

Sicherheitstechnische Aspekte beim Umgang mit kohlenstoffhaltigen Adsorbentien – technische und rechtliche Aspekte –

Ralph Semmler und Wolfgang Esser-Schmittmann

1.	Eigenschaften von kohlenstoffhaltigen Sorbentien	610
1.1.	Aktivkohle/Aktivkoks im Anlieferzustand.....	611
1.2.	Verbrauchte Aktivkokse/Aktivkohlen.....	614
1.3.	Mischprodukte	615
2.	Rechtliche und sicherheitstechnische Rahmenbedingungen.....	615
2.1.	Überblick der wesentlichen Regelwerke	615
2.1.1.	Landesbauordnung/Industriebaurichtlinie	615
2.1.2.	Betriebssicherheitsverordnung.....	616
2.1.3.	Störfallverordnung.....	616
2.1.4.	Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen	617
2.1.5.	Gefahrstoffverordnung.....	617
2.1.6.	Gefahrgutverordnung.....	617
2.2.	Wesentliche sicherheitstechnische Aspekte.....	618
2.2.1.	Brandschutz	618
2.2.2.	Explosionsschutz.....	624
2.2.3.	Gewässerschutz	626
3.	Maßnahmen für Bau und Betrieb der Anlagen	627
3.1.	Lagerung und Förderung von Adsorbentien.....	627
3.2.	Verfahrenstechnische Anwendung.....	628
3.2.1.	Wanderbettadsorber	628
3.2.2.	Flugstromadsorber.....	628
3.2.3.	Lagerung und Förderung verbrauchter Adsorbentien.....	629
4.	Resumee	629
5.	Literaturverzeichnis.....	630

Zur Spurenstoffabscheidung aus Abgasen thermischer Prozesse werden Adsorptionsverfahren unter Verwendung von aktivierten Kohlenstoffen praktiziert. Dioxine, Furane, Schwermetalle und sonstige Spurenstoffe lassen sich damit aus Abgasen thermischer Prozesse entfernen. Der sicherheitstechnische Standard dieser Verfahren, insbesondere der Brand- und Explosionsschutz bei der Anwendung solcher Aktivkohlen/Aktivkokse wurde Ende der achtziger, Anfang der neunziger Jahre festgelegt, seither erfolgt die Realisierung und sicherheitstechnische Bewertung solcher Verfahren auf dieser Grundlage [1, 2, 4]. Diese Betrachtungen basierten im Schwerpunkt auf der Störfallverordnung.

Von den vorgenannten Autoren wurde hierauf aufbauend ein aktueller *Leitfaden zum sicheren Umgang mit Adsorbentien in der Abgasreinigung* erarbeitet, der als Arbeitsgrundlage für Planer, Behörden und Betreiber von Abgasreinigungsanlagen mit Aktivkoksen/Aktivkohlen dienen soll. Der Leitfaden baut auf o.g. Standard auf und berücksichtigt insbesondere die in der Zwischenzeit großtechnisch gewonnenen Erfahrungen, Erkenntnisse und neuen Produktentwicklungen, die heute sowohl eine einfachere und preiswertere Realisierung solcher Techniken als auch deren Betrieb ermöglichen, ohne Einschränkungen in der Sicherheitstechnik zu bewirken. Vielmehr lässt sich heute mit den hier vorliegenden Erkenntnissen die betriebliche Anlagensicherheit auf einem wirkungsvolleren Niveau betreiben.

Weiterhin berücksichtigt der Leitfaden die aktuelle rechtliche Basis zum Betrieb solcher Verfahren und Anwendungen, er behandelt insbesondere die diesbezügliche Umsetzung der Betriebssicherheitsverordnung. Er erstreckt sich auf die Anwendung von Aktivkohle, Aktivkoks und brennbaren Mischadsorbentien (Minerale in Mischung mit Aktivkohlen/Aktivkoksen) in Abgasreinigungsprozessen thermischer Prozesse zur PCDD/F- und Schwermetallabscheidung. Er deckt folgende Anwendungsgebiete ab:

- Flugstromverfahren mit Pulveradsorbentien,
- Wanderbettverfahren mit körnigen Adsorbentien,
- Lager- und Fördertechnik von Frisch- und Altadsorbens.

Der vorliegende Beitrag stellt eine kurze inhaltliche Zusammenfassung des Leitfadens dar und zeigt beispielhaft Einsparungen, Abweichungen und Vereinfachungen zur bisherigen Planungsgrundlage auf.

1. Eigenschaften von kohlenstoffhaltigen Sorbentien

Die in den betrachteten Verfahren ursprünglich überwiegend bis ausschließlich verwendeten Produkte waren Braunkohlenkoks [2] und Mischprodukte aus Braunkohlenkoks mit Mineralien. Der heute praktizierte Anlagenstandard [1, 2, 4] basiert überwiegend auf den Eigenschaften dieser Produkte, was deutlich zur Preisentwicklung dieser Produkte beigetragen hat. Es wird daher im Folgenden die allgemeine Weiterentwicklung von Produkten betrachtet, die zu einer Vereinfachung und Kostenreduzierung der Verfahren führen kann.

1.1. Aktivkohle/Aktivkoks im Anlieferzustand

Oberflächenaktivierte Kohlenstoffe werden allgemein als Aktivkohle bezeichnet, in der Praxis hat sich zusätzlich für sehr schwach aktivierte Produkte mit BET Oberflächen $< 300 \text{ m}^2/\text{g}$ der Begriff Aktivkoks eingebürgert. Mit Aktivkoks verbindet man überwiegend Braunkohlenkoks [2], der auch als Herdofenkoks bekannt ist. Der LIS Bericht [1] baut fast ausschließlich auf dessen Produkteigenschaften auf. Die sicherheitstechnischen Kenndaten zeigt Tabelle 1 im Vergleich zu heute wirtschaftlich sehr wettbewerbsfähig angebotenen Alternativprodukten. Festzuhalten ist, dass heute Aktivkokse verfügbar sind mit deutlich gutmütigeren Brenn- und Explosionskenndaten als Braunkohlenkoks HOK. Im Vergleich der sicherheitstechnischen Kenndaten hat es sich weiterhin als sehr sinnvoll erwiesen, im Bezug auf die Bewertung der Selbstentzündlichkeit nicht alleine die Selbstentzündungstemperatur T_s als Lagertemperatur beginnender Selbstentzündung einer Probe definierten Volumens (i.d.R. 400 ml) zu betrachten, sondern die Exothermie des zeitlichen Verlaufs der Produkte (Bild 1). Dabei zeigt sich, dass Produkte gleicher Selbstentzündungstemperatur sehr abweichende Temperaturentwicklungen aufzeigen können. Braunkohlenkoks HOK zeigt ein sehr exothermes und heftiges Selbstentzünden, das Produkt CSC-Aktivkoks PC beginnt erst bei deutlich höherem Niveau und verläuft zudem noch viel flacher. Dies erhöht die inhärente Anlagensicherheit erheblich.

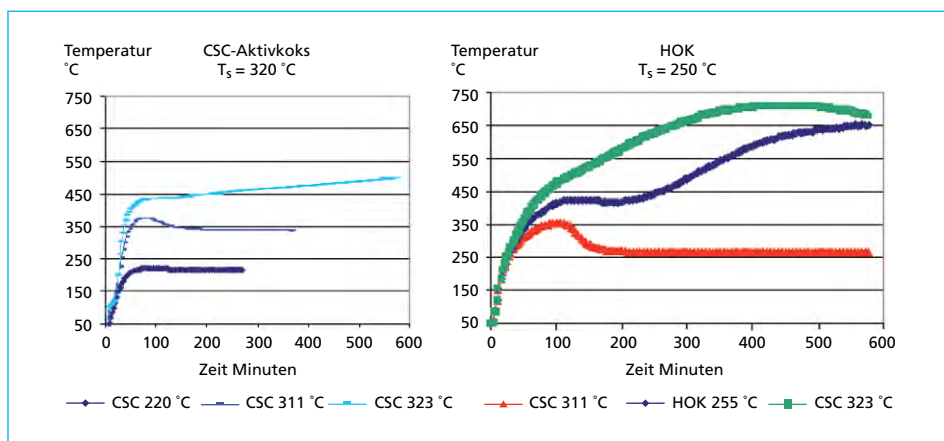


Bild 1: Selbstentzündungstemperatur und deren zeitlicher Verlauf

Eine weitere Entwicklung stellen Aktivkokse dar, die im Gegensatz zu Braunkohlenkoks HOK nicht explosionsfähig und nur noch sehr eingeschränkt selbstentzündlich sind. Mit solchen Produkten können vereinfachte Brand- und Explosionsschutzkonzepte realisiert werden, das war bisher nicht möglich.

Als Bewertungsmaßstab für die sicherheitstechnische Auslegung von Abgasreinigungsanlagen incl. der diese begleitenden peripheren Lager- und Fördertechnik werden daher die Bewertungsbögen Tabelle 2 bzw. 3 herangezogen.

Tabelle 1: Sicherheitstechnische Kenndaten von Aktivkoksen/Aktivkohlen im Vergleich

Kenngröße	Einheit	Granulat			Pulver			
		HOK 1,25 – 5	CSC-Aktivkoks 2,5 – 8	Sorbalit G35	HOK mahlaktivierte	CSC-Aktivkoks PHC	CSC-Aktivkoks PRG	Norit GL 50
Wasser	Gew.-%	0,5	< 5	< 5	0,5	< 3	< 0,5	1
Korngröße	mm	1,25 – 5	2,5 – 8	2,0 – 8	0 – 0,1	0 – 0,9	0 – 0,9	0 – 0,2
Brennbarkeit		BZ 2	BZ 3	BZ 1	BZ 3	BZ 1	BZ 1	BZ 2
Selbstentzündungs- temperatur	°C	280	320		260	320	420	250
Glimmtemperatur	°C	> 450	> 450	> 450	> 450	> 450	> 450	> 450
untere Ex-Grenze 21 % O ₂ , 20 °C	g/m ³				60	60		125
max. Explosionsdruck	bar	nicht	nicht	nicht	8,6	6,7	nicht	4,8
KST-Wert	bar m/s	explosions- fähig	explosions- fähig	explosions- fähig	92	50	explosions- fähig	40
Staubexplosionsklasse		fähig	fähig	fähig	St 1	St 1	fähig	St 1
Mindestzündenergie	J				200 – 500	>> 2,5		200 – 500

Sie dienen der vergleichenden Produktauswahl sowohl in der Planungsphase als auch im späteren Einkauf der Produkte. Das stellt eine Verlagerung dar weg von einem im Vorfeld festgelegten Produkt hin zu Produkten dieser Eigenschaften. Auf dessen Basis lässt sich das Sicherheitskonzept der Anlage offen für Wettbewerbsprodukte erstellen. Dies war bisher nur eingeschränkt möglich.

Tabelle 2: Bewertungsbogen Produkteigenschaften Aktivkoks/Aktivkohle/Mischsorbentien/Granulate

Produkteigenschaften	Einheit	Produkt 1	Produkt 2	Produkt 3	Mindestanforderungen
Kurzanalyse					
Wassergehalt	Gew.-%				
Flüchtigengehalt	Gew.-%				≤ 5
physikalische Kenngrößen					
Kornspektrum	mm				
d ₅₀	mm				
Unterkorn ≤ 1 mm	%				≤ 5
Abriebfestigkeit	%				≥ 98
Beständigkeit bei Taupunktunterschreitung	ja/nein				ja
Brenn- und Explosionskenngrößen					
Brennzahl bei 20 °C					≤ BZ 3
Selbstentzündungstemperatur für 400 ml	°C				≥ 280
Exothermie der Selbstentzündung für 400 ml T _{max}	°C				≤ 700
Zeit bis T _{max}	Minuten				≥ 500
Explosionsfähigkeit	ja/nein				nein
Explosionskenngrößen der Staubfraktion					
maximaler Explosionsdruck	bar				≤ 8,6
K _{st} -Wert	bar m/s				≤ 96
Staubexplosionsklasse	St				≤ ST 1
untere Explosionsgrenze	g/m ³				≥ 60
Mindestzündenergie	J				≥ 2,5

Tabelle 3: Bewertungsbogen Produkteigenschaften Aktivkoks/Aktivkohle/Mischsorbentien/Pulver

Produkteigenschaften	Einheit	Produkt 1	Produkt 2	Produkt 3	Mindestanforderungen
Kurzanalyse					
Wassergehalt	Gew.-%				
Flüchtigengehalt	Gew.-%				≤ 5
physikalische Kenngrößen					
Kornspektrum	mm				
< 90 µm	Gew.-%				
< 45 µm	Gew.-%				
d ₅₀	mm				

Tabelle 3: Bewertungsbogen Produkteigenschaften Aktivkoks/Aktivkohle/Mischsorbentien/Pulver – Fortsetzung –

Brenn- und Explosionskenngrößen					
Brennzahl bei 20 °C					≤ BZ 3
Selbstentzündungs-temperatur für 400 ml	°C				≥ 260
Exothermie der Selbst-entzündung für 400 ml T_{max}	°C				≤ 700
Zeit bis T_{max}	Minuten				≥ 500
Explosionsfähigkeit	ja/nein				nur bei hohen Zündenergien, s.u.
Explosionskenngrößen der Stauffraktion					
maximaler Explosionsdruck	bar				≤ 8,6
K_{st} -Wert	bar m/s				≤ 96
Staubexplosionsklasse	St				≤ ST 1
untere Explosionsgrenze	g/m ³				≥ 60
Mindestzündenergie	J				≥ 2,5
Lieferantenerklärung					Garantie der glimmnest-freien Anlieferung

1.2. Verbrauchte Aktivkokse/Aktivkohlen

Bisher wurden hier hinsichtlich der sicherheitstechnischen Bewertung für den Brand- und Explosionsschutz die Kenndaten des frischen Adsorbens herangezogen vermehrt um das toxische Gefährdungspotential des verbrauchten Sorbens. Als toxisches Potential wurde nicht die wirkliche Toxizität, sondern die adsorbierte Fracht abgechiedener Schadstoffe herangezogen, Brand- und Explosionsschutz wurden damit aufwendiger realisiert als für frische Sorbentien.

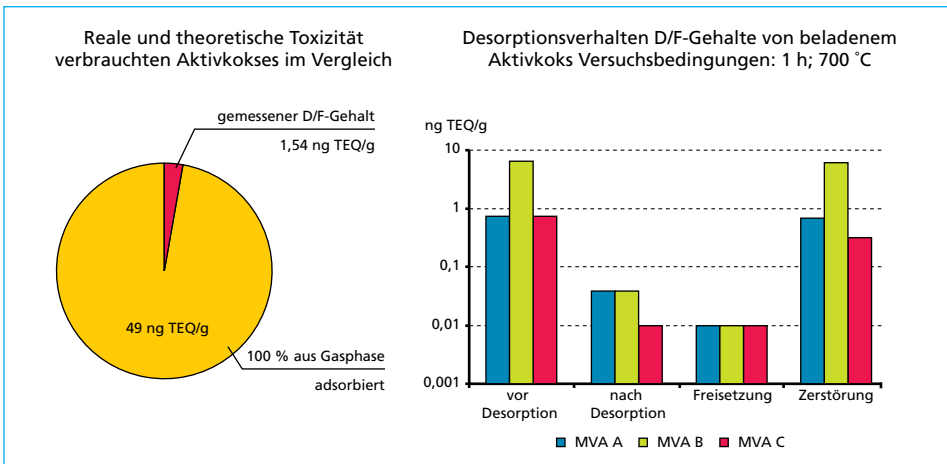


Bild 2: D/F-Toxizität und Freisetzungspotential beladener Aktivkokse

Die inzwischen vorliegenden Erfahrungen zeigen jedoch insbesondere für die PCDD/F Beladungen verbrauchter Aktivkokse/Aktivkohlen deutlich geringere technische Beladungen als sie sich aus der Massenbilanz ergeben. Dies liegt am katalytischen Verhalten der Aktivkokse/Aktivkohlen hinsichtlich ihres Zerstörungspotentials für diese Verbindungen. Den Vergleich der tatsächlichen Toxizität zur theoretischen zeigt Bild 2. Somit kann der Brand- und Explosionsschutz heute einfacher realisiert werden. Ein weiterer Aspekt ist das vernachlässigbare Desorptionsverhalten für PCDD/F von Aktivkoks. Auch hier basiert [1] darauf, dass die gesamte adsorbierte Fracht im Falle von Selbstentzündungen und Erwärmungen schlagartig freigesetzt werden kann. Diese Annahme ist heute widerlegt [6] (Bild 2), das Freisetzungspotential liegt im Bereich 0,02 % der adsorbierten Fracht. Die damalige pauschale Zuordnung von Aktivkoksanlagen zur Störfallverordnung verliert damit im Nachhinein an Grundlage.

1.3. Mischprodukte

Mischprodukte aus Mineralien (Kalksteinmehl, Kalkhydrat, Trassmehl, Zeolith, Bentonit u.a.) mit Aktivkoks/Aktivkohle werden zur kombinierten Ab-/Adsorption eingesetzt. Bei Einhaltung produktabhängiger Mischungsverhältnisse sind diese nicht mehr explosionsfähig und u.U. nur eingeschränkt selbstentzündlich. Wie bei der Betrachtung für Aktivkokse/Aktivkohlen soll auch hier der Bewertungsbogen Tabelle 2 bzw. 3 herangezogen werden, um das sicherheitstechnische Konzept nicht mehr produktgebunden sondern eigenschaftsgebunden zu realisieren.

2. Rechtliche und sicherheitstechnische Rahmenbedingungen

Im nachfolgenden Kapitel soll ein Überblick über die wesentlichen rechtlichen und sicherheitstechnischen Rahmenbedingungen beim Umgang mit kohlehaltigen Adsorbentien in der Abgasreinigung gegeben werden. Dieser Überblick erhebt jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit, er soll vielmehr die wesentlichen Grundlagen für die Planung und den sicheren Betrieb solcher Anlagen beschreiben.

2.1. Überblick der wesentlichen Regelwerke

Grundsätzlich ist zu beachten, dass bei einigen anzuwendenden Regelwerken, wie z.B. Landesbauordnung, Industriebaurichtlinie sowie der Verordnung für Anlagen mit wassergefährdenden Stoffen, die jeweiligen Länderfassungen heranzuziehen sind. Die nachfolgenden Ausführungen werden unter Berücksichtigung der o.g. Situation getroffen und sind zumindest inhaltlich mit den einzelnen Länderfassungen vergleichbar.

2.1.1. Landesbauordnung/Industriebaurichtlinie

Unabhängig von der Anwendbarkeit des Bundesimmissionsschutzgesetzes (z.B. Anlage unterliegt der 4. BImSchV) sind für die Gesamtanlage grundsätzlich die Anforderungen nach Landesbauordnung bzw. Industriebaurichtlinie zu berücksichtigen.

Bezogen auf die eigentliche Adsorptionsanlage (im Sinne der LBO ein Sonderbauwerk) werden durch die o.g. Regelwerke im wesentlichen die Anforderungen an den baulichen sowie verfahrenstechnischen Brandschutz definiert. Dies bedeutet in der Regel, dass im Rahmen der Planung und Genehmigung ein Brandschutzkonzept erstellt werden muss (vgl.a. Kap. 2.2.1).

2.1.2. Betriebssicherheitsverordnung

Die Betriebssicherheitsverordnung (BetrSichV) regelt die Bereitstellung von Arbeitsmitteln durch Arbeitgeber sowie deren Benutzung durch Beschäftigte bei der Arbeit.

Für die zu betrachtenden Adsorptionsanlagen ist damit im wesentlichen der Abschnitt 2, *Gemeinsame Vorschriften für Arbeitsmittel*, der BetrSichV zu beachten. Gemäß § 3 der BetrSichV ist eine Gefährdungsbeurteilung im Hinblick auf den Arbeitsschutz (§ 5 Arbeitsschutzgesetz mit Durchführung von Gefährdungs- und Belastungsanalysen der Arbeitsplätze und Tätigkeiten unter Berücksichtigung des § 16 GefahrstoffV) sowie bei Vorliegen eines Explosionspotentials eine Anlagenbeurteilung durchzuführen.

Sofern ein Explosionspotential vorliegt, sind gemäß § 6 der BetrSichV unabhängig von der Zahl der Beschäftigten die Schutzmaßnahmen unter Berücksichtigung der Mindestanforderungen nach Anhang 4 der BetrSichV im Rahmen eines Explosionsschutzdokumentes zu beschreiben.

Die Entscheidung, ob für eine Adsorptionsanlage, als ein Teil der Anlagen-Gesamtbetrachtung, ein Explosionsschutzdokument erstellt werden muss, ist immer aus den sicherheitstechnischen Kenndaten der jeweiligen Adsorptionsmittel abzuleiten.

In der Praxis wurde bisher sehr häufig z.B. mit Kalk (Anteil > 70 %) *inertisierter* Kohlenstaub (siehe 1.3. Mischprodukte), welcher gemäß der jeweiligen sicherheitstechnischen Kenndaten als nicht explosionsfähig einzustufen ist, eingesetzt. Hierbei ist zu berücksichtigen, ob dieser inertisierte Kohlenstaub bereits fertig angeliefert oder Vorort gemischt und in die Abgasreinigung eindosiert wird. Nur im zweiten Fall ist für den Bereich des Handlings mit reinem – wenn als explosionsfähig eingestuftem - Kohlenstaub die Erstellung eines Explosionsschutzdokumentes erforderlich (vgl.a. Kap. 1.1. bezüglich nicht explosionsfähiger reiner Kohlenstäube bzw. Aktivkokse).

2.1.3. Störfallverordnung

Auf Basis der StörfallV vom 08.06.2005 ist in der Regel davon auszugehen, dass Adsorptionsanlagen in Abgasreinigungssystemen keine Relevanz im Sinne der StörfallV beinhalten.

Insbesondere aufgrund der Streichung des Anhangs VII der *alten* StörfallV vom 26.04.2000 sind sogenannte *Zone 20* – Bereiche, d.h. Bereiche in denen ständig, langfristig oder häufig eine gefährliche explosionsfähige Atmosphäre (g.e.A.) vorhanden ist, nicht mehr als störfallrelevantes Kriterium zu berücksichtigen.

Die Beladung der Adsorbentien mit störfallrelevanten Stoffen gemäß Anhang I der StörfallV ist unter Berücksichtigung der in der Vergangenheit durchgeführten Analysen (vgl. a. Kap. 1.2.) im Sinne der StörfallV in der Regel nicht als relevant einzustufen. Aufgrund der Novellierung der GefahrstoffV besteht jedoch die Möglichkeit, dass zukünftig (ab Oktober 2005) die beladenen Adsorbentien unter die Kategorie 9b des Anhangs I der StörfallV fallen. Dies bedeutet, dass bei Prüfung der Gesamtanlage auf Anwendbarkeit der StörfallV die max. Menge der beladenen Adsorbentien berücksichtigt werden muss. Bei Vorhandensein einer Menge von 200.000 kg an Stoffen der Kategorie 9b (R-Satz 51/53) in der Gesamtanlage des Betreibers sind die Grundpflichten der StörfallV anzuwenden.

Bezüglich der Einstufung nach GefahrstoffV wird auf die Ausführungen im Kap. 2.1.5. verwiesen.

2.1.4. Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen

Die Anwendbarkeit der Länder bezogenen Verordnungen über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen (VAwS) ist dann gegeben, wenn die Adsorbentien (unbeladen oder beladen) als wassergefährdend einzustufen sind.

Für die Einstufung der Adsorbentien ist die *Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen* (VwVwS) heranzuziehen.

Auf Basis der Analysenwerte der Adsorbentien erfolgt die Einstufung unter Berücksichtigung der Kriterien nach Anhang 2 und Anhang 3 der VwVwS (zukünftig nach AwSV).

Erfahrungen zeigen, dass reine Kohleadsorbentien als nicht wassergefährdend und beladene Adsorbentien in der Regel ausschließlich auf Basis des alkalischen oder sauren Charakters in die Wassergefährdungsklasse (WGK) 1 einzustufen sind.

Für die als wassergefährdend einzustufenden Stoffe sind entsprechende Maßnahmen zur Vermeidung einer Gewässergefährdung vorzusehen.

2.1.5. Gefahrstoffverordnung

Die Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) in Verbindung der mitgeltenden CLP-/REACH-Verordnung (ehemals Stoff- sowie Zubereitungsrichtlinie 67/548/EWG bzw. 1999/45/EG) beinhaltet einen wesentlichen Baustein zur Einstufung der Frisch- und Altadsorbentien hinsichtlich möglicher Gefahren.

Es ist im Einzelfall zu prüfen, inwieweit eine Neubewertung der vorhandenen Stoffe im Altadsorbent zu einer Einstufung als *gefährlich* mit den entsprechenden Konsequenzen führt (vgl. Kap. 2.1.3, 2.1.4).

2.1.6. Gefahrgutverordnung

Die Gefahrgutverordnung (GGVSE) regelt die innerstaatliche und grenzüberschreitende einschließlich innergemeinschaftliche (von und nach Mitgliedstaaten der Europäischen Union) Beförderung gefährlicher Güter für den Strassen- und Schienenverkehr.

Grundsätzlich ist zu berücksichtigen, dass nicht jeder Gefahrstoff auch gleichzeitig Gefahrgut darstellt. Dies liegt im wesentlichen daran, dass in der Gefahrgutverordnung primär die akute Toxizität eines Stoffes oder Zubereitung eine Relevanz beinhaltet.

Für die Einstufung von Altadsorbentien als Gefahrgut sind zunächst generell die Gefährlichkeitsmerkmale nach Gefahrstoffverordnung zu ermitteln und mit den Anforderungen nach ADR abzugleichen.

Auf Basis der Auswertung von Analysen verschiedener kohlehaltiger Adsorbentien ist die Konzentration von gefährlichen Stoffen nach CLP-Verordnung in der Regel so niedrig, dass die Altadsorbentien weder als Gefahrstoff noch als Gefahrgut einzustufen sind.

2.2. Wesentliche sicherheitstechnische Aspekte

Bei der Planung und dem Betrieb von Anlagen mit kohlehaltigen Adsorbentien sind im wesentlichen arbeits-, brand-, explosions- und gewässerschutztechnische Aspekte zu berücksichtigen. In den folgenden Kapiteln sollen auszugswise verschiedene brand- und explosionschutztechnische Aspekte beim Handling mit kohlehaltigen Adsorbentien allgemein betrachtet werden.

2.2.1. Brandschutz

Die Maßnahmen zum Brandschutz sind grundsätzlich in vorbeugende und abwehrende Brandschutzmaßnahmen zu unterscheiden. Hierbei ist es zunächst nicht relevant, ob ein Handling mit reinen Kohleadsorbentien oder kohlenhaltigen Adsorbentien durchgeführt wird. Auch bei Kohleanteilen von $< 10\%$ sind exotherme Reaktionen mit unzulässigen (kritischen) Temperaturen im Adsorbenssystem möglich.

Vorbeugende Brandschutzmaßnahmen

Für die Ermittlung von vorbeugenden Brandschutzmaßnahmen sind im wesentlichen folgende sicherheits- und verfahrenstechnischen Aspekte zu berücksichtigen:

- Selbstentzündungstemperatur des Adsorbens (bei geeigneter Produktauswahl kann hier großer Einfluß auf den Brandschutz ausgeübt werden),
- Lagertemperaturen,
- Verfahrenstechnisch bedingte Temperaturen beim Adsorptionsprozess,
- Temperaturen durch Adsorptionsprozess (exotherme Reaktion durch katalytische Effekte der adsorbierten Stoffe),
- Verweilzeiten,
- Adsorbensvolumen,
- Maßnahmen zur Erkennung von Abweichungen der bestimmungsgemäßen Temperatur,
- Inertisierung.

Immissionsschutz



Immissionsschutz, Band 1

Karl J. Thomé-Kozmiensky • Michael Hoppenberg

Erscheinungsjahr: 2010
ISBN: 978-3-935317-59-7
Seiten: 632
Ausstattung: Gebundene Ausgabe
Preis: 40.00 EUR

Immissionsschutz, Band 2

Karl J. Thomé-Kozmiensky • Matthias Dombert
Andrea Versteyl • Wolfgang Rotard • Markus Appel

Erscheinungsjahr: 2011
ISBN: 978-3-935317-75-7
Seiten: 593
Ausstattung: Gebundene Ausgabe
Preis: 40.00 EUR

Immissionsschutz, Band 3

Karl J. Thomé-Kozmiensky
Andrea Versteyl • Stephanie Thiel
Wolfgang Rotard • Markus Appel

Erscheinungsjahr: 2012
ISBN: 978-3-935317-90-0
Seiten: etwa 600
Ausstattung: Gebundene Ausgabe
Preis: 40.00 EUR

Paketpreis

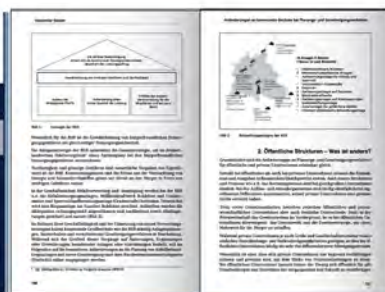
Immissionsschutz, Band 1 • Immissionsschutz, Band 2
Immissionsschutz, Band 3

110.00 EUR
statt 120.00 EUR

Bestellungen unter www.vivis.de
oder

vivis
TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Dorfstraße 51
D-16816 Nietwerder-Neuruppin
Tel. +49.3391-45.45-0 • Fax +49.3391-45.45-10
E-Mail: tkverlag@vivis.de



It you talk about
environment
and industry, you
say **HOK®**.

And it's okay.

**HOK® Herdofenkoks. Adsorbens und Katalysator.
Erste Wahl bei der Gasreinigung in Verbrennungs-
anlagen von Müll und Sondermüll sowie in der
Metallurgie.**

Signifikante Minderung von Dioxinen und Furanen.

**Manchmal reicht eine einzige, wohldurchdachte
Entscheidung um den Anforderungen Ihres Unter-
nehmens und den Forderungen nach einer gesunden
Umwelt gerecht zu werden.**

Die Lösung heißt HOK®. HOK® ist OK.

Grundsätzlich ist bei der Festlegung von vorbeugenden Brandschutzmaßnahmen zu beachten, dass eine Entzündung bzw. die Entwicklung von kritischen Temperaturen im Adsorbenssystem neben der stoffspezifischen, volumenabhängigen¹ Selbstentzündungstemperatur im wesentlichen von der Adsorbenskonzentration (z.B. in einem Kohle/Kalkgemisch, vgl. Bild 4), -menge sowie der Verweilzeit abhängt.

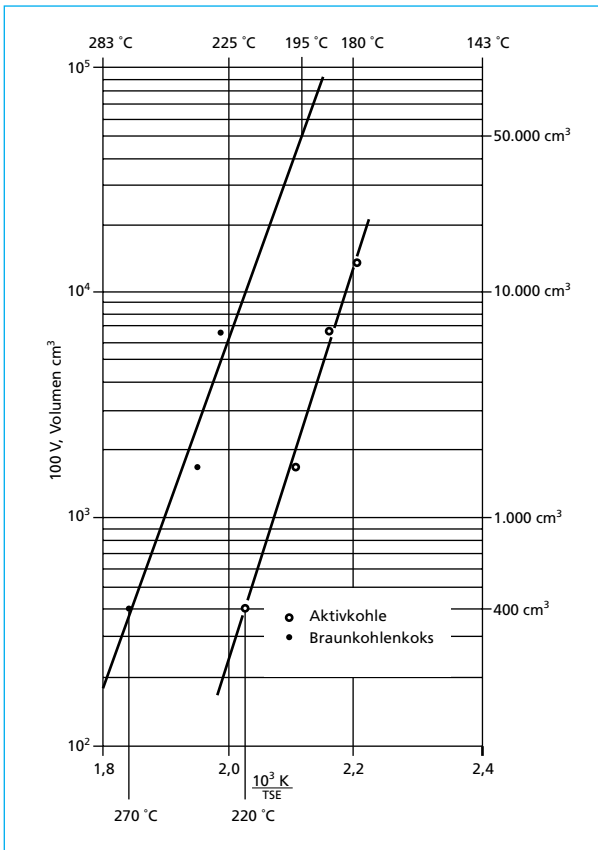


Bild 3:

Einfluss des Volumens auf die Selbstentzündungstemperatur

Dies bedeutet, dass auch schon bereits bei Temperaturen weit unterhalb der Selbstentzündungstemperatur bei ausreichender Menge und/oder Verweilzeit ein Brand bzw. eine unzulässige Temperatur, z.B. mit entsprechenden Anbackungen, Verstopfungen im System oder Glimmnestern, entstehen kann.

Je niedriger z.B. die Lagertemperatur in einem Silo ist, desto weniger beinhalten Menge und Lagerzeit eine Relevanz. Die Lagertemperatur ist auf 80 °C zu begrenzen.

Werden Prozesse bei Temperaturen im Bereich der Selbstentzündungstemperatur (bezogen auf ein prozesstypisches Volumen) betrieben, so ist dies möglich, wenn gleichzeitig die Verweildauer auf wenige Minuten begrenzt und der unmittelbare Austrag aus dem System gewährleistet ist.

¹ Die relevante Selbstentzündungstemperatur sollte immer auf das maßgebliche Volumen ausgehend von den Werten der in den Versuchen verwendeten Probenvolumina z.B. 400 cm³, 3.200 cm³, 6.400 cm³ und 12.800 cm³ extrapoliert werden (vgl. Bild 3).

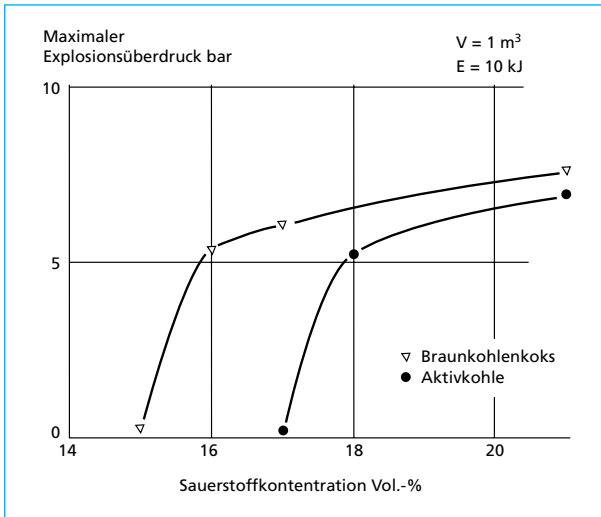


Bild 4:

Änderung der Selbstentzündungstemperatur von Aktivkohle/Kalkhydrat-Gemischen

Gleichfalls ist dies möglich bei sichergestellter Durchströmung des Adsorbens zwecks Wärmeabfuhr. Die Einzelheiten sind im Leitfaden beschrieben.

Eine weitere Möglichkeit der sicheren Brandvermeidung (nicht Löschung! Vgl. *abwehrender Brandschutz*) ist eine vorbeugende Inertisierung. Hierbei darf der Sauerstoffgehalt 5 Vol.-% im System nicht überschreiten. Eine solche Maßnahme ist jedoch sehr kostenintensiv und ist aus sicherheitstechnischen und immissionsschutzrechtlichen Aspekten auch für das beladene Adsorbens aus der Abgasreinigung nicht zwingend erforderlich.

Theoretisch stehen für die Erkennung von Abweichungen des bestimmungsgemäßen Betriebes in Adsorptionssystemen, d.h. Bildung von Glimmnestern, im wesentlichen zwei Möglichkeiten zur Verfügung:

- Temperaturüberwachung,
- CO-Überwachung.

Diese Maßnahmen sind aber in der Praxis nur eingeschränkt sinnvoll. Aufgrund des isolierenden Effektes von Kohleadsorbentien sind unzulässige Temperaturen nur im direkten Nahbereich eines ggf. vorhandenen Glimmnestes zu erkennen, so dass eine ausreichende Funktionstüchtigkeit einer Temperaturüberwachung im Adsorbens bzw. in der Raumluft eines Lagerbehälters bezogen auf das Gesamtsystem nicht gegeben ist.

Eine CO-Überwachung in einem Lagerbehälter bzw. eine DCO-Überwachung in einem Filter kann u.U. eine effektive Früherkennungsmaßnahme von vorliegenden Glimmnestern darstellen. Voraussetzung für eine frühzeitige Detektion ist das Verhältnis von Adsorbensmenge zum durchströmten Abgasvolumen im Filtersystem. Erfahrungen belegen, dass ein DCO-Überwachung z.B. in Flugstromreaktoren keine effektive Maßnahme zur Früherkennung von Glimmnestern darstellt.

Es kann aber durch indirekte Maßnahmen, wie Überwachung des Füllstandes im Austragsbereich eines Filters oder Rüttleinrichtungen zur Vermeidung von Ablagerungen, die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Glimmnestern minimiert werden.

Eine Füllstandsüberwachung stellt z.B. sicher, dass Anbackungen bzw. Ablagerungen im Austragsbereich des Filters erkannt werden, bevor in Abhängigkeit der Adsorptionstemperatur kurz- bis mittelfristig Glimmester bzw. weitere Folgereaktionen entstehen.

Abwehrende Brandschutzmaßnahmen

Im Normalfall sind durch die o.g. vorbeugenden Brandschutzmaßnahmen alle Maßnahmen getroffen, die eine Glimmnestbildung vernünftigerweise ausschließen.

Sollte dennoch die Bekämpfung eines Glimmnestes oder eines *Brandes* (im Sinne von einer unzulässigen Temperatur im System von mehreren 100 °C). erforderlich sein, so sind prinzipiell drei unterschiedliche Löscharten möglich:

a) Wassersprühstrahl/Löschschaum

Bei Einsatz von Wasser ist darauf zu achten, dass aufgrund der Möglichkeit einer explosionsartigen Wasserverdampfung (1 l Wasser = 1.300 l Wasserdampf) kein Vollstrahl zum Löscheinsatz verwendet wird. Sofern aus Gründen der Statik des Systems keine Bedenken bestehen, ist eine Flutung die effektivste Löschmethode.

b) Eigeninertisierung

Durch Verschluss der Ein- und Ausgänge des Adsorbenssystems wird das Eindringen von Luftsauerstoff verhindert. Die im System befindliche Luft wird zu CO/CO₂ umgesetzt. Das Glimmnest bzw. der *Brand* erstickt sich selber. Das Problem bei dieser Löschmethode besteht in der Regel darin, dass die gänzliche Verhinderung einer weiteren Luftdurchströmung aufgrund von betriebsmäßigen *Undichtigkeiten* oder bereits zerstörten Verschlussarmaturen nur eingeschränkt möglich ist.

c) Inertgasbeaufschlagung

Bei einer Löschung mit Inertgas, wie z.B. N₂ oder CO₂, ist eine max. O₂-Konzentration von 1 % im System anzustreben. In der Regel ist dafür eine 3 bis 5-fache Spülung bezogen auf das zu inertisierende Behältervolumen vorzunehmen.

Bei den Löscharten a) und b) ist zu berücksichtigen, dass zwar der exotherme Prozess unterbrochen wird, jedoch die entstandene Wärme im System nicht abgeführt werden kann. Dies bedeutet im Extremfall, dass *gelöschtes* Adsorbens beim Austrag in Verbindung mit Luft aufgrund der noch vorhandenen Adsorbenttemperatur erneut exotherm reagiert. Beim Austrag ist daher ggf. eine *Nachlöschung* mit Wasser erforderlich.

Zur Durchführung der o.g. Maßnahmen sind entsprechende Anschlüsse am Adsorbenssystem vorzusehen. Darüber hinaus ist bei der Planung auf eine ungehinderte Zugangsmöglichkeit der Löscharten zu achten.

Die Installation von stationären Löschanlagen sowie die Vorhaltung von entsprechenden Inertgasmedien ist aufgrund der heute gegebenen kurzfristigen Verfügbarkeit von Inertgasen (unabhängig von der Tages-/Nachtzeit) sowie des zeitlichen Reaktionsverlaufes eines Glimmbrandes (Stunden bis Tage) nicht zwingend erforderlich.

2.2.2. Explosionsschutz

Explosionsschutzmaßnahmen sind generell nur dann zu berücksichtigen, wenn aufgrund der im Versuch ermittelten sicherheitstechnischen Kenndaten das jeweilige Adsorbens als explosionsfähig einzustufen ist.

Eine Explosionsfähigkeit des Adsorbens ist in der Regel dann gegeben, wenn folgenden Kriterien **gleichzeitig** zutreffen:

- Korngrößenverteilung < 500 µm (Vorliegen als Staub) und
- Kohlenstoffanteil > 65 % (vgl. Bild 5; Ausnahme: behandelte reine Aktivkohlen, vgl. Kap. 1.1. und 1.3.)

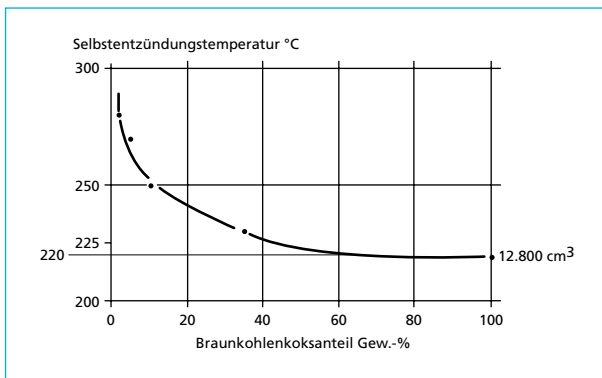


Bild 5:

Feststoffinertisierung

Für als explosionsfähig einzustufende Adsorbentien sind gemäß Betriebsicherheitsverordnung [8] auf Basis einer Gefährdungsbeurteilung nach § 3 BetrSichV Schutzmaßnahmen im Rahmen des zu erstellenden Explosionsschutzdokumentes nach § 6 BetrSichV vorzusehen.

Die nachfolgenden Ausführungen gelten nur für als explosionsfähig einzustufende Adsorbentien.

Grundsätzlich ist gemäß BGR 104 [9]/, Explosionsschutzregeln, eine Unterscheidung in nachfolgende Schutzprinzipien vorzunehmen:

Primäre Explosionsschutzmaßnahmen (E1)

Diese Explosionsschutzmaßnahmen werden nach BGR 104 aufgliedert in

- Vermeiden oder Einschränken von Stoffen, die explosionsfähige Atmosphäre zu bilden vermögen,

- Verhindern oder Einschränken der Bildung explosionsfähiger Atmosphäre innerhalb von Apparaturen,
- Verhindern oder Einschränken der Bildung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre in der Umgebung von Apparaturen,
- Überwachung der Konzentration in der Umgebung von Apparaturen,
- Maßnahmen zum Beseitigen von Staubablagerungen in der Umgebung staubführender Apparaturen und Behälter.

Übertragen auf Adsorptionsanlagen können prinzipiell folgende primäre Schutzmaßnahmen angewendet werden:

- Inertisierung auf unterhalb des Grenzsauerstoffgehaltes. Der erforderliche Grenzsauerstoffgehalt ist abhängig vom jeweiligen Adsorbens sowie der Temperatur (Beispiel vgl. Bild 6). Im Durchschnitt ist pro 100 °C Temperaturerhöhung eine Abnahme der O₂-Grenzkonzentration von 1,5 Vol-% zu erwarten [4].
- Arbeitsanweisungen zur Reinhaltung der Außenbereiche von Adsorptionsanlagen.

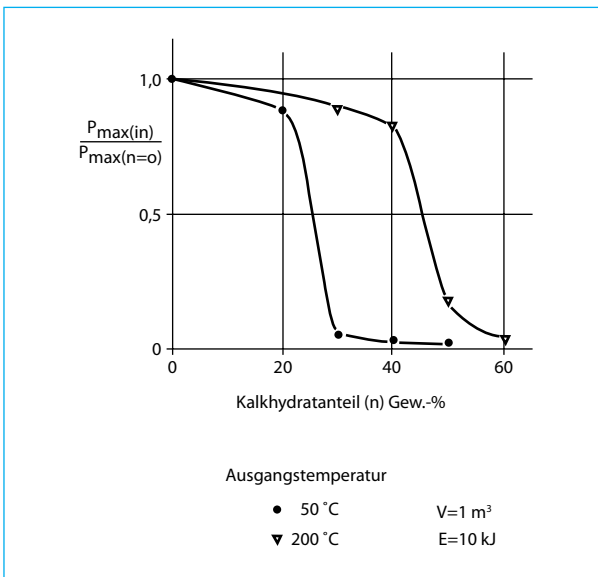


Bild 6:

Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf den maximalen Explosionsdruck

Es wird darauf hingewiesen, dass im Unterschied zu den Aussagen der bisherigen Leitfäden (z.B. LIS-Bericht 97) aus rechtlicher Sicht keine Inertisierung, auch für Altadsorbens, erforderlich ist.

Sekundäre Explosionsschutzmaßnahmen (E2)

Diese Explosionsschutzmaßnahmen werden nach BGR 104 aufgliedert in Maßnahmen, welche die Entzündung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre verhindern (Vermeiden wirksamer Zündquellen).

Unter Berücksichtigung der vorhandenen Schutzmaßnahmen sind in Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit des Auftretens explosionsfähiger Atmosphäre (g.e.A.) sogenannte Ex-Zonen (20, 21, 22, bisher 10, 11) festzulegen. Aus dieser Festlegung ergibt sich der Umfang der zu ergreifenden Maßnahmen, d.h. Anforderungen an die Arbeitsmittel, zur Gewährleistung der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes der Beschäftigten, die durch gefährliche explosionsfähige Atmosphäre gefährdet werden können.

Wichtig in diesem Zusammenhang ist die neue Anforderung aus der BetrSichV, dass der Nachweis der Eignung neben den, wie bisher, elektrischen auch für mechanische Betriebs- bzw. Arbeitsmittel, wie z.B. Zellenradschleusen, Fördereinrichtungen, usw., im Explosionsschutzdokument zu erbringen ist.

Insbesondere für Altanlagen besteht die Anforderung bis zum 31.12.2005 im Rahmen des Explosionsschutzdokumentes die Eignung der *alten* Betriebsmittel nachzuweisen. Für die eingesetzten elektrischen Betriebsmittel in Ex-Bereichen sind die alten Bauartzulassungen als Eignungsnachweis weiterhin gültig. Bei Austausch dieser Geräte sind jedoch ausschließlich Geräte mit der neuen Gerätekenzeichnung zu verwenden. Für die mechanischen Betriebsmittel ist ein separater Eignungsnachweis z.B. mit einer Zündquellenanalyse nach DIN EN 13463-1, durchzuführen.

Tertiäre Explosionsschutzmaßnahmen (E3)

Sind Maßnahmen nach E1 oder E2 nicht durchführbar oder nicht sinnvoll oder nicht ausreichend sicher, müssen konstruktive Maßnahmen getroffen werden, welche die Auswirkung einer Explosion auf ein unbedenkliches Maß beschränken. Solche Maßnahmen sind:

- Explosionsfeste Bauweise,
- Explosionsdruckentlastung (in gesicherten Bereich),
- Explosionsunterdrückung,
- Verhindern der Flammen- und Explosionsübertragung.

Die Erfordernis des Einsatzes von tertiären Explosionsschutzmaßnahmen bei Adsorptionsanlagen ist für jeden Einzelfall separat zu beurteilen. Es ist hierzu im individuellen Einzelfall u.U. erforderlich, zur Abdeckung eines Restrisikos weitere Maßnahmen zu realisieren (z.B. Druckentlastung).

2.2.3. Gewässerschutz

Kohlehaltige Adsorbentien stellen generell Feststoffe dar, die aufgrund der sauren oder alkalischen Eigenschaften als wassergefährdend einzustufen sind. Zur Erfüllung der wasserrechtlichen Anforderungen ist bei Planung und Betrieb darauf zu achten, dass die Handhabung der Adsorbentien auf befestigtem Boden durchgeführt wird und Auswaschungen, wie z.B. Eintrag von Ablagerungen in das Entwässerungssystem der Anlage, ausgeschlossen sind. Darüber hinaus sind keine weiteren wasserrechtlichen Anforderungen zu berücksichtigen.

3. Maßnahmen für Bau und Betrieb der Anlagen

Die Maßnahmen für Bau und Betrieb von Adsorptionsanlagen erfolgen differenziert nach Anlagenabschnitten.

3.1. Lagerung und Förderung von Adsorbentien

Die wesentlichen Vereinfachungen und Erweiterungen gegenüber den bisherigen Vorgaben [2] sind:

- Verzicht auf Ladeluftkühler.

Die Erzeugung kritischer Produkttemperaturen $> 80\text{ °C}$ im Silo ist unter den gegebenen technischen Randbedingungen nicht möglich (Bild 7), sollte sie dennoch entstehen, greift die Temperaturüberwachung im Silokopf.

- Differenzierung in Kann- und Muss-Ausführungsdetails

[1] bescheinigte Lager- und Förderkonzepten ausgeführt nach den Empfehlungen aus [2] die pauschale Genehmigung. Folge hieraus waren pauschal aufwendige Anlagenausführungen. Der Leitfaden differenziert nach Muß – sowie nach Kann – Ausführungsdetails und eröffnet dem Planer/Betreiber mehr konzeptionelle Freiheit. Dies erlaubt die Realisierung einfacherer und individueller Anlagen nach Bedarf.

Beispiel: Drehüberwachung statt Drehzahlüberwachung

- Es werden Fördertechniken konkreter vorgestellt und bezüglich ihrer Eignung bewertet als in [2], die dort vorgenommene Auswahl von Fördertechniken war nur bezogen auf die Besonderheiten des Produktes HOK (z.B. Abriebempfindlichkeit). Hieraus ergeben sich individuellere und preiswertere Anlagenausführungen.

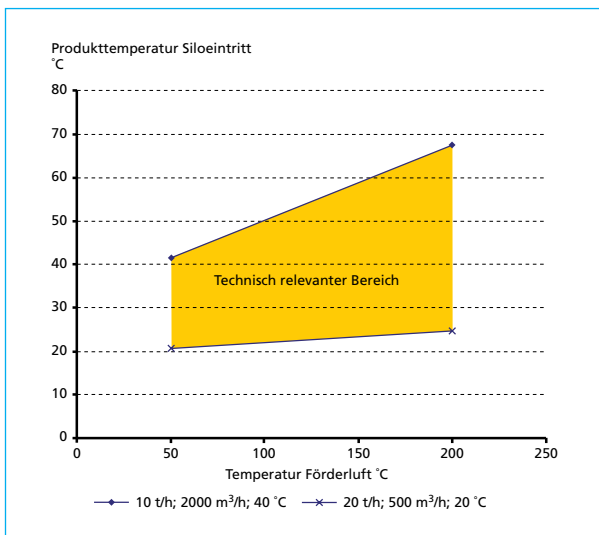


Bild 7:

Ladeluftkühler

- Es wird ausführlich auf Varianten der Adsorbensdosierung ohne Silo, d.h. mit Big Bags oder Transportcontainer eingegangen. Die erforderlichen Maßnahmen dieser Varianten sind in [1, 2] nicht betrachtet. Insbesondere für kleinere Anlagen ist dies interessant.

3.2. Verfahrenstechnische Anwendung

Die Maßnahmen für die verfahrenstechnische Anwendung von Aktivkoks HOK sind aufwendig in [1] beschrieben, jedoch nach damaligem Kenntnisstand ohne nennenswerte betriebliche Erfahrungen und im Schwerpunkt vor dem Hintergrund des vermuteten toxischen Potentials beladener Adsorbentien (siehe 1.2.).

3.2.1. Wanderbettadsorber

Die Delta CO-Messung zur Detektion von hot spots wurde unabhängig von der Anlagengröße in [1] vorgeschrieben, die Ausführung sollte redundant und für jedes Modul erfolgen. Die langjährige Praxis zeigt jedoch, dass

- der zeitliche Handlungsspielraum sehr groß ist und Ereignisse sich über viele Stunden bis Tage entwickeln;
- die Störfallrelevanten Auswirkungen (Freisetzung toxischen Potentials) praktisch nicht existieren (siehe 1.2.);
- bei Betrieb mit grobkörnigeren Aktivkoksen höherer Selbstentzündungstemperatur und geringerer Reaktivität (z.B. CSC Aktivkoks 2,5 – 8) das betriebliche Risiko für hot spots inhärent erheblich reduziert werden kann.

Das neue Überwachungskonzept sieht daher folgende Änderungen vor:

- Für die Anlagenüberwachung ausreichend ist grundsätzlich eine redundante Temperaturüberwachung des Abgases Delta T-Adsorber unabhängig von der Anlagengröße. Eine Redundanz sollte dadurch realisiert werden, dass mehrere Meßstellen verteilt über dem Adsorberquerschnitt Reingasseite angeordnet werden. Diese einfachen Messungen erhöhen die Anlagensicherheit deutlich gegenüber der empfindlichen und interpretationsbedürftigen Delta CO-Messung.
- Für Anlagen einer Größe ab etwa 15 – 20.000 m³/h Gasdurchsatz (Adsorbervolumen etwa 30 m³) ist eine Delta CO-Messung empfehlenswert, jedoch nicht zwingend. Eine Redundanz ist nicht erforderlich. Bei Ausfall reicht ein zeitiges Schließen des Adsorbers abhängig von der Temperaturentwicklung zur Eigeninertisierung des Aktivkokses.

3.2.2. Flugstromadsorber

Hinsichtlich der Toxizitätsbetrachtung der verbrauchten Adsorbentien gilt gleiches wie bei 3.2.1. hinzu kommt die äußerst geringe Menge an Adsorbentien im System gegenüber dem Wanderbettverfahren.

Die Delta CO-Messung ist daher meßtechnisch nicht geeignet, die Entstehung von hot spots zu detektieren. Folgende Änderungen sieht der vorgestellte Leitfaden vor:

- vollständiger Verzicht auf Delta CO-Messung;
- Erhöhung der Anlagensicherheit durch primäre Sicherheitsmaßnahmen statt Überwachung durch Sekundärmaßnahmen; Überwachung Temperatur und Füllstand in den Austragstrichtern des Filters; weiterhin Verriegelung der Adsorbendosierung mit dem Funktionieren der Fördertechnik zum Austrag und Abtransport des verbrauchten Sorbens aus dem Filter;
- Berücksichtigung neuer Aktivkohle mit deutlich sichereren Brand- und Explosionskenngrößen als inhärente Sicherheitsmaßnahme [7].

3.2.3. Lagerung und Förderung verbrauchter Adsorbentien

Aufgrund der Betrachtungen Kap. 1.3. ergeben sich für Lagerung und Förderung beladener Adsorbentien folgende Vereinfachungen:

Auf die Inertisierung kann verzichtet werden, hierfür besteht ggf. nur im Einzelfall temporärer Bedarf im Falle ausgetragenen Materials im Falle von hot Spots. Dies ist in Einzelfallbetrachtungen zu klären.

Der pneumatische Transport kann wie für frische Adsorbentien erfolgen. Das in [1] zwingend vorgegebene System doppelwandiger Förderrohre mit Zwischendrucküberwachung entfällt. Es reduziert sich auf normale betriebliche Maßnahmen und Standards der Vermeidung von Staubfreisetzungen.

4. Resumee

Mit der auf aktuellem technischen und genehmigungsrechtlichen Hintergrund durchgeführten Betrachtung zum sicheren Betrieb von Adsorptionsanlagen im Anwendungsbereich der adsorptiven Abgasreinigung bei Feuerungsanlagen, die überwiegend der 17. BImSchV unterliegen, wurde mit dem vorgestellten Leitfaden erstmals ein geschlossener Überblick zu berücksichtigender technischer und genehmigungsrechtlicher Maßnahmen erstellt. Dieser Leitfaden soll Planer, Genehmigungsbehörden und Betreiber dienen, einen sicheren Anlagenbetrieb zu gewährleisten. Die zu berücksichtigende Vielfalt von Vorschriften, Regelwerken und deren Überarbeitung der letzten Jahre einerseits, die in der Zwischenzeit vorliegende vielfältige Betriebserfahrung mit diesen Adsorptionsverfahren andererseits sowie die Weiterentwicklung von Adsorptionsverfahren und Adsorbentien begründen die Notwendigkeit eines Leitfadens der vorgestellten Form. Die vorgestellten Maßnahmen gehen oftmals einher mit Vereinfachungen und Einsparmöglichkeiten gegenüber dem bisher praktizierten Standard nach [1, 2], der kaum Spielraum für individuelle Anlagenvarianten gelassen hat und zudem auf überholten Annahmen beruhte. Diesen Spielraum der Individualisierung auf aktuellem Wissensstand eröffnet der vorgestellte Leitfaden.

5. Literaturverzeichnis

- [1] LIS Bericht Nr. 97, Landesanstalt für Immissionsschutz NRW, 1991
- [2] Rheinbraun AG: Empfehlungen zum Umgang mit Braunkohlenkoks. 1991/1994
- [3] VDI 2263, Staubbrände und Staubexplosionen, 1986/1990
- [4] Wiemann, W.: Brand- und Explosionsschutz bei der Handhabung von Aktivkoks. Haus der Technik, 1992
- [5] Esser-Schmittmann, W.; Boelitz, J.: Sicherheitstechnische Aspekte bei der Anwendung von Aktivkoks und Aktivkohle zur adsorptiven Abgasreinigung. VDI-Seminar, 13./14. Februar 1995, Düsseldorf
- [6] Modolo, G.; Brodda, B.G. et.al.: Sicherheit von Braunkohlenkoks-Adsorbentien zur Abgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen. In: Erdöl, Erdgas, Kohle, 110. Jahrg. (1994), Heft 4
- [7] Esser-Schmittmann, W.; Schmitz, S.: Neue Adsorbentien für die Abgasreinigung. VDI, München, 16./17.09.2004
- [8] Verordnung über Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Bereitstellung von Arbeitsmitteln und deren Benutzung bei der Arbeit, über Sicherheit beim Betrieb überwachungsbedürftiger Anlagen und über die Organisation des betrieblichen Arbeitsschutzes (Betriebssicherheitsverordnung – BetrSichV) vom 27. September 2002 (BGBl. I S. 3777), zul. geänd. 11. November 2011 (BGBl. I S. 2178)
- [9] BGR 104 Sammlung technischer Regeln für das Vermeiden der Gefahren durch explosionsfähige Atmosphäre mit Beispielsammlung zur Einteilung explosionsgefährdeter Bereiche in Zonen (Explosionsschutz-Regeln – EX-RL), vom Februar 2013 Fachbereich Rohstoffe und chemische Industrie der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV), Arbeitskreis Explosionsschutz
- [10] Zwölfte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (12. BImSchV – Störfall-Verordnung) vom 8. Juni 2005 (BGBl. I S. 1598), zul. geänd. 14. August 2013 (BGBl. I S. 3230)
- [11] VAWs – Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen und über Fachbetriebe-Nordrhein-Westfalen – Vom 20. März 2004 (GV. NRW. S. 274) Gl.-Nr.: 77, zul. geänd. 18. Dezember 2012 (GVBl. S. 676)
- [12] Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) vom 26. November 2010 (BGBl. I S. 1643), zul. geänd. 15. Juli 2013 (BGBl. I S. 2514)
- [13] Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen (VwVwS) vom 17. Mai 1999 (BAnz. Nr. 98a vom 29.05.1999) zuletzt geändert am 27. Juli 2005 durch Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Änderung der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe (BAnz. Nr. 142a vom 30.07.2005)
- [14] Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (VO (EG) Nr. 1272/2008) (CLP-Verordnung) vom 16. Dezember 2008 (ABl. L 353 S. 1), zul. geänd. 02. Oktober 2013 (ABl. L 261 S. 5)
- [15] Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Chemikalienagentur, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission (REACH – Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe – VO (EG) Nr. 1907/2006) (REACH-Verordnung) vom 18. Dezember 2006 (ABl. EGL 396 S. 1), zul. geänd. 18. April 2013 (ABl. EGL 108 S.1), ber. 04. Juli 2013 (ABl. L 185 S. 18)

- [16] Verordnung über die innerstaatliche und grenzüberschreitende Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße, mit Eisenbahnen und auf Binnengewässern (Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt – GGVSEB) vom 22. Januar 2013 (BGBl. I S. 110)
- [17] Anlage A des Europäischen Übereinkommens vom 30. 09 1957 über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR): Allgemeine Vorschriften und Vorschriften für gefährliche Stoffe und Gegenstände; 22. ADR-Änderungsverordnung vom 31. August 2012 (BGBl. II S. 954)