



Technische Universität München



Endbericht

Vergleichende ökologische Betrachtung verschiedener Einsatzstoffe bei Trockensorptionsverfahren zur Rauchgasreinigung

FÜR

Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie
Köln

ERSTELLT DURCH

Technische Universität München
Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie
Straubing

ATZ Entwicklungszentrum
Sulzbach-Rosenberg

Juli 2009

ENDBERICHT FÜR

Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie

Annastraße 67 - 71
50968 Köln

AUSGEFÜHRT DURCH

Technische Universität München

Lehrstuhl für Rohstoff-
und Energietechnologie
Petersgasse 18

94315 Straubing
Tel.: 09421 187-100
Fax: 09421 187-111
E-Mail: martin.faulstich@wzw.tum.de

ATZ Entwicklungszentrum

Verfahren & Werkstoffe
für die Energietechnik
An der Maxhütte 1

92237 Sulzbach-Rosenberg
Tel.: 09661 908-400
Fax: 09661 908-469
E-Mail: info@atz.de

- vertreten durch Prof. Dr.-Ing. Martin Faulstich -

Vorstand

Prof. Dr.-Ing. Martin Faulstich
Dipl.-Ing. Gerold Dimaczek

Projektbearbeiter

Technische Universität München

Dipl.-Ing. Christian Pacher

Weihenstephaner Steig 22
85350 Freising
Tel.: 08161 71-5632
Fax: 08161 71-4415
E-Mail: christian.pacher@wzw.tum.de

Technische Universität München

PD Dr. Gabriele Weber-Blaschke

Weihenstephaner Steig 22
85350 Freising
Tel.: 08161 71-5635
Fax: 08161 71-4415
E-Mail: g.weber-blaschke@wzw.tum.de

ATZ Entwicklungszentrum

Dr.-Ing. Mario Mocker

An der Maxhütte 1
92237 Sulzbach-Rosenberg
Tel.: 09661 908-417
Fax: 09661 908-469
E-Mail: mocker@atz.de

ATZ Entwicklungszentrum

Dr.-Ing. Peter Quicker

An der Maxhütte 1
92237 Sulzbach-Rosenberg
Tel.: 09661/908-410
Fax: 09661/908-469
E-Mail: quicker@atz.de

Straubing und Sulzbach-Rosenberg, den 22. Juli 2009

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einführung	5
2	Zielsetzung des Projekts.....	5
3	Methodisches Vorgehen	7
3.1	Allgemeine Vorgehensweise.....	7
3.2	Ökologische Bilanzierung der Herstellungsprozesse	10
3.3	Ökologische Bilanzierung des Einsatzes von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und NaHCO_3 in der Rauchgasreinigung.....	11
3.4	Gesamtheitliche ökologische Bewertung	12
4	Ergebnisse der Untersuchung	13
4.1	Ökologische Bilanzierung der Herstellungsprozesse	13
4.1.1	Darstellung der Produktionsketten	13
4.1.2	Rohstoffverbrauch.....	17
4.1.3	Energieverbrauch.....	18
4.1.4	Produktionsrückstände	18
4.1.5	Klimawirksame Emissionen	19
4.1.6	Zusammenfassung der Kennwerte für die Herstellungsprozesse.....	22
4.2	Ökologische Bilanzierung des Einsatzes von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und NaHCO_3 in der Rauchgasreinigung einer Müllverbrennungsanlage	22
4.2.1	Voraussetzungen und Annahmen.....	22
4.2.2	Abreinigung anderer Schadstoffe.....	25
4.2.3	Anlagenkonfigurationen	27
4.2.4	Reaktionen und Verbrauchskennwerte	30
4.2.5	Energieverbrauch.....	34
4.2.6	Rückstandsmengen	36
4.2.7	Klimawirksame Emissionen	39
4.2.8	Zusammenfassung der Kennwerte für den Einsatz in der Rauchgasreinigung	42
4.3	Gesamtheitliche ökologische Bewertung der beiden Additive	42
4.3.1	Treibhauseffekt	43
4.3.2	Energieverbrauch.....	45
4.3.3	Rohstoffverbrauch.....	47
4.3.4	Versauerungspotenzial	48
4.3.5	Eutrophierungspotenzial	49
4.3.6	Rückstände	50
4.3.7	Abraum	51
4.3.8	Relevanz der Wirkungskategorien	52

5	Diskussion	53
5.1	Relevanz der Datengrundlage.....	53
5.2	Bewertung der Ergebnisse.....	53
5.3	Alternative Anlagenkonfigurationen	54
5.4	Handlungsempfehlungen	56
	Literaturverzeichnis	57
	Anhang	60
	Abürzungsverzeichnis	60
	Abbildungsverzeichnis	61
	Tabellenverzeichnis	63
	Referenzszenario für $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei Stöchiometrie 2,0.....	64

1 Einführung

Im Bereich der Rauchgasreinigung an Verbrennungsanlagen werden Kalkprodukte seit langem erfolgreich zur Abscheidung saurer Schadgase wie Schwefeldioxid SO_2 , Chlorwasserstoff HCl und Fluorwasserstoff HF eingesetzt. Häufig kommen dabei Trockensorptionsverfahren zum Einsatz, bei denen ein festes Kalkprodukt, in der Regel Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (nachfolgend Kalkhydrat genannt), in den Rauchgasstrom eingebracht wird und die Reaktionsprodukte sowie überschüssiges Sorbens in einem nachfolgenden Filter abgeschieden werden.

Alternativ zu den Kalkprodukten kann auch Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 als basische Reaktionskomponente in Trockensorptionsverfahren eingesetzt werden. Unterschiede gegenüber der Verwendung von Calciumhydroxid bestehen beispielsweise bei der optimalen Reaktionstemperatur und der zum Erreichen des gewünschten Reinigungseffekts benötigten Sorbensmenge.

Die Trockensorptionsverfahren garantieren die Einhaltung der derzeit gültigen Grenzwerte für die meisten Schadstoffe, die durch die Bundesimmissionsschutzverordnung (BImSchV) vorgeschrieben werden. Aktuell wird eine Verschärfung der NO_x -Grenzwerte im Rahmen der Einführung einer 37. BImSchV auf $100 \text{ mg NO}_x/\text{m}^3$ (i. N.) diskutiert. Diese gestiegenen Anforderungen an die Rauchgasreinigung sind durch die gängigen SCR-Verfahren (Selective Catalytic Reduction) zur Rauchgasentstickung zu erfüllen. Neuere Entwicklungen bei den so genannten SNCR-Verfahren (Selective Non Catalytic Reduction) sollen ebenfalls Reingaswerte von $70 \text{ mg NO}_x/\text{m}^3$ (i.N.) garantieren [Martin 2008]. Die ökologischen Aspekte der Trockensorptionsverfahren werden durch das installierte Rauchgasentstickungsverfahren in erheblicher Weise beeinflusst.

2 Zielsetzung des Projekts

Aufgrund der höheren Reaktionstemperaturen des Natriumhydrogencarbonats lassen sich in den gängigen SCR-Verfahren Energieeinsparungen erzielen, da zum Aufheizen des Rauchgases vor den jeweiligen Katalysatoren eine geringere Temperaturdifferenz zu überwinden ist. Zudem sind die anfallenden Reststoffmengen während des Einsatzes von Natriumhydrogencarbonat geringer als beim Einsatz von Kalkhydrat. Dadurch entstand in der Vergangenheit der Eindruck, dass Natriumhydrogencarbonat das ökologisch sinnvollere Rauchgasadditiv sei. Eine Beurteilung unter ökologischen Gesichtspunkten muss jedoch weiter gefasst werden und auch den Herstellungsprozess der verschiedenen Einsatzstoffe einbeziehen. Deshalb beauftragte der Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie die Technische Universität München mit einem fachlich fundierten ökologischen Vergleich, in dem die Auswirkungen auf das Gesamtsystem der Rauchgasreinigung sowie die Art und Menge der bei der Herstellung der Produkte und in der Rauchgasreinigung entstehenden Rückstände in die Betrachtung integriert werden.

Durch die vergleichende ökologische Gegenüberstellung sollen folgende Fragen beantwortet werden:

- ▶ Welches Rauchgasadditiv ist unter gegebenen Randbedingungen ökologisch sinnvoller?
- ▶ Welche Rahmenparameter beeinflussen das Ergebnis?
- ▶ Wie sind die Ergebnisse in Bezug auf andere Anlagenkonfigurationen zu betrachten?
- ▶ Welche Handlungsempfehlungen zur Beurteilung des Einsatzes der beiden Additive lassen sich ableiten?

3 Methodisches Vorgehen

3.1 Allgemeine Vorgehensweise

Ökologische Bewertung anhand der Methodik einer Ökobilanz

Die Herstellung und der Einsatz der unterschiedlichen Rauchgasadditive $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und NaHCO_3 werden für zwei repräsentative Rauchgasreinigungsverfahren ökologisch untersucht. Hierzu werden zunächst die Herstellungsprozesse beider Additive und anschließend der Einsatz in einem SCR- und einem SNCR-Verfahren ökologisch verglichen. Durch die Betrachtung aller Verfahrensschritte werden die unterschiedlichen ökologischen Auswirkungen beider Additive anhand verschiedener Wirkungskategorien abgeleitet.

Die ökologische Bewertung folgt der Vorgehensweise bei der Erstellung einer Ökobilanz, welche vier Phasen umfasst (Abbildung 1).



Abbildung 1: Untersuchungsrahmen einer Ökobilanz [EN ISO 14040]

Die Ökobilanz soll im Wesentlichen Möglichkeiten zur Verbesserung der Umwelteigenschaften von Produkten in den verschiedenen Phasen ihres Lebensweges aufzeigen, indem die Input- und Outputflüsse und die potenziellen Umweltwirkungen eines Produktsystems festgehalten und beurteilt werden [EN ISO 14040]. Die Anforderungen an die Erstellung einer Ökobilanz sind genormt und garantieren eine einheitliche Betrachtung von Umweltaspekten und Umweltauswirkungen [EN ISO 14044] eines Produktes von der Rohstoffgewinnung über die Produktion, Anwendung, Abfallbehandlung, Recycling bis zur endgültigen Beseitigung.

Zielsetzung, Untersuchungsrahmen und Systemgrenze

Zur Beurteilung der einzelnen Verfahrensschritte wurde eine separate Darstellung der ökologischen Auswirkungen der Herstellungsprozesse auf der einen Seite und des Einsatzes in der Rauchgasreinigung am Beispiel einer typischen Müllverbrennungsanlage (MVA) auf der anderen Seite gewählt. Für beide Untersuchungsteile werden deshalb unterschiedliche Systemgrenzen definiert (vgl. Kap. 3.2 und 3.3). Die Ergebnisse aus den beiden differenzierten Betrachtungen werden anschließend zusammengefasst, um einen Vergleich zwischen beiden Additiven anfertigen zu können.

Zur Quantifizierung der unterschiedlichen Produktsysteme wird als funktionelle Einheit der Einsatz eines Additivs je Tonne verbrannten Mülls herangezogen.

Erstellung der Sachbilanz

Die Erstellung einer Sachbilanz ist die zweite Phase der Ökobilanz. Sie ist die Bestandsaufnahme von Input- und Outputdaten in Bezug auf das zu untersuchende System. Sie umfasst die Sammlung der Daten, die zum Erreichen der Ziele der festgelegten Studie notwendig sind.

Eine umfassende ökobilanzielle Untersuchung der Herstellung und des Einsatzes der beiden Rauchgasadditive Kalkhydrat und Natriumhydrogencarbonat setzt eine Datenerhebung aller notwendigen Parameter in allen Produktlebensphasen voraus. Diese Untersuchung stützt sich allerdings lediglich auf vorhandene Daten unterschiedlicher Verbände und Hersteller, ohne alle Verfahrensprozesse abschließend und detailliert mit Daten zu belegen. Über verschiedene Datenbanken (Globales Emissions-Modell Integrierter Systeme GEMIS, Prozessorientierte Basisdaten für Umweltmanagement-Instrumente PROBAS) werden die Gesamtprozesse untersucht und mit aktuellen Daten angeglichen.

Wirkungsabschätzung

Zweck der Wirkungsabschätzung ist die Bereitstellung zusätzlicher Informationen zur Einschätzung der Sachbilanzergebnisse eines Produktsystems, um deren Umweltrelevanz besser zu beurteilen.

Die Wirkungsabschätzung erfolgt in dieser Untersuchung anhand der Wirkungskategorien

- ▶ Treibhauseffekt,
- ▶ Versauerung,
- ▶ Eutrophierung,
- ▶ Energieverbrauch und
- ▶ Rohstoffverbrauch, sowie

der zusätzlichen Bewertungsparameter

- ▶ Rückstände und
- ▶ Abraum.

Hierzu werden die unterschiedlichen Sachbilanzdaten zu Wirkungskategorien und Bewertungsparametern aggregiert (Tabelle 1).

Tabelle 1: Aggregation der Sachbilanzdaten zu Wirkungskategorien mit Hilfe von Wirkungsfaktoren

Wirkungskategorie	Sachbilanzdaten	Wirkungsfaktoren ¹⁾
Treibhauseffekt [kg CO _{2,eq} /kg]	Kohlenstoffdioxid CO ₂	1
	Methan CH ₄	23
	Distickstoffoxid N ₂ O	296
Versauerung [kg SO _{2,eq} /kg]	Schwefeldioxid SO ₂	1
	Ammoniak NH ₃	1,88
	Stickstoffmonoxid NO _x	0,7
	Chlorwasserstoff HCl	0,88
	Fluorwasserstoff HF	1,6
Eutrophierung [kg PO ₄ ³⁻ ,eq/kg]	Stickstoff N	0,42
	Phosphor P	3,06
	Stickstoffmonoxid NO _x (Luft)	0,13
Energieverbrauch [MJ/kg]	Wärme, Strom	--
Rohstoffverbrauch [kg/kg]	CaCO ₃ , NaCl, Wasser	--
Rückstände [kg/kg]	Asche, Produktionsabfall, REA-Reststoff, Klärschlamm, anorganische Salze	--
Abraum [kg/kg]	Abraum Kalkstein und Steinsalz	--

¹⁾ Wirkungsfaktoren beschreiben die Wirkung eines Stoffes innerhalb einer Wirkungskategorie bezogen auf den für die Wirkungskategorie definierten Referenzstoff, Quelle: IFEU 2007.

Auswertung der Ergebnisse

Die Auswertung ist die abschließende Phase, in der die Ergebnisse der Sachbilanz und der Wirkungsabschätzung in Bezug auf die Zielstellung und den Untersuchungsrahmen als Basis für Schlussfolgerungen, Empfehlungen und Entscheidungshilfen diskutiert und zusammengefasst werden.

3.2 Ökologische Bilanzierung der Herstellungsprozesse

Die ökologische Bilanzierung der Herstellungsprozesse beginnt beim Abbau der für die jeweiligen Produkte notwendigen Rohstoffe. Da bei der Herstellung von Natriumhydrogencarbonat ebenfalls in erheblichem Maße Kalkstein eingesetzt wird, ähneln sich die Rohstoffbasen beider Additive. Zur Herstellung von Natriumhydrogencarbonat ist im Gegensatz zu Kalkhydrat auch Steinsalz notwendig, dessen Gewinnung zusätzlich bilanziert werden muss. Die Energieaufwände für den Abbau dieser Rohstoffe werden entsprechend berücksichtigt.

Die Herstellung des Kalkhydrats wird analog zu Abbildung 2 bilanziert. Der Transport des Endprodukts Kalkhydrat zu den jeweiligen Anlagen liegt außerhalb der Systemgrenze und wird beim Einsatz in der Rauchgasreinigung bilanziert.

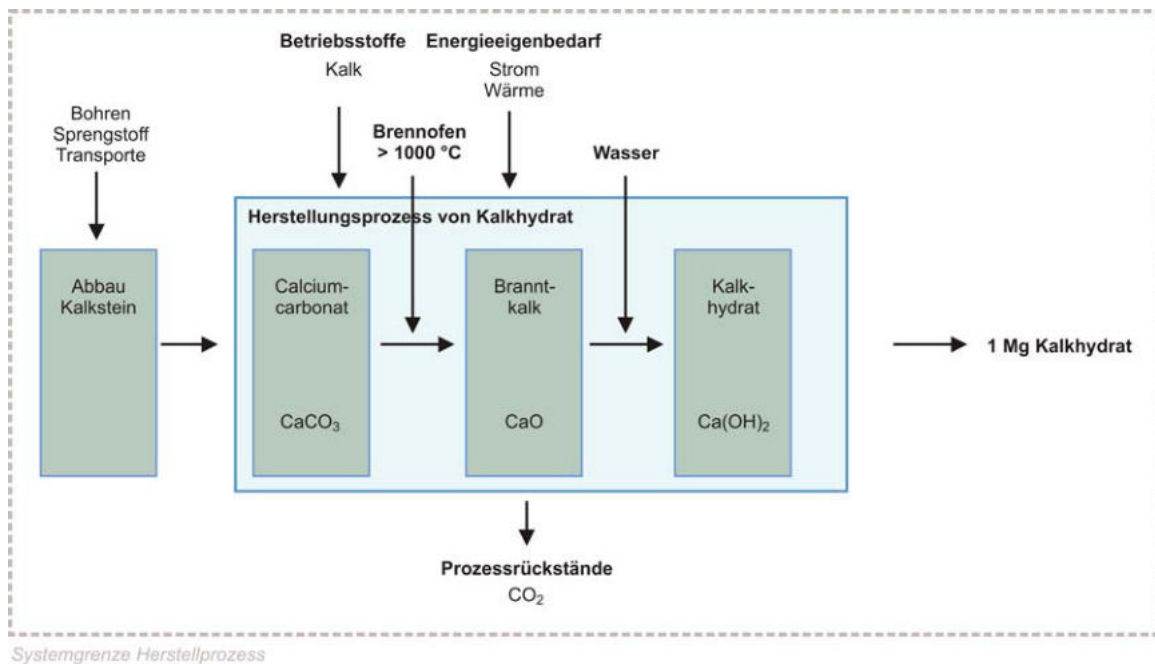


Abbildung 2: Systemgrenze des Herstellungsprozesses für Kalkhydrat

Für die Herstellung von Natriumhydrogencarbonat wird die Soda-Herstellung der Firma Solvay Alkali GmbH ausgewertet [Frischknecht 1996, Winnacker et al. 1982]. In dieser Bilanz wird der gesamte Prozess der Sodaherstellung einschließlich der Teilanlagen der Solereinigung, dem Kalkofen und der Energieerzeugung in einem industriellen Kraftwerk mit Kraft-Wärme-Kopplung bilanziert. Dabei werden Steinkohle, Steinkohlenkoks und Erdgas als Energieträger eingesetzt. Die Energieumwandlung ist in der Bilanzierung enthalten.

Die Herstellung des Natriumhydrogencarbonats wird analog zu Abbildung 3 untersucht. Der Transport des Endprodukts Natriumhydrogencarbonat zu den jeweiligen Anlagen liegt außerhalb der Systemgrenze und wird beim Einsatz in der Rauchgasreinigung dargestellt.

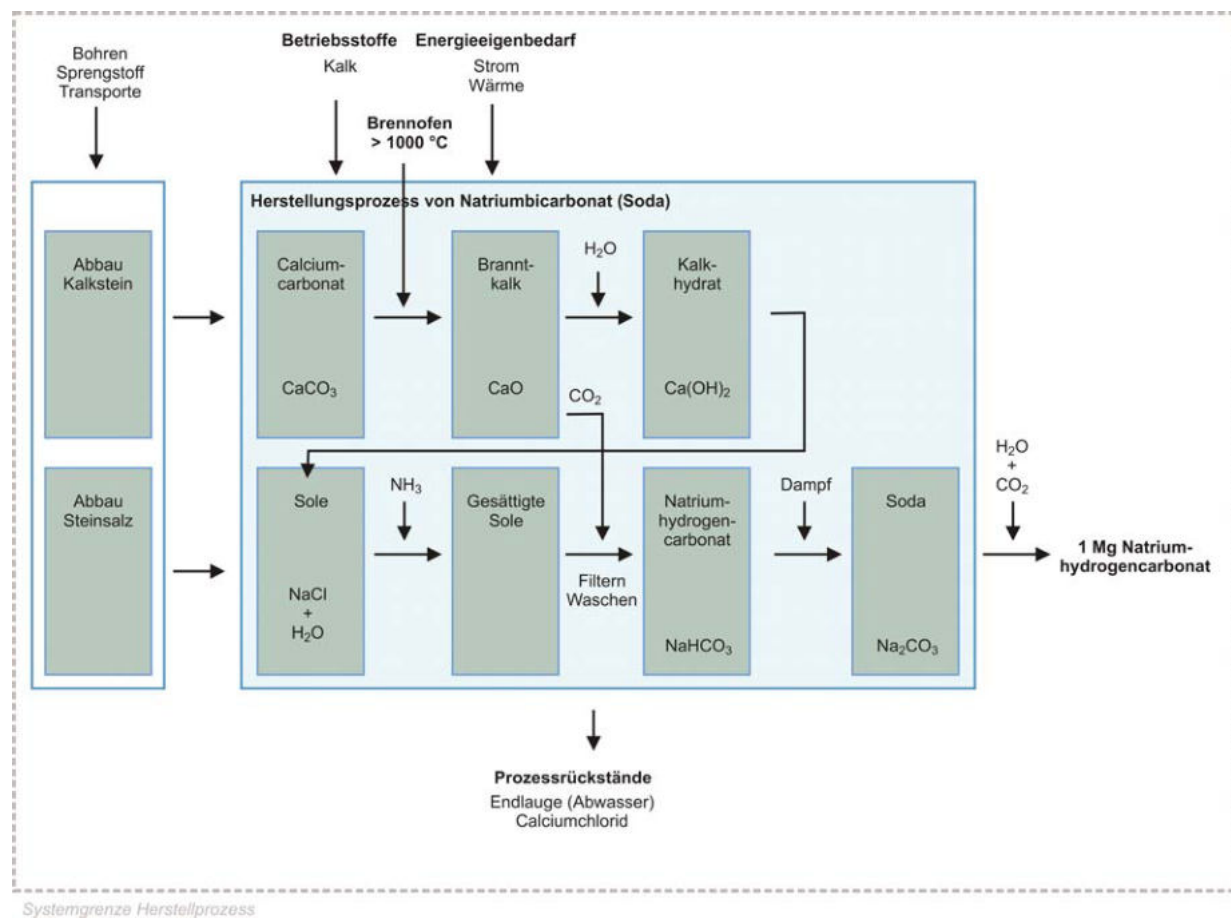


Abbildung 3: Systemgrenze des Herstellungsprozesses für Natriumhydrogencarbonat

3.3 Ökologische Bilanzierung des Einsatzes von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und NaHCO_3 in der Rauchgasreinigung

Die Systemgrenzen für den Einsatz in der Rauchgasreinigung sind für beide Additive gleich. Sie beginnen beim Transport der Additive zur Anlage und enden beim Ausstoß der Rauchgase am Kamin (Abbildung 4). Die weitere Energienutzung wird nicht betrachtet, da diese nicht im Wesentlichen von den Additiven abhängt, sondern von anderen Rahmenbedingungen wie der Anbindung an Fernwärmenetze, der Auslastung oder der Auslegung der Anlage. Dadurch erfolgen – im Gegensatz zu vielen anderen Studien – beispielsweise keine Gutschriften für die Energieabgabe bei der Wirkungskategorie Treibhauseffekt. Zudem werden teilweise nur die Unterschiede beim Einsatz beider Additive bilanziert, so dass sich die Werte dieser Studie nicht mit anderen Studien vergleichen lassen und auch keinen Rückschluss auf die tatsächlichen Gesamtbelastungen zulassen. Im Vordergrund steht der ökologische Vergleich und nicht die tatsächliche ökologische Gesamtbelastung durch die Nutzung der beiden Additive. Beispielsweise wird der Transport des zu verbrennenden Abfalls zur Anlage nicht bilanziert, da dieser unabhängig vom eingesetzten Additiv ist.

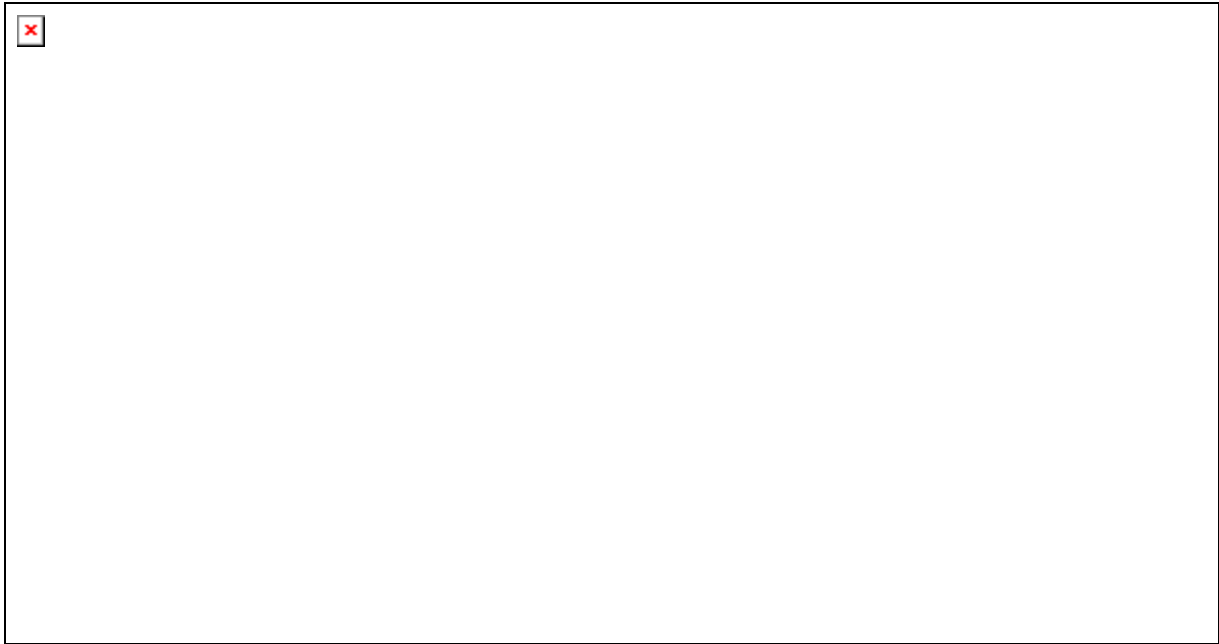


Abbildung 4: Systemgrenze für die Bilanzierung des Einsatzes beider Additive in der Rauchgasreinigung

3.4 Gesamtheitliche ökologische Bewertung

Um eine abschließende Beurteilung vornehmen zu können, werden die Herstellungs- und Einsatzprozesse zusammengeführt und eine Bewertung des gesamten Produktlebensweges vorgenommen. Durch die Darstellung bezogen auf die funktionelle Einheit lässt sich ein exakter Vergleich ableiten. Die auf 1 Mg Produkt bezogenen Ergebnisse der Bilanzierung des Herstellungsprozesses werden auf die Sorbensmenge umgerechnet, die für die Verbrennung von 1 Mg Abfall benötigt wird. Somit werden die Bilanzdaten der Herstellung mit den Bilanzierungsergebnissen des Einsatzes in der Rauchgasreinigung verknüpft.

4 Ergebnisse der Untersuchung

4.1 Ökologische Bilanzierung der Herstellungsprozesse

4.1.1 Darstellung der Produktionsketten

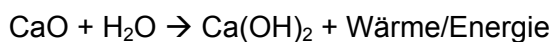
Kalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Kalkstein wird in der Regel im Tagebau durch Sprengung gewonnen. Hydraulikbagger, Radlager und Schwerlastkraftwagen transportieren das Rohmaterial (Haufwerk) zu den Brechern. Die Aufbereitung beginnt mit der Zerkleinerung der Gesteinsbrocken im Brecher. Die anschließende Klassierung (Aufteilung nach Größe) sondert lehmige und tonige Nebenbestandteile durch Absieben oder Waschen aus. Am Ende wird das klassierte Material in Öfen gebrannt. Schacht- und Drehrohröfen wandeln CaCO_3 durch Erhitzen auf 900 bis 1200°C in CaO und gasförmiges CO_2 um. Der stückige Branntkalk wird zu feinem Pulver gemahlen (Feinkalk) oder mit Wasser zu pulverförmigem Kalkhydrat abgelöscht (Abbildung 5).

Derzeit verwendet man zur Kalkherstellung in Deutschland neben den einfachen Schachtöfen, welche von oben fortlaufend mit einem Gemisch aus 90 % Kalkstein und 10 % Brennstoff (Koks) beschickt werden, auch Ringschachtöfen, Gleichstrom-Gegenstrom-Regenerativ (GGR)-Öfen und Drehrohre. In der Produktion der Fa. Solvay werden zum Kalkbrennen einfache Schachtöfen benutzt.

Das Kalk/Brennstoff- Gemisch durchläuft die verschiedenen Temperaturzonen des Ofens. Im unteren und mittleren Bereich des Schachtofens verbrennt der Koks und erzeugt die für die chemische Umsetzung erforderliche Temperatur. Es können zum Kalkbrennen auch andere Brennstoffe wie Gas, Kohle, Koks-/Kohlenstaub, Heizöl, Schweröl und Ersatzbrennstoffe eingesetzt werden. Viele Öfen haben auch eine Multifunktionsfeuerung, die entsprechend der jeweiligen Brennstoffpreissituation von Koksstaub auf Gas oder Öl umgestellt werden kann.

Calciumcarbonat CaCO_3 (Kalk, Kalkstein) gibt bei über 1000°C Kohlenstoffdioxid CO_2 ab und geht in Calciumoxid CaO (Branntkalk) über. Dem eigentlichen Kalkbrennen schließt sich der Vorgang des Kalklösens an, wobei das Calciumoxid mit Wasser zu Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (gelöschter Kalk) reagiert.



Die entstehende Abwärme durch die exotherme Reaktion des trockenen Kalklösens (ohne Wasserüberschuss) wird über Brüdenwäscher abgeführt und nicht für andere Prozesse genutzt.

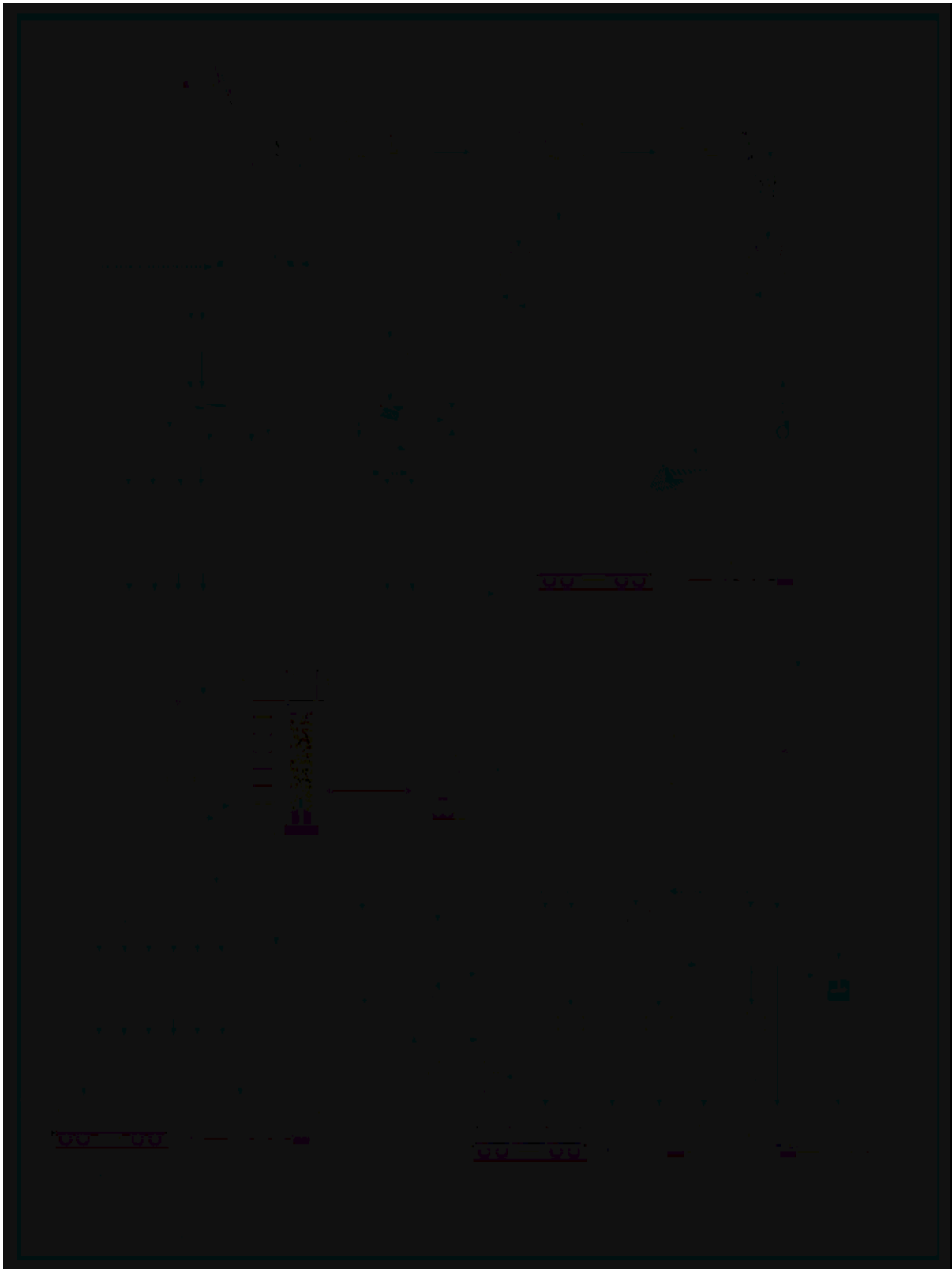
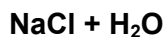


Abbildung 5: Prozessschema zur Herstellung von Kalkhydrat (Bundesverband Deutsche Kalkindustrie)

Natriumhydrogencarbonat NaHCO₃

Die Gewinnung von Soda (Natriumcarbonat) als Ausgangsstoff der Herstellung von Natriumhydrogencarbonat erfolgt sowohl aus natürlichen Vorkommen, als auch synthetisch. In Deutschland wird ausschließlich die synthetische Herstellung betrieben. Ausgangsstoffe für das Ammoniaksoda- oder Solvay-Verfahren sind Steinsalz oder Natriumchlorid (nach der Solereinigung) und Kalkstein oder das nach Brennen und Löschen des Kalksteins entstehende Calciumhydroxid. Der in dieser Bilanz untersuchte Gesamtprozess umfasst folgende Einzelprozesse [GEMIS 2007]:

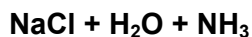
- (1) Herstellung einer gesättigten Salzlösung:



- (2) Brennen des Kalksteins (das freigesetzte CO₂ wird in Prozess 4 benötigt!):



- (3) Sättigung der Salzlösung mit Ammoniak:



- (4) Ausfällen von Natriumhydrogencarbonat durch Einleiten von CO₂ in die Lösung:

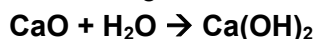


- (5) Filtern und Waschen des ausgefällten Natriumhydrogencarbonats

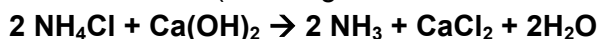
- (6) Thermische Zersetzung des Natriumhydrogencarbonats zu Soda (das freigesetzte CO₂ wird in Stufe 4 zurückgeführt):



- (7) Herstellung von Kalkmilch:

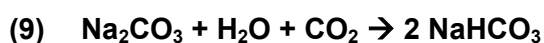


- (8) Rückgewinnung des Ammoniaks durch Destillation der Mutterlösung aus Prozessstufe 4 mit Kalkmilch (das freigesetzte Ammoniak wird in Stufe 3 wieder eingesetzt):



Die nach der Destillation verbleibende Lösung wird meist in ihrer Gesamtheit verworfen, da abhängig von der Nachfrage nur ein kleiner Teil zur Herstellung von CaCl₂ genutzt werden kann [GEMIS 2007]. Geringe Mengen von CaCl₂ werden als Frostschutzmittel im Straßenwinterdienst eingesetzt. Zunehmende Bestrebungen den Winterdienst salzfrei zu gestalten, lassen auch diesen Nutzungszweig in der Zukunft nicht mehr zu.

Aus dem so hergestellten Soda (Na₂CO₃) wird durch Wasser- und CO₂-Einsatz Natriumhydrogencarbonat (NaHCO₃) gewonnen:



Somit lässt sich der in Abbildung 6 dargestellte Prozess vereinfacht durch folgende Summengleichung beschreiben:



Zur Herstellung von Natriumhydrogencarbonat werden demnach ebenfalls erhebliche Mengen an Kalkstein verbraucht. Weiterhin wird CO_2 in das Produkt eingebunden.

2 NaHCO_3 zerfallen oberhalb von 65°C in Na_2CO_3 , CO_2 und H_2O . Wegen dieser Zerfallsreaktion und der Freisetzung der Gase CO_2 und H_2O wird NaHCO_3 großtechnisch vor allem als Treibmittel in Back- und Brausepulvern, in der Pharmazie und in Feuerlöschmitteln verwendet. Die Zerfallsreaktion ist auch die Voraussetzung für die Abgasreinigung mit NaHCO_3 [Schulteß 2006]. Hierbei wird das während der Herstellung eingebundene CO_2 am Ort der Nutzung wieder emittiert.

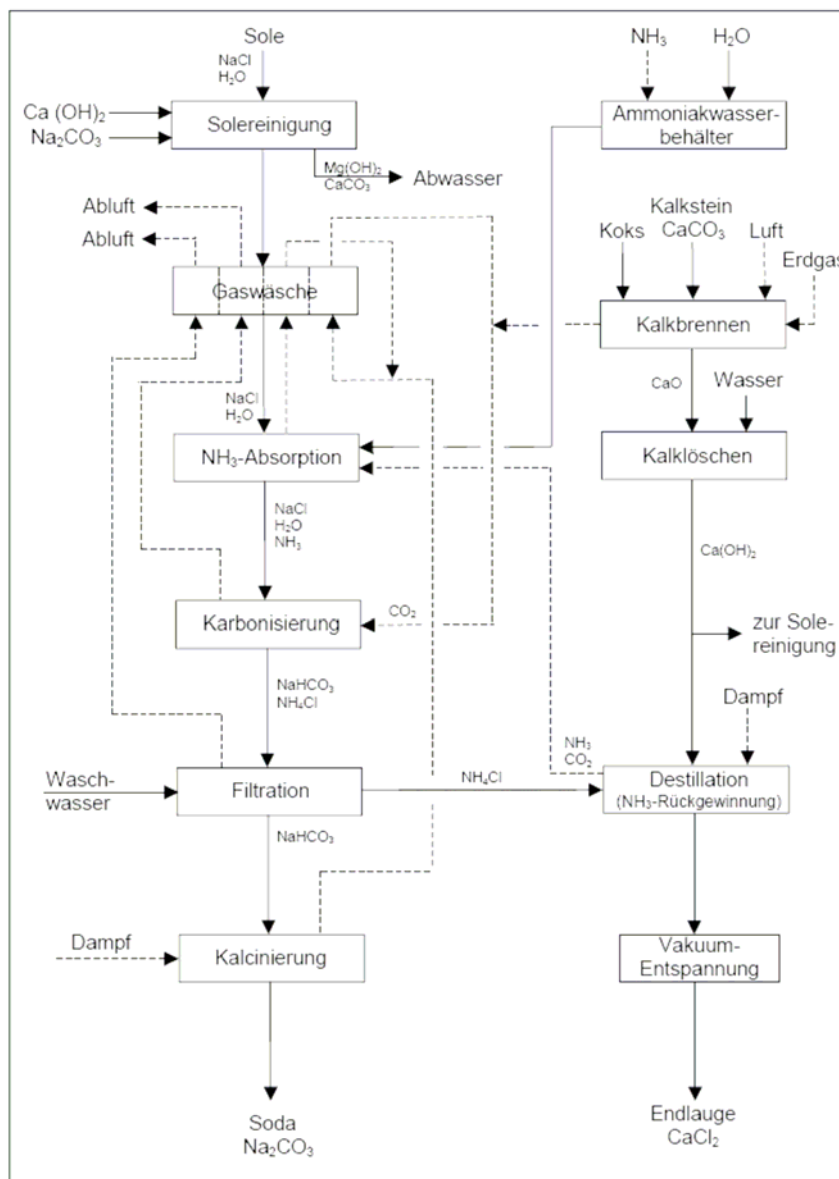


Abbildung 6: Prozessschema des Solvay-Verfahrens [UBA 2001]

4.1.2 Rohstoffverbrauch

Kalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Bezogen auf 1 Mg Kalkhydrat benötigt man

- ▶ 1.351 kg Kalkstein
- ▶ 0,130 Mg Braunkohlenkoksstaub
- ▶ 356 l Wasser [GEMIS 2007]

Bei der klassischen Trockenlöschung von Branntkalk nimmt 1kg Branntkalk etwa 320 g Wasser auf. Da aber ein Teil des Wassers durch die heftige exotherme Reaktion verdampft, wird im Überschuss gefahren.

Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3

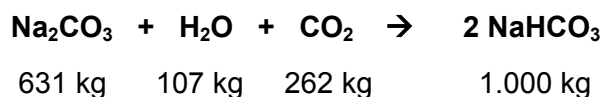
Die allgemein zugängliche Literatur enthält nur wenige Verbrauchskennwerte für die Herstellung von Natriumhydrogencarbonat. Über die Produktion von Soda (Natriumcarbonat) liegen umfassende Daten vor (z.B. GEMIS). Die fehlenden Kennwerte können aber anhand der Stöchiometrie der Umwandlung von Soda zu NaHCO_3 in guter Näherung berechnet werden.

Bezogen auf 1 Mg Soda (Na_2CO_3) benötigt man

- ▶ 1500 - 1550 kg Steinsalz
- ▶ 1100 - 1250 kg Kalkstein [Winnacker et al. 1982]

Wasser wird vorwiegend zur Bereitstellung von Prozessdampf und als Kühlwasser in einer Reihe von Einzelprozessen eingesetzt.

Nach der Formel



sind für die Herstellung von 1 Mg NaHCO_3 0,631 Mg Na_2CO_3 notwendig. Damit ergeben sich die Aufwandsdaten bezogen auf die Herstellung von 1 Mg NaHCO_3 :

- ▶ 950 - 980 kg Steinsalz
- ▶ 700 - 790 kg Kalkstein [Winnacker et al. 1982]
- ▶ 500 l Wasser [GEMIS 2007].

4.1.3 Energieverbrauch

Kalkhydrat Ca(OH)₂

Trotz der stark exothermen Reaktion ist ein Strombedarf von etwa 6 MJ/Mg gelöschten Kalk zum Mischen und Rühren der Suspension notwendig. Bezogen auf 1 Mg Branntkalk benötigt man im Mittel über alle eingesetzten Brennstoffe rund 4.450 MJ Energie [BVK 2006]. Etwa 80 MJ Strom werden je Tonne Branntkalk benötigt [GEMIS 2007]. Zur Herstellung von 1 Mg Ca(OH)₂ sind 0,758 Mg Branntkalk notwendig. Mit dieser Aufwandszahl lässt sich der Energieaufwand zur Herstellung von 1 Mg Ca(OH)₂ auf etwa 3.370 MJ errechnen.

Natriumhydrogencarbonat NaHCO₃

Für die Bilanzierung nach GEMIS [2007] wird der Energiebedarf der Sodaherstellung über Erdgas, Steinkohle und Steinkohlenkoks generiert. Bezogen auf 1 Mg NaHCO₃ benötigt man hierfür

- ▶ 17,8 m³ Erdgas bzw. 0,69 GJ
- ▶ 170 kg Steinkohle bzw. 5,00 GJ
- ▶ 50 kg Steinkohlenkoks bzw. 1,40 GJ

in Summe entsprechend 7,10 GJ [Frischknecht et al. 1996, Winnacker et al. 1982; umgerechnet von Na₂CO₃ auf NaHCO₃].

Die weitere Umsetzung des Sodas zu Natriumhydrogencarbonat erfolgt unter Zugabe von Kohlenstoffdioxid bei gleichzeitiger Kühlung [Winnacker et al. 1982]:



Die Kühlleistung zur Umsetzung von 1 Mg NaHCO₃ beträgt demnach etwa 336 MJ. Laut Winnacker et al. [1982] genügt oft die Abkühlung durch die Wandungen des Fällturmes. Die Fälltürme sind aber in der Regel in der Mitte mit Röhrenkühlern ausgerüstet, um die Temperaturverhältnisse regeln zu können.

4.1.4 Produktionsrückstände

Kalkhydrat Ca(OH)₂

Im Prozess der Kalkherstellung (Abbau, Brennen, Hydratproduktion) fallen in der Regel nur wieder verwertbare Reststoffe an:

- ▶ Der Abraum wird zur Verfüllung von Steinbrüchen benutzt. In kombinierten Kalk- und Zementwerken wird der Abraum als Silikatträger dem Zementwerk zugeführt.
- ▶ Die Wasch- und /oder Siebverluste gehen ebenfalls in das Zementwerk oder werden als Körnung der Putz- und Mörtelproduktion zugeführt.
- ▶ Sand- und/oder Splitt gehen in die Mörtelproduktion, in den Straßenbau zur Unterbodenverfüllung und in die Betonproduktion.
- ▶ Stückkalk wird in unterschiedlichen Körnungen im Kalkofen zu Branntkalk gebrannt und anschließend in der Hydratanlage zu Kalkhydrat verarbeitet.

- ▶ Weißfeinkalk ist das feinkörnige Produkt des Stückkalkes und wird unter anderem in der Bauindustrie, im Umweltschutz und zur Bodenverfestigung eingesetzt.
- ▶ Übrige körnige Kalke werden als Düngekalk in der Land- und Forstwirtschaft ausgebracht.

Bezogen auf die Herstellung von 1 Mg Kalkhydrat entstehen

- ▶ 428 kg Abraum,
- ▶ 0,3 kg REA-Reststoff und
- ▶ 0,4 kg sonstige Produktionsabfälle [GEMIS 2007].

Natriumhydrogencarbonat NaHCO₃

Bezogen auf die Herstellung von 1 Mg Natriumhydrogencarbonat entstehen [UBA 2001]

- ▶ 700 kg Abraum,
- ▶ 6 kg Asche aus der Verbrennung
- ▶ 20 kg Kalksteinrückstände
- ▶ 22 kg Downcyclate (Produktionsrückstände)

Zudem sind folgende Abwässer zu berücksichtigen:

- ▶ Abwasser aus der Solereinigung
- ▶ Waschwasser aus der Abluftbehandlung
- ▶ Endlauge der Destillation

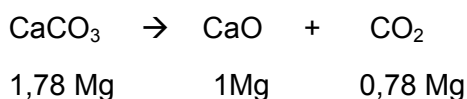
950 -1050 kg CaCl₂ werden über das Abwasser emittiert und in den Vorfluter abgegeben [UBA 2001, GEMIS 2007].

4.1.5 Klimawirksame Emissionen

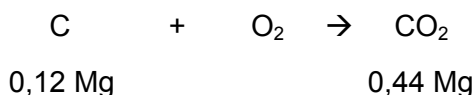
Kalkhydrat Ca(OH)₂

Während des Kalksteinbrennprozesses entstehen bei der Verbrennung von 1 Mg Branntkalk stöchiometrisch folgende Gesamt-CO₂-Emissionen:

Kalksteinbrennen



Verbrennen von Braunkohlestaub



Daten und Aufzeichnungen des Bundesverbands der deutschen Kalkindustrie zufolge entstehen bei der Verbrennung von 1 Mg Branntkalk Gesamt-CO₂-Emissionen von 1,18 Mg CO₂ [BVK 2007]. Dies entspricht einer CO₂-Menge von 894 kg CO₂/Mg Ca(OH)₂.

Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3

Die Luftemissionen werden zum größten Teil durch die Bereitstellung und Umwandlung der Energie verursacht, die für die jeweiligen Schritte des in Kap. 4.1.1 dargestellten Herstellungsprozesses aufgebracht werden muss [GEMIS 2007].

Prozessbedingte Emissionen in kg/Mg Natriumhydrogencarbonat [GEMIS 2007, umgerechnet von Na_2CO_3 auf NaHCO_3]:

CO_2	661,0	kg/Mg
CO	4,6	kg/Mg
NO_x	1,4	kg/Mg
SO_2	1,4	kg/Mg
Staub	0,2	kg/Mg

Zusätzlich wird in den Verfahrensschritten (2) und (6) beim Brennen des Branntkalkes und der thermischen Zersetzung des NaHCO_3 CO_2 freigesetzt, das später im Verfahrensschritt (9) nicht chemisch im Soda gebunden werden kann. Die Menge wird von Solvay mit 176 kg je Mg Soda angegeben [Frischknecht et al. 1996].

Bei der Umsetzung von Na_2CO_3 zu 1 Mg NaHCO_3 unter Zugabe von Wasser und CO_2 werden in Verfahrensschritt (9) wiederum 262 kg CO_2 eingebunden.

Bei der Herstellung einer Tonne Natriumhydrogencarbonat entstehen somit etwa 0,575 Mg CO_2 .

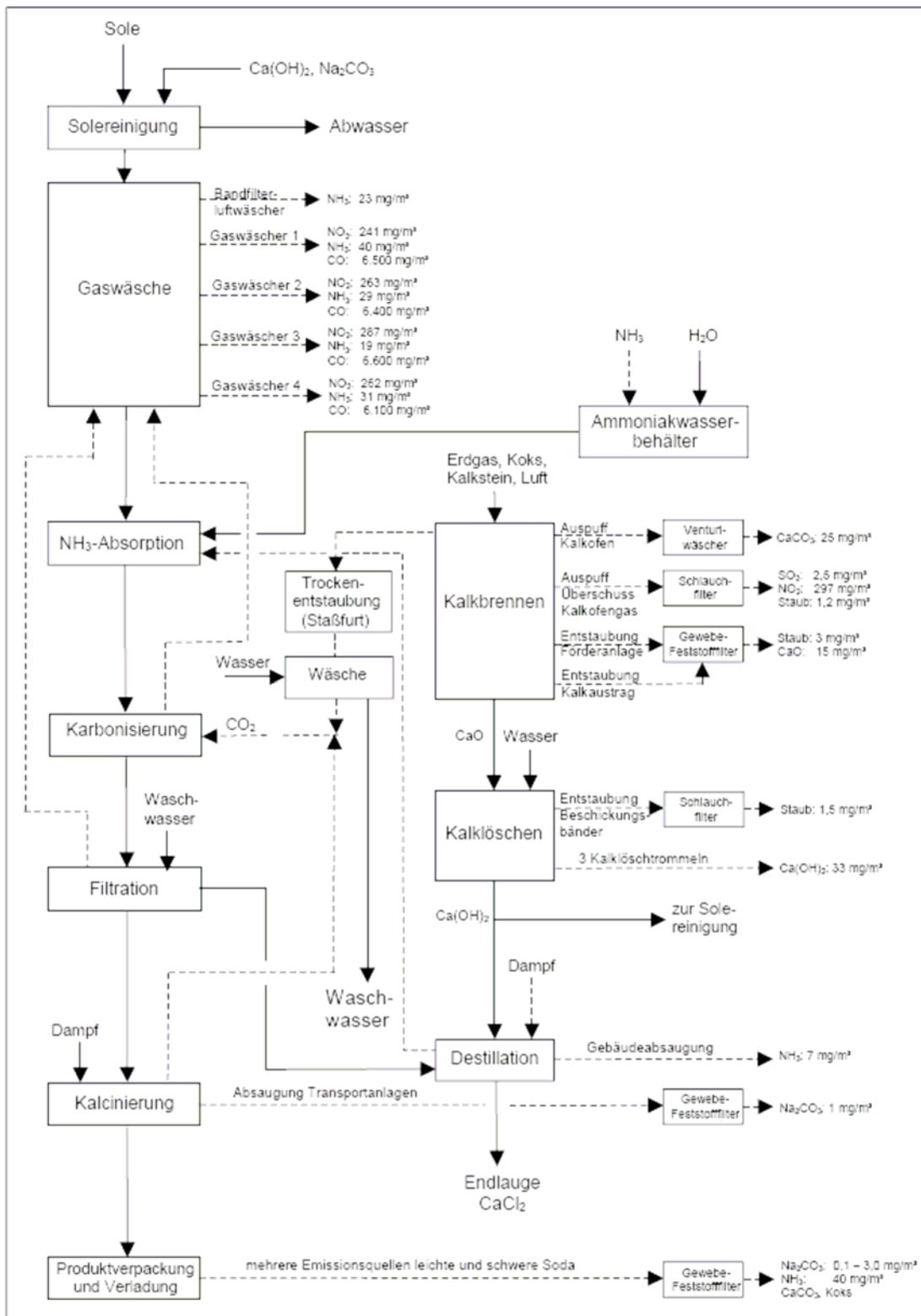


Abbildung 7: Emissionsquellen und Emissionskonzentrationen beim Soda-Prozess [UBA 2001]

4.1.6 Zusammenfassung der Kennwerte für die Herstellungsprozesse

Tabelle 2: Kennwerte für die Herstellungsprozesse von 1 Mg Ca(OH)_2 und NaHCO_3

Parameter	Einheit	Ca(OH)_2	NaHCO_3
Rohstoffverbrauch			
Kalkstein	kg/Mg	1.351	700 - 790
Steinsalz	kg/Mg	0	950 - 980
Braunkohlenkoks	kg/Mg	130	0
Wasser	l/Mg	356	500
Energieverbrauch	MJ/Mg	3.370	7.446
Rückstände			
REA-Reststoff	kg/Mg	0,3	0
Asche aus Verbrennung	kg/Mg	0	6,0
Kalksteinrückstände	kg/Mg	0	20
Downcyclate	kg/Mg	0	22
Endlauge (CaCl_2)	kg/Mg	0	950 - 1.050
Sonstige Abfälle	kg/Mg	0,4	0
Abraum	kg/Mg	428	700
CO₂-Emissionen	kg/Mg	894	575

4.2 Ökologische Bilanzierung des Einsatzes von Ca(OH)_2 und NaHCO_3 in der Rauchgasreinigung einer Müllverbrennungsanlage

4.2.1 Voraussetzungen und Annahmen

Hatte man zu Beginn der Neunziger Jahre noch die Idee, Rauchgasreinigungen durch mehrere nacheinander geschaltete Stufen effektiver zu gestalten, geht der Trend heute wieder zu einfachen, aber wirkungsvollen Technologien der Rauchgasreinigung [Schulteß 2007a].

Eine mögliche Maßnahme ist der Einsatz von effizienten Additiven (Absorbentien und Adsorbentien) in unterschiedlichen Stufen und Systemen der Rauchgasreinigung, welche eine Kombination von chemisorptiven und adsorptiven Prozessen bewirken. Für jede Stufe der Rauchgasreinigung sind die Additive auf die jeweiligen Anforderungen und auf die Gaszusammensetzung abzustimmen oder auch eine Kombination verschiedener Ab- und Adsorbentien einzusetzen.

Absorbentien sind notwendig, um eine Reduzierung der sauren Schadstoffbestandteile des Rauchgases durch Chemisorption zu ermöglichen. Sowohl Calciumhydroxid, als auch Natriumhydrogencarbonat sind für bestimmte Einsatzfälle geeignet, wobei als Kriterien für die Auswahl der Produkte neben der Konzentration der sauren Schadstoffe auch die jeweilige Rauchgastemperatur und damit die jeweilige Reaktivität und Stöchiometrie eine Rolle spielt [Nethe & Zwick 1996].

Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über die wichtigsten Kenndaten der verschiedenen Absorbentien:

Tabelle 3: Mögliche Absorbentien zum Einsatz in Trockensorptionsverfahren

Parameter	Einheit	Kalkstein CaCO ₃	Branntkalk CaO	Kalkhydrat Ca(OH) ₂	Natriumhydrogen- carbonat NaHCO ₃
Molekulargewicht	g/mol	100,08	56,08	74,09	84,02
Schüttdichte	kg/dm ³	1,0 - 1,3	0,9 - 1,1	0,3 - 0,5	0,85-1,1
Spezifische Oberfläche	m ² /g	< 1	1 - 3	15 - 45	n.b.
Mittlere Korngröße	µm	12	12	< 8	80 -100*

* Handelsform vor dem Aufmahlen in der Rauchgasreinigung; in der RGR noch auf 20 - 45 µm aufzumahlen
n.b.: nicht bekannt

Die Wirkungsweise der Chemisorption und auch der Adsorption hängt von der chemischen Zusammensetzung und von verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Sorbentien ab. Wichtige Einflussgrößen sind [Peukert 1998]:

- ▶ Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung,
- ▶ spezifische innere Oberfläche,
- ▶ Porenvolumen und Porenradienverteilung,
- ▶ chemische Eigenschaften,
- ▶ Partikel- und Schüttdichte,
- ▶ prozessrelevante Eigenschaften und
- ▶ Änderung der Partikeleigenschaften infolge von Sorptionsvorgängen.

Zur Berechnung der Verbrauchskennwerte werden folgende Annahmen für eine typische Rohgasmenge und Schadstoffgehalte in einer Müllverbrennungsanlage zugrunde gelegt:

- ▶ Rauchgasmenge: 5.000 m³ (i.N.)/h
- ▶ SO₂: 300 mg/m³ (i.N.) Rauchgas, entspricht 1,5 kg SO₂/h
- ▶ HCl: 1.500 mg/m³ (i.N.) Rauchgas, entspricht 7,5 kg HCl/h
- ▶ HF: 10 mg/m³ (i.N.) Rauchgas, entspricht 0,05 kg HF/h

Für die beiden Rauchgasadditive werden konservative Stöchiometrien von

- ▶ 1,6 bei $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und
- ▶ 1,2 bei NaHCO_3 angenommen (vgl. Kap. 4.2.4).

Bei der Bilanzierung der Auswirkungen während des Einsatzes werden auch die Transporte zu den jeweiligen Anlagen berücksichtigt, da sich die durchschnittlichen Transportentfernungen für beide Additive aufgrund der Produktionsstandorte unterscheiden. Während Kalkhydrat an zahlreichen Standorten im Bundesgebiet produziert wird, findet die Herstellung von Natriumhydrogencarbonat an den zwei Standorten der Firma Solvay in Bernburg und Rheinberg und am Standort Staßfurt des Sodawerks Staßfurt statt (Abbildung 8). Die Produktion des Natriumhydrogencarbonats zum Einsatz in der Rauchgasreinigung wird überwiegend an den Standorten Rheinberg und Staßfurt vorgenommen, so dass letztlich von zwei Standorten aus alle NaHCO_3 nutzenden Anlagen im Bundesgebiet versorgt werden.

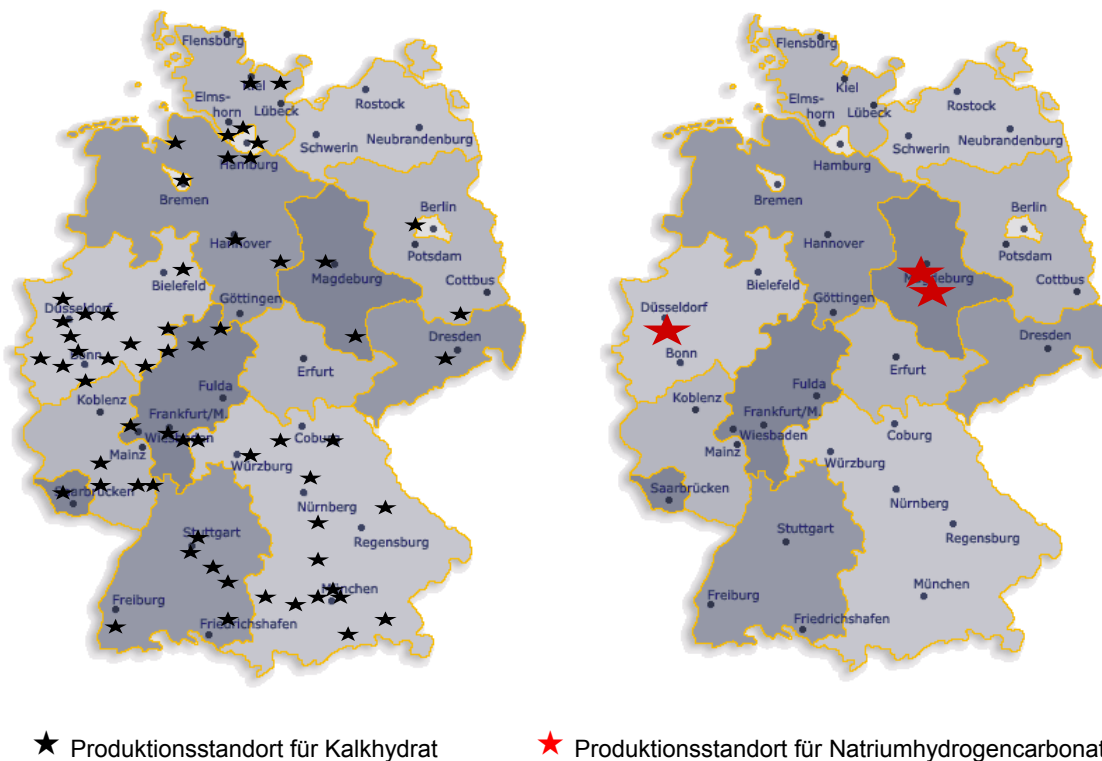


Abbildung 8: Produktionsstandorte für Kalkhydrat (links) und Natriumhydrogencarbonat (rechts)

Die mittleren Transportentfernungen wurden anhand der gegebenen Produktionsstandorte und der zu beliefernden Müllverbrennungsanlagen unter der Annahme kreisförmiger Einzugsgebiete und gleichmäßiger Verteilung über das gesamte Bundesgebiet angenähert (Tabelle 4).

Tabelle 4: Ermittlung der durchschnittlichen Transportentfernungen
(Annahme: kreisförmige Einzugsgebiete)

Additiv	Anzahl Produktionsstandorte	Einzugsgebiet [km ²] ²⁾	Einzugsradius [km]
Kalkhydrat	34	10.500	57,8
Natriumhydrogencarbonat ¹⁾	2	178.500	238,4

¹⁾ Annahme: Produktion in Rheinberg und Staßfurt

²⁾ Quotient aus gesamten Bundesgebiet (357.000 km²) und Anzahl der Produktionsstandorte

Aus den in GEMIS hinterlegten Daten für typische Nutzfahrzeuge und den ermittelten mittleren Transportentfernungen werden die Energieverbräuche und Emissionen aus dem Transport berechnet.

4.2.2 Abreinigung anderer Schadstoffe

Neben der Abreinigung von Schwefeldioxid SO₂, Chlor- und Fluorwasserstoff spielt auch die Entfernung von Stickoxiden, Quecksilber, Staub, Dioxinen und Furanen sowie Staub aus dem Abgas eine entscheidende Rolle.

Stickoxide können mit SCR-Verfahren (Selective Catalytic Reduction) aus dem Abgas entfernt werden. Die dabei notwendigen Katalysatoren arbeiten in einem Temperaturbereich zwischen 210 und 270°C und werden üblicherweise nach dem Gewebefilter der Trockensorption angeordnet. Eine typische Betriebstemperatur bei der konditionierten Trockensorption mit Kalkhydrat beträgt 135°C und bei der Sprühsorption 155°C. In diesen Fällen muss eine Wiederaufheizung des Abgases auf die Katalysatortemperatur erfolgen. Um auf die Wiederaufheizung zu verzichten, müsste beim Einsatz von Natriumhydrogencarbonat die Reaktionstemperatur deutlich über 200°C liegen. Sinnvoll und entsprechend energieeffizient wäre der Einsatz von Natriumhydrogencarbonat bei einer Temperatur von 200 bis 220°C in Kombination mit der bei Nutzung eines Niedrigtemperaturkatalysators (Betriebstemperatur 180 bis 190°C). Niedrigtemperaturkatalysatoren sind zwar zurzeit in der Versuchsphase, haben sich aber großtechnisch im Dauerbetrieb bisher nicht bewährt. Ebenso bestehen bei MVA noch keine ausreichenden Erfahrungen mit so genannten high-dust-Katalysatoren, die direkt nach Kessel und damit vor der Sorptionsstufe angeordnet werden.

Alternativ zum SCR-Verfahren kommen zur Rauchgasentstickung auch SNCR-Verfahren (Selective Non-Catalytic Reduction) in Frage. Hierbei wird Ammoniak- oder Harnstofflösung bei hohen Temperaturen direkt in den Feuerraum dosiert. Diese Art der Entstickung stellt eine bewährte Variante dar, die unabhängig vom nachgeschalteten Sorptionsverfahren ist.

Welche Art der Entstickung zur Anwendung kommt, hängt von anlagen- und standortspezifischen Rahmenbedingungen ab. In der Vergangenheit konnten mit SCR-Anlagen geringere Emissionswerte erreicht werden, die Investitions- und Betriebskosten liegen aber höher als bei den SNCR-Verfahren [BREF 2005]. In Erwartung sinkender NO_x-Grenzwerte scheinen

SCR-Verfahren Vorteile zu bieten, allerdings werden auch die SNCR-Verfahren im Hinblick auf die Einhaltung strengerer Schadstoffbegrenzungen optimiert [Martin 2008].

Quecksilber wird durch Adsorption an Aktivkohle oder Aktivkoks gebunden. Bei Temperaturen über 180°C kommt es allerdings zu einer vermehrten Desorption, das heißt zu einem Lösen der gebundenen Teilchen von der Aktivkohle oder dem Aktivkoks. Für eine sichere Abscheidung sollte deshalb die Quecksilber-Trockensorption bei maximal 180°C stattfinden. Zudem treten sicherheitstechnische Probleme bei höheren Temperaturen aufgrund der Brennbarkeit der Adsorbentien auf. Der verfahrenstechnische Ablauf bedingt eine Rezirkulation des Adsorbens oder den Einsatz von schwefeldotierten Aktivkohlen, die allerdings sehr teuer sind. Alternative Adsorbentien sind derzeit noch nicht ausreichend erprobt.

Für die Adsorption von **Dioxinen und Furanen (PCDD/PCDF)** spielen das Adsorbens und auch die Rauchgastemperatur nur eine untergeordnete Rolle, da sich Dioxine und Furane sehr gut adsorbieren lassen, unter Umständen bereits am Filterstaub. Daher sind alle Verfahren mit Adsorbentien gut geeignet. Dem Einsatz von Kohlenstoffen sind bei hohen Rauchgastemperaturen aus Sicherheitsgründen jedoch Grenzen gesetzt. Da im Zuge der Installation von einfachen Rauchgasreinigungssystemen ohne Wärmenutzung Rauchgastemperaturen von mehr als 200°C erreicht werden, müssen nichtbrennbare Adsorbentien eingesetzt werden, beispielsweise Zeolithe und Bentonite [Nethe 2001]. Bei Einsatz von kohlenstoffhaltigen Sorbentien wird eine obere Rauchgastemperatur von etwa 180°C angegeben. Schon bei Temperaturen weit unterhalb der so genannten Selbstentzündungstemperatur kann bei ausreichender Menge und/oder Verweilzeit ein Brand oder ein Glimmnest oder eine unzulässige Temperatur mit entsprechenden Anbackungen und Verstopfungen im System entstehen. Aus diesem Grund wird für eine Früherkennung einer exothermischen Exkursion eine Temperatur von 200°C vorgeschrieben [Esser-Schmittmann 2006]. Diese kritische Temperatur ist aber die bevorzugte Einsatztemperatur von Natriumhydrogencarbonat. Da die Adsorption exotherm abläuft, ist bei einer Einsatztemperatur von 200°C die Selbstentzündungstemperatur von Kohlenstoff (240 bis 260°C) schnell erreicht. Somit erscheinen Verfahren mit Natriumhydrogencarbonat bei hohen Temperaturen unter Einsatz von kohlenstoffhaltigen Sorbentien nicht geeignet, um die ökotoxischen Schadstoffe wie Dioxine und Furane abzuscheiden. Abhilfe können hier nichtbrennbare Adsorbentien wie Bentonit oder Zeolithe schaffen. Hinsichtlich der Abscheidung von Quecksilber müssten dann allerdings zusätzliche Maßnahmen ergriffen werden.

Staub kann bis Temperaturen von etwa 220°C beständig über Filtermaterialien abgeschieden werden, so dass dieser Verfahrensschritt keine Limitierung darstellt. Allerdings ist bei höheren Temperaturen mit einer eingeschränkten Standzeit der Filtermaterialien zu rechnen.

4.2.3 Anlagenkonfigurationen

Referenzszenarien

Für die ökologische Beurteilung der beiden Rauchgasadditive werden zwei typische Anlagenkonfigurationen als Referenzszenarien betrachtet. Beide Verfahren basieren auf einer konditionierten Trockensorption mit einem Reaktor bzw. einer Quenche, einem Gewebefilter und einem SCR-Katalysator (Selective Catalytic Reduction) als letzten Verfahrensschritt (Abbildungen 9 und 10). Der wesentliche Unterschied beider Verfahren liegt in den Temperaturniveaus, die während des gesamten Reinigungsprozesses durchlaufen werden. Während das Kalkhydrat bei Temperaturen von 140°C in das Rauchgas eingebracht wird, garantiert der Einsatz von Natriumhydrogencarbonat auch bei Temperaturen von 180°C (maximale Temperatur zur Abscheidung von Quecksilber) eine optimale Abscheideleistung der im Rauchgas enthaltenen Schadstoffe. Dadurch ist beim Einsatz von Natriumhydrogencarbonat vor dem Katalysator, der im Szenario mit einer Betriebstemperatur von 210°C angesetzt wird, eine geringere Temperaturdifferenz zu überwinden. Die Kesselaustrittstemperatur wird in allen Szenarien einheitlich auf 200°C festgelegt.

Für die konditionierte Trockensorption kommen unterschiedliche Ab- und Adsorbentien in Frage (Tabelle 5).

Tabelle 5: Ab- und Adsorbentien für die konditionierte Trockensorption

	Produkt	Abzuscheidender Schadstoff
Absorbens	Kalkhydrat, Natriumhydrogencarbonat	HF, HCl, SO ₂
Adsorbens	Aktivkohle, Aktivkoks, Zeolithe	Organika, Schwermetalle
Mischadsorbens	Kalkhydrat/Aktivkohle, Kalkhydrat/Aktivkoks, Kalkhydrat/Zeolithe	HF, HCl, SO ₂ , Organika, Schwermetalle

Die konditionierte Trockensorption mit Kalkhydrat ist dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Sorptionsfilter ein Konditionierungsmittel wie Wasser oder Wasserdampf in den Rauchgasstrom eingegeben wird. Somit werden die Rauchgastemperatur signifikant gesenkt und die Abgasfeuchte angehoben. Die Temperatur wird durch die Feuchteregelung in einem definierten Abstand oberhalb der Sättigungslinie von CaCl₂ und H₂O geführt, wobei sich in der Regel eine Temperatur von 135°C bis 150°C einstellt [ABB 1993]. Im Szenario wurde eine Betriebstemperatur von 140°C angenommen. Durch die Konditionierung erfolgt eine deutliche Erhöhung der Reaktivität von Kalk im niedrigen Temperaturbereich [Schulteß 2006]:

- ▶ Die Anwesenheit von flüssigem Wasser steigert die Reaktivität des Kalkhydrats.
- ▶ Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind aufgrund der Ionenbildung in der wässrigen Phase um ein Vielfaches schneller als in der Feststoffphase.

Weiterhin wird beim Einsatz von Kalkhydrat ein Teil des im Filter abgeschiedenen Staubes in den Rauchgasweg rezirkuliert, um eine bessere Ausnutzung des Sorptionsmittels zu erreichen.

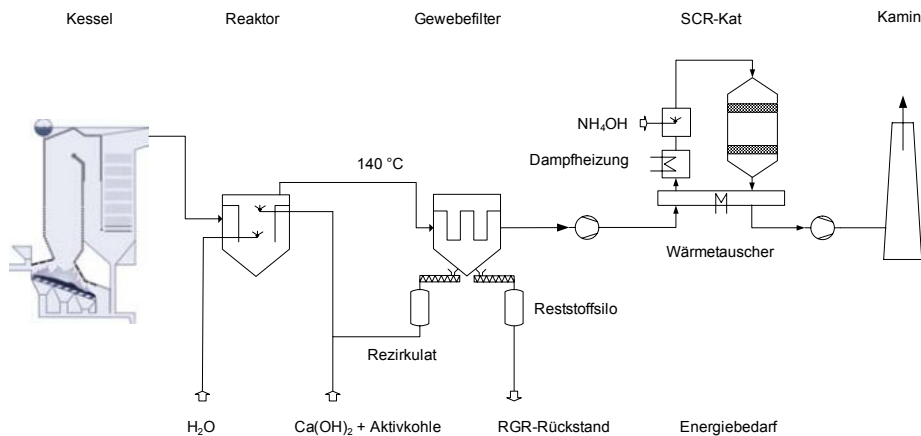


Abbildung 9: Referenzszenario konditionierte Trockensorption mit Kalkhydrat

Der thermische Zerfall von NaHCO_3 ist von der Höhe der Abgastemperatur abhängig. Der gewünschte rasche Zerfall des NaHCO_3 erfolgt bei Temperaturen $> 150\text{ °C}$. Deshalb kann NaHCO_3 nicht in der quasitrockenen Rauchgasreinigung bei niedrigen Temperaturen eingesetzt werden. Die Feinheit des Sorbens und die gleichmäßige Verteilung im Rauchgasstrom spielen eine große Rolle, weil überwiegend auf Rezirkulation des Filter-Reststoffes verzichtet wird [Schulteß 2006].

Je feiner das Sorbens, umso geringer ist die erforderliche Verweilzeit der Reaktionspartner im Reaktionsbereich. Daher ist das Aufmahlen der Hydrogencarbonatkristalle unmittelbar vor dem Einsatz von entscheidender Bedeutung für die Wirkungsweise dieses Verfahrens. Die Mühle unmittelbar vor der Sorbensdosierung erzeugt ein feines Absorbens und trägt durch die Oberflächenaktivierung zur erhöhten Reaktivität bei.

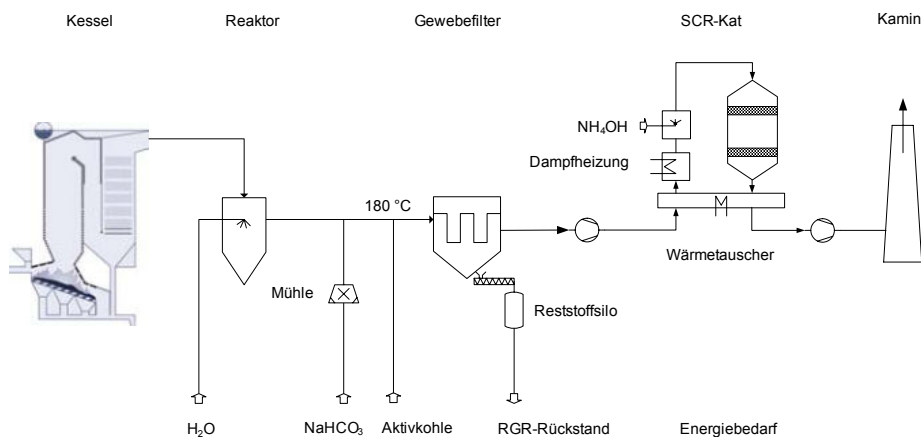


Abbildung 10: Referenzszenario konditionierte Trockensorption mit Natriumhydrogencarbonat

In beiden betrachteten Referenzszenarien ist das Rauchgas nach Gewebefilter auf die Katalysatortemperatur der SCR-Entstickung von 210 °C aufzuheizen. Höhere Katalysatortemperaturen würden den Vergleich zwischen Kalkhydrat und Natriumhydrogencarbonat nicht weiter beeinflussen, da der zur weiteren Abgaserwärmung erforderliche energetische Mehraufwand für beide Einsatzstoffe nahezu gleich ist.

Alternativszenarien

Bei der Rauchgasentstickung mit SNCR-Verfahren ist eine Wiederaufheizung der Rauchgase nicht erforderlich, je nach Auslegung der folgenden Abgasreinigungsstufen kann das Rauchgas direkt nach Gewebefilter dem Kamin zugeführt werden. Abbildungen 11 und 12 zeigen entsprechende Anlagenkonfigurationen. Im Rahmen der vorliegenden Studie wird davon ausgegangen, dass die Art der Entstickung keinen Einfluss auf die Abscheidung saurer Schadstoffe ausübt und sich die Kennwerte für den Verbrauch der jeweiligen Sorbentien zwischen Referenz- und Alternativszenario nicht unterscheiden. Referenzszenarien (SCR) und Alternativszenarien (SNCR) unterscheiden sich in der hier vorliegenden Betrachtung also nur im zusätzlichen Energieverbrauch für die Wiederaufheizung der Rauchgase in den Referenzszenarien.

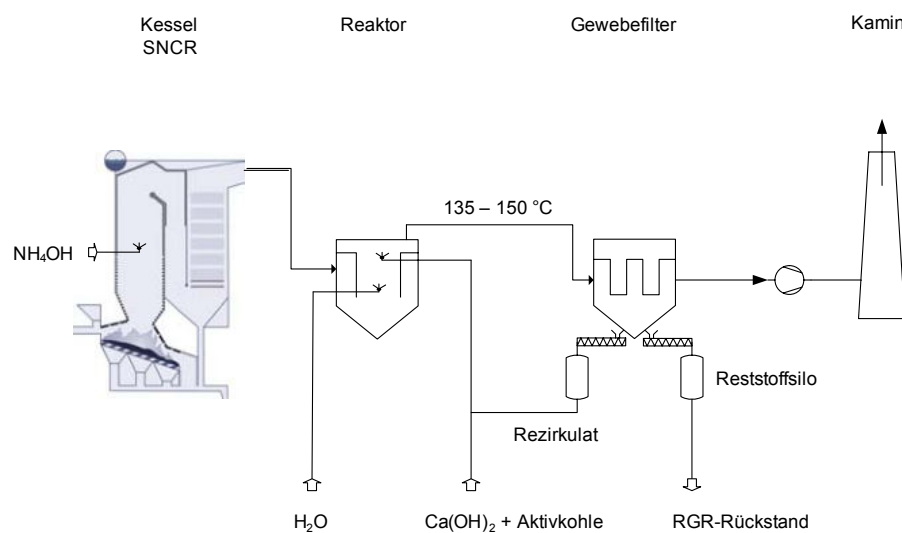


Abbildung 11: Alternativszenario konditionierte Trockensorption mit Kalkhydrat

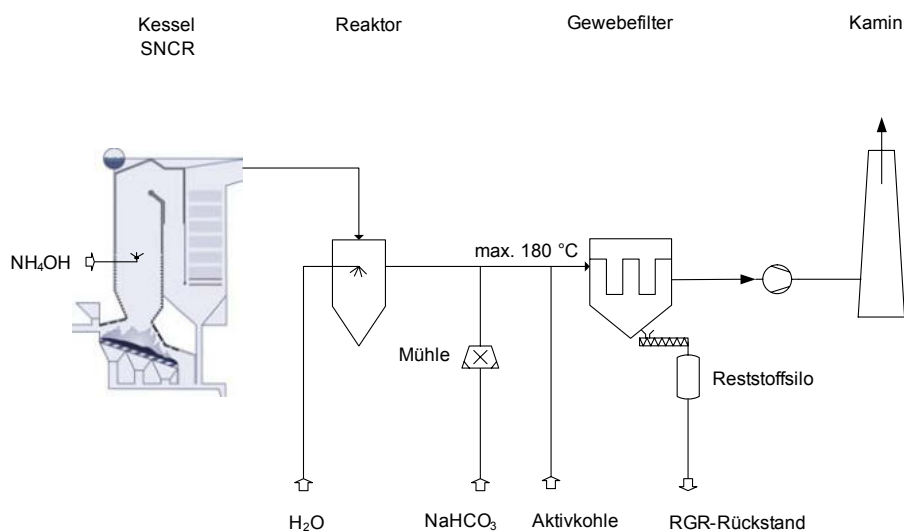


Abbildung 12: Alternativszenario konditionierte Trockensorption mit Natriumhydrogencarbonat

4.2.4 Reaktionen und Verbrauchskennwerte

Die beiden Verfahren weisen hinsichtlich der Verbrauchskennwerte signifikante Unterschiede auf. Bei der Reinigung mit Kalkhydrat findet eine klassische Feststoff-Reaktion zwischen dem Kalkhydrat und den Schadgasen statt. Die Absorption wird durch niedrige Temperaturen und erhöhte Abgasfeuchtigkeit begünstigt und der Umsatz ist von der Verweilzeit des Sorbens im Reaktionsbereich abhängig. Da ein Molekül $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ein Molekül SO_2/SO_3 und zwei Moleküle HCl/HF binden kann, entstehen Verbrauchsvorteile.

Bei der Reinigung mit Natriumhydrogencarbonat macht man sich die erhöhte Reaktionsfähigkeit des Sorbens Na_2CO_3 durch den vorausgehenden thermischen Zerfall des NaHCO_3 (sog. „status-nascendi-Reaktionsfähigkeit“) zu Nutze. Für den raschen thermischen Zerfall wird eine möglichst hohe Abgastemperatur von $> 150^\circ\text{C}$ benötigt. Der Vorteil ist, dass keine Nebenreaktionen wie beispielsweise eine Carbonatisierung auftreten. Da aber immer zwei Moleküle NaHCO_3 für die Reaktion benötigt werden, entstehen beim Einsatz von Natriumhydrogencarbonat Verbrauchsnachteile.

Zur Berechnung der Verbrauchskennwerte werden die folgenden, bereits unter Kap. 4.2.1 genannten, Annahmen für typische Rohgasmengen und Schadstoffgehalte in MVA zugrunde gelegt. Weiterhin finden die in Tabelle 5 aufgelisteten Molgewichte Anwendung:

- ▶ Rauchgasmenge: 5.000 m^3 (i.N.)/h
- ▶ SO_2 : $300 \text{ mg}/\text{m}^3$ (i.N.) Rauchgas, entspricht $1,5 \text{ kg SO}_2/\text{h}$
- ▶ HCl : $1.500 \text{ mg}/\text{m}^3$ (i.N.) Rauchgas, entspricht $7,5 \text{ kg HCl}/\text{h}$
- ▶ HF : $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ (i.N.) Rauchgas, entspricht $0,05 \text{ kg HF}/\text{h}$

Tabelle 6: Molgewichte zur Berechnung der Verbrauchskennwerte

Verbindung	Molgewicht [g/mol]	Verbindung	Molgewicht [g/mol]
SO_2	64,07	NaCl	58,44
SO_3	80,07	NaF	41,99
HCl	36,46	CaClOH	92,54
HF	20,01	Na_2SO_4	142,05
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74,1	Na_2SO_3	126,05
NaHCO_3	84,01	CaSO_4	136,15
CO_2	44,01	CaSO_3	120,15
O_2	32,0	CaCl_2	110,98
H_2O	18,02	CaF_2	78,08
Na_2CO_3	105,99	CaCO_3	100,09

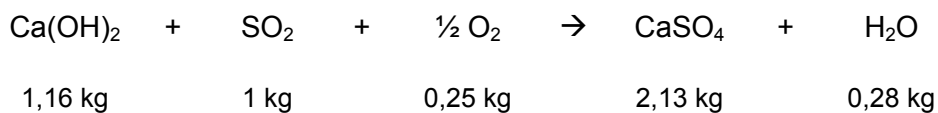
Beim **Einsatz von Kalkhydrat** sind folgende Reaktionen für den Rauchgasreinigungsprozess relevant:

Reaktionen	Annahmen
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	50% CaSO_3 * 0,5 H_2O
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	50% CaSO_4 * 0,5 H_2O
$\text{Ca(OH)}_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	80% CaCl_2 * 2 H_2O ¹⁾
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CaClOH} + \text{H}_2\text{O}$	20% CaClOH
$\text{Ca(OH)}_2 + 2 \text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3^{2)} + \text{H}_2\text{O}$	18% im Rückstand ²⁾

¹⁾ nach neueren Untersuchungen auch Halbhydrat oder wasserfreie Formen möglich!

²⁾ Analysenwerte vorliegender Studien, auch andere Annahme möglich!

Bei der Abreinigung von 1 kg SO_2 ergeben sich folgende Verbräuche:



Bezogen auf 1 Mg Abfall werden demnach stöchiometrisch notwendig:

$$1,16 \text{ kg Ca(OH)}_2/\text{kg SO}_2 * 1,5 \text{ kg SO}_2/\text{Mg Abfall} = \mathbf{1,73 \text{ kg Ca(OH)}_2/\text{Mg Abfall}$$

Für eine sichere Abscheidung der Schadstoffe wird eine größere Menge an Additiven zugegeben, als stöchiometrisch notwendig wäre. Beim Einsatz von Kalkhydrat wird ein Stöchiometriefaktor von 1,6 angesetzt, mit dem sich folgende tatsächlich anzusetzenden Verbräuche und Reststoffmengen ergeben:

$$\text{Verbrauch Ca(OH)}_2: 1,73 \text{ kg Ca(OH)}_2/\text{Mg Abfall} * 1,6 = 2,78 \text{ kg Ca(OH)}_2/\text{Mg Abfall}$$

$$\text{Überschuss Ca(OH)}_2: 1,73 \text{ kg Ca(OH)}_2/\text{Mg Abfall} * 0,6 = 1,04 \text{ kg Ca(OH)}_2/\text{Mg Abfall}$$

In gleicher Weise werden die Verbräuche für die Abreinigung von 1 kg HCl und HF berechnet und auf die Verbrennung von 1 Mg Abfall bezogen (Tabelle 7).

Tabelle 7: Verbrauchskennwerte je verbrannter Tonne Abfall beim Einsatz von Kalkhydrat (Ca(OH)₂)

Zu reinigender Schadstoff	Tatsächlicher Verbrauch Ca(OH) ₂ [kg/Mg Abfall]	Überschuss an Ca(OH) ₂ [kg/Mg Abfall]
SO ₂	2,78	1,04
HCl	12,19	4,57
HF	0,15	0,06
gesamt	15,12	5,67

In den betrachteten Szenarien wird das Abgas durch Wassereindüsung von der Kesselaustrittstemperatur 200°C auf die Sorptionstemperatur von 140°C abgesenkt. Hierzu werden 164 kg Wasser je Mg Abfall benötigt. Um den Verbrauch an Frischwasser zu vermeiden, kann dieses Wasser ohne technische Einschränkungen auch durch aufbereitetes Abwasser (z.B. Deponiesickerwasser, Kesselabschlammwasser) zur Verfügung gestellt werden.

Beim **Einsatz von Natriumhydrogencarbonat** sind folgende Reaktionen für den Rauchgasreinigungsprozess relevant:

Reaktionen	Annahmen ¹⁾
$2 \text{NaHCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CO}_2$	70% Na ₂ SO ₃
$2 \text{NaHCO}_3 + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CO}_2$	30% Na ₂ SO ₄
$\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	
$\text{NaHCO}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{NaF} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	

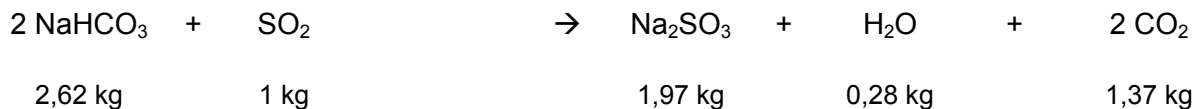
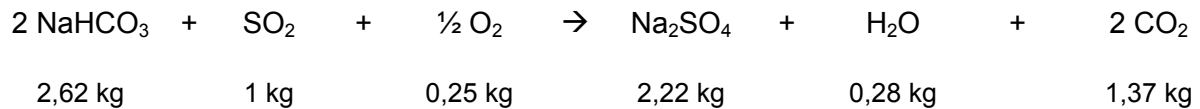
¹⁾ Zusammensetzungen aus typischen Anlagen, auch andere Anteile möglich!

Die Zerfallsreaktion tritt bei einer Temperatur höher als 65°C in Gang und ist sehr reaktiv. Es findet eine permanente Neubildung von Soda (Na₂CO₃) statt:



Das so in der Herstellung gebundene CO₂ wird durch die Zerfallsreaktion des Natriumhydrogencarbonats und die nachfolgende Umsetzung der frisch gebildeten Soda während des Einsatzes in der Rauchgasreinigung wieder freigesetzt. Die CO₂-Bilanz des Herstellers stellt sich demnach positiv dar, während die Emissionsbilanz der Anlagenbetreiber belastet wird.

Bei der Abreinigung von 1 kg SO₂ ergeben sich folgende Verbräuche:



Bezogen auf 1 Mg Abfall wird demnach stöchiometrisch

$$2,62 \text{ kg NaHCO}_3/\text{kg SO}_2 * 1,5 \text{ kg SO}_2/\text{Mg Abfall} = \mathbf{3,93 \text{ kg NaHCO}_3/\text{Mg Abfall}}$$

notwendig.

Für eine sichere Abscheidung der Schadstoffe wird eine größere Menge an Additiven zugegeben, als stöchiometrisch notwendig wäre. Beim Einsatz von Natriumhydrogencarbonat wird ein Stöchiometriefaktor von 1,2 angesetzt, mit dem sich folgende tatsächlich anzusetzenden Verbräuche und Reststoffmengen ergeben:

$$\text{Verbrauch NaHCO}_3: 3,93 \text{ kg NaHCO}_3/\text{Mg Abfall} * 1,2 = 4,72 \text{ kg NaHCO}_3/\text{Mg Abfall}$$

$$\text{Überschuss NaHCO}_3: 3,93 \text{ kg NaHCO}_3/\text{Mg Abfall} * 0,2 = 0,79 \text{ kg NaHCO}_3/\text{Mg Abfall}$$

In gleicher Weise werden die Verbräuche für die Abreinigung von 1 kg HCl und HF berechnet und auf die Verbrennung von 1 Mg Abfall bezogen (Tabelle 8).

Tabelle 8: Verbrauchskennwerte je verbrannter Tonne Abfall beim Einsatz von Natriumhydrogencarbonat NaHCO₃

Zu reinigender Schadstoff	Tatsächlicher Verbrauch NaHCO ₃ [kg/Mg Abfall]	Überschuss an NaHCO ₃ [kg/Mg Abfall]
SO ₂	4,72	0,78
HCl	20,74	3,46
HF	0,25	0,04
gesamt	25,71	4,28

Die Abgaskühlung von der Kesselaustrittstemperatur 200°C auf die Sorptionstemperatur von 180°C erfolgt wie auch bei Kalkhydrat durch Wassereindüsung. Aufgrund der geringeren Temperaturdifferenz in dieser Anwendung reduziert sich der Wasserverbrauch auf 54 kg Wasser je Mg Abfall. Wie bei der Trockensorption mit Kalkhydrat kann auch hier aufbereitetes Abwasser eingesetzt werden.

4.2.5 Energieverbrauch

Für den Energieverbrauch werden sowohl die Rauchgasreinigung, als auch die Transporte der Additive von den Produktionsstandorten zu den Müllverbrennungsanlagen bilanziert.

Transport

Der Transport von Kalkhydrat und Natriumhydrogencarbonat zu den Anlagen erfolgt überwiegend mit dem Silo-LKW mit pneumatischer Entladevorrichtung in Ladungen von 25 bis 30 Tonnen [Solvay 2007]. Die mittleren Transportentfernungen betragen gerundet (siehe Tabelle 4)

- ▶ Kalkhydrat: 60 km
- ▶ Natriumhydrogencarbonat: 240 km (mit der Annahme, dass die Produktion an zwei Standorten stattfindet).

Da für die hier eingesetzten Silo-LKW keine Primärdaten vorliegen, wird für die Berechnungen der im GEMIS hinterlegte Datensatz für einen LKW-Zug mit einem zulässigen Gesamtgewicht von 40 Mg herangezogen. Dieser Datensatz enthält validierte Inputdaten, mit denen sich der Energieaufwand zu 14,7 MJ/km berechnet [GEMIS 2007]. Für die Berechnungen wird mit 35- 30 Tonnen zudem von einer vollen Ladung ausgegangen. Da beide Additive mit ähnlichen Silo-LKW transportiert werden, kann die Bilanzierung auf den oben genannten Transportentfernungen basieren. Je einfacher Fahrt werden demnach bei Kalkhydrat 882 MJ und bei Natriumhydrogencarbonat 3.528 MJ notwendig (Tabelle 9). Bei einer angenommenen Ladung von 25 Mg Additiv pro Fahrt und den in den Tabellen 5 und 6 berechneten tatsächlichen Additiverbräuchen von 15,12 kg Ca(OH)_2 bzw. 25,71 kg NaHCO_3 je Mg Abfall ergeben sich Energieverbräuche von **0,533 MJ/Mg Abfall bei Ca(OH)_2** und **3,628 MJ/Mg Abfall bei NaHCO_3** (Tabelle 9).

Tabelle 9: Energieverbrauch beim Transport der Rauchgasadditive

Sorbens	Transportentfernung [km]	Energieaufwand [MJ/km]	Energieverbrauch [MJ/Fahrt]	Energieverbrauch h [MJ/Mg Abfall]
Ca(OH)_2	60	14,7	882	0,533
NaHCO_3	240	14,7	3.528	3,628

Wiederaufheizung der Rauchgase

Der im Zusammenhang mit dem unterschiedlichen Adsorbenseinsatz stehende Energieverbrauch einer MVA hängt stark von der Gesamtkonfiguration der Rauchgasreinigungssysteme ab. Wie bereits dargelegt, arbeiten die im Vergleich betrachteten Adsorbentien bei unterschiedlichen Temperaturniveaus. In den Referenzszenarien (Anlagen mit SCR) treten erhebliche Unterschiede beim Energieverbrauch zur Wiederaufheizung der Rauchgase auf Katalysatortemperatur auf. In den Alternativszenarien (Anlagen mit SNCR) kommt dieser

Unterschied nicht zum Tragen, da das Abgas direkt nach dem Filter in den Kamin geleitet werden kann und keine Energie zur Wiederaufheizung benötigt wird (Tabelle 10).

Zur Berechnung des Energiebedarfs für die Wiederaufheizung der Rauchgase in den Referenzszenarien werden typische Abgaszusammensetzungen zu Grunde gelegt, die aus einer Verbrennungsrechnung resultieren. Das Abgas wird durch Wassereindüsung von der einheitlichen Kesselaustrittstemperatur 200 °C auf die Betriebstemperaturen der Rauchgasreinigung (140 °C beim Einsatz von Kalkhydrat bzw. 180 °C beim Einsatz von Natriumhydrogencarbonat) gekühlt. Die Enthalpiedifferenz entspricht der zum Aufwärmen und Verdampfen von Wasser benötigten Energie, woraus sich die erforderliche Wassermenge ergibt. Nach der Quenche liegen beim Einsatz von Kalkhydrat ein etwas höherer Wasserdampfgehalt und eine etwas höhere Rauchgasmenge vor. Die zum Aufheizen auf die Katalysatortemperatur von 210 °C erforderliche Energie errechnet sich aus den Enthalpiedifferenzen der Abgase, wobei angenommen wird, dass ein Wärmerückgewinnungssystem mit 75 % Wirkungsgrad installiert ist. Bereitzustellen sind somit noch 25 % der errechneten Differenz.

Tabelle 10: Energieverbrauch zur Wiederaufheizung der Rauchgase

Sorbens	Energieverbrauch Referenzszenario (SCR) [MJ/Mg Abfall]	Energieverbrauch Alternativszenario (SNCR) [MJ/Mg Abfall]
Kalkhydrat	134	0
Natriumhydrogencarbonat	56	0

Hilfsenergie

Im Zuge der Rauchgasreinigung in Abfallverbrennungsanlagen besteht weiterer Energiebedarf durch zahlreiche Antriebs- und Nebenaggregate. Bei der Rauchgasreinigung mit Natriumhydrogencarbonat stellt das Mahlen des Sorptionsmittels einen notwendigen Verfahrensschritt mit erheblichem Energiebedarf dar. Die Firma Solvay als potenzieller Hersteller liefert in der Regel Körnungen bis 500 µm. Für einen effizienten Einsatz sind Feinheiten im Bereich 20 bis 45 µm notwendig. Diese Feinheiten werden durch den Einsatz von Mühlen sichergestellt [Winzer 2006]. Der energetische Aufwand ist abhängig von den eingesetzten Mühlen, deren Leistung sich an der stündlichen Verbrennungsmenge des Müllheizkraftwerkes orientiert. Für eine Verbrennungskapazität von 200.000 Mg Abfall pro Jahr beträgt die elektrische Anschlussleistung unter den zu Grunde liegenden Annahmen etwa 30 kW.

Beim Einsatz von Kalkhydrat entsteht ein zusätzlicher Hilfsenergieverbrauch durch die Rezirkulation eines großen Teils der Rauchgasreinigungsrückstände, die aus dem Filter ausgefördert, gegebenenfalls in einem Silo zwischengelagert und in der Regel pneumatisch wieder in den Rohgasstrom zurück gefördert werden.

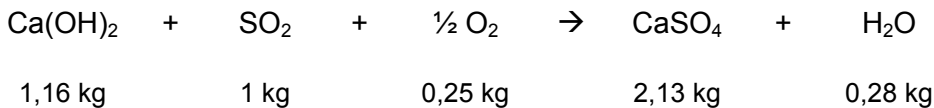
Der Hilfsenergieverbrauch für die Mühlen oder die Rezirkulation ist stark von anlagenspezifischen Gegebenheiten abhängig und kann im Umfang der vorliegenden Studie nicht quantitativ berücksichtigt werden. Gleiches gilt für den sonstigen Hilfsenergiebedarf, z. B. für

das Saugzuggebläse, die elektrischen Begleitheizungen der Filteranlagen oder die Förderanlagen für verbrauchte Sorbentien.

4.2.6 Rückstandsmengen

Beim Einsatz von **Kalkhydrat** entsteht während der Verbrennung von 1 Mg Abfall eine **Rückstandsmenge von 26,1 kg**, die sich aus verschiedenen Calciumverbindungen zusammensetzt (Tabelle 11).

Bei der Abreinigung von 1 kg SO₂ ergeben sich folgende Reststoffmengen:



Mit der Annahme, dass 50% des entstehenden Wassers als Kristallwasser anfallen und dass jeweils etwa 50% CaSO₃ und CaSO₄ entstehen (Kap. 4.2.4, S.30), ergeben sich folgende Reststoffmengen:

$$\begin{aligned}
 & [(2,13 \text{ kg CaSO}_4 + 0,28 \text{ H}_2\text{O} * 0,50) + (1,88 \text{ kg CaSO}_3 + 0,28 \text{ H}_2\text{O} * 0,50)] * 0,50 = \\
 & = 2,14 \text{ kg Ca-Sulfate/kg SO}_2
 \end{aligned}$$

$$2,14 \text{ kg Ca-Sulfate/kg SO}_2 * 1,5 \text{ kg SO}_2/\text{Mg Abfall} = \mathbf{3,21 \text{ kg Ca-Sulfate/Mg Abfall}}$$

In gleicher Weise werden die Reststoffmengen für die Abreinigung von 1 kg HCl (15,9 kg Ca-Chloride) und HF (0,1 kg Ca-Fluoride) berechnet und auf die Verbrennung von 1 Mg Abfall bezogen (Tabelle 11). Dem Ergebnis liegt die konservative Annahme zu Grunde, dass CaCl₂ unter den gegebenen Bedingungen als Dihydrat entsteht und durch Reaktion mit der Umgebungsfuchte in diese Form übergeht. Neuere Untersuchungen legen den Schluss nahe, dass CaCl₂ in wasserfreier Form in die Rückstände eingebunden wird [Schuster 2007]. In diesem Fall würde sich die Rückstandsmenge um ca. 3 kg verringern.

Tabelle 11: Reststoffmengen je verbrannter Tonne Abfall beim Einsatz von Kalkhydrat (Ca(OH)₂ ohne Berücksichtigung des Ca(OH)₂-Überschusses

Reststoff	Anfallende Menge [kg/Mg Abfall]
Ca-Sulfate	3,21
Ca-Chloride ¹⁾	15,90
CaF ₂	0,10

¹⁾ CaClOH und CaCl₂ * 2 H₂O, nach neueren Untersuchungen auch Halbhydrat oder wasserfreie Formen möglich!

Aus dem Überschuss an Ca(OH)_2 von 5,67 kg/Mg Abfall (Tabelle 7) entstehen unter Reaktion mit CO_2 im Rauchgas CaCO_3 und unverbrauchtes Ca(OH)_2 als zusätzliche Rückstandsmenge. Unter der Annahme, dass 18 % der gesamten Rückstandsmenge CaCO_3 sind (Kap. 4.2.4, S.30) und infolge der Reaktion



lassen sich die Mengen an CaCO_3 und unverbrauchtem Ca(OH)_2 im Rückstand wie folgt berechnen:

$$(1) \quad 0,74 \cdot m_{\text{CaCO}_3} + m_{\text{Ca(OH)}_2, \text{unverbr.}} = 5,67 \text{ kg/Mg Abfall}$$

$$(2) \quad m_{\text{Ca-Sulfate}} + m_{\text{Ca-Chloride}} + m_{\text{Ca-Fluoride}} + m_{\text{Ca(OH)}_2, \text{unverbr.}} = 0,82 \cdot m_{\text{ges}}$$

$$(3) \quad m_{\text{CaCO}_3, \text{Rückstand}} = 0,18 \cdot m_{\text{ges}}$$

$$(4) \quad m_{\text{CaCO}_3, \text{Rückstand}} = \frac{0,18 \cdot (m_{\text{Ca-Sulfate}} + m_{\text{Ca-Chloride}} + m_{\text{Ca-Fluoride}} + (5,67 - 0,74 \cdot m_{\text{CaCO}_3}))}{0,82}$$

$$(5) \quad m_{\text{CaCO}_3, \text{Rückstand}} = \frac{0,18 \cdot (3,21 + 15,90 + 0,10 + (5,67 - 0,74 \cdot m_{\text{CaCO}_3}))}{0,82}$$

$$(6) \quad m_{\text{CaCO}_3, \text{Rückstand}} = 4,70 \text{ kg/Mg Abfall}$$

$$(7) \quad m_{\text{Ca(OH)}_2, \text{unverbr.}} = 5,67 \text{ kg/Mg Abfall} - 0,74 \cdot 4,70 \text{ kg/Mg Abfall} = 2,19 \text{ kg/Mg Abfall}$$

Tabelle 12: Reststoffmengen je verbrannter Tonne Abfall beim Einsatz von Kalkhydrat (Ca(OH)_2)

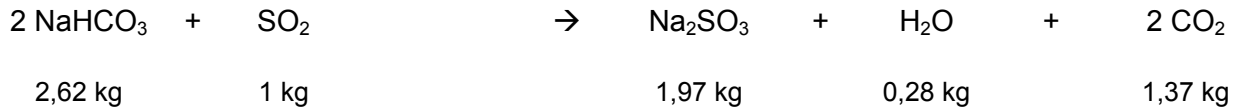
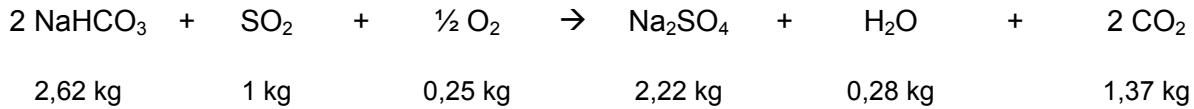
Reststoff	Anfallende Menge [kg/Mg Abfall]
Ca-Sulfate ¹⁾	3,21
Ca-Chloride ²⁾	15,90
CaF ₂	0,10
CaCO ₃ , Rückstand	4,70
Ca(OH) ₂ , unverbraucht	2,19
gesamt	26,10

¹⁾ 50% Sulfate (CaSO_4) und 50% Sulfite (CaSO_3)

²⁾ CaClOH und $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, nach neueren Untersuchungen auch Halbhydrat oder wasserfreie Formen möglich!

Beim Einsatz von **Natriumhydrogencarbonat** entsteht während der Verbrennung von 1 Mg Abfall eine **Rückstandsmenge von 17,9 kg**, die sich aus verschiedenen Natriumverbindungen zusammensetzt (Tabelle 13). Diese könnten generell aufbereitet werden, dies ist aber unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht rentabel.

Bei der Abreinigung von 1 kg SO₂ ergeben sich folgende Verbräuche:



Mit der Annahme, dass etwa 70% Na₂SO₃ und 30% Na₂SO₄ entstehen (Siehe Kap. 4.2.4, S.31), ergeben sich folgende Reststoffmengen:

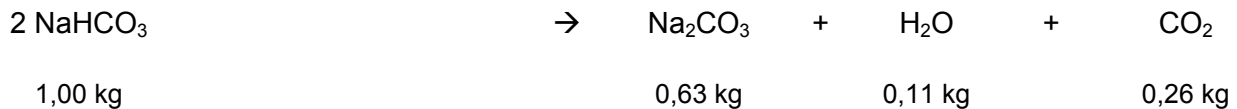
$$0,30 * 2,22 \text{ kg Na}_2\text{SO}_4 + 1,97 \text{ kg CaSO}_3 * 0,70 =$$

$$= 2,04 \text{ kg Na-Sulfate/kg SO}_2$$

$$2,04 \text{ kg Na-Sulfate/kg SO}_2 * 1,5 \text{ kg SO}_2/\text{Mg Abfall} = \mathbf{3,06 \text{ kg Na-Sulfate/Mg Abfall}}$$

In gleicher Weise werden die Reststoffmengen für die Abreinigung von 1 kg HCl und HF berechnet und auf die Verbrennung von 1 Mg Abfall bezogen (Tabelle 13).

Ferner entsteht aus der Zerfallsreaktion des überschüssigen Natriumhydrogencarbonats (Tabelle 8: 4,28 kg/Mg Abfall)



Unter Berücksichtigung der Stöchiometrie noch etwa 2,70 kg Na₂CO₃/Mg Abfall.

Tabelle 13: Reststoffmengen je verbrannter Tonne Abfall beim Einsatz von Natriumhydrogencarbonat NaHCO₃

Reststoff	Anfallende Menge [kg/Mg Abfall]
Na-Sulfate	3,07
Na-Chloride	12,02
NaF	0,10
Na ₂ CO ₃	2,70
gesamt	17,89

Beim Einsatz beider Additive fallen zusätzlich etwa 20 kg Flugstaub aus dem Verbrennungsprozess an. Diese Menge ist unabhängig vom Sorptionsmittel und wird im vorliegenden Vergleich nicht bilanziert.

Die Rückstände aus der Rauchgasreinigung werden in der Regel im Bergversatz verwertet oder in Untertagedeponien beseitigt. Eine grenzüberschreitende Verbringung ist aufgrund der strengen Abfallverbringungsverordnung nahezu auszuschließen.

4.2.7 Klimawirksame Emissionen

Transport

Da für die hier eingesetzten Silo-LKW keine Primärdaten vorliegen, wird für die Berechnungen der im GEMIS hinterlegte Datensatz für einen LKW-Zug mit einem zulässigen Gesamtgewicht von 40 Mg herangezogen (siehe Kap. 4.2.5). Bei einer angenommenen Ladung von 25-30 Mg Additiv pro Fahrt, den in den Tabellen 7 und 8 berechneten tatsächlichen Additiverbräuchen von 15,12 kg Ca(OH)₂ bzw. 25,71 kg NaHCO₃ je Mg Abfall und den durchschnittlichen Transportwegen von 60 km bei Ca(OH)₂ und 240 km bei NaHCO₃ (Tabelle 4) ergeben sich die in Tabelle 14 dargestellten Emissionen je Mg verbrannten Abfall aus den Transporten.

Tabelle 14: Klimawirksame Emissionen aus dem Transport (Ansatz Datensatz LKW-DE-2000-Zug-40t) [GEMIS 2007]

Emissionen	Emissionsmenge [g/km]	Emissionsmenge Ca(OH) ₂ [g/Mg Abfall]	Emissionsmenge NaHCO ₃
			[g/Mg Abfall]
CO ₂	1.094	37	270
CH ₄	0,018	0,001	0,004
N ₂ O	0,033	0,001	0,008
SO ₂	1,138	0,041	0,281
NO _x	9,8	0,356	2,419
NH ₃	0,005	0,000	0,001

Chemische Reaktionen der Rauchgasreinigung

Die Emissionsbilanzen beim Einsatz der beiden Rauchgasadditive in der Rauchgasreinigung sind sehr unterschiedlich. Während beim Einsatz von **Kalkhydrat 2,1 kg CO₂ gebunden** werden, werden beim Einsatz von **Natriumhydrogencarbonat 12,4 kg CO₂ freigesetzt**. Das während des Herstellungsprozesses im Natriumhydrogencarbonat gebundene CO₂ wird während des Rauchgasreinigungsprozesses wieder ausgetrieben und bewirkt diese negative Emissionsbilanz.

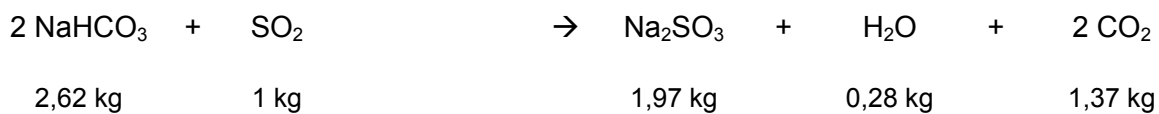
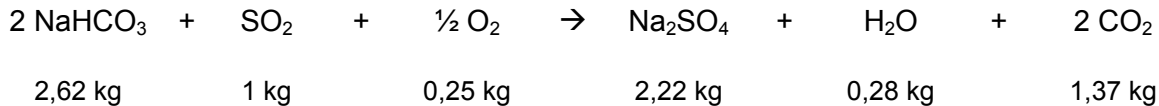
Beim Einsatz von **Kalkhydrat** wird CO₂ im Produkt Kalkstein gebunden:



Bei der Verbrennung von 1 Mg Abfall entstehen als Reststoff 4,70 kg CaCO₃ (Tabelle 12). Entsprechend gebunden werden

$$4,70 \text{ kg CaCO}_3/\text{Mg Abfall} * 0,44 \text{ kg CO}_2/\text{kg CaCO}_3 = \mathbf{2,07 \text{ kg CO}_2/\text{Mg Abfall}}$$

Bei der Abreinigung von 1 kg SO₂ mit **Natriumhydrogencarbonat** ergeben sich folgende CO₂-Emissionen:

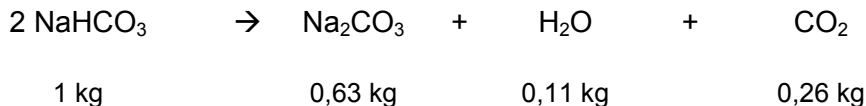


Bezogen auf 1 Mg Abfall ergeben sich somit

$$1,37 \text{ kg CO}_2/\text{kg SO}_2 * 1,5 \text{ kg SO}_2/\text{Mg Abfall} = \mathbf{2,06 \text{ kg CO}_2/\text{Mg Abfall}}$$

In gleicher Weise werden die Reststoffmengen für die Abreinigung von 1 kg HCl und HF berechnet und auf die Verbrennung von 1 Mg Abfall bezogen (Tabelle 9).

Beim Einsatz von Natriumhydrogencarbonat wird zusätzlich noch CO₂ aus dem NaHCO₃-Überschuss freigesetzt:



Bei der Verbrennung von 1 Mg Abfall beträgt der Überschuss an NaHCO₃ 4,28 kg (Tabelle 8). Entsprechend werden

$$4,28 \text{ kg NaHCO}_3/\text{Mg Abfall} * 0,26 \text{ kg CO}_2/\text{kg NaHCO}_3 = \mathbf{1,12 \text{ kg CO}_2/\text{Mg Abfall}}$$

zusätzlich freigesetzt.

Tabelle 15: CO₂-Emissionen je verbrannter Tonne Abfall beim Einsatz von Natriumhydrogencarbonat NaHCO₃

Zu reinigender Schadstoff	CO ₂ -Emissionen [kg/Mg Abfall]
SO ₂	2,06
HCl	9,05
HF	0,11
aus Überschuss	1,12
gesamt	12,35

Energiebedarf der Rauchgasreinigung

Zusätzliche klimawirksame Emissionen entstehen durch die Bereitstellung der Energie für die Wiederaufheizung der Rauchgase. In den betrachteten Szenarien wird davon ausgegangen, dass dieser Energiebedarf durch Nutzung von Eigendampf gedeckt wird. Zur Berechnung der klimawirksamen Emissionen aus der Wiederaufheizung der Rauchgase mit der Energie aus dem verbrannten Abfall wird der Emissionsfaktor von 45 Mg CO₂/TJ Abfall herangezogen [Johnke 2002]. Mit dem berechneten Energiebedarf aus Tabelle 9 lassen sich mit diesem Emissionsfaktor die klimawirksamen Emissionen (Tabelle 16) über folgende Formel bestimmen:

$$CO_2 - \text{Emission je Mg Abfall} = \text{Energieverbrauch je Mg Abfall} * CO_2 - \text{Emissionsfaktor}$$

$$[kg CO_2 / Mg Abfall] = [MJ / Mg Abfall] * [kg CO_2 / MJ]$$

Tabelle 16: Klimawirksame CO₂-Emissionen aus dem Energieverbrauch zur Wiederaufheizung der Rauchgase

Sorbens	Energieverbrauch Referenzszenario (SCR) [MJ/Mg Abfall]	Klimawirksame CO ₂ -Emission Referenzszenario (SCR) [kg/Mg Abfall]
Ca(OH) ₂	134	6,03
NaHCO ₃	56	2,52
	Energieverbrauch Alternativszenario (SNCR) [MJ/Mg Abfall]	Klimawirksame CO ₂ -Emission Alternativszenario (SNCR) [kg/Mg Abfall]
Ca(OH) ₂	0	0
NaHCO ₃	0	0

Klimawirksame Emissionen aus dem Hilfsenergiebedarf der Abgasreinigung werden im Rahmen der vorliegenden Betrachtung nicht berücksichtigt (vgl. Kap. 4.2.5).

4.2.8 Zusammenfassung der Kennwerte für den Einsatz in der Rauchgasreinigung

Tabelle 17: Kennwerte für den Einsatz von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und NaHCO_3 in der Rauchgasreinigung, bezogen auf die Verbrennung von 1 Mg Abfall

Parameter	Einheit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	NaHCO_3
Additivverbrauch	kg/Mg	15,1	25,7
Überschuss an Additiv	kg/Mg	5,67	4,3
Energieverbrauch durch Transporte	MJ/Mg	0,5	3,6
Energieverbrauch durch Wiederaufheizung der Rauchgase			
Referenzszenario	MJ/Mg	134	0
Alternativszenario	MJ/Mg	56	0
Rückstandsmengen			
aus Abreinigung von SO_2 , HCl und HF	kg/Mg	26,1	17,9
Flugstaub	kg/Mg	20	20
CO₂-Emissionen durch Transporte	g/Mg	37	270
CO₂-Emissionen aus chemischen Reaktionen	kg/Mg	-2,1 ¹⁾	12,4
CO₂-Emissionen durch Wiederaufheizung der Rauchgase			
Referenzszenario	kg/Mg	6,0	2,5
Alternativszenario	kg/Mg	0	0

¹⁾ CO₂ wird gebunden!

4.3 Gesamtheitliche ökologische Bewertung der beiden Additive

Die Ergebnisse zur Herstellung (Kap. 4.1) und des Einsatzes in der Rauchgasreinigung (Kap. 4.2) werden zusammengeführt, um den gesamten Produktlebenslauf der beiden Additive zu beschreiben und daraus die Gesamtbewertung abzuleiten. Die Wirkungsabschätzung erfolgt anhand der Wirkungskategorien

- ▶ Treibhauseffekt,
- ▶ Versauerung,
- ▶ Eutrophierung,
- ▶ Energieverbrauch und
- ▶ Rohstoffverbrauch, sowie
- ▶ der zusätzlichen Bewertungsparameter
- ▶ Rückstände und
- ▶ Abraum.

Die Wirkungsabschätzung bezieht sich hierbei auf die Verbrennung von 1 Mg Abfall und die Reinigung des daraus entstehenden Rauchgases in den entsprechenden Reinigungsanlagen.

Bei der gesamtheitlichen Bewertung ist zu beachten, dass diese in erheblichem Maße von den Annahmen und den betrachteten Verfahren der Rauchgasreinigung abhängt. Andere Anlagenkonfigurationen können zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen führen.

4.3.1 Treibhauseffekt

Zu beachten ist bei dieser Wirkungskategorie, dass eine weitergehende Nutzung der Energie nicht einbezogen wurde, welche hinsichtlich des Treibhauseffektes zu Gutschriften führen würde, da diese vom zugesetzten Additiv unabhängig sind.

In der Wirkungskategorie Treibhauseffekt führt Natriumhydrogencarbonat sowohl im Referenz-, als auch im Alternativszenario zu einer stärkeren Belastung als Kalkhydrat (Abbildung 13 und 14). Dies liegt vor allem daran, dass beim Einsatz von Kalkhydrat bei der Verbrennung von 1 Mg Abfall zunächst etwa 2,1 kg CO₂ gebunden, während bei Natriumhydrogencarbonat etwa 12,4 kg freigesetzt werden. Beim Einsatz von Kalkhydrat muss zwar aufgrund der geringeren optimalen Betriebstemperatur von 140°C wesentlich mehr Energie als bei Natriumhydrogencarbonat aufgebracht werden, um die Betriebstemperatur des nachgeschalteten Katalysators zu erreichen, dieser Mehraufwand kompensiert allerdings nicht den Mehraufwand bei der Herstellung von Natriumhydrogencarbonat (Abbildung 13).

Die CO₂-Emissionen bei der Herstellung beider Additive sind bezogen auf die Verbrennung von 1 Mg Abfall etwa ähnlich hoch. Bei der Herstellung von 1 Mg Natriumhydrogencarbonat entstehen zwar im Vergleich zu Kalkhydrat weniger CO₂-Emissionen, für die Reinigung der bei der Verbrennung von 1 Mg Abfall entstehenden Rauchgase muss allerdings wesentlich mehr Natriumhydrogencarbonat (25,7 kg) zugegeben werden als Kalkhydrat (15,1 kg). Dadurch werden die leichten Vorteile des Natriumhydrogencarbonats bei der Herstellung durch die Nachteile bei der Anwendung unter den getroffenen Annahmen und den vorgegebenen Anlagenkonfigurationen kompensiert (Abbildung 13).

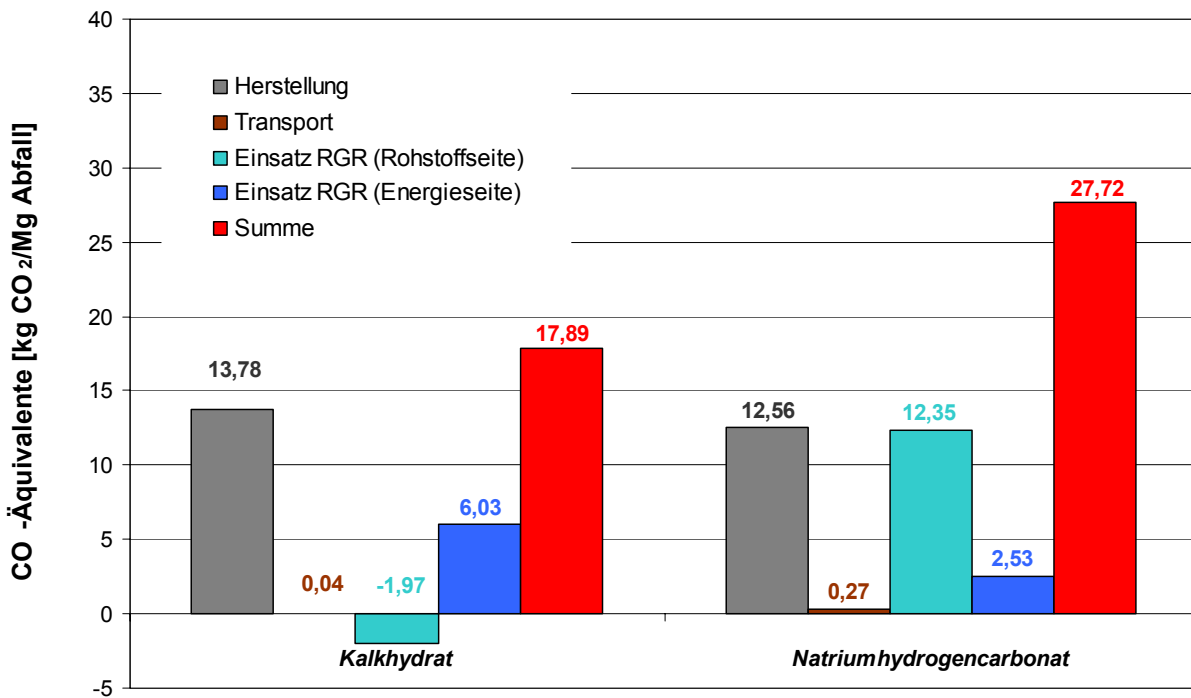


Abbildung 13: Gesamtheitliche Betrachtung der Wirkungskategorie Treibhauseffekt (Referenzszenario)

Durch die Bindung von CO₂ bei Kalkhydrat und die Freisetzung von CO₂ bei Natriumbicarbonat während des Einsatzes in der Rauchgasreinigung weist Natriumhydrogencarbonat mit insgesamt etwa 27,8 kg CO_{2,eq} eine wesentlich schlechtere Treibhausbilanz auf als Kalkhydrat mit etwa 17,9 kg CO_{2,eq} je verbrannter Tonne Abfall (Abbildung 13).

Es ist zu beachten, dass dem Energieverbrauch bei der Rauchgasreinigung die Annahme eines Wärmetauschers mit einem Wirkungsgrad von 75 % zu Grunde liegt. Die Bilanz verschiebt sich zu Gunsten von Natriumhydrogencarbonat, wenn der energetische Aufwand in der Rauchgasreinigung und damit auch die klimawirksamen Emissionen beispielsweise durch schlechtere Wirkungsgrade steigen.

Im Alternativszenario wird der Vorteil von Kalkhydrat noch größer, da die energieseitigen Emissionen während des Einsatzes in der Rauchgasreinigung wegfallen. Beim Einsatz von Natriumhydrogencarbonat entsteht in diesem Fall mehr als die doppelte Menge an CO₂ gegenüber dem Einsatz von Natriumhydrogencarbonat (Abbildung 14).

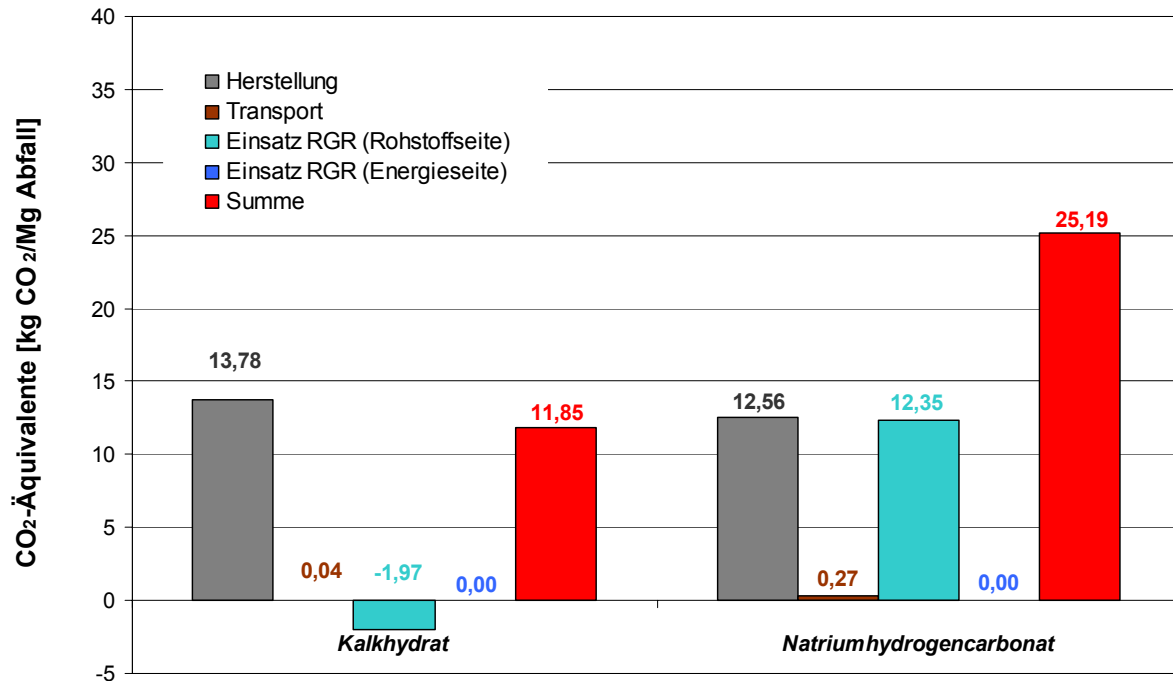


Abbildung 14: Gesamtheitliche Betrachtung der Wirkungskategorie Treibhauseffekt (Alternativszenario)

4.3.2 Energieverbrauch

Auch in der Wirkungskategorie Energieverbrauch entstehen Vorteile für das Kalkhydrat in beiden Szenarien. Diese resultieren vor allem aus der sehr energieintensiven Herstellung von Natriumhydrogencarbonat (bezogen auf 1 Mg verbrannten Abfall etwa 4,5-facher Energiebedarf). Der energetische Mehraufwand beim Einsatz von Kalkhydrat in der Rauchgasreinigung ist geringer als der Mehraufwand bei der Produktion von Natriumhydrogencarbonat (Abbildung 15).

Es ist zu beachten, dass dem Energieverbrauch bei der Rauchgasreinigung die Annahme eines Wärmetauschers mit einem Wirkungsgrad von 75 % zu Grunde liegt. Die Bilanz verschiebt sich zu Gunsten von Natriumhydrogencarbonat, wenn der energetische Aufwand in der Rauchgasreinigung beispielsweise durch schlechtere Wirkungsgrade steigt.

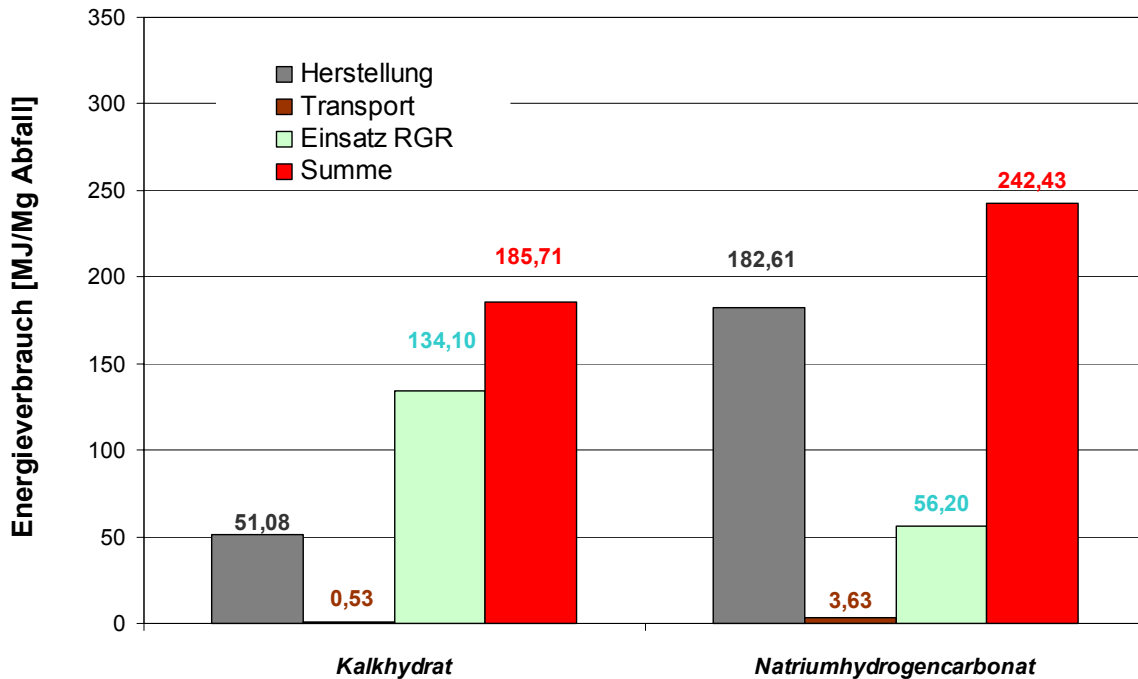


Abbildung 15: Gesamtheitliche Betrachtung der Wirkungskategorie Energieverbrauch (Referenzszenario)

Im Referenzszenario müssen während des Betriebs der Rauchgasreinigungsanlage unterschiedliche Temperaturniveaus überwunden werden:

- ▶ $\Delta T = 70^{\circ}\text{C}$ (140°C Rauchgas-, 210°C Katalysatortemperatur) bei Kalkhydrat und
- ▶ $\Delta T = 30^{\circ}\text{C}$ (180°C Rauchgas-, 210°C Katalysatortemperatur) bei Natriumhydrogencarbonat.

Im Alternativszenario wird ein SNCR-Verfahren betrachtet, bei dem die Wiederaufheizung der Rauchgase entfällt, da die Entstickung direkt im Feuerraum stattfindet, in dem die notwendigen Temperaturen ohne energetischen Mehraufwand vorhanden sind. Dadurch entfällt der Energieaufwand beim Einsatz in der Rauchgasreinigung und verändert die Energiebilanz zu Gunsten des Kalkhydrats (Abbildung16).

Da der Energieaufwand für den Transport der Additive sehr gering ist, wirkt sich der energetische Aufwand der Herstellung negativ für Natriumhydrogencarbonat aus (Abbildung16).

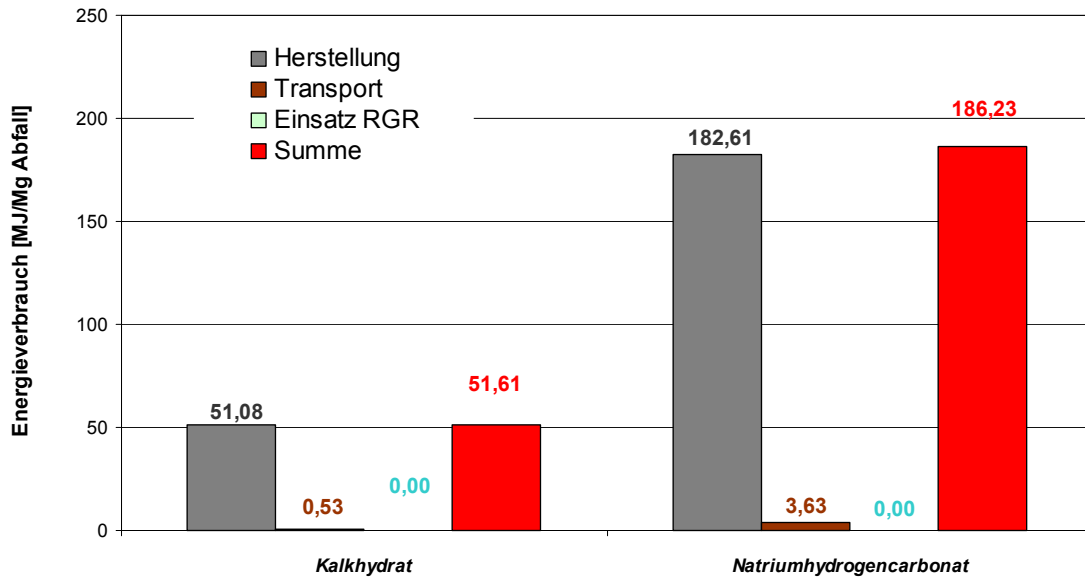


Abbildung 16: Gesamtheitliche Betrachtung der Wirkungskategorie Energieverbrauch (Alternativszenario)

4.3.3 Rohstoffverbrauch

Bei der Herstellung von Natriumhydrogencarbonat wird wie bei der Herstellung von Kalkhydrat eine erhebliche Menge an Kalkstein als Rohstoff eingesetzt. Bezogen auf die Verbrennung von 1 Mg Abfall entspricht die Menge an notwendigem Kalkstein nahezu der notwendigen Rohstoffmenge bei dem Einsatz von Kalkhydrat. Da bei der Herstellung von Natriumhydrogencarbonat zusätzlich Steinsalz benötigt wird, ist Kalkhydrat hinsichtlich des Rohstoffverbrauchs günstiger einzuschätzen (Abbildung 17).

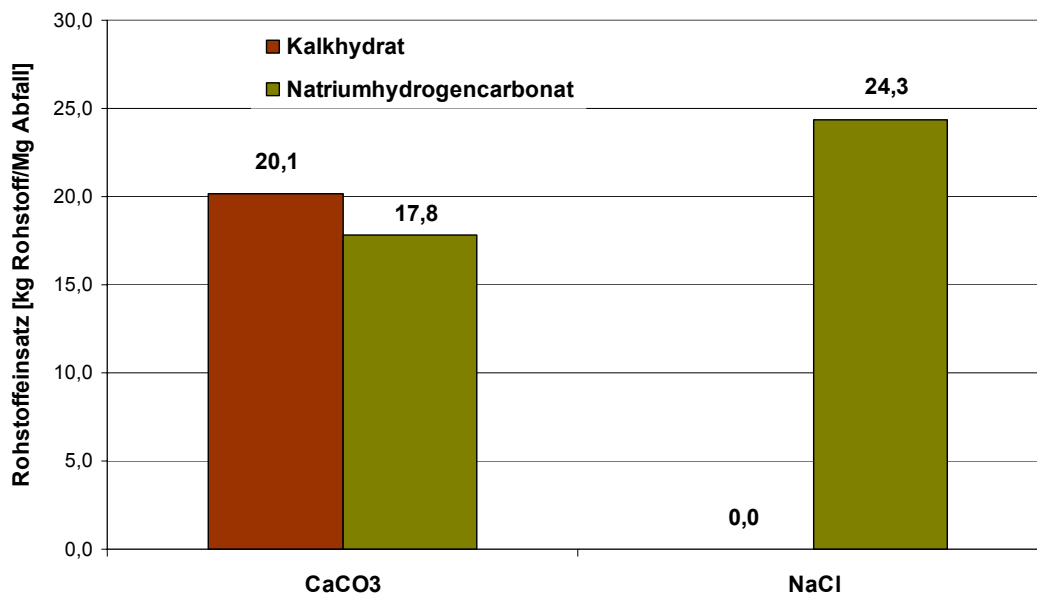


Abbildung 17: Gesamtheitliche Betrachtung der Wirkungskategorie Rohstoffverbrauch bezogen auf 1 Mg verbrannten Abfalls (Referenz- und Alternativszenario)

Eine Betrachtung der für den Transport aufzuwendenden Rohstoffe findet hier nicht statt. Die Betrachtung beschränkt sich auf die für die Herstellung der Additive notwendigen Rohstoffe.

Als weitere Ressource ist das Prozesswasser zu berücksichtigen. Der Herstellungsprozess ist diesbezüglich beim Einsatz von Kalkhydrat von untergeordneter Bedeutung, da beim Einsatz in der Rauchgasreinigung zur Rauchgaskühlung mehr als das 30-fache an Wasser einzusetzen ist als bei der Herstellung. Insgesamt wird bei Kalkhydrat gegenüber dem Einsatz von Natriumhydrogencarbonat die dreifache Menge an Wasser benötigt (Abbildung 18). Hinsichtlich des Wasserverbrauchs ist der Einsatz von Kalkhydrat deshalb eindeutig nachteilig. Wird allerdings aufbereitetes Abwasser zur Rauchgaskühlung herangezogen (vgl. Kap. 4.2.4), wirkt sich dieser ökologisch kaum aus. Unter diesen Umständen ergeben sich aufgrund des geringeren Verbrauchs bei der Herstellung Vorteile für Kalkhydrat.

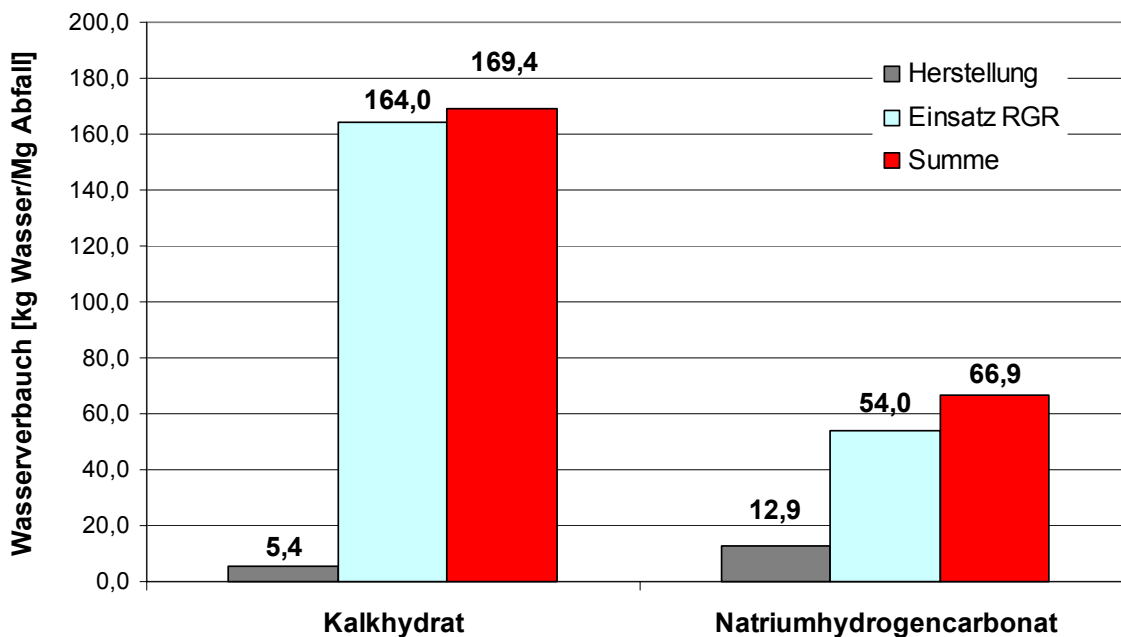


Abbildung 18: Gesamtheitliche Betrachtung des Wasserverbrauchs (Referenz- und Alternativszenario)

Der Rohstoff- und Wasserverbrauch ist bei beiden Szenarien identisch.

4.3.4 Versauerungspotenzial

Es werden nur die Unterschiede zwischen beiden Additiven bilanziert. Die angegebenen Werte entsprechen deshalb nicht dem Gesamtpotenzial an Versauerung. Beim Einsatz beider Additive unterscheidet sich lediglich die CO₂-Menge signifikant, so dass ausschließlich der Herstellungsprozess das Versauerungspotenzial bestimmt. Auch der Transport beider Additive beeinflusst die Ergebnisse nicht merklich. Bezogen auf 1 Mg Abfall wirkt Kalkhydrat in dieser Kategorie günstiger, allerdings liegen die ökologischen Belastungen in einem insgesamt niedrigen Bereich.

Die Ergebnisse des Alternativszenarios entsprechen in dieser Wirkungskategorie den Ergebnissen des Referenzszenarios.

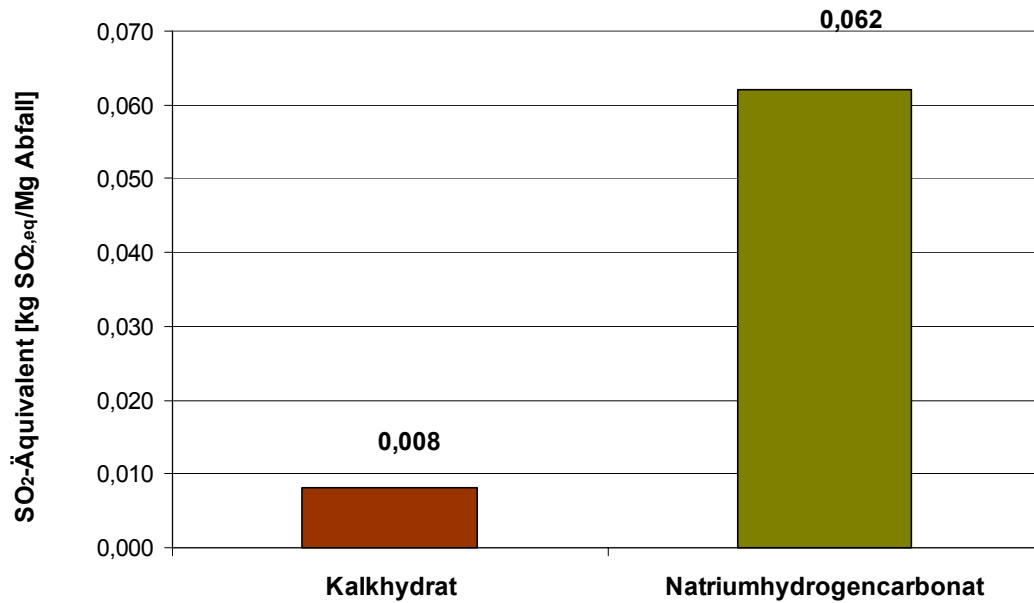


Abbildung 19: Gesamtheitliche Betrachtung des Versauerungspotenzials (Referenz- und Alternativszenario)

4.3.5 Eutrophierungspotenzial

Auch beim Eutrophierungspotenzial sind ähnliche Unterschiede wie beim Versauerungspotenzial auf insgesamt sehr niedrigem Niveau zu verzeichnen (Abbildung 20).

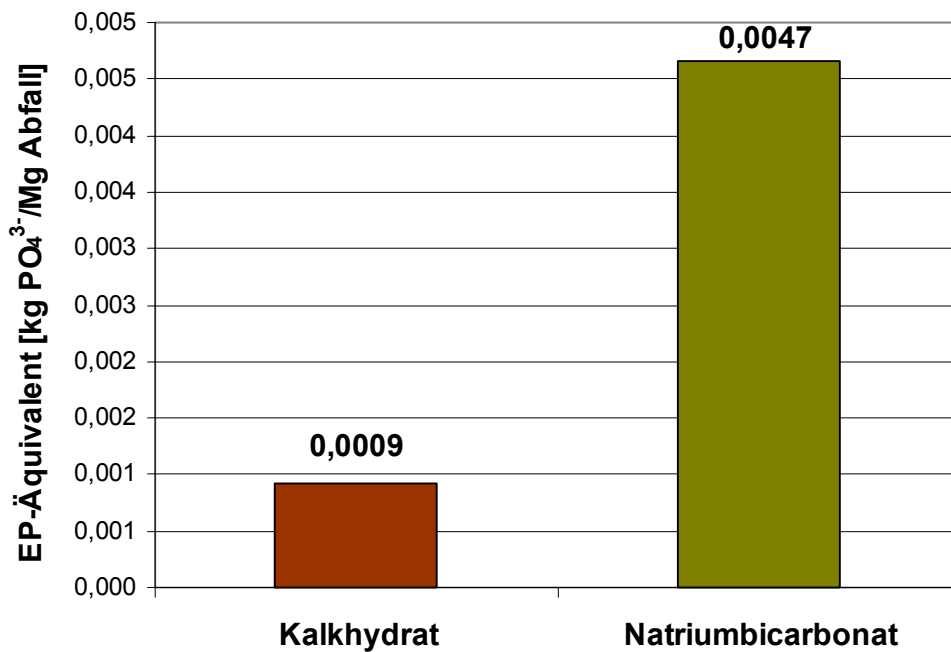


Abbildung 20: Gesamtheitliche Betrachtung des Eutrophierungspotenzials (Referenz- und Alternativszenario)

4.3.6 Rückstände

Als zusätzlicher Bewertungsparameter werden die Rückstandsmengen herangezogen. Bezogen auf die Verbrennung von 1 Mg Abfall fallen beim Einsatz von Kalkhydrat etwas mehr Abfälle an (Abbildung 21). Dieser Unterschied resultiert vorrangig aus den höheren Rückstandsmengen beim Einsatz in der Rauchgasreinigung. In beiden Fällen sind noch zusätzlich ca. 20 kg Flugstaub aus der Verbrennung zu berücksichtigen, die in den betrachteten Szenarien gemeinsam mit den Rückständen aus der Abgasreinigung am Filter abgeschieden werden. Dadurch wird der ökologische Vorteil von Natriumhydrogencarbonat bezogen auf die Gesamtmenge an Rückständen etwas relativiert.

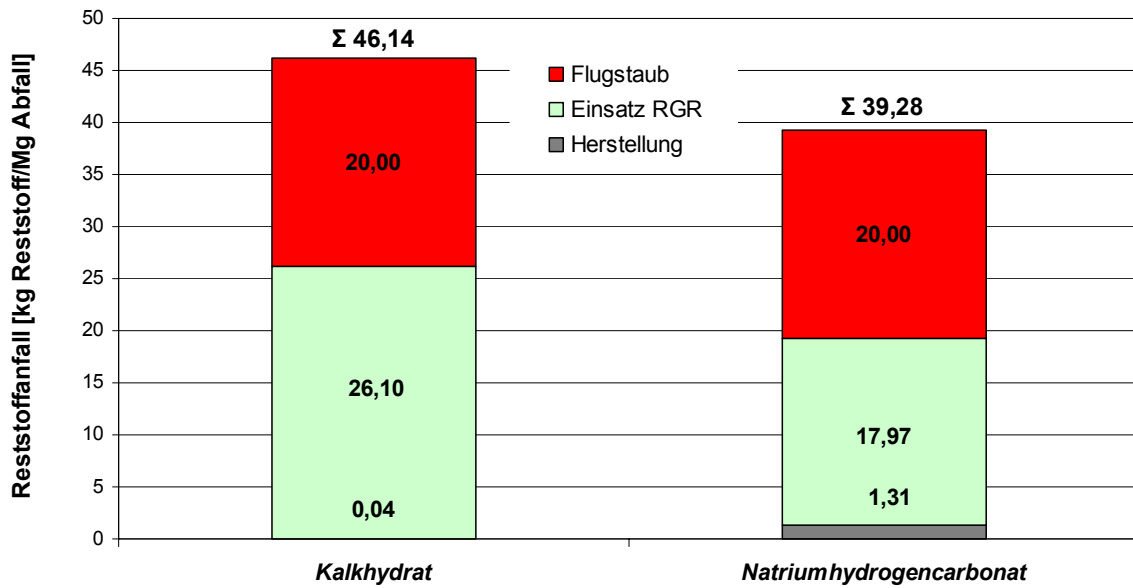


Abbildung 21: Gesamtheitliche Betrachtung der Rückstandsmengen (Referenz- und Alternativszenario)

In Abbildung 21 wurden allerdings nicht die anorganischen Salzfrachten berücksichtigt, die während des Herstellungsprozesses über das Medium Wasser abgegeben werden. Die sauren Chloridfrachten werden als neutrale Salze umgewandelt und über den Vorfluter abgegeben. Bezogen auf 1 Mg Abfall werden während der Produktion der später zur Reinigung notwendigen Menge an Natriumhydrogencarbonat nahezu 25 kg anorganische Salze über den Wasserweg ausgetragen (Abbildung 22).

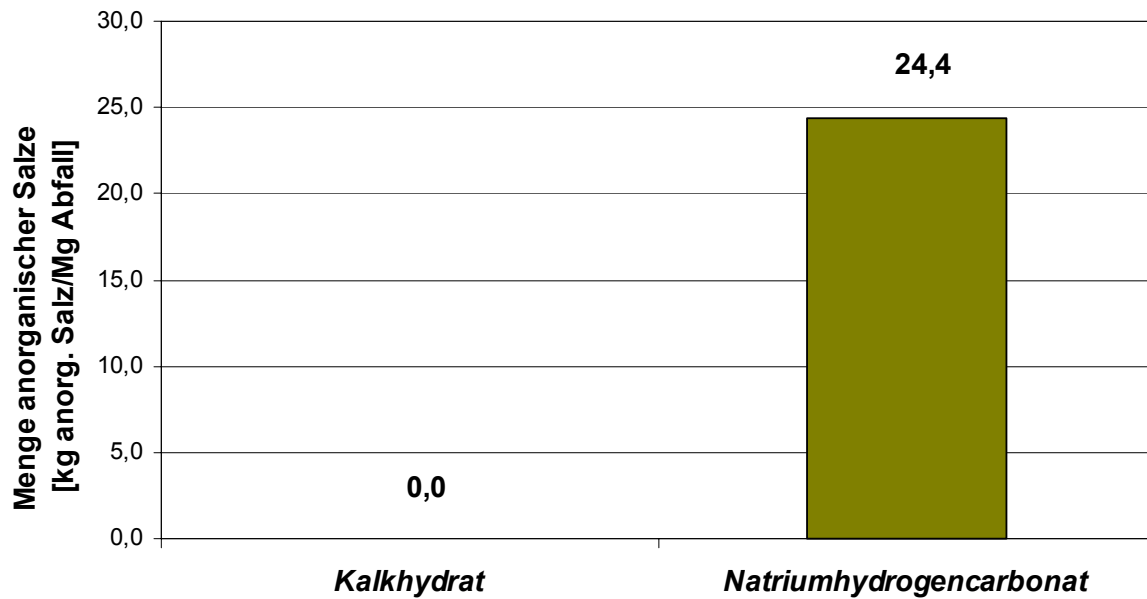


Abbildung 22: Gesamtheitliche Betrachtung der anorganischen Salzfrachten (Referenz- und Alternativszenario)

4.3.7 Abraum

Auch bei dem zusätzlichen Beurteilungskriterium des Abraums zur Herstellung der Rauchgasreinigungsprodukte weist Kalkhydrat bei der Betrachtung einer konditionierten Trockensorption eine 4-fach günstigere Wirkung auf (Abbildung 23).

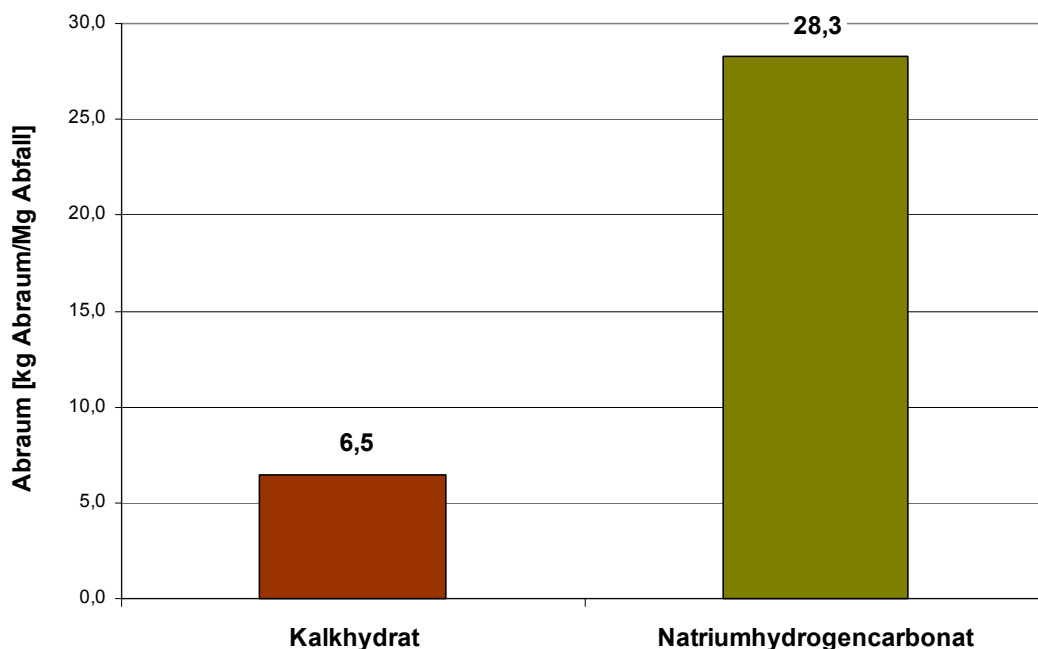


Abbildung 23: Gesamtheitliche Betrachtung der Abraumengen (Referenz- und Alternativszenario)

4.3.8 Relevanz der Wirkungskategorien

Die Relevanz der unterschiedlichen Wirkungskategorien muss bei jeder Untersuchung individuell festgelegt werden. Es gibt keine entsprechende Vorgabe, welche Wirkungskategorie wie zu gewichten ist. Aufgrund der aktuellen Klima- und Energiediskussionen wird in dieser Untersuchung den Wirkungskategorien Treibhauseffekt, Energie- und Rohstoffverbrauch die größte Relevanz zugewiesen.

Die Werte in Abbildung 24 und 25 geben das jeweilige Verhältnis der Wirkungen beider Additive in den betrachteten Wirkungskategorien wieder. Bei einem Verhältnis 1,0 haben beide Additive die gleiche Wirkung. Beispielsweise haben beide Additive in der Wirkungskategorie Energieverbrauch und Rückstände nahezu die gleiche Wirkung, allerdings wirkt der Einsatz von Kalkhydrat bei den Rückständen etwas ungünstiger (Rotfärbung!) und beim Treibhauseffekt etwas günstiger (Grünfärbung!).

Zu beachten ist, dass in dieser Darstellung keine Gewichtung nach der Größenordnung der einzelnen Parameter vorgenommen wurde. Beispielsweise unterscheiden sich die beiden Additive beim Eutrophierungspotenzial erst im Promille-Bereich, dennoch hat Kalkhydrat die 5,1-fach günstigere Wirkung. Dies muss bei der Beurteilung der einzelnen Wirkungskategorien berücksichtigt werden.

Im untersuchten Referenzszenario hat der Einsatz von Kalkhydrat überwiegend eine positive Wirkung (Grünfärbung!) gegenüber dem Einsatz von Natriumhydrogencarbonat (Abbildung 24). Lediglich bei den Rückstandsmengen ist Kalkhydrat etwas im Nachteil (Rotfärbung!). Wird bei der Herstellung von Kalkhydrat aufbereitetes Abwasser als Prozesswasser herangezogen, so haben in dieser Wirkungskategorie beide Additive gleiche Wirkung.

Beim untersuchten Alternativszenario wird der ökologische Vorteil des Kalkhydrats deutlicher, da der Energieverbrauch und die damit verbundenen klimawirksamen Emissionen aufgrund einer überflüssigen Wiederaufheizung der Rauchgase reduziert werden (Abbildung 25).

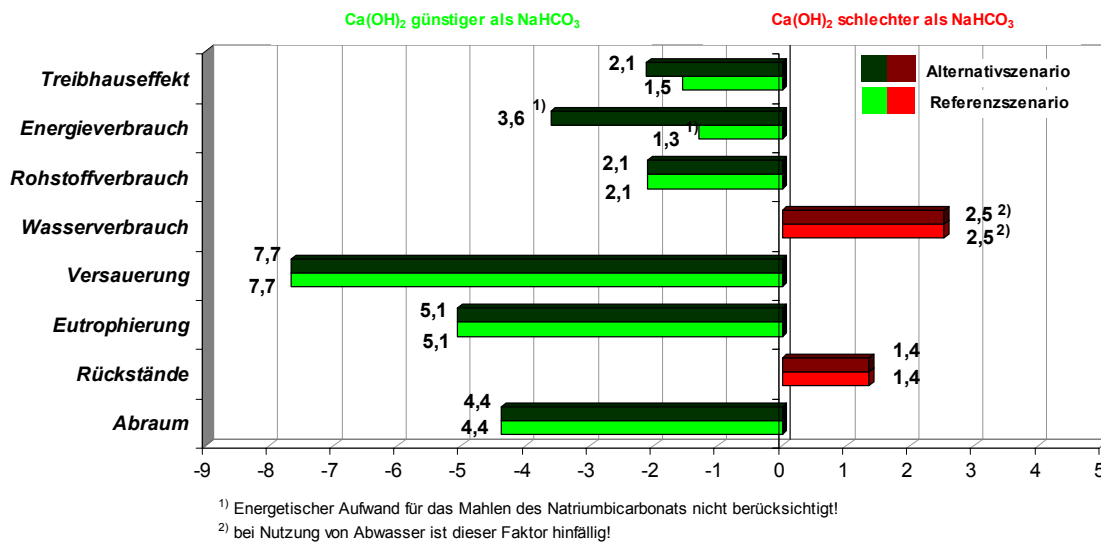


Abbildung 24: Relevanz der Wirkungskategorien (Referenz- & Alternativszenario)

5 Diskussion

5.1 Relevanz der Datengrundlage

Die Sachbilanzdaten bilden bei jeder Untersuchung ein wichtiges Kriterium für die Aussagekraft erhaltener Ergebnisse.

In dieser Studie wurden für die Betrachtung der Herstellungsprozesse keine eigenen Datenerhebungen durchgeführt, sondern vorhandene Daten des Kalkverbandes, bestehender Datenbanken und veröffentlichter Fachvorträge etc. genutzt.

Gerade die Daten bestehender Datenbanken wie beispielsweise GEMIS (Globales Emissions-Modell Integrierter Systeme) basieren teilweise auf älteren Datensätzen. Dies trifft in besonderem Maße auf die Daten dieser Studie zu. Die Daten zur Herstellung von Kalkhydrat wurden durch Angaben des Kalkverbandes aktualisiert. Bei den Herstellungsprozessen von Natriumhydrogencarbonat mussten die Datensätze aus GEMIS, PROBAS etc. oder veröffentlichte Angaben der Hersteller genutzt werden. Aufgrund fortgeschrittener Technologien können sich Werte verändert haben. Vor allem bei den eingesetzten Brennstoffen sind aufgrund der aktuellen Preisentwicklungen Verschiebungen möglich, die in den älteren Datensätzen noch nicht berücksichtigt waren. Die Änderungen würden sich beim vermehrten Einsatz regenerativer Energieträger ökologisch günstig auswirken, können aber, beispielsweise bei der Substitution von Erdgas durch Kohle, auch erhöhte CO₂-Emissionen zur Folge haben.

Unter wissenschaftlichen Gesichtspunkten wäre es deshalb wünschenswert, die Datenbasis bei den Herstellungsprozessen von Kalkhydrat und Natriumhydrogencarbonat einheitlich neu zu erheben. Dies bedingt einen wesentlichen Mehraufwand gegenüber den hier durchgeführten Recherchen, dennoch lassen sich aus den vorliegenden Ergebnissen Trends und Tendenzen ableiten, die eine erste ökologische Beurteilung der Sorbensauswahl bei einer bestehenden oder neu zu errichtenden Verbrennungsanlage erlauben.

5.2 Bewertung der Ergebnisse

In dieser Studie wurden verschiedene Anlagenkonfigurationen für die beiden Additive untersucht. Der Anlagenpark in Deutschland ist sehr vielfältig, deshalb lassen sich die Ergebnisse dieser Studie nicht verallgemeinern. Für andere Anlagenkonfigurationen können je nach Energienutzung, Einsatz von fossilen Energieträgern für die Rauchgasreinigungsprozesse, Entstickungsverfahren usw. die Ergebnisse sehr unterschiedlich aussehen.

Ein entscheidendes Kriterium bei der Bewertung der Ergebnisse ist die Relevanz der jeweiligen Wirkungskategorien. In dieser Studie standen die Wirkungskategorien Treibhauseffekt, Energie- und Rohstoffverbrauch im Vordergrund. Wie die Ergebnisse der untersuchten Referenzszenarien mit SCR-Anlagen gezeigt haben, ist der Einsatz von Kalkhydrat unter ökologischen Gesichtspunkten bei Treibhauseffekt und Energieverbrauch sinnvoller. Eine kleine Veränderung der Eingangsparameter (beispielsweise Stöchiometrie oder Eigendampfnutzung) kann allerdings die Bilanz zu Gunsten des einen oder anderen Additivs verschieben. Deshalb ist es wichtig, die Untersuchungen von den jeweiligen Anlagenkonfigurationen abhängig zu machen. Bei den Wirkungskategorien Rohstoff-

verbrauch, Versauerung und Eutrophierung weist Kalkhydrat ebenfalls deutliche Vorteile auf. Zudem entstehen beim Einsatz von Natriumhydrogencarbonat weitere Umweltbelastungen, die nicht von den klassischen Wirkungskategorien erfasst werden (Beispiel Endlauge).

Je höher der stöchiometrische Faktor für den Einsatz von Kalkhydrat, je schlechter die Wirksubstanz von Kalkhydrat und je energieaufwändiger die Wiederaufheizung der Abgase sind bzw. je mehr klimaschädliche Emissionen bei der Wiederaufheizung entstehen, desto eher wird der Einsatz von Natriumhydrogencarbonat interessant. Bei einer guten Qualität von Kalkhydrat und einer guten Auslegung der Rauchgasreinigungsanlage nach dem Verfahren der konditionierten Trockensorption und damit der Möglichkeit des Einsatzes kohlenstoffhaltiger Sorbentien (Aktivkoks, Aktivkohle, Mischsorbentien) zur simultanen Abscheidung aller ökotoxischer Schadstoffe ist der Einsatz von Kalkhydrat unter ökologischen Gesichtspunkten vorzuziehen.

Die Alternativszenarien mit SNCR-Anlagen führen unter den Voraussetzungen und Annahmen der vorliegenden vergleichenden Betrachtung zu eindeutigen ökologischen Vorteilen des Einsatzes von Kalkhydrat. Voraussetzung ist eine optimierte Ausgestaltung der SNCR-Anlage, da die Vorteile bei der Trockensorption nicht zu Lasten höherer NO_x-Emissionen gehen dürfen.

Die günstigen chemischen und reaktionskinetischen Voraussetzungen der NaHCO₃-Sorption garantieren inzwischen bei Stöchiometriefaktoren von 1,1 bis 1,4 (Beispiele Müllverbrennungsanlagen Kassel [Bendig & Tanner 2007] und Düsseldorf [Hansmann 2007]) eine grenzwertkonforme Schadstoffbindung [Schulteß 2007b]. Auch bei Kalkhydrat werden inzwischen Stöchiometrien von 1,6 erreicht [Wradatsch 2007].

5.3 Alternative Anlagenkonfigurationen

Aufgrund der aktuellen Klimaschutzdiskussionen werden auch im Bereich der Müllverbrennungsanlagen die Energieeffizienzen weiter erhöht werden, so dass energieoptimierte Anlagenkonfigurationen berücksichtigt werden müssen. Hier scheinen optimierte SNCR-Anlagen von Vorteil zu sein, deren Energieeigenbedarf aufgrund der überflüssigen Wiederaufheizung der Rauchgase erheblich niedriger ist. Für die beiden Additive sind mögliche Anlagenkonfigurationen in den Abbildungen 25 und 26 dargestellt.

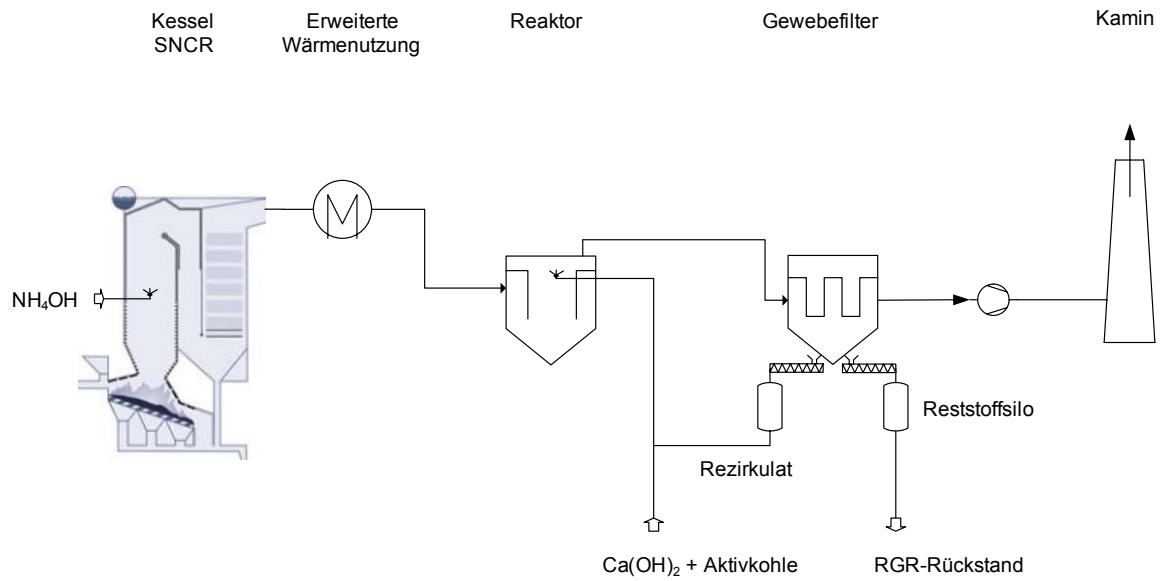


Abbildung 25: Energieoptimierte Trockensorption mit Kalkhydrat

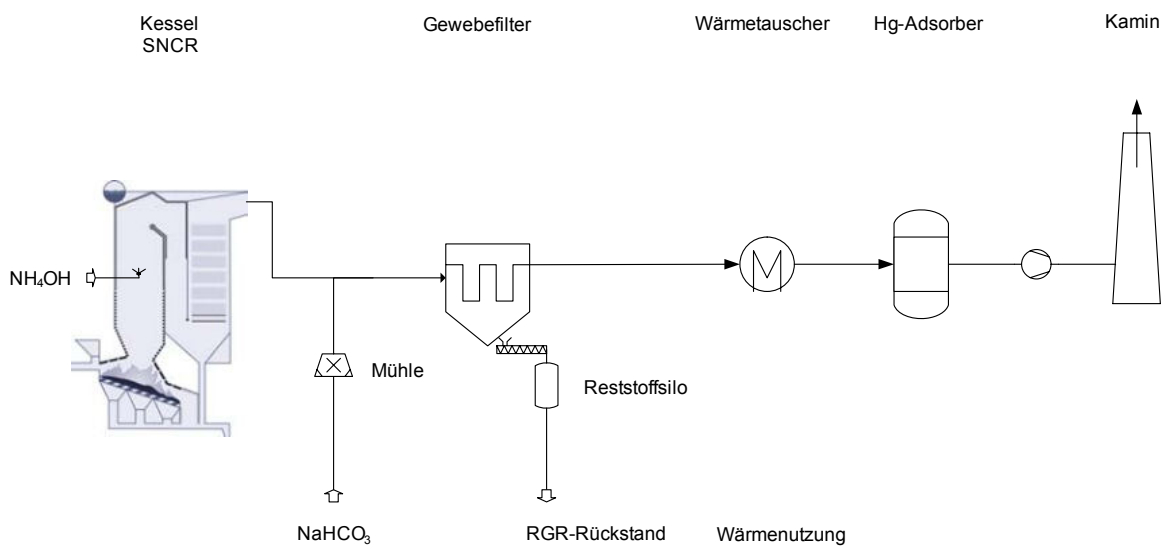


Abbildung 26: Energieoptimierte Trockensorption mit Natriumhydrogencarbonat

5.4 Handlungsempfehlungen

Der Einsatz des jeweiligen Additivs hängt in erheblichem Maße von der Anlagenkonfiguration ab. Es sollte deshalb stets anlagenspezifisch untersucht werden, welches Additiv unter ökologischen Gesichtspunkten zu bevorzugen ist, da sehr unterschiedliche Eingangsparameter (Energiebereitstellung, Stöchiometrie etc.) heranzuziehen sind. Zu einer gesamtheitlichen ökologischen Beurteilung sollten nach Möglichkeit mehrere Wirkungskategorien wie in dieser Studie dargestellt und bewertet werden.

Für eine fundierte Beurteilung des Einsatzes eines der beiden Additive müssen folgende Parameter berücksichtigt werden:

- ▶ Anlagenkonfiguration
- ▶ Energiebereitstellung für die Anlagenprozesse
- ▶ Energetische Optimierungspotenziale
- ▶ Relevanz der Wirkungskategorien

Für die Konzeption von Neuanlagen stellt die Kombination einer SNCR-Entstickung mit einer konditionierten Trockensorption unter Verwendung von Kalkhydrat eine ökologisch günstige Variante dar. Auch bei SCR-Entstickung können sich bei guter Auslegung der Trockensorption Vorteile für die Verwendung von Kalkhydrat ergeben.

Für einen ausführlichen Vergleich der beiden Additive sind weitergehende Untersuchungen sowohl für die Bilanzierung der Herstellung, als auch für die Bilanzierung des Einsatzes in der Rauchgasreinigung notwendig. Aus wissenschaftlicher Sicht erscheint eine umfassende ökologische Beurteilung nur unter Einbeziehung der Hersteller beider Additive sinnvoll.

Literaturverzeichnis

ABB Umwelttechnik GmbH, Report (1993) 28.

Bendig, J.; Fuchs, C. (2007): Rauchgasreinigung energetisch optimiert – Erste Betriebserfahrungen des MHKW Kassel. 3. Tagung Trockene Abgasreinigung im Haus der Technik, Essen 09.11.2007.

BREF/BAT - Waste Incineration for Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) (2005): Draft Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration. European Commission, EIPPC Bureau Sevilla.

BVK – Bundesverband der deutschen Kalkindustrie (2007): Kennzahlen der Kalkhydratherstellung. Unveröffentlicht.

BMU – Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2006b): Hintergrundpapier zum Nationalen Allokationsplan 2008-2012. Internet: <http://www.bmu.de/emissionshandel/downloads/doc/37382.php> (Recherchedatum: September 2006).

BMU – Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2006c): Nationaler Allokationsplan II, Eckpunkte und Vergleich mit NAP I. Internet: <http://www.bmu.de/emissionshandel/downloads/doc/37382.php> (Recherchedatum: September 2006).

DIN EN ISO 14040 (2006): Umweltmanagement – I Ökobilanz – Grundsätze und Rahmenbedingungen.

DIN EN ISO 14044 (2006): Umweltmanagement - Ökobilanz - Anforderungen und Anleitungen.

Esser-Schmittmann, W.; Semmler, Ralf (2006): Leitfaden zum sicheren Umgang mit kohlenstoffhaltigen Adsorbentien in der Abgasreinigung.

Frischknecht, R.; Bollens, U.; Bosshart, S.; Ciot, M.; Ciseri, L.; Doka, G.; Dones, R.; Gantner, U.; Hischer, R.; Martin, A. (1996): Ökoinventare von Energiesystemen: Grundlagen für den ökologischen Vergleich von Energiesystemen und den Einbezug von Energiesystemen in Ökobilanzen für die Schweiz. Auflage No. 3, Gruppe Energie – Stoffe - Umwelt (ESU), Eidgenössische Technische Hochschule Zürich und Sektion Ganzheitliche Systemanalysen, Paul Scherrer Institut, Villigen, Bundesamt für Energie (Hrsg.), Bern, CH.

GEMIS – GEMIS-Datenbank (2007): Herstellung von Soda.

Hansmann, G. (2007): MVA Düsseldorf – Betriebserfahrungen mit einer Rauchgasreinigung auf Basis von Natriumhydrogencarbonat/Aktivkoks. 3. Tagung Trockene Abgasreinigung im Haus der Technik, Essen 09.11.2007.

- IFEU – Institut für Energie- und Umweltforschung GmbH (2007): Ökobilanz thermischer Entsorgungssysteme für brennbare Abfälle in Nordrhein-Westfalen. Forschungsprojekt im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.
- Johnke, B. (2002): Statusbericht zur Einsparung von CO₂-Emissionen durch verbesserte Energienutzung in Siedlungs-Verbrennungsanlagen – Stand Juli 2002. Umweltbundesamt Berlin.
- Karpf, R. (2007): Verbesserung der Abscheideleistungen bei optimiertem Additiveinsatz. 3. Tagung Trockene Abgasreinigung im Haus der Technik, Essen 09.11.2007.
- Martin GmbH (2008): Martin SNCR-System. Informationsblatt. Internet: http://www.martingmbh.de/download_pdf.php?pfad=pdf%2Fbroschueren%2FSNCR_02_07.pdf (Recherchedatum: April 2008).
- Nethe, L.-P.; Zwick, R. (1996): Renaissance alter Rauchgasreinigungstechnologien durch den Einsatz neu entwickelter Additive. VDI Bildungswerk 43-59-08 München.
- Nethe, L.-P.; Schmitz, S. (2001): Aktivkohle, Zeolithe und Mischadsorbentien in der Rauchgasreinigung. VDI Bildungswerk 43-59-13, München.
- ÖKO-INSTITUT – Institut für angewandte Ökologie (2002): Der Beitrag der thermischen Abfallbehandlung zu Klimaschutz, Luftreinhaltung und Ressourcenschonung. Darmstadt, 65 S.
- Peukert, W. (1998): Grundlagen der Trockensorption. VDI Bildungswerk 41-33-02 Düsseldorf.
- PROBAS–PROBAS Datenbank des Umweltbundesamtes (2007): Kalkherstellung. Internet: <http://www.probas.de>.
- Schulteß, W. (2006): Grundlagen der trockenen und quasitrockenen Sorption – Chemie, Reaktionskinetik und Stöchiometrie. 2. Tagung Trockene Abgasreinigung im Haus der Technik, Essen 16.11.2006.
- Schulteß, W. (2007a): Änderungen der Anlagentechnik bei Halbierung der 17.-BlmSchV-Grenzwerte. 3. Tagung Trockene Abgasreinigung im Haus der Technik, Essen 09.11.2007.
- Schulteß, W. (2007b): Grundlagen der trockenen und quasitrockenen Sorption – Chemie, Reaktionskinetik und Stöchiometrie. 3. Tagung Trockene Abgasreinigung im Haus der Technik, Essen 09.11.2007.
- Solvay GmbH (2004): Neutrec Rauchgasreinigung und Verwertung der Reststoffe. Informationsbroschüre Technik für den Umweltschutz der Solvay GmbH.
- Solvay GmbH (2007): Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von Natriumhydrogencarbonat. Informationsbroschüre Bicar der Solvay GmbH.
- UBA – Umweltbundesamt (2001): Large Volume Solid Inorganic Chemicals. Endbericht Umweltbundesamt 2001.

- Winnacker, K., Harnisch, H., Steiner R. (1982): Chemische Technologie. Band 2: Anorganische Technologie I. 4. Auflage. Hanser Verlag, München.
- Winzer, G. (2006): Vermahlung von Natriumhydrogencarbonat für die Rauchgasreinigung. Tagungsband 2. Fachtagung "Trockene Abgasreinigung für Abfall-, EBS-, Biomasse- und andere Festbrennstoff-Feuerungen" im Haus der Technik Essen am 16. und 17. November 2006.
- Wradatsch, R. (2007): Entwicklung und Betriebserfahrungen mit der konditionierten Trockensorption des MHKW Ludwigshafen. 3. Tagung Trockene Abgasreinigung im Haus der Technik, Essen 09.11.2007.

Anhang

Abürzungsverzeichnis

CaCl ₂	Calciumchlorid
CaCO ₃	Kalkstein
CaO	Branntkalk
Ca(OH) ₂	Calciumhydroxid, Kalkhydrat
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
g	Gramm
GEMIS	Globales Emissions-Modell Integrierter Systeme
GJ	Gigajoule
HCl	Chlorwasserstoff
HF	Fluorwasserstoff
H ₂ O	Wasser
i.N.	im Normalzustand
kg	Kilogramm
kJ	Kilojoule
Mg	Megagramm
MJ	Megajoule
MVA	Müllverbrennungsanlage
Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat
NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat
NO _x	Stickstoffoxide
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
SCR	Selective Catalytic Reduction (Selektive Katalytische Reduktion)
SNCR	Selective Non Catalytic Reduction (Selektive Nichtkatalytische Reduktion)
SO ₂	Schwefeldioxid
TJ	Terajoule

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Untersuchungsrahmen einer Ökobilanz [EN ISO 14040].....	7
Abbildung 2: Systemgrenze des Herstellungsprozesses für Kalkhydrat	10
Abbildung 3: Systemgrenze des Herstellungsprozesses für Natriumhydrogencarbonat	11
Abbildung 4: Systemgrenze für die Bilanzierung des Einsatzes beider Additive in der Rauchgasreinigung	12
Abbildung 5: Prozessschema zur Herstellung von Kalkhydrat (Bundesverband Deutsche Kalkindustrie).....	14
Abbildung 6: Prozessschema des Solvay-Verfahrens [UBA 2001]	16
Abbildung 7: Emissionsquellen und Emissionskonzentrationen beim Soda-Prozess [UBA 2001].....	21
Abbildung 8: Produktionsstandorte für Kalkhydrat (links) und Natriumhydrogencarbonat (rechts)	24
Abbildung 9: Referenzszenario konditionierte Trockensorption mit Kalkhydrat	28
Abbildung 10: Referenzszenario konditionierte Trockensorption mit Natriumhydrogencarbonat.....	28
Abbildung 11: Alternativszenario konditionierte Trockensorption mit Kalkhydrat.....	29
Abbildung 12: Alternativszenario konditionierte Trockensorption mit Natriumhydrogencarbonat.....	29
Abbildung 13: Gesamtheitliche Betrachtung der Wirkungskategorie Treibhauseffekt (Referenzszenario).....	44
Abbildung 14: Gesamtheitliche Betrachtung der Wirkungskategorie Treibhauseffekt (Alternativszenario)	45
Abbildung 15: Gesamtheitliche Betrachtung der Wirkungskategorie Energieverbrauch (Referenzszenario).....	46
Abbildung 16: Gesamtheitliche Betrachtung der Wirkungskategorie Energieverbrauch (Alternativszenario)	47
Abbildung 17: Gesamtheitliche Betrachtung der Wirkungskategorie Rohstoffverbrauch bezogen auf 1 Mg verbrannten Abfalls (Referenz- und Alternativszenario)....	47
Abbildung 18: Gesamtheitliche Betrachtung des Wasserverbrauchs (Referenz- und Alternativszenario).....	48
Abbildung 19: Gesamtheitliche Betrachtung des Versauerungspotenzials (Referenz- und Alternativszenario).....	49
Abbildung 20: Gesamtheitliche Betrachtung des Eutrophierungspotenzials (Referenz- und Alternativszenario).....	49
Abbildung 21: Gesamtheitliche Betrachtung der Rückstandsmengen (Referenz- und Alternativszenario).....	50

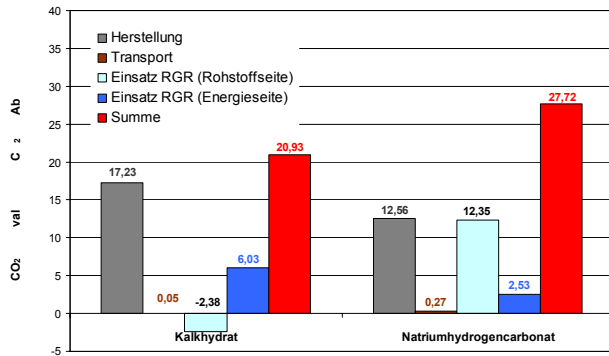
Abbildung 22: Gesamtheitliche Betrachtung der anorganischen Salzfrachten (Referenz- und Alternativszenario).....	51
Abbildung 23: Gesamtheitliche Betrachtung der Abraummengen (Referenz- und Alternativszenario).....	51
Abbildung 24: Relevanz der Wirkungskategorien (Referenz- & Alternativszenario).....	52
Abbildung 25: Energieoptimierte Trockensorption mit Kalkhydrat.....	55
Abbildung 26: Energieoptimierte Trockensorption mit Natriumhydrogencarbonat.....	55

Tabellenverzeichnis

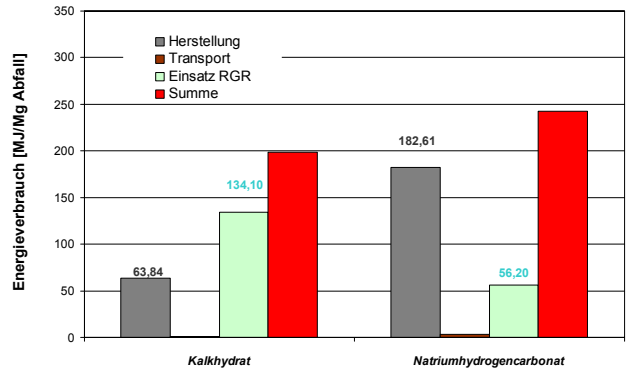
Tabelle 1:	Aggregation der Sachbilanzdaten zu Wirkungskategorien mit Hilfe von Wirkungsfaktoren	9
Tabelle 2:	Kennwerte für die Herstellungsprozesse von 1 Mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und NaHCO_3	22
Tabelle 3:	Mögliche Adsorbentien zum Einsatz in Trockensorptionsverfahren.....	23
Tabelle 4:	Ermittlung der durchschnittlichen Transportentfernungen (Annahme: kreisförmige Einzugsgebiete)	25
Tabelle 5:	Ab- und Adsorbentien für die konditionierte Trockensorption	27
Tabelle 6:	Molgewichte zur Berechnung der Verbrauchskennwerte	30
Tabelle 7:	Verbrauchskennwerte je verbrannter Tonne Abfall beim Einsatz von Kalkhydrat ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	32
Tabelle 8:	Verbrauchskennwerte je verbrannter Tonne Abfall beim Einsatz von Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3	33
Tabelle 9:	Energieverbrauch beim Transport der Rauchgasadditive	34
Tabelle 10:	Energieverbrauch zur Wiederaufheizung der Rauchgase.....	35
Tabelle 11:	Reststoffmengen je verbrannter Tonne Abfall beim Einsatz von Kalkhydrat ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ohne Berücksichtigung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Überschusses.....	36
Tabelle 12:	Reststoffmengen je verbrannter Tonne Abfall beim Einsatz von Kalkhydrat ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	37
Tabelle 13:	Reststoffmengen je verbrannter Tonne Abfall beim Einsatz von Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3	38
Tabelle 14:	Klimawirksame Emissionen aus dem Transport (Ansatz Datensatz LKW-DE-2000-Zug-40t) [GEMIS 2007].....	39
Tabelle 15:	CO_2 -Emissionen je verbrannter Tonne Abfall beim Einsatz von Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3	40
Tabelle 16:	Klimawirksame CO_2 -Emissionen aus dem Energieverbrauch zur Wiederaufheizung der Rauchgase	41
Tabelle 17:	Kennwerte für den Einsatz von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und NaHCO_3 in der Rauchgasreinigung, bezogen auf die Verbrennung von 1 Mg Abfall	42

Referenzszenario für Ca(OH)₂ bei Stöchiometrie 2,0

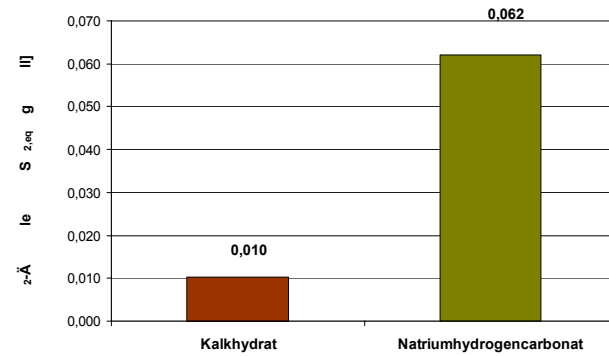
Treibhauseffekt



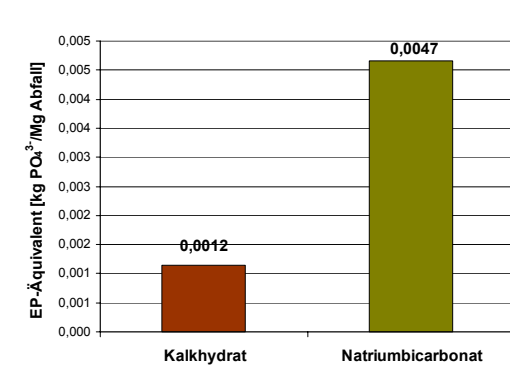
Energieverbrauch



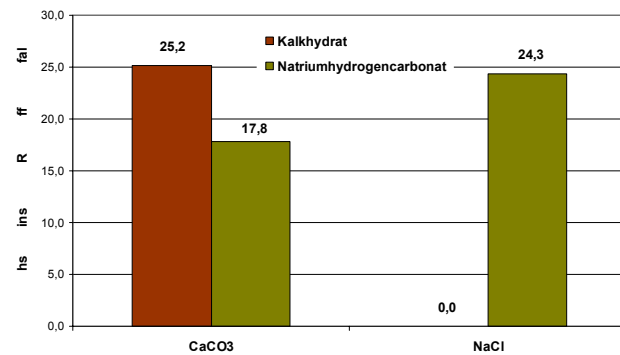
Versauerungspotenzial



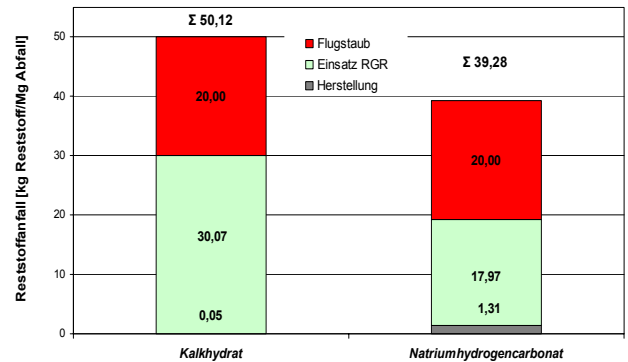
Eutrophierungspotenzial



Rohstoffverbrauch



Rückstände



Abraum

