

# Vermeidung und Verminderung der Emissionen von Methylbromid (MB) und anderen Gasen bei der Begasung von Containern

- ◆ Umweltrechtliche Anforderungen
- ◆ Emissionen von Methylbromid
- ◆ Emissionsminderungstechniken
- ◆ Umsetzung von Maßnahmen in Hamburg

Dr. Heinz Baumgarten, Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt – Amt für Immissionsschutz und Betriebe – Sachgebiet Chemie und Oberflächenbehandlung

*Workshop „Sicherer Umgang mit Importcontainern“  
am 19. November 2008*

*Zentralinstitut für Arbeitsmedizin und Maritime Medizin  
Hamburg*

# Allgemeines zu Methylbromid

Methylbromid (MB) ist eine die Ozonschicht wirkungsvoll zerstörende organische Verbindung der Summenformel  $\text{CH}_3\text{Br}$ . Die Bromradikale haben ein viel höheres Zerstörungspotential als die Chlorradikale von halogenierten organischen Verbindungen. Der Stoff wird deswegen durch das Montrealer Protokoll geregelt. Seine Verwendung läuft aus, wobei kritische Verwendungen und Quarantäne- und Preshipmentbegasungen weiter möglich sind, sofern keine Alternativen verfügbar sind. Im Bereich der EU ist die Verwendung für Quarantäne- und Preshipment (QPS) unter Beachtung bestimmter Obergrenzen bis 2015 zulässig. Die entsprechende europäische Vorschrift ist die Richtlinie 2037/2000 /EG. Diese wird im übrigen gerade novelliert.

Die weltweite Verwendung von MB hat stark zugenommen nachdem zur Verwendung in der Landwirtschaft die Behandlung von Stau- und Verpackungsholz hinzukam. Die Verpflichtung hierzu ergibt sich aus der internationalen Vorschrift ISPM Nr. 15. Die weltweit für QPS eingesetzte Menge wird für 2005 mit 14.000 t angegeben.

# Aktuelle Situation bei MB

- ◆ Die Behandlung von Stauholz ist hauptsächlichlicher Verwendungsbereich und ist nach EU-Rechtsauslegung eine Pflanzenschutzanwendung. Zur Zulässigkeit der Verwendung von MB in Deutschland nach dem Pflanzenschutzrecht gibt es verschiedene Auffassungen in den Bundesländern und Bund-Länder-Gremien; in Hamburg hat die zuständige Pflanzenschutzbehörde (BWA) die Verwendung für zulässig erklärt
- ◆ In Belgien werden seit 1. Juli 2007 entsprechend der Vorschrift des zuständigen Ministeriums QPS-Begasungen nur noch mit mobilen Abgasreinigungsanlagen durchgeführt
- ◆ Die Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt (Amt für Immissionsschutz und Betriebe) als Immissionsschutzbehörde hat das BImSchG und die EU-Vorschriften zu vollziehen und entsprechende Maßnahmen zur Emissionsminderung nach dem Stand der Technik zu fordern.

# Rechtliche Anforderungen

- ◆ TA Luft 2002, Nr. 5.1.3 „Grundsätzliche Anforderungen zur integrierten Vermeidung und Verminderung von Umweltverschmutzungen durch Stoffe, die zu einem Abbau der Ozonschicht führen (hier MB)“
- ◆ Vermeidung und Verminderung der Emissionen
- ◆ Substitution
- ◆ Einhausung oder Kapselung der Anlagen
- ◆ Unterdruck im Anlagenraum
- ◆ Verhinderung von Undichtigkeiten
- ◆ Optimierte Abgasreinigungstechniken

- ◆ TA Luft 2002, Nr. 5.2.5
- ◆ Emissionsgrenzwert für Methylbromid (Brommethan) als organischer Stoff der Klasse I :
- ◆ Massenstrom von 0,10 kg/h oder Massenkonzentration von 20 mg/m<sup>3</sup>
- ◆ Verordnung (EG) 2037/2000, Art. 17 (2) zu MeBr
- ◆ „praktikable Vorsichtsmaßnahmen“:
- ◆ Austritt aus Begasungsanlagen verhindern
- ◆ oder auf ein Mindestmaß zu reduzieren

Bei festen zentralen Begasungsanlagen kann die TA Luft angewendet werden. Soweit dezentrale mobile Abgasreinigungsanlagen eingesetzt werden müssen, war der spezielle Stand der Technik zu bestimmen. Die Immissionsschutzbehörde hat dabei die technische und wissenschaftliche Entwicklung, ggf. die Praxiserfahrungen und die Verhältnismäßigkeit bei der Festlegung des Standes der Technik nach BImSchG und beim Vollzug der EU-Vorschriften zu berücksichtigen

# Einsatzmengen von Methylbromid bei der Containerbegasung

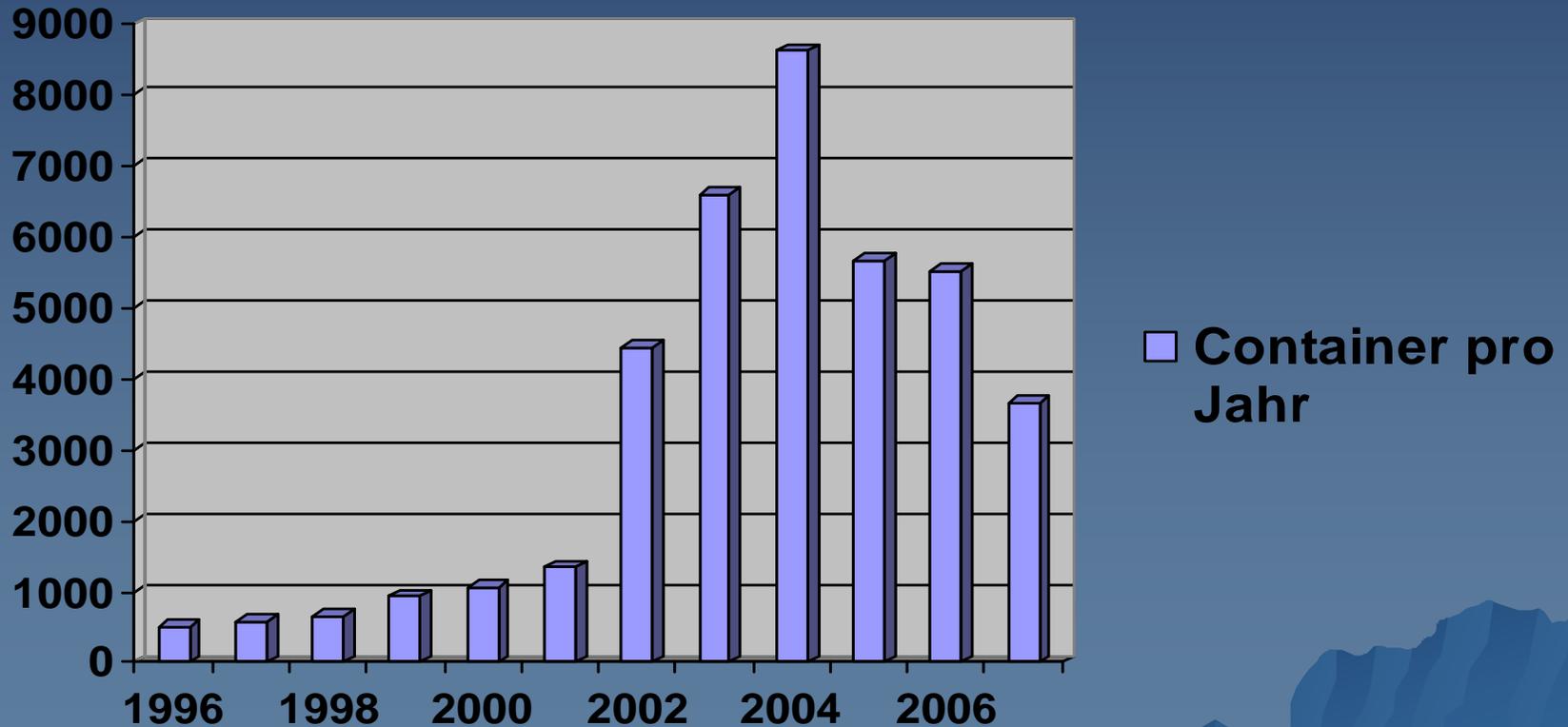
- ◆ 40'-Container mit 64 m<sup>3</sup> Volumen
- ◆ 20'-Container mit 32 m<sup>3</sup> Volumen
- ◆ MeBr-Einsatz im 40'-Container gemäß ISPM Nr. 15

11 bis 15 °C	64 g/m <sup>3</sup>	4,2 kg
16 bis 21 °C	56 g/m <sup>3</sup>	3,6 kg
über 21 °C	48 g/m <sup>3</sup>	3,1 kg

# Anzahl der mit Methylbromid begasten Container in Hamburg

8615 Stück in 2004 (Maximum)

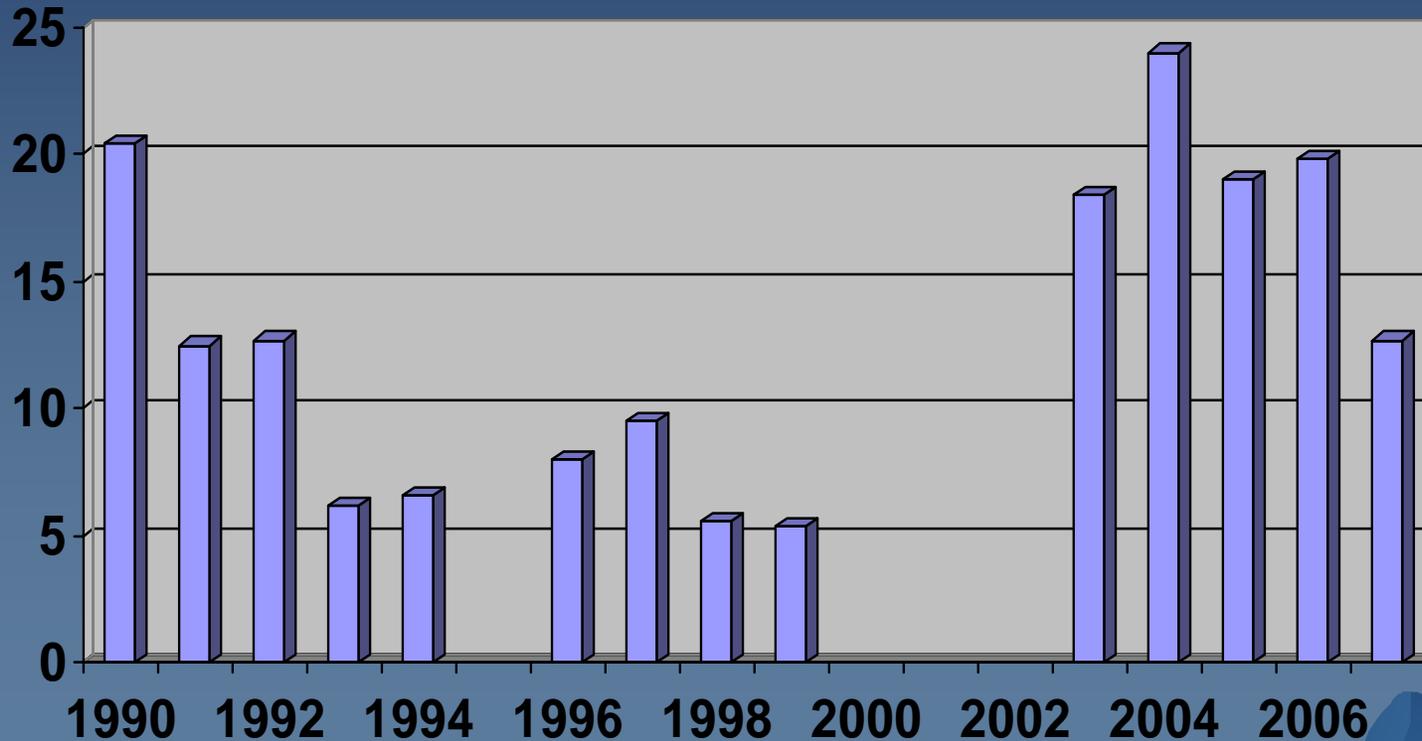
3663 Stück in 2007



# Eingesetzte Methylbromid-Jahresmengen in Hamburg

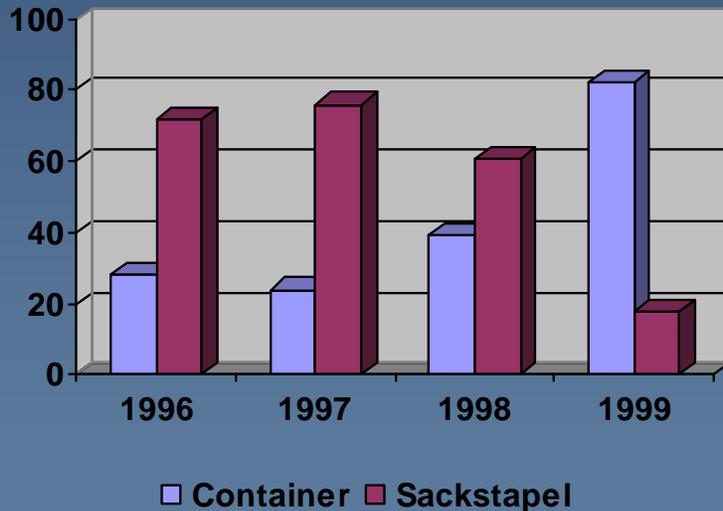
(k.A. für 1995, 2000 bis 2002)

24 t Methylbromid in 2004 (Maximum)

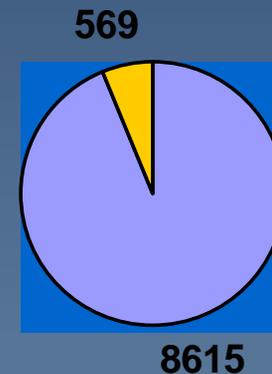


# Anwendungsbereiche Sackstapel und Container sowie Anwendungsverhältnis Methylbromid zu Phosphorwasserstoff

Entwicklung der Verteilung der Verwendung von Methylbromid für Container- und Sackstapelbegasung (in %)



Anzahl der Containerbegasungen mit Phosphorwasserstoff und Methylbromid in 2004 (Anzahl Container)



■ Methylbromid ■ Phosphorwasserstoff

# Emissionsminderungstechniken für MB

Hafen Rotterdam, Firma EcO2,  
Zentrale feste Anlage, Prinzip  
Aktivkohleadsorption

Foto: H. Behrend



# Airport Houston, feste zentrale Anlage, Aktivkohletechnik mit anschließender Verbrennung des MB

## George Bush International Airport, Houston



Treatment and Inspection building

Methyl Bromide Recapture System



Quelle:

Gary F. Knapp,  
GFK  
Consulting,  
November 2,  
2005, MBAO

# Mobile Emissionsminderungstechniken für MB

## Mobile Anlage der Firma ECO2 (NL)

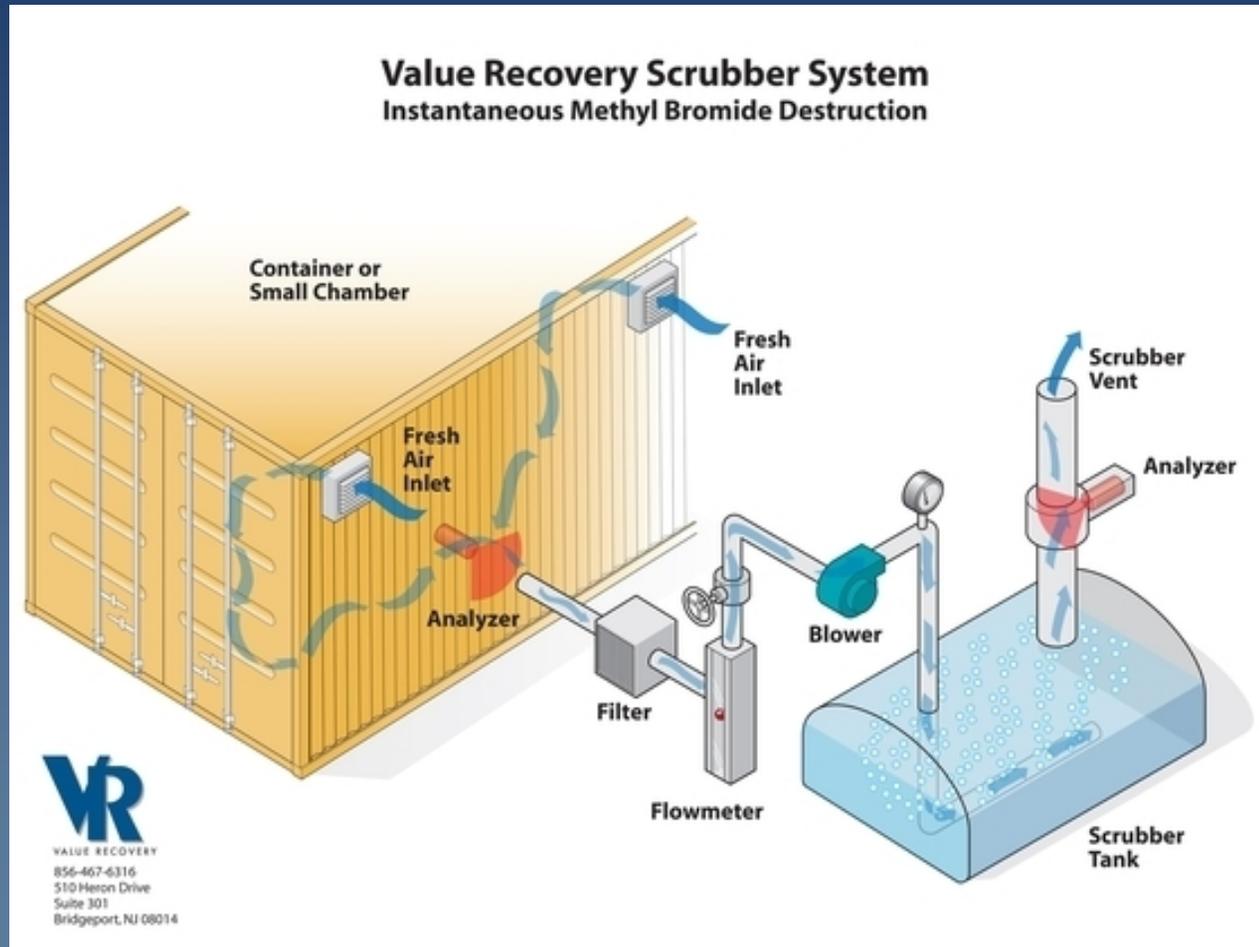
(Quelle: EcO2)



# Mobile Abgasreinigungsanlage Fa. Ruvoma (NL)



# Mobiles Wäschersystem „Value Recovery“ zum Einsatz auch bei Containern zur Abscheidung von MB



Quelle:  
VR

# Mobile Abgasreinigung der Fa. Tigg Engineering

## Recapture System Development

Conducted under a Cooperative Research and Development Agreement with USDA-ARS and GFK Consulting, 1995-99



Lab and Pilot Work at ARS Lab in Fresno, CA with Dr. James Leesch



Mobile unit built by Tigg Engineering and tested at fumigation facilities on the East and West Coasts

Quelle:

Gary F. Knapp,  
GFK  
Consulting,  
November 2,  
2005, MBAO

# Referenzanlagen zum Stand der Technik

- ◆ Rechtliche Vorgabe in Belgien durch das *Ministerium für Öffentliche Dienste, Gesundheit, Lebensmittelsicherheit und Umwelt* ( Bekanntmachung vom 08.02.2007):
- ◆ Ab 1. Juli 2007 QPS-Begasungen von Containern mit MeBr nur noch mit Rückgewinnung.
- ◆ Vorgabe: 80% des MB, welches am Ende der Begasung im Container ist, ist zu erfassen
- ◆ Erarbeitung eines Prüfverfahrens durch eine internationale Arbeitsgruppe
- ◆ Zulassung von zwei geprüften Anlagen der Firmen DESCLEAN und NORDIKO

# Anlage RAZEM (Fa. Desclean) – Demonstration in Bremerhaven 2006



Gaszufuhr  
zum  
Container  
aus der MB-  
Druckgas-  
flasche über  
einen  
Verdampfer  
(Foto: Klein)



Quelle:  
EcO2

## Mobile RAZEM-Anlagen, auf Fahrzeuge montiert

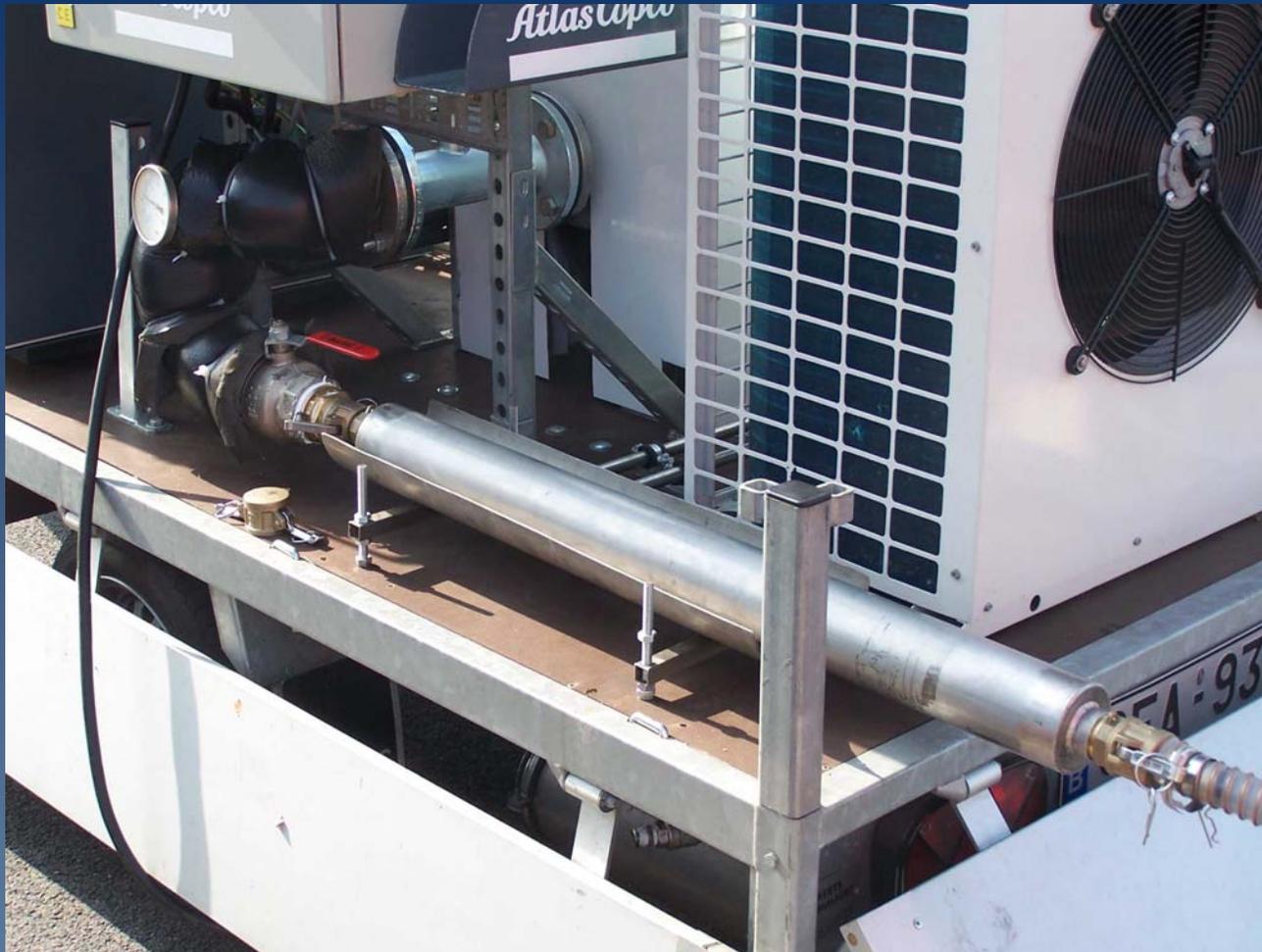


RAZEM mit Container in Einsatz (Foto: Klein)



## Anschlussmimik (Interface) mit Anschlüssen und Rohrleitungen

(Foto: Klein)



Gekühlte Aktivkohlefilterpatrone im Einsatz (Foto: Klein)

# Nordiko Fumigation and Gas Capture System – Demonstration 2008 in Hamburg



(Foto:  
Baumgarten)

## Container mit Anschlussmimik (Einsatztür)

Zuführungen für MB-Gas, Zuluft und Abluft sowie Messsonden



(Foto:  
Baumgarten)

# Implementierung in Belgien

- ◆ DESCLEAN behandelte in 5 Monaten (Juli bis November 2007) 3240 Container mit 4 RAZEM-Anlagen (QPS-Begasung). Eine mindestens gleiche Anzahl Entgasungen von Importcontainern kommt dazu.
- ◆ NORDIKO hat 3 Aktivkohlefilter-Anlagen (mit 22 Interfaces) bei drei belgischen Begasungsfirmen (EWS, SGS, Desinfector) im Einsatz seit 1. Juli 2007. Außerdem 3 Belüftungsgeräte für Importcontainer.
- ◆ Mit den NORDIKO-Anlagen wurden vom 1. Juli 2007 bis 29. Februar 2008 ca. 3000 QPS-Begasungen durchgeführt.

- ◆ Ministerium verschärft nach erfolgreicher Implementierung die Vorschrift: ab 1. Januar 2008 ist Containerdichtigkeitsnachweis nach einem zugelassenen Verfahren eine Voraussetzung für jede einzelne Begasung.  
Betreiber sind zur Dokumentation und zur Berichterstattung verpflichtet.
- ◆ Ziel des Ministerium: Verschärfung auf 80% Rückgewinnung bezogen auf das eingesetzte MB. Bisher aber keine weiteren Schritte bekannt

# Stand der Technik gemäß Entscheidung der BSU

- ◆ Die Emission von Methylbromid ist um mindestens 80%, bezogen auf die nach Abschluss der Begasung im Container vorhandene Menge, durch eine Abgasreinigungsanlage zu reduzieren.
- ◆ Für die Begasung ist eine hinreichende Gasdichtigkeit der Container erforderlich. Diese ist noch näher zu bestimmen.
- ◆ Die Be- und Entgasung ist durch geeignete Messungen zur Steuerung und zur Emissionskontrolle zu begleiten.

# Implementierung in Hamburg

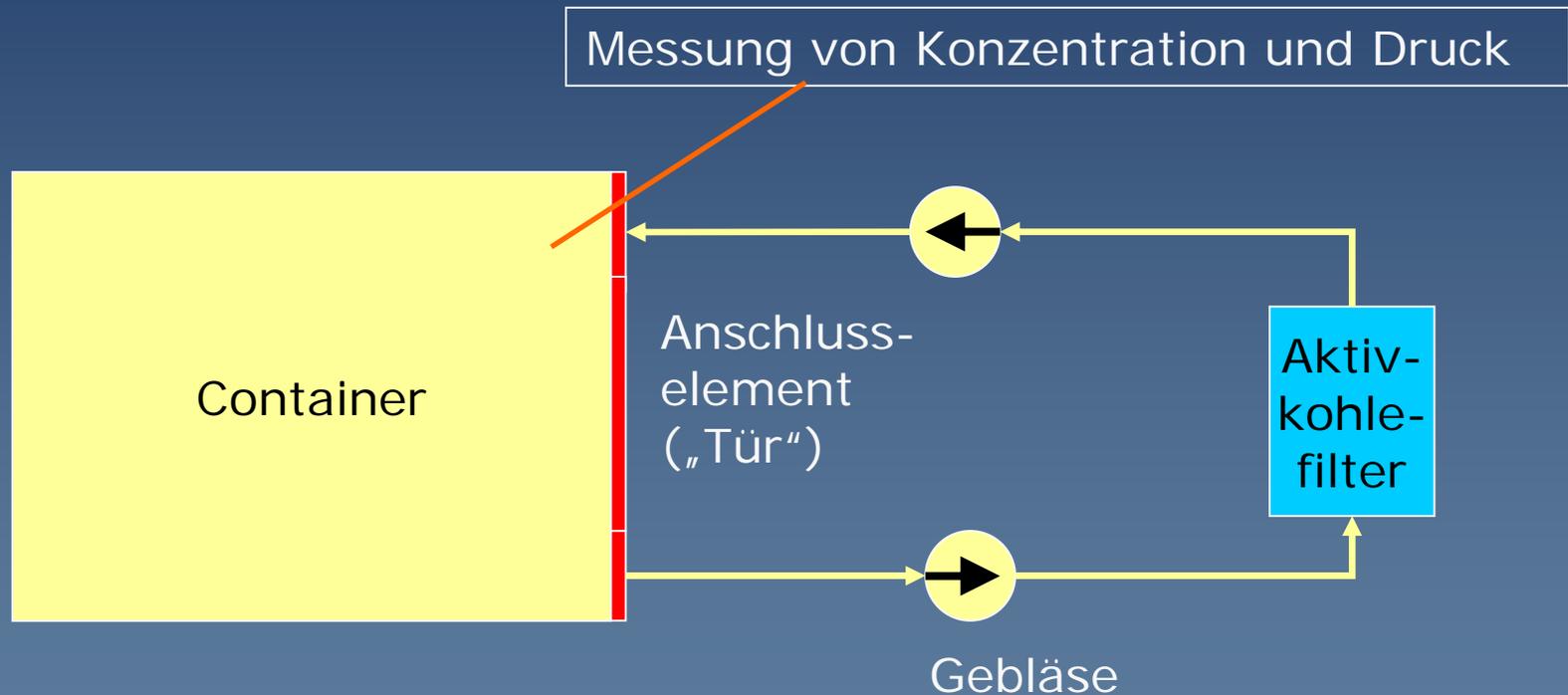
- ◆ Im April 2008 wurden die Verbände der Wirtschaftsunternehmen informiert, alle Unternehmen mit Begasungsplätzen und alle Begasungsunternehmen wurden angeschrieben
- ◆ Insgesamt werden über 30 Begasungsanlagen mit meist mehreren Begasungsmitteln betrieben
- ◆ Im Juni 2008 demonstrierte NORDIKO ihre Anlage in Hamburg
- ◆ Für alle Anlagen sind Genehmigungsverfahren nach dem Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) durchzuführen
- ◆ Die Genehmigungsanträge mit allen erforderlichen Unterlagen über die Begasungsanlage einschließlich Abgasreinigung waren bis zum 1. September 2008 einzureichen
- ◆ Derzeit laufen alle Genehmigungsverfahren d.h. zur Zeit meist das Stellungnahmeverfahren für die anderen betroffenen Behörden
- ◆ Die Unternehmen wurden informiert, dass nach dem 28. Februar 2009 keine Container-Begasung mit Methylbromid und Phosphorwasserstoff ohne Abgasreinigung zulässig ist
- ◆ Gemäß den Anträgen werden verschiedene Abgasreinigungsanlagen vergleichbar dem Typ „NORDIKO“ in Hamburg zum Einsatz kommen

# Abgasreinigungstechnik in Hamburg

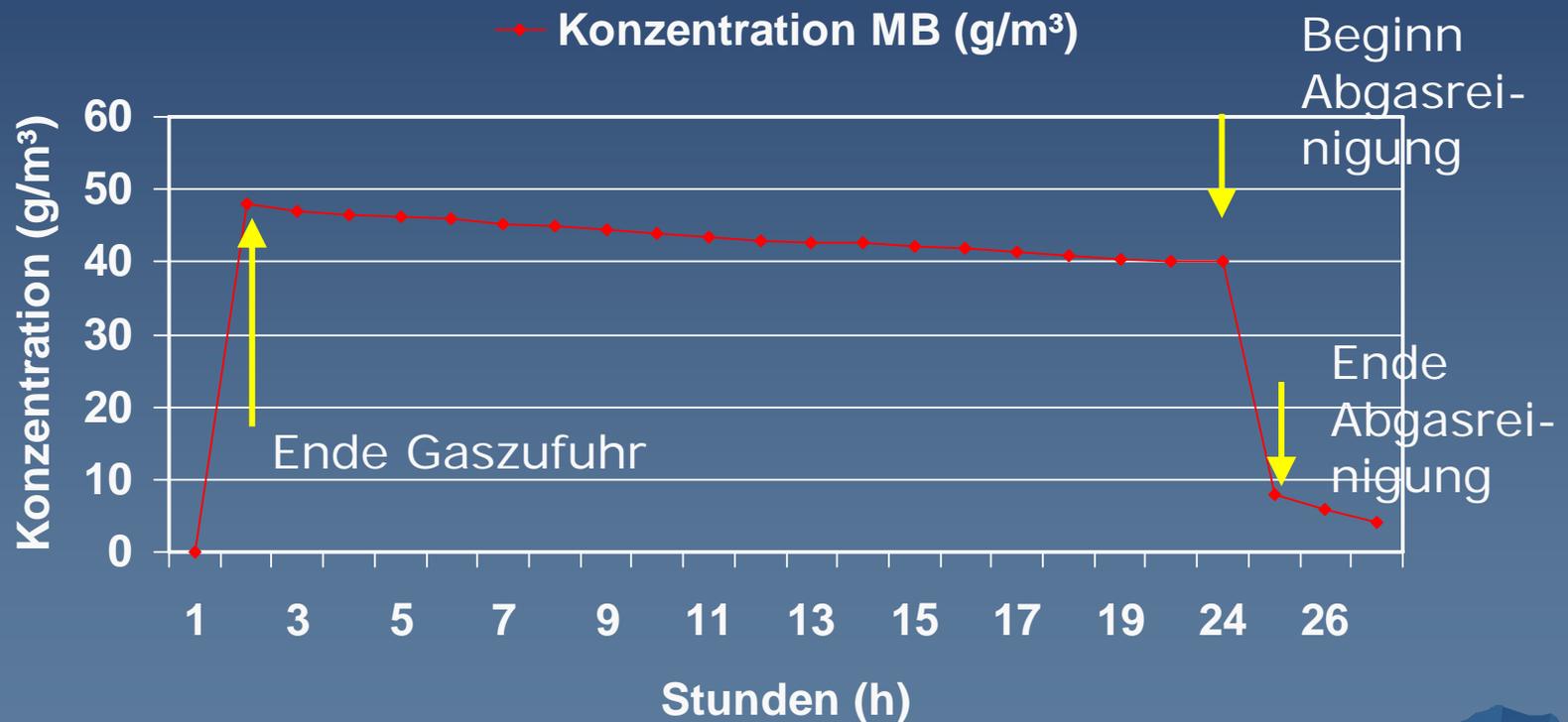
- ◆ Verfahrensgrundlagen
- ◆ Emissionscharakteristik
- ◆ Emissionsbegrenzende Anforderungen, die bei der Genehmigungserteilung nach BImSchG zu berücksichtigen sind
- ◆ Maßnahmen zur Überwachung und Steuerung des Prozesses durch Messungen

Hinweis: Details stehen erst fest mit Abschluss der Genehmigungsverfahren

# Verfahrensprinzip MB (Umluft)



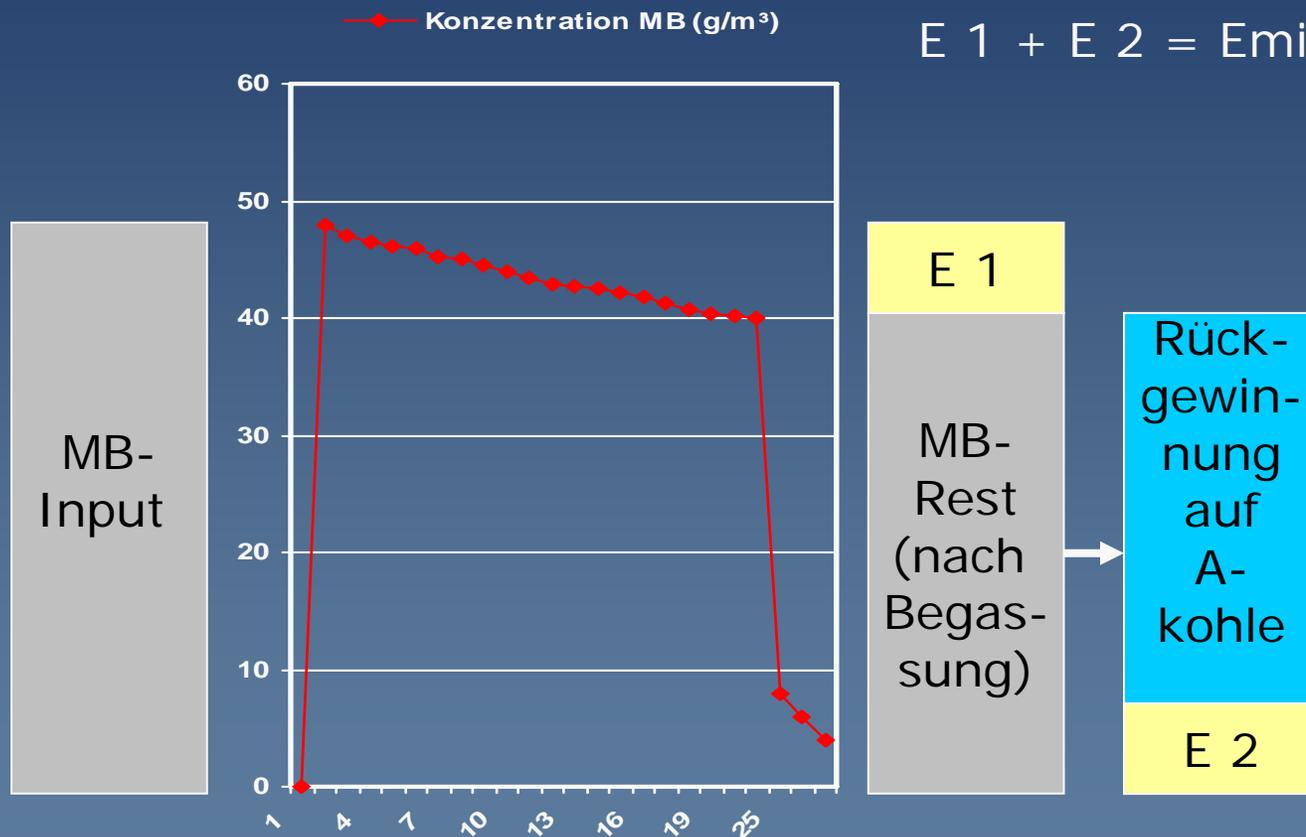
# Konzentrationsverlauf für die Betriebsphasen Gaszufuhr, Untergashaltung und Entgasung (mit Abgasreinigung)



# Massenbilanz MB

E 1 = MB-Output durch Leckagen und ev. Sorption durch Ware, E 2 = MB-Output beim Lüften.

$$E 1 + E 2 = \text{Emission}$$



# Wichtige Anforderungen bzgl. MB

- ◆ Vorheriger Test der Begasungsfähigkeit des Containers
- ◆ Kontrollierte MB-Zugabe und Durchmischung für eine gleichmäßige Konzentrationsverteilung im Container
- ◆ Einhaltung eines maximal zulässigen Prozentsatzes für die diffuse Emission durch Leckage (incl. Sorption)
- ◆ Erreichung von 80 % Rückgewinnung, bezogen auf den MB-Rest nach der Begasung
- ◆ Kontrolle und Steuerung des Prozesses durch geeignete Messgeräte für die MB-Konzentration
- ◆ Bestimmung der Daten zur Kontrolle der Emissionen bzw. des Rückgewinnungsgrades
- ◆ Dokumentation der erforderlichen Daten je Container
- ◆ Nachweis der Einhaltung der emissionsbegrenzenden Anforderungen durch eine 1. Emissionsmessung eines zugelassenen Messinstituts

# Anforderungen nach dem Stand der Technik an Begasungen mit Phosphorwasserstoff (PH<sub>3</sub>) und Sulfuryldifluorid („SF“)

- ◆ Phosphorwasserstoff:  
Mobile Abgasreinigung befindet sich im Einsatz und das OVG Hamburg hat die Rechtmäßigkeit der Anforderung zur Emissionsbegrenzung nach TA Luft (Abgasreinigung und Emissionsbegrenzung) bestätigt.
- ◆ Sulfuryldifluorid:  
Aus unserer Sicht ist derzeit eine Abgasreinigung noch kein Stand der Technik. Das Thema wird in einem Bund-Länder-Ausschuss erörtert.

# Phosphorwasserstoff

- ◆ Anforderungen nach TA Luft 5.2.4, „Gasförmige anorganische Stoffe“:

Emissionsgrenzwert:  $0,5 \text{ mg/m}^3$   
oder  $2,5 \text{ g/h}$

- ◆ Anlagentechnik  
2 Varianten: Interne und externe  
Abgasreinigungsanlage

# Anlagenvarianten für Phosphorwasserstoff

Abgasreinigungsanlage  
im Container,  
Firma BSA,  
68723 Plankstadt



Prinzip einer  
externen  
Abgasreinigungs-  
anlage,

