

## Fortolkningsbidrag til Bekendtgørelse nr. 852.

### 1. Indledning

Dette notat er udarbejdet af Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for måling af emissioner til luften ved Lars K. Gram.

Miljøstyrelsens bekendtgørelse nr. 852 (om begrænsning af udslip af dampe ved oplagring og distribution af benzin) fra 1995 indeholder oplysninger om grænseværdier og krav til måling af VOC fra dampgenvindingsanlæg.

Oplysningerne i bekendtgørelsen er ikke helt entydige og der mangler en angivelse af en anbefalet målemetode til emissionsmåling (non-methan VOC)

Dette Fortolkningsbidrag til bekendtgørelsen definerer enhederne for grænseværdien og anbefaler en målemetode til at bestemme emissionen af VOC henholdsvis non-methan VOC.

Det er tanken at oplysningerne kan benyttes i forbindelse med en evt. revision af bekendtgørelsen.

### 2. Definition af enheden for grænseværdien

I bekendtgørelsens bilag 3 afsnit 3 og 4 står (tekst refereret med kursiv):

3.

*Den gennemsnitlige VOC-koncentration i emissioner fra dampgenvindingsanlæg må iberegnet korrektion for fortynding under behandlingen - aldrig overstige 0,15 g/Nm(3) (eksklusive metan)(3) for en time for anlæg med en gennemstrømningsmængde på over 25.000 tons pr. år, og 35 g/Nm(3) for en time for andre anlæg. For eksisterende anlæg med en gennemstrømningsmængde på over 25.000 tons pr. år, der overholder grænseværdien 35 g/Nm(3) træder ovenstående først i kraft 31. december 2001.*

*(3) Den fastsatte grænseværdi vil kunne tages op til revision, såfremt der over for Miljøstyrelsen fremlægges dokumentation for, at der er sket væsentlige ændringer i de forudsætninger, der ligger til grund for Styrelsens afgørelse, f.eks. vedrørende benzinindholdet i benzin.*

4.

*Virksomheden skal mindst en gang om året lade et laboratorium, der er akkrediteret hertil, gennemføre målinger med henblik på at kontrollere, at dampgenvindingsanlægget fungerer korrekt. Målinger skal foretages i løbet af en hel arbejdsdag (mindst syv timer) med normal gennemstrømningsmængde. Målingerne kan være kontinuerlige eller diskontinuerlige. Ved diskontinuerlige målinger skal der foretages mindst fire målinger i timen. Resultaterne skal fremgå af virksomhedens driftsjournal.*

*Måleudstyrets, kalibreringsgassens og måleprocedurens samlede måleunøjagtighed må ikke overstige 10% af den målte værdi.*

*Reproducerbarheden skal være mindst 95% af den målte værdi.*

Bekendtgørelsen er den danske implementering af EU-direktivet af 20 december 1994: "Directive 94/63/EC on the control of volatile organic compound (VOC) emissions resulting from the storage of petrol and its distribution from terminals to service stations". I dette direktiv er der ikke afklaringer vedr. enheder, målemetode osv. Endvidere er reglerne i bekendtgørelsen forskellige fra EU-direktivets ordlyd.

I bekendtgørelsen angives to grænseværdier, der benyttes alt efter genvindingsanlæggets størrelse, Det er ikke entydigt om disse grænseværdier angives i samme enhed, idet grænseværdien på 35 g/Nm<sup>3</sup> angives uden betegnelsen "eksklusiv methan". Det er kendt, at genvindingsanlæg, der kan bringe non-methan emissionen ned på 0,15 g/norm. m<sup>3</sup> vil have en betydelig opkoncentrering af methan. Anlæg der skal overholde en grænseværdi på 35 g/norm m<sup>3</sup> vil have en væsentlig mindre opkoncentrering af methan, hvorfor methan emissionen i praksis bliver uden betydning. Det kan derfor være velbegrunderet at grænseværdien på 35 g/norm. m<sup>3</sup> er inklusiv methan.

Det anbefales, at grænseværdierne specificeres entydigt, som fx. 0,15 g/Nm(3) (*eksklusiv methan*) og 35 g/Nm(3) (*inklusiv methan*).

Da der emitteres benzin, og der angives en grænseværdi med enheden g/Nm<sup>3</sup> uden yderligere specifikation, må det tolkes som g benzin/norm. m<sup>3</sup>.

VOC-direktivet er fra 1999, og den tilhørende bekendtgørelse nr. 350 fra 2002 (VOC-bekendtgørelsen) benytter imidlertid enheden mg TOC/norm. m<sup>3</sup> med den tilhørende definition: en emissionsgrænseværdi udtrykt i TOC gælder kun for den totale masse af kulstof, der emitteres som følge af anvendelsen af organiske opløsningsmidler". Dette skrives efter dansk praksis som mg C/norm. m<sup>3</sup> (Luftvejledningens<sup>1</sup> kap. 8 og miljøstyrelsens anbefalede metode for måling af TOC i emissioner til luften, MEL-07<sup>2</sup>).

Teksten i bekendtgørelse nr. 852 tolkes dermed således, at enheden for grænseværdien bør være g benzin/norm. m<sup>3</sup> eksklusiv methan, hvorimod VOC-bekendtgørelsen anvender en anden og mere gængs enhed, nemlig mg C/norm. m<sup>3</sup>, som er knyttet til måling med flammeionisationsdetektor (FID) jf. Miljøstyrelsens anbefalede metode beskrevet i MEL-07<sup>2</sup>.

Anvendes enheden mg C/norm. m<sup>3</sup> frem for enheden g benzin/norm. m<sup>3</sup> eksklusiv methan og det antages at benzindampe har en gennemsnitlig molvægt på 100 og gennemsnitlig 7 kulstofatomer per molekyle, vil der skønmæssigt måles ca. 20 % lavere værdier. Det vil med andre ord sige, at hvis vi definerer enheden for grænseværdien som g C/norm. m<sup>3</sup>, så er der tale om en lempelse på ca. 20 % i forhold til enheden g benzin/norm. m<sup>3</sup>.

Det vurderes at være hensigtsmæssigt at ændre definitionen af enheden, idet det giver en fornuftig sammenhæng med den anbefalede metode og fordi en anden væsentlig bekendtgørelse (VOC-bekendtgørelsen) også benytter denne enhed. En lempelse på 20 % betyder reelt ikke noget, idet

<sup>1</sup> Vejledning nr. 2, 2001 fra Miljøstyrelsen.

<sup>2</sup> Miljøstyrelsens anbefalede metoder findes i kap. 8 i Luftvejledningen og opdateret på Referencelaboratoriets hjemmeside: [www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk). MEL-07 referer til 2 metoder (VDI 3481 bl. 3 og EN 12619), idet VDI-metoden anvendes til afkast uden forbrænding og EN-metoden til røggas. Der er imidlertid udkommet endnu en EN-standard, som dækker VDI-standardens område. Det er sandsynligt at denne metode vil blive miljøstyrelsens anbefalede metode, når Referencelaboratoriet opdaterer metodelisten i 2003.

overholdelse på dampgenvindingsanlæg i praksis betyder overholdelse med stor margin. Der vil således ikke være tale om at emissionerne bliver 20 % højere med en lempelse af grænseværdien.

Enheden norm. m<sup>3</sup> betyder m<sup>3</sup> ved 0°C, 101,3 kPa og tør gas (som det fremgår af luftvejledningen side 25). Da vandindholdet i gassen efter et dampgenvindingsanlæg må anses for at være forsvindende vil fejlen ved ikke at måle og korrigere for dette vandindhold også være forsvindende. Det anbefales derfor at fastholde en angivelse i norm. m<sup>3</sup>, men at der gives mulighed for at måleresultater angives på tør eller våd basis efter behov. Det er ikke nødvendigt at måle eller beregne vandindholdet med henblik på korrektion. Bestemmes koncentrationen på våd basis (FID-metoden) er der tale om en lempelse af grænseværdien svarende til vandindholdet i gassen som vil være på omkring 1 % og maksimalt 4 % (mættet gas ved 30°C) i forhold til en måling på tør basis.

### 3. Målemetoder

Miljøstyrelsen har anbefalet en metode til måling af TOC i emissioner til luften, MEL-07<sup>2</sup>, som er baseret på måling med en flammeionisationsdetektor, som umiddelbart giver koncentrationer i enheden mg C/norm. m<sup>3</sup>. Metoden foreskriver ikke hvordan emissioner eksklusiv methan bestemmes.

I 2002 har et notat om måling af VOC ved opsamling på faste adsorbenter været i høring (Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for måling af emissioner til luften) og i 2003 forventes der udarbejdet et metodeblad for denne metode. Denne metode vil formodentlig anbefale at benzindampe kan bestemmes ved opsamling på aktivt kul og efterfølgende analyse ved GC/FID eller GC/MS. Denne metode vil kunne benyttes til bestemmelse af emissionen af benzindampe eksklusiv methan (men ikke inklusiv methan).

Internationalt findes der en række metoder til bestemmelse af non-methan, hvor fælles for de fleste er, at de benytter komplicerede metoder, hvor frysefælder, GC-kolonner og diverse katalysatorer tages i brug. Der findes kommercielt tilgængelige monitorer til non-methan måling, men de benyttes sjældent i Danmark til emissionsmålinger, hvor høje koncentrationer forekommer. Der findes sandsynligvis kun monitorer til immissionsmåling på danske laboratorier. Som eksempel kan der henvises til US EPA Method 25 "Gaseous Nonmethane Organic Emissions".

De fleste danske emissionslaboratorier har FID'er til rådighed, idet denne type monitor benyttes ved måling i henhold til Miljøstyrelsens anbefalede metode for måling af TOC (MEL-07). Monitoren er relativt billige og driftssikre. Det er derfor nærliggende at søge en metode, der tager udgangspunkt i en FID-måling kombineret med ekstraudstyr (til methan-fjernelse) som er lettilgængeligt og billigt. Det er lykkedes at finde en metode, der anvendes i Californien til non-methan måling efter dampgenvindingsanlæg, og der er dermed tale om en metode der specifikt er udviklet til dette formål:

Source Test Procedure ST-34  
 BULK AND MARINE LOADING TERMINALS  
 VAPOR RECOVERY UNITS (Adopted October 7, 1987)  
 Bay Area Air Quality Management District Amended 12/21/94  
<http://www.baaqmd.gov/mop/vol4/st34.pdf>

Da Miljøstyrelsen allerede har anbefalet metoder til TOC måling, anbefales det at vi i Danmark benytter en kombineret metode til non-methan måling, hvor MEL-07<sup>2</sup> modificeres med den del af afsnit 2.3 i ST-34, der beskriver anvendelsen af aktivt kul til tilbageholdelse af non-methan (og non-ethan) organisk carbon. Den kombinerede metode beskrives kort her:

- der anvendes 2 stk. FID monitorer med datalogger i henhold til MEL-07<sup>2</sup>.
- sample systemet til den ene monitor anvendes som angivet i MEL-07<sup>2</sup>.
- sample systemet til den anden monitor suppleres med 2 stk. aktivt kulfilter i serie.
  - begge kulfiltre skal have en tilstrækkelig kapacitet til hver for sig, at undgå gennembrud i måleperioden. Kulfiltrenes kapacitet kan beregnes ud fra grænseværdien, prøvetagningsflowet og aktiv kuls normale kapacitet overfor benzindampe (5-10 % af kullenes vægt). Der regnes med en væsentlig sikkerhedsfaktor.
  - kulfiltrene kan skiftes i måleperioden, hvis der risiko for overbelastning
  - kulfiltrene skal opbygges på en sådan måde, at der ikke er risiko for kanaldannelse
  - Der anbefales følgende kulfilterstørrelse til eftervisning af grænseværdien på 0,15 g/m<sup>3</sup>(n,t): 2 gram aktivt kul filter efterfulgt af endnu 2 gram i serie. Fx. ved anvendelse af 2 stk. SKC 226-16-02 (1800mg/200 mg) aktivt kulrør i serie. Dette gælder for monitorer, der suger ca. 1 liter/minut.
- non-methan koncentrationen bestemmes som differencen mellem værdierne for målingen eksklusiv kulfilter og inklusiv kulfilter. Det er vigtigt at differencen bestemmes for hver enkelt måleværdi, idet en difference bestemt på basis af middelværdier kan være væsentlig forskellig fra det korrekte resultat. Middelværdien bestemmes efterfølgende på differencen.
- een måler kombineret med skift mellem kulfilter og ikke-kulfilter kan ikke benyttes, da koncentrationerne erfaringsmæssigt varierer betragteligt over tiden. Endvidere vil kravet om en 7 timers måleperiode ikke kunne opfyldes.
- responsfaktoren for benzindampe skønnes at være tæt på 1,0 og det anbefales at benytte denne responsfaktor i beregningerne (kalibrering med propan).
- responsfaktoren for methan er forskellig fra 1,0, men dette forhold er uden betydning, hvis differencen beregnes inden værdierne korrigeres for respons (en lige stor koncentration af methan er bestemt på begge monitorer).
- kontroller at målerne er kalibreret ens ved samtidig måling (uden kulfilter) på gassen i kanalen (visning på de 2 målere skal være identisk).

Til kontrol af grænseværdien på 35 g C/norm. m<sup>3</sup> anbefales måling i henhold til metodeblad MEL-07<sup>2</sup> uden modifikationer.

## **Eksplodingsfare**

### FID-metoden

Da målestedet på de fleste af denne type anlæg er placeret i EX-zone 2, 1 eller 0 indebærer den anbefalede metode visse vanskeligheder. De fleste FID-målere er i sig selv ikke EX-sikret og kan sandsynligvis ikke blive det. Målere der er godkendt til anvendelse i klassificeret område (EX-zone 2, 1 eller 0) jvf. ATEX direktivet kan i princippet anvendes. Målere, der ikke er godkendt til anvendelse i klassificeret område kan IKKE anvendes. De fleste FID-målere er forsynet med en flammespærre i samplesystemet således at de kan måle i koncentrationer inden for eksplosionsområdet uden risiko. Det er endvidere muligt at købe en flammespærre med overensstemmelseserklæring i overensstemmelse med ATEX direktivet, som eksternt kan kobles på

samplesystemet. Samplesystemet bør være opvarmet og selvom der kan skaffes EX-sikre varmeslanger er der her tale om at der bør dispenseres fra kravet om opvarmet samplesystem. De gasser der skal måles fra benziningvindingsanlæg giver ikke anledning til kondensering i en kold sampleslange, og det vurderes at dette forhold ikke giver anledning til betydelige fejlmålinger.

Følgende løsningsmodel kan således anbefales for at undgå risiko ved måling i EX-zone: Anlægsejeren (der også er ansvarlig for klassificeringsplanen for anlægget) sørger for at fastmontere en målestreng fra et repræsentativt punkt i afkastet (midt i og uden risiko for væskeindtag) og frem til et ikke klassificeret område. Målestrengen udføres i metalrør (fx.  $\varnothing$  6mm) og afsluttes i ikke-klassificeret område med flammespærrer og ventil. Ved målestrengens ventil skal der forefindes elektrisk udtag til brug for måleudstyret. Ventilen skal altid være lukket når der ikke måles. I praksis udføres målingen fra dette sted. Såfremt klassificeringsplanen kræver det og den anvendte måler udleder uforbrændt prøvegas (som bypass under måling, i kalibreringssituationer eller inden flammen tændes) skal der være mulighed for at lede denne prøvegas ud af det ikke-klassificerede område.

Ved måling skal der tages følgende forbehold.

- Dødtiden (dvs. den tid det tager for en gassen at passere målestrengen) bør kendes og noteres i rapporten. Ved  $\varnothing$  6 mm og 1 liter pr. minut i sample flow og 100 meter samplestreng vil dødtiden være ca. 1 minut, hvilket ikke giver anledning til problemer.
- Ved non-methan måling må laboratoriet sørge for at montere et T-stykke efter flammespærreren, således at der kan måles med 2 målere samtidig

#### Kulrørsmetoden

Måling i EX-zonen kan som alternativ til FID-metoden foretages med kulrørsmetoden, hvis der benyttes EX-sikrede batteridrevne pumper. Kulrørsmetoden er nævnt tidligere i afsnit 3 og i afsnit 4.

## 4. Konklusion

Vi anbefaler at enheden for grænseværdierne skrives og tolkes på følgende måde:

0,15 g C/norm. m<sup>3</sup> eksklusiv methan (for anlæg > 25.000 tons/år)

35 g C/norm. m<sup>3</sup> inklusiv methan (for andre anlæg)

C i betydningen: total gasformigt organisk carbon.  
 norm. m<sup>3</sup> i betydningen: m<sup>3</sup> ved referencetilstanden (0°C, 101,3 kPa og tør gas). Det skønnes i forbindelse med målinger på dampgenvindingsanlæg ikke nødvendigt at måle og korrigere for vandindhold idet vandindholdet på denne type anlæg i praksis er forsvindende.

Vi anbefaler følgende metode til kontrol af grænseværdierne:

Måling i henhold til metodeblad MEL-07<sup>2</sup>, hvor sample systemet er modificeret med afsnit 2.3 i ST-34, Bay Area Quality Management District. Generelle retningslinier for målingens

gennemførelse er beskrevet i afsnit 3 i dette notat. Der gælder særlige forhold for måling i EX-zone som beskrevet sidst i afsnit 3.

Metoden anbefales på samme måde som miljøstyrelsen anbefaler målemetoder i kap. 8 i Luftvejledningen<sup>1</sup>:

### 8.2.1 Metodeliste, præstationskontrol og stikprøvekontrol

*Målemetoder fra metodehåndbogen anført i tabel 11 anbefales benyttet ved præstationskontrol og stikprøvekontrol. I særlige situationer kan det være hensigtsmæssigt at benytte modifikationer af metoderne eller andre målemetoder end de anbefalede. I disse tilfælde bør metodevalget være velargumenteret og godkendt af tilsynsmyndigheden, inden målingerne gennemføres. I tvivlstilfælde kan referencelaboratoriets svartjeneste kontaktes.*

Der kan med andre ord godt anvendes en kulrørsmetode med analyse på GC/FID eller GC/MS eller US EPA Method 25. Opmærksomheden ledes hen på at kravet for diskontinuerlige metoder er at der skal udtages 4 prøver i timen, hvilket kan blive en betragtelig omkostning ved prøveopsamling med kulrør.

Vi kan anbefale at konklusionerne fra dette notat indarbejdes i metodebladet for TOC-måling, MEL-07<sup>2</sup>, når dette alligevel skal revideres i 2003. Dette kræver at Miljøstyrelsen accepterer forslagene i dette notat.

dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for måling af emissioner til luften.

Lars K. Gram  
Projektleder