im wesentlichen der Verminderung von Emissionen und der Anlagensicherheit.

2.2.6.1 Clausanlage

Aus dem in verschiedenen Teilanlagen der Raffinerie anfallenden Schwefelwasserstoff wird in der Clausanlage Schwefel in elementarer Form gewonnen. Schwefelwasserstoff wird mit Luft zu Schwefeldioxid SO₂ verbrannt. In der Schwefelgewinnungsanlage erfolgt im Ofen nur eine Teilverbrennung, bei der von drei Teilen H₂S nur ein Teil zu SO₂ umgesetzt wird. Die entstehende Mischung aus zwei Teilen H₂S und einem Teil SO₂ reagiert schon im Ofen, aber vor allem im Reaktor an einem Katalysator nach der Gleichung



zu Schwefel und Wasser. Der Schwefel fällt in flüssiger Form an und wird in einer Schwefelgrube gesammelt. Mehrere hintereinander geschaltete Reaktoren bewirken einen fast vollständigen Ablauf der Reaktion. Dann schließt sich eine thermische oder katalytische Nachverbrennung an. Die bei der Reaktion freiwerdende Energie wird zur Dampferzeugung genutzt. Neben dem "klassischen" Clausprozess sind in deutschen Raffinerien weitere Verfahren zur Minderung der SO₂-Emissionen den Clausanlagen nachgeschaltet:

- Scot Prozess /L2/: Die Schwefelverbindungen im Claus-Abgas werden katalytisch zu Schwefelwasserstoff hydriert. Der Schwefelwasserstoff wird über eine regenerative Amin-Wäsche in den Claus-Prozess zurückgeführt.
- Sulfreen Prozess /L3/: Variante der Clausreaktion; in einer weiteren katalytischen Stufe wird der Schwefelemissionsgrad verringert.
- Wellman-Lord Prozess /L3/: Bei Vorhandensein einer entsprechenden Anlage für das Kraftwerk können auch die Clausabgase mit einbezogen werden.

In Schmierstoffraffinerien sind keine Clausanlagen errichtet, da gegenüber rohölverarbeitenden Raffinerien sehr viel weniger Schwefel anfällt. H₂S-haltige Abgase aus der Wasserstoffbehandlung werden einer Nachverbrennung zugeführt.

2.2.6.2 Fackel

Fackelsysteme sind wichtige Sicherheitseinrichtungen einer Raffinerie, da sie Emissionen gefährlicher Stoffe aus Druckentlastungseinrichtungen direkt in die Umwelt vermeiden.

Man unterscheidet Hochfackeln und Bodenfackeln. Um die Emissionen aus Fackeln zu verringern, sind Fackelgassammelsysteme installiert, die als Puffer dienen und nach Rekompresseion das Fackelgas in das Raffineriegassystem ableiten können. Damit werden Emissionen über die Fackel minimiert.

Fackeln werden unter Dampfeinspeisung betrieben. Die Dampfrege lung ist ein wichtiges Instrument, um ein weitgehende rußfreien Abbrand des Fackelgases zu ermöglichen.

Es werden Fackelköpfe mit möglichst geringen Schallemissionen eingesetzt /L39/.

2.2.6.3 Abwasserbehandlung

Die deutschen Raffinerien behandeln das anfallende Abwasser in der Regel in eigenen zentralen Kläranlagen. Nur in Ausnahmefällen erfolgt die Behandlung zusammen mit Abwasser anderer Herkunft in kommunalen Kläranlagen. Da Raffinerien oft an weitere Herstellungsprozesse am selben Standort gekoppelt sind (Petrochemie, Kunststoffe, Düngemittel), erfolgt in diesen Fällen in der Regel eine gemeinsame Behandlung der Abwässer aus den verschiedenen Bereichen des Standortes in der zentralen Kläranlage. Auch können mehrere Raffineriestandorte in einem Verbundsystem zusammengeschlossen sein, wobei dann an den beteiligten Standorten sehr unterschiedliche Konfigurationen an Prozessanlagen bestehen können. Dies kann wiederum zu entsprechend unterschiedlichen Charakteristiken der am jeweiligen Standort zu behandelnden Abwässer führen.

Die wesentlichen Aussagen zu Abwasseranfall und –beschaffenheit sowie zu Abwasservermeidungs- und Behandlungsverfahren nach dem Stand der Technik in Deutschland (der im WHG als beste verfügbare Technik festgelegt wird), sind in den „Hinweisen und Erläuterungen zum Anhang 45“ /D13a/ zusammengefasst (s. 3.6.3). An den deutschen Raffineriestandorten wird die Abwasserbehandlung im Wesentlichen nach diesen Grundsätzen durchgeführt.

Die genaue Ausprägung im Einzelfall hängt stark von den jeweiligen Standortbesonderheiten und der historischen Entwicklung dort ab (s. 3.6.3.2).

2.2.6.4 Abgasreinigung (Dämpferückgewinnung)

Die Verminderung von Emissionen beim Umschlag von Mineralölen mit einem Dampfdruck von mehr als 13 hPa bei 20 °C wird durch Erfassen des Gasgemisches und Pendelung, Rückgewinnung oder Verbrennung der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe erreicht. Dabei sind Einrichtungen, Sicherheitsrisiken und Minimierung des Energieaufwandes zu berücksichtigen.

Die Notwendigkeit zur Verminderung von Emissionen hängt von folgenden Parametern ab:

- (a) Dampfdruck des eingefüllten Produktes,
- (b) Art des vorherigen Tankinhalts, von der die Konzentration des bereits im Tank enthaltenen Kohlenwasserstoff-/Luftgemisches beeinflusst wird.

Zur Verminderung der Emissionen werden folgende Maßnahmen angewendet:

Unterspiegelbefüllung/Untenbefüllung Die Mineralöle werden mit Füllarmen verladen, die bis auf den Boden des Tankabteils der Transportbehälter reichen; bei Schiffen sind diese Rohre fest installiert. Mit dieser Technik der „Unterspiegelbefüllung“ wird ein Versprühen von Produkten vermieden; dadurch bleibt der Kohlenwasserstoffgehalt der verdrängten Luft unterhalb der Sättigungskonzentration.

Eine weitergehende Emissionsminderung wird durch Untenbefüllung mit Trockenkupplung erreicht. Diese Technik ist jedoch nur bei der TKW-Befüllung weit verbreitet, weil die europaweit zum Einsatz kommenden Kesselwagen hierfür noch nicht genormt sind.

Gaspendelung Zur Vermeidung bzw. Verminderung von Emissionen können Festdachtanks und Umschlagseinrichtungen durch Gaspendelleitungen verbunden werden. Über diese findet ein Austausch der verdrängten Gasvolumina statt.

Die verdrängten Gas-Luftgemische können über eine Pendelleitung zwischen Verladestelle und Auslagerungstank gependelt werden, wenn keine Schwimmdachtanks betroffen sind. Der Einbau von Detonations- und Flammendurchschlagssicherung ist aus Gründen der Anlagensicherung notwendig.

Der **Dämpferückgewinnung** wird fallweise ein Dämpfespeicher vorgeschaltet, um eine gleichmäßige Belastung der Anlage zu gewährleisten. Es sind folgende Verfahren gebräuchlich:

- **Kondensation:** Das Kohlenwasserstoff-/Luftgemisch wird in einem Wärmetauscher abgekühlt und dabei ein Teil der Kohlenwasserstoffe kondensiert. Die Konzentration in der Abluft ist ausschließlich von der erreichten Temperatur und nicht von der Beladung abhängig.
- **Absorption:** Das Kohlenwasserstoff-/Luftgemisch wird im Gegenstrom durch eine bei Betriebstemperatur flüssige Mischung von Kohlenwasserstoffen (z.B. Petroleum) ausgewaschen. Die beladene Waschflüssigkeit kann je nach den örtlichen Möglichkeiten in einem Prozess eingesetzt oder in einem weiteren Verfahrensschritt durch Aufheizen entgast werden. Die hierbei ausgetriebenen Gase müssen entweder kondensiert, aufgearbeitet oder verbrannt werden. Für die Kondensation von butanhaltigen Gemischen müssen Kälteanlagen eingesetzt werden.
- **Adsorption:** Bei der Adsorption wird das Kohlenwasserstoff-/Luftgemisch durch ein Adsorbens, z.B. Aktivkohle, geleitet. Dabei lagern sich die Kohlenwasserstoffe an das Adsor-

- bens an. Nach einer gewissen Beladezeit muss das Adsorbens regeneriert werden. Daher sind Adsorptionsanlagen zweistufig für den Wechselbetrieb ausgelegt. Das Desorbat wird in einer Waschkolonne (oder Waschstufe) von einem zirkulierenden Benzin- oder Benzin-komponentenstrom aufgenommen. Das Restgas wird weiterbehandelt.
- Membranverfahren: Selektive Membranen trennen das Dämpfe-/Luftgemisch in eine mit Kohlenwasserstoffen angereicherte Phase (Permeat), die dann kondensiert oder absorbiert wird, und eine abgereicherte Phase (Retentat) auf.

Verbrennung Die Kohlenwasserstoff-/Luftgemische aus Verladevorgängen können unter Einhaltung bestimmter Verfahrensbedingungen in Gasmotoren oder Verbrennungsanlagen verbrannt werden. Diese Anlagen können auch in Kombination mit Rückgewinnungsanlagen betrieben werden.

Bei mageren Kohlenwasserstoff-/Luftgemischen ist eine Aufsättigung oder Stützfeuerung erforderlich.

Bei allen Verbrennungsanlagen muss die Sicherheitstechnik besonders beachtet werden (Ex-Bereiche, Detonations- und Flammendurchschlagssicherungen).

3 Daten zur Emissionssituation für einzelne Prozessschritte und verschiedene Standorte

3.1 Methodik zur Ermittlung der Daten

Die typischen Verbrauchs- und Emissionswerte 5 repräsentativer rohölverarbeitender deutscher Raffinerien und einer Schmierstoff-Raffinerie wurden an Hand von Fragebögen ermittelt, die im Anhang 2 als Muster enthalten sind.

An einem Teil der Standorte sind petrochemische Anlagen eng mit den Raffinerieanlagen verbunden. Emissionen von betriebseigenen Kraftwerken (soweit vorhanden) oder Petrochemieanlagen an Raffineriestandorten wurden nicht berücksichtigt. Aufgrund der engen Verknüpfung zwischen Petrochemie und Raffinerie war es z.T. nur eingeschränkt möglich, Daten für die Raffinerieanlagen separat zu erfassen.

Es wurde ein Fragebogen für die gesamte Raffinerie (Fragebogen A) und einen Fragebogen (B) für die Teilanlagen (bzw. Raffinerieprozesse) erstellt. Der Umfang der Betrachtungen orientiert sich an der Neufassung der VDI Richtlinie 2440 entsprechend der Gliederung in Kapitel 2. Eine Übersicht der für das gesamte Projekt relevanten Teilanlagen zeigt die Tabelle 2 *Umweltrelevanz der Produktionsprozesse (Relevanztabelle)*.

Die Fragebögen A und B sind in etwa gleich gegliedert und behandeln folgende Themen:

1. Allgemeine Informationen zur Raffinerie bzw. zur Teilanlage
2. Emissionen in die Luft
3. Emissionen in das Wasser
4. Abfälle
5. Verbrauch an Stoffen und Energie
6. Sonstige Daten
 - a) Abwärmeemissionen
 - b) Lärm
 - c) Kosten, wirtschaftliche Aspekte

Die Fragebögen Teile B für die Prozesse fragen gegenüber den Teilen A detailliertere Informationen ab.

Die Daten wurden folgendermaßen ermittelt:

1. Gestaltung der Fragebögen mit Raffinerie- und Behördenvertretern
2. Verteilung der Fragebögen an 5 ausgewählte Raffinerien,
3. Diskussion der Daten bei mehreren Raffinerien vor-Ort
4. Beteiligung der für die Standorte zuständigen Überwachungs- bzw. Genehmigungsbehörden

Für die Prozesse Schmierölraffination und Extraktion standen zusätzlich die Daten einer Schmierölraffinerie zur Verfügung. Um den Umfang der Datenerhebung auf ein übersehbares Maß zu beschränken, wurden die Prozesse hinsichtlich ihrer Umweltrelevanz in bezug auf die Umweltbereiche qualitativ eingestuft. Das Ergebnis zeigt Tabelle 5. Darin bedeutet:

- | | |
|---|--|
| X | hohe Umweltrelevanz |
| 0 | geringe Umweltrelevanz |
| – | sehr geringe oder keine Umweltrelevanz |

Bei der Datenerhebung wurden insbesondere die Daten der Prozesse mit hoher Umweltrelevanz erfasst.

Bei der Auswahl der Raffinerien wurde beachtet, dass sämtliche Prozesse mit hoher Umweltrelevanz auch erfasst werden, d.h. dass die Anlagen auch mindestens einmal in einer Raffinerie vertreten waren. Tabelle 6 stellt die Prozesse dar, für die Daten in den Raffinerien erhoben wurden. Die Auswahl besteht hauptsächlich aus Anlagen, die nach 1990 errichtet oder wesentlich geändert wurden.

Einige spezielle Maßnahmen, die in anderen deutschen Raffinerien realisiert sind, wurden zusätzlich aufgenommen.

3.2 Herkunft der Daten

Die Fragebögen wurden von den Raffinerien im wesentlichen mit folgenden Basis-Unterlagen bearbeitet:

- Emissionserklärungen nach der 11. Verordnung zum Bundesimmissionsschutzgesetz
- Abwasserbilanzen, Abwasserkataster
- Abfallbilanzen, Abfallwirtschaftskonzepte etc.
- Interne Berichte der Fachabteilungen für Umweltschutz
- Behördliche Genehmigungen
- Mitteilungen nach dem Umweltstatistikgesetz

Das Bezugsjahr für die Mehrzahl der Daten ist 1998, teilweise wurden auch 1996 und 1997 berücksichtigt.

Prozess/Teilanlage	Umweltbereich (Ziffer in Fragebogen B)						
	Luft (2)	Abwasser (3)	Abfall (4)	Stoffe und Energie (5)	Abwärme (6.1)	Schall (6.2)	Sicherheit
Feuerungsanlagen	X	–	0	X	X	X	X
Trennverfahren							
Atmosphärische Destillation	0	X	X	X	X	0	X
Vakuumdestillation	0	X	0	X	X	0	X
Gastrennung	0	0	0	0	0	0	X
Umwandlungsverfahren							
Thermisches Spalten (Visbreaking)	0	X	0	X	X	0	X
Petrolkoksherstellung und Calzinierung	X	X	X	X	X	X	X
Katalytisches Spalten (FCC)	X	X	X	X	X	0	X
Hydrierendes Spalten (Hydrocracken)	0	X	X	X	X	0	X
Blasbitumen-Herstellung	X	X	X	X	X	0	X
Reformieren	0	X	0	X	X	0	X
Isomerisieren	0	0	X	X	X	0	X
Erzeugung von MTBE	0	X	X	X	0	0	X
Alkylieren	0	X	X	X	0	0	X
Raffinationsverfahren							
Hydrierende Entschwefelung	0	X	X	X	X	0	X
Mercaptanumwandlung (Süßen)	0	X	X	X	0	0	X
Gaswäsche	0	X	X	X	0	0	X
Schmierölraffination incl Entparaffinierung	0	X	X	X	0	0	X
Extraktionen							
- mit Lösemitteln	0	0	0	X	0	–	X
- im Molekularsiebverfahren	0	X	X	X	0	–	X
Tanklager							
Anlieferung	–	–	–	–	–	0	X
Ein- /Umlagerung und Verladung	X	–	–	–	–	X	X
Lagerung	X	0	X	0	0	–	X
Sonstige Prozesse							
Schwefelgewinnung (Clausanlage)	X	0	0	0	0	0	X
Fackel	X	X	0	0	0	X	X
Abwasserbehandlung	X	X	X	X	0	–	0
Abgasreinigung (Dämpferückgewinnung)	0	0	X	0	0	0	X

Tabelle 5 Umweltrelevanz der Produktionsprozesse

Prozess/Teilanlage	Raffinerie				
	1	2	3	4	5
Feuerungsanlagen		X			X
Trennverfahren					
Atmosphärische Destillation		X		X	X
Vakuumdestillation		X	X	X	X
Gastrennung		X			X
Umwandlungsverfahren					
Thermisches Spalten (Visbreaking)		1988 (HSC)			X
Petrolkoksherstellung und Calzinierung			X		
Katalytisches Spalten (FCC)		X	X		X
Hydrierendes Spalten (Hydrocracken)	X (in Bau)			X	
Blasbitumen-Herstellung		(X)		(X)	
Reformieren				(X)	X
Isomerisieren		X			
Erzeugung von MTBE		X			
Alkylieren		X			X
Raffinationsverfahren					
Hydrierende Entschwefelung		X	X		X
Mercaptanumwandlung (Süßen)		X	X		X
Gaswäsche		X			X
Schmierölraffination incl. Entparaffinierung	Daten der Schmierölraffinerie 6				
Extraktionen					
- mit Lösemitteln		1970			
- im Molekularsiebverfahren					
Tanklager					
Anlieferung					X
Ein- /Umlagerung und Verladung	X	X	LPG	X	X
Lagerung	X	X	LPG	X	X
Sonstige Prozesse					
Schwefelgewinnung (Clausanlage)		X	X	(X)	X
Fackel		X	X		X
Abwasserbehandlung	X			X	X
Abgasreinigung (Dämpferückgewinnung)		X		X	X

Anm.: Anlagen in Klammern vor 1990 errichtet oder wesentlich geändert.

Tabelle 6 Erfasste Prozesse in repräsentativen Raffinerien

3.3 Daten für gesamte Raffinerie

Die Kapazitäten der untersuchten Raffinerien liegen im Bereich von 4 Mio. t/a bis 12 Mio.t/a. Die Produktpaletten sind als typisch zu bezeichnen, wenn auch spezielle Anlagen nicht in allen Raffinerien betrieben werden, z.B. die Petrolkoksherstellung. Die Hauptprodukte sind:

- Flüssiggas
- Benzinkohlenwasserstoffe
- Mitteldestillate
- Bitumen und Schweröle
- Schwefel
- Sonstige Produkte

Der Anhang 5 enthält Blockfließbilder, aus denen schematisch die Konfiguration der betrachteten Raffinerien mit den wichtigen Stoffströmen hervorgeht.

Die produzierte Schwefelmenge in den Raffinerien ist unterschiedlich, da sie vom Schwefelgehalt der eingesetzten Rohöle abhängt. Es wurden Werte zwischen 0,29 und 0,83 % des Rohöleinsatzes ermittelt (3 Raffinerien).

3.3.1 Emissionen in die Luft

Die Emissionen der relevanten Stoffe in die Luft sind in der Tabelle 7 als Emissionsfaktoren bezogen auf den Rohöldurchsatz (ohne Kraftwerk und Petrochemie) angegeben.

Schadstoff	Emissionen/Rohöleinsatz (t/10 ⁶ t Rohöl)
Staub	9 - 18
SO_x als SO₂	240 - 620
NO_x als NO₂	100 - 280
Kohlenwasserstoffe/ Benzol	
1) Prozessfeld	11-100 / 0,1 - 0,5
2) Tanklager	7 - 70 / 0,02 - 0,6
3) Fackel	0,1 - 9 /-
4) Verladung	0,06 - 5 / nicht nachweisbar

Tabelle 7 Emissionen in die Luft

Die Emissionen an Schwefeldioxid stammen aus Feuerungsanlagen, FCC und Clausanlagen, Stickoxide entstammen im wesentlichen den Feuerungsanlagen, Staub wird hauptsächlich aus FCC-Anlagen und Kalzinierungen emittiert. Die wesentlichen Emissionen an Kohlenwasserstoffen (VOC) fallen im Prozessfeld und im Tanklager an.

3.3.2 Emissionen in Gewässer

3.3.2.1 Abwassermengen

Der Anteil des prozessbedingt verunreinigten Abwassers am Gesamtabwasser eines Raffineriestandortes hängt stark von den jeweiligen örtlichen Gegebenheiten ab (Verarbeitungsspektrum, Niederschlagswasseranteil, Art der Kühlung, Anlieferungsart des Öls, Grundwasserableitung u.ä.). Die produktionsspezifische Abwassermenge liegt bei allen deutschen Raffinerien unter

dem Wert von 0,5 m³/t Einsatzprodukt (bzw. 1,3 m³/t bei Schmierölraffinerien), der den wasserrechtlichen Frachtbegrenzungen zugrunde liegt (s. 1.5.2). Der tatsächliche Wert hängt im Einzelfall vom Grad der Abwassertrennung und –wiederverwendung ab, aber auch vom vorhandenen Anlagenspektrum.

3.3.2.2 Abwasserbeschaffenheit

Die Abwasserbeschaffenheit wird regelmäßig im Rahmen der amtlichen Überwachung und der Eigenüberwachung der Betriebe analysiert und im Hinblick auf die Einhaltung der im wasserrechtlichen Erlaubnisbescheid festgesetzten Grenzwerte geprüft. Hierbei wird in aller Regel das endbehandelte Prozessabwasser betrachtet, das jedoch mit weiteren, mitbehandelten Abwasserströmen vermischt sein kann. Bei Abwasserströmen, für die unterschiedliche Anforderungen gelten und die gemeinsam eingeleitet werden, ist für jeden Parameter die jeweils maßgebende Anforderung durch Mischungsrechnung zu ermitteln. Sind Anforderungen an den Ort des Anfalls des Abwassers oder vor der Vermischung gestellt, sind diese maßgeblich. Daten zur Beschaffenheit innerbetrieblicher Teilströme liegen nur im Ausnahmefall vor.

Werden Abwasserbehandlungsanlagen von Raffinerien dem Stand der Technik entsprechend ausgelegt, können im Betrieb der Anlagen die Anforderungen des Anhangs 45 der Abwasserverordnung (s. 1.5.2) sicher eingehalten werden.

Bei entsprechender Belastung liegt der Eliminationsgrad der zentralen Kläranlage für CSB bei ca. 80 %. Im zeitlichen Durchschnitt werden sogar Werte von 90 bis 95 % erreicht. Der Eliminationsgrad für anorganischen Stickstoff in der zentralen Kläranlage ist unterschiedlich ausgelegt, je nach dem welcher Anteil bereits durch Vorbehandlungsmaßnahmen (Sauerwasserstrippung) entfernt wird. In der Gesamtbilanz ergeben sich Eliminierungsraten von mehr als 90 %. Eine noch höhere Reinigungsleistung wird für schwerlösliche Kohlenwasserstoffe (> 95 %) erreicht, für aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole sind durch adaptierte biologische Reinigung Abbauraten bis zu 99 % möglich..

3.3.3 Abfälle

3.3.3.1 Abfallmengen, Abfallarten und Entsorgungswege

Die Datenerhebung ergab umfangreiche Angaben zu den Abfällen. Es stellte sich heraus, dass eine Zuordnung der Abfälle zu bestimmten Teilanlagen, (mit Ausnahme von verbrauchten Katalysatoren und Schlämmen aus der Abwasserreinigung) nicht möglich war.

Die folgende Zusammenstellungen beschränkt sich auf Raffinerie-typische Abfälle, sofern sie in relevanten Mengen von > 10 t/a anfallen.

Die nachstehende Tabelle zeigt die Gesamtmengen der besonders überwachungsbedürftigen Abfälle, die in den jeweiligen Bezugsjahren in den Raffinerien entstanden. Die Mengen machen nur 0,32 bis 0,57 ‰ bezogen auf den Durchsatz aus und sind damit im Vergleich zu anderen industriellen Herstellungsverfahren sehr gering.

Besonders überwachungsbedürftige Abfälle	5 Raffinerien
in t / 10 ⁶ t Rohöl	320 - 570

Tabelle 8 Mengen besonders überwachungsbedürftiger Abfälle

Die Abfallarten und die möglichen Entsorgungswege für die besonders überwachungsbedürftigen Abfälle sind nachstehend aufgeführt.

Abfallbezeichnung	Entstehungsort (Teilanlage)	Abfall-schlüssel Nr. (EAK)	Verwertung/ Beseitigung (Beispiele)
Schlammige Tankrückstände	Tanklager Destillation	05 01 03	Ersatzbrennstoff für Zementwerk
Saure Alkylschlämme	Alkylierung	05 01 04	Ersatzbrennstoff für Zementwerk
Verschüttetes Öl	alle	05 01 05	Ersatzbrennstoff für Zementwerk
Verbrauchte Katalysatoren	FCC Staubfilter	05 03 02	Zementherstellung
Verbrauchte Filtertone	Produkt-, Abwasser-, Abgasreinigung	05 04 01	Herstellung von Baustoffen, Deponie
Feststoffe aus Öl-/Wasserabscheidern	Abwasserreinigung	13 05 01	Verbrennung
Schlämme aus Öl-/Wasserabscheidern	Abwasserreinigung, Öltrennanlagen Kanalsystem	13 05 02	Verbrennung
Ölmischungen a.n.g.	Instandhaltung Abwasseranlage	13 06 01	Verbrennung
Schwefelsäure und schweflige Säure	Entschwefelung Alkylierung	06 01 01	Herstellung von SO ₂
Spülwässer/Konzentrate	Instandhaltung Abwasserbehandlung Verladung	07 07 01	Phys.-chem. Behandlung
Ölverschmutzte Betriebsmittel	alle Anlagen	15 02 99 D1	Verbrennung
Verunreinigtes Isoliermaterial	alle Anlagen	17 06 99 D1	Deponie
Ölverunreinigter Boden	Leckagen, Altlasten	17 05 99 D1	Biologische Sanierung

Tabelle 9 Abfallarten und Entsorgungswege für besonders überwachungsbedürftige Abfälle

Die Mengen überwachungsbedürftiger und sonstiger Abfälle zur Beseitigung und Verwertung konnten für die gesamte Raffinerie nicht komplett erfasst werden; sie sind normalerweise geringer als die der besonders überwachungsbedürftigen Abfälle.

Die Abfallarten und die möglichen Entsorgungswege sind nachstehend aufgeführt.

Überwachungsbedürftige Abfälle und sonstige Abfälle	Entstehungsort (Teilanlage)	Abfall-schlüssel Nr. (EAK)	Verwertung/ Beseitigung (Beispiele)
Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung	Abwasseranlage	05 01 01	Verbrennung
verbrauchte Katalysatoren, edelmetallhaltig	Prozessanlagen	05 03 01	Metallrückgewinnung
andere verbrauchte Katalysatoren	Prozessanlagen	05 03 02	Regenerierung, Verbrennung
schwefelhaltige Abfälle	Schwefelgewinnung	05 05 01	Deponie
Verbrauchte Filter Aufsaugmassen	Aktivkohle	07 01 10	Verbrennung
Ofenausbruch	Feuerungen	10 01 12	Deponie
Schlämme aus der Wasserenthärtung	Wasseraufbereitung	19 09 03	Zementherstellung
Bitumenabfälle	Bitumenherstellung und -Lagerung	17 02 03	Verwertung
Mineralfaserabfälle	Isoliermaterial	17 06 02	Deponie

Tabelle 10 Abfallarten und Entsorgungswege für überwachungsbedürftige und sonstige Abfälle

Die Hauptmengen an raffinerietypischen Abfällen sind:

- ölhaltige oder ölverschmutzte Abfälle
- Tankreinigungsrückstände
- Schlämme aus der Abwasserreinigung
- gebrauchte Katalysatoren

Gebrauchte Katalysatoren entstammen hauptsächlich den Prozessen katalytisches Spalten, Hydrocracken, Reformieren und hydrierende Entschwefelung. Die Katalysatoren fallen, abhängig von den Raffinerieprozessen, in Mengen bis zu 500 t im Jahresdurchschnitt bei einer Standzeit von normalerweise mehreren Jahren an.

Zur Entsorgung werden Katalysatoren

- a) zur Metallrückgewinnung nach extern abgegeben
- b) entweder intern oder extern regeneriert
- c) oder zu einem geringen Anteil beseitigt

3.3.3.2 Maßnahmen zur Abfallreduzierung

In deutschen Raffinerien werden folgenden Maßnahmen zur Reduzierung der Abfallmengen durchgeführt:

- Ausschöpfen der Möglichkeiten für schadlose energetische Verwertung
- Slop-Systeme mit Rückführung
- Minimierung der Abfälle bei der Tankreinigung durch organisatorische Maßnahmen und abfallarme Reinigungsverfahren

- Trennung verschiedener Abfallarten
- Recycling von Katalysatoren
- Ausschöpfen von Verwertungsmöglichkeiten in der Baustoff- und Zementindustrie

3.3.4 Stoffe und Energie

Daten zum Verbrauch an Stoffen und Energien wurden nicht für die Gesamtraffinerien erhoben.

3.3.5 Sonstige Daten

3.3.5.1 Abwärme

Messwerte zu den Abwärmeemissionen waren in den Raffinerien nicht vorhanden. Daten standen nur indirekt über Abgas- und Kühlwassertemperaturen zur Verfügung.

Bei verschiedenen Teilanlagen kann die Abwärmeemission in die Luft aus Abgastemperatur und Abgas-Volumenstrom abgeschätzt werden. Ebenso ist dies über die Temperaturdifferenz von Kühlwasserströmen möglich.

Zum optimalen Wärmenutzung werden in allen Prozessanlagen folgende Maßnahmen ergriffen:

- Wärmetauschersysteme ermöglichen weitgehend einen effizienten Energieeinsatz
- Prozesswärme wird zum Erwärmen von Einsatzstoffen oder zur Dampfgewinnung genutzt
- Anlagenteile sind wärmeisoliert

3.3.5.2 Lärm und Erschütterungen

Die gemäß TA Lärm /D9/ zulässigen Werte für Schallimmissionen sind von der jeweiligen Gebietseinstufung der Nachbarschaft abhängig.

Da Raffinerien kontinuierlich betrieben werden, sind insbesondere die Immissionsrichtwerte für die Nacht relevant. Für Mischgebiete gelten Beurteilungspegel von 45 dB (A), für reine Wohngebiete 40 dB (A) bzw. 35 dB (A).

In deutschen Raffinerien sind folgende emissionsmindernde Maßnahmen durchgeführt, um die Richtwerte einzuhalten:

- Einsatz lärmarmer Schallquellen (Brenner, Pumpen, Verdichter, Regelventile, Ventilatoren)
- Schallhauben, Schalldämpfer
- Dämmungsmaßnahmen
- Vermeidung von Fahrzeugverkehr, An- und Abfahrvorgängen in der Nacht

Die Entfernung einiger Raffinerien zu benachbarten Wohn- und Mischgebieten beträgt nur wenige 100 m. In derartigen Fällen werden darüberhinausgehende Schutzmaßnahmen realisiert.

3.3.5.3 Kosten

Die Umweltschutzkosten einer Raffinerie sind schwer zu erfassen, da eine verbindliche Vorgabe, welche Anlagen oder Anlagenteile als Umweltschutzmaßnahmen zu bewerten ist, nicht existiert. Dies gilt für Investitionen und besonders für Betriebskosten.

An folgender Fragestellung wird das Problem deutlich: Ist die Investition zur Errichtung eines Hydrocrackers mit hoher Ausbeute und seinen Möglichkeiten zur Herstellung schwefelarmer Produkte eine Umweltschutzinvestition und wenn ja, zu welchem Prozentsatz?

Nach Angaben des Mineralölwirtschaftsverbandes /L42/ hat die deutsche Mineralölindustrie in den letzten Jahren bis zu einem fünftel ihrer Investitionen für den Umweltschutz aufgewendet. Die Betriebskosten für diese Anlagen betragen jährlich etwa 500 Mio. Euro. Der Hauptteil der Investitionen dienen der Luftreinhaltung und dem Gewässerschutz.

Für eine neu errichtete Raffinerie wurden z.B. etwa 10% der Gesamtinvestition für Emissionsminderungsmaßnahmen eingesetzt, dies sind konkret mehr als 250 Mio. Euro. Der Gesamtumfang der Umweltschutzinvestitionen lag noch wesentlich höher.

In einer Raffinerie wurden von 1991-1998 ca. 400 Mio. Euro für Umweltschutzmaßnahmen investiert. Die Investitionen zur Luftreinhaltung standen dabei mit ca. 90 % an erster Stelle. Die Betriebskosten für den Umweltschutz betrugen hier 1998 ca. 110 Mio. Euro.

3.4 Anlagensicherheit

3.4.1 Vorschriften

Die Raffinerien in Deutschland unterliegen der 12. Verordnung zum Bundesimmissionsschutzgesetz /D4/ (der Störfall-Verordnung), da sie aufgrund der Art und Menge der Stoffe in den Anwendungsbereich der Verordnung fallen.

Die Gesetzgebung zur Verhütung schwerer Unfälle wird sich in Deutschland ebenso wie in den anderen EU-Staaten demnächst ändern, wenn die Richtlinie 96/82/EG (Seveso-II Richtlinie /E9/) in nationales Recht umgesetzt wird. Die neue Gesetzgebung wird sich nicht wesentlich auf die Anforderungen an Raffinerien zur Verhütung schwerer Unfälle auswirken. Im Normalfall wird die Pflicht zur Erstellung eines Sicherheitsberichtes nach Artikel 9 der Richtlinie gegeben sein.

Die Maßnahmen zur Anlagensicherheit in den Raffinerien sind in Sicherheitsanalysen dargelegt. Aus den Stoffeigenschaften lassen sich die Gefahren, die von Raffinerien für die Umwelt und die Bevölkerung, aber auch für das Personal ausgehen, ableiten:

- Explosionen und Brände durch leichtentzündliche Stoffe
- Freisetzung toxischer Stoffe in die Atmosphäre
- Gefahren für die Umwelt durch Verunreinigung von Boden oder Gewässern

Um den Gefahren zu begegnen, sind in deutschen Raffinerien Sicherheitskonzepte eingeführt, deren Grundzüge nachfolgend vorgestellt werden. Die Konzepte beinhalten technische und organisatorische Maßnahmen zur Anlagensicherheit.

3.4.2 Technische Maßnahmen

Die Freisetzung gefährlicher Stoffe und damit auch Explosionen und Brände werden vermieden, indem toxische, leichtentzündliche und brennbare Stoffe in geschlossenen und den Anforderungen entsprechenden Systemen gehandhabt werden.

Die Anlagenteile bestehen aus geeigneten Werkstoffen, die für die betrieblichen Belastungen ausgelegt und gegen Korrosion ausreichend beständig sind. Die Anlagen sind, wenn erforderlich durch bauliche Brandschutzmaßnahmen geschützt, mit feuerresistenten Armaturen ausgerüstet oder mit lokalen Berieselungsanlagen zur Kühlung ausgestattet. Sicherheitstechnisch relevante Anlagenteile wie Pumpen, Kompressoren und Wärmetauscher sind redundant vorhanden.

Es sind Schutzzonen eingerichtet, in denen Zündquellen vermieden werden. In den Schutzzonen ist insbesondere die korrekte Auswahl von elektrischen Einrichtungen wichtig. In baulichen Anlagen sind unter anderem Überdrucksysteme installiert, die ein Eindringen von explosiven Stoffen verhindern.

Freisetzung toxischer oder explosionsfähiger Gase wird durch Gaswarnanlagen alarmiert. In besonders sicherheitsrelevanten Anlagenbereichen werden mit der Alarmauslösung in der Prozessleitwarte auch parallel optische und akustische Alarmer in den Anlagen ausgelöst.

Zahlreiche Warn- Alarm und Sicherheitseinrichtungen sind in den Prozessanlagen installiert. Sie erfassen eine Abweichung der Prozesse vom normalen Betrieb und lösen nach Meldung eines Vor- und eines Hauptalarms ggfs. automatisch Sicherheitsmaßnahmen aus. Besonders wichtig ist dabei die Überwachung von Füllstand, Druck, Temperatur und Durchfluss. Bei Ausfall der Antriebsenergie gehen die MSR-Einrichtungen in die fail-safe-Stellung. Die Flammen in Feuerungsanlagen und Fackeln werden mit zuverlässigen Messeinrichtungen überwacht. Die Operateure in den Anlagen sind mit einer permanenten Sprechfunkverbindung zur Prozessleitwarte ausgerüstet.

Die zentralen Prozessleitwarten sind in der Regel konstruktiv so gestaltet und mit Sicherheits- und Schutzeinrichtungen gegen Hochwasser, Explosionen, Überdruck und Ausfall der Energieversorgung ausgerüstet, dass sie bei Schadensfällen handlungsfähig bleiben. Die Anlagen werden von dort mit Prozessleitsystemen gesteuert. Es sind Shut-Down Systeme eingerichtet, die bei Störungen ein sicheres Abfahren der Anlagen bzw. der betroffenen Teilanlage ermöglichen. Absperrmöglichkeiten zwischen Teilanlagen ermöglichen die Begrenzung von Störungen und vermeiden Domino-Effekte. Zusätzlich besteht ein Not-Aus-System aus zentralen und dezentralen Not-Aus-Schaltungen mit denen einzelne Anlagenteile abgeschaltet oder komplexe Notabschaltprogramme ausgelöst werden. Die Stromversorgung ist redundant ausgeführt, zusätzlich besteht für die Shut-Down- und Not-Aus-Systeme eine Notstromversorgung.

Zur Brandbekämpfung sind eine ausreichende Anzahl stationärer und mobiler Löscheinrichtungen vorhanden. In sensiblen Bereichen sind lokale Brandmelder installiert. Eine ausreichende Menge Löschmittel wird vorgehalten und/oder aus einem benachbarten Gewässer entnommen. Zum Auffangen des Löschwassers /D11/ sind ausreichend dimensionierte Behälter vorhanden, die normalerweise im Bereich der Abwasserbehandlungsanlagen stehen.

Stoffe, die aus Druckentlastungseinrichtungen z.B. Sicherheitsventile oder Berstscheiben frei werden, gelangen in nachgeschaltete Einrichtungen, die eine sichere Ableitung ermöglichen. In der Regel sind dies Fackelsysteme, doch kommen in speziellen Fällen auch zum Beispiel Abluftwäscher in Frage.

Raffinerien verfügen im allgemeinen über eine Werkfeuerwehr, die im Brandfall umgehend am Einsatzort ist und mit Brandbekämpfungsmaßnahmen beginnen kann bzw. die Feuerwehr bei der Brandbekämpfung unterstützt..

3.4.3 Organisatorische Maßnahmen

Alarmpläne, Gefahrenabwehrpläne und Meldewege zu externen Stellen liegen vor und werden ständig aktuell gehalten. Exakte Betriebsanweisungen fördern einen störungsfreien Betrieb. Regelmäßig werden Schulungen, Unterweisungen und Simulationstraining der Beschäftigten durchgeführt. Dabei werden sie über die Gefahren am Arbeitsplatz und für die Umwelt informiert. Durch einen Überwachungsplan werden die Anlagen in regelmässigen Zeitabständen von den Operateuren inspiziert. Ein Werksschutz sorgt für die Kontrolle und die Überwachung des Zugangs zur Raffinerie und verhindert wirksam Eingriffe durch Unbefugte. Sicherheitsbelehrungen der Kontraktoren werden regelmäßig durchgeführt.

Die organisatorischen Maßnahmen können übergeordnet mit Managementsystemen geregelt sein. Dafür kommen folgende Vorschriften und Normen in Frage:

- Verordnung EG 1836/93 (EMAS-Verordnung) /E11/
- Umweltmanagement nach den Normen der Reihe DIN EN 14000 /L47/
- Qualitätssicherung nach den Normen der Reihe DIN EN 9000
- Spezielle, z.B. Konzern-spezifische Systeme, QHSE-system.
- Künftig: Sicherheitsmanagementsystem gemäß Seveso (II) Richtlinie

Managementsysteme sind in fast allen deutschen Raffinerien bereits eingeführt, zum Teil werden weitere Zertifizierungen vorbereitet.

3.5 Grundwasser- und Bodenschutz

3.5.1 Vorschriften

Für den Grundwasser- und Bodenschutz gibt es bisher keine einheitliche europäische Regelung.

In der Bundesrepublik Deutschland bestehen in dem nationalen Wasserhaushaltgesetz (WHG) /D10/ hingegen seit Jahrzehnten Vorschriften zum vorbeugenden Gewässerschutz, die in allen Bundesländern durch detaillierte Anforderungen in Verordnungen über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen und über Fachbetriebe – VAwS- /D12/ konkretisiert worden sind. Die Regelungen zum vorbeugenden Gewässerschutz beruhen auf dem gesetzlich verankerten Besorgnisgrundsatz, wonach jede, von einer Anlage ausgehende Möglichkeit einer Gewässerverunreinigung oder einer sonstigen nachteiligen Veränderung des Gewässers ausgeschlossen sein muss.

Das rechtliche Instrumentarium gilt für die Lager-, Abfüll und Umschlaganlagen ebenso wie für die Prozessanlagen zum Herstellen, Behandeln und Verwenden wassergefährdender Stoffe. Neben baulich-technischen Standards werden betrieblich-organisatorische Maßnahmen und die Durchführung von Anlagenprüfungen gefordert, was abgesehen von dem WHG und der VAwS in Ausführungsbestimmungen zur VAwS, in technischen Regeln und Normen festgelegt worden ist, z.B: /D14, L5-8, L14,16,17, L21-27/.

3.5.2 Wassergefährdungsklassen und Gefährdungspotenzial

Wassergefährdende Stoffe werden in Deutschland auf Grund ihrer Gefährdungsmerkmale in ein System von 3 Wassergefährdungsklassen eingestuft (WGK1 bis 3; water hazard classes). Das System der Wassergefährdungsklassen dient dazu, der Anlage ein Gefährdungspotenzial, abhängig von Wassergefährdungsklasse und Anlagengröße zuzuordnen, wonach sich die materiellen Anforderungen an die Anlage richten (gefährdungsproportionale Anforderungen). Das System der Wassergefährdungsklassen ist mit dem europäischen Gefahrstoffrecht harmonisiert.

Die überwiegende Zahl der Mineralölprodukte ist den Wassergefährdungsklassen 2 oder 3 zugeordnet. Sofern krebserzeugende Stoffe in einer Fraktion oder in einem Gemisch zu mehr als 0,1 % vorhanden sind, wird in der Regel in WGK 3 eingestuft. (Abweichend davon sind einige Mineralölprodukte aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit trotz höheren Gehalten an carcinogenen Stoffen in niedrigere Wassergefährdungsklassen eingestuft.) Rohöl und zahlreiche Produkte und Zwischenprodukte der Raffinerien sind gemäß Anhang I der Richtlinie 67/548 EWG carcinogen cat. 2 (R-Satz 45) eingestuft, sofern krebserzeugenden Komponenten darin enthalten sind.

Krebserzeugende Stoffe in Mineralölprodukten können folgende Substanzen sein:

- (1,3)-Butadien in leichtflüchtigen Fraktionen, Gasen
- Benzol in verschiedenen Fraktionen
- Benzo[a]pyren und andere PAK's in Rückständen

3.5.3 Baulich-technische Maßnahmen des vorbeugenden Gewässerschutzes

Als baulich-technische Maßnahmen zum Schutz der Gewässer in deutschen Raffinerien sind im Wesentlichen folgende umgesetzt worden:

- Rückhaltemöglichkeiten für im Schadensfall austretende Stoffe. Das Rückhaltevermögen ist in der Regel so groß ausgelegt, dass das größte freisetzbare Volumen (z.B. der Inhalt des größten Lagerbehälters) aufgenommen werden kann /L6/,
- Flüssigkeitsdichte Ausführung von Flächen (z. B. nach /L45/), die als Bestandteil von Auffangräumen oder als Abfüll- oder Ableitflächen dienen.
- Technische Vorkehrungen gegen das Überfüllen von Behältern oder Fahrzeugen beim Befüllen oder Entleeren /L29,30/,
- Doppelwandiger Aufbau unterirdischer Tanks und Rohrleitungen für wassergefährdende Stoffe mit permanenten Lecküberwachungseinrichtungen /L28/,
- Rückhaltemöglichkeiten für kontaminiertes Löschwasser zumeist als Bestandteil der zentralen Abwasserbehandlung.

Die vorzusehenden technischen Maßnahmen bei den verschiedenen Typen von Prozess- und Verarbeitungsanlagen in den Raffinerien (Anlagen zum Herstellen, Verwenden und Behandeln wassergefährdender Stoffe) unterscheiden sich im Grundsatz nicht von denen zum Lagern und Abfüllen; die wesentlichen Aspekte sind auch dabei stoffundurchlässige Flächen und Rückhaltemöglichkeiten für ausgetretene Stoffe.

3.5.4 Nachrüstung von Flachbodentanks

Zur Lagerung von Mineralölprodukten werden normalerweise Flachbodentanks eingesetzt. Dabei stellt der Behälterboden ein besonderes Risiko dar, weil ohne entsprechende Schutzvorkehrungen die bei einem Undichtwerden in den Untergrund gelangenden Stoffe nicht rechtzei-

tig erkannt werden. Sowohl bei neuen als auch bei bestehenden Anlagen werden eine Reihe gleichwertiger Techniken eingesetzt, um Leckagen in den Boden zu vermeiden.

In erster Linie kommt hier eine doppelwandige Ausbildung mit Lecküberwachung, z.B. auf Vakuumbasis in Frage. Auch andere Verfahren sind möglich, wie z.B. hochwertige Betonauskleidung des Auffangraumes oder Aufstellung des Behälters auf einem Trägerrost, um Leckagen sichtbar zu machen.

Gesetzliche Anforderungen an neue und bestehende Anlagen sind nach dem Wasserrecht grundsätzlich gleich. Für die Nachrüstung bestehender Anlagen, die nicht dem heutigen Standard entsprechen, werden den Betreibern allerdings längere Fristen eingeräumt, da mit der Nachrüstung erhebliche Investitionen verbunden sind.

Die Nachrüstkosten sind abhängig von Werkstoff und Behältergröße

Beispielsweise kostet die Nachrüstung eines Flachbodentanks mit einer Leckschutzauskleidung aus Kunststoff mit Leckanzeigeeinrichtung bei einer Behältergröße von 10.000 m³ etwa 150.000,-- Euro, bei einer Behältergröße von 60.000 m³ etwa 500.000,-- Euro.

Die Nachrüstung eines Flachbodenbehälters mit einem metallischen Doppelboden und Leckanzeigeeinrichtung ist bei einer Behältergröße von 5.000 m³ mit 135.000,-- Euro und bei einer Behältergröße von 40.000 m³ mit 400.000,-- Euro zu veranschlagen.

Um die erforderlichen Investitionen zeitlich zu strecken, haben mehrere Raffinerien in Deutschland mittelfristige Nachrüstkonzeppte in Zusammenarbeit mit den zuständigen Behörden entwickelt, um bestehende Anlagen nachzurüsten. Die Anlagen für Stoffe der WGK 3 bzw. mit dem höchsten Gefährdungspotenzial haben dabei die erste Priorität.

3.5.5 Organisatorische Maßnahmen zum vorbeugenden Gewässerschutz

Die organisatorischen Maßnahmen zum Schutz des Bodens und der Gewässer sind weitgehend mit den bereits beschriebenen organisatorischen Maßnahmen zur Anlagensicherheit identisch. Ergänzend sind zu erwähnen:

Anlagenprüfungen werden regelmäßig durch interne und unabhängige externe Kräfte (zugelassene Sachverständige) vorgenommen. Die Fristen der Prüfungen sind gesetzlich geregelt.

Arbeiten an Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen mit hohem Gefährdungspotenzial werden von Fachbetrieben durchgeführt.

Im Betrieb sind aktuelle Lagerverzeichnisse und Planungen für eine Schadensnachsorge (intern und extern) vorhanden.

3.6 Daten für Teilanlagen

3.6.1 Allgemeine Maßnahmen zur Minderung der Emissionen in die Luft

Die folgende Übersicht zeigt Maßnahmen, die anlagenübergreifend zur Verminderung der diffusen Emissionen in die Luft in deutschen Raffinerien ergriffen sind. Damit werden insbesondere Kohlenwasserstoff-Emissionen vermindert. Spezielle Maßnahmen, die sich auf die Prozesse beziehen, werden in den nachfolgenden Kapiteln vorgestellt, sofern die Emissionsrelevanz gemäß Tabelle 5 vorliegt. Die anlagenübergreifenden Maßnahmen hinsichtlich Abfall

und Lärm wurden bereits in Kapitel 3.3 aufgeführt. Die Maßnahmen zur Minderung der Emissionen in Gewässer enthält Abschnitt 3.6.3.

Maßnahmen zur Verminderung diffuser Emissionen

- Verarbeitung von Mineralölprodukten in dichten, geschlossenen Anlagen
- geeignete Dichtsysteme bei
 - Pumpen
 - Kompressoren
 - Absperr- und Regelorganen
 - Flanschverbindungen
- geschlossene Probenahmesysteme
- Minimierung der Anzahl Flanschverbindungen
- Prüfungen der Anlagen bei Inbetriebnahme und wiederkehrend

Emissionswerte für Freisetzungen aus verschiedenen Dichtsystemen sind in der VDI-Richtlinie 2440 angegeben und können auf diese Weise abgeschätzt werden. Danach wurden als typische Werte für diffuse Kohlenwasserstoff-Emissionen aus Prozessanlagen mit hohem Durchsatz (> 1 Mio t/a) 0,5 - 1,5 kg/h ermittelt.

Die Auswahl geeigneter Dichtsysteme hängt vom Gefährdungspotenzial der Stoffe ab. Für toxische und krebserzeugende Stoffe werden hochwertige Dichtsysteme verwendet, z.B.

- Mehrfach-Gleitringdichtungen mit Sperrmedium für Pumpen und Kompressoren,
- Metaldichtungen für Flanschverbindungen.
- Metallische Faltenbalgdichtungen, beidseitig verschweißt, bei Absperr- und Regelorganen

3.6.2 Emissionsdaten und Maßnahmen zur Minderung der Emissionen in die Luft für die Teilanlagen

Die Emissionsdaten in den Tabellen im folgenden Kapitel sind als Spannen aufgeführt. Die geringeren Werte sind durchgehend Meßwerte, die höheren Werte können auch gesetzliche Grenzwerte sein.

3.6.2.1 Feuerungsanlagen

Die Feuerungsanlagen, für die Daten erfasst wurden, werden überwiegend mit Raffineriegas betrieben. Dennoch ist das Datenmaterial für reine Gasfeuerungen begrenzt, da die Abgase aus verschiedenen Anlagen über gemeinsame Schornsteine abgeleitet werden und eine Glockenregelung angewendet wird.

Ferner wurden die Emissionsdaten für 3 Mischfeuerungsanlagen ermittelt, die mit Gas und Öl betrieben werden. Die dort angegebenen Werte gelten für Ölfeuerung.

Über die gesamte Raffinerie ist das Verhältnis von Gas- zu Ölfeuerungen in etwa ausgeglichen. Ein typischer Wert ist 2:1 Gas /Öl.

Die folgenden emissionsmindernden Maßnahmen werden durchgeführt:

- Low-Nox -Brenner
- Entschwefeltes Raffineriegas
- Optimierte Design Brenner/Ofen
- Optimierte Brennereinstellung Luft/ Brennstoff

Für gasförmige Brennstoffe werden folgende Konzentrationen im Abgas gemessen bzw. können eingehalten werden:

Feuerungsanlagen -Gas, 4 Anlagen	
Abgastemperaturen 200-270 °C	
Wärmeleistung 18,5 - 130 MW	
Schadstoff	Im Dauerbetrieb einhaltbare Werte (½ h Mittelwert und 24 h Mittelwert) (mg/m³, Normbedingungen ¹⁾)
Staub	1 - 5
Summe Metalle (Ni)	--
SO_x als SO₂	5 - 100 (je nach Brenngas)
NO_x als NO₂	63 - 200
Kohlenmonoxid	1 - 100

1) bezogen auf 3 Vol-% Sauerstoff

Tabelle 11 Emissionen aus Gasfeuerungen

Beim Einsatz von flüssigen Brennstoffen werden folgende Konzentrationen im Abgas gemessen bzw. können eingehalten werden:

Mischfeuerungen - Öl, 3 Anlagen	
Abgastemperaturen 170 - ca. 250 °C	
Wärmeleistung 20 - 140 MW	
Schadstoff	Im Dauerbetrieb einhaltbare Werte (½ h Mittelwert und 24 h Mittelwert) (mg/m³, Normbedingungen ¹⁾)
Staub	1,2 - 40
Summe Metalle, Ni	-
SO_x als SO₂	670 - 1700
NO_x als NO₂	240 - 450
Kohlenmonoxid	10 -25

1) bezogen auf 3 Vol-% Sauerstoff

Tabelle 12 Emissionen aus Mischfeuerungen

3.6.2.2 Petrolkoksherstellung und Kalzinierung

Bei der Petrolkoksherstellung entstehen die wesentlichen Emissionen durch die Feuerungsanlage, daher wird nicht weiter darauf eingegangen. Die Emissionen bei der Kalzinierung werden durch das Abbrennen von Rest-Kohlenwasserstoffen verursacht.

Die SO₂-Emissionen der Kalzinierung werden durch Schwefelmanagement bezüglich des Grünkokes optimiert. Weiterhin wurde in einer Raffinerie über mehrere Jahre eine Rauchgasentschwefelungsanlage betrieben. Das Abgas wird zur Verminderung der Staubemissionen über ein Rauchgasfilter abgeleitet.

Folgende Konzentrationen sind bei der angewandten Technik einzuhalten:

Kalzinierung , 1 Anlage	
Kapazität 150 000 t/a Kalzinat	
Schadstoff	Im Dauerbetrieb einhaltbare Werte (½ h Mittelwert und 24 h Mittelwert) (mg/m³, Normbedingungen)
Staub	35 - 50
Nickel + Vanadium	-
SO_x als SO₂	1000 (300¹⁾)
NO_x als NO₂	340 - 450
Kohlenmonoxid	5-100

¹⁾bei Einsatz einer Rauchgasentschwefelungsanlage

Tabelle 13 Emissionen bei der Kalzinierung

3.6.2.3 Katalytisches Spalten FCC

Die wesentlichen Emissionen beim katalytischen Spalten entstehen beim Regenerieren des Katalysators. Zur Emissionsminderung werden folgende Techniken / Maßnahmen eingesetzt:

- Staubentfernung im Regenerierabgas: Zyklonabscheider und Elektrofilter
- Entschwefelung der Einsatzstoffe
- CO-Boiler

Folgende Angaben zu den Emissionskonzentrationen im Regeneratorabgas wurden ermittelt:

FCC Abgas Regenerator, 3 Anlagen	
Kapazitäten 1,3-2,8 Mio t/a	
Abgastemperaturen 260-280 °C	
Schadstoff	Im Dauerbetrieb einhaltbare Werte (½ h Mittelwert und 24 h Mittelwert) (mg/m³, Normbedingungen)
Staub	45 - 50
Ni + V	< 0,1 - 1
SO_x als SO₂	600 - 1200
NO_x als NO₂	100 - 500
Kohlenmonoxid	50-125

Tabelle 14 Emissionen aus der katalytischen Spaltung

Neben den o.a. Maßnahmen kommen zur Emissionsminderung folgende Sekundärmaßnahmen in Betracht, die in keiner der untersuchten Anlagen angewendet werden:

- DeSO_x Zusätze zum Katalysator
- SNCR: (Selective non-catalytic Reduction)
- SCR (Selective catalytic Reduction)

3.6.2.4 Blasbitumenherstellung

Die Angaben beruhen auf Daten aus zwei Anlagen, die vor 1990 errichtet oder wesentlich geändert wurden.

Als emissionsmindernde Maßnahme ist die thermische Nachverbrennung der Abgase zu nennen.

Emissionen in die Luft entstehen bei der Bitumenherstellung bei der Nachverbrennung im Incinerator. Daher werden die Emissionen im wesentlichen vom Brennstoff des Incinerators (wie auch bei anderen Feuerungsanlagen) bestimmt.

3.6.2.5 Verladung

Beim Einlagern und Verladen ebenso wie beim Umlagern und Mischen treten aus Festdachtanks Emissionen durch die Verdrängung von Gasvolumina aus den Tanks bzw. den Transportmitteln auf. Daher sind emissionsmindernde Maßnahmen ergriffen, die wesentlich vom Dampfdruck der Produkte abhängen.

Die wichtigsten Maßnahmen zur Emissionsminderung von Kohlenwasserstoffen bei der Ein- und Auslagerung sowie , beim Umlagern und beim Mischen sind:

- Unterspiegelbefüllung, bottom-loading
- Gaspending
- Dämpferückgewinnung (VRU) für VOC

Die ermittelten Emissionen bei der Verladung wurden als Emissionsfaktor bei den Emissionswerten für die gesamte Raffinerie in Abschnitt 3.3 angegeben.

Die besonders wirksamen Techniken der Gaspending und der Dämpferückgewinnung werden für Produkte mit einem Dampfdruck von mehr als 13 hPa bei 20°C eingesetzt, während bei der Ein- und Auslagerung von Mitteldestillaten und schwerem Heizöl die Unterspiegelbefüllung eingesetzt wird.

Das Gaspendingverfahren verläuft bei Anlagen nach dem Stand der Technik weitgehend emissionsfrei.

Bei der Dämpferückgewinnung können Kohlenwasserstoffkonzentrationen (ohne Methan) von 100-150 mg/m³ und < 5mg/m³ Benzol als 1/2h-Mittelwerte eingehalten werden (Daten von 2 einstufigen Adsorptionsanlagen mit Zusatzgebläse an Aktivkohle). Da bei der Verladung von Ottokraftstoffen die Kohlenwasserstoffkonzentration im ungereinigten Abgas ca. 1000 g/m³ beträgt /L32/, ergibt sich ein Wirkungsgrad von > 99.98 %.

3.6.2.6 Lagerung

Emissionen bei der Lagerung entstehen im wesentlichen durch Tankatmung. Je nach Stoffeigenschaften sind emissionsmindernde Maßnahmen ergriffen. Dabei sind auf der einen Seite das Umweltverschmutzungspotenzial der gelagerten Stoffe, auf der anderen Seite die physikalischen Stoffeigenschaften, insbesondere der Dampfdruck, wichtig. Gemäß den Anforderungen der TA Luft sind für Produkte mit einem Dampfdruck von mehr als 13 hPa bei 20°C besonders wirksame Maßnahmen zur Emissionsminderung erforderlich.

Bei Lagerung werden die folgenden Techniken zur Emissionsminderung angewendet

- Schwimmdachtanks mit primären und sekundären Randabdichtungen
- Festdachtanks mit Schwimmdecken (nur in Einzelfällen vorhanden)
- Überdruck/Unterdruckventile
- Festdachtanks mit Tankanstrich, der Strahlungswärme zu 70 % reflektiert
- Festdachtanks mit Anschluss an eine Abgassammelleitung
- emissionsarme Pumpen (vgl. dazu 3.6.1)
- Abgasverbrennung bei der Bitumenlagerung

Welche Technik allein oder in Kombination zur Anwendung kommt, hängt vom Dampfdruck sowie vom Gefährdungspotenzial der Produkte ab.

Bei der Flüssiggaslagerung sind die Emissionen im Normalbetrieb zu vernachlässigen.

Bei der Lagerung von Mineralölprodukten und Rohöl wurden in den 5 Raffinerien folgende Emissionsmassenströme ermittelt:

Emissionen bei der Lagerung	
Lagerkapazität (m³)	435 000 - 2 500 000
Kohlenwasserstoffe (kg/h)	5 - 85
Benzol (kg/h)	0,2 - 0,6

Tabelle 15 Emissionen bei der Lagerung

Die Korrelation zwischen dem Tanklagervolumen und den Emissionswerten ist schlecht. Dies könnte folgende Gründe haben:

- Unterschiedliches Umschlagvolumen
- Unterschiedliche Anzahl und Größe der Tanks
- Produkte werden zum Teil über Fernleitungen abgegeben
- Daten für Lagerung ohne Verladung liegen zum Teil nicht vor
- Petrochemieanteil wurde zum Teil mit erfasst, Rohöllagerung dagegen zum Teil nicht

3.6.2.7 Schwefelrückgewinnung

Emissionen aus Schwefelrückgewinnungsanlagen werden gemindert, indem folgende Maßnahmen eingesetzt werden:

- Nachgeschaltete Stufe (z.B. Scot)
- Nachverbrennung des Tailgases
- Schwefelentgasung

Durch nachgeschaltete Scot-oder Sulfreen Stufen wird der Schwefelemissionsgrad der Clausanlagen erniedrigt. Das Scot Abgas wird in Nachverbrennungsanlagen thermisch oder kataly-

tisch verbrannt, um Restmengen Schwefelwasserstoff zu oxidieren. Folgende Konzentrationswerte wurden ermittelt:

Emissionen aus Clausanlagen, 4 Anlagen	
Schadstoff	Im Dauerbetrieb einhaltbare Werte
SEG ¹⁾	0,2 - 0,5
SO _x als SO ₂	560 - 4300 mg/m ³
H ₂ S	<1 - 8 mg/m ³
CS ₂ +COS	<0,1 mg/m ³

1) SEG = Schwefelemissionsgrad

Tabelle 16 Emissionen aus Clausanlagen

3.6.2.8 Fackel

Die Emissionen von Kohlenwasserstoffen (und auch SO₂) aus dem Fackelbetrieb sind gering (Tabelle 7). Die Minimierung des Fackelbetriebes wird durch Fackelgasrückhaltesysteme erreicht.

Ein effektiver Ausbrand der Fackelgase >99% wird durch geregelte Dampfeinspeisung erzielt.

3.6.2.9 Abwasserbehandlung

Daten zu Emissionen aus der zentralen Abwasserbehandlung in die Atmosphäre liegen nicht vor. Als emissionsmindernde Maßnahmen kommt im wesentlichen die Verwendung geschlossener Abwasserkanäle und Abdeckung der mechanischen Abscheider und der Abwasser-einlaufgrube in Betracht, um die Emission von Kohlenwasserstoffen zu vermindern.

Eine der untersuchten Anlagen verfügt über eine Abluftreinigungsanlage (Biofilter) zur Behandlung von Geruchsemissionen aus dem Bereich der Abwasserbehandlung.

3.6.3 Allgemeine Maßnahmen zur Minderung der Emissionen in Gewässer

Im Folgenden sind die wichtigsten Abwasservermeidungs- und -behandlungsverfahren zusammengefasst, die in Deutschland als Stand der Technik betrachtet werden. Sie sind im Wesentlichen auch in den „Hinweisen und Erläuterungen zum Anhang 45“ /D13a/ dargestellt.

3.6.3.1 Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung von Emissionen und Abwasser

- **Entschwefelung mit Wasserstoff:** Durch die Entschwefelung mit Wasserstoff (Hydrotreater/Hydrofiner) in Verbindung mit regenerativer Gaswäsche und Schwefelgewinnung (Clausanlage) wird die Schadstofffracht im Abwasser gegenüber anderen Verfahren wie Lauge-/Säurewäschen oder Süßung mit Kupferverbindungen deutlich vermindert.
- **Regenerative Gaswäsche:** Durch Einsatz von Alkanolaminen (MEA, DEA, DIPA u.ä.) als Medium für die Gaswäsche zur Entfernung von Schwefelwasserstoff wird wegen ihrer Regenerierbarkeit der Abwasseranfall im Vergleich zur Laugenwäsche deutlich vermindert.
- **Mercox-Prozess:** Merkaptane in Benzinfraktionen können mit Natronlauge entfernt werden. Die Lauge kann regeneriert werden, wodurch ein abwasserarmer Kreislaufprozess möglich wird.

- **Wiederverwendung von Abwasser in der Rohölentsalzung:** Anstelle von Frischwasser wird vorbehandeltes Sauerwasser in der Rohölentsalzung eingesetzt.
- **Ölabscheidung und –wiederverwendung:** Durch Einbau von Ölabscheidern in relevanten Abwasserströmen, in denen regelmäßig stark ölverschmutztes Abwasser anfällt, kann die Abwasserbelastung minimiert und das abgeschiedene Öl über das Slopsystem wieder dem Prozess zugeführt werden.

3.6.3.2 Maßnahmen zur Abwasserbehandlung

a) Teilstrombehandlung (Prozesskondensate, Sauerwasser):

Stark verschmutzte Prozessabwässer mit hohen Konzentrationen insbesondere an Schwefelwasserstoff, hydrolysierbaren Sulfiden, Ammoniak, Phenolen, Cyaniden und Aromaten werden im Sauerwassersystem zusammengefasst und einer Vorbehandlung, in der Regel durch Strippung, unterzogen. Diese kann in einer oder zwei Stufen erfolgen; als Strippmedium wird Dampf eingesetzt.

Die abgetrennten flüchtigen Stoffe werden verbrannt oder in die Gaswäsche eingespeist und der Clausanlage zur Schwefelrückgewinnung zugeführt. Zur Entfernung des Ammoniaks aus dem Strippgas werden katalytische Verfahren eingesetzt, die eine selektive Oxidation zu elementarem Stickstoff und Wasser oder Wasserstoff bewirken. Das behandelte Sauerwasser wird in der Rohölentsalzung eingesetzt.

Die nachfolgende Tabelle zeigt beispielhaft die Betriebsdaten für drei untersuchte Sauerwasserstripper. Daraus geht eine typische Reinigungsleistung von mindestens 97 % für Sulfide und Mercaptane sowie ggf. Ammonium-Stickstoff hervor.

Sauerwasserstrippung, 3 Anlagen		
Kapazitäten: 22-60 m ³ /h		
Parameter	Beschaffenheit von Sauerwässern (mg/l)	
	Eingang	Ausgang
Sulfide/Mercaptane	6300 - 20000	1- 100
N (ges.anorg.)	2500 - 17000	2- 500

Tabelle 17 Beschaffenheit von Sauerwässern

Als Alternative kommt für geeignete Teilströme die Druckoxidation in Frage, mit der Schwefelwasserstoff und gelöste Sulfide bei erhöhter Temperatur und Druck mit Luftsauerstoff zu Thiosulfat und Sulfat umgewandelt werden.

Bei Extraktionen in Schmierstoffraffinerien werden Abwasserstripper eingesetzt, um Lösungsmittel zu entfernen. Bei zwei untersuchten Strippern werden <0,5 mg/l AOX (Dichlormethan /Dichlorethan) und <5 mg/l für Furfurol erreicht.

b) Zentrale Abwasserbehandlung:

– mechanische Reinigungsstufe: Abtrennung und Rückgewinnung von Öl, Abscheidung absetzbarer Partikel. Die Grobreinigung erfolgt durch Schwerkraftölabscheider. Für die Feinreinigung wird häufig eine Flotationsanlage nachgeschaltet.

– chemische Reinigungsstufe: Erzeugung von Metallhydroxidflocken, über die dispergierte Kohlenwasserstoffe und andere Abwasserinhaltsstoffe sowie Schwefelwasserstoff ausgeflockt bzw. gefällt werden. Diese Stufe wird häufig mit einer Flotationsanlage verbunden.

– biologische Reinigungsstufe: Die biologische Reinigung erfolgt in der Regel im Belebungsverfahren. Sie kann sich auf den Kohlenstoffabbau beschränken, wenn die Stickstoffeliminierung bereits in ausreichender Weise über eine Teilstrombehandlung (Strippung) erfolgt, andernfalls umfasst sie eine Nitrifikations-/Denitrifikationseinheit. In manchen Fällen ist der herkömmlichen aeroben Belebungsanlage eine zusätzliche biologische Behandlungsstufe nachgeschaltet (Festbettbiologie oder Nachbelüftungsteich) sowie zusätzlich eine Filterstufe. In einem untersuchten Fall wird die Denitrifikation mit einer biologischen Sulfidoxidation verbunden.

3.6.3.3 Abwassermanagement

Besondere Bedeutung im Hinblick auf eine effiziente und wirtschaftlich durchführbare Abwasserbehandlung und –wiederverwendung kommt neben der konsequenten Umsetzung der oben aufgeführten Vermeidungsmaßnahmen auch der sinnvollen Erfassung von unterschiedlich belasteten Abwässern zu:

- Niederschlagswasser, das zuverlässig unverschmutzt anfällt, kann unbehandelt abgeleitet werden
- Verschmutztes Niederschlagswasser, das im Anlagenbereich anfällt, kann nach Behandlung (Ölabscheidung, gegebenenfalls zusätzlich biologische Behandlung), für betriebliche Zwecke verwendet werden (Kühlwasser, Spül- und Reinigungswasser, Feuerlöschwasser)
- Wenig verschmutzte, salzarme Prozessabwässer und Kondensate können direkt oder nach Behandlung wiederverwendet oder, wie das verschmutzte Niederschlagswasser, weiter verwendet werden
- Stark organisch verschmutzte Prozessabwässer mit hohen Konzentrationen insbesondere an Schwefelwasserstoff, hydrolysierbaren Sulfiden, Ammoniak, Phenolen, Cyaniden und Aromaten werden im Sauerwassersystem zusammengefasst und einer Vorbehandlung, in der Regel durch Strippung, unterzogen. Das vorbehandelte Sauerwasser wird in der Rohölentsalzung eingesetzt. Das danach salzreiche Abwasser kann in der Regel nicht oder nur nach aufwendiger zusätzlicher Behandlung weiter verwendet werden und geht der zentralen Behandlungsanlage zu.

Als weiteres wichtiges Instrument sind Maßnahmen zu nennen, die erforderlich sind, um Belastungsstöße aufzufangen. Dies gilt sowohl für zeitweise erhöhten Abwasseranfall als auch für das zeitweise Auftreten von stark einseitig oder besonders hoch belastetem Abwasser, also für Situationen, die ohne Vergleichmäßigungsmaßnahmen zu einer Überlastung der Abwasserbehandlung führen können. Voraussetzung für derartige Maßnahmen ist eine ausreichende Speicherkapazität im Zulauf oder im Bypass zur zentralen Abwasserbehandlung, entsprechende Einrichtungen zur Überwachung der Abwassermenge und Beschaffenheit im Zulauf bzw. Vorfeld der zentralen Behandlungsanlage, sowie geeignete Einrichtungen zur Steuerung bzw. Regelung der Befüllung und Entleerung der Zwischenspeicher.

4 Verfahren, die bei der Festlegung von besten verfügbaren Techniken in Betracht gezogen werden

4.1 Allgemeines

Die in Kapitel 3 vorgestellten Maßnahmen werden bei der Festlegung bester verfügbarer Techniken in Betracht gezogen, weil die untersuchten Anlagen, in denen sie angewendet werden, fast ausschließlich im letzten Jahrzehnt entweder neu errichtet oder wesentlich geändert wurden, sie entsprechen dem "Stand der Technik". Die in Deutschland geltenden Grenzwerte werden in der Regel sicher eingehalten und zum Teil deutlich unterschritten.

Nach einer kurzen Einführung werden die in deutschen Raffinerien angewendeten Techniken mit Bezug auf die Ausführungen in Kapitel 3 in Tabellen zusammengefasst. Beim Einsatz der in den Tabellen beschriebenen Techniken können die aufgeführten Emissionswerte, soweit aufgeführt, eingehalten werden. Ferner enthalten die Zusammenstellungen Bemerkungen zur Umweltschutzleistung und medienübergreifenden Aspekten ("cross-media-effects").

Die als BVT in Betracht gezogenen Anlagen erfüllen weitgehend die wichtigsten Anforderungen, die an beste verfügbare Techniken für Raffinerieanlagen zu stellen sind:

- Emissionen in die Atmosphäre und Gewässer zu minimieren
- Abfälle zu vermeiden oder wenn nicht möglich, zu verwerten
- Energie zu sparen und Ressourcen zu schonen.

Techniken zur Emissionsminderung

Um Emissionen in die Atmosphäre und die Gewässer zu minimieren, können grundsätzlich folgende Möglichkeiten realisiert werden:

- Vermeidung und Verminderung von Emissionen durch prozess-integrierte Techniken und
- Verminderung der Emissionen mit "end-of-pipe" Techniken.

Maßnahmen zur Luftreinhaltung sind in der Regel prozessintegriert (z.B. Wahl der Brenner und der Brennstoffe bei Feuerungsanlagen). Die Verwendung schwefelarmer Brennstoffe hat zwar an dieser Stelle emissionsmindernde Wirkung, führt aber in der Konsequenz zu einer teilweisen Verlagerung der Verbrennung außerhalb der Raffinerie. Sekundärmaßnahmen (z.B. eine Rauchgaswäsche) zur Minderung der Schwefeldioxid-Emissionen sind bei Prozessfeuerungen nicht Stand der Technik und nicht verhältnismäßig.

Die Stickoxidemissionen hängen nicht direkt vom gebundenen Stickstoff im Brennstoff ab, da bei Verbrennungsprozessen auch der Luftstickstoff zur Stickoxidbildung beiträgt. Die Reduzierung von Stickoxiden in der Abluft wird mit moderner Brennertechnologie erzielt. Der Einsatz von low-NO_x Feuerungen ist in Deutschland weitgehend Stand der Technik, aber eine Nachrüstung ist nicht generell möglich.

Die in anderen Industriesektoren angewendeten Sekundärmaßnahmen zur Reduzierung von NO_x Emissionen: SCR (Selective catalytic Reduction) und SNCR (Selective non-catalytic Reduction) sind für Prozessfeuerungen nicht Stand der Technik und nicht verhältnismäßig.

Die zentrale Kläranlage als wesentliche Maßnahme zur Begrenzung der Emissionen in Gewässern ist eine „end-of-pipe“-Technik. Sie ist sinnvoll und erforderlich, da sie als relativ flexibles System vergleichbare Abwässer aus zahlreichen unterschiedlichen Anlagenbereichen aufneh-

men, mit vergleichsweise geringem Energie- und Stoffeinsatz behandeln kann und dabei auch mit Änderungen aufgrund von Anlagenstillständen, -erweiterungen, -revisionen u.ä. zurecht kommt. Voraussetzung für ein optimiertes Abwasserschema sind jedoch wiederum prozessintegrierte Maßnahmen, wie der Einsatz regenerativer Verfahren zur Gaswäsche oder die Wiederverwendung unbelasteter/gereinigter Abwässer im Prozess.

In ähnlicher Weise ist die Claus-Anlage als sinnvolle und erforderliche „end-of-pipe“-Technik zu betrachten.

Insgesamt muss für jeden Raffineriestandort im Rahmen der spezifischen örtlichen Gegebenheiten die ideale Kombination aus prozessintegrierten und „end-of-pipe“-Techniken gefunden werden.“

Abfallmanagement

Besonderes Kennzeichen von Raffinerien ist die geschlossene Materialbilanz, was bedeutet, dass nahezu kein Abfall anfällt (s. 3.3.3.1). Neben- und Zwischenprodukte der einzelnen Prozesse können in anderen Prozessen in der Regel vollständig in Produkte umgewandelt werden. Durch Schwefelmanagement bezüglich der Brennstoffe, Produkte und Zwischenprodukte wird sowohl die Materialbilanz geschlossen wie auch die Schwefelemission der Gesamtraffinerie minimiert.

Bei den Maßnahmen zur Abfallvermeidung und zur internen oder externen Verwertung sind organisatorische Maßnahmen wichtig, die auf der Grundlage des Abfallwirtschaftskonzeptes vorgenommen werden. Das Abfallwirtschaftskonzept ist vom Gesetzgeber als internes Planungsinstrument vorgesehen. Sofern Abfälle nicht vermieden werden können wie bei den raffinerietypischen Ölschlämmen, Schlämmen aus der Abwasserbehandlung und verbrauchte Katalysatoren, sind die Verwertungsmöglichkeiten zu prüfen. Typische Wege sind die energetische Verwertung (ggfs. auch extern) oder Vermeidung durch Rückführung in die Produktion (Entsalzung, Coker).

Energie und Stoffe

Zum Energiemanagement sind ebenfalls organisatorische Maßnahmen wichtig, um zunächst Defizite zu erkennen und im zweiten Schritt zu beseitigen.

Durch die in Raffinerien im allgemeinen üblichen zentralen Einrichtungen zur Dampferzeugung und Dampfverteilung bei unterschiedlichen Druckstufen wird die Primärenergie effektiv genutzt.

Techniken zur Wärmerückgewinnung in Form von Dampf oder der Energieerzeugung in Form von Dampf oder elektrischer Energie werden eingesetzt.

Neben den Primärenergieträgern werden Hilfsstoffe in Raffinerien eingesetzt, dies sind im wesentlichen:

- Katalysatoren
- Chemikalien für die Abwasserbehandlung
- Säuren und Basen für verschiedene Zwecke
- Flüssigkeiten für Gaswäschen
- Extraktionsmittel
- Aktivkohle zur Dämpferückgewinnung

Das Potenzial zur Reduzierung dieser Stoffmengen ist aufgrund der Einsatzzwecke gering, sofern Absorptionen, Extraktionen und ähnliche Prozesse regenerativ erfolgen.

Gemäß Anhang IV der IVU Richtlinie ist für BVT gefordert, "weniger gefährliche Stoffe" einzusetzen. Demnach wäre z.B. zu prüfen, ob bestimmte eingesetzte Lösungsmittel und halogenierte Kohlenwasserstoffe durch weniger schädliche Lösungsmittel oder Gemische ersetzt werden können. Derartige Lösungsmittel sind in der Regel aus dem Abwasser durch Strippen zu entfernen. Emissionen in die Luft sind bei Extraktionen nicht bedeutend, da nach BVT regenerative und weitgehend emissionsfreie Techniken angewendet werden.

Antagonistische bzw. synergistische Effekte von Umweltschutzmaßnahmen

In diesem Abschnitt werden Umweltschutzmaßnahmen unter dem Aspekt der multimedialen Komplexität beurteilt, damit wird ein wesentliches Anliegen der IVU-Richtlinie, nämlich das **integrierte** Konzept, berücksichtigt. Folgende Gesichtspunkte sind dabei wichtig:

- Die Wirksamkeit bestimmter Maßnahmen zur gemeinsamen Behandlung verschiedener Umweltschutzaspekte.
- Die Erfordernis, ggf. auf bestimmte Umweltschutzaspekte gerichtete Einzelmaßnahmen gegeneinander abzuwägen.
- Zusammenspiel von und Abhängigkeiten zwischen verschiedenen Umweltschutzmaßnahmen.

Für Raffinerien sind in diesem Zusammenhang beispielsweise folgende Aspekte zu beachten:

- Je höher die Produkte und Zwischenprodukte einer Raffinerie veredelt werden, desto mehr Energie und Hilfsstoffe sind erforderlich. Damit entstehen normalerweise wiederum mehr Emissionen in die Luft, mehr Abwasser und ggfs. mehr Abfälle. Eine hohe Produktqualität ist durch die steigenden Anforderungen (Oktanzahl, Schwefelgehalt) an die Mineralölprodukte, u.a. durch gesetzliche Regelungen, vorgegeben.
- Die Reduzierung des Schwefelgehalts der Einsätze in die katalytische Spaltung oder der Brennstoffe in Feuerungsanlagen dient der Verbesserung der Produkte bzw. der Minderung von SO₂-Emissionen in die Atmosphäre und wird effektiv mit der hydrierenden Entschwefelung des Einsatzes erreicht. In diesem Prozess werden andererseits Wasserstoff, Katalysatoren und Energie verbraucht und es entstehen Sauerwässer.
- Die Abfallvermeidung hat Vorrang vor der -Verwertung und der -Beseitigung, da bei diesen Prozessen Sekundäremissionen in die Luft oder das Wasser auftreten.
- Die Teilstrombehandlung von Abwässern, z.B. die Sauerwasserstrippung, ist für eine effektive Emissionsbegrenzung und die Betriebssicherheit der zentralen Kläranlage erforderlich. Dafür wird zusätzliche Energie verbraucht, es entstehen unter Umständen Abfälle und Emissionen über die Schwefelrückgewinnung in die Atmosphäre.
- Der Wasserverbrauch ist zu minimieren, dies schont Ressourcen und hat zudem eine Verringerung der Abfallmengen aus der Abwasserbehandlung zur Folge.
- Durch effizientes Energiemanagement werden nicht nur Ressourcen geschont, sondern auch Emissionen in die Luft, nicht zuletzt von Kohlendioxid, verringert.
- Durch Schwefelmanagement bezüglich der Produkte und Zwischenprodukte wird sowohl die Materialbilanz geschlossen wie auch die Schwefelemission der Gesamtraffinerie minimiert.

Im Sinne des integrierten Konzepts sind gemäß BVT folgende im Normalfall vorhandene Komponenten einer Raffinerie aufeinander abzustimmen:

- Hydrierende Entschwefelung
- Regenerative Gaswäschen

- Teilstrombehandlung von Abwässern
- Effektive zentrale Abwasserbehandlung
- Effektive Schwefelrückgewinnung

4.2 Emissionen in die Atmosphäre

Die "einhaltenbaren Werte" in den folgenden Tabellen sind Halbstunden- bzw. Tagesmittelwerte, sofern nichts anderes angegeben ist. Da hier nicht nur Daten aus der Erhebung eingetragen sind, wird unter "Referenz" die Herkunft der Daten angegeben.

4.2.1 Schwefeloxide

Die Hauptquellen von SO₂-Emissionen sind:

- Abgas aus Feuerungsanlagen
- Abgas aus katalytischen Spaltanlagen
- Abgas aus der Schwefelgewinnung
- Abgas aus der Petrolkoksherstellung

Tabelle 18 BVT-Kandidaten zur Emissionsminderung von SO₂

Technik, Maßnahme, (Bezug Kap. 3)	Einhaltenbare Werte	Umweltschutzleistung, cross-media effects, Bemerkungen [Referenz]
Feuerungsanlagen (Kap. 3.6.2.1)		
Einsatz schwefelarmer Brennstoffe im Rahmen eines Schwefelmanagement <i>prozessintegriert</i>	5-1700 mg/m ³ je nach Brennstoff und Feuerungs-wärmeleistung	Führt zusammen mit einer Glockenregelung zu einer Reduzierung der Schwefelemission der Gesamt-raffinerie im Vergleich zur Ausschöpfung der Einzelgrenzwerte. Die Konversion von schweren Fraktionen in leichtere mit dem Ziel, schwefelärmere Produkte zu erhalten, erfordert höheren Energieaufwand (höhere CO ₂ - Emissionen), [Raff. 1-6]
Katalytische Spaltanlagen (Kap 3.6.2.3)		
Einsatz schwefelarmer Einsatzstoffe im Rahmen eines Schwefelmanagement <i>prozessintegriert</i>	600-1200 mg/m ³	Führt zusammen mit einer Glockenregelung zu einer Reduzierung der Schwefelemission der Gesamt-raffinerie im Vergleich zur Ausschöpfung der Einzelgrenzwerte
Entschwefelung des Einsatzproduktes <i>prozessintegriert</i>	600 -1200 mg/m ³	Verminderung der SO ₂ -Emissionen im Regeneratorabgas um ca. 70 - 80 %, reduziert zusätzlich die NO ₂ - und Staub-Emissionen, Durch zusätzlichen Verfahrensschritt Energie aufwendige Maßnahme, erzeugt Sauerwässer und gebrauchte Katalysatoren [Raff. 2,3,5]

DeSO _x Additive im Katalysator <i>prozessintegriert</i>		Verminderung der SO ₂ -Konzentration um ca. 30-50%; wegen sehr hoher Kosten nur diskontinuierlich in deutschen Raffinerien eingesetzt [Raff. 11]
Entschwefelung der Regeneratorabgase <i>end-of-pipe</i>	100-400 mg/m ³	Verminderung der SO ₂ -Emissionen im Regeneratorabgas um ca. 90 - 95 %, reduziert zusätzlich die Staub-Emissionen, [/L50/], Technik wird in Deutschland nicht eingesetzt
Schwefelrückgewinnungsanlagen (Kap 3.6.2.7)		
Nachreinigung mittels Sulfreen-Prozess <i>Prozessintegriert/end-of-pipe</i>		Verminderung der SO ₂ -Emissionen insgesamt (incl. Vorstufen) um ca. 99,5 % [Raff. 7]
Nachreinigung mittels Scot-Prozess <i>Prozessintegriert/end-of-pipe</i>		Verminderung der SO ₂ -Emissionen insgesamt (incl. Vorstufen) um ca. 99,8 % [Raff. 2,3,4]
Koksherstellung und Kalzinierung (Kap 3.6.2.2)		
Schwefelarmer Grünkoks als Einsatzprodukt bei der Kalzinierung im Rahmen des Schwefelmanagement <i>Prozessintegriert</i>	1000 mg/m ³	[Raff. 3]
Entschwefelung der Kalzinierabgase <i>end-of-pipe</i>	300 mg/m ³	Verminderung der SO ₂ - Emissionen im Kalzinierabgas um ca. 90 %; reduziert zusätzlich die Staubemissionen [Raff. 3, /L32/]

4.2.2 Stickstoffoxide

Die Hauptquellen von NO_x-Emissionen sind:

- Abgas der Feuerungsanlagen
- Abgas der katalytischen Spaltanlagen

Tabelle 19 BVT-Kandidaten zur Emissionsminderung von NO_x

Technik, Maßnahme, (Bezug Kap. 3)	Einhaltbare Werte	Umweltschutzleistung, cross-media effects, Bemerkungen [Referenz]
Feuerungsanlagen (Kap. 3.6.2.1)		
Einbau von Low NO _x Brennern, optimiertes Brenner-Ofen Design, optimiertes Luft-Brennstoff-Verhältnis <i>Prozessintegriert</i>	100 mg/m ³ (Neuanlagen)	für gasförmige Brennstoffe, bei flüssigen Brennstoffen können die gesetzlichen Anforderungen durch diese Technik nicht eingehalten werden, höhere Kohlenwasserstoff- und Staub-Emissionen können auftreten [/L32/]
Brennstoffmanagement: Mischfeuerungsbetrieb bei Einsatz von flüssigen und gasförmigen Brennstoffen <i>Prozessintegriert</i>	300 mg/m ³	[/L32/]

Entstickung der Abgase durch SNCR <i>end-of-pipe</i>	150 mg/m ³ (gasf.), 150 - 300 mg/m ³ (flüssig)	Verminderung der NO _x -Emissionen im Abgas bis ca. 60 %, evtl. können zusätzlich NH ₃ -Emissionen auftreten, [/L51/, /L32/], Technik wird in Deutschland nicht eingesetzt
Entstickung der Abgase durch SCR <i>end-of-pipe</i>	55 mg/m ³ (gasf.) 150 mg/m ³ (flüssig)	Verminderung der NO _x -Emissionen im Abgas bis 95 %, evtl. können zusätzlich NH ₃ -Emissionen auftreten, [/L51/, /L32/], Technik wird in Deutschland nicht eingesetzt
Katalytische Spaltanlagen (Kap. 3.6.2.3)		
Stufenverbrennung (CO-Boiler),	100 - 250 mg/m ³	Verminderung der NO _x -Emissionen im Regeneratorabgas um ca. 50 - 80 %, Emissionen an SO ₃ und NO _x erhöhen sich im "total combustion mode (Luftüberschuss)" [Ref. 10]
Optimierter Luftüberschuss, Verringerung der Promotorzugabe	100 - 250 mg/m ³	Verringerung der Promotorzugabe erhöht CO Emission [Ref. 10]
Entstickung der Regeneratorabgase durch SNCR <i>end-of-pipe</i>	300 mg/m ³	Verminderung der NO _x -Emissionen im Abgas bis ca. 60 %, evtl. können zusätzlich NH ₃ -Emissionen auftreten [Raff. 10]
Entstickung der Regeneratorabgase durch SCR <i>end-of-pipe</i>	120 mg/m ³	Verminderung der NO _x -Emissionen im Abgas bis 95 %, evtl. können zusätzlich NH ₃ -Emissionen auftreten, [/L52/]

4.2.3 Staub und Staubinhaltsstoffe

Die Hauptquellen von Staub-Emissionen sind:

- Abgas der Feuerungsanlagen
- Abgas der katalytischen Spaltanlagen
- Koksherstellung

Die Stäube enthalten je nach Einsatzstoff mehr oder weniger Schwermetalle, hauptsächlich Nickel und Vanadium.

Tabelle 20 BVT-Kandidaten zur Emissionsminderung von Staub

Technik, Maßnahme, (Bezug Kap. 3)	einholdbare Werte	Umweltschutzleistung, cross-media effects, Bemerkungen [Referenz]
Feuerungsanlagen (Kap. 3.6.2.1)		
Brennstoffmanagement: Mischfeuerungsbe- trieb bei Einsatz von flüssigen und gasförmigen Brennstoffen <i>Prozessintegriert</i>	Gas 5 mg/m ³ Flüssig 50 mg/m ³	[/L32/]
Umstellung auf flüssige Brennstoffe mit nied- rigem Ascheanteil <i>Prozessintegriert</i>	20 -50 mg/m ³	[/L52/]
Katalytische Spaltanlagen (Kap 3.6.2.3)		
Entstaubung der Regeneratorabgase mittels Zyklonabscheider und Elektrofilter, <i>end-of-pipe</i>	20 - 50 mg/m ³	Verminderung der Staub-Emissionen im Regeneratorabgas um mehr als 99,8 %, höherer Verbrauch an elek- trischer Energie, [Raff. 7, 8]
Koksherstellung und Kalzinierung (Kap 3.6.2.2)		
Entstaubung der Kalzinierabgase mittels Elek- trofilter <i>end-of-pipe</i>	30 mg/m ³	Verminderung der Staub-Emissionen im Kalzinierabgas [Raff. 9]

4.2.4 Kohlenwasserstoffe

Die Hauptverursacher der Emissionen von Kohlenwasserstoffen sind:

- Lagertanks
- Ein/Umlagerung, Verladung
- Diffuse Emissionen aus Dichtelementen
- Fackel

Tabelle 21 BVT-Kandidaten zur Emissionsminderung von Kohlenwasserstoffen

Technik, Maßnahme, (Bezug Kap. 3)	einhaltbare Werte	Umweltschutzleistung, cross-media effects, Bemerkungen [Referenz]
Lagerung (Kap. 3.6.2.6)		
Schwimmdachtanks mit doppelten (primären und sekundären) Randabdichtungen <i>Prozessintegriert</i>		Verminderung der Kohlenwasserstoff-Emissionen um bis zu 95 % gegenüber Festdachtank, Produkte mit Dampfdruck > 13 hPa/20°C [L32/]
Einbau von Schwimmdecken in Festdachtanks <i>Prozessintegriert</i>		Verminderung der Kohlenwasserstoff-Emissionen um bis zu 95 % gegenüber Festdachtank, Produkte mit Dampfdruck > 13 hPa/20°C, [L32/] Technik wird nur in speziellen Fällen eingesetzt, meist aus Produktqualitätsgründen
Festdachtanks mit Anschluss an ein Gas-sammelleitungssystem <i>end-of-pipe</i>		Abgase werden entweder zurückgeführt oder einer Abgasreinigungseinrichtung zugeführt (vgl. Kap. 3.6.2.5), Produkte mit Dampfdruck > 13 hPa/20°C, [L32/]
Festdachtanks mit Zwangsbeatmung und Zuführung der Abgase zu einer Nachverbrennung <i>end-of-pipe</i>	10 mg/m ³ Kohlenwasserstoffe (gesamt) 1 mg/m ³ Benzol	Verminderung der Kohlenwasserstoff-Emissionen um ca. 99,99 % gegenüber Festdachtank, Produkte mit hohem Gefährdungspotential, z.B. Benzol [Raff. 9]
Festdachtanks mit Farbanstrichen, die die Strahlungswärme zu mindestens 70 % reflektieren <i>Prozessintegriert</i>		Verminderung der Emissionen durch Atmung Lösemittlemissionen beim Aufbringen der Farbe [L32/]
Festdachtanks mit Überdruck/Unterdruckventilen <i>Prozessintegriert</i>		Verminderung der Emissionen durch Atmung, [L32/]
Zuführung der Abgase aus Bitumentanks zu einer Verbrennungseinrichtung <i>end-of-pipe</i>	20 mg/m ³ Kohlenwasserstoffe	beseitigt geruchsintensive Abgase, ohne zusätzliche Maßnahmen wie Begleitheizung Gefahr des "Zuwachsens" von Leitungen [L32/]
Ein/Umlagerung, Verladung (Kap. 3.6.2.5)		
Gaspindelverfahren in Verbindung mit Unterspiegelbefüllung <i>Prozessintegriert</i>		Verminderung der Kohlenwasserstoff-Emissionen um ca. 80 % gegenüber freier Entlüftung Produkte mit Dampfdruck > 13 hPa/20°C [L32/]
Zuführung der Abgase zu einer Rückgewinnungs- und/oder Verbrennungsanlage <i>end-of-pipe</i>	150 mg/m ³ Kohlenwasserstoffe (ohne Methan) 1 mg/m ³ Benzol	Verminderung der Kohlenwasserstoff-Emissionen um ca. 99,98 % gegenüber freier Entlüftung, Produkte mit Dampfdruck > 13 hPa/20°C [L32/]

Anwendung emissionsarmer Verfahren bei der Reinigung von Tanks <i>Prozessintegriert/end-of-pipe</i>		Verminderung der Kohlenwasserstoff-Emissionen bei der Reinigung von Tanks [L48/]
Diffuse Emissionen aus Dichtelementen (Kap. 3.6.1)		
Pumpen, z.B. mit Mehrfach-Gleitringdichtungen mit Vorlage- oder Sperrmedien oder Spaltrohrumpen, <i>Prozessintegriert</i>		technisch dicht, Produkte mit hohem Gefährdungspotential, z.B. Benzol [L32/]
Verdichter mit Mehrfach-Dichtsystemen, <i>Prozessintegriert</i>		technisch dicht, Gase mit hohem Gefährdungspotential, z.B. Ethylen, [L32/]
Absperr- und Regelorgane mit hochwertig abgedichteter metallischer Faltenbälge mit nachgeschalteter Sicherheitsstopfbuchse oder gleichwertig, <i>Prozessintegriert</i>	10^{-4} hPa l/(s m) bei $T < 250$ °C bzw. 10^{-2} hPa l/(s m) bei $T \geq 250$ °C	technisch dicht, Produkte mit hohem Gefährdungspotential, z.B. Benzol [L32/]
Flanschverbindungen mit Metall- und Schweißdichtungen (bei glatten Dichtleisten) oder gleichwertig durch konstruktive Ausführung (z.B. Nut- und Feder), <i>Prozessintegriert</i>	10^{-4} hPa l/(s m)	technisch dicht, Produkte mit hohem Gefährdungspotential, z.B. Benzol [L32/]
Fackelbetrieb (Kap. 3.6.2.8)		
Betrieb einer Fackelgasrückgewinnung, <i>Prozessintegriert</i>		Gase aus Druckentlastungsarmaturen werden durch Rekompensation dem Raffinerieheizgassystem zugeführt, Ansprechen der Fackel im allgemeinen nur noch bei größeren Betriebsstörungen (z.B. im Stör- und Brandfall) [L32/]
Optimierung des Fackelausbrandes durch eine geregelte Dampfzufuhr, <i>Prozessintegriert</i>		Mindestumsetzungsgrad von 99 %, bezogen auf Gesamt-C, wird eingehalten, durch entsprechende Konstruktion des Fackelkopfes Verminderung der Geräuschemissionen, [L32/]

4.3 Gewässerschutz

4.3.1 Emissionen in die Gewässer

Die wichtigsten belasteten Abwasserströme einer Raffinerie entstehen in folgenden Prozessen:

- Atmosphärische Destillation (Entsalzung) und Vakuumdestillation
- Katalytische Spaltung
- Thermische Spaltung Crackung
- Hydrierende Spaltung
- Entschwefelungsanlagen
- Alkylierung
- Mercaptanumwandlung (Meroxanlagen)
- Tankreinigung und Tankentwässerung

Alle Abwasserströme aus den genannten Prozessen, einige nach gezielter Vorbehandlung durch z.B. Schwerkraftabscheidung oder Strippen, werden der zentralen Abwasserbehandlung (physikalische, chemische, biologische Verfahrensstufen) zugeleitet.

Stoffe, die in der zentralen Abwasserbehandlungsanlage nicht oder unzureichend behandelt werden können, sind zu vermeiden bzw. im Teilstrom vorzubehandeln. Dies gilt z.B. für halogenorganische Extraktionsmittel, die in der Entparaffinierung eingesetzt werden. Diese Extraktionsmittel sind entweder durch biologisch abbaubare Mittel zu ersetzen oder z.B. durch Strippen im Teilstrom zu entfernen. Auch bei Stoffen, die durch eine zentrale biologische Behandlung gezielt abgebaut werden können, kann es sinnvoll sein, eine dezentrale Vorbehandlung durchzuführen.

Hierzu folgendes Beispiel:

In Abhängigkeit von den Ammoniumbelastungen in Abwasserströmen und im gesamten Prozessabwasser ist zwischen der Vorbehandlung durch NH_3 -Strippung und der Nitrifikation/Denitrifikation in der zentralen Abwasserbehandlungsanlage das Verfahrensoptimum hinsichtlich der Stickstoffverminderung zu suchen. Neben der Minimierung des Stickstoffeintrags in die Gewässer, ist hierbei die möglichst geringe Aufsalzung des Abwassers und die Minimierung des Energieeinsatzes in Verbindung mit einer wirtschaftlichen Verfahrenskombination anzustreben.

Grundlegende Maßnahmen zur Minimierung der Emissionen und des Wasserverbrauchs haben das Ziel, die optimale Kombination aus Vermeidungs-, Vorbehandlungs- und Endbehandlungsmaßnahmen zur Minimierung des Wasserverbrauchs und der Emissionen gemäß dem Stand der Technik zu ermitteln. Dazu gehören:

- Erstellen einer Wasserbilanz (erforderliche Einsatzmengen und -qualitäten, Abwasseranfall)
- Getrennte Erfassung von unverschmutztem Niederschlagswasser, ölhaltigem Niederschlagswasser, wenig verschmutzten, salzarmen Prozessabwässern und Kondensaten sowie von stark organisch verschmutzten Prozessabwässern
- Ermittlung der Beschaffenheit wichtiger Abwasser-Teilströme (Atmosphärische und Vakuumdestillation, Crackanlagen, Entschwefelungsanlagen, Fackelsystem, Entsalzer, Alkylierung, Tankreinigung und -entwässerung)
- Ermittlung des Abwasservermeidungs- und -wiederverwendungspotenziales und der dafür gegebenenfalls erforderlichen Behandlungsmaßnahmen

Prozessintegrierte Maßnahmen und Behandlungsmaßnahmen zur Minimierung der Emissionen und des Wasserverbrauchs enthält folgende Tabelle 22.

Tabelle 22 BVT Kandidaten zur Emissionsminderung und zur Senkung des Wasserverbrauchs

Technik, Maßnahme, (s. Kap. 3.6.3)	Umweltschutzleistung, cross-media effects, ggfs. einhaltbare Werte, Bemerkungen
Prozessintegrierte Maßnahmen	
Entschwefelung mit Wasserstoff anstatt Süßung	Wassereinsparung, Entlastung der zentralen Abwasserbehandlung
Regenerative Entschwefelung (Gaswäsche, Merox-Prozess)	Wassereinsparung, Entlastung der zentralen Abwasserbehandlung
Wiederverwendung oder Weiterverwendung von Abwasser (Rohölentsalzung, Spül- und Reinigungswasser, Feuerlöschwasser, Kühlwasser, Dampfkondensate)	Wassereinsparung, Entlastung der zentralen Abwasserbehandlung
Ölabscheidung an den Prozessanlagen	Entlastung der zentralen Abwasserbehandlung, Wiederverwendung des Öls
Vermehrter Einsatz von Luftkühlern (bei Neuanlagen und geeigneten Einsatzstellen)	Wassereinsparung
Geschlossene Kühlwasserkreisläufe (Kühltürme)	Wassereinsparung, Kühlwasserkonditionierung erforderlich
Geschlossene Dampfkreisläufe (Kondensatrückgewinnung)	Wassereinsparung, ggfs. Abschlammwasserbehandlung erforderlich
Abwasserbehandlung	
Behandlung von Teilströmen durch Abscheidung von Kohlenwasserstoffen durch Schwerkrafttrennung, Flotation und/oder Strippung Schwerkrafttrennung, kommt für alle ölhaltigen Abwasserströme in Frage Strippung der Abwasserströme aus: Rohöldestillationen, Spaltanlagen, Hydrieranlagen	Entlastung der zentralen Abwasserbehandlung bezüglich: Kohlenwasserstoffe Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe (Aromaten), Sulfid, Sulfat, Ammonium, Phenole, Cyanid Sulfid
Behandlung sulfidhaltiger Abwässer durch Druckoxidation Strippen von halogenorganischen Extraktionsmitteln, die in der Entparaffinierung eingesetzt werden	AOX, < 0,5 mg/l sicher einhaltbar
Vergleichmäßigung und Behandlung des nicht verwertbaren Niederschlagswassers (Ölabscheidung, gegebenenfalls weitergehende Behandlung)	Entlastung der zentralen Abwasserbehandlung, Minimierung der Schadstofffracht
Speichertanks	Vergleichmäßigung des Rohabwassers (quantitativ und qualitativ)
Mehrstufige zentrale Abwasserbehandlung mit physikalischen, chemischen, biologischen Verfahrensstufen	1 Abscheidung ungelöster Kohlenwasserstoffe mittels Schwerkraft (API, PPI, Abskimming im Speichertank) 2 Abtrennung von dispergierten Kohlenwasserstoffen und von Sulfiden durch Flockung/ Fällung und Flotation, 3 Eliminierung gelöster Inhaltsstoffe durch biologische Behandlung, Abbau von Kohlenstoff-Verbindungen und gegebenenfalls Stickstoffverbindungen durch Belebungsverfahren, Entfernung von CSB bis 30 - 80 mg/l

Nitrifikations- und Denitrifikationsstufe	Entfernung von Nges. bis 10-40 mg/l
Biologische Sulfidoxidation durch autotrophe Denitrifikation	Bis zu 130 mg/l Sulfid im Zulauf werden biologisch oxidiert, Energieeinsparung, Abfallvermeidung (auf eine Eisensulfid-Fällung kann verzichtet werden)
Weitergehende Elimination durch nachgeschaltete Filtration, Festkörperbiologie oder Adsorption des behandelten Abwassers	Frachtverminderung (Suspensarückhalt), Wassereinsparung, weitere Verwendung ist möglich

Spezielle Maßnahmen zur Minderung der Emissionen in Gewässer

Im folgenden Abschnitt werden im Detail 3 Maßnahmen zur Minderung der Emissionen in Gewässer vorgestellt, die in einzelnen deutschen Raffinerien realisiert sind.

Maßnahme A (Raffinerie 10)

Als BVT sind insbesondere solche Maßnahmen hervorzuheben, mit denen medienübergreifend Emissionen wirksam vermindert werden.

Um Stickstoffemissionen in die Gewässer zu vermindern, empfiehlt es sich, Ammoniak durch weitgehende Strippung aus Abwasserteilströmen zu entfernen. Das so gewonnene Ammoniakwasser kann als DeNO_x-Agens zur Minderung der NO_x-Emissionen in die Luft eingesetzt werden.

Abwasserteilströme, die Sulfidkonzentrationen von 1050 – 3300 mg/l und Ammoniumkonzentrationen von 730 - 1370 mg/l aufweisen, werden in einem ersten Schritt einer Dampfstrippkolonne, dem H₂S-Stripper, zugeführt. Der ausgestrippte Schwefelwasserstoff wird in der Claus-Anlage zu Schwefel umgewandelt. In einer nachgeschalteten Dampfstrippkolonne (NH₃-Stripper) wird Ammoniak unter alkalischen Bedingungen ausgetrieben und zu einer 15 %igen Lösung aufkonzentriert. Das produzierte Ammoniakwasser wird nachfolgend in den Abgasstrom der katalytischen Krackanlage als DeNO_x-Agens eingedüst.

Am Ablauf des NH₃-Strippers liegen im Abwasser Sulfid-Konzentrationen zwischen 2 und 7 mg/l und Ammoniumkonzentrationen zwischen 3 und 9 mg/l vor, was einer Entfernung von Ammonium-Stickstoff und Schwefelwasserstoff aus dem Rohabwasser von ca. 99 % entspricht. Die vorbehandelten Abwässer werden in einer zentralen biologischen Abwasserbehandlungsanlage nachbehandelt.

Die Eindüsung des Ammoniakwassers senkt die Emissionen an Stickoxiden im Rauchgas der Cat-Cracker-Anlage um 55 % ab.

Ein weiterer Vorteil der beschriebenen Anlage ist, dass keine zu entsorgende Abfälle anfallen. Aufwendige Investitionen zur Denitrifizierung in der zentralen Abwasserbehandlungsanlage können vermieden werden. Durch die vorgeschaltete Teilstrombehandlung der Sauerwässer wird eine deutliche O₂-Bedarfsminderung in der Biologie erzielt. Damit verbunden sind auch ca. 10 % weniger zu entsorgender Überschussschlamm.

Die vorgestellte Anlage wird seit 1997 erfolgreich betrieben. Die Investitionskosten für die Erweiterung der vorhandenen Sauerwasserstrippung um den NH₃-Stripper betrugen rund 3,3 Mio. Euro. Als jährliche Betriebskosten (Dampf, Energie, Kühlwasser, Schwefelsäure, Natronlauge, Heizgas) für die Gesamtanlage fallen ca. 425.000.- Euro an. Gegenüber den jährlichen Betriebskosten beim alleinigen Betrieb des H₂S-Strippers (350.000.- Euro) erhöhen sich

die jährlichen Betriebskosten aufgrund der Erweiterung um den NH₃-Stripper um ca. 75.000.-Euro.

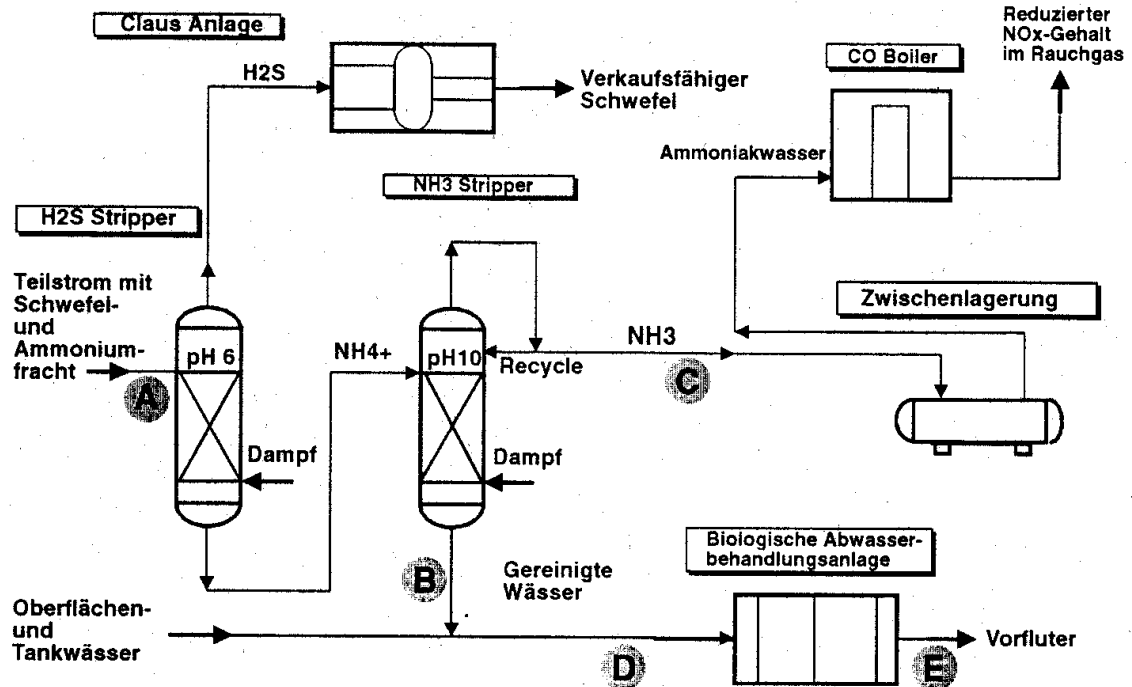


Abbildung 2 Vereinfachtes Fließschema des kombinierten Verfahrens der Abwasserbehandlung

Quelle: C.Stein, J. Elster, I.Heine, J.Sachse, H. Peper „Entfernung von Ammonium-Stickstoff und Schwefelwasserstoff aus Raffinerieabwässern“ Erdöl Erdgas Kohle 114, Heft 10 (Oktober 1998)“

Maßnahme B (Raffinerie 11)

Bei einer zentralen biologischen Abwasserbehandlungsanlage wurde folgendes Verfahrenskonzept verwirklicht, das BVT entspricht:

Die Abwässer werden je nach Verschmutzungsgrad in getrennten Systemen aufgefangen und biologisch gereinigt. Die schwach belasteten Abwässer wie z.B. behandlungsbedürftiges Niederschlagswasser aus dem Anlagenbereich, werden vor der letzten biologischen Behandlungsstufe (Festbett-Reaktor) eingespeist und nachfolgend behandelt (siehe Abb. 3 Mischabwasser).

Die stark belasteten Prozessabwässer werden in der mehrstufigen biologischen Abwasserbehandlungsanlage behandelt. In der ersten Belebungsstufe finden nebeneinander die Prozesse der heterotrophen Denitrifikation und der autotrophen Sulfidoxidation statt. Der gewählte Prozessablauf, in der Reihenfolge Denitrifikation/Nitrifikation, erlaubt den Einsatz von Sulfid als Reduktionsmittel und damit als zusätzlicher Energiequelle neben CSB in der anoxischen Denitrifikationsstufe. Eine Sulfidfällung mit Eisensalzen kann damit entfallen. Die folgende Belebungsstufe dient dem heterotrophen, aeroben CSB-Abbau sowie den Nitrifikationsreaktionen. Dieser Belebungsstufe ist eine zusätzliche Denitrifikation vorgeschaltet. Der Nachklärung ist eine Kombination aus Festbett-Reaktor zur Restnitrifizierung und Zweistoff-Filter zur Suspensa-Abscheidung nachgeschaltet.

Mit der beschriebenen biologischen Abwasserbehandlungsanlage werden Zulaufkonzentrationen für den Parameter CSB von ca. 1300 mg/l, für $\text{NH}_4\text{-N}$ von ca. 550 mg/l und für Sulfid bis ca. 130 mg/l behandelt. Daraus resultiert ein CSB-Abbau von ca. 94 % und ein Stickstoff-Abbau von über 90 %. Sulfid ist im Reinwasserablauf nicht mehr nachweisbar.

Besonderer Wert wurde bei der Anlage auf Prozessstabilität gelegt. Sie wurde weitgehend redundant ausgeführt und besitzt eine Belebtschlammreserve in einem separaten Schlammstabilisierungsbecken.

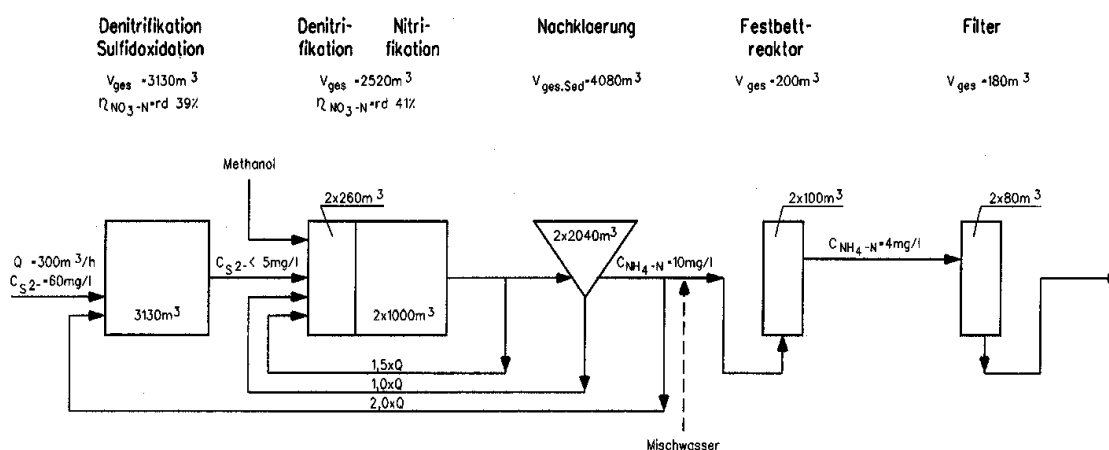


Abbildung 3 Grundfließbild der biologischen Reinigungsstufe

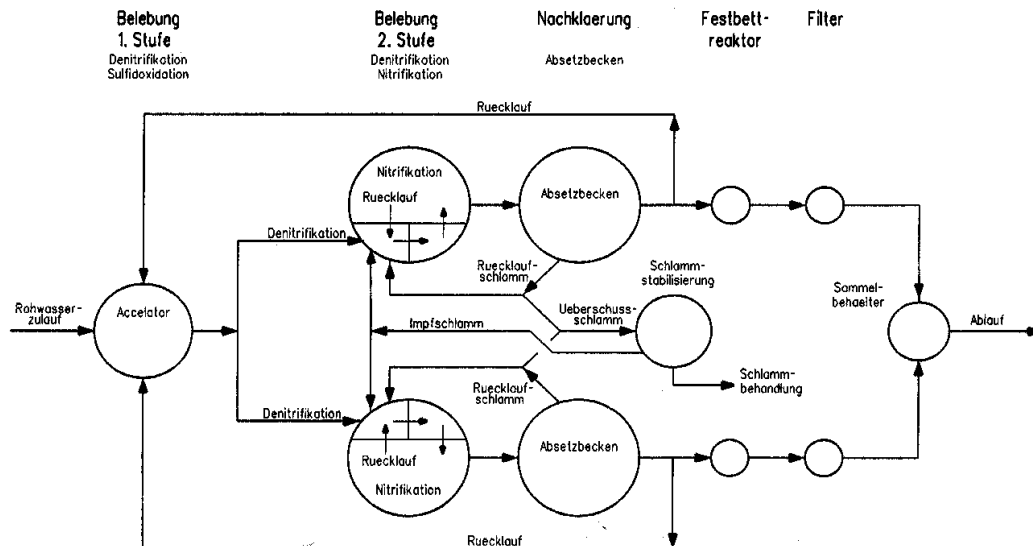


Abbildung 4 Gesamtconcept der biologischen Reinigungsstufen

Quelle: H.A. Joel, Th. Jenke „Entwicklung und Bau einer neuartigen biologischen Reinigungsstufe“ Erdöl Erdgas Kohle 110, Heft 4 (April 1994)“

Maßnahme C (Schmieröl Raffinerie 6)

In der Entparaffinierung werden halogenorganische Lösungsmittel wie Dichlormethan und Dichlorethan eingesetzt, die durch Strippverfahren wiedergewonnen werden. Durch die Opti-

mierung des Strippverfahrens und eine quasikontinuierliche Überwachungsautomatik wird die Einhaltung eines Ablaufwertes von $< 0,5 \text{ mg/l AOX}$ sichergestellt. Bei nicht spezifikationsgerechtem Ablauf erfolgt eine automatische Rückführung des Abwassers vor die Stripper.

4.3.2 Vermeidung von Emissionen in Boden und Grundwasser

Anlagen, von denen wassergefährdende Stoffe in den Untergrund und das Grundwasser gelangen können sind

- Anlagen zum Herstellen, Behandeln und Verwenden wassergefährdender Stoffe (Prozessanlagen)
- Anlagen zum Lagern, Abfüllen und Umschlagen wassergefährdender Stoffe
- Rohrleitungsanlagen zum Befördern wassergefährdender Stoffe.

In baulich technischer Hinsicht müssen diese Anlagen dauerhaft dicht und standsicher sein, Verwendete Werkstoffe und Bauarten müssen gegen die zu erwartenden thermischen, mechanischen und chemischen Einflüsse hinreichend widerstandsfähig sein. Undichtheiten der Anlagen müssen schnell und zuverlässig erkannt werden können. Im Fall, dass wassergefährdende Stoffe ausgetreten sind, müssen sie schnell und zuverlässig erkannt, zurückgehalten und verwertet oder ordnungsgemäß entsorgt werden.

Tabelle 23 BVT Kandidaten zur Vermeidung von Verunreinigungen des Bodens und des Grundwassers durch wassergefährdende Stoffe

Technik, Maßnahme, (s. Kap. 3.5)	Umweltschutzleistung, Bemerkungen
Dichte und beständige Umschließung der wassergefährdenden Stoffe	primäre Sicherheit gegen das Austreten
Herstellen dichter Aufstellflächen	Qualität und Nachweise entsprechend dem Gefährdungspotenzial der Anlage
Schaffung von dichten Rückhalteeinrichtungen für flüssige wassergefährdender Stoffe	Sekundäre Sicherheit für schadlose Rückhaltung im Fall einer Leckage
Einrichtung infrastruktureller Maßnahmen, Durchführung von Kontrollen	Maßnahmen zur raschen Erkennung von Undichtheiten von Anlagen und Anlagenteilen

4.4 Abfälle

Die von der Art und Menge wichtigsten Abfälle aus Raffinerien sind:

- ölhaltige oder ölverschmutzte Abfälle
- Schlämme aus der Abwasserreinigung
- gebrauchte Katalysatoren

Tabelle 24 BVT Kandidaten zur Abfallvermeidung und Abfallverwertung

Technik, Maßnahme, (s. Kap. 3.3.3)	Umweltschutzleistung, cross-media effects, Bemerkungen
Trennung verschiedener Abfallarten	ermöglicht gezielte Verwertung oder Entsorgung
Möglichkeiten zur energetischen Verwertung nutzen	Verwertungsmaßnahme
Entwässerung oder Verbrennung von Schlämmen aus der Abwasserreinigung	Reduzierung/Verwertung
Möglichkeiten zur Verwertungsmöglichkeiten in der Baustoff- und Zementindustrie nutzen	Verwertung
Minimierung der Abfälle bei der Tankreinigung durch organisatorische Maßnahmen und abfallarme Reinigungsverfahren	Abfallreduzierung
Recycling von Katalysatoren, intern/extern	Abfallreduzierung, Metallrückgewinnung
Slop-Systeme mit Rückführung	Reduzierung von kohlenwasserstoffhaltigen Abfällen
Rückführung von ölhaltigen Schlämmen in die Produktion z.B. in den Coker oder die Entsalzung	Interne Abfallvermeidung

4.5 Abwärmenutzung

Die Nutzung von Abwärme ist ein wesentlicher Faktor für einen effizienten Energieeinsatz. Als Wärmequellen kommen vorrangig die Feuerungsanlagen, die katalytische Spaltung und die Petrolkoksherstellung sowie exotherme Prozesse (Clausprozess) in Betracht.

Die verbleibenden Abwärmeemissionen werden im wesentlichen entweder direkt in die Atmosphäre oder indirekt über das Kühlwasser an die Umwelt abgegeben.

Tabelle 25 BVT Kandidaten zur Abwärmenutzung

Technik, Maßnahme, (s. Kap. 3.3.5.1)	Umweltschutzleistung, cross-media effects, Bemerkungen
Erzeugung von Dampf, Heißwasser, Speisung von Wärmeträgersystemen, in Einzelfällen kombiniert mit der Erzeugung von elektrischer Energie	Energienutzung zum Vorwärmen von Einsatzstoffen, Antrieb von Kompressoren oder Pumpen; Emissionsminderung neben wirtschaftlichen Aspekten, Einsparung von Primärenergieträgern
Optimale Auslegung von Wärmetauscheranlagen, Betrieb mit Mess- und Regeleinrichtungen	bei bestehenden Anlagen z.T. sehr kostenaufwendig, ggfs. aus Platzgründen
Wärmeisolierung von Anlagenteilen und Rohrleitungen	Reduzierung der Abwärme

4.6 Organisatorische Maßnahmen

Im Zusammenhang mit BVT dürfen organisatorische Maßnahmen nicht unberücksichtigt bleiben. Geeignete Instrumente für die Unterstützung des Umwelt- oder integrierten Managements sind z.B. die einschlägigen Systeme gemäß EMAS Verordnung /E11/ und die Normen der Reihe ISO 14000 /L47/. Nach heutigem Stand sind in deutschen Raffinerien Umweltmanagementsysteme bereits eingeführt oder geplant.

Durch sorgfältige Analyse von Input/Output Daten und regelmäßig durchgeführte Umwelt-Audits können insbesondere folgende Ziele erreicht werden:

- Einrichtung von Kontrollinstrumenten
- Regelung von Verantwortlichkeiten
- Optimierung des Energiemanagements
- Optimierung des Abfallmanagements
- Optimierung des Sicherheitsmanagements
- Optimierung des Schwefelmanagements
- Identifizierung von Mängeln und Schwachstellen
- Erhöhung der Anlagensicherheit
- Beteiligung externer Stellen und der Öffentlichkeit
- Verbesserungen im Arbeitsschutz

5 Beste verfügbare Techniken

5.1 Vorwort

Die in Kapitel 4 vorgestellten Techniken werden für BVT in Betracht gezogen. Die Ausführungen in Kapitel 4 sollen im folgenden Kapitel 5 nicht wiederholt werden; sie werden zusammengefasst und erläutert. Ferner werden, sofern erforderlich, die Randbedingungen ausführlicher beschrieben, unter denen die BVT Kandidaten eingesetzt werden oder eingesetzt werden können.

Bei der Beurteilung sind die wirtschaftlichen Aspekte zu beachten. Daten zu den Kosten einzelner Maßnahmen liegen nur teilweise vor. Sie sind wenig aussagekräftig, da sie je nach Standort erheblich variieren und die Berechnungsgrundlagen unterschiedlich sind. Dies gilt für die Investitionskosten als auch für die Betriebskosten. Daher werden Kosten, wenn überhaupt, pauschal angegeben.

5.2 BVT zur Luftreinhaltung

5.2.1 SO₂-Emissionen

Die BVT Kandidaten mit hoher Umweltschutzleistung zur Minderung der SO₂-Emissionen in die Luft sind im wesentlichen die Primärmaßnahmen und ein geeignetes Schwefelmanagement: Schwefelarme oder entschwefelte Einsatzstoffe in der katalytischen Spaltung und bei der Koksherstellung, schwefelarme Brennstoffe in den Feuerungsanlagen.

Die Grenzwerte für SO₂ werden in deutschen Raffinerien zum Teil durch Mischen von hoch- und niederschweffligen Brennstoffen bzw. Einsatzprodukten erreicht. Bei einer "Glockenge-nehmigung" wird ähnlich verfahren: Durch Einsätze mit unterschiedlichem Schwefelgehalt in verschiedenen Anlagen wird der Grenzwert der Glocke im Jahresmittel eingehalten.

Bei Feuerungsanlagen sind gasförmige Brennstoffe gegenüber flüssigen Brennstoffen im Rahmen des Schwefelmanagement zu bevorzugen, das Raffineriegas wird durch regenerative Gaswäschen entschwefelt. Der zusätzliche Einsatz von Erdgas kommt als BVT in Betracht, sofern am Standort Erdgas unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Aspekte verfügbar ist.

Sekundärmaßnahmen zur Reduzierung von Schwefeloxiden in den Abgasen kommen beim katalytischen Spalten in Betracht, wenn schwefelarme Einsatzstoffe nicht in ausreichender Menge zur Verfügung stehen. In diesem Fall können durch basische Zusätze zum Katalysator (DeSOx) die Emissionen vermindert werden. Die Maßnahme ist kostenintensiv bei einem relativ geringen Emissionsminderungsgrad von - nach vorsichtiger Schätzung - ca. 30%. Der Einsatz von DeSOx-Katalysatoren kommt daher als BVT nur als Ausnahme in Betracht. Dem Einsatz von Rauchgasreinigungsanlagen für Prozessfeuerungen stehen einerseits die hohen Kosten, andererseits die meist dezentrale räumliche Anordnung der Feuerungsanlagen entgegen.

Bei der Kalzinierung kann als Sekundärmaßnahme eine Rauchgaswäsche dienen, die SO₂ zu > 90 % reduziert. Diese kostenintensive Technik kommt in Betracht, wenn schwefelreicher Grünkoks eingesetzt wird.

Bei der Schwefelrückgewinnung werden in deutschen Raffinerien durch den Einsatz der BVT Kandidaten - 2-stufige Clausanlage mit nachgeschalteter Stufe - Schwefelemissionsgrade von

< 0,5 % erreicht. In Schmierölraffinerien werden H₂S-haltige Gase aus Entschwefelungsanlagen oder der Vakuumdestillation normalerweise nicht weiter behandelt, sofern weniger als 2 t/d H₂S bei einer Konzentration von < 0,4 % anfallen. Die Abgase werden im Sinne von BVT einer Nachverbrennung zugeführt, hierbei sind H₂S-Konzentration im Abgas von < 10 mg/m³ einzuhalten.

Da die Absatzmöglichkeiten für schwere Heizöle gering sind und die Qualitätsanforderungen an Kraftstoffe zunehmen, ist es in steigendem Maße erforderlich, schwere Fraktionen in den Raffinerien zu veredeln. Hydrocracker liefern hohe Ausbeuten, reduzieren effektiv das Schwefelinventar in den Produkten und verursachen weniger Emissionen als das katalytische Spalten. Die Maßnahme ist mit hohen Investitionen verbunden. Der verfügbare Wasserstoff in den Raffinerien reicht ggfs. nicht aus, um den Bedarf eines Hydrocrackers zu decken. In diesem Fall sind zusätzliche Investitionen erforderlich, um Wasserstoff in einer separaten Anlage zu erzeugen.

5.2.2 NO_x-Emissionen

Die effektivsten BVT-Kandidaten zur Reduzierung von Stickstoffoxiden aus Feuerungsanlagen sind wie beim SO₂ Primärmaßnahmen: Einsatz moderner Brennertechnologie mit optimierter Betriebsweise. Bei Neuanlagen sind die Mehrkosten für low-NO_x Brenner gegenüber herkömmlicher Technik relativ gering. Bei der Nachrüstung bestehender Anlagen ist es in manchen Fällen aufgrund der Ofengeometrie nicht möglich, das Brenner-Ofen-Design zu optimieren und daher die für Neuanlagen erreichbaren Konzentrationen von < 100 mg/m³ bei Gasfeuerung einzuhalten.

Die NO_x-Konzentration im Abgas des Regenerators der katalytischen Spaltung kann ebenfalls durch Primärmaßnahmen, Stufenverbrennung und Optimierung der Reaktionsbedingungen, effektiv bis < 250 mg/m³ reduziert werden.

Sofern die Einsatzstoffe der Feuerungsanlagen und der katalytischen Spaltung hydrierend entschwefelt wurden, ist der Gehalt des gebundenen Stickstoffs ggfs. ebenfalls reduziert, da organische Stickstoffverbindungen beim Hydrieren zu Ammoniak reagieren. Ein geringerer Stickstoffgehalt führt zu einer begrenzten Verringerung der NO_x-Emissionen.

Beim katalytischen Spalten kommen unter Umständen als Sekundärmaßnahmen SCR und SNCR in Frage. Beide Maßnahmen sind aufwendig. Mit SCR kann die NO_x Konzentration um ca. 60 % reduziert werden. Die Techniken kommen in Betracht, wenn durch Primärmaßnahmen keine effektive Reduzierung der NO_x Konzentration erreicht werden kann. Für Prozessfeuerungen werden diese Techniken nicht eingesetzt, da unverhältnismäßig.

5.2.3 Staub-Emissionen

In Feuerungsanlagen ist der effektivste BVT Kandidat zur Reduzierung von Staubemissionen der Einsatz aschearmer Brennstoffe, der Staubkonzentrationen von 5 bis 50 mg/m³ ermöglicht.

Abgase aus dem Regenerator der katalytischen Spaltung und der Kalzinierung werden durch Sekundärmaßnahmen entstaubt, um Konzentrationen von < 50 mg/m³ einzuhalten.

Zur Staubreduzierung stehen im Sinne von BVT die mechanische, filternde, und elektrostatische Abscheidung sowie Wäscher zur Verfügung. Für die katalytische Spaltung ermöglicht eine zweistufige Anlage mit Zyklonabscheider und Elektrofilter die sichere Einhaltung des Grenzwerts von 50 mg/m³.

5.2.4 Kohlenwasserstoff-Emissionen

Die BVT-Kandidaten reduzieren Kohlenwasserstoff-Emissionen im wesentlichen bei den Tätigkeiten im Tanklager und anlagenübergreifend Emissionen aus Dichtelementen. Welche Maßnahme oder Kombination von Maßnahmen gemäß BVT anzuwenden ist, wird vom Gefährdungspotenzial der Produkte bestimmt, d.h. vom Dampfdruck, der den Emissionsmassenstrom bestimmt und von den toxikologischen Eigenschaften sowie der Abbaubarkeit und Akkumulierbarkeit.

Besonders wirksame Maßnahmen sind gemäß BVT für Produkte mit einem Dampfdruck von $> 13 \text{ hPa}$ bei 20°C , für krebserzeugende Produkte (R45, R49 gemäß Richtlinie 67/548 EWG /E6/) und Produkte mit hoher akuter Toxizität (z.B. R23, R26) sowie schwer abbaubare und akkumulierbare Produkte erforderlich.

Kohlenwasserstoff-Emissionen aus Umfüll- und Lagervorgängen werden gemäß BVT einer Dämpferückgewinnungsanlage (VRU) und/oder einer Abgasreinigungseinrichtung zugeführt. Hierdurch werden die Kohlenwasserstoff-Emissionen um ca. 99,98 % gegenüber Verdrängung in die Atmosphäre vermindert ($< 150 \text{ mg/m}^3$ Kohlenwasserstoffe; $< 1 \text{ mg/m}^3$ Benzol).

Die BVT zur Reduzierung von Kohlenwasserstoff-Emissionen (und auch SO_2 Emissionen) aus dem Fackelbetrieb beruhen auf der Minimierung der Betriebszeit. Eine Fackelgasrückgewinnungsanlage kann den Betrieb bis zur Größenordnung 24 h/a reduzieren.

5.3 BVT zur Gewässerreinhaltung

Die BVT zur Gewässerreinhaltung umfassen die in 4.3.1 aufgeführten Maßnahmen. Sie ermöglichen es, eine auf die Gegebenheiten des Einzelfalls zugeschnittene optimale Kombination aus Vermeidungs-, Vorbehandlungs- und Endbehandlungsmaßnahmen zur Minimierung des Wasserverbrauches und der Emissionen in das Gewässer zu etablieren. Die damit an jedem Standort sicher erreichbare Emissionsminderung, in Deutschland als „Stand der Technik“ bezeichnet, ist durch die wasserrechtlichen Anforderungen des Anhangs 45 zur AbwasserV definiert (s. 1.5.2).

Die nach BVT geringen spezifischen Abwassermengen von $0,5 \text{ m}^3/\text{t}$ Einsatzprodukt ($1,3 \text{ m}^3/\text{t}$ bei Schmierölraffinerien) haben den Zweck, durch hoch konzentrierte Schadstoffströme eine effektive Minderung der Schadstofffrachten bei der Behandlung des Abwassers zu erzielen. Gleichzeitig dienen sie der Wassereinsparung.

Bei den BVT Kandidaten zur Abwasserbehandlung ist ein wesentlicher Aspekt die Teilstrombehandlung, die eng in Verbindung mit der zentralen Abwasserbehandlung betrachtet werden muss. Je höher die Reinigungsleistung der Teilstrombehandlung ist, desto höher ist die Gesamtreinigungsleistung. Sauerwasserstripper, die BVT entsprechen, entfernen Ammonium-Stickstoff und Schwefelwasserstoff zu mehr als 97%.

In zentralen Kläranlagen, die BVT entsprechen, wird bei entsprechender Belastung CSB zu mindestens 80% entfernt, im zeitlichen Mittel zu über 90%. Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole und spezielle organische Verbindungen (Furfurol) können zum Teil noch effektiver ($>95\text{-}>99\%$) eliminiert werden. Der Eliminierungsgrad von anorganischem Stickstoff ist unterschiedlich ausgelegt, je nachdem, welcher Anteil bereits durch die Vorbehandlung (Strippung) entfernt wurde. Durch Nitrifikations-/Denitrifikationsstufen, ggfs. in Verbindung mit einer autotrophen Sulfidoxidation in der biologischen Abwasserreinigung kann eine Konzentration von 10 bis 40 mg/l erreicht werden.

Die BVT zum Grundwasser- und Bodenschutz umfassen die in 4.3.2 aufgeführten Maßnahmen. Sie sind bei Neuanlagen unabhängig vom Standort anwendbar und in deutschen Raffinerien umgesetzt. Die Nachrüstung bestehender Anlagen ist nicht abgeschlossen, da die Maßnahmen durch längerdauernde Außerbetriebnahme von Tanks erhebliche Anforderungen an den Lagerbetrieb stellen und zudem kostenaufwendig sind.

5.4 BVT zum Abfallmanagement

Die BVT-Kandidaten zur Abfallvermeidung sind weitgehend unabhängig vom Standort und überwiegend ohne weitere Randbedingungen anwendbar. Die Möglichkeiten der Verwertung hängen dagegen vom Standort und der Konfiguration der Raffinerie ab. Einige Standorte verfügen über eine Verbrennungsanlage, in der Abfälle intern energetisch verwertet werden können. Das Abfallmanagement kann sich hier erheblich von dem einer Raffinerie ohne Verbrennung unterscheiden.

5.5 BVT zur Abwärmenutzung

Die BVT-Kandidaten zur Abwärmenutzung sind weitgehend allgemein und standortunabhängig anwendbar. Bei kompakt errichteten Raffinerien bestehen mehr Möglichkeiten, Abwärme auch anlagenübergreifend effektiv zu nutzen als bei Raffinerien, in denen die Prozessanlagen großflächig verteilt sind. Abwärmenutzung greift i.d.R. in die Prozessintegration ein, d.h. bei einer bestehenden Raffinerie ist dies nur durch kostenintensive Maßnahmen zu realisieren. Da durch Wärmeintegration Brennstoffe eingespart werden, die zusätzlich vermarktet werden können, ist sie bei allen Raffinerien sehr weitgehend realisiert.

5.6 BVT zu organisatorischen Maßnahmen

Die BVT-Kandidaten zu organisatorischen Maßnahmen sind standortunabhängig anwendbar.

Anhänge

0 Abkürzungsverzeichnis

A	AbwasserV	Abwasserverordnung
	AOX	adsorbierbare organische Halogenverbindungen
B	BAT	Best available technique
	BImSchG	Bundes-Immissionsschutzgesetz
	BImSchV	Verordnung(en) zum Bundes-Immissionsschutzgesetz
	BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
	BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
C	CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
D	DIN	Deutsche Industrienorm
	DEA	Diethanolamin
	DruckbehV	Druckbehälterverordnung
E	EllexV	Verordnung über elektrische Anlagen in explosionsgefährdeten Bereichen
	EC	European Council
	EN	Europäische Norm
	EU	Europäische Union
	Ex-RI	ZH 1/10: Richtlinien für die Vermeidung der Gefahren durch explosionsfähige Atmosphäre mit Beispielsammlung – Explosionsschutz-Richtlinien –
F	FCC	Fluid catalytic cracking
G		
H	HCU	Hydrocracking Unit
I	IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
	ISO	International Organization for Standardization
	IVU	Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung
K		

L	KW	Kohlenwasserstoffe
	LAU	Anlagen zum Lagern, Abfüllen oder Umschlagen wassergefährdender Stoffe
	LPG	Liquified petroleum gas
M	MSR	Meß-, Steuer- und Regel- (technik)
	MWV	Mineralölwirtschaftsverband
	PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
S	StörfallIV	Störfall-Verordnung, 12. BImSchV
	SCOT	Shell Claus offgas treating
	SRU	Sulfur recovery unit
T	TA Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
	TNb	Total gebundener Stickstoff
	TRbF	Technische Regeln brennbare Flüssigkeiten
	TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
	TRwS	Technische Regeln für wassergefährdende Stoffe
U	UVV	Unfallverhütungsvorschriften
V	VAwS	Verordnung über Anlagen zum Lagern, Abfüllen und Umschlagen wassergefährdender Stoffe
	VbF	Verordnung über brennbare Flüssigkeiten
	VDI	Verein Deutscher Ingenieure
	VOC	Volatile organic compounds, flüchtige organische Verbindungen
	VRU	Vapour recovery unit
	VVAwS	Verwaltungsvorschriften zur Anlagenverordnung VAwS
	VwVwS	Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen
W	WGK	Wassergefährdungsklasse
	WHG	Wasserhaushaltsgesetz

1 Technische Regeln, Normen und sonstige Literatur

- L1 Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft D 69451 Weinheim, 5 th. ed. Vol. A18, p. 51 ff. (1991) Oil, Oil refining
- L2 Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft D 69451 Weinheim, 5 th. ed. Vol. A15, p. 347 ff. (1990) Liquefied Petroleum Gas
- L3 Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft D 69451 Weinheim, 5 th. ed. Vol. A17, p. 95-97 (1991) Natural Gas
- L4 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons New York, 3 rd. ed. Vol. 17, p. 183 ff. (1982)
- L5 Technische Regeln wassergefährdende Stoffe (TRwS 130), Bestehende unterirdische Rohrleitungen, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH Bonn (1996)
- L6 Technische Regeln wassergefährdende Stoffe (TRwS 131), Bestimmung des Rückhaltevermögens R1, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH Bonn (1996)
- L7 Technische Regeln wassergefährdende Stoffe (TRwS 132), Ausführung von Dichtflächen, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH Bonn (1997)
- L8 Technische Regeln wassergefährdende Stoffe (TRwS 133), Flachbodentanks zur Lagerung wassergefährdender Stoffe, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH Bonn (1997)
- L9 Technische Regeln für brennbare Flüssigkeiten TRbF 100 - Allgemeine Sicherheitsanforderungen Ausgabe Juli 1980 (BArbBl. 7-8/1980 S. 69; zuletzt geändert: 9/97 S. 85)
- L10 Technische Regeln für brennbare Flüssigkeiten TRbF 110 - Läger Ausgabe Juli 1980 (BArbBl. 7-8/80; zuletzt geändert: BArbBl. 6/97, S. 51)
- L11 Technische Regeln für brennbare Flüssigkeiten TRbF 120 - Ortsfeste Tanks aus metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen - Allgemeines - Ausgabe Juli 1980 (BArbBl. 7-8/1980 S. 104; zuletzt geändert: 6/97 S. 52)
- L12 Technische Regeln für brennbare Flüssigkeiten TRbF 121 - Ortsfeste Tanks aus metallischen Werkstoffen, Ausgabe Juli 1980 (BArbBl. 7-8/80 S.110; zuletzt geändert; BArbBl. 6/97, S. 52)
- L13 Technische Regeln für Gefahrstoffe TRGS 514 Lagern sehr giftiger und giftiger Stoffe in Verpackungen und ortsbeweglichen Behältern Ausgabe: September 1998 (BArBl. 9/1998 S. 53)

- L14 Technische Regeln zur Druckbehälterverordnung TRB 801 - Nr. 27 Druckbehälter für Gase oder Gasgemische in flüssigem Zustand, Ausgabe Mai 1993 (BArbBl. 5/93 S. 60; 11/95 S. 56)
- L15 Abschlußbericht Arbeitskreis Lagerung brennbarer Flüssigkeiten, TAA-GS-04, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (Hrsg.), Köln 1994
- L16 DIN 4119 Oberirdische zylindrische Flachboden Tankbauwerke aus metallischen Werkstoffen, Teil 1 Teil 1 Grundlagen, Ausführung, Prüfungen, Beuth Verlag Berlin 1979
- L17 ISO 4266, Ausgabe:1994-12 Mineralöl- und flüssige Mineralölerzeugnisse - Direkte Messung der Temperatur und der Füllhöhe in Lagertanks - Automatisches Verfahren (7 Teile), Beuth Verlag Berlin
- L18 DIN 4680-1, Ausgabe:1992-05 Ortsfeste Druckbehälter aus Stahl für Flüssiggas, für oberirdische Aufstellung; Maße, Ausrüstung, Beuth Verlag Berlin
- L19 DIN 4680-2, Ausgabe:1992-05 Ortsfeste Druckbehälter aus Stahl für Flüssiggas, für halboberirdische Aufstellung; Maße, Ausrüstung, Beuth Verlag Berlin
- L20 DIN 4681-1, Ausgabe:1988-01 Ortsfeste Druckbehälter aus Stahl für Flüssiggas für erdgedeckte Aufstellung; Maße, Ausrüstung, Beuth Verlag Berlin
- L21 DIN 6601 Beständigkeit der Werkstoffe von Behältern/Tanks aus Stahl gegenüber Flüssigkeiten Beuth Verlag Berlin 1991
- L22 DIN 6607 Korrosionsschutzbeschichtungen unterirdischer Lagerbehälter (Tanks) , Beuth Verlag Berlin 1991
- L23 DIN 6608 Teil 1 Liegende Behälter (Tanks) aus Stahl, einwandig, für die unterirdische Lagerung wassergefährdender, brennbarer und nicht brennbarer Flüssigkeiten, Beuth Verlag Berlin 1989
- L24 DIN 6616 Liegende Behälter (Tanks) aus Stahl, einwandig und doppelwandig, für die oberirdische Lagerung wassergefährdender, brennbarer und nicht brennbarer Flüssigkeiten, Beuth Verlag Berlin 1989
- L25 DIN 6618 Teil 1 Stehende Behälter (Tanks) aus Stahl, einwandig, für die oberirdische Lagerung wassergefährdender, brennbarer und nicht brennbarer Flüssigkeiten, Beuth Verlag Berlin 1989
- L26 DIN 6619 Teil 1 Stehende Behälter (Tanks) aus Stahl, einwandig, für die unterirdische Lagerung wassergefährdender, brennbarer und nicht brennbarer Flüssigkeiten, Beuth Verlag Berlin 1989
- L27 (Norm-Entwurf) DIN EN 12285, Ausgabe:1996-04 Werksgefertigte Tanks aus metallischen Werkstoffen - Liegende ein- und doppelwandige Tanks zur unterirdischen Lagerung von brennbaren und nichtbrennbaren wassergefährdenden Flüssigkeiten; Deutsche Fassung prEN 12285:1996, Beuth Verlag Berlin

- L28 (Norm-Entwurf) DIN EN 13160, 7 Teile Ausgabe:1998-05 Leckanzeigesysteme - Teil 1: Allgemeine Grundsätze; Deutsche Fassung prEN 13160-1:1998 Beuth Verlag Berlin
- L29 (Norm-Entwurf) DIN EN 13352, Ausgabe:1998-12 Anforderungen an Füllstandmeßgeräte; Deutsche Fassung prEN 13352:1998, Beuth Verlag Berlin
- L30 (Norm-Entwurf) DIN EN 13616, Ausgabe:1999-09 Überfüllsicherungen für ortsfeste Tanks für flüssige Kraftstoffe; Deutsche Fassung prEN 13616:1999, Beuth Verlag Berlin
- L31 DIN 28021 Stehende Druckbehälter; Behälter für Lagerung 6,3 m³ bis 100m³, Beuth Verlag Berlin 1992
- L32 VDI Richtlinie 2440 Mineralölraffinerien, Verein deutscher Ingenieure, VDI-Verlag GmbH Düsseldorf Entwurf 1999, zu beziehen durch Beuth Verlag Berlin
- L33 VDI 3454 Bl. 1 Emissionsminderung. Clausanlagen. Düsseldorf: Verein Deutscher Ingenieure, 1989
- VDI 3454 Bl. 2 -, -Messen der Emissionen. Düsseldorf: Verein Deutscher Ingenieure, 1989
- VDI 3454 Bl. 3 -, -Ermittlung des Schwefelemissionsgrades. Düsseldorf: Verein Deutscher Ingenieure, 1989
- L34 VDI Richtlinie 3479 Raffinerieerne Mineralölvertriebsläger, Verein deutscher Ingenieure, VDI-Verlag GmbH Düsseldorf 1985, zu beziehen durch Beuth Verlag Berlin, Entwurf 2000 in Vorbereitung
- L35 VDI Richtlinie 3674 Abgasreinigung durch Adsorption, Verein deutscher Ingenieure, VDI-Verlag GmbH Düsseldorf Mai 1998, zu beziehen durch Beuth Verlag Berlin
- L36 VDI Richtlinie 3677 Blatt 1 Filternde Abscheider - Oberflächenfilter, Verein deutscher Ingenieure, VDI-Verlag GmbH Düsseldorf Juli 1997, zu beziehen durch Beuth Verlag Berlin
- L37 VDI 3678 Bl. 1 Elektrofilter – Prozeßgas– und Abgasreinigung. Düsseldorf: Verein Deutscher Ingenieure, 1998
- L38 VDI Richtlinie 3679 Blatt 2 Abgasreinigung durch Absorption (Wäscher), Verein deutscher Ingenieure, VDI-Verlag GmbH Düsseldorf März 1999, zu beziehen durch Beuth Verlag Berlin
- L39 VDI 3732 Entwurf Emissionskennwerte technischer Schallquellen – Fackeln. Düsseldorf: Verein Deutscher Ingenieure, 1997
- L40 Mineralölzahlen 1997, Mineralölwirtschaftsverband e.V. (Hrsg.), Hamburg (1998)
- L41 Mineralöl und Umweltschutz, Mineralölwirtschaftsverband e.V. (Hrsg.), Hamburg (1994), Internet: <http://www.mwv.de>

- L42 Mineralstatistik für 1998, Mineralölwirtschaftsverband e.V. Hamburg (1999), Internet: <http://www.mwv.de>
- L43 Flüssiggaslagerung Nachschlagewerk, Landesanstalt für Umweltschutz Baden Württemberg (Hrsg.), 3. Auflage Karlsruhe 1997
- L44 Degener/Krause, Lagerung und Abfüllung brennbarer Flüssigkeiten, Vorschriften-sammlung mit Kommentar, 3. Aufl., Stand 1997, Carl Heymanns Verlag KG, Köln
- L45 Deutscher Ausschuß für Stahlbeton (Hrsg.), Betonbau beim Umgang mit wasserge-fährdenden Stoffen, September 1996, Beuth Verlag Berlin
- L46 Ermittlungen von Abwasserkenndaten in charakteristischen Abwasserteilströmen und im Gesamtabwasser von Erdöl- und Schmierölraffinerien, DGMK-Forschungsbericht 414, Hamburg 1991, ISBN 3-928164-15-5
- L47 DIN EN ISO 14001 Umweltmanagementsysteme - Spezifikationen mit Anleitung zur Anwendung, Oktober 1996, Beuth Verlag Berlin und weitere Normen der Reihe 14000
- L48 Immissionsschutz und Arbeitsschutz bei der Reinigung von Rohöltanks (mit Berech-nungsbeispielen), DGMK-Forschungsbericht 499, Hamburg, Oktober 1997.
- L49 Modelling of Cost-Effective Emission Control Strategies for Europe (Modellierung kosteneffizienter Strategien zur Emissionskontrolle für Europa), KTBL-Arbeitspapier, Bandtitel: Regulation of Animal Production in Europe. International Congress (Recht-liche Regelungen der Tierhaltung in Europa) Band: 270, S. 197-202 Verlag: Muenster: Landwirtschaftsverlag 1999
- L50 Martin, E. and H. Schipper (1999). Best Available techniques to reduce emissions from refineries. Brussels CONCAWE
- L51 Janson, B. (1999) Swedish BREF on refineries. Stockholm Swedish Environmental protection agency
- L52 IPPC Reference document on Best Available Techniques for mineral oil and gas refi-neries. First draft 2/2000.

2 Genaue Zahlen

An dieser Stelle sind die Fragebögen (Blanco) einzufügen.

Dateien

[DAT A.doc](#): Gesamte Raffinerie

Für die Teilanlagen:

[Datb1.doc](#) Allgemeines 1
[Datb2.doc](#) Luft
[Datb3.doc](#) Wasser
[Datb4.doc](#) Abfall
[Datb5.doc](#) Stoffe und Energie
[Datb6.doc](#) Sonstige Daten

Für die deutsche Version des Berichts sind vor den Fragebögen Daten eingefügt, die über die zusammenfassenden Angaben (Spannen) in Kapitel 3 hinausgehen. Die Numerierung der Tabellen entspricht der in Kapitel 3.

Schadstoff	Emissionen/Rohöleinsatz (t/10 ⁶ t Rohöl)				
Staub	12,1	12	18	17	8,8
SO_x als SO₂	432	460	376	620	241
NO_x als NO₂	150	130	184	283	100
Kohlenwasserstoffe/ Benzol					
1) Prozeßfeld	13,8 / 0,52	100 / 0,33	11,3 / 0,12	17 / 0,06	62,3 / -
2) Tanklager	18,6 / 0,05	70 / -	19 / 0,27	33 / 0,62	3,6 / 0,02
3) Fackel	0,07 / -	<0,1 / -	-	< 0,11 -	9 / -
4) Verladung	0,06 / -	<0,1 / -	0,36 / -	5 / in 2) enth.	0,08 0,002

Tabelle 7a Emissionen in die Luft

Besonders überwachungs- bedürftige Abfälle in t/a	Raffinerie				
zur Beseitigung	1047	3200	6625 ¹⁾	2770	330
zur Verwertung	1251	340	470	795	26000 ²⁾
	¹⁾ 2 Standorte incl. Petrochemie ²⁾ davon 23000 verbrauchte Schwefelsäure (Alkylierung)				

Tabelle 8a: Mengen besonders überwachungsbedürftiger Abfälle

Feuerungsanlagen -Gas, 4 Anlagen				
Abgastemperaturen 200-270 °C				
Wärmeleistung 26, 32, 130, 18,5 MW				
Schadstoff	Im Dauerbetrieb einhaltbare Werte (½ h Mittelwert und 24 h Mittelwert) (mg/m³, Normbedingungen)			
Staub	<1	4	5 1)	<1
Summe Metalle (Ni)	-	-	-	
SO_x als SO₂	5	82	35	<10
NO_x als NO₂	195	165	100	63
Kohlenmonoxid	1	82	100	2

1) genehmigte Konzentrationen bei dieser Anlage

Tabelle 11a Emissionen aus Gasfeuerungen

Mischfeuerungen - Öl , 3 Anlagen			
Abgastemperaturen 170 - ca. 250 °C			
Wärmeleistung ca. 20, 143, 106 MW			
Schadstoff	Im Dauerbetrieb einhaltbare Werte (½ h Mittelwert und 24 h Mittelwert) (mg/m³, Normbedingungen)		
Staub	1,2	13	40
Summe Metalle, Ni	-	-	-
SO_x als SO₂	670 bei 0,5 % S	1500 bei 2,2 % S	680 1)
NO_x als NO₂	240	400	420
Kohlenmonoxid	-	11	17

1) Grenzwert einer Glockenregelung

Tabelle 12a Emissionen aus Mischfeuerungen

Calzinierung , 1 Anlage	
Kapazität 150 000 t/a Calzinat	
Schadstoff	Im Dauerbetrieb einhaltbare Werte (½ h Mittelwert und 24 h Mittelwert) (mg/m³, Normbedingungen)
Staub	35
Nickel + Vanadium	-
SO_x als SO₂	1000
NO_x als NO₂	336
Kohlenmonoxid	5

Tabelle 13a Emissionen bei der Kalzinierung

FCC Abgas Regenerator, 3 Anlagen	
Kapazitäten 1,3-2,8 Mio t/a	
Abgastemperaturen 260-280 °C	
Schadstoff	Im Dauerbetrieb einhaltbare Werte (½ h Mittelwert und 24 h Mittelwert) (mg/m³, Normbedingungen)
Staub	45 - 50 - 50
Ni + V	< 0,1 -1
SO_x als SO₂	600 - 1200 - 1200
NO_x als NO₂	100 - 250 - 500
Kohlenmonoxid	50- 100- 125

Tabelle 14a Emissionen aus der katalytischen Spaltung

Emissionen bei der Lagerung					
Lagerkapazität (m³)	435 000	1 290 000	2 500 000 ¹⁾	1 125 000	989 500 ²⁾
Kohlenwasserstoffe (kg/h)	6,9	85	12	33	4,9
Benzol (kg/h)	0,2	-	0,17	0,6 ³⁾	0,02

1) großer Petrochemieanteil

2) ohne Rohöllager

3) incl. Verladung

Tabelle 15a Emissionen bei der Lagerung

Emissionen aus Clausanlagen, 4 Anlagen				
Schadstoff	Im Dauerbetrieb einhaltbare Werte (mg/m³)			
SEG ¹⁾	ca. 0,25	ca. 0,2	ca. 0,3	0,5
SO_x als SO₂	870	560	1132	4300
H₂S	<1	<8	1	<10
CS₂ +COS	<0,1	-	-	-

1) SEG = Schwefelemissionsgrad

Tabelle 16a Emissionen aus Clausanlagen

Sauerwasserstrippung, 3 Anlagen						
Kapazitäten: 22-60 m³ /h						
Parameter	Beschaffenheit von Sauerwässern (mg/l)					
	Eingang	Ausgang	Eingang	Ausgang	Eingang	Ausgang
Sulfide/Mercaptane	8500	1-80	20000	10-100	6300-20000	<5
N (ges.anorg.)	2800	2-50	17000	ca. 500	2500-10000	5-50

Tabelle 17a Beschaffenheit von Sauerwässern

3 Bestehende nationale und internationale Gesetzgebung

3.1 Richtlinien und Vorschriften der europäischen Union

- E1 Richtlinie 96/61/EG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (ABl. Nr. L 257 vom 10.10. 1996 S. 26) BGBl. I, 1997, S. 542
- E2 Richtlinie 88/609/EWG zur Begrenzung von Schadstoffemissionen von Großfeuerungsanlagen in die Luft, (ABl. Nr. L 336 vom 7.12. 1988 S. 1) zuletzt geändert durch die Richtlinie 94/66/EG
- E3 Richtlinie 75/442/EWG über Abfälle (ABl. Nr. L 194 vom 25.7. 1975 S. 39), geändert durch die Richtlinie 91/156/EWG
- E4 Richtlinie 91/689/EWG über giftige und gefährliche Abfälle (ABl. Nr. L 377 vom 31.12. 1991 S. 20)
- E5 Richtlinie 84/360/EWG zur Bekämpfung der Luftverunreinigung durch Industrieanlagen (ABl. Nr. L 188 vom 16.7. 1984 S. 20)
- E6 Richtlinie 67/548/EWG zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe (ABl. Nr. 196 vom 16.8. 1967 S. 1)
- E7 Entscheidung 94/904/EG des Rates vom 22. Dezember 1994 über ein Verzeichnis gefährlicher Abfälle im Sinne von Artikel 1 Absatz 4 der Richtlinie 91/689/EWG über gefährliche Abfälle (ABl. Nr. L 356 vom 31.12. 1994 S. 14)
- E8 Richtlinie 94/63/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Dezember 1994 zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC-Emissionen) bei der Lagerung von Ottokraftstoff und seiner Verteilung von den Auslieferungslagern bis zu den Tankstellen (ABl. Nr. L 365 vom 31.12. 1994 S. 24)
- E9 Richtlinie 96/82/EWG zur Beherrschung der Gefahren bei schweren Unfällen mit gefährlichen Stoffen (ABl. Nr. L 10 vom 14.1. 1997 S. 13)
- E10 Richtlinie 99/13 EG des Rates vom 11.3.1999 über die Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen, die bei bestimmten Tätigkeiten und in bestimmten Anlagen bei der Verwendung organischer Lösungsmittel entstehen (ABl. Nr. L 85 vom 29.3. 1999 S. 1)
- E11 Verordnung (EWG) NR.1836/93 des Rates vom 29. Juni 1993 über die freiwillige Beteiligung gewerblicher Unternehmen an einem Gemeinschaftssystem für das Umweltmanagement und die Umweltbetriebsprüfung (ABl. Nr. L 168 vom 10.7. 1993 S. 1)
- E12 Richtlinie 94/9/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. März 1994 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten für Geräte und Schutzsysteme

zur bestimmungsgemäßen Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen (ABl. Nr. L 100 vom 19.4. 1994 S. 1)

3.2 Nationale Vorschriften Deutschland

Bundes-Immissionsschutzgesetz - BImSchG /D1/

- Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen - 4. BImSchV /D2/
- Verordnung über das Genehmigungsverfahren - 9. BImSchV /D35/
- Emissionserklärungsverordnung - 11. BImSchV /D3/
- Störfallverordnung - 12. BImSchV /D4/
- Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen beim Umfüllen und Lagern von Ottokraftstoffen - 20. BImSchV /D7/
- Verordnung über Großfeuerungsanlagen - 13. BImSchV /D5/
- Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle - 17. BImSchV /D36/
- TA Luft /D8/
- TA Lärm /D9/

Wasserhaushaltsgesetz - WHG /D10/

- Abwasserverordnung mit Anhang 45 der AbwasserV, Erdölverarbeitung /D13/
- Abwasserabgabengesetz /D31/
- Wassergesetze der Bundesländer mit Regelung der Genehmigungspflicht für Indirekteinleiter
- Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen und über Fachbetriebe - VAWs Verordnungen der Bundesländer /D12/.

Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz KrW-/AbfG /D21/

- Verordnungen zum KrW-/AbfG /D32,33,34/
- Abfallgesetze der Bundesländer

Gerätesicherheitsgesetz GSG /D18/

- Verordnung für brennbare Flüssigkeiten - VbF /D19/
- Druckbehälterverordnung DruckbehV - /D20/
- Dampfkesselverordnung /D28/
- Explosionsschutzverordnung /D29/
- Verordnung über elektrische Anlagen in explosionsgefährdeten Bereichen, ElexV /D27/

D1 Bundes-Immissionsschutzgesetz – BImSchG, BGBl. I, 1990, S. 880, 1193; zuletzt geändert am 19.10.1998 durch BGBl. I, 1998, S. 3178

D2 Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen 4. BImSchV -Fassung vom 14. März 1997 (BGBl. I 1997 S. 504, S. 548; zuletzt geändert 1998 S. 723)

D3 Elfte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes Emissionserklärungsverordnung - 11. BImSchV, vom 12. Dezember 1991 (BGBl. I S. 2213; 1993 S. 1782, 2949) BGBl. III 2129-8-II-2

D4 Zwölfte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes Störfall-Verordnung - 12. BImSchV In der Fassung der Bekanntmachung vom 20. September 1991 (BGBl. I S. 1891; 1993 S. 1782, 2049; 1998 S. 723)

- D5 Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungsanlagen – 13. BImSchV) vom 22.06.1983 (BGBl. I S. 719), geändert am 23.09.90 (BGBl. II S. 885)
- D6 Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe - 17. BImSchV vom 23. November 1990 (BGBl. I S. 2545, ber. S. 2832)
- D7 Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen beim Umfüllen und Lagern von Ottokraftstoffen - 20. BImSchV vom 27. Mai 1998 (BGBl. I S. 1174)
- D8 Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft) - TA Luft, GMBL., 1986, S.95, ber. S. 202;
- D8a Empfehlungen des Länderausschusses für Immissionsschutz -LAI- zur Konkretisierung von Dynamisierungsklauseln der TA Luft; umgesetzt in Verwaltungsvorschriften der Bundesländer, z.B. Sächsisches Amtsblatt Nr. 12, 1993 S.351.
- D9 Sechste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zum Schutz gegen Lärm - TA-Lärm) vom 26.08.98 (GMBL. S. 503)
- D10 Wasserhaushaltsgesetz – WHG, BGBl. I, 1996, S. 1695, zuletzt geändert am 25. August 1998 durch BGBl. I, 1998, S. 2455
- D11 Richtlinie zur Bemessung von Löschwasser-Rückhalteanlagen beim Lagern wassergefährdender Stoffe (LöRüRL) RdErl. d. Ministerium für Bauen und Wohnen v. 14.10.1992 (MBL. NW. 1992 S.1719; ber. 1993 S. 879)
- D12 Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen und über Fachbetriebe, Anlagenverordnung - VAWs für die einzelnen Bundesländer
- D13 Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer, Abwasserverordnung – AbwV, in der Fassung vom 9. Februar 1999 (BGBl. I 1999 S. 86)
Anhang 45: Erdölverarbeitung
- D13a Erdölverarbeitung: Hinweise und Erläuterungen zu Anhang 45 der Rahmen-AbwasserVwV; Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (Hrsg.); Köln, 1995; Bundesanzeiger; ISBN 3-88784-656-7 (zur Zeit in Überarbeitung)
- D14 Verwaltungsvorschriften zum Vollzug der Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen und über Fachbetriebe, VVAws für die einzelnen Bundesländer
- D15 Grundwasser-Verordnung BGBl. I, 1997, S. 542
- D16 Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen - Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe (VwVwS) –BGBl. I vom 17. Mai 1999

- D17 Gesetz über Umweltstatistiken (Umweltstatistikgesetz – UStatG) in der Fassung vom 21. September 1994, BGBl. I, 1994, S.2530
- D18 Gesetz über technische Arbeitsmittel (Gerätesicherheitsgesetz - GSG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 23. Oktober 1992 (BGBl. I S. 1793; .zuletzt geändert 1998 S. 730 BGBl. III 8053-4-10)
- D19 Verordnung über brennbare Flüssigkeiten - VbF Fassung vom 13. Dezember 1996 (BGBl. I S 1938, ber. 1997 S. 447)
- D20 Verordnung über Druckbehälter, Druckgasbehälter und Füllanlagen (Druckbehälterverordnung - DruckbehV) in der Fassung vom 21. April 1989 (BGBl. I S. 843; zuletzt geändert 1997 S. 1402)
- D21 Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz - KrW-/AbfG) Vom 27. September 1994 (BGBl. I 1994 S. 2705; zuletzt geändert 1998 S. 2455)
- D22 Zweite allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz Teil 1: Technische Anleitung zur Lagerung, chemisch/physikalischen, biologischen Behandlung, Verbrennung und Ablagerung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen TA-Abfall Vom 12.März 1991 (GMBI I S. 139, ber. GMBI S. 467)
- D23 Gesetz über das Inverkehrbringen von und den freien Warenverkehr mit Bauprodukten zur Umsetzung der Richtlinie 89/106/EWG des Rates vom 21. Dezember 1988 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten über Bauprodukte und anderer Rechtsakte der Europäischen Gemeinschaften (Bauproduktengesetz - BauPG) Neufassung vom 28. April 1998 (BGBl. I. 1998 S. 812)
- D24 Baugesetzbuch (BauGB) In der Fassung vom 27. August 1997 (BGBl. I 1997 S. 2141; 2902; ber. 1998 S. 137)
- D25 Landesbauordnungen für die einzelnen Bundesländer
- D26 Unfallverhütungsvorschriften (UVV): Eine Zusammenstellung der Unfallverhütungsvorschriften ist bei der jeweiligen Berufsgenossenschaft zu erhalten
- D27 Verordnung über elektrische Anlagen in explosionsgefährdeten Bereichen (ElexV) Fassung vom 13. Dezember 1996(BGBl. I S. 1932)BGBl. III 7102-41
- D28 Verordnung über Dampfkesselanlagen Dampfkesselverordnung - DampfkV Vom 27. Februar 1980(BGBl. I S. 173; ...; 1996 S. 1917)(BGBl. III 7102-38)
- D29 Elfte Verordnung zum Gerätesicherheitsgesetz Verordnung über das Inverkehrbringen von Geräten und Schutz-Systemen für explosionsgefährdete Bereiche (Explosionsschutzverordnung - 11. GSGV) Vom 12. Dezember 1996 (BGBl. I 1996 S. 1914)
- D30 Beschluß der Umweltminister- und -senatoren-Konferenz am 5. April 1984 zum Thema „Minderung der Stickstoffoxidemission aus Großfeuerungsanlagen“, Umwelt Nr. 102 vom 30. April 1984, S. 27/28

- D31 Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer Abwasserabgabengesetz - AbwAG Fassung vom 3. November 1994 (BGBl. I S. 3370, zuletzt geändert 1998 S. 2455)
- D32 Bestimmungsverordnung besonders überwachungsbedürftige Abfälle - BestbÜAbfV Vom 10. September 1996 (BGBl. I S. 1366, geändert 1998 S. 3956)
- D33 Bestimmungsverordnung überwachungsbedürftige Abfälle zur Verwertung - BestÜVAbfV, vom 10. September 1996 (BGBl. I S. 1377)
- D34 Verordnung über Verwertungs- und Beseitigungsnachweise Nachweisverordnung - NachwV, vom 10. September 1996 (BGBl. I S. 1382, ber. S. 2860)
- D35 Neunte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes 9. BImSchV - Verordnung über das Genehmigungsverfahren, in der Fassung vom 29. Mai 1992 (BGBl. I S. 1001, zuletzt geändert 1999 S. 186)
- D36 Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe - 17. BImSchV vom 23. November 1990 (BGBl. I S. 2545, ber. S. 2832)

4 Überwachung von Emissionswerten und der Anlagensicherheit

4.1 Überwachung der Luftemissionen

Emissionsmessungen werden gemäß der TA Luft durchgeführt. In Raffinerien werden die Schadstoffe SO₂, Staub, NO_x und CO zum Teil kontinuierlich gemessen, ansonsten werden Einzelmessungen vorgenommen. Die Verfahren für Emissionsmessungen sind in VDI-Richtlinien festgelegt. Die zitierten Richtlinien sind beim Beuth Verlag Berlin zu beziehen (<http://www.beuth.de>). Emissionen können auch berechnet werden. Berechnungsverfahren sind in der VDI-Richtlinie 2440 /L32/ aufgeführt.

Die folgende Tabelle zeigt eine Auswahl angewandter Meßverfahren.

Schadstoff	Verfahren zur Bestimmung
Staub	Photometrie VDI 2066 Blatt 4
Arsen und Verb.	z.B. DIN 38406 E22 nach Aufschluß
Blei und Verb.	
Cadmium und Verb.	
Chrom (ges.) und Verb.	
Cobalt und Verb.	
Nickel und Verb.	
Antimon und Verb.	
SO _x als SO ₂	IR Absorption VDI 2462 Blatt 4, auch Berechnung
NO _x als NO ₂	UV Absorption VDI 2456 Blatt 4 NDUV-Resonanz VDI 2456 Blatt 9
H ₂ S	VDI 3486 Blatt 1,2,3
COS	
CS ₂	VDI 3487 Blatt 1
Kohlenmonoxid	IR Spektroskopie, VDI 2459 Blatt 6
Kohlenwasserstoffe als Gesamt-C (ohne Methan) Organische Stoffe als Gesamt-C	Chromatographie VDI 2457, IR-Absorption VDI 2466 Blatt 1, ferner: VDI 3481 Blatt 2,6
Benzol	VDI 2475 Blatt 5

4.2 Überwachung der Emissionen in das Wasser

Die folgende Aufstellung zeigt ein typisches Beispiel für die Überwachung des Abwassers einer Raffinerie. Die Parameter werden entweder kontinuierlich, täglich, werktäglich oder in größeren Zeitabständen überwacht. Man unterscheidet zwischen Eigenüberwachung (E) und der behördlichen Überwachung (B). Die Meßmethoden sind in der Abwasserverordnung festgelegt.

Die zitierten deutschen Normen sind beim Beuth-Verlag Berlin zu beziehen (<http://www.beuth.de>).

Parameter	Probenahmeart	Meßverfahren	Anzahl der Messungen E= Eigenüberwachung B = durch Behörde
CSB	qualifizierte Stichprobe	DIN 38409H41	werktäglich E ca. 5/a B
TOC	Kontinuierlich und qualifizierte Stichprobe	DIN 38409H3	kontinuierlich und werktäglich E ca. 5 /a B
BSB ₅	qualifizierte Stichprobe	DIN 38409H51	wöchentlich E ca. 5/a B
TNb	-----	-----	-----
N (ges-anorg).	qualifizierte Stichprobe, NH ₄ -N kontinuierlich	NH ₄ -N: DIN 38406E23 NO ₃ -N: DIN 38405D19 DIN-EN-ISO 10304-2 NO ₂ -N: DIN38405D19 EN 26777	NH ₄ -N :kontinuierlich und ges. N werktäglich E ca. 5/a B
P (ges)	qualifizierte Stichprobe	DIN38405D11-4	werktäglich E ca. 5/a B
KW (ges.)	qualifizierte Stichprobe	DIN38409H18	monatlich E ca. 5/a B
BTEX	-----	-----	-----
Phenolindex	Qualifizierte Stichprobe	DIN38409H16	monatlich E ca. 5/a B
AOX	Qualifizierte Stichprobe	DIN38409H14	monatlich E ca. 5/a B
Sulfi- de/Mercap- tane	Qualifizierte Stichprobe	DIN38405D26	wöchentlich E ca. 5/a B
Cyanid (leicht fr.)	Qualifizierte Stichprobe	DIN38405D13-1	wöchentlich E ca. 5/a B
Leuchtbakteri- en-Toxizität	-----	DIN 38412	-----
Fischgiftigkeit	-----	DIN 38412	-----
Leitfähigkeit	-----	-----	-----
pH Wert	Kontinuierlich und qualifizierte Stichprobe	DIN38404C5	kontinuierlich und wöchentlich E, ca. 5 x/a B
Temperatur	Kontinuierlich		Kontinuierlich (E) ca. 5 x/a B

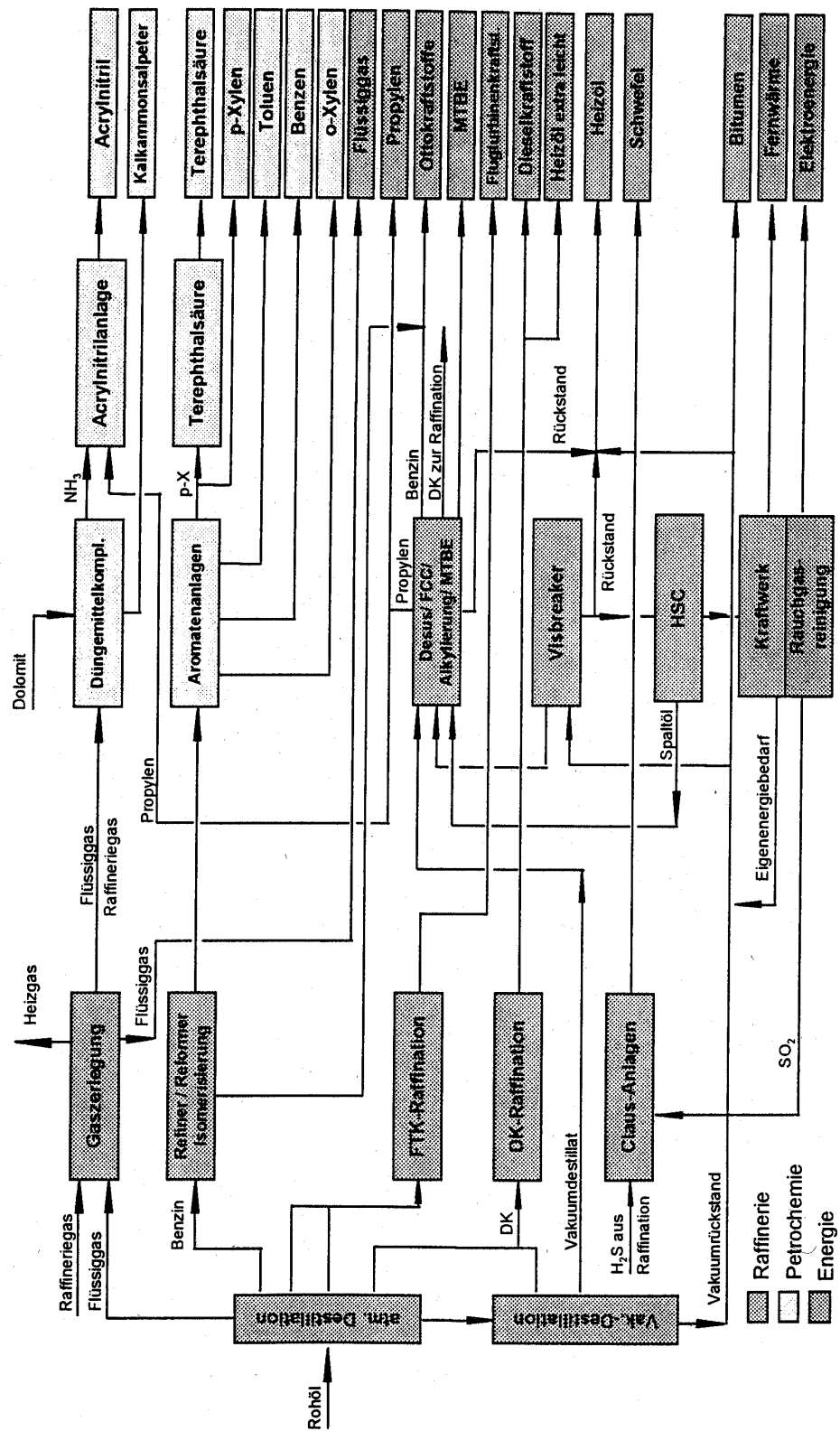
4.3 Überwachung der Anlagensicherheit

Angaben zur Anlagensicherheit und deren Überwachung enthält Kapitel 3.4.

5 Verfahrensfleißbilder Raffinerien

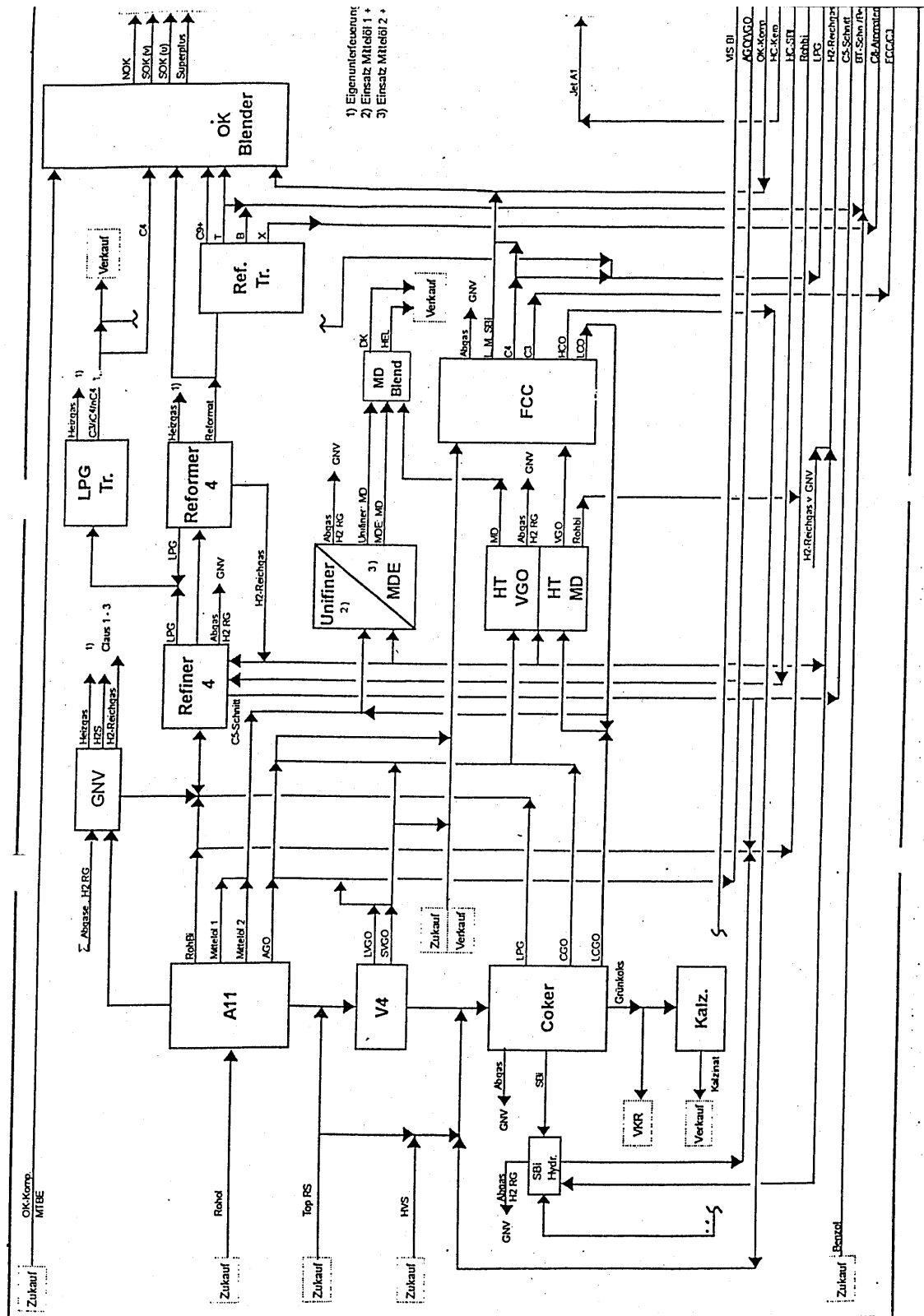
Die folgenden Darstellungen zeigen die Konfiguration der Raffinerien, in denen die Emissions- und Verbrauchsdaten aufgenommen wurden. Die Schemata sind zum Teil stark vereinfacht.

Raffinerie 1

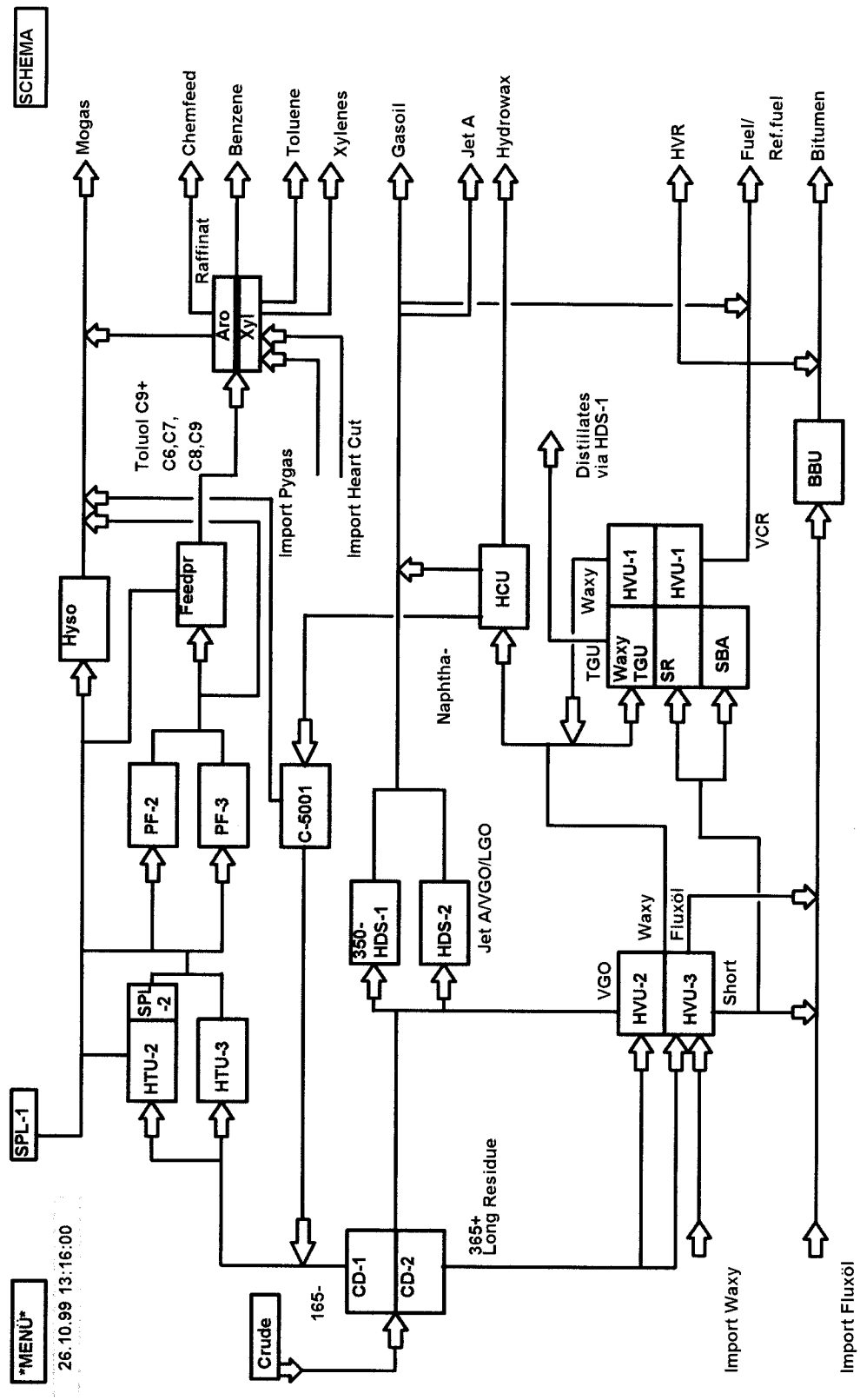


Raffinerie 2

Raffinerie 3

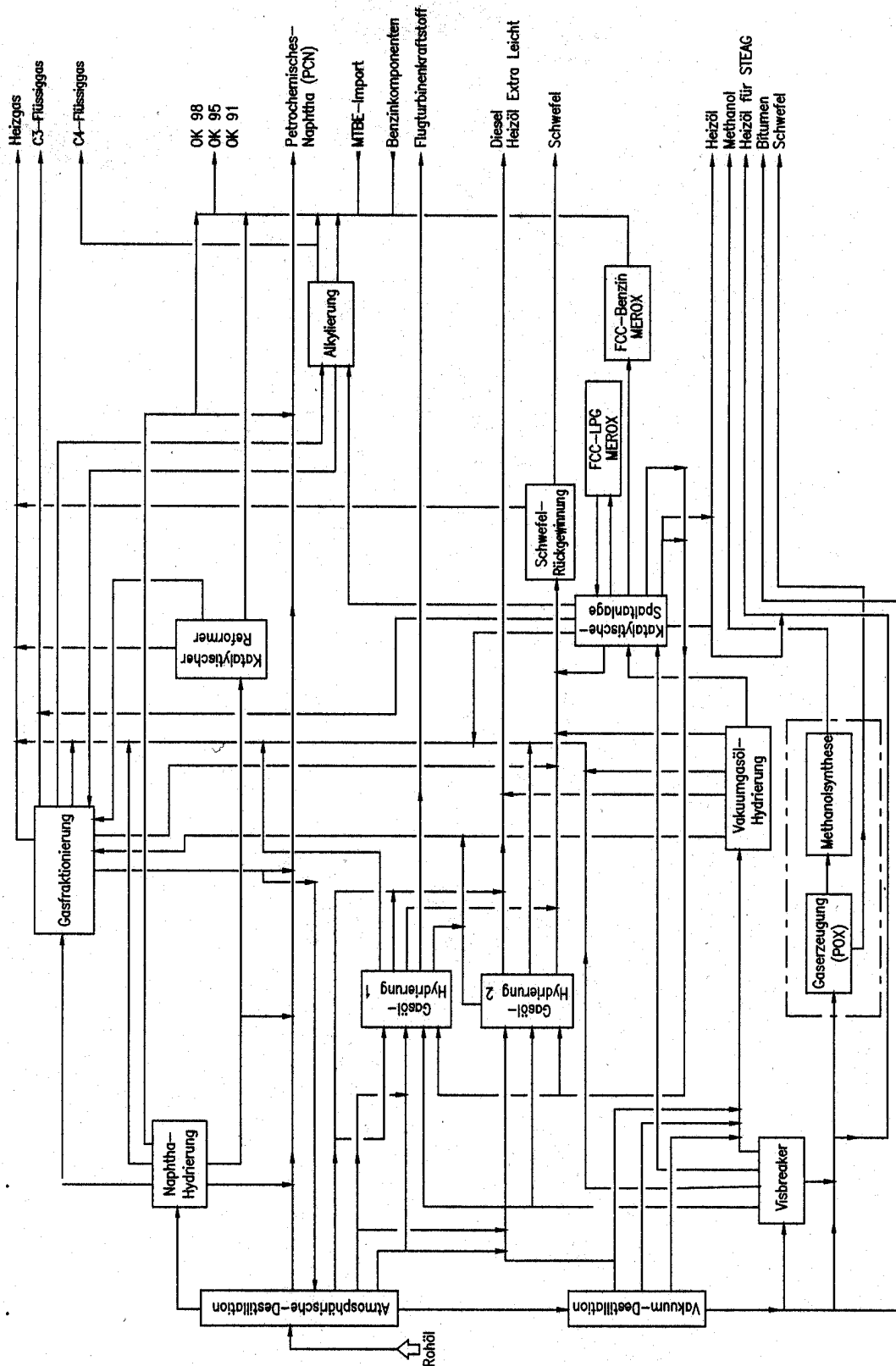


Bezeichnung Fließbild	lt.	Legende
A11		Atmosphärische (Top-) Destillation A11
AGO		Atmosphärisches Gasöl ex Top-Destillation
B		Benzol
BT-Schn.		Benzol / Toluol-Schnitt
C3		C3-Kohlenwasserstoffe
C4		C4-Kohlenwasserstoffe
C8 Aromaten		Ethylbenzol, Xylole
C9+		Schwere Komponenten der Reformat-Trennung; C-Zahl ≥ 9
CGO		Coker-Gasöl
DK		Dieselmotortreibstoff
FCC/C3		C3-Kohlenwasserstoff-Fraktion ex FCC
GNV		Gasnachverarbeitung
Grünkoks		Einsatz zur Kalzinierung
H2 RG		Wasserstoff-Reichgas - gesättigt mit schwereren Substanzen
HCO		Heavy Cycle Oil ex FCC
HEL		Heizöl Extra leicht
HT MD		Mitteldestillat-Entschwefelung (Hydrotreating)
HT VGO		Vakuum-Gasöl-Entschwefelung (Hydrotreating)
HVS		Heizöl schwer (Zukauf)
Jet A1		Flug-Treibstoff
Kalzinat		Produkt der Kalzinierung
L M SBi		Schwerbenzin ex FCC
LCGO		Light Coker Gasoil
LCO		Light Cycle Oil (FCC)
LPG		Liquified Petroleum Gas = Flüssiggas
LPG Tr.		Flüssiggas-Trennanlage
LVGO		Light Vacuum Gasoil
MD		Mitteldestillat
MD Blend		Mitteldestillat-Mischanlage (Blender)
MDE		Mitteldestillat-Entschwefelungsanlage; synonym zu Hydrotreater
MDE MD		Mitteldestillat-Fraktion ex MDE
Mittelöl 1		Mitteldestillatfraktion der Topdestillation A11
Mittelöl 2		Mitteldestillatfraktion der Topdestillation A11
MTBE		Methyl-Tertiar-Butyl-Ether
NOK		Otto-Kraftstoff-Normal
OK Blender		Otto-Kraftstoff-Mischanlage (Blender)
Ok.-Komp		Komponenten, die als Einsatz in Otto-Kraftstoff geeignet sind
Ref Tr.		Reformat-Trennanlage
Roh Bi		Roh-Benzin
SBi		Schwer-Benzin
SOK (u)		Otto Kraftstoff, Super unverbleit
SOK (v)		Otto Kraftstoff, Super verbleit
SVGO		Schweres Vakuum Gasöl
T		Toluol (Reformat-Trennanlage)
Top RS		Rückstand aus Topdestillationen
Unifiner MD		Mitteldestillat ex Unifiner
V4		Vakuumdestillation A4
VIS Bi		Benzinfraktion ex Visbreaker
VGO		Vakuum Gasöl
X		Xylolfraktion ex Reformat-Trennanlage



Legende

CD	Crude Destillation = Rohöldestillation
HTU	Hydro Treating Unit = Entschwefelungsanlage
HDS	Hydro Desulphurisation Unit = Entschwefelungsanlage
HVU	High Vakuum Unit = Vakuumdestillation
TGU	Thermal Gasoil Unit = thermischer Cracker
SBA	Spezialbitumenanlage = "Visbreaker"
BBU	Blasbitumenanlage = Herstellung von Bitumen
PF	Platformer = Anlage zur Oktanzahlerhöhung durch Erzeugung ungesättigter Kohlenwasserstoffe
HCU	Hydrocracking Unit = katalytischer Cracker in Anwesenheit von Wasserstoff
Feedprep	Aromatenvordestillation
Aro	Aromatenverarbeitung
Xyl	Xylolanlage



Raffinerie 5