

Tagungsband

Workshop des Umweltbundesamtes (28. - 29.05.2009)
Verbesserung der Emissionsberichterstattung
in spezifischen Quellgruppen im Rahmen des
Nationalen Systems Emissionen entsprechend
Art. 5 (1) des Kyoto-Protokolls

Förderkennzeichen 360 16 020
UBA-FB 001335

Tagungsband

Workshop des Umweltbundesamtes (28. - 29.05.2009)

**Verbesserung der Emissionsberichterstattung
in spezifischen Quellgruppen im Rahmen des
Nationalen Systems Emissionen entsprechend
Art. 5 (1) des Kyoto-Protokolls**

von

Stephanie Schilling

ÖKOPOL - Institut für Ökologie und Politik GmbH, Hamburg

Ulrike Kugler

Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung,
Universität Stuttgart

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

UMWELTBUNDESAMT

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter
http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-medien/mysql_medien.php?anfrage=Kennnummer&Suchwort=3889
verfügbar.

Die im Tagungsband geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

ISSN 1862-4359

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 14 06
06813 Dessau-Roßlau
Tel.: 0340/2103-0
Telefax: 0340/2103 2285
Email: info@umweltbundesamt.de
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet I 2.6 Emissionssituation
David Kuntze, Dirk Günther

Dessau-Roßlau, Dezember 2009

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer: UBA FB 001335	2.	3.
4. Titel des Berichts: Tagungsband zum Workshop des Umweltbundesamtes zur Verbesserung der Emissionsberichterstattung in spezifischen Quellgruppen im Rahmen des Nationalen Systems Emissionen entsprechend Art. 5 (1) des Kyoto - Protokolls		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n): Schilling, Stephanie; Kugler, Ulrike	8. Abschlussdatum: 25.11.2009 9. Veröffentlichungsdatum: Dezember 2009	
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift): ÖKOPOL – Institut für Ökologie und Politik GmbH Nernstweg 32 – 34 D – 22765 Hamburg Universität Stuttgart - Institut für Energiewirtschaft und rationelle Energieanwendung Hessbrühlstraße 49a 70565 Stuttgart	10. UFOPLAN-Nr. – gefördert mit Mitteln des Sachverständigentitels des Umweltbundesamtes, Förderkennzeichen 360 16 020 11. Seitenzahl: 74	
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt Wörlitzer Platz 1 06844 Dessau - Roßlau	12. Anz. Literaturangaben: 32 13. Anz. Tabellen: 11 14. Anz. Abbildungen: 4	
15. Bemerkungen		
<p>16. Kurzfassung: Deutschland hat im Rahmen des Kyoto - Protokolls die Verpflichtung übernommen einer Emissionsminderung von 21 % gegenüber dem Basisjahr nachzukommen. Das Umweltbundesamt nimmt als Sitz der Koordinierungsstelle für die Emissionsberichterstattung eine zentrale Stelle bei der Überprüfung der Einhaltung dieser Verpflichtung ein und hat u. a. die Aufgabe Maßnahmen zur Verbesserung der Emissionsberichterstattung zu initiieren. Aus diesem Grund wurde vom 28. bis 29. Mai 2009 ein Workshop durchgeführt mit dem Ziel für drei ausgewählte Quellgruppen den Stand der Emissionsberichterstattung zu evaluieren und zusammen mit den Teilnehmern aus Industrie und Forschung Verbesserungsmöglichkeiten in der deutschen Emissionsberichterstattung zu identifizieren.</p> <p>N₂O-Emissionen aus der Produktverwendung: Distickstoffoxid (N₂O) oder auch Lachgas genannt wird als industrielles Gas in medizinischen, technischen und lebensmitteltechnischen Anwendungen eingesetzt. Während des Workshops wurden die Gesamtmenge an eingesetztem N₂O sowie die Anteile der Einzelverwendungen diskutiert. Eine der Schlussfolgerungen war, dass die Gesamtmenge von N₂O-Emissionen aus Produktanwendungen im Jahr 2007 nur noch etwa einem Drittel der bisher angegebenen Emissionsmenge entspricht und die vom UBA berichteten Emissionsmengen reduziert werden müssen. Ein Hauptgrund für diesen starken Emissionsrückgang liegt in den neuen technischen und medizinischen Entwicklungen in der Anästhesie, welche das Haupteinsatzgebiet von N₂O ist. Lachgas ist in der Anästhesie substituiert worden durch andere Betäubungsmittel und Techniken.</p> <p>CO₂-Emissionen aus nichtenergetischen Umwandlungsverlusten in der chemischen Industrie: In der chemischen Industrie entstehen in einigen Prozessen Kohlendioxid-(CO₂)-Emissionen, die nicht aus der energetischen, sondern aus der stofflichen Verwendung der Ausgangsstoffe entstehen. Eine Liste von möglichen Prozessen und CO₂- bzw. CO₂-Äquivalent-Emissionsfaktoren wurde bereits in einem Forschungsvorhaben von 2006 entwickelt. Das Ziel des Workshops war es, auf Grund dieser Vorlage ein Vorgehen zu entwickeln, wie eine Eingrenzung des Bereiches und eine Verifikation der zugrundeliegenden Prozesse mit ihren Emissionsfaktoren erfolgen kann. Dazu wurde eine Rangfolge der zu betrachtenden Prozesse nach der Menge an anfallenden CO₂-Äquivalent-Emissionen gebildet. Anhand dieser Rangfolge kann die weitere Arbeit für diese Quellgruppe organisiert werden. Ein wichtiges weiteres Ergebnis für diese Quellgruppe war die Kontaktaufnahme zu den zahlreichen betroffenen Industriebranchen.</p> <p>Fluorierte Treibhausgase in der Photovoltaik-Produktion: Schwefelhexafluorid (SF₆), Stickstofftrifluorid (NF₃) und andere klimawirksame Fluorverbindungen werden in der Photovoltaik (PV)-Industrie eingesetzt und können die Treibhausgasbilanz von PV-Modulen erheblich (negativ) verändern. Ziel des Workshops war es Details zu der Art und Menge der eingesetzten bzw. freigesetzten F-Gase zu erarbeiten, sowie sich mit den Möglichkeiten zu beschäftigen diese Emissionen zu vermindern oder Alternativen zu suchen. Im Ergebnis ließ sich feststellen, dass es sich insgesamt um eine junge und sich rasch technologisch entwickelnde Branche handelt in der Prozesse und Anlagen z. T. eine relativ kurze Lebensdauer haben. So befindet sich die Silizium-Dünnschichtzellindustrie gerade in einem Substitutionsprozess von SF₆ zu NF₃ und z. T. auch schon zu klimaneutralen Gasen.</p> <p>17. Schlagwörter: Kyoto - Protokoll, Emissionsberichterstattung, Quellgruppen, Photovoltaik, chemische Industrie, Medizin, Kohlendioxid, Distickstoffoxid, Lachgas, Schwefelhexafluorid, Stickstofftrifluorid</p>		

Report Cover Sheet

1. Report No.: UBA FB 001335	2	3
4. Report Title: Proceedings of the workshop of the German Federal Environment Agency to improve the Greenhouse gas emissions reporting in specific source groups in the framework of the national system of emission inventories according to Art. 5 (1) of the Kyoto-Protocol		
5. Author(s), Name(s), First Name(s) Schilling, Stephanie; Kugler, Ulrike	8. Report Date: 25.11.2009	
	9. Publication Date: December 2009	
6. Performing Organisation (Name, Address) OEKOPOL – Institute for Environmental Strategies GmbH Nernstweg 32 – 34 D – 22765 Hamburg University Stuttgart - Institute of Energy Economics and the Rational Use of Energy Hessbruehlstrasse 49a D – 70565 Stuttgart	10. Ufoplan-No.: – sponsored by the German Federal Environment Agency (Umweltbundesamt), Sachverständigentitel, Project-no. (FKZ) 360 16 020	
	11. No. of Pages: 74	
7. Sponsoring Agency (Name, Address) German Federal Environment Agency (Umweltbundesamt) Woerlitzer Platz 1, 06844 Dessau - Rosslau	12. No. of References: 32	
	13. No. of Tables, Diagrams: 11	
	14. No. of Figures: 4	
15. Remarks		
16. Abstract <p>Within the scope of the Kyoto protocol, Germany took the obligation to reduce emissions by 21% as compared to the base year. The German Federal Environment Agency (Umweltbundesamt) as a coordinating body for emission inventories plays a central role concerning the fulfillment of this obligation and is, among other things, tasked with initiating measures for the improvement of emission inventories. For this reason, a workshop was held from May 28 – May 29, 2009 with the aim of evaluating the status of emission inventories of three source groups, and also to identify possible improvements in German emission reporting together with participants from the industrial and scientific sector.</p> <p>N₂O-emissions from product usage: Nitrous oxide (N₂O) -commonly known as laughing gas- is used as an industrial gas in medical and technical areas and in food technology. In the course of the workshop the total amount of N₂O used and the amounts used in the respective areas have been discussed. One of the conclusions was that the total amount of N₂O-emissions from product usage in 2007 consisted only of a third of the amount reported, and the emission amounts reported by the UBA would have to be reduced accordingly. One main reason for this significant reduction of emissions is to be found in new medical and technological developments in anesthetics, one of the main areas of usage of N₂O. Laughing gas has been substituted by other drugs and methods in anesthetics.</p> <p>CO₂-emissions from non-energy use (conversion losses) in the chemical industry: In the chemical industry carbon dioxide (CO₂) emissions occur with some processes, which are not related to the energy use, but to the production of intermediate and final chemicals (non-energy use). A list of possible processes and CO₂ as well as CO₂ equivalent emission factors has been developed in 2006 during a research project. The aim of the workshop was to develop on basis of that list a procedure to narrow down the area concerned and to verify the actual processes and their emission factors. For this reason, the processes considered have been ranked according to their amounts of CO₂ equivalent emissions. Using this ranking, further measures for the source group can be organized. Another important result for this source group was the establishment of contacts with the industries concerned.</p> <p>Fluorinated green house gases in photovoltaic production: Sulphur hexafluoride (SF₆), nitrogen trifluoride (NF₃) and other climate-affecting fluorine compounds are being used in the photovoltaic (PV) industry and can change (for the worse) the green house gas balance of PV-modules substantially. It was the aim of the workshop to compile details as to the quality and amount of the F-gases used or emitted, as well as researching possibilities to reduce these or to find alternatives. It could be stated as a result that this technological area is young and fast moving, in which processes and facilities may sometimes have a very limited economic life-time. For example the Silicon-Thin-Film-Industry is in the process of substituting SF₆ by NF₃ and partially already by climate neutral gases.</p>		
17. Keywords: Kyoto protocol, emission inventories, source groups, photovoltaic, chemical industry, medicine, carbon dioxide, nitrous oxide, laughing gas, sulphur hexafluoride, nitrogen trifluoride		

AUTORENVERZEICHNIS

Kapitel 1	Dirk Günther, FG I 2.6, Umweltbundesamt
Kapitel 2.1, 2.2, 2.5, 2.6, 3.1, 3.2, 3.3, 4.4, 4.5.3	Ulrike Kugler, Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung (IER), Universität Stuttgart
Kapitel 2.3	Frank Niemann, Linde Gas Therapeutics
Kapitel 2.4	Silke Schwarz, Holger Krebs, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
Kapitel 2.5, 2.6, 3.3, 4.1, 4.4, 4.5.3, 4.6.3, 4.7	Stephanie Schilling, Ökopol
Kapitel 4.2	Rob van der Meulen, Erik Alsema, Coperni- cus Institute, Utrecht University
Kapitel 4.3	Martin Schottler, M+W Zander
Kapitel 4.5.1	Jörg Kienzle, Mareike Ullrich – Inventux Tech- nologies
Kapitel 4.5.2	Harald Ramm, Q-Cells, Bernd Stannowski, Sontor
Kapitel 4.6.1	Hans-Dieter Männling, Linde Nippon Sanso
Kapitel 4.6.2	Dani Muse, Centrotherm
Kapitel 4.6.3	Jochen Theloke, IER, Universität Stuttgart
Kapitel 5	David Kuntze, FG I 2.6, Umweltbundesamt

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	4
2. N₂O-Emissionen aus der Produktverwendung	7
2.1. EINLEITUNG	7
2.2. KURZÜBERBLICK, KENNTNISSTAND, DATENLAGE	9
2.3. LACHGAS ALS ARZNEIMITTEL.....	11
2.4. ABSCHÄTZUNG DER LACHGAS-EMISSIONEN BEI DER VERWENDUNG VON SPRENGSTOFFEN...13	13
2.5. DISKUSSION DER TEILNEHMER.....	16
2.6. ERGEBNISSE.....	18
3. CO₂-Emissionen aus nichtenergetischen Umwandlungsverlusten in der chemischen Industrie	21
3.1. EINLEITUNG	21
3.2. KURZÜBERBLICK ÜBER DEN BEREICH: KENNTNISSTAND	22
3.3. ERGEBNISSE.....	27
4. Fluorierte Treibhausgase in der Photovoltaik-Produktion	29
4.1. EINLEITUNG	29
4.2. FLUORIDE GAS EMISSIONS FROM AMORPHOUS AND MICROMORPHOUS SILICON SOLAR CELL PRODUCTION: EMISSION ESTIMATES AND LCA RESULTS	31
4.3. FLUORIERTE TREIBHAUSGASE IN DER SOLARZELLENFERTIGUNG	41
4.4. DISKUSSION IM PLENUM.....	44
4.5. STAND DER TECHNIK UND ENTWICKLUNGEN IN DER PHOTOVOLTAIK-INDUSTRIE.....	45
4.5.1. Erfahrungen aus dem Anlagenbetrieb bei der Inventux Technologies AG	45
4.5.2. Erfahrungen aus dem Anlagenbetrieb bei Q-Cells AG und der Sontor GmbH	50
4.5.3. Diskussion in der Arbeitsgruppe	53
4.6. MINDERUNGSTECHNIKEN UND ERSATZGASE	54
4.6.1. On-site Fluor – Umweltfreundlicher Ersatz von Treibhausgasen.....	54
4.6.2. Emissionminderungstechniken von NF ₃ und anderen F-haltigen Gasen.....	56
4.6.3. Diskussion in der Arbeitsgruppe	57
4.7. ERGEBNISSE.....	58
5. Schlussfolgerungen und Handlungsbedarf.....	61
5.1. N ₂ O-EMISSIONEN AUS DEM LACHGASEINSATZ IN PRODUKTEN	61
5.2. UMWANDLUNGSVERLUSTE IN DER CHEMISCHEN INDUSTRIE.....	63
5.3. EINSATZ VON F-GASEN IN DER PHOTOVOLTAIKPRODUKTION	64
6. Literatur	66
7. Anhang.....	69

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zeitreihe der N ₂ O-Emissionen aus medizinischen und sonstigen technischen Anwendungen.....	9
Tabelle 2: Zeitreihe der N ₂ O-Emissionen aus Sprengstoffanwendungen.....	9
Tabelle 3: CO ₂ -Emissionen aus Umwandlungsverlusten, Auszug aus der ZSE-Datenbank	22
Tabelle 4: In NEAT verwendete Emissionsfaktoren zur Berechnung von CO ₂ -Emissionen aus Umwandlungsverlusten	24
Tabelle 5: Produktionsmengen in Destatis.....	25
Tabelle 6: Key input parameters life-cycle model	34
Tabelle 7: Input parameter ranges: three estimates + Oerlikon communications	36
Tabelle 8: Break-even efficiencies of micromorph technology in comparison to amorphous module technology, with respect to either Energy Pay Back Time or Greenhouse Gas Emission	39
Tabelle 9: Einsatzmengen von SF ₆ (UBA 2009)	59
Tabelle 10: Chemische Umwandlungsprozesse und prozessspezifische Emissionsfaktoren aus dem NEAT-Modell	69
Tabelle 11: Rangfolge der Produktionsprozesse zu CO ₂ -Emissionen aus nichtenergetischen Umwandlungsverlusten nach Emissionsmenge und Produktionsmenge	72

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Angenommene Entwicklung der N ₂ O-Emissionen	18
Abbildung 2: Life-cycle GHG-emissions: scenario 1) SF ₆ clean-processing using F-gas recycling tool; scenario 2) NF ₃ clean processing with thermal abatement in place	38
Abbildung 3: Verwendung und Stoffflüsse von NF ₃	46
Abbildung 4: Abatementsystem der Inventux Technologies AG für Abgase aus der Prozesskammerreinigung und TCO-Beschichtung (33 MW _p)	48

1. Einleitung

Dirk Günther, Fachgebiet I 2.6 „Emissionssituation“, Umweltbundesamt

Entsprechend den Vorgaben der Klimarahmenkonvention und des Artikel 5 (1) des Kyoto-Protokolls ist Deutschland zu einer transparenten, vergleichbaren, vollständigen, konsistenten und genauen Berichterstattung aller Quellen und Senken für die sechs geregelten Treibhausgase verpflichtet. Zur Erfüllung der Verpflichtungen ist ein Nationales System zu implementieren, dessen Koordinierungsstelle (Single National Entity) am Umweltbundesamt angesiedelt ist. Im Ergebnis der 7. Vertragsstaatenkonferenz der Klimarahmenkonvention von Marrakesh im November 2001 sind verbindliche Vorgaben für und Anforderungen an ein Nationales System beschlossen worden. Das Nationale System soll auf den bestverfügbaren Daten basieren. Es soll eine weitgehende Anwendung der methodischen Vorschriften aus den IPCC-Guidelines und den Good Practice Guidance durch eine kontinuierliche Inventarverbesserung und ein ständiges Qualitätsmanagement sicherstellen.

Im Rahmen eines ersten zweitägigen Workshops im Jahr 2004, den das Umweltbundesamt in Zusammenarbeit mit dem Öko-Institut ausrichtete, wurden bekannte Schwachstellen der deutschen Treibhausgasberichterstattung analysiert und Verbesserungsmöglichkeiten abgeleitet. Dieser Workshop behandelte alle damaligen Quellgruppen der deutschen Emissionsinventare. Im Ergebnis konnten die deutschen Treibhausgasinventare wesentlich in ihrer Qualität verbessert werden. Auch der Initial Review des UNFCCC-Sekretariats bescheinigt der deutschen Treibhausgasberichterstattung im Jahr 2007 bereits eine relativ hohe Qualität.

Trotzdem beinhaltet die deutsche Emissionsberichterstattung in einigen Quellgruppen immer noch Schwachstellen. Daher hat sich die Nationale Koordinierungsstelle 2008 dazu entschlossen, im Rahmen eines Sachverständigenprojektes einen zweiten Workshop mit externen Experten, Vertretern der betroffenen Industrien und Forschungseinrichtungen zur weiteren Verbesserung der deutschen Treibhausgasberichterstattung durchzuführen.

Der zweite Workshop sollte sich im Gegensatz zum ersten Workshop mit spezifischen einzelnen Quellgruppen befassen, die in der derzeitigen Berichterstattung noch erhebliche Schwachstellen aufweisen. Die Ziele der Veranstaltung lauteten:

- die Expertise von Industrie und Wissenschaft für die Verbesserung der Nationalen Treibhausgasinventare zu nutzen,
- die Datenlage für spezifische Quellgruppen der Nationalen Treibhausgas-inventare zu analysieren und
- die Nationale Koordinierungsstelle dabei zu unterstützen, Schwachstellen in der deutschen Emissionsberichterstattung zu identifizieren und Verbesserungsmöglichkeiten zu erarbeiten.

Das Umweltbundesamt setzte das Projekt zusammen mit den beiden Auftragnehmern, Ökopol – Institut für Ökologie und Politik GmbH (Hamburg) und IER – Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung, Universität Stuttgart (Stuttgart) im Frühjahr 2009 um und führte den Workshop vom 28.05.2009 - 29.05.2009 im Umweltbundesamt in Dessau durch. Zusätzlich fand im Rahmen des Workshops ein Fachgespräch zu Emissionen aus Umwandlungsverlusten in der chemischen Industrie am 08.07.2009 beim Verband der Chemischen Industrie (VCI) in Frankfurt statt.

Bei der Workshopvorbereitung identifizierten die Auftragnehmer und die Nationale Koordinierungsstelle in Zusammenarbeit mit anderen Facheinheiten des Umweltbundesamtes drei Bereiche der Nationalen Treibhausgasinventare, für die eine genauere Betrachtung und Verbesserung im Rahmen des Workshops notwendig und sinnvoll erschien. Dies waren die Quellgruppen „N₂O-Emissionen aus der Produktverwendung“ (3.D), „CO₂-Emissionen aus nicht-energetischen Umwandlungsverlusten in der chemischen Industrie“ (2.B.5) und „Emissionen von Fluorierten Treibhausgasen in der Photovoltaik-Industrie“ (2.F.8). Leitfragen für den Workshop waren u.a.:

- Wo und in welchen Mengen werden welche Gase eingesetzt?
- Bei welchen Prozessen entstehen Emissionen?
- Wie lassen sich Emissionsfaktoren ableiten?
- Welche Datenquellen stehen zur Verfügung?
- Wie können Datenflüsse für die Emissionsberechnung gesichert werden?
- Welche Rückschlüsse lassen sich aus den Ergebnissen für die deutsche Treibhausgasberichterstattung ableiten?

Der vorliegende Tagungsband stellt die Diskussionen der Workshop-Veranstaltungen dar und beschreibt die wesentlichen Ergebnisse und den Handlungsbedarf für die Verbesserung der Nationalen Treibhausgasinventare in

Deutschland. Ebenso werden die Leitfragen für die einzelnen Quellgruppen in den jeweiligen Kapiteln näher erläutert.

Kapitel 2 dieses Tagungsbandes stellt die Diskussion am 28.05.09 zu den N₂O-Emissionen aus der Produktverwendung dar. Im Kapitel 3 werden die Diskussionen über CO₂-Emissionen aus nicht-energetischen Umwandlungsverlusten in der chemischen Industrie und über die Prozesse, in denen diese entstehen können, dargestellt. Dieses Kapitel bezieht sich insbesondere auf das Fachgespräch mit dem VCI am 08.07.09. Kapitel 4 beinhaltet die Workshop-Gespräche am 29.05.09 zu den Emissionen von Fluorierten Treibhausgasen in der Photovoltaik-Industrie. Schließlich stellt das Kapitel 5 die Ergebnisse des Workshops zusammenfassend dar und zieht die Schlussfolgerungen aus den Diskussionen während der Veranstaltungen für den Handlungs- und Verbesserungsbedarf in der deutschen Treibhausgasberichterstattung.

2. N₂O-Emissionen aus der Produktverwendung

2.1. Einleitung

Ulrike Kugler, Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung (IER), Universität Stuttgart

Distickstoffoxid (N₂O) ist ein Treibhausgas mit einer Wirksamkeit (Global Warming Potential – GWP100) von 310 CO₂-Äquivalenten (IPCC 2007). Es wird als industrielles Gas in medizinischen, technischen und lebensmitteltechnischen Anwendungen eingesetzt. Neuere technische und medizinische Entwicklungen in der Anästhesie deuten darauf hin, dass die Lachgasverwendung vor allem in der medizinischen Anwendung in den letzten Jahren stetig zurückgegangen ist. Um eine hohe Qualität des Emissionsinventars weiterhin zu gewährleisten, ist es notwendig, die Gesamtmenge an eingesetztem N₂O sowie die Anteile der Einzelverwendungen zu überprüfen und ggf. auf eine aktuellere Datenbasis zu bringen.

Sprengstoffe, die Ammoniumnitratverbindungen enthalten, können bei der Detonation N₂O freisetzen. Die Menge der freigesetzten N₂O-Emissionen ist bisher jedoch noch hohen Unsicherheiten unterworfen. Auch hier ist es im Sinne einer Qualitäts sicherung notwendig, den aktuellen Stand des Wissens in das Inventar zu über nehmen.

N₂O-Emissionen können ebenso aus der Produktion von Dodecandisäure, dem Autotuning und anderen Quellen entstehen, die unter den Vorgaben Vollständigkeit und Genauigkeit überprüft werden müssen.

Aus diesen Erkenntnissen heraus verfolgte der Workshop das Ziel, N₂O-Emissionen aus der Produktverwendung unter Einbeziehung möglichst aller Quellen und Entwicklungen zu erfassen. Dazu wurde zunächst der Stand des Wissens im Nationalen System Emissionen (NaSE) dargestellt, um diesen anschließend mit Experten aus den Einzelbereichen zu diskutieren.

Im Detail gliedert sich Kapitel 2 folgendermaßen:

Der erste Vortrag gibt einen Überblick über die momentane Datenlage in der Nationalen Emissionsberichterstattung. Der nächste Vortrag in Kapitel 2.3 beschäftigt sich mit den Verwendungsmöglichkeiten von N₂O als Arzneimittel und erläutert neben den medizinischen Eigenschaften von N₂O ebenfalls gebräuchliche Darreichungsformen sowie Möglichkeiten der Emissionsminderung.

In Kapitel 2.4 wird beschrieben, wie N₂O-Emissionen bei der Detonation von Sprengstoffen entstehen und wie diese Emissionen berechnet bzw. gemessen werden können. Kapitel 2.6 geht auf weitere Quellen für N₂O-Emissionen ein.

Die Diskussionen, die sich aus den Vorträgen ergaben, sind im Anschluss an die Beiträge dokumentiert. Kapitel 2.7 fasst die Erkenntnisse der Vorträge und der Diskussion als Ergebnis zusammen.

2.2. Kurzüberblick, Kenntnisstand, Datenlage

Ulrike Kugler, IER, Universität Stuttgart

Der Sektor 3.D in der Nationalen Emissionsberichterstattung von 2008 (UBA 2008) und 2009 (UBA 2009) enthält N₂O-Emissionen aus medizinischen, technischen und lebensmitteltechnischen Anwendungen (Tabelle 1) sowie N₂O-Emissionen aus der Detonation von Ammoniumnitratverbindungen (Tabelle 2).

Tabelle 1: Zeitreihe der N₂O-Emissionen aus medizinischen und sonstigen technischen Anwendungen

Bereich	Einheit	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
Medizin	N ₂ O [t/a]	6200	5932	5664	5395	5127	4859	4591	4323	4055	3786
Sonstige	N ₂ O [t/a]	361	361	361	361	361	361	361	361	361	361
Summe	N ₂ O [t/a]	6561	6293	6025	5757	5488	5220	4952	4684	4416	4147
Bereich	Einheit	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Medizin	N ₂ O [t/a]	3518	3250	3250	3250	3250	3250	3250			
Sonstige	N ₂ O [t/a]	361	361	361	361	361	361	361			
Summe	N ₂ O [t/a]	3879	3611	3611	3611	3611	3611	3611			

Kursive Zahlen: Inter- und extrapolierte Werte

(UBA 2008)

Tabelle 2: Zeitreihe der N₂O-Emissionen aus Sprengstoffanwendungen

Bereich	Einheit	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
Sprengstoff	[t/a]	51800	51800	51800	51800	51800	51800	51800	51800	51800	51800
N ₂ O 5%	[t/a]	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176
Bereich	Einheit	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Sprengstoff	[t/a]	51800	51800	51800	51800	51800	51800	51800			
N ₂ O 5%	[t/a]	176	176	176	176	176	176	176			

(UBA 2008)

Die in Tabellen 1 und 2 dargestellten Emissionszeitreihen wurden 2005 in einem Forschungsvorhaben für das Umweltbundesamt entwickelt (Makishi et al. 2005). Das Vorhaben untersuchte und quantifizierte, soweit möglich, bekannte und weitere potentielle Lachgasemissionsquellen, insbesondere aus dem Produktnutzungsbereich CRF 3.D. Makishi et al. (2005) identifizierten medizinische Anwendungen, bei denen Lachgas als Anästhetikum eingesetzt wird, als Hauptquelle mit ca. 90 % der in Tabelle 1 aufgeführten N₂O-Emissionen. Unter „sonstigen Anwendungen“

sind Anwendungen in der Lebensmittelindustrie (als Treibmittel für bspw. Sprüh-sahne¹) und als Prozessgas in der Halbleitertechnik summiert.

Statistische Zahlen zu Verbrauchsmengen für die sonstigen Anwendungen lagen Makishi et al. (2005) nicht vor. Zur Schätzung wurde auf Angaben des Industriegeserverbandes (IGV) zurückgegriffen, der die Anwendungen in der Lebensmittelindustrie als „gering (unter 5 %)“ und in der technischen Anwendung als „untergeordnet (unter 10 %)“ einstuft. N₂O-Emissionen aus der Medizin in Form von Nar-kosemitteln wurden vom IGV für 2001 im Bereich von 3.000-3.500 t/a angegeben. Da das eingesetzte Lachgas direkt und vollständig als Emission in die Luft gelangt, wird für diesen Bereich ein Emissionsfaktor von 1 t/t angegeben.

Makishi et al. (2005) entwickelten daraus die in Tabelle 1 dargelegte Zeitreihe ab 2001, die für die Folgejahre konstant fortgeschrieben wurde². Allerdings wurde bereits im Rahmen des ersten NaSE-Workshops im Jahr 2004 festgestellt, dass es aufgrund der konstanten Fortschreibung wahrscheinlich zu einer Überschätzung der Emissionen aus medizinischen Anwendungen kommt.

Als dritten Bereich für N₂O-Emissionen aus der Produktverwendung identifizierten Makishi et al. (2005) die Verwendung von Sprengstoffen. Sprengstoffe, die Ammoniumnitratverbindungen wie z.B. ANFO (Ammoniumnitrat/Fuel Oil) enthalten, können bei der Detonation N₂O freisetzen. Die in Tabelle 2 angegebenen Emissionen aus der Verwendung von Sprengstoffen ermittelten Makishi et al. (2005) aus Angaben der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). Gemäß der BAM³ wurden im Jahr 2003 knapp 52 kt Sprengstoff verbraucht, davon entfielen 60 % auf das Sprengmittel ANFO mit einer Emissionsrate von 5 % (Makishi et al. 2005). Der N₂O-Emissionsfaktor liegt hier bei konstant 3,4 kg/t. Messungen von N₂O aus Sprengungen existieren bisher genauso wenig wie eine langfristige Erfassung des zivilen Sprengstoffeinsatzes.

Makishi et al. (2005) identifizierten in ihrem Forschungsprojekt weitere Emissionsquellen für N₂O, wie die Produktion von Hydroxylamin, Caprolactam und von Dodecandisäure, sowie die Harnstoffproduktion und die Petrochemie. Im Vorfeld des Workshops konnten UBA-Fachexperten bestätigen, dass diese Quellen nicht länger von Bedeutung sind.

¹ In Deutschland ausschließlich von einer Firma produziert.

² Die Emissionsdaten 1990-2001 wurden aus Angaben aus dem Jahr 1990 für Gesamtdeutschland hochgerechnet, die einer 1988 in der DDR errichteten Anlage entstammen.

³ Persönliche Mitteilung: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) an Makishi et al. (2005).

2.3. Lachgas als Arzneimittel

Frank Niemann, Linde Gas Therapeutics

Distickstoffmonoxid (N_2O) ist ein stabiles, reaktionsträges, farbloses Gas mit schwachem, angenehmem Geruch. Es ist 1,5 mal schwerer als Luft, verflüssigbar bei 20 °C und 51 bar. Es wird zusammen mit Sauerstoff hauptsächlich zur Narkoseeinleitung und Anästhesie sowie zur Schmerzlinderung in der Geburtshilfe verwendet. Bei einer N_2O -Konzentration von 40-60% kommt es zu einer tiefen Schmerzlinderung ohne Bewusstseinsbeeinträchtigung, bei 60-70% zu einer leichten Schläfrigkeit und einer Bewusstseinsbeeinträchtigung. Bei einer N_2O -Konzentration ab 80% kann es zu Herzkreislaufversagen durch Hypoxie kommen. Wenn Lachgas in Kliniken oder Arztpraxen eingesetzt wird, gelangt es zu 100% in die Umwelt, auch wenn es eine Absauganlage gibt. Diese hat nur den Zweck die raum- und vor allem die personenbezogene Belastung mit N_2O zu minimieren. Daher wird das Gas durch die Absauganlage lediglich aus dem Raum (dem Arbeitsplatz) nach außen abgeführt.

Der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) für Lachgas ist in den technischen Regeln für Gefahrstoffe TRGS 900 (TRGS 2006) festgelegt und beträgt derzeit 100 ppm (Schichtmittelwert bei in der Regel achtstündiger Exposition an 5 Tagen pro Woche) mit einer Spitzenbegrenzung von einem 2-fachen AGW innerhalb von 15 min.

Methoden zur N_2O -Elimination sind die

- katalytische Zersetzung und die
- Adsorption.

Bei der katalytischen Zersetzung (Dekompensation) wird das anfallende N_2O aus dem anästhetischen Gas aufgefangen, das N_2O wird adsorbiert und mit Hilfe eines Katalysators in seine Bestandteile Stickstoff und Sauerstoff zerlegt (Verfahren der Fa. Kanagawa, Japan). Dieses Verfahren wird unter dem Handelsnamen Anesclean von der Firma Showa Denko, Japan angeboten. Referenzgeräte stehen bereits in Schweden und werden dort evaluiert.

Das Adsorptionsverfahren (Fa. Air Liquide) ist in der Lage, ab einem Gehalt von 5 Vol.% N_2O das in der Luft befindliche N_2O zu eliminieren und an ein festes Adsorptionsmittel zu binden, das anschließend deponiert oder weiter verarbeitet werden kann.

In Deutschland gilt N₂O für medizinische Anwendungen am Patienten als Arzneimittel. Es wird verflüssigt angeboten und im Gemisch mit Sauerstoff angewendet. Die Packungsgrößen reichen von Druckgasflaschen (0,75 kg Inhalt) bis hin zu Standtanks (5.700 Liter Inhalt). Eine weitere Darreichungsform ist die druckverdichtete Fertigmischung von 50% N₂O und 50% Sauerstoff in 5 und 10 Liter Druckbehältnissen, das zur Behandlung von kurzzeitigen Schmerzstörungen eingesetzt wird. In der Schweiz, Frankreich und Großbritannien wird es bereits seit vielen Jahren in der ambulanten Versorgung z. B. bei Riss- und Quetschwunden eingesetzt.

2.4. Abschätzung der Lachgas-Emissionen bei der Verwendung von Sprengstoffen

Silke Schwarz, Holger Krebs, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Fachgruppe II.3 Explosivstoffe, Berlin

Bei der Umsetzung von Sprengstoffen werden gasförmige Reaktionsprodukte - die sogenannten Schwaden – freigesetzt, welche hauptsächlich aus Kohlendioxid, Stickstoff und Wasserdampf bestehen. In Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Sprengstoffe und den Bedingungen bei deren Umsetzung bilden sich jedoch auch toxische bzw. klimaschädliche Gase wie Kohlenmonoxid und Stickoxide.

Für Sprengstoffe, die im untertägigen Bereich eingesetzt werden, ist im Rahmen des EG-Baumusterprüfverfahrens der Nachweis und die Messung von toxischen Schwadenbestandteilen nach DIN EN 13631-16 vorgeschrieben. Dies umfasst die Bestimmung der Gase CO, CO₂, NO und NO₂.

Zur Freisetzung von Lachgas (N₂O) bei der Umsetzung von Explosivstoffen gibt es nach eigenen Recherchen nur sehr wenig verfügbare Daten (Volk 1986), die zudem unter Versuchsbedingungen ermittelt wurden, die nicht der gewöhnlichen Verwendung von Sprengstoffen entsprechen.

Im Verlauf des Workshops und im Vortrag wurden folgende Punkte erörtert:

- 1) kritische Analyse der abgeschätzten N₂O-Emissionen aus der Sprengstoffanwendung in Makishi et al. (2005),
- 2) Aktualisierung der Verbrauchsmengen gewerblicher Sprengstoffe in Deutschland für das Jahr 2008,
- 3) Abschätzung der N₂O-Freisetzung anhand der NO- und NO₂-Konzentrationen, die im Zuge zahlreicher Schwadenprüfungen an gewerblichen Sprengstoffen ermittelt wurden.

Zu Punkt 1)

In Makishi et al. (2005) wurde als Quelle für die Bildung von N₂O bei der Sprengstoffumsetzung lediglich die Komponente Ammoniumnitrat (AN) betrachtet, obwohl im Bericht richtigerweise eingeräumt wird, dass - anders als bei der thermischen Zersetzung von Ammoniumnitrat - bei der detonativen Umsetzung N₂O nur als Nebenprodukt gebildet wird. Andere stickstoffhaltige Explosivstoffe oder Sprengstoffkomponenten (z.B. Nitratester, Nitroaromaten, Nitramine etc.), die ebenfalls N₂O bilden können, blieben dahingegen unberücksichtigt.

Des Weiteren zeigt unsere Erfahrung, dass unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Sprengstoffe die Detonationsbedingungen (z.B. Einschluss, Detonationsgeschwindigkeit) einen signifikanten Einfluss auf die Bildung toxischer bzw. klimaschädlicher Schwadenbestandteile haben.

Die N₂O-Bilanzierung in Makishi et al. (2005) basiert auf Daten, die von einer maximalen Bildung von 0,1 mol N₂O pro kg AN (entspricht 55 g N₂O / kg AN bzw. 29,7 L N₂O / kg AN) ausgehen. Bei AN-Gehalten von ca. 50 % bis maximal 94 % in den verschiedenen Sprengstofftypen resultieren daraus Werte von ca. 15 bis 28 L pro kg Sprengstoff. Diese Werte sind nach unserer Einschätzung zu hoch angesetzt (siehe Punkt 3)

Zu Punkt 2)

Um die N₂O-Freisetzung aus der Sprengstoffanwendung bilanzieren zu können, sind aktuelle Daten zu den Verbrauchsmengen gewerblicher Sprengstoffe in Deutschland notwendig. Im Vergleich zum Jahr 2003 (ca. 52 kt Sprengstoff) hat sich der Sprengstoffverbrauch in Deutschland mit ca. 61 kt im Jahr 2008 (Meyer 2009) nur unwesentlich erhöht. Auch die Verteilung auf die verwendeten Sprengstofftypen mit 60 % ANFO (Ammonium Nitrate Fuel Oil), 27 % Emulsionssprengstoffe und 13 % gelatinöse Sprengstoffe ist annähernd gleich geblieben.

Zu Punkt 3)

Unsere Abschätzung zur N₂O-Emission bei der Detonation von Sprengstoffen beruht auf den gemessenen NO- und NO₂-Konzentrationen, die im Zuge der Schadenprüfungen nach DIN EN 13631-16 an bislang 70 gewerblichen Sprengstoffen ermittelt wurden.

Bei der nachfolgenden Betrachtung beziehen wir uns nur auf ANFO- und Emulsionssprengstoffe, da diese ausschließlich AN als stickstoffhaltige Komponente enthalten und somit ein besserer Vergleich zur Bilanzierung 2005 (Makishi et al. 2005) gewährleistet ist. Außerdem umfassen beide Sprengstofftypen zusammen ca. 87 % der Verbrauchsmengen in Deutschland (siehe Punkt 2)

An ANFO-Sprengstoffen wurden im Mittel für NO Werte von 8 ± 2 L NO / kg Sprengstoff und für NO₂ Werte von $1 \pm 0,4$ L NO₂ / kg Sprengstoff ermittelt. Bei den Emulsionssprengstoffen werden im Mittel 5 ± 1 L NO und $0,1 \pm 0,03$ L NO₂ pro kg Sprengstoff freigesetzt. Der Wert von 10 L NO / kg Sprengstoff entspricht bei einem durchschnittlichen AN-Gehalt der Sprengstoffe von 80 % 0,04 mol NO pro mol AN.

Bei den zugrunde gelegten detonativen Reaktionsmechanismen ist die Bildung von NO und NO₂ gegenüber der Bildung von N₂O bevorzugt. Nach unserer Auffassung ist deshalb davon auszugehen, dass nicht mehr N₂O entsteht als NO.

Ausgehend von NO würde sich somit eine maximale N₂O-Freisetzung von 0,04 mol pro mol AN ergeben. Dies entspricht 22 g N₂O / kg AN bzw. bei einem durchschnittlichen AN-Gehalt der Sprengstoffe von 80 % ca. 18 g N₂O / kg Sprengstoff.

Die abgeschätzten Werte liegen deutlich niedriger als diejenigen, die für die Bilanzierung im Emissionsbericht 2005 (Makishi et al. 2005) herangezogen wurden.

Erste Messungen von N₂O bei der Schadenprüfung weisen darauf hin, dass die real emittierten Mengen im Bereich von < 1 g N₂O / kg Sprengstoff liegen könnten. Dies muss jedoch noch durch weitere Messungen verifiziert werden.

2.5. Diskussion der Teilnehmer

Ulrike Kugler, IER, Universität Stuttgart

Stephanie Schilling, Ökopol

Alle Teilnehmer sind sich einig, dass die Höhe und die Verteilung der N₂O-Emissionen aus den verschiedenen Anwendungsbereichen, so wie sie im Nationalen Inventarbericht von 2008 dargestellt sind, nicht mehr die Realität widerspiegeln.

Dies liegt insbesondere daran das der Einsatz von Lachgas im medizinischen Bereich stark rückläufig ist, durch den vermehrten Einsatz von intravenösen Anästhetika und technische Weiterentwicklungen („Low-Flow-Anästhesie“, totale intravenöse Anästhesie TIVA). Lachgas ist in der Anästhesie nicht mehr Stand der Technik. Es wird einzige und allein aufgrund seiner geringen Kosten noch eingesetzt, wird aber sukzessive durch intravenöse Ersatzstoffe ersetzt. Andere Anästhetika sind Halotan und Xenon. Halotan ist ebenfalls sehr kostengünstig, wird aber hauptsächlich nur noch in Entwicklungsländern verwendet. Im Gegensatz dazu ist Xenon in der Herstellung sehr teuer und kommt somit nicht als Ersatzmittel für Lachgas in Betracht. Es wurde herausgestellt das niedergelassene Ärzte in Deutschland fast keine volatilen Anästhetika wie Lachgas verwenden, weil sie in der Regel die hohen Arbeitsschutzanforderungen scheuen, die bei ihrer Verwendung beachtet werden müssen. Die tatsächliche Anzahl der Ärzte, die Lachgas in ihren Praxen anwenden, ist jedoch unklar und kann auch nicht über den Berufsverband Deutscher Anästhesisten (BDA) ermittelt werden.

Es gibt zwar keine offizielle Berichterstattung über die Verbrauchsmengen an N₂O in der Anästhesie, aber die Daten können z. B. über die etwa 2000 Krankenhäuser in Deutschland erhoben werden. Die Wirtschaftsabteilungen in den Krankenhäusern können kontaktiert werden um die eingekauften Mengen von N₂O zu ermitteln. Da es keine N₂O-Lager mehr in relevantem Maße gibt, ist die Zahl auch über das Jahr hinweg gut abzugrenzen. Zur besseren Klärung der N₂O Emissionen seit 1990 bis etwa 2005 sollte der marktführende Hersteller für medizinische Anlagen befragt werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Berechnung der N₂O-Verbrauchsmengen anhand eines Referenzkrankenhauses.

Es wurde festgestellt, dass die bisherige Abschätzung von N₂O-Emissionen aus der Detonation ammoniumnitrathaltiger Sprengstoffe zu hoch ist, da die Bildung

von N₂O bei der Umsetzung von Sprengstoffen maximal in der gleichen Größenordnung wie NO erfolgt.

Eine neuere Verwendung von Lachgas, die bisher nicht erfasst wird, ist der Autotuningbereich. Dort wird es zur kurzzeitigen hohen Beschleunigung von Autos verwendet. Der Einbau von Lachgaseinspritzanlagen ist schon in der Vergangenheit im illegalen Bereich erfolgt, mittlerweile ist er legalisiert. Seit kurzem hat eine Firma in Deutschland eine Zulassung zum Einbau von Lachgaseinspritzanlagen. Die Menge des eingesetzten Lachgases konnte bisher nicht ermittelt werden.

Nasse Ätzprozesse mit Fluorwasserstoff (HF), in denen N₂O eingesetzt wird, nehmen in der PV-Industrie zu. Die Gase werden nicht zurückgehalten, genauso wenig wie beim Beizen von Edelstahl und Nichteisenmetallen. Nach Schätzungen entstehen in diesen Prozessen etwa 500 t N₂O jährlich.

Weiterhin wird N₂O in der Halbleiterindustrie als Oxidationsmittel eingesetzt. Es wird in Plasmakammern eingeleitet, dort erfolgt die Zersetzung. Darüber hinaus existieren standardmäßig Abgasreinigungsanlagen, sodass höchstens noch 1-2 % emittiert werden.

Grundsätzlich stehen dem Industriegaseverband die Absatzdaten über alle Einsatzbereiche zur Verfügung. Es wurde jedoch eingeräumt das durch Gasverkäufe der IGV-Mitglieder untereinander die Gefahr besteht, dass doppelt gezählt wird und die vom IGV angegebenen Mengen zu hoch sind.

2.6. Ergebnisse

Ulrike Kugler, IER, Universität Stuttgart

Stephanie Schilling, Ökopol

Die Verteilung der N₂O Emissionen aus den verschiedenen Anwendungsbereichen, so wie sie im Nationalen Inventarbericht für 2008 (UBA 2008) bis zum Jahr 2006 dargestellt sind, spiegelt nicht mehr die Realität wider. Dies wird in Abb. 1 verdeutlicht. Die Gesamtmenge von N₂O-Emissionen im Jahr 2007⁴ nimmt einen Wert ein, der nur noch einem Drittel der Menge entspricht, die 2001 angegeben und seither aus Mangel an Daten konstant fortgeschrieben wurde.

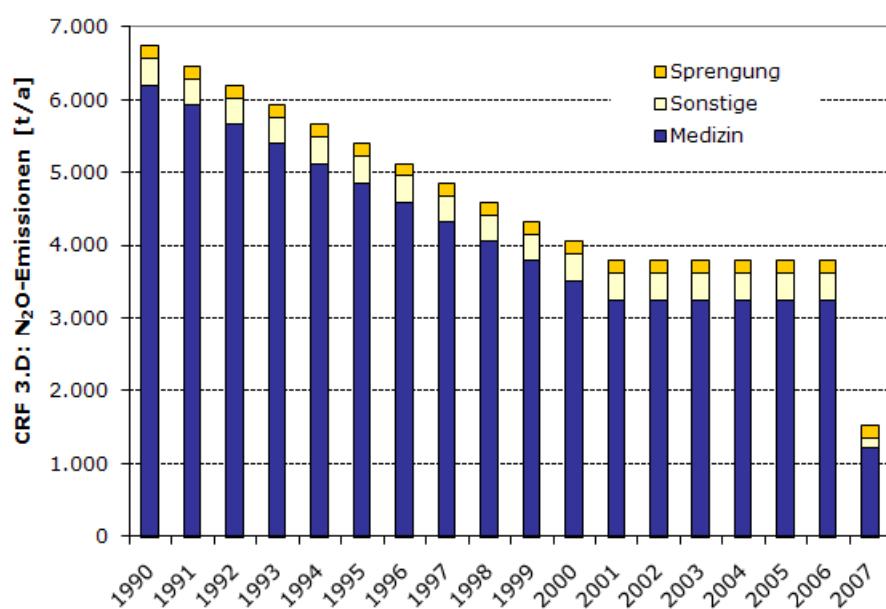


Abbildung 1: Angenommene Entwicklung der N₂O-Emissionen

(UBA 2008, IGV 2009)

In Deutschland selbst wird nach Aussagen des Industriegaseverbands (IGV) kein Lachgas produziert. Das gesamte N₂O wird im Ausland eingekauft und wird aus diesem Grund in der Außenhandelsstatistik geführt. Für N₂O existiert keine eigene Warennummer. Lachgas wird unter Stickstoffoxiden subsummiert (Warennummer

⁴ Persönliche Mitteilung des IGV (2009). N₂O-Emissionen aus sonstigen Anwendungen und aus der Sprengung wurden in gleicher Höhe beibehalten.

28112930). Somit kann die Gesamtmenge an nach Deutschland importiertem Lachgas nicht der Statistik entnommen werden.

Der IGV ermittelt die Gesamtmenge an verkauftem Lachgas in Deutschland. Unter den Firmen, die im IGV Mitglied sind, erfolgt allerdings ein Weiterverkauf von N₂O. Die im IGV erfassten Gesamt Mengen enthalten somit höchstwahrscheinlich Doppelzählungen und führen zu einer Überschätzung der N₂O-Emissionen aus diesem Bereich.

Die als Anästhetikum eingesetzte Menge Lachgas kann über den Berufsverband Deutscher Anästhesisten (BDA) ermittelt werden; diese Angaben können als Qualitätssicherung der über den Industriegaseverband (IGV) ermittelten Gesamt Mengen an N₂O dienen. Der BDA müsste dazu im Abstand von 3-5 Jahren eine Befragung seiner 14.000 Mitglieder durchführen. Zu beachten ist, dass im BDA nur Anästhesisten und keine niedergelassenen Ärzte erfasst sind.

Zur besseren Klärung der N₂O-Emissionen seit 1990 bis etwa 2005 wurde eine Kontaktaufnahme zu dem marktführenden Anlagenhersteller für medizinische Anlagen vorgeschlagen. Zusammen mit der Anzahl der durchgeföhrten Narkosen, die auf ~8 Millionen geschätzt wurde, ließe sich der historische Verbrauch berechnen. Diese Möglichkeit wurde aber letztlich verworfen, da nicht sicher erhoben werden kann, bei welchen Narkosen N₂O zum Einsatz kam.

Weitere Quellen für N₂O-Emissionen aus der Produktverwendung sind Anwendungen in der Lebensmitteltechnik, in der Photovoltaik- und Halbleiterindustrie, im Autotuning, Anwendung von Sprengstoffen sowie das Beizen von Stahl und Nicht-eisenmetallen. Die jeweiligen Emissionsmengen liegen bisher als grobe Schätzung vor, außer im Fall des Autotunings (bisher keine Schätzung, da es sich um eine relativ neue Quelle handelt) und im Fall des Metallbeizens. Es wurde vorgeschlagen zu prüfen, inwieweit Lachgasemissionen aus dem Beizen von Stahl und Nicht-eisenmetallen in anderen Quellgruppen (bspw. der Eisen- und Stahlproduktion, CRF 2.C.1) bereits erfasst sind. Die Verwendung von Lachgas als Treibmittel für Sprühsahnedosen konnte im Rahmen des Workshops nicht näher behandelt werden, da Vortragende zu diesem Thema nicht verfügbar waren.

Die Menge an N₂O-Emissionen, die der Sprengung von ammoniumnitrathaltigen Explosivstoffen entstammt, wurde von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung neu ermittelt und liegen im Jahr 2003 mit 116 t N₂O 34% unter den bisher bilanzierten Mengen für das gleiche Bezugsjahr. Erste Messungen weisen zusätzlich darauf hin, dass die real emittierten Mengen an N₂O sehr gering sein könnten.

Dies muss jedoch noch durch weitere Messungen verifiziert werden. Erste Ergebnisse aus Messkampagnen werden Ende 2009 erwartet.

Als nicht relevante oder nicht mehr relevante Quellen konnten die Produktion von N-Dodecandisäure, die Produktion von Hydroxylamin und Caprolactam, die Harnstoffproduktion, Prozesse in der Petrochemie sowie N₂O-Emissionen aus Tanks von Adipinsäure und Salpetersäure identifiziert werden.

3. CO₂-Emissionen aus nichtenergetischen Umwandlungsverlusten in der chemischen Industrie

3.1. Einleitung

Ulrike Kugler, IER, Universität Stuttgart

Kohlendioxid ist das bedeutendste anthropogene Treibhausgas. Zwar ist seine Klimawirksamkeit mit einem GWP₁₀₀ von 1 im Vergleich zu anderen Treibhausgasen gering. Jedoch aufgrund seiner emittierten Menge steigt seine Bedeutung erheblich. Die meisten CO₂-Emissionen entstammen der Verbrennung fossiler Brennstoffe. Aber auch in der chemischen Industrie entstehen in einigen Prozessen CO₂-Emissionen, die nicht aus der energetischen, sondern aus der stofflichen Verwendung der Ausgangsstoffe entstehen. Auch wenn der überwiegende Teil der CO₂-Emissionen aus der energetischen Nutzung von Rohstoffen entsteht, sind diese nichtenergetischen Prozesse nicht zu vernachlässigen⁵.

Bei der nichtenergetischen, stofflichen Verwendung können durch einen chemischen Zwangsanfall oder andere Prozesse CO₂-Emissionen aus Conversion Losses (Umwandlungsverlusten) entstehen. Diese werden in der Treibhausgas-Emissionsberichterstattung (UBA 2008, UBA 2009) aufgeführt, trotzdem sind genauere Kenntnisse zur Abgrenzung des Bereichs notwendig. Unklar ist besonders, welche Prozesse betroffen sind und ob die bisher angenommenen Emissionsfaktoren den Erfahrungen im Anlagenbereich entsprechen.

Ziel des Workshops war es somit ein Vorgehen zum Eingrenzen des Bereichs und zur Verifikation der zugrundeliegenden Prozesse mit ihren Emissionsfaktoren zu entwickeln.

⁵ In Energiestatistiken wie die der IEA wird davon ausgegangen, dass 7% aller Rohstoffe für nichtenergetische Zwecke genutzt werden (Weiss et al. 2008). Diese umfassen u.a. auch die chemische Industrie.

3.2. Kurzüberblick über den Bereich: Kenntnisstand

Ulrike Kugler, IER, Universität Stuttgart

CO₂-Emissionen aus „Conversion losses“, wie Umwandlungsverluste auf Englisch genannt werden⁶, treten bei der Umwandlung von Chemikalien in Zwischen- oder Endprodukte auf. Damit ist die Nutzung von Rohstoffen („fuels“) als Ausgangsprodukt und ihre schrittweise Umwandlung in Grundchemikalien wie z.B. bei Ethylen, Propylen, Methanol oder Schwarzrüss (Carbon black) kein Umwandlungsverlust (Weiss et al. 2008). Verluste treten durch unerwünschte Neben- oder Abfallprodukte⁷ und durch direkte CO₂-Emissionen⁸ aus den Umwandlungsprozessen selbst auf, z.B. durch Zwangsanfall.

CO₂-Emissionen aus Umwandlungsverlusten im Sektor CRF 2.B.5 wurden 2006 in einem Forschungsvorhaben für das Umweltbundesamt (Weiss et al. 2006) ermittelt, in dem das Massenbilanz- und Materialflussmodell NEAT (Non-energy Use Emissions Accounting Tables) zur Berechnung von CO₂-Äquivalent-Emissionen aus nicht-energetisch genutzten fossilen Energieträgern eingesetzt wurde. Die Modellergebnisse für den Bereich der Umwandlungsverluste wurden bis 2003 in den Nationalen Inventarbericht übernommen (Tabelle 3), ab 2004 erfolgte eine konstante Fortschreibung der Emissionen.

Tabelle 3: CO₂-Emissionen aus Umwandlungsverlusten, Auszug aus der ZSE-Datenbank

Struktur-element	Schad-stoff	Emissanden-gruppe	Name	Einheit	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
2 B 5, Other	CO ₂	Chemische Industrie	Umwandlungs- verluste	t	2.700.000	2.660.000	2.600.000	2.660.000	2.910.000	2.930.000	3.210.000
1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	
3.350.000	3.540.000	3.590.000	3.760.000	3.500.000	3.730.000	3.680.000	3.775.714	3.775.714	3.775.714	3.775.714	3.775.714

(UBA 2008)

⁶ Nach Experteneinschätzung ist der deutsche Begriff „Umwandlungsverlust“ zur Übersetzung des englischen Begriffs „Conversion losses“ adäquat (Patel 2009).

⁷ Neben- oder Abfallprodukte können z.B. sog. Off-Gase sein, die nicht wertvoll genug sind, um weiterverwendet zu werden und abgefackelt werden, wodurch CO₂-Emissionen entstehen.

⁸ Direkte CO₂-Emissionen können durch Überoxidierung von Ausgangsmaterial in der Form von Kohlenwasserstoffen auftreten, z.B. in der Ethylenoxidproduktion (Neelis et al. 2005).

Die Modellierung von CO₂-Äquivalent-Emissionen aus Umwandlungsverlusten erfolgte in NEAT auf Basis von 36 chemischen Produktionsprozessen (siehe Tabelle 10 im Anhang). Die Basis für die Ermittlung der Gesamtemissionen aus diesem Bereich bilden CO₂-Äquivalent-Emissionsfaktoren für die jeweiligen Prozesse, die in der letzten Spalte abgebildet sind.

Die IPCC Guidelines 2006 benennen hingegen nur drei Prozesse, die durch Conversion losses CO₂-Emissionen verursachen: die Produktion von Ethylenoxid, von Acrylnitril und von Ethyldichlorid bzw. von Vinylchloridmonomeren (IPCC 2006a). Die IPCC Guidelines 1996 (IPCC 1996) oder die Good Practice Guidance 2000 (IPCC 2000) machen keine Angaben zu Conversion losses.

CO₂-Emissionen, die durch Überoxidierung als Zwangsanfall bei der Produktion von Ethylenoxid und Vinylchloridmonomeren entstehen, sind auch an anderer Stelle beschrieben. Im Folgenden ist in den Gleichungen (1) und (2) beispielhaft die Entstehung von CO₂-Emissionen bei der Produktion von Ethylenoxid dargestellt. Gleichung (1) stellt die Hauptreaktion dar und (2) die ungewollte vollständige Oxidation des Eduktes (Weissermel, Arpe 1988).

Produktion von Ethylenoxid aus Ethylen:



Vollständige Oxidation von Ethylen



In Tabelle 4 sind die Emissionsfaktoren der IPCC Guidelines 2006 im Vergleich zu den im Modell NEAT verwendeten Emissionsfaktoren aufgeführt.

Tabelle 4: In NEAT verwendete Emissionsfaktoren zur Berechnung von CO₂-Emissionen⁹ aus Umwandlungsverlusten

	Prozessspezifischer Emissionsfaktor in kg CO ₂ /kg Produkt		
	Ethylenoxid	Acrylnitril	Vinylchloridmonomer (VCM)
NEAT	0,45	0,71	0,07
IPCC (2006a)	0,35-0,86	0,79-1,00	0,29

(Weiss et al. 2006)

Neben Emissionsfaktoren sind auch Aktivitätsdaten für die Berechnung von Emissionen wichtig. In ihrem Forschungsvorhaben stellten Weiss et al. (2006) fest¹⁰, dass die Produktionsmengen verschiedener Kategorien der Produktionsstatistik z. B. für Polypropylen oder Polyvinylchlorid von Destatis (1990-2003) überschätzt wurden. Im Zuge des Forschungsvorhabens wurden daher Daten von Consultic (1997-2003) benutzt, die diese auf Grund von Unternehmensdaten für den europäischen Verband der Kunststoffhersteller (Plastics Europe) zusammengestellt hatten.

Entgegengesetzt zu dem Vorgehen von Weiss et al. (2006) erfolgte zur ersten Prüfung der Datenverfügbarkeit im Vorfeld des Workshops eine neue Durchsicht der bei Destatis verfügbaren Produktionsmengen derjenigen Stoffe, die den in Tabelle 4 genannten Prozessen entsprechen. Dazu wurde die Produktionsstatistik des Statistischen Bundesamtes für das Jahr 2007 auf Basis der 9-stelligen Güterproduktionsnummern (GP-Nr.) durchsucht. Das Ergebnis inklusive der Gesamtproduktion und der Anzahl der betroffenen Unternehmen in Deutschland ist in Tabelle 5 dargestellt.

⁹ Hier werden CO₂-Emissionsfaktoren betrachtet und nicht, wie sonst auch im NEAT-Modell verwendet, CO₂-Äquivalent-Emissionsfaktoren (Summe aus NMVOC, CO₂, CO, N₂O und organischen Produkten).

¹⁰ Weiss et al. (2006), S. 47. Die Feststellung erfolgte anhand von Plausibilitätsprüfungen der a) Menge an verfügbaren Basis- und Zwischenprodukten, die für die Produktion von Polymeren laut der NEAT-Massenbilanz zur Verfügung stehen b) der Daten deutscher Produktionskapazitäten und c) Produktionsdaten aus (Consultic 1997-2003).

Tabelle 5: Produktionsmengen in Destatis

Produktnname englisch	DESTATIS Bezeichnung	GP-Nummer	Jahr	Produktion in [t]	Anzahl Un- ternehmen
Acetaldehyde	Ethanal (Acetaldehyd)	GP-241461130	2007	109.305	3
Acetic acid	Essigsäure	GP-241432710	2007	117.257	8
Acetone	Aceton	GP-241462110	2007	517.262	8
Acrylonitrile	Acrylnitril	GP-241443500	2007	.	1
Adipic acid	Adipinsäure, ihre Salze und Ester	GP-241433850	2007	543.665	11
Aniline	Anilin und seine Salze	GP-241441510	2007	.	4
Bisphenol-A	4,4'-Isopropylidendiphenol und seine Salze	GP-241424330	2007	699.118	5
Caprolactam	6-Hexanlactam (epsilon-Caprolactam)	GP-241452700	2007	.	2
Cumene	Cumol	GP-241412700	2007	889.486	3
Cyclohexane	Cyclohexan	GP-241412130	2007	198.960	4
Dimethyl-terephthalate	Dimethylterephthalat	GP-241434430	2007	622.228	3
Ethylbenzene	Ethylbenzol	GP-241412600	2007	857.999	4
Ethylene glycol	Ethylenglykol (Ethandiol)	GP-241423100	2007	314.085	7
Ethylene oxide	Oxiran (Ethylenoxid)	GP-241463730	2007	966.560	6
Formaldehyde	Methanal (Formaldehyd)	GP-241461110	2007	1.504.421	11
Isopropanol	Propan-1-ol u. Propan-2-ol(Propyl-Isopropylalkohol)	GP-241422200	2007	.	9
n-Butanol	Andere Butanole	GP-241422400	2007	59.978	6
Phenol	Phenol u. seine Salze, m. e. Reinheitsgrad v. >90 %	GP-241424150	2007	855.032	7
Phenol	Phenole, m. e. Reinheitsgrad v. weniger als 90 %	GP-241473500	2007	.	2
Phthalic anhydride	Phthalsäureanhydrid	GP-241434330	2007	228.261	5
Polyamide-6	Andere Polyamide, in Primärformen	GP-241654900	2007	153.353	11
Polycarbonate	Polycarbonate, in Primärformen	GP-241640400	2007	.	6
Polyethylene	And.Polyethylen m.e.Dichte v.wen.a.0,94,i.Primärf.	GP-241610390	2007	.	6
Polyethylene	Polyethylen m.e.Dichte v.0,94 od.mehr, in Primärf.	GP-241610500	2007	1.786.268	9
Polyethylene terephthalate	Polyethylenterephthalat, in Primärformen	GP-241640620	2007	.	5
Polypropylene	Polypropylen, in Primärfor-	GP-241651300	2007	1.928.257	18

Produktnamen englisch	DESTATIS Bezeichnung	GP-Nummer	Jahr	Produktion in [t]	Anzahl Unternehm.
men					
Polystyrene	Expandierbares Polystyrol	GP-241620350	2007	475.606	5
Polystyrene	Anderes Polystyrol	GP-241620390	2007	426.272	3
Polyvinylchloride	Polyvinylchlorid, nicht m.anderen Stoffen gemischt	GP-241630100	2007	1.564.029	9
Polyvinylchloride	Nicht weichgemachtes Polyvinylchlorid, m.and.Stoff	GP-241630230	2007	4.758	3
Polyvinylchloride	Weichgemachtes Polyvinylchlorid,m.and.Stoffen gem.	GP-241630250	2007	113.212	15
Propylene oxide	Methyloxiran (Propylenoxid)	GP-241463750	2007	922.749	5
Styrene	Styrol	GP-241412500	2007	1.052.100	5
Terephthalic acid	Terephthalsäure und ihre Salze	GP-241434350	2007	.	1
Toluene diisocyanate	Toluol, mit einem Reinheitsgrad von 95 % oder mehr	GP-241412250	2007	760.451	9
Toluene diisocyanate	Toluole u.Xylole, m.e.Reinheitsgrad v.wenig.a.95 %	GP-241473300	2007	.	1
Urea	Harn-, Thioharnstoffharze, in Primärformen	GP-241655500	2007	1.013.900	7
Vinylchloride	Vinylchlorid (Chlorethylen)	GP-241413710	2007	1.887.577	4

(Destatis 2007)

Die folgenden Prozesse, die im NEAT-Modell zu CO₂-Emissionen aus Umwandlungsverlusten der chemischen Industrie hinterlegt sind, sind in DESTATIS nicht vorhanden:

- Adiponitril
- Dioctylphthalat
- Methylen di-para-phenylen-isocyanat (MDI)
- Polyetherpolyols

Die verbleibende Liste bildete die Diskussionsgrundlage für den Workshop.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich der Bereich durch eine Vielzahl an möglicherweise betroffenen Prozessen und bisher noch unscharfe Rahmenbedingungen auszeichnet.

Besonders unklar ist:

- Wie der Bereich „Umwandlungsverluste“ zu definieren und abzugrenzen ist,

- Welche Treibhausgasemissionen als CO₂-Äquivalente darin subsummiert sind und
- Ob alle betroffenen Prozesse tatsächlich Umwandlungsverluste beinhalten.

3.3. Ergebnisse

Ulrike Kugler, IER, Universität Stuttgart

Stephanie Schilling, Ökopol

Die Eingrenzung und genaue Definition der betroffenen Prozesse für CO₂-Emissionen aus dem Bereich nichtenergetische Umwandlungsverluste aus der chemischen Industrie konnte auf dem Workshop nicht abschließend erfolgen.

Eine detaillierte Diskussion der in Tabelle 10 im Anhang genannten 36 Prozesse war im Rahmen des Fachgesprächs nicht möglich. Es wurde allerdings darauf hingewiesen, dass es keine Produktion von Caprolactam auf der Basis von Cyclohexan gibt, weswegen dieser Prozess (Nr. 3a in Tabelle 10 im Anhang) entfallen muss.

Weiterhin wurde bei der Durchsicht der aus Destatis verfügbaren Produktionsmengen (Tabelle 5) festgestellt, dass teilweise Aggregierungen vorliegen, die eine genaue Erfassung der CO₂-Mengen erschweren. Unter die Gruppe Polystyrol fällt bspw. auch Styrodol, welches mit Hilfe von CO₂ aufgeschäumt wird. Das Produkt wird dann zur Ausgasung des CO₂ liegengelassen, die Emissionsmenge beträgt 5-10 % des eingesetzten CO₂.

Erfahrungen aus dem Anlagenbetrieb der Firma Sasol zeigen, dass der in NEAT verwendete Emissionsfaktor in Höhe von 0,45 kg CO₂/kg Ethylenoxid realistisch ist. Die am Standort Marl anfallenden CO₂-Emissionen werden einer Nutzung zugeführt, in dem sie zu 2/3 an die Lebensmittelindustrie weiterverkauft werden. Diese verwendet das relativ reine Kohlendioxid zur Kohlensäureherstellung. Der Emissionsfaktor von 0,45 kg CO₂/kg Ethylenoxid ist in diesem Fall dann einer Mindesterzung von 67 % unterworfen.

Zur Schaffung einer Diskussionsgrundlage wurden deshalb mit Hilfe der in Tabelle 10 im Anhang aufgelisteten Emissionsfaktoren und der in Tabelle 5 aufgeführten Produktionsmengen des Statistischen Bundesamtes eine Rangfolge der zu betrachtenden Prozesse gebildet (Tabelle 11 im Anhang).

Dieses Vorgehen ist ein erster Schritt, um den Bereich zu fassen. Es stellt keine finale Festlegung der Priorisierung der Produkte dar, sondern dient als Grundlage um die wichtigsten Produkte mit ihren Emissionen zu identifizieren. Nach dieser Arbeitsgrundlage ist Phenol prioritätär zu betrachten, danach Propylenoxid und Ethylenoxid. Für die Phenolherstellung ist das Cumol-Verfahren das mit Abstand wichtigste Herstellungsverfahren in Deutschland. Im NEAT-Modell entfällt der CO₂-Äquivalent-Emissionsfaktor jedoch (vgl. Tabelle 10 im Anhang), hier wird nur auf Basis Toluol bilanziert, welches in Deutschland eine untergeordnete Rolle spielt. Somit ist auch nur eine Teilmenge der rund 0,9 Mio. t Phenol im Jahr 2007 mit diesem Emissionsfaktor zu multiplizieren. Die prioritäre Betrachtung von Phenol ist somit möglicherweise nicht in der Form gegeben.

Als übergreifendes Ergebnis des Workshops konnte festgehalten werden, dass seitens der chemischen Industrie Interesse an einer Mitarbeit zur Eingrenzung des Bereichs und somit zur genaueren Erfassung von CO₂-Emissionen aus der chemischen Industrie besteht. Die Bedenken seitens der chemischen Industrie, dadurch einen Interessenskonflikt im Zuge des Emissionshandels hervorzurufen, konnten ausgeräumt werden. Die Datenhaltung der Nationalen Emissionsberichterstattung und der Deutschen Emissionshandelsstelle erfolgt strikt getrennt, einen Informationsaustausch gibt es nicht.

4. Fluorierte Treibhausgase in der Photovoltaik-Produktion

4.1. Einleitung

Stephanie Schilling, Ökopol

Klimawirksame Fluorverbindungen werden in Deutschland u. a. in der Photovoltaikindustrie verwendet. Aufgrund der stark angestiegenen Produktion von Solarzellen in den letzten Jahren sind die Emissionen aus F-Gasverbindungen ebenfalls stark angestiegen, wie bereits aus der Treibhausgasemissionsberichterstattung 2009 von Deutschland für Schwefelhexafluorid (SF_6) ersichtbar ist. SF_6 ist mit einer Klimawirksamkeit (Global Warming Potential- GWP₁₀₀) von 23.900 CO₂-Äquivalenten (IPCC 1995)¹¹ das klimawirksamste bekannte Treibhausgas und hat damit nachhaltigen Einfluss auf das Weltklima.

Wegen der Ähnlichkeit einiger Fertigungsprozesse mit der Halbleiterproduktion kommen auch noch bestimmte teil- und perfluorierte Kohlenwasserstoffe als Emissionen aus der Photovoltaikindustrie in Betracht, die bisher allerdings nicht im NIR (National Inventory Report) berichtet wurden. Weiterhin ist bekannt, dass Stickstofftrifluorid (NF₃) in der PV-Industrie Verwendung findet. NF₃ gehört zwar nicht zu den sechs Treibhausgasen, deren Emissionsreduktion durch das Kyoto-Protokoll beschlossen wurde, da aber sein GWP₁₀₀ 17.200 CO₂-Äquivalente beträgt (IPCC 2007), kann auch dieses Gas erheblich die Treibhausgasbilanz von PV-Modulen (negativ) verändern. Deutschland berichtet NF₃ unter den „Additional Greenhouse Gases“ und aufgrund des hohen GWP und der zunehmenden Verwendung von NF₃, wird es voraussichtlich in der kommenden Verpflichtungsperiode ab 2013 mit zu den berichtspflichtigen Gasen zählen.

Aufgrund der Wachstumsprognosen für diese Branche ist es von entscheidender Bedeutung Details zu der Art und Menge der eingesetzten bzw. freigesetzten F-Gase und deren Klimawirksamkeit zu erhalten, sowie sich mit den Möglichkeiten zu beschäftigen diese Emissionen zu vermindern oder Alternativen zu suchen. Nur

¹¹ Mit dem GWP aus (IPCC 2007).

so lässt sich langfristig garantieren, dass sich Umweltziele wie die Abkehr von fossilen Brennstoffen durch vermehrten Umstieg auf regenerative Energiequellen, wie sie die Photovoltaik ermöglicht, und die gleichzeitige Reduktion von klimawirksamen Emissionen bestimmter Branchen nicht entgegenstehen.

Aus diesem Grund beschäftigte sich der Workshop mit der Struktur und den Perspektiven der Photovoltaikindustrie sowie deren Produktionsmengen ab 1990 und identifizierte die einzelnen Technologien in denen die verschiedenen F-Gase Verwendung finden. Um realistische Aktivitätsraten und Emissionsfaktoren und damit auch realistische Emissionswerte für die verschiedenen F-Gase ableiten zu können, benötigt das Nationale System Emissionen ebenfalls Informationen über die Menge und Art der eingesetzten Minderungstechniken. Damit die Relevanz von F-Gas-Emissionen für die Zukunft eingeschätzt werden kann, wurde auch der Stand der Forschung bezüglich alternativer Produktionsmethoden dargestellt. Im Detail gliedert sich Kapitel 4 folgendermaßen:

Der Vortrag in Kapitel 4.2 stellt eine Ökobilanzstudie zu amorphen und mikromorphen PV-Modulen vor, die unter anderem auch den Einsatz von SF₆ und NF₃ im Herstellungsprozess bei der Reaktorreinigung betrachtet. Der Vortrag in Kapitel 4.3 gibt einen allgemeinen Überblick zu Technologien, Marktanteilen, Trends und Ersatztechnologien in der Solarzellenfertigung.

Aus der Arbeitsgruppe „Stand der Technik und Entwicklungen in der Branche“ gibt der Vortrag in Kapitel 4.5.1 einen Überblick über den Betrieb einer neuen Anlage von mikromorphen Dünnschicht-PV-Modulen. Der Beitrag in Kapitel 4.5.2 erläutert zuerst einen Überblick die weltwirtschaftliche Entwicklung in der PV-Industrie und beschreibt konkrete Erfahrungen aus dem Anlagenbetrieb zweier Firmen.

In der Arbeitsgruppe zu den Minderungstechniken und Ersatzgasen macht ein Vortrag in Kapitel 4.6.1 über die Substitution von klimawirksamen Prozessgasen den Anfang. In Kapitel 4.6.2 werden die Möglichkeiten diskutiert die Emissionen von klimarelevanten F-Gasen durch Minderungstechniken zu verringern.

Die Diskussionen die sich während oder nach den Vorträgen ergeben haben folgen den Beiträgen aus dem Plenum und den Arbeitsgruppen. Kapitel 4.7 fasst die Erkenntnisse der Vorträge und der Diskussion zusammen.

4.2. Fluoride gas emissions from amorphous and micromorphous silicon solar cell production: emission estimates and LCA results

Rob van der Meulen, Erik Alsema

Copernicus Institute / Utrecht University, the Netherlands

Email: robvdmeulen@aol.com, E.A.Alsema@uu.nl

Introduction

PV technology receives much support and public interest because it holds the promise of being a renewable and sustainable energy resource with low carbon emissions. An appealing idea strongly rooted in the mindset of solar advocates. Whether they are scientists, policy makers or enthusiastic home-owners installing solar PV modules at their rooftops: they are looking to utilize the enormous potential of sunlight that can be leveraged by solar PV. The following consideration is, however, important in their enthusiasm: solar PV provides a 'green' alternative to our current (fossil-based) energy supply system.

Life-Cycle Assessment (LCA) is a tool that aims to investigate this 'greenness', or more specific, the environmental profile of products /technologies such as solar PV modules. Environmental profile is defined in terms of induced emissions that have environmental impacts (e.g. life-cycle emissions of green house gases, nitrogen oxides, sulphur and numerous other detrimental compounds). Therefore, comparisons can be made based on environmental performance providing valuable input to, for instance, policy-related decisions. However, also areas of improvement of production processes can be identified; of which this case shows some recommendations to thin film silicon PV production processes regarding the usage of high global warming potent Fluorinated gases (F-gases).

F-gases in PV production may either be used for dry etching of Crystalline Silicon wafers, or clean processing in Thin Film Silicon module production. This paper deals with the latter practices. It is interesting to note that the first warning regarding F-gas usage in thin film silicon PV processing dates back to 1997. Alsema and Nieuwlaar (1997) observed F-gas usage in PV manufacturing, analogous to usage in the semiconductor industry: '*an SF₆ emission of 0.5 g/W_p, which was reported for one specific a-Si module production plant could result in an increase of the CO₂ pay-back time of the module with no less than 17 years!*' (Alsema et al. 1997). Until

today, no study followed-up on this warning because it was difficult to explore. However, F-gas usage is included here as part of a more generic LCA investigation about novel applications of nano-structured materials in thin film silicon modules.

Objective and methodology

The overall PV efficiency is a key parameter of a PV solar module, also for evaluating environmental performance. Of course further factors influence the environmental performance of a PV product amongst which raw material consumption, as well as manufacturing material and energy demands. Two aspects of the micromorph concept concerning the environmental performance are identified here: First, to what extent does the extra (and thicker) silicon layer (s) lead to higher upstream material requirements and upstream energy use? And second, to what extent does depositing an additional silicon layer increase emissions of green house gases, as extra plasma clean reactor cycles are associated to this additional process step. Plasma clean processing in micromorph module fabrication may imply additional emissions of F-gases, and because these F-gases have a very high global warming potential (GWP) of 8000 to 22000 times that of CO₂ this emission may lead to higher environmental burdens.

Our research question was whether the higher efficiencies that can be achieved by micromorph module technology (8.5% stabilized efficiency), as compared to best amorphous module technology (6.7% stabilized efficiency), will offset the two negative effects introduced above? In other words, what is the environmental usefulness of pursuing this route? Also, because we observed that no LCA studies had yet analyzed the emission of fluorinated compounds, we decided to include the impact of F-gas usage in both amorphous and micromorph module manufacturing.

Taken as case-study here is industry dominating glass/glass encapsulated thin-film silicon based modules, produced by means of cluster-batch plasma enhanced CVD manufacturing approaches. Necessary process data to execute a comparative life-cycle analysis were acquired through scientific papers, press releases, a number of experts in the field and contacts with R&D and industry (e.g. IMT-Lausanne, Oerlikon Solar, Linde-Nippon Sanso). Some own estimates were made when process data were unavailable, based on bottom-up calculations.

Two F-gas reactor cleaning scenarios are considered: 1) SF₆ clean processing with a SF₆-gas recycling tool installed; and 2) NF₃ clean processing with a thermal destruction abatement device in place. Earlier, Oerlikon Solar supplied turn-key manufacturing equipment that made use of SF₆ clean processing with the Linde

gas RECOVER tool. This cleaning agent has recently been replaced by the more expensive NF₃-gas with burn-box abatement in place. This is a clean processing system that is also provided by its main competitor Applied Materials. It is assumed that both systems have back-up abatement in place, which is common now for both Oerlikon and Applied Materials supplied equipment.

Note that we assume the PV system to include rooftop-mounted modules installed in Southern Europe: with Schettler Eco05 + EcoG Balance-of-System components, a solar irradiation of 1700 kWh/m²/yr and a module lifetime of 30 years. A second note is that NF₃ global warming potential estimates have recently been updated by the IPCC from 8600 to higher value of 17,200 CO₂-equivalent values, when compared over a 100 year period (Forster et al 2007). This change in GWP factor highly impacts previously predicted GHG-emissions from NF₃ -based manufacturing practices.

Input parameters life-cycle analysis model

Below we describe the key input parameters that have an impact on the lifecycle outcome (presented in Tabelle 6). Manufacturing equipment as supplied by the company Oerlikon Solar is taken here. In this section important production parameters such as material utilization rates, energy usage of equipment, and F-gas consumption/ release are considered.

Tabelle 6: Key input parameters life-cycle model

Process/ Material	Value a-Si	μ c-Si	Uncertainty range	Source
Float Glass	22.4 kg/ m ² module	22.4 kg/ m ² module	N.A.	Based on 2 x 3.2mm thick float glass
Material utilization rates (silane)	10% (dep. regime)	15% (dep. regime)	Not modeled	Oerlikon Solar communications
Energy usage equipment (Oerlikon)	25.8 kWh/m ² module	44.3 kWh/m ² module	N.A.	Oerlikon Solar communications
Control abatement processes (input cleaning agent)	17.8 g SF ₆ /m ² module	Extrapolated from a-Si value	N.A.	Oerlikon Solar communications
	10 g NF ₃ /m ² module	114 g NF ₃ /m ² module	N.A.	Oerlikon Solar communications
Emission factors F-gas production	1.0 wt% SF ₆ per kg produced high-purified SF ₆		0.5 - 2.0 wt%	deWild (2008) IPCC (2006)
	1.0 wt% NF ₃ per kg produced NF ₃		0.5 - 1.5 wt%	deWild (2008)
Capital Equipment Cost (for equipment energy)	1.3 €/ Wp	1.7 €/ Wp	+/- 10%	Oerlikon Solar communications

(Steimen 2009, IPPC 2006)

Parameters such as material utilization rates, energy usage (turn-key) production line, cleaning agent consumption and capital cost, are last minute communications of Oerlikon Solar. Silane material utilization rates are reported now at 10% during a-Si layer deposition and 15% for μ c-Si deposition. No uncertainty ranges were reported by Oerlikon Solar for these values. Note that silane utilization rates also impact hydrogen upstream material requirements. Furthermore, Oerlikon does not list consumption of SF₆ cleaning agent during μ c-Si deposition cycles. This, however, can be easily extrapolated from the a-Si value through the differences in deposited layer thicknesses. Capital equipment costs indicate the energy usage connected to manufacturing the production equipment. We applied the same estimation method as used by Alsema (1998) where the cumulative energy intensity of equipment is estimated by means of input-output analysis, a method which is based on economic-statistical data for the relevant economic sector. The cumulative energy intensity is then the total amount of energy needed to manufacture a product, divided by its economic value. Alsema lists 12 MJ per invested Euro (Alsema 1998), which - after inflation correction – corresponds to a current 10.4 MJ

/Euro. Combining these numbers gives then an energy estimate for fabricating the turn-key production equipment.

Emission factors from F-gas production have been estimated by De Wild (2008). The lower bound uncertainty of -50% considered here is based on regular SF₆ gas production, and still excludes releases during the additional purification stages needed to obtain high-purity SF₆.

The upper bound uncertainty range is more difficult to determine. For NF₃ a similar +50 percent range is assumed. For SF₆, however, a higher upper bound uncertainty value of 2.0 weight percent (wt%) is taken to demonstrate the impact of higher release of SF₆ during its production. In fact earlier IPCC Inventory reports (2006) indicated that emission factors could be between 0.5 – 8 wt% for high-purified SF₆ (IPCC 2006). IPCC listed the high 8 wt% value because of handling losses that occur during disposal of residual gas in returned cylinders when no abatement measures are employed.

Prospective life-cycle modeling as conducted here involves some additional data uncertainties in comparison to traditional life-cycle analysis. The highest uncertainties are most likely seen in potential (future) operational process optimization measures, and further modifications of current novel manufacturing practices. In this study, it is attempted to capture these uncertainties by taking a more fundamental approach of research that entails an investigation of underlying process factors affecting key life-cycle parameters. These parameters are subsequently categorized in three own estimates (e.g. conservative, average and optimistic) next to Oerlikon communicated estimates shown in Tabelle 7. This practice indicates known uncertainties of each affected manufacturing process in detail, also enabling identification of critical areas of concern for future development.

Tabelle 7: Input parameter ranges: three estimates + Oerlikon communications

Parameter	Conservative (own est.)	Average (own est.)	Optimistic (own est.)	Oerlikon (current)
Process yield factor production line	70%	80%	93%	93%
Thickness bottom μ -Si layer	2000 nm	1500 nm	1350 nm	1300 nm
Feedstock ratio hydrogen/ silane during μ -Si deposition	54: 1.0 (based on deposition regime)	39.5: 1.0 (based on dep. regime)	25:1.0 (based on dep. regime)	14.0: 1.0 (yearly gas consumption)
SF ₆ -gas release module processing (recycling tool)	10% SF ₆ release	5% SF ₆ release	1% SF ₆ release	0% SF ₆ release
NF ₃ in-situ gas utilization rates	60%	70%	80%	70%
NF ₃ -gas release module processing (burn-box)	3% NF ₃ release	2% NF ₃ release	1% NF ₃ release	0% NF ₃ release

(Steimen 2009)

Major differences between SF₆- and NF₃ clean agent characteristics are found in reactor clean utilization rates. SF₆ in-situ cleaning achieves 21% utilization rates, whereas NF₃ in-situ reaches 60-80% rates and further high 95-100% rates for remote plasma methods (Scott 2000). Oerlikon Solar used SF₆ in-situ methods after both a-Si and μ -Si deposition. In case of NF₃, the efficient remote cleaning method is used after μ -Si deposition. A-Si deposition, however, is followed by NF₃ in-situ cleaning. Also, SF₆ shows higher 22,800 times CO₂ –equivalent global warming potentials. Furthermore, higher bond-strengths in SF₆ compounds lead to a more difficult thermal abatement than NF₃, and therefore may result in somewhat lower destruction/removal efficiencies (DREs).

Further uncertainties are seen in F-gas release. This is because no actual measurements during module processing exist. The International SEMATECH (2005) report *State-of-the-Technology* does show some measurements but this may, however, not be representative for thin film Si Solar PV equipment in operation. In this report, abatement equipment suppliers list higher thermal abatement efficiencies than semiconductor manufacturers (e.g. typical 99.9 NF₃ DRE% numbers versus 90-95 NF₃ DRE%, respectively) (Beu 2005). This may likely be attributed to

a lack of industry-standard protocol for measuring DREs. Therefore, manufacturers may use different methods in measuring F-gas abatement efficiencies.

Linde-gas and Oerlikon Solar report high 99.9% to 100% abatement/ recycling efficiencies for their installed abatement tools in Oerlikon Solar supplied turn-key manufacturing equipment (Lai, Shuttleworth 2008). This equipment, both the SF₆ recycling and the NF₃ thermal abatement units, however, are employed as Point-of-Use (POU) units which are installed after the vacuum pump and thus will receive an inlet gas stream which is heavily diluted with nitrogen gas. This will significantly reduce the effectiveness of the thermal abatement units as the higher nitrogen content of the inlet gas stream will lower the combustion temperature (Burton 2007). These thermal units may be used either as primary NF₃ abatement or as back-up unit for the SF₆ recycling equipment.

Results

Modeling these parameters into a reference LCA provides full material and energy inventories of amorphous- and micromorph module manufacturing practices as applied by Oerlikon Solar. Based upon this input, we can obtain the life-cycle results in terms of GHG-emissions shown in Abbildung 2. Life-cycle GHG-emissions are expressed in CO₂ –equivalents, hence to include global warming potencies of each released gas. In this case, it is assumed that modules are employed in grid-connected roof-top applications, with PV system performance ratios of 0.75, and a system lifetime of 30 years.

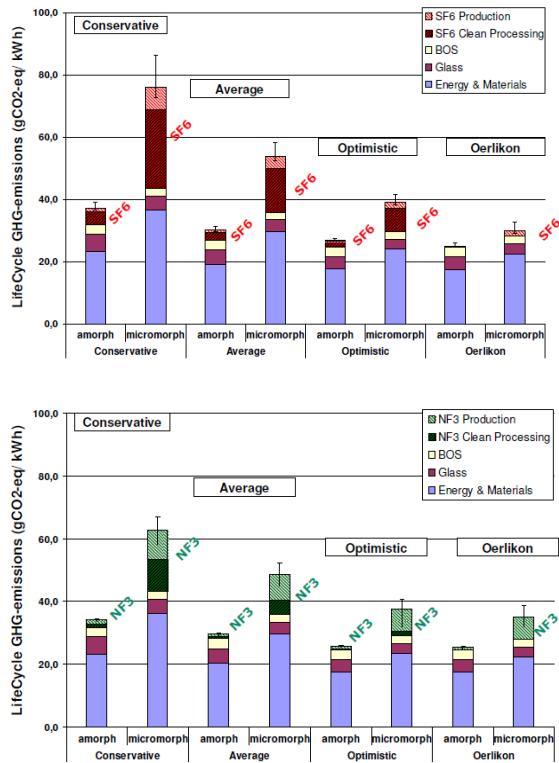


Abbildung 2: Life-cycle GHG-emissions: scenario 1) SF₆ clean-processing using F-gas recycling tool; scenario 2) NF₃ clean processing with thermal abatement in place.

Our results strongly indicate that micromorph modules are likely to have substantial higher GHG-emissions per kWh solar electricity than amorphous modules. The major contributors to this outcome are found in Energy & Materials, and increased F-gas usage. We can also observe that NF₃ clean processing scenario shows somewhat lower GHG-emissions than SF₆, in conservative and average estimates. The opposite is true for the Oerlikon case. In this case, SF₆ clean processing results in lower emissions than for the NF₃ scenario due to the installed recycling tool, which reduces upstream GHG-emissions significantly. This also explains lower F-gas induced GHG-emissions contributed by SF₆ production, compared to F-gas production in the NF₃ scenario. As a reference to the GHG emission values seen in Abbildung 2 we may note that for biomass- and wind technologies life-cycle GHG-emissions of respectively 45 and 11 g CO₂-equivalent per kWh electricity are reported (Alsema, Fthenakis 2006).

Our final question is what micromorph efficiencies will be necessary in order to offset the observed additional life-cycle impacts? Tabelle 8 shows break-even efficiencies for micromorph technology – in comparison to the investigated amorphous modules (6.7% efficiency) – with respect to both the Energy Pay-Back Time and

the GHG-emissions. It can be seen from this table that high 12-16% module efficiencies are required to achieve a break-even with respect to GHG-emissions. Somewhat lower 10-12% module efficiencies will bring Energy-Pay-Back Times of micromorph modules to a level equal to amorphous modules.

Tabelle 8: Break-even efficiencies of micromorph technology in comparison to amorphous module technology, with respect to either Energy Pay Back Time or Greenhouse Gas Emission

	Conservative	Average	Optimistic	Oerlikon current
Energy Pay-Back Time	11.5%	10.5%	9.8%	9.5%
GHG-emissions	15.5%	14.0%	12.5%	11.5%

Conclusions

The use of F-gases for reactor cleaning in the production of amorphous silicon PV modules can result in significantly higher GHG-emissions. Using LCA methods we estimate the increase at 8-15% in the case SF₆ is used, and 4-6.5% if NF₃ is used as cleaning agent.

By neglecting this issue previous LCA studies have underestimated GHG-emissions from amorphous silicon PV production. Furthermore, we conclude that use of NF₃ clean processing gives no substantial improvement in GHG-emissions, in comparison to SF₆ use. It is important to realize that parts of these emissions occur upstream – that is in the production of the cleaning gas. Therefore application of equipment to recycle F-gases is an effective measure as it will also help to reduce the upstream emissions. For the case of Oerlikon technology, we conclude that NF₃ usage *without* recycling will result in higher GHG emissions than SF₆ use *with* recycling, due to the increased upstream emissions of F-gas.

Furthermore we conclude that a switch to the new micromorph technology for thin film silicon modules will result in: a) 3-5 times higher (upstream) material requirements; b) 50-90% higher energy requirements; and c) 75-130% higher overall GHG-emissions. The break-even efficiencies needed for micromorph to offset these higher GHG-emissions are in the range of 12-16%.

Finally, we found that considerable uncertainties still exist in: 1) emission from F-gas production; and 2) remaining F-gas release after abatement.

Recommendations

Critical areas of concern are identified in clean processing practices and module processing throughputs.

First, it is clear that present clean processing practices lead to undesirable and unnecessary high GHG-emissions. Module manufacturers should therefore replace fluor-gases by existing alternatives which give rise to less Green House Gas emissions (e.g. on-site fluor -gas generation, alkaline cleaning, or manual/ mechanical cleaning).

In addition, PV manufacturers should adopt strict F-gas emission standards that include monitoring and reporting according to IPCC guidelines. Enforcing F-gas emissions standards at both module manufacturers and gas-suppliers is needed here.

Also, if usages of F-gases in micromorph clean processing is not abandoned then manufacturers should improve micromorph efficiencies towards 12-16% levels in order to compensate the increased GHG emission per module. In doing this, they should keep other parameters affecting life-cycle impacts (e.g. process yield factor, feedstock demands, capital equipments costs etc.) at the satisfactory levels which were indicated in the optimistic and Oerlikon case studies.

Acknowledgements

The authors would like to thank and acknowledge the following for their contributions:

Prof. Vasilis Fthenakis (Columbia University)

Dr. Ulrich Kroll (Oerlikon SolarLab)

Mrs. Irene Steimen (Oerlikon SolarLab)

Prof. Dr. Christoph Ballif (Institute of MicroTechnique, Switzerland)

Dr. Peter Lai (Linde gas – New Jersey)

Prof. Dr. Ruud Schropp (Utrecht University Solar Energy Lab)

Dr. Nikhil Krishnan (Columbia University – Applied Materials/ Berkeley University)

4.3. Fluorierte Treibhausgase in der Solarzellenfertigung

Martin Schottler, M+W Zander FE GmbH

"Solarzellenfertigung" (PV Produktion; PV = Photovoltaik) ist ein Sammelbegriff für verschiedene Technologien der Fertigung einer Solarzelle. In der Hauptsache werden Siliziumtechnologien und Dünnschichttechnologien unterschieden. In der Siliziumtechnologie ist die Grundlage für den Aufbau der Solarzelle eine sehr dünne Scheibe ("Wafer") aus mono- oder polykristallinem Silizium ("x-Si"), während in den Dünnschichttechnologien meist Glas verwendet wird. Die Haupttechnologien dieser letzten Familie sind Cadmiumtellurid ("CdTe"), Kupfer-Indium-Sulfid (Selenid)/Kupfer-Indium-Gallium-Sulfid (Selenid) ("CIGS") und Silizium-Dünnschicht (amorph, mikromorph) ("a-Si, μ -Si"). (Letztere ist eine Dünnschichttechnologie, auch wenn Si als Schicht abgeschieden wird.) Auch innerhalb der genannten Familien und Subtypen gibt es keine einheitlichen Produktionstechnologien, dieselbe Schicht kann durch verschiedene physikalisch-chemische Techniken erzeugt und auf das Substrat abgeschieden werden. Die genannten Technologien decken mehr als 95% des Marktvolumens ab, wobei die Siliziumtechnologien dominant sind (> 80%), und nur langsam Marktanteile an die effizienteren und teilweise auch ökologisch vorteilhaften Dünnschichtverfahren verlieren.

Im Bezug auf fluorierte treibhauswirksame Gase gibt es jedoch ein einfaches und klar strukturiertes Bild. In praktisch allen Anwendungen werden fluorierte Treibhausgase nicht für den Prozess, sondern für die Reinigung der Vakuum-Prozesskammer genutzt. Das sogenannte "Kammerreinigungsgas", die fluorierte Verbindung, wird dabei im Plasma der Prozeßkammer oder in einem Hilfsplasma zersetzt, und liefert neben anderen Verbindungen Fluoratome (F), die unter Vakuumbedingungen eine Lebensdauer bis zu 40 ms haben. Dies genügt zu einem signifikanten Konzentrationsaufbau in der Gasphase. Dabei wird Si oder SiO_2 , abgeschieden in der Prozesskammer als unerwünschtes Nebenprodukt des Produktionsprozesses, mit F-Atomen in die gasförmige Verbindung SiF_4 überführt, die abgepumpt werden kann.



Nachgeschaltete Abgasreinigungsanlagen sorgen dafür, dass die entstehenden toxischen Gase aus dem Pumpenabgas entfernt werden. So wird die Prozesskammer durch einen trockenen Vakumschritt gereinigt, der ein Öffnen des Prozessgeräts mit den entsprechenden Stillstandszeiten und Problemen der Qualitätskontrolle vermeidet, und eine sofortige Wiederaufnahme der Produktion ermöglicht. Technik- und Entwicklungsgeschichtlich sind diese Anwendungen aus den Massenproduktionen von Halbleiterbausteinen und Flachbildschirmen in die Solarindustrie übertragen worden, da die Prozessgerätetypen, manche nur anfänglich, ähnlich den bereits in den genannten Industrien verwendeten waren, und auch von denselben Herstellern geliefert wurden.

In der Siliziumtechnologie waren anfänglich die Gase CF_4 , C_2F_6 oder NF_3 als Fluorquelle in Benutzung. Ihre Verwendung in Neuanlagen ist jedoch auf Null zurückgegangen. Die Reinigung wird zurzeit händisch bei geöffneter Prozessanlage durchgeführt. Die Gründe für den Ersatz liegen im Wesentlichen an einem Herstellerwechsel der Produktionsmaschinen.

Alle Dünnschichttechnologien sind frei von Treibhausgasen, mit Ausnahme der Silizium-Dünnschicht. Entsprechende Fabriken haben signifikante Verbräuche von SF_6 (ältere Variante) oder NF_3 . 2008 war ein typischer Wert 200 t/a NF_3 für 250 MW PV Produktion mit $\mu\text{-Si}$ Dünnschicht. Ältere Produktionen sind mit Abluftreinigungsanlagen ausgerüstet, die 80 bis 95% des SF_6 oder NF_3 entfernen, wobei letzteres einfacher zu zersetzen ist. Neuere Linien sind mit höherwertigen Abluftreinigungsanlagen ausgestattet, die z.T. sogar redundante Brennkammern enthalten, so dass auch bei Ausfall eines Brenners derselbe Reinigungsgrad garantiert werden kann, der für NF_3 bei 99% oder besser liegt. Die direkten Emissionen am Ort der Verwendung der fluorierten Treibhausgase sind damit gering. In der Branche ist trotzdem eine Bewegung zum Ersatz dieser Gase zu erkennen, da die ökologische Performance der so hergestellten Solarzellen leidet, selbst wenn 100% Reinigung der Abluft von fluorierten Gasen gewährleistet werden kann. Dies liegt daran, dass die "Lieferkette" des entsprechenden Gases "leck" ist in dem Sinne, dass bei Herstellung, Reinigung, Abfüllung, Verteilung und Transport ein kleiner, aber nicht zu vernachlässigender Bruchteil des Treibhausgases in die Atmosphäre gelangt, entweder über Emissionen, die dauerhaft sind und aus wirtschaftlichen Gründen nicht gedichtet werden, oder über seltene, aber wiederholte Vorfälle von Fehlbedienung und Geräteversagen.

Der zurzeit diskutierte Ersatzstoff ist elementares Fluor, F_2 , erzeugt am Standort der PV Produktion (" F_2 -on-site"). Fluor in Flaschen zu transportieren ist für einen

großen Bedarf nicht möglich, da der Füllgrad der Gebinde aus Gründen der Korrosionskontrolle auf 18 bar begrenzt ist.

Der Hauptgrund, warum in der Vergangenheit nicht Fluor (F_2), das kein Treibhauspotential besitzt, sondern andere Fluorverbindungen, die signifikante Treibhauspotentiale haben, als Quelle der F-Atome in diesen Reinigungstechniken eingesetzt wurden, ist das höhere Sicherheitsrisiko beim Umgang mit elementarem Fluor (F_2). Trotzdem ist die Fluortechologie im Prinzip verfügbar, und wird z.B. beim Blasen von Kunststoffautomobiltanks verwendet. Seit fast einer Dekade ist auch Chlortrifluorid (ClF_3) als Quelle der F-Atome in der Halbleiterindustrie ebenfalls im Gebrauch, jedoch überwiegend in Asien. Auch dieses Gas hat jedoch ein ähnliches Korrosions- und Störfallpotential wie Fluor F_2 selbst.

Durch die on-site Erzeugung von F_2 ist das Störfallpotential begrenzt auf akzeptable Werte, da keine großen Lagermengen existieren, sondern nur Pufferbehälter. In der asiatischen Flachbildschirmindustrie dringt die Technik bereits in den Markt vor, und erste PV Hersteller diskutieren oder erproben die Umstellung weg von NF_3 .

Die direkten Emissionen von fluorierten Treibhausgasen in der PV Industrie in Deutschland sind damit jetzt schon klein und werden weiter abnehmen. Für die Zukunft muss die Problematik jedoch im Auge behalten werden, da neue Technologien in kurzer Zeit umgesetzt werden können, die in wenigen Jahren zu Veränderungen des Verhaltens der gesamten Branche führen können.

4.4. Diskussion im Plenum

Stephanie Schilling, Ökopol

Ulrike Kugler, IER, Universität Stuttgart

Laut anwesenden Industrievertretern besitzen alle PV-Herstellungsanlagen standardmäßig eine Abgasbehandlung. Die beiden Szenarien des ersten Vortrages zur Kammerreinigung tragen dem auch Rechnung. Es wurde diskutiert, ob die Annahme zur Effizienz der Abgasnachbehandlung mit 100% realistisch ist. Eine der anwesenden Firmen bestätigte diese Größe. Andere Teilnehmer gaben zu bedenken, dass es bisher zum Teil nur wenige Erfahrungen aus der Produktion gibt und dass sich Messungen unter Laborbedingungen vom Produktionsalltag unterscheiden.

Es wurde angeregt, dass bei Lebenszyklusbetrachtung von F-Gasen auch die Flaschenrücknahme mit einbezogen werden sollte, da die Flaschen oft ohne Reinigung entlüftet werden würden. Ein anwesender großer Gashersteller erklärte, dass dies so nicht korrekt sei, da allein aus Kostengründen das noch in den Flaschen befindliche Restgas abgesaugt und wiederverwendet wird.

Für die Substitution von SF₆ und NF₃ kommt neben elementarem Fluor auch CIF₃ in Betracht. Eventuell ist hier bereits eine Einführung in Deutschland durch asiatische Firmen erfolgt. Es wurde angeregt die Einsatzmengen und -bereiche von CIF₃ in Deutschland sowie seine Klimawirksamkeit zu überprüfen.

Es wurde durch eine kurze Diskussion bestätigt, dass FKW (außer als Kältemittel) keine Rolle in der Cadmium-Tellurid-(CdTe)-Produktion spielen.

Nach den beiden Vorträgen im Plenum zu ökobilanziellen Aspekten und allgemeinen Informationen zur Branche, teilten sich die Workshopteilnehmer auf zwei Arbeitsgruppen auf. Diese Arbeitsgruppen beschäftigten sich zum einen mit dem Stand der Technik sowie den Entwicklungen in der Branche und zum anderen mit Minderungstechniken und klimaneutralen Ersatzstoffen.

4.5. Stand der Technik und Entwicklungen in der Photovoltaik-Industrie

4.5.1. Erfahrungen aus dem Anlagenbetrieb bei der Inventux Technologies AG

Jörg Kienzle, Mareike Ullrich – Inventux Technologies AG, Berlin

4.5.1.1. Über die Inventux Technologies AG

Die Inventux Technologies AG ist ein junges Start-Up-Unternehmen und produziert als erstes Unternehmen in Europa seit Dezember 2008 mikromorphe Dünnschicht-PV-Module auf Siliziumbasis.

Die bestehende Fabrik in Berlin-Marzahn hat eine Kapazität von 33 MW_p und wird in naher Zukunft auf eine Kapazität von 100 MW_p erweitert.

Die Module sind aus Tandemzellen, die eine amorphe und eine mikrokristalline Siliziumschicht enthalten, aufgebaut und weisen Wirkungsgrade von annähernd 9 % auf. Das Verfahren, mit dem die photoaktiven Siliziumschichten auf die Glassubstrate abgeschieden werden ist eine plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD), bei der sich Silizium aus dem Gas Silan (SiH₄) abscheidet.

4.5.1.2. Einsatz von fluorierten Treibhausgasen

Prozesskammerreinigung

Zur Entfernung von Siliziumablagerungen werden Fluoratome benötigt, die durch Dissoziation von verschiedenen fluorierten Gasen bereitgestellt werden können. Bei Inventux wird zurzeit Stickstofftrifluorid (NF₃) als einziges fluorhaltiges Gas verwendet. Es dient ausschließlich zur Reinigung der PECVD-Prozesskammern von unerwünschten Siliziumablagerungen. Das Entfernen der Ablagerungen ist unumgänglich, da die Schichten von den Prozesskammerwänden abblättern und so die Module verunreinigen und auf Dauer die Prozesskammer schädigen können. Als einziges weiteres Prozessgas wird bei der Kammerreinigung das Edelgas Argon verwendet.

Während der Kammerreinigung zerfällt NF_3 im Plasma in eine Vielzahl von Molekülbruchstücken, unter anderem in die für das Abätzen des Siliziums benötigten Fluoratome und -radikale. Bei der Reaktion entsteht das Gas SiF_4 , welches mit den anderen Prozessgasen aus der Kammer abgepumpt wird.

Der Zerfallsgrad von NF_3 im Plasma beträgt bei der zurzeit betriebenen In-Situ-Reinigung mindestens 60 % (wahrscheinlich eher 80 %).

Fluorteilchen, die nicht zum Ätzen der Siliziumablagerungen verwendet werden, rekombinieren nicht zu NF_3 , sondern zu F_2 . Das heißt, dass sich in der Prozesskammer kein neues NF_3 bildet, so dass die maximale NF_3 -Menge im Prozessabgas 40 % (wahrscheinlich aber eher 20 %) der Ausgangsmenge beträgt. Das restliche Abgas besteht überwiegend aus SiF_4 und F_2 .

NF₃ in Zahlen: Verbrauch und Emissionen

Der Verbrauch von NF_3 beträgt etwa eine Tonne pro produziertes Megawatt, was zurzeit einen Jahresverbrauch von ca. 33 Tonnen ergibt.

Es gibt jedoch Bestrebungen, diesen Verbrauch zu senken, bzw. vollständig auf die Nutzung von NF_3 zu verzichten.

Unter Berücksichtigung des Wirkungsgrades der Abatementanlagen werden höchstens 0,4 % der ursprünglich eingesetzten Menge NF_3 in die Umwelt emittiert. Bei einem Jahresverbrauch von 33 Tonnen NF_3 entspricht dies einer Masse von maximal 132 Kilogramm pro Jahr.

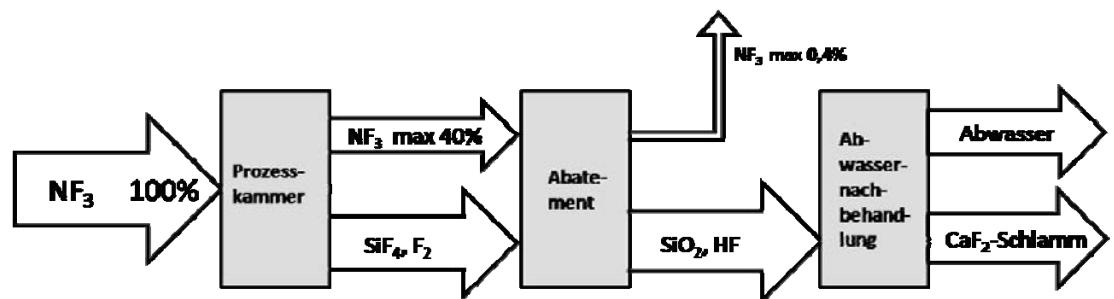


Abbildung 3: Verwendung und Stoffflüsse von NF_3

4.5.1.3. Minderungstechniken

Die Inventux Technologies AG betreibt vier moderne Brenner-Wäscher-Anlagen zur Behandlung der Prozessabgase aus der Kammerreinigung. Eine fünfte Anlage ist redundant und übernimmt die Abgasreinigung in dem Fall, dass eine der anderen Anlagen nicht betriebsbereit ist. Für den unwahrscheinlichen Fall, dass zwei Abatementanlagen gleichzeitig gestört sind, werden alle laufenden Prozesse automatisch gestoppt, so dass kein weiteres Abgas entsteht. Die maximale Menge an Prozessabgasen, die unbehandelt in die Umwelt entweichen kann, ist die Restmenge aus den Rohrleitungen.

Das Burn-Wet-Verfahren ist die am häufigsten angewendete und am besten erprobte Methode zur Reinigung von Prozessabgasen aus CVD-Prozessen.

Die Prozessabgase werden bei hohen Temperaturen in einer Erdgas-Sauerstoff-Flamme verbrannt, wobei auch stabile chemische Verbindungen wie NF_3 und SiF_4 zerstört und oxidiert werden. Bei der Oxidation entstehen HF und SiO_2 , welche bei der auf die thermische Verbrennung folgenden Gaswäsche aus dem Abgasstrom ausgewaschen werden.

Die Gaswäsche erfolgt mit Wasser als Waschlösung in einem zweistufigen System, welches anschließend in der betriebseigenen Kläranlage nachbehandelt wird. Die Restkonzentration an Fluoriden im Abwasser nach der Kläranlage liegt weit unter dem gesetzlichen Grenzwert.

Der Wirkungsgrad der Brenner-Wäscher beträgt für NF_3 nach Herstellerangaben mehr als 99 %, die Restkonzentration an NF_3 im Abgas nach dem Abatement ist <1ppm.

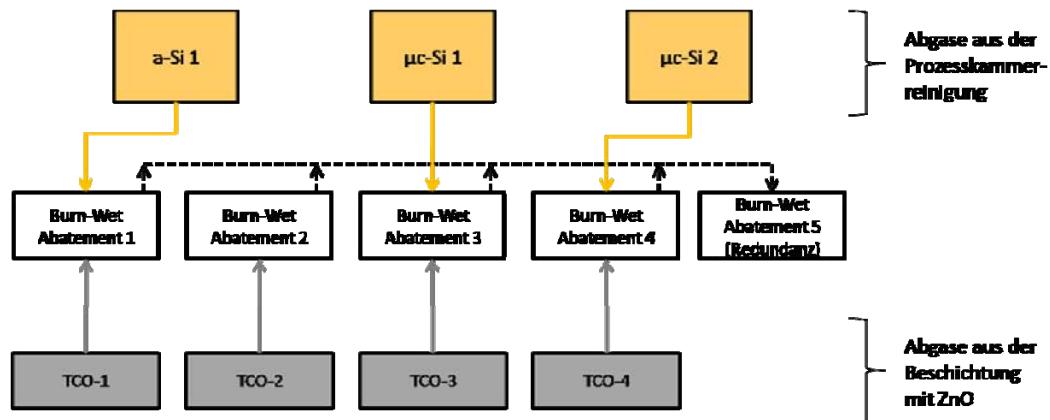


Abbildung 4: Abementsystem der Inventux Technologies AG für Abgase aus der Prozesskammerreinigung und TCO-Beschichtung (33 MW_p)

4.5.1.4. Geplante Minderungsmaßnahmen

Ersatz durch F₂

Da NF₃ sich durch eine lange Lebensdauer in der Atmosphäre und ein hohes GWP auszeichnet und zusätzlich sehr kostenintensiv ist, ist geplant, es bereits im Jahr 2010 durch on-site erzeugtes Fluor F₂ zu ersetzen.

Remote-Plasma

Bereits für den Herbst 2009 ist geplant, die in-situ Reinigung, bei der das Plasma in der zu reinigenden Prozesskammer gezündet wird, durch eine Remote-Plasmaquelle zu ersetzen. Der Vorteil ist, dass im Remote-Plasma ein wesentlich größerer Teil des NF₃ zerfällt, so dass die erforderliche Menge an reaktiven Fluorteilchen mit einem geringeren Gaseinsatz erzeugt werden kann und sich weniger unzersetztes NF₃ im Prozessabgas findet. Mit einer Remote-Plasmaquelle lassen sich bis zu 99 % des NF₃ dissoziieren.

Mit dieser Verbesserung ist davon auszugehen, dass bei einem geschätzten Zerfallsgrad von NF₃ von 95 % nur noch 0,05 % der eingesetzten Menge an die Umwelt abgegeben werden. Das entspricht für die 33 MW_p-Fabrik einer Masse von 16,5 Kilogramm pro Jahr.

Detection of the Endpoint of Cleaning

Einsparungen an NF₃ lassen sich auch durch Prozessoptimierungen erreichen. Aus diesem Grund wird bei Inventux daran gearbeitet mit massenspektrometrischen Methoden den Endpunkt der Kammerreinigung zu detektieren. In den meisten Fällen wird zur Sicherheit etwas länger als erforderlich gereinigt. Mit einer sauberen Endpunktdetektion würde dieser „Overetch“ und der damit verbundene zusätzliche Gasverbrauch wegfallen.

4.5.1.5. Zusammenfassung

Alle Prozessabgase werden in einem redundant ausgelegten Abementsystem nachbehandelt, mit einem Wirkungsgrad von 99 % für NF₃. Zurzeit emittiert die Inventux Technologies AG eine Restmenge von maximal 132 Kilogramm NF₃ im Jahr (0,4 % der eingesetzten Masse). Bereits ab Herbst 2009 wird diese Masse durch Nachrüstung der bestehenden Anlagen mit einer Remote-Plasmaquelle auf 16,5 Kilogramm (0,05 % der eingesetzten Masse) sinken. Längerfristig ist geplant NF₃ durch F₂ zu ersetzen.

4.5.2. Erfahrungen aus dem Anlagenbetrieb bei Q-Cells AG und der Sontor GmbH

Harald Ramm, Q-Cells, Bernd Stannowski, Sontor

4.5.2.1. Weltwirtschaftliche und deutsche Entwicklung der PV-Industrie

Die weltweite Produktion an Solarzellen betrug im Jahre 2008 ca. 7.910 MW. Die Produktion von mono- und polykristallinen Solarzellen machte davon 86% aus. Der Anteil der Dünnschichtzellproduktion lag bei 14%. Diese gliederte sich in folgende Einzelprodukte auf: 6,4% für Cadmiumtelluridzellen (CdTe), 5,1% für amorphe und mikromorphe Siliziumzellen und 2,5% für Sonstige. Die größten relativen Zuwächse im Dünnschichtbereich in den letzten Jahren hat die CdTe-Produktion erreicht, während der Anteil für amorphe und mikromorphe Siliziumzellen seit 1999 von 12,3% auf 5,1% (2008) gesunken ist (Hirshmann et al 2009).

Die Zellproduktion in Deutschland lag im Jahre 2008 bei 1.460,6 MW und hatte damit einen weltweiten Marktanteil von 18,5%. Die weltweite Verteilung zwischen der mono- und polykristallinen Solarzellen und der Dünnschichtzellproduktion ist in Deutschland etwas zugunsten der Dünnschichtzellproduktion verschoben. Dies ist ursächlich auf den relativ hohen Anteil an CdTe-Zellen (First Solar -192 MW) zurückzuführen.

Q-Cells war im Jahre 2008 der größte deutsche Hersteller von Solarzellen mit einer Jahresproduktion von 581,6 MW, wobei 570 MW mono- und polykristalline Zellen waren und 11,6 MW Dünnschichtmodule in Töchterfirmen. Die Sontor GmbH hat 3,6 MW an mikromorphen Modulen hergestellt, die Firma Calyxo drei MW an CdTe Modulen und die Solibro GmbH 5 MW an Kupfer-Indium- Gallium-Diselenid-(CIGS)-Modulen..

4.5.2.2. Einsatz von F-Gasen bei Q-Cells

Bei Q-Cells werden HFKW wie z. B. R134a, R407C und R410A in Kühlaggregaten verwendet. Sie unterliegen der Chemikalien-Klimaschutzverordnung (ChemKlimaschutzV) und werden in geschlossenen Kreisläufen verwendet. Es besteht eine Berichtspflicht über die Nachfüllmengen an das statistische Landesamt.

FKW wurde bis 2005 eingesetzt in der Form von Tetrafluormethan zum Plasmaätzen. Dies ist nicht mehr Stand der Technik und findet keine Verwendung mehr. SF₆ findet keine Verwendung.

In den Anlagen der Calyxo GmbH und der Solibro GmbH werden außer HFKW in Kühlanlagen keine F-Gase eingesetzt.

4.5.2.3. Abgasbehandlung bei der Firma Sontor

NF₃ wird bei Sontor zur PECVD-Kammerreinigung ihrer drei PECVD Anlagen eingesetzt.

Jede der PECVD Anlagen besitzt eine Abgasbehandlung, die aus zwei Reaktoren und Verbrennungskammern sowie einem Wäscher, der für die löslichen Bestandteile im Gas bestimmt ist. In den Verbrennungskammern erfolgt die thermische Zersetzung des Abgases. Pro PECVD Anlage ist immer nur ein Reaktor bzw. eine Verbrennungskammer aktiv. Die zweite Anlage dient als Backupsystem falls die erste Anlage ausfällt. Sollte auch der zweite Reaktor ausfallen wird der Ätzprozess gestoppt und die Zufuhr von NF₃ in die PECVD-Kammer wird unterbrochen. Da Sontor die Anforderungen der TA-Luft einhalten muss, deren Grenzwert für F und gasförmiger Verbindungen bei 15 g/h liegt, werden die Abgase nach der Abgasbehandlung regelmäßig durch ein unabhängiges Institut gemessen. Die NF₃ Konzentration wird gaschromatographisch bestimmt. Diese Messungen haben einen Zerstegungsgrad von 99,96% im Standardbetrieb ergeben.

Der Ätzzyklus kann an sich aber auch noch optimiert werden. Folgende Optimierungen sind möglich und werden sukzessive umgesetzt:

- Reduzierung des so genannten „Over Etch“, indem die Prozess- und Reaktionsgase am Ausgang der PECVD Kammer mittels Restgasanalysator analysiert werden.
- Erhöhung der Zahl der Abscheidungen in einer PECVD-Kammer zwischen den Ätzzyklen. Dieses Verfahren ist allerdings nur für Anlagen eine Verbesserungsoption, die noch nicht eingefahren sind.
- Reduktion des NF₃ Flusses für diejenigen Phasen der Ätzrezepte, bei dem kein Plasma gezündet wird (Druckstabilisierung) bzw. für die noch nicht die volle Plasmaleistung erreicht ist.
- Je nach in der Kammer abgeschiedener Schicht wird das Ätzrezept angepasst.

Durch die Anwendung der obigen Optimierungen konnte der NF₃ Verbrauch bei Sontor von 50 l auf 35l pro Si-Dünnenschicht-Modul reduziert werden. Vergleichbare

Werte sowie Reduktionen bis zu 30l/Modul sind in anderen PECVD Anlagen auch erreicht worden.

4.5.2.4. Alternativtechniken zum NF_3 -Einsatz

Die Gründe warum über Alternativen zum Ätzen mit NF_3 nachgedacht wird, liegen sowohl in den Kosten als in der Produktivität begründet. NF_3 ist das teuerste Prozessgas, zudem kann bei der Kammerreinigung keine Si-Abscheidung erfolgen, was die Produktivität der Anlage mindert. Der Zeitverlust durch die Kammerreinigung liegt derzeit etwa bei 20%.

Es gibt bisher folgende Alternativ-Gasgemische für NF_3 . Allen gemein ist, dass das GWP der eingesetzten Reinigungsgase bei Null liegt.

COF₂ und F₂ (20% verdünnt in Inertgas). Der Vorteil beider Gase liegt darin, dass die notwendigen Sicherheitsbestimmungen und das Handling ähnlich ist wie bei anderen Prozessgasen. Als gemeinsamen Nachteil wird die geringere Ätzrate im Vergleich zu NF_3 gesehen.

Reines F₂ aus einem Druckgaszylinder hat den Vorteil einer hohen Ätzrate, ist aber aufwendig bezüglich Sicherheit und dem Handling (Korrosions- und Brandgefahr!).

Reines F₂, welches durch einen On-Site Generator produziert wird, brilliert ebenfalls durch seine hohe Ätzrate und gleichzeitig durch seine hohe Reinheit. Weiterhin besteht geringere Korrosions- und Brandgefahr als beim F₂ aus Druckgaszylin dern, da ein geringerer Druck in der Anlage herrscht und der Anteil von HF ebenfalls geringer ist. Dem gegenüber stehen hohe Investitionskosten, die den Bau einer solchen Anlage erst bei Produktionskapazitäten zwischen 50 MW und 100 MW rechtfertigen.

4.5.3. Diskussion in der Arbeitsgruppe

Stephanie Schilling, Ökopol

Ulrike Kugler, IER, Universität Stuttgart

In der Arbeitsgruppe wurde diskutiert seit wann FKW, SF₆ und NF₃ eingesetzt werden und bis wann sie etwa substituiert sein werden.

Aus dem Auditorium wurde angemerkt, dass nicht alle Hersteller redundante Abgasreinigungen haben und das alte Anlagen z. T. einen hohen Schlupf aufweisen.

Die Teilnehmer haben weiterhin über Emissionsfaktoren diskutiert und darauf hingewiesen, dass es einen bedeutenden Unterschied ausmacht, ob sich die Emissionen auf die F-Gasmenge pro produziertem Stück, auf die Fläche, auf die produzierte Leistung oder auf die eingesetzte Menge an F-Gas bezieht. Beim Bezug auf die produzierte Fläche z.B. muss im Emissionsfaktor die Entwicklung in der Technologie stärker berücksichtigt werden als bei anderen Technologien.

SF₆ und NF₃ werden parallel seit ca. 2002 eingesetzt, mit einer anfänglichen Dominanz von SF₆. Entscheidend für die Umstellung auf andere Prozessgase ist meist der Ausbau von Anlagekapazitäten aber auch die Entwicklung von technischen Alternativen. Da es in Deutschland noch Ausbaukapazitäten gibt, wurde ein Ersatz von SF₆ und NF₃ als wahrscheinlich angesehen. Für SF₆ wurde angenommen, dass sein Einsatz voraussichtlich im Jahr 2010/2011 ausläuft, da es nur noch zwei Firmen verwenden. Für NF₃ wurden etwa fünf Jahre angenommen. Neben on-site Fluor als alternatives Prozessgas wurden auch noch COF₂ und CIF₃ genannt. FKW wurden im Zeitraum von ca. 2001-2006 zum Plasmaätzen eingesetzt.

Es wurde noch darauf hingewiesen, dass es bei kristallinen Solarzellen zukünftig zum Einsatz von F-Gasen zur Reinigung kommen könnte, wenn die händische Reinigung wirtschaftlich nicht mehr attraktiv ist.

4.6. Minderungstechniken und Ersatzgase

Um realistische Aktivitätsraten und Emissionsfaktoren und damit auch realistische Emissionswerte für die verschiedenen F-Gase ableiten zu können, benötigt das Nationale System Emissionen Informationen über die Anzahl und Art der eingesetzten Minderungstechniken. Die Arbeitsgruppe zu den Minderungstechniken und Ersatzgasen beschäftigte sich einerseits mit diesen Techniken und andererseits mit dem Stand der Forschung bezüglich alternativer Produktionsmethoden.

4.6.1. On-site Fluor – Umweltfreundlicher Ersatz von Treibhausgasen

Hans-Dieter Männling, Linde Nippon Sanso

Die Verwendung von on-site Fluor ist eine umweltfreundliche Alternative anstelle des Einsatzes von fluorhaltigen Treibhausgasen wie Stickstofftrifluorid (NF_3) und Schwefelhexafluorid (SF_6) für die Kammerreinigung in der Photovoltaik-Herstellung. Über diesen Vorteil hinaus bietet der Einsatz von on-site Fluor folgende Vorteile:

- Schnellere und effizientere Reinigung
- Größeren Durchsatz in der Produktion
- Gasmassenersparnis für die Kammerreinigung
- Geringere notwendige Dissoziationsenergien

Seit NF_3 als Kammerreinigungsgas für die Halbleiter- und TFT LCD Industrie verwendet wird ist ein stetiger Konzentrationsanstieg in der Erdatmosphäre zu verzeichnen (Weiss et al 2008). Im Jahr 2007 wurden weltweit ca. 400 t und 2008 etwa 6000 t NF_3 produziert. Auf Basis der gemessenen Konzentrationen in der Atmosphäre und den jährlichen Produktionsmengen lässt sich schließen, dass ca. 16 % des bisher produzierten NF_3 ungefiltert in die Erdatmosphäre entwichen sind.

Innerhalb der Dünnschicht PV ist ein wesentlich größerer Bedarf an NF_3 zu erwarten, was wahrscheinlich einen sprunghaften Anstieg von NF_3 in der Erdatmosphäre nach sich ziehen könnte.

Der Verwendung von on-site Fluor verhindert den Einsatz von NF₃ oder SF₆ und führt zu einer von Anfang an ausgeglichenen CO₂ Bilanz für die hergestellten PV-Module.

Die Technik zur Herstellung von On-Site Fluor wird bereits seit über 15 Jahren in der Halbleiter - und TFT LCD Produktion erfolgreich eingesetzt.

Gegenwärtig wird Fluor zur Kammerreinigung in der PV Entwicklung für verschiedene Anlagentypen erprobt und getestet. Sobald diese Untersuchungen abgeschlossen sind wird der Einsatz von On-site Fluor in der PV-Produktion für die nahe Zukunft erwartet.

4.6.2. Emissionsminderungstechniken von NF₃ und anderen F-haltigen Gasen

Dani Muse, Centrotherm

Fluorhaltige Abgase werden unter anderem mit Hilfe von sogenannten Brenner-Wäscher-Systemen gereinigt. Die Reaktionsprodukte, die vom eingesetzten Ätzgas abhängig sind heißen typischerweise: Fluorwasserstoff, Fluor, Kohlenstoffdioxid, Schwefeltrioxid, Wasser sowie Stickstoff. Es werden überwiegend Verbrennungssysteme die auf Basis von Propan, Methan oder Wasserstoff arbeiten eingesetzt. Neben diesen finden sich auch solche Systeme, die auf Brenngas verzichten und stattdessen auf elektrisch beheizte Katalysatoren oder Plasmaverfahren setzen. Um den Einsatz von Primärenergie so niedrig wie möglich zu halten und gleichzeitig die gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte nicht zu überschreiten, ist eine enge Kooperation mit dem Anlagenbetreiber notwendig. Die Reinigungseffizienz Brennstoffgestützter Feuerungssysteme liegt für PFC zwischen 95% (CF₄) und 99%, während sie bei SF₆ 98%, und NF₃ bis zu 99,9% beträgt. Die Effizienz hängt unter anderem stark von der Abgaszusammensetzung, sowie dem Schadgasfluss ab. Bei elektrisch beheizten Systemen mit Katalysatoren erreicht man insbesondere für das schwer zu entsorgende CF₄ eine Reinigungseffizienz von bis zu 99,9%. Aufgrund der relativ hohen Selektivität und Empfindlichkeit gegenüber Katalysatorgiften muss der Einsatz dieser Methode genau geprüft werden.

Alle Anlagen werden so ausgelegt, dass sie die relevanten Grenzwerte der TA-Luft, wie beispielsweise die von Stickoxiden, Kohlenstoffmonoxid, Staub, usw. einhalten. In der Halbleiter- und Photovoltaikindustrie fällt Staub insbesondere beim Entsorgen von Depositionsgasen, weniger beim Behandeln von fluorierten Gasen an. Die im Brenner umgesetzten Gase werden in einem nachgeschalteten Wäscher behandelt und das mit Fluor belastete Abwasser der hauseigenen Abwasseraufbereitungsanlage zugeführt. Für den Fall, dass ein Anlagenbetreiber keine Abwasseranlage hat, bleibt ihm immer noch die Möglichkeit es zu sammeln und einem Entsorgungsunternehmen zu übergeben. Alternativ dazu lässt sich auch ein trockenes System ohne Wäscher realisieren, bei welchem der Brennerkammer ein Trockenbettabsorber nachgeschaltet wird, der das Fluor über Chemisorption bindet.

Die in der Branche oft gewünschte Redundanz kann dabei bereits durch den Einsatz einer zusätzlichen Anlage gewährleistet werden, die je nach Kundenspezifikation als Backup für ein, bzw. mehrere weitere Systeme dienen kann.

4.6.3. Diskussion in der Arbeitsgruppe

Stephanie Schilling, Ökopol

Jochen Theloke, IER, Universität Stuttgart

Als weitere Alternativen zu den eingesetzten F-Gasen wurden nasschemische Prozesse diskutiert. Ihr Vorteil besteht darin, dass sie einen kontinuierlichen in-situ-Betrieb ermöglichen. Sie werden jedoch bisher lediglich in der Grundlagenforschung im kleinen Maßstab eingesetzt. Die andere Alternative, die Electron Beam Technologie ist ungeeignet um industrieübliche Wafergrößen zu bearbeiten.

Es wurde die Frage erörtert, wie die Gesamtmenge an im Inland eingesetztem NF₃ bestimmt werden könnte. Eine Antwort wurde nicht gefunden. Es müsste zunächst geprüft werden, welche Hersteller es im Inland und im Ausland gibt. Auf dieser Grundlage könnten inländische Produzenten bzw. der Industriegaseverband angefragt werden. Eine andere Möglichkeit wäre die übersichtliche Anzahl¹² an PV-Modulherstellern hinsichtlich der jährlichen NF₃-Einsätze zu befragen.

Es wurde festgestellt, dass 70-80% der eingesetzten NF₃-Mengen ungenutzt der Abgasreinigung zugeführt werden. Es wurde darauf hingewiesen, dass in den letzten Jahren eine Verbesserung der Einsatzeffizienz von NF₃ von 50 l pro PV-Modul auf 30 l pro PV-Modul erreicht wurde. Die Frage nach einem Emissionsfaktor blieb offen.

¹² Es gibt maximal 10 Betreiber die NF₃ in etwa 3-4 Anlagentypen einsetzen.

4.7. Ergebnisse

Stephanie Schilling, Ökopol

Das dritte Thema des Workshops stieß auf großes Interesse in der PV-Industrie, die klimawirksame F-Gase zwar in ihrer Produktion einsetzt, aber gleichzeitig das Umweltschutzziel der Bereitstellung regenerativer Energie verfolgt und somit aus ihrem Selbstverständnis heraus zur Treibhausgasreduzierung beitragen möchte. Eine Belastung des Klimas durch die Emission von Treibhausgasen ist in diesem Ansinnen daher kontraproduktiv.

Die Teilnehmer berichteten über die Struktur und zukünftige Entwicklung der Photovoltaikindustrie sowie über Technologien, in denen F-Gase verwendet werden. Da sich die Branche der Problematik des Einsatzes von F-Gasen bewusst ist, werden z. T. bereits technologische Alternativen erprobt.

Innerhalb der Siliziumtechnologie werden mono- und polykristalline Solarzellen¹³ hergestellt die im Jahr 2008 weltweit 86 % der insgesamt produzierten Solarzellen ausmachten. In dieser Produktionstechnik werden HFKW in Kühlaggregaten verwendet, die aber in der CRF-Systematik an anderer Stelle erfasst sind (CRF 2.F.1). Sie sind zur Zeit zwar nicht ersetzbar, werden aber in geschlossen Systemen verwendet und unterliegen gesetzlichen Regelungen.

Weiterhin wurden FKW zum Strukturätzen in den Jahren 2001-2006 in der kristallinen¹⁴ Solarzellproduktion verwendet, stellen aber inzwischen nicht mehr den Stand der Technik dar. In der Regel geschieht die Ätzung inzwischen nass-chemisch oder mit dem Laser. Die Verwendung dieser Gase in Deutschland wurde auf einige hundert Kilogramm geschätzt. In der Dünnschichttechnologie werden neben anderen Zelltypen auch amorphe (a-Si), polykristalline (poly-Si) und mikrokristalline (μ -Si) Siliziumzellen¹⁵ produziert. In diesen Prozessen werden SF₆ sowie NF₃ zur Kammerreinigung eingesetzt.

Aus Daten die Fawer (2007) und Sander et al (2007) veröffentlicht haben lässt sich die deutsche Produktion von a-, poly- und μ -Si-Zellen schätzen. Sie lag vermutlich

¹³ Sie werden auch unter dem Sammelbegriff kristalline Solarzellen zusammengefasst.

¹⁴ Mono- und polykristallin.

¹⁵ Im Folgenden Dünnschichtsiliziumzellen benannt.

zwischen 117 und 215 MWp in 2008. In Deutschland produzieren maximal 10 Firmen a-Si-, poly-Si-, oder mikrokristalline Siliziumzellen. Die Produktionsanlagen stammen von drei bis vier verschiedenen Herstellern.

SF₆ wird seit 2002 eingesetzt und wird vermutlich bis 2010/2011 substituiert sein. Momentan setzen es noch zwei Firmen ein.

Die bisher bekannten Einsatzmengen von SF₆ sind in folgender Tabelle dargestellt.

Tabelle 9: Einsatzmengen von SF₆(UBA 2009)

Name	Einheit	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
SF₆-Verbrauch bei der Herstellung von Solarzellen	t	0	0,3	1,2	1,2	2	5,7	24,9

Alle anderen Dünnschichthersteller setzen inzwischen NF₃ ein. NF₃ ist ebenfalls seit 2002 im Einsatz jedoch anfangs in geringeren Mengen als SF₆. Eine Substitution von NF₃ könnte bis 2014 erfolgen, hängt aber von den wirtschaftlichen und technischen Entwicklungen in der Branche ab.

Alle Dünnschichthersteller verfügen über eine nachgeschaltete Abgasbehandlung. In der Regel handelt es sich um Burn-Wet-Systeme, die meist redundant arbeiten. Bei Ausfall der Abgasbehandlung schaltet sich die gesamte Anlage ab.

Wieviel SF₆ und NF₃ in die Atmosphäre gelangt, hängt einerseits davon ab wieviel Prozent des Ätzgases in der Kammer selbst in andere Gase zerfällt und andererseits davon, wie hoch die Reinigungseffizienz der nachgeschalteten Abgasanlage ist.

In den Vorträgen wurde der Zerfallsgrad für SF₆ mit 21 % angegeben und der für NF₃ mit 60-80 % für in-situ-Kammerreinigung und zwischen 95-100 % für Remote Plasma¹⁶. Die Diskussion in den Arbeitsgruppen ergab ebenfalls stark schwankende Werte für die Zerfallsrate der Ätzgase. Einerseits wurden 20-30 % genannt, andererseits auch 80-90 %. Im Plenum wurde diese Bandbreite gemeinschaftlich diskutiert, und es wurde sich darauf geeinigt, dass durchschnittlich noch bis zu

¹⁶ Bei der Remote- Plasma Kammerreinigung wird das Ätzgas in einer vorgeschalteten Kammer oder Zuleitung aktiviert und nicht in der Kammer selbst.

40 % der Ätzgase im Abgas zu finden sind. Als Erklärungen für diese Schwankungen wurde die Tendenz zur Überätzung der Kammer angeführt, da das genaue Ende der Kammerreinigung oftmals nicht genau bekannt ist und deshalb länger als eigentlich notwendig fluorierte Gase zugeführt werden.

Die Reinigungseffizienzen von Burn-Wet-Abgasanlagen für NF_3 wurden mit Werten von 99,96 % angegeben, für SF_6 98 %. Bei älteren Anlagen und anderen Systemen liegen die Werte niedriger (ca. 80-90 %). Messungen von NF_3 und HF liegen bei den Firmen aufgrund der Anforderungen der TA Luft vor.

Neben dem Einsatz von Abgasreinigungsanlagen als Emissionsminderungsmaßnahmen besteht auch die Möglichkeit die eingesetzten Mengen an F-Gasen zur Kammerreinigung zu verringern. Dies geht durch den Einsatz der Remote-Plasma-Technik sowie durch die Feststellung des Endpunktes der Kammerreinigung zur Verhinderung einer Überätzung.

Des Weiteren kommt auch die Substitution des Ätzgases durch elementares Fluor, ClF_3 oder COF_2 in Frage. Von grundsätzlicher Natur wäre die Entwicklung einer neuen Anlagentechnik die ohne Plasmareinigung auskommt.

Vermutlich werden die letzten Produktionsanlagen die SF_6 einsetzen in den nächsten zwei Jahren auf andere Ätzgase umgestellt. Auch bei NF_3 wird ein Umstieg in den nächsten 5 Jahren vermutet. Es handelt sich insgesamt um eine junge und sich rasch technologisch entwickelnde Branche, in der demzufolge im Gegensatz zu traditionellen Energieerzeugern Prozesse und Anlagen eine relativ kurze Lebensdauer haben. Für die Berichterstattung im Rahmen des Kyoto-Protokolls bedeutet dies unter Umständen, dass Emissionsfaktoren jährlich angepasst werden müssen.

5. Schlussfolgerungen und Handlungsbedarf

David Kuntze, Fachgebiet I 2.6 „Emissionssituation“, Umweltbundesamt

Der Workshop stieß vor allem im Bereich Photovoltaik auf reges Interesse der Industrie. Während der Veranstaltung konnte das Know-How der Experten der Industrie und der Forschungseinrichtungen erfolgreich in den Workshop eingebracht werden. Trotzdem sind wichtige Fragen offen geblieben und neue Fragen sind aufgrund der Erkenntnisse hinzu gekommen. Die im Folgenden dargelegten Punkte stellen eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse des Workshops, der offenen neuen, wie alten Fragen und des weiteren Handlungsbedarfs dar.

5.1. N₂O-Emissionen aus dem Lachgaseinsatz in Produkten

Für den Einsatz von industriell hergestelltem Lachgas, konnten verschiedene Anwendungen als nicht relevant für die weitere Berichterstattung identifiziert werden (Produktion von Hydroxylamin, Caprolactam, Dodecandisäure, Harnstoff und die Petrochemie). Andere bisher unbekannte oder nicht explizit in den Nationalen Inventarberichten ausgewiesene Anwendungsgebiete (Photovoltaik- und Halbleiterindustrie, Autotuning, Stahlbeize in der Metallindustrie) wurden ermittelt. Die neuen Anwendungsgebiete sollten durch das UBA überprüft und in die Berichterstattung aufgenommen werden.

Der Industriegaseverband (IGV) hat dem Umweltbundesamt Absatzzahlen von Lachgas für die Jahre 2005-2008 zur Verfügung gestellt. Wie hoch die Absatzmengen im Zeitraum 1990-2004 waren, ist aber weiterhin unklar. Dem UBA liegen die N₂O-Produktionsmengen im Jahr 1990 aus einer Anlage der DDR und ein geschätzter Wert des IGV für 2001 vor. Für die weitere Berichterstattung sollte eine vollständige Zeitreihe der Absatzzahlen von 1990-2008 von Lachgas in Deutschland erstellt werden. Es sollte weiterhin eine Vereinbarung mit dem Industriegaseverband (IGV) über die Bereitstellung der Lachgas-Absatzzahlen zur langfristigen Sicherung der Datenerhebung getroffen werden.

Die Verteilung der Absatzmengen des IGV ist 2001 einmalig geschätzt worden. Es ist ungeklärt wie sich die Verteilung auf die verschiedenen Einsatzbereiche über den Zeitraum seit 1990 bis 2008 entwickelt und wie sich die Verteilung in der Zukunft verändern wird. Weiterhin ist unklar, ob die Absatzzahlen des Verbands die gesamte Einsatzmenge an Lachgas in Deutschland widerspiegeln. Gibt es eventuell Import von Lachgas in Sprühsahnedosen? Da die Mitglieder des IGV das Lachgas auch untereinander verkaufen, ist mit Doppelzählungen in den Absatzzahlen des IGV zu rechnen. Es ist unklar wie hoch der Anteil dieser Doppelzählungen an den Absatzzahlen ist. Es sollte eine prozentuale Verteilung der Absatzmengen auf die Anwendungsbereiche ermittelt werden, die die Veränderung der Verteilung zwischen den Einsatzbereichen über die Jahre hinweg und die Doppelzählungen berücksichtigt.

Zur Überprüfung der vom Industriegaseverband gemeldeten Absatzmengen und ihrer Verteilung ist es empfehlenswert die Lachgaseinsatzmengen in der Anästhesie über eine Abfrage zu verifizieren: Diese Abfrage kann über alle 14.000 im BDA organisierten Anästhesisten zu ihrer Lachgasverwendung erfolgen oder über eine Befragung der Wirtschaftsabteilungen in den Krankenhäusern zu den eingekauften Mengen von N₂O.

Die in den deutschen Supermärkten verkauften mit Lachgas befüllten Sprühsahnedosen werden von vielen verschiedenen Marken angeboten. In Deutschland ist aber nur ein Abfüller von Sprühsahnedosen mit Lachgas bekannt. Es sollte geprüft werden ob diese Dosen alle von dieser einen Firma stammen oder ob vielleicht mit Lachgas befüllte Sprühsahnedosen nach Deutschland importiert werden. Diese wären sehr wahrscheinlich nicht über die Absatzmengen des IGV erfasst.

Der Emissionsfaktor für alle Anwendungen aus dem Einsatz von Lachgas wurde bisher mit 100% angenommen. Dieser konnte für die Anästhesie und Sprühsahnedosen bestätigt werden. Aber für die Halbleiterindustrie, die Photovoltaikindustrie und das Autotuning muss der Emissionsfaktor aufgrund der zwangsläufigen Prozessabläufe deutlich unter 100% liegen. Für die Halbleiterindustrie und die Photovoltaikindustrie wurde dies von den Industriexperten bestätigt. Die Halbleiterindustrie will einen neuen Emissionsfaktor bis Dezember 2009 dem UBA zur Verfügung stellen. Für die Photovoltaikindustrie sollte der Emissionsfaktor in Kooperation mit der Branche überprüft und korrigiert werden. Für das Autotuning sollte Kontakt mit der bisher einzigen Firma in Deutschland, die den Einbau von Lachgasein-

spritzanlagen anbietet, aufgenommen und eine Expertenschätzung zum Emissionsfaktor und den eingesetzten Mengen durchgeführt werden. Der Emissionsfaktor der Lachgasemissionen aus dem Sprengstoffeinsatz wird von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) als zu hoch eingeschätzt. Die BAM erweitert ihre Schwadenmessungen u. a. auf N₂O. Ergebnisse dieser Messungen liegen voraussichtlich Ende 2009 vor. Aus den Messergebnissen sollte ein neuer Emissionsfaktor für N₂O aus der Sprengstoffanwendung ermittelt werden.

5.2. Umwandlungsverluste in der chemischen Industrie

Der Begriff „Umwandlungsverluste“ oder „Conversion losses“ konnte weiter definiert und eingegrenzt werden. Nach dieser Definition versteht man unter dieser Bezeichnung die unbeabsichtigte Freisetzung von CO₂ und anderen Gasen bei der Umwandlung von chemischen Produkten, wie Acrylnitril oder Ethylenoxid aus anderen chemischen Ausgangsstoffen. Die Ausgangsstoffe sind Produkte aus der nichtenergetischen Verwendung von Energieträgern. Die Emissionen können an jedem beliebigen Punkt der Reaktionskette freigesetzt werden. Die im NEAT-Modell berechneten CO₂-Emissionen stellen dabei z. T. CO₂-Äquivalent-Emissionen von CO₂, CO, NMVOC und organischen Produkten (Abfällen) dar. Damit lassen sich die Emissionsfaktoren des NEAT-Modells nicht als CO₂-Emissionsfaktoren direkt verwenden. Trotzdem konnte der im NEAT-Modell verwendete Emissionsfaktor von 0,45 kg CO₂/kg Ethylenoxid durch die Industrie als realistisch für CO₂-Emissionen eingeschätzt werden.

Die im Workshop erstellte Liste (vgl. Tabelle 11) mit einer Priorisierung der 36 Prozesse des NEAT-Modells sollte im engen Kontakt mit der Industrie geprüft werden. Eine Abstimmung der vorläufig entwickelten Rangfolge mit den Teilnehmern steht noch aus. Der Schwerpunkt liegt auf den drei bedeutendsten Prozessen der Liste Phenol, Propylenoxid und Ethylenoxid. Zu diesen Produktionsprozessen müssen die betroffenen Unternehmen identifiziert werden, um zusammen mit ihnen zu klären, ob bei den drei genannten Prozessen Treibhausgasemissionen entstehen. Wenn nein, kann dieser Prozess als nicht relevant gekennzeichnet werden. Wenn ja, muss im nächsten Schritt identifiziert werden, um welches Treibhausgas es sich handelt, da es sich bei den CO₂-Emissionen aus dem Forschungsvorhaben¹⁷ um Äquivalent-Emissionen von CO₂, NMVOC, CO und organischen Produkten han-

¹⁷ Weiss, M., Neelis, M. und M. Patel (2006): Estimating CO₂-Emissions from the Non-Energy Use of Fossil Fuels in Germany. Prepared for the Federal Environmental Agency (Umweltbundesamt – UBA), Dessau.

delt. Gleichzeitig muss geklärt werden, ob die angegebenen Emissionsfaktoren realistisch sind. Die Chemische Industrie hat deutliche Bereitschaft zur Kooperation gezeigt. Diese Kontakte sollten unbedingt genutzt werden.

Aus dem Workshop ergibt sich, dass die bisher in der deutschen Treibhausgas-emissionsberichterstattung erfassten CO₂-Emissionen aus Umwandlungsverlusten deutlich zu hoch sind. Es wird angenommen, dass diese Emissionen CO₂-Äquivalent-Emissionen sind und dass ein erheblicher Anteil NMVOC-Emissionen sind. Diese werden aber bereits als NMVOC-Emissionen berichtet. Es handelt sich hier also sehr wahrscheinlich um eine doppelte Berichterstattung. Dies sollte geprüft und korrigiert werden. Und damit sollten auch die CO₂-Emissionen aus der Quellgruppe 2 B.5 (Andere Chemische Produkte) keine Hauptquellgruppe mehr sein. Infolgedessen wäre der Handlungsbedarf, der aufgrund der Nachfrage im UNFCCC-Review, warum 2 B.5 eine Hauptquellgruppe für CO₂ ist, dann nicht mehr gegeben.

5.3. Einsatz von F-Gasen in der Photovoltaikproduktion

Der Workshop konnte die Annahme bestätigen, dass SF₆ und NF₃ in der Dünn-schichttechnologie eingesetzt werden. FKW wurden zum Strukturätzen in den Jahren 2001-2006 in der kristallinen Solarzellproduktion verwendet. Die eingesetzten Mengen von FKW sollten bei den Unternehmen vorhanden sein. NF₃ und SF₆ werden ca. seit 2002 eingesetzt. SF₆ machte anfangs den größeren Anteil aus. Doch der SF₆-Einsatz geht zurück. Im Jahr 2009 setzen nur noch zwei Firmen SF₆ ein. Die Industrie rechnet damit dass der Einsatz von SF₆ ca. 2010/2011 und der Einsatz von NF₃ ca. 2014 ausläuft. Bereits heute gibt es alternative Techniken die den Ersatz von F-Gasen in der Photovoltaikproduktion möglich machen.

Der Workshop konnte den Beginn des Einsatzes von F-Gasen in der Photovoltaik-industrie bestimmen und auch das voraussichtliche Ende abschätzen. Eine neue Datenquelle zur Ermittlung der Aktivitätsrate für SF₆ und NF₃ konnte nicht ermittelt werden. Da das Statistische Bundesamt nur Einsatzmengen für SF₆ in der Photovoltaikherstellung erhebt, müssen andere Datenquellen geprüft und ermittelt werden um die Aktivitätsrate für NF₃ und SF₆ sicher zu stellen, eventuell die Hersteller oder der Industriegaseverband. Wenn die Datenquellen identifiziert sind, muss geprüft werden ob hier eine Vereinbarung mit den Datenlieferanten erforderlich ist, um die langfristige Datenverfügbarkeit zu sichern.

Für den Emissionsfaktor wurde im Workshop durch die Vortragenden und das Auditorium deutlich, dass die Industrie davon ausgeht, dass von den heute eingesetzten F-Gasen nur ein geringer Anteil freigesetzt wird. Zwei Prozesse sind dafür verantwortlich, zum einen der Zerfall der F-Gase bei der Kammerreinigung selbst und zum anderen die Abgasreinigung. Der Zerfallsgrad in der Kammerreinigung wurde nach längerer Diskussion im Workshop auf ca. 40 % geschätzt. In der Abgasreinigung wurden für Burn-Wet-Abgasanlagen für neuere Technologien Reinigungsgrade von 98-99,9% angegeben. Für ältere Abgasreinigungen wurde ein geringerer Wert von 80-90% geschätzt. Die von der Industrie gemachten Angaben zu den Emissionsminderungen durch den Kammerreinigungsprozess und die Abgasreinigung müssen geprüft und daraus ein neuer Emissionsfaktor für SF₆ und NF₃ abgeleitet werden. Es sollte eine Abfrage bei den betroffenen Herstellern zum Zersetzunggrad in der Kammerreinigung und zu ihren verwendeten Minderungstechniken durchgeführt werden. Weiterhin könnte die Bereitschaft der Firmen erfragt werden ihre Daten von bereits durchgeföhrten Abgasmessungen zur Verfügung zu stellen. Der Emissionsfaktor sollte die technischen Entwicklungen in Abgasreinigungsanlagen berücksichtigen, das Problem des Schlupfs in älteren Anlagen und den Einsatz von redundanten Abgasreinigungsanlagen bzw. den Nicht-Einsatz von solchen Anlagen. Ein Vergleich mit den Emissionsfaktoren der Halbleiterindustrie sollte durchgeführt werden, da die Halbleiter- und Photovoltaikherstellung vergleichbare Prozesse sind. Für die perspektivische Beobachtung der F-Gas-Emissionen dieses Sektors sollten die während des Workshops erwähnten Aktivitäten zum Ausstieg aus dem SF₆ und NF₃ Einsatz regelmäßig überprüft werden.

Bei der Bestimmung des Emissionsfaktors und der Aktivitätsrate muss überlegt werden, worauf sich diese beziehen. Es macht einen deutlichen Unterschied ob der Emissionsfaktor sich auf die Stückzahl, Wafer-Größe, die produzierte Leistung oder z.B. die eingesetzte F-Gasmenge bezieht. Je nach Bezugsgröße unterliegt der Emissionsfaktor einem anderen Einfluss dessen Entwicklung über die Zeit man berücksichtigen muss. Weiterhin sollten die alternativen Techniken bzw. der Einsatz von alternativen Gasen wie z. B. ClF₃ und COF₂ auf ihre Umweltverträglichkeit geprüft werden.

6. Literatur

- ALSEMA E.A., B.A.E., HILL R., PATTERSON M.H., (1997), HEALTH, SAFETY AND ENVIRONMENTAL ISSUES IN THIN FILM MANUFACTURING, IN 14TH EUROPEAN PV SOLAR ENERGY CONF,
- ALSEMA E.A., D.W.-S.M.J., FTHENAKIS V.M. (2006), ENVIRONMENTAL IMPACT OF PV ELECTRICITY GENERATION - A CRITICAL COMPARISON OF ENERGY SUPPLY OPTIONS. IN 21ST EUROPEAN PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE, DRESDEN, GERMANY
- ALSEMA, E.A. (1998), ENERGY REQUIREMENTS OF THIN-FILM SOLAR CELL MODULES - A REVIEW. RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS, p. 387-415
- BEU, L.S. (2005), REDUCTION OF PERFLUOROCOMPOND (PFC) EMISSIONS: 2005 STATE-OF-THE-TECHNOLOGY REPORT., INTERNATIONAL SEMATECH MANUFACTURING INITIATIVE
- BURTON, S. (2007), ASSESSING THE NEED FOR FC ABATEMENT STANDARDS, IN SOLID STATE TECHNOLOGY CONSULTIC (1997-2003), PLASTICS PRODUCTION, CONSUMPTION AND RECYCLING DATA FOR GERMANY. CONSULTIC MARKETING & INDUSTRIEBERATUNGS GMBH. STUDIE IM AUFRAG VON PLASTICSEUROPE GERMANY – VERBAND DER KUNSTSTOFFERZUGER. FRANKFURT/MAIN
- DESTATIS (1990-2003), PRODUZIERENDES GEWERBE. FACHSERIE 4, REIHE 3.1 PRODUKTION IM PRODUZIERENDEN GEWERBE. STATISTISCHES BUNDESAMT, WIESBADEN
- DESTATIS (2007), PRODUKTIONSSSTATISTIK DES STATISTISCHEN BUNDESAMTES FÜR DAS JAHR 2007
- FAWER, M., (2007) SARASIN NACHHALTIGKEITSSTUDIE –SOLARENERGIE,
http://www.sarasin.ch/internet/iech/solarenergie_2007.pdf, 26.07.2009
- FORSTER, P., V. RAMASWAMY, P. ARTAXO, T. BERNTSEN, R. BETTS, D.W. FAHEY, J. HAYWOOD, J. LEAN, D.C. LOWE, G. MYHRE, J. NGANGA, R. PRINN, AND M.S.A.R.V.D. G. RAGA (2007), CHANGES IN ATMOSPHERIC CONSTITUENTS AND IN RADIATIVE FORCING., IN : CLIMATE CHANGE 2007: THE PHYSICAL SCIENCE BASIS. CONTRIBUTION OF WORKING GROUP I TO THE FOURTH ASSESSMENT REPORT OF THE INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, S. [SOLOMON, D. QIN, M. MANNING, Z. CHEN, M. MARQUIS, K.B. AVERYT, M.TIGNOR AND H.L. MILLER (EDS.)], EDITOR. 2007, CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, CAMBRIDGE, UNITED KINGDOM AND NEW YORK, NY, USA
- HIRSHMAN W. P., FAIDAS, M., FINIS, A.-L., JIN, Y., LI, R., (2009), VERHALTENES LÄCHELN AUF LANGEN GESICHTERN, PHOTON AUSGABE APRIL 2009, S. 54-71,
http://www.photon.de/presse/mitteilungen/weltweite_produktion_2008_photon-04-2009.pdf, 28.07.2009
- IPCC (1995), IPCC SECOND ASSESSMENT, CLIMATE CHANGE 1995, A REPORT OF THE INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, GENF
- IPCC (1996), REVISED 1996 IPCC GUIDELINES FOR NATIONAL GREENHOUSE GAS INVENTORIES. VOLUME 3. IGES, 1996, JAPAN
- IPCC (2000), GOOD PRACTICE GUIDANCE AND UNCERTAINTY MANAGEMENT IN NATIONAL GREENHOUSE GAS INVENTORIES. IGES, 2000, JAPAN

- IPCC (2006) IPCC GUIDELINES FOR NATIONAL GREENHOUSE GAS INVENTORIES (VOLUME 3, CHAPTER 3, TABLE 3.104); IPCC GOOD PRACTICE GUIDANCE AND UNCERTAINTY MANAGEMENT IN NATIONAL GREENHOUSE GAS INVENTORIES (PAGE 3.67) 2006.
- IPCC (2006A), IPCC GUIDELINES FOR NATIONAL GREENHOUSE GAS INVENTORIES. VOLUME 3, CHAPTER 3 – CHEMICAL INDUSTRY EMISSIONS. IGES, 2006, JAPAN
- IPCC (2007), CLIMATE CHANGE 2007: THE PHYSICAL SCIENCE BASIS. CONTRIBUTION OF WORKING GROUP I TO THE FOURTH ASSESSMENT REPORT OF THE INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE [SOLOMON, S., D. QIN, M. MANNING, Z. CHEN, M. MARQUIS, K.B. AVERYT, M. TIGNOR AND H.L. MILLER (EDS.)]. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, CAMBRIDGE, UNITED KINGDOM AND NEW YORK, NY, USA, 996 pp..
- LAI, P.S., SHUTTLEWORTH, G., (2008), SUSTAINABLE CHAMBER CLEANING SOLUTIONS: THE BACK END OF THE FRONT END. SEMICONDUCTOR INTERNATIONAL VOLUME,
- MAKISHI, C., SHIBASAKI, M., FISCHER, M (2005), TEILBEREICH 3 – LÖSEMITTEL UND ANDERE PRODUKTVERWENDUNG – N2O ANWENDUNG. FKZ 203 41 253/05, INSTITUT FÜR KUNSTSTOFFPRÜFUNG UND KUNSTSTOFFKUNDE DER UNIVERSITÄT STUTTGART IM AUFTRAG DES UMWELTBUNDESAMTES, STUTTGART
- MEYER, H., (2009), PERSÖNLICHE MITTEILUNG VON DER FEEM - FEDERATION OF EUROPEAN EX-PLOSIVES MANUFACTURERS
- NEELIS, M.L., PATEL, M.K., BACH, P.W, HAIJE, W.G. (2005), ANALYSIS OF ENERGY USE AND CARBON LOSSES IN THE CHEMICAL INDUSTRIE AND REFINERY INDUSTRIES. REPORT PREPARED FOR THE ECN UNIT ENERGY EFFICIENCY IN INDUSTRY, PROVER RESEARCH PROJECT, UTRECHT UNIVERSITY
- PATEL, M. (2009), PERSÖNLICHES GESPRÄCH MIT MARTIN PATEL, DEPARTMENT OF SCIENCE, TECHNOLOGY AND SOCIETY, UNIVERSITÄT UTRECHT
- SANDER, K., SCHILLING, S., WAMBACH, K., SCHLENCKER, S., MÜLLER, A., SPRINGER, J., FOUQUET, D., JELITTE, A., STRYI-HIPP, G., CHROMETZKA, T., (2007), STUDIE ZUR ENTWICKLUNG EINES RÜCKNAHME- UND VERWERTUNGSSYSTEM FÜR PHOTOVOLTAISCHE PRODUKTE, 2007, <http://www.oekopol.de/de/archiv/stoffstrom/pv-cycle/gesamtbericht%20pvcycle%20de.pdf>, 25.07 2009
- SCOTT, A. ELROD, W.W., (2000), ENVIRONMENT, SAFETY, AND HEALTH, IN HANDBOOK OF SEMICONDUCTOR MANUFACTURING TECHNOLOGY, R.D. YOSHIO NISHI, EDITOR., MARCEL DEKKER, INC.: NEW YORK. p. 1027-1045
- STEIMEN, I. (2009), PERSONAL COMMUNICATION - DISCUSSING DEPOSITION PARAMETERS., OERLIKON SOLAR FAB ENGINEERING
- TRGS (2006), TECHNISCHE REGELN FÜR GEFÄHRSTOFFE – ARBEITSPLATZGRENZWERTE. BUNDESANSTALT FÜR ARBEITSSCHUTZ UND ARBEITSMEDIZIN, AUSSCHUSS FÜR GEFÄHRSTOFFE
- UBA (2008), UMWELTBUNDESAMT (HRSG), NATIONALER INVENTARBERICHT ZUM DEUTSCHEN TREIBHAUSGAS-INVENTAR 1990 – 2006 - BERICHTERSTATTUNG UNTER DER KLIMARAHMENKONVENTION DER VEREINTEN NATIONEN, 2008, UMWELTBUNDESAMT, DESSAU-ROßLAU, ISSN 1862-4359
- UBA (2009), UMWELTBUNDESAMT (HRSG), NATIONALER INVENTARBERICHT ZUM DEUTSCHEN TREIBHAUSGAS-INVENTAR 1990 – 2007 - BERICHTERSTATTUNG UNTER DER KLIMARAHMENKONVENTION DER VEREINTEN NATIONEN, 2009, UMWELTBUNDESAMT, DESSAU-ROßLAU, ISSN 1862-4359, UND DESSEN INVENTARTABELLEN IM COMMON REPORTING FORMAT UNTER <http://www.umweltbundesamt.de/emissionen/archiv/germany-2009-v1-2.zip>, 05.11.2009
- VOLK, F. (1986), DETONATION GASES AND RESIDUES OF COMPOSITE EXPLOSIVES. JOURNAL OF ENERGETIC MATERIALS, 4(1), P. 93 – 113, 1986

- WEISS, M., NEELIS, M. L., BLOK, K., PATE, D M. K. (2008), NON-ENERGY USE AND RELATED CARBON DIOXIDE EMISSIONS IN GERMANY: A CARBON FLOW ANALYSIS WITH THE NEAT MODEL FOR THE PERIOD OF 1990-2003. RESOURCES, CONSERVATION AND RECYCLING 52, 1252–1265
- WEISS, M., NEELIS, M., PATEL, M., (2006), ESTIMATING CO₂-EMISSIONS FROM THE NON-ENERGY USE OF FOSSIL FUELS IN GERMANY. PREPARED FOR THE FEDERAL ENVIRONMENTAL AGENCY (UMWELTBUNDESAMT – UBA), DESSAU.
- WEISSELMEL, K., ARPE H.-J., (1988), INDUSTRIELLE ORGANISCHE CHEMIE: BEDEUTENDE VOR- U. ZWISCHEN-PRODUKTE. VCH VERLAG, WEINHEIM

7. Anhang

Tabelle 10: Chemische Umwandlungsprozesse und prozessspezifische Emissionsfaktoren aus dem NEAT-Modell

Nr	Production of	Feedstock	Feedstock consumption in t/t product	By-products	Generation of by-products in t/t product	Emis-sion factor in t CO ₂ eqv./t product
1a	Phenol	Cumene	1,35	Acetone	0,61	-
1b		Toluene	1,2	Benzene	0,01	1,17
2a	Propylene oxide	Propylene	0,88	Dichloro-propane	0,11	0,33
2b				Dichloro-ethylether	0,03	
2c		Propylene	0,9	Misc. Acetone	0,25	-
2d		Isobuene	2,35	Butanol	2,45	0,97
2e		Propylene	0,74	Styrene	2,29	0,06
2f		Ethylbenzene	2,52			0,62
3a	Caprolactam	Cyclohexane	1,03			0,88
3b		Phenol	0,92			0,25
4a	Phthalic anhydride	o-Xylool	0,92	Maleic acid	0,05	0,6
4b		Naphthalene	0,92	-	-	0,78
5	Acrylonitrile	Propylene	1,06	Hydrogen cyanide	0,08	0,71
6a	Adiponitrile	Acrylonitrile	1,13	-	-	0,54
6b	Adiponitrile	Adipic Acid	1,48	-	-	0,4
6c	Adiponitrile	Butadiene	0,63	-	-	0,76
6d	Adiponitrile	Hydrogen-cyanide	0,6	-	-	-
7	Adipic Acid	Cyclohexane	0,75	-	-	0,55
8	Ethylene oxide	Ethylene	0,78	-	-	0,45
9a	Toluene diiso-cyanate (TDI)	Toluene	0,67	-	-	-
9b		Carbon monoxide	0,43	Heavy products	0,08	0,44

Nr	Production of	Feedstock	Feedstock consumption in t/t product	By-products	Generation of by-products in t/t product	Emission factor in t CO ₂ eqv./t product
10a	Bisphenol-A	Phenol	0,88	-	-	-
10b		Acetone	0,29	-	-	0,37
10c		Toluene	0,04	-	-	-
11a	Dimethyl-terephthalate	p-Xylene	0,63	-	-	0,27
11b		Methanol	0,38	-	-	0,07
12	Polyamid-6	Caprolactam	1,11	-	-	0,26
13	Isopropanol	Propylene	0,78	-	-	0,25
14a	Polycarbonate	Bisphenol-A	0,9	-	-	-
14b	Polycarbonate	Carbon monoxide	0,23	-	-	0,19
15a	Dioctylphthalate	2-Ethylhexanol	0,73	-	-	-
15b	Dioctylphthalate	Phthalic anhydride	0,38	-	-	0,17
16a	Terephthalic acid	p-Xylene	0,66	-	-	0,07
16b	Terephthalic acid	Acetic acid	0,05	-	-	0,07
17a	Methylene di-para-phenylene-isocyanate (MDI)	Aniline	0,76	-	-	-
17b		Formaldehyde	0,14	-	-	0,07
17c		Carbon monoxide	0,26	-	-	0,07
18	Formaldehyde	Methanol	1,15	-	-	0,12
19	Acetaldehyde	Ethylene	0,67	-	-	0,12
20a	Acetic acid	Acetaldehyde	0,76	-	-	0,06
20b		Methanol	0,54	-	-	0,05
20c		Carbon monoxide	0,53	-	-	0,05

Nr	Production of	Feedstock	Feedstock consumption in t/t product	By-products	Generation of by-products in t/t product	Emission factor in t CO ₂ eqv./t product
21a	n-Butanol	Propylene	0,66	i-Buteraldehyde	0,09	0,07
21b		Carbon monoxide	0,44	-	-	0,02
22	Vinylchloride	Ethylene	0,47	-	-	0,07
23	Aniline	Benzene	1,35	-	-	0,06
24a	Ethylene glycol	Ethylene oxide	0,83	Diethylene glycol	0,1	0,05
24b				Triethylene glycol	0,01	
25a	Styrene	Ethylbenzene	1,07	Benzene	0,01	0,05
25b				Toluene	0,02	
26	Polyvinylchloride	Vinylchloride	1,03	-	-	0,04
27a	Polyethylene terephthalate (PET)	Ethylene glycol	0,33	-	-	0,03
27b		Terephthalic acid	0,87	-	-	-
28a	Cumene	Propylene	0,35	-	-	0,02
28b		Benzene	0,66	-	-	0,01
29	Polystyrene	Styrene	1,01	-	-	0,03
30	Acetone	Isopropanol	1,05	-	-	0,03
31	Polyethylene	Ethylene	1,01	-	-	0,03
32a	Polyetherpolymers	Glycerol	0,03	-	-	-
32b		Propylene oxide	1	-	-	0,02
33a	Urea	Ammonia	0,57	-	-	-
33b		Carbon dioxide	0,75	-	-	0,02
34	Cyclohexane	Benzene	0,93	-	-	0,02
35	Polypropylene	Propylene	1,01	-	-	0,02
36a	Ethylbenzene	Benzene	0,74	-	-	-
36b		Ethylene	0,27	-	-	0,01

(Weiss et al. 2008)

Tabelle 11: Rangfolge der Produktionsprozesse zu CO₂-Emissionen aus nichtenergetischen Umwandlungsverlusten nach Emissionsmenge¹⁸ und Produktionsmenge¹⁹

No.	Produktion von	Feedstock	EF [t CO ₂ eqv/t product]	Produktion 2007 [t/a]	Emission [t CO ₂ eqv/a]	Anmerkung
1	Phenol	Toluene	1,17	855.032	1.000.387	
2	Propylene oxide	Isobutene	0,97	922.749	895.067	Produktionszahlen beruhen auf Methyloxiran (Propylenoxid)
3	Propylene oxide	Ethylbenzene	0,62	922.749	572.104	
4	Ethylene oxide	Ethylene	0,45	966.560	434.952	
5	Toluene diisocyanate (TDI)	Carbon monoxide	0,44	760.451	334.598	
6	Propylene oxide	Propylene	0,33	922.749	304.507	
7	Adipic acid	Cyclohexane	0,55	543.665	299.016	
8	Bisphenol-A	Acetone	0,37	699.118	258.674	
9	Formaldehyde	Methanol	0,12	1.504.421	180.531	
10	Phthalic anhydride	Naphthalene	0,78	228.261	178.044	
11	Dimethyl-terephthalate	p-Xylene	0,27	622.228	168.002	
12	Phthalic anhydride	o-Xylool	0,6	228.261	136.957	
13	Vinylchloride	Ethylene	0,07	1.887.577	132.130	
14	Polyvinylchloride	Vinylchloride	0,04	1.681.999	67.280	
15	Propylene oxide	Propylene	0,06	922.749	55.365	Produktionszahlen beruhen auf Methyloxiran (Propylenoxid)
16	Polyethylene	Ethylene	0,03	1.786.268	53.588	
17	Styrene	Ethylbenzene	0,05	1.052.100	52.605	
18	Dimethyl-terephthalate	Methanol	0,07	622.228	43.556	
19	Polyamide-6	Caprolactam	0,26	153.353	39.872	

¹⁸ EF aus Weiss, M., Neells, M. und M. Patel (2006): Estimating CO₂-Emissions from the Non-Energy Use of Fossil Fuels in Germany. Prepared for the Federal Environmental Agency (Umweltbundesamt – UBA), Dessau.

¹⁹ Produktionsmengen aus Destatis (1990-2003): Produzierendes Gewerbe. Fachserie 4, Reihe 3.1 Produktion im Produzierenden Gewerbe. Statistisches Bundesamt, Wiesbaden.

No.	Produktion von	Feedstock	EF [t CO ₂ eqv/t product]	Produktion 2007 [t/a]	Emission [t CO ₂ eqv/a]	Anmerkung
20	Polypropylene	Propylene	0,02	1.926.257	38.525	
21	Polystyrene	Styrene	0,03	901.878	27.056	
22	Urea	Carbon dioxide	0,02	1.013.900	20.278	
23	Cumene	Propylene	0,02	889.486	17.790	
24	Ethylene glycol	Ethylene oxide	0,05	314.085	15.704	
25	Acetone	Isopropanol	0,03	517.262	15.518	
26	Acetaldehyde	Ethylene	0,11	109.305	12.024	
27	Cumene	Benzene	0,01	889.486	8.895	
28	Ethylbenzene	Ethylene	0,01	857.999	8.580	
29	Acetic acid	Acetaldehyde	0,06	117.257	7.035	
30	Acetic acid	Methanol	0,05	117.257	5.863	
31	Acetic acid	Carbon monoxide	0,05	117.257	5.863	
32	n-Butanol	Propylene	0,07	59.978	4.198	
33	Cyclohexane	Benzene	0,02	198.960	3.979	
34	n-Butanol	Carbon monoxide	0,02	59.978	1.200	
35	Acrylonitrile	Propylene	0,71	nicht öffentlich zugänglich		
36	Adiponitrile	Acrylonitrile	0,54	nicht vorhanden		
37	Adiponitrile	Adipic acid	0,4	nicht vorhanden		
38	Adiponitrile	Butadiene	0,76	nicht vorhanden		
39	Adiponitrile	Hydrogencyanide	-	nicht vorhanden		
40	Aniline	Benzene	0,06	nicht öffentlich zugänglich		
41	Bisphenol-A	Phenol	-	699.118		
42	Bisphenol-A	Toluene	-	699.118		
43	Caprolactam	Cyclohexane	0,88	nicht öffentlich zugänglich		
44	Caprolactam	Phenol	0,25	nicht öffentlich zugänglich		
45	Dioctylphthalate	2-Ethylhexanol	-	nicht vorhanden		
46	Dioctylphthalate	Phthalic anhydride	0,17	nicht vorhanden		
47	Ethylbenzene	Benzene	-	857.999		

No.	Produktion von	Feedstock	EF [t CO ₂ eqv/t product]	Produktion 2007 [t/a]	Emission [t CO ₂ eqv/a]	Anmerkung
48	Isopropanol	Propylene	0,25	nicht öffentlich zugänglich		
49	Methylene di-para-phenylene-isocyanate	Aniline	-	nicht vorhanden		
50	Methylene di-para-phenylene-isocyanate	Formaldehyde	0,07	nicht vorhanden		
51	Methylene di-para-phenylene-isocyanate	Carbon monoxide	0,07	nicht vorhanden		
52	Phenol	Cumene	-	855.032		
53	Polycarbonate	Bisphenol-A		nicht öffentlich zugänglich		
54	Polycarbonate	Carbon monoxide	0,19	nicht öffentlich zugänglich		
55	Polyetherpolyols	Glycerol	-	nicht vorhanden		
56	Polyetherpolyols	Propylene oxide	0,02	nicht vorhanden		
57	Polyethylene terephthalate (PET)	Ethylene glycol	0,03	nicht öffentlich zugänglich		
58	Polyethylene terephthalate (PET)	Terephthalic acid		nicht öffentlich zugänglich		
59	Propylene oxide	Propylene	-	922.749		
60	Styrene			1.052.100		
61	Terephthalic acid	p-Xylene	0,07	nicht öffentlich zugänglich		
62	Terephthalic acid	Acetic acid	0,07	nicht öffentlich zugänglich		
63	Toluene diisocyanate (TDI)	Toluene	-	760.451		
64	Urea	Ammonia	-	1.013.900		