

# Von der Forschung zur Praxis - Infrarotspektroskopie und thermische Analyse in der Prozesskontrolle

Ena Smidt und Peter Lechner

Institut für Abfallwirtschaft, Department für Wasser, Atmosphäre und Umwelt  
Universität für Bodenkultur, Wien

## From research to practical application – Infrared spectroscopy and thermal analysis for process control

### Abstract

Process control of biological waste treatment is based on chemical and biological parameters that indicate the stage of stabilization. In the presented study infrared spectroscopy and thermal analysis were applied to monitor an MBT process and to characterize changes of organic matter and stabilization during the biological treatment. The evolution of organic matter is visualized by the infrared spectra and the thermograms. Basic information on interpretation and evaluation procedures for practical use are presented for both methods.

### Abstract

Die Erfolgskontrolle der biologischen Behandlung basiert in der Praxis auf der Untersuchung verschiedener chemischer oder biologischer Parameter, die die Stabilität des Materials anzeigen. In der vorliegenden Studie wurden Infrarotspektroskopie und thermische Analyse zum Monitoring eines MBA Prozesses eingesetzt, um Veränderungen der organischen Substanz und ihre Stabilisierung während der biologischen Behandlung zu charakterisieren. Die Entwicklung der organischen Substanz wird durch die Infrarotspektren und Thermogramme veranschaulicht. Grundlagen zur Interpretation und einfache Auswerteschemen für die praktische Anwendung beider Methoden werden vorgestellt.

### Keywords

Prozesskontrolle, MBA, Infrarotspektroskopie, Thermische Analyse  
Process control, MBP, Infrared spectroscopy, Thermal Analysis

## 1 Einleitung

In der österreichischen Abfallwirtschaft müssen aufgrund der neuen Gesetzeslage seit Jahresbeginn 2004 Abfälle vor der Ablagerung behandelt werden. Strenge Grenzwerte regeln neben dem Schadstoffgehalt vor allem die Reaktivität und Stabilität des Deponeguts. Als Vorbehandlung für kommunale Abfälle kommen in Österreich derzeit ausschließlich thermische und mechanisch-biologische Verfahren zum Einsatz.

Im Sinne eines vorsorgenden Umweltschutzes sind Abfälle so zu behandeln, dass bei ihrer Ablagerung hinsichtlich möglicher Emissionen keine Problemverschiebung in die Zukunft stattfindet. Das ist allerdings nur dann der Fall, wenn das Emissionsverhalten der behandelten Abfälle in Ausmaß und Dauer natürlichen Prozessen angepasst wird. Damit wird nicht nur das Gefährdungspotenzial der Abfälle drastisch verringert, sondern deren Emissionsverhalten auch langfristig prognostizierbar.

Die Erforschung der stabilisierenden und mobilisierenden Mechanismen, die auf Abfälle in der Deponie einwirken, erfordert Untersuchungsmethoden, welche die natürlichen Vorgänge abbilden und die komplexe Eigenschaft „Stabilität“ beschreiben, bzw. den Fortschritt von Stabilisierungs- oder auch Destabilisierungsprozessen darstellen. Mit den Parametern der Routineanalytik wie Glühverlust, TOC, Stickstoff, C/N-Verhältnis ist das im Bereich der organischen Substanz des MBA-Materials nur eingeschränkt möglich.

Biologische Tests, wie Atmungsaktivität (aerob) oder Gasbildungspotenzial (anaerob), beschreiben das Verhalten des Abfalls sehr gut (BINNER ET AL. 1998), sind allerdings zeitaufwändig und liefern nur dann Ergebnisse, wenn keine toxischen Substanzen vorliegen, die den Stoffwechsel der Mikroorganismen beeinträchtigen oder hemmen. Summenparameter wie TOC oder Glühverlust sagen nichts über die Art der organischen Substanz aus. Untersuchungen zur genaueren chemischen Charakterisierung der organischen Substanz scheitern in der Praxis häufig am Zeitaufwand und an den Kosten. Die Analysenvorschläge reichen von den Huminsäuren (ADANI ET AL. 1995) bis zur Zellulose (MÜLLER ET AL. 1996).

Infrarotspektroskopie wird zunehmend für komplexe Proben eingesetzt, z.B. um Veränderungen der organischen Substanz in Böden durch unterschiedliche Bewirtschaftungsformen festzustellen (HABERHAUER ET AL. 2000) oder um Mikroorganismen zu identifizieren (NAUMANN ET AL. 1996). Im Bereich der Abfallwirtschaft wurden vor allem Komposte (OUATMANE ET AL. 2000), aber auch andere Abfälle und Altablagerungen untersucht (SMIDT UND SCHWANNINGER 2005). Das Infrarotspektrum zeigt charakteristische Absorptionsbanden des Probenmaterials, eine Art „chemischen Fingerprint“, der bestimmten Abbaustadien des Materials zugeordnet werden kann. Der Vorteil der Methode für die praktische Anwendung liegt in der schnellen kostengünstigen, aber umfassenden Information über die Stabilisierung des Materials.

Abbau und Stabilisierung der organischen Substanz sind von Änderungen des Energieinhaltes des Materials begleitet, die sich im thermischen Verhalten widerspiegeln. Bei der Thermogravimetrie wird der Masseverlust des Materials bei steigender Temperatur, bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) der Energieinhalt der Probe gemessen. Thermische Methoden wurden bereits für die Bestimmung der Stabilität von Abfäl-

len eingesetzt (DELL'ABATE ET AL., 2000; OTERO ET AL. 2002; MELIS UND CASTALDI, 2004; SMIDT UND LECHNER, 2005).

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Anwendbarkeit beider Methoden am Beispiel eines MBA-Prozesses zu demonstrieren und Auswertemöglichkeiten für die Praxis zu zeigen.

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Material

Das Material stammt aus einer mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage. Der Abfall wurde zu Beginn 24 Stunden in einem rotierenden Rotterektor belüftet. Der nachfolgende Rotteprozess fand über einen Zeitraum von 9 Wochen in einer offenen Miete statt mit einmaligem Wenden pro Woche. Für die Nachrotte von 20 Wochen wurde das Material in einer Tafelmiete gestapelt und 1 Mal pro Monat umgesetzt. Probenahmen an den Tagen: 1, 17, 51, 63, 92, 129, 197.

### 2.2 Analysenmethoden

Für Atmungsaktivität, Gasbildungspotenzial und Ammoniumbestimmung wurde das Frischmaterial verwendet (BINNER ET AL., 1998). Für alle anderen Analysen wurde das Material luftgetrocknet, gemahlen und <0,63 mm abgesiebt. Der Glühverlust wurde durch Verbrennen bei 550 °C bestimmt. Kohlenstoff (TOC) und Stickstoff wurden durch Verbrennung im Variomax CNS Analysator ermittelt.

Für die infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurde die aufbereitete Probe zusätzlich gemörsert. Zwei mg Probe wurden mit 200 mg KBr vermischt, gepresst und sofort im mittleren IR-Bereich (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) bei Umgebungsbedingungen in Transmission bei einer Auflösung von 4  $\text{cm}^{-1}$  gemessen (Bruker Equinox 55 Spektrometer). 32 Scans wurden aufgenommen, gemittelt und gegen Umgebungsluft korrigiert. Die Auswertung erfolgte mit der Software OPUS. Für die Thermoanalyse (STA 409 CD Skimmer, Netzsch GmbH) wurden 16 mg Probe eingewogen und in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Tiegel in einem Bereich von 30-950 °C verbrannt. Gasfluss: 150  $\text{ml min}^{-1}$  (20%  $\text{O}_2$ , 80% He), Aufheizrate: 10  $\text{K min}^{-1}$ . Zur Auswertung wurde die Software Netzsch Proteus verwendet.

### 3 Ergebnisse und Anwendung in der Praxis

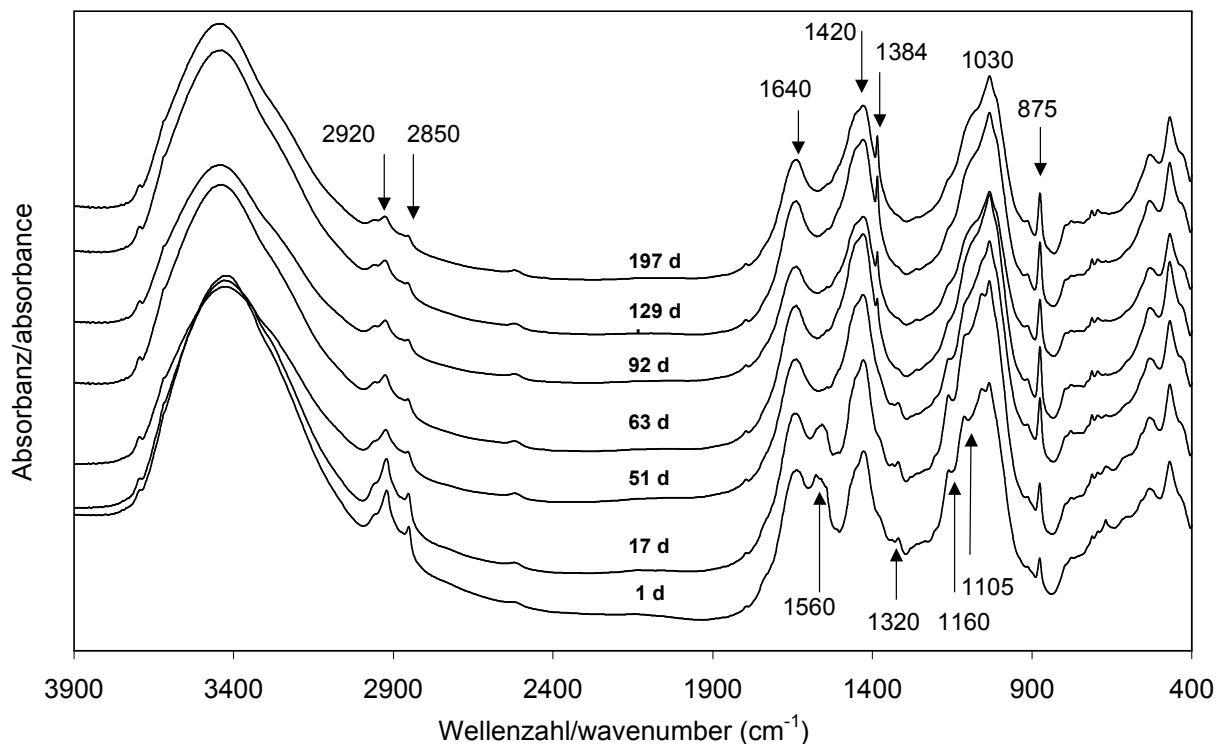
#### 3.1 Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Tabelle 1 zeigt chemische und biologische Daten des Ausgangs- und Endmaterials.

**Tabelle 1** Analysendaten der Ausgangs- und Endprobe / chemical data of the initial (1d) and the last (197 d) sample

Zeit	GV (% TM)	TOC (% TM)	N <sub>t</sub> (% TM)	NH <sub>4</sub> -N (ppm)	AT4 (mg O <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> TM)	GBP (NL kg <sup>-1</sup> TM)
1	52,2	26,6	1,17	1203	80	132
197	29,5	15,3	1,21	6	1,7	7

Die Infrarotspektren der unterschiedlichen Entwicklungsstadien des MBA Materials sind in Abbildung 1 dargestellt. Die Indikatorbanden, ihre Position, ihre Zuordnung zu funktionellen Gruppen, bzw. Verbindungen und ihre Entwicklung während der biologischen Behandlung sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Abnahme (↓), Zunahme (↑) oder das Verschwinden von Absorptionsbanden entsprechen dem Verhalten organischer und anorganischer Komponenten oder kurzfristig auftretender Stoffwechselprodukte. Gleichbleibende Bandenhöhen (→) zeigen die Stabilisierung des Materials an.



**Abbildung 1** Entwicklung der infrarotspektroskopischen Charakteristik von Hausmüll während der biologischen Behandlung  
evolution of infrared spectroscopic characteristics during the biological treatment of municipal solid waste

Für die Auswertung in der Praxis ergeben sich mehrere Möglichkeiten. Die erste und schnellste Information über den Abbaugrad des Materials erhält man mit ein bisschen Erfahrung sofort aus dem Gesamtspektrum. Stabiles Material weist schwache aliphatische Methylenbanden ( $2920, 2850 \text{ cm}^{-1}$ ) auf, die Amid II ( $1560 \text{ cm}^{-1}$ ) und die Amin-Bande ( $1320 \text{ cm}^{-1}$ ) fehlen, Polysaccharide (Zellulose) sind höchstens als schwache Schulter erkennbar. Die Beurteilung des Materials kann vom Computer durchgeführt werden, der die Übereinstimmung des Probenspektrums mit Spektren einer selbst erstellten Spektrendatenbank (z.B. Verlauf eines typischen oder optimierten Rotteprozesses oder angestrebtes Endprodukt) vergleicht. Mit der entsprechenden Software können auch statistische Auswertungen durchgeführt werden (z.B. Clusteranalyse, Kreuzvalidierung).

**Tabelle 2** Position der Indikatorbanden, charakteristische Schwingung und Entwicklung während der biologischen Behandlung

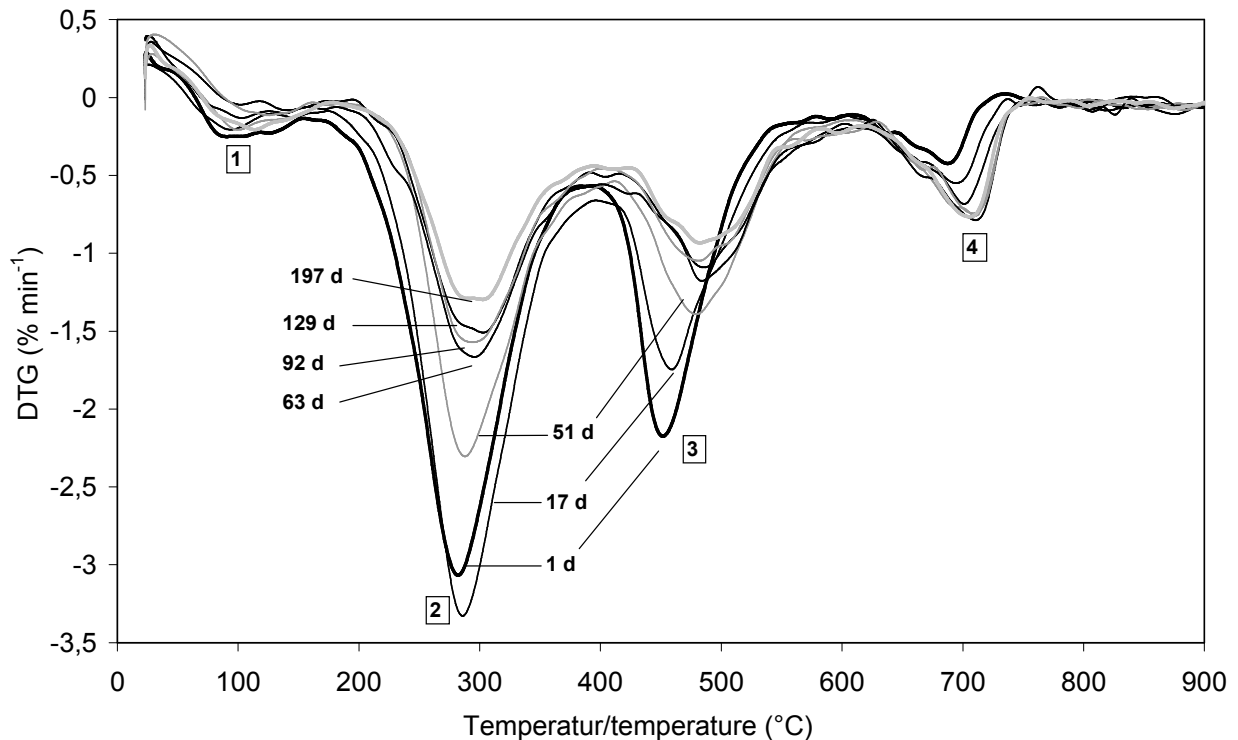
Location of indicator bands, characteristic vibration, development during the biological treatment

Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ )	Funktionelle Gruppe, bzw. Verbindung	Schwingung	Entwicklung
3400	gebundene und freie Hydroxylgruppen (Wasser)	O-H	→
2920	aliphatische Methylengruppe	C-H	↓→
2850	aliphatische Methylengruppe		↓→
1640	Amid I, Carboxylate Alkene, aromat. Ringschwingung	C=O C=C	↓→ ↓→
1570-1540	Amid II		↓
1425-1420	Carboxylgruppe Carbonat	COO <sup>-</sup> C-O	↓ ↑→
1384	Nitrat	N-O	↑↓
1320	(aromat.) Amine	C-N	(↑)↓
1250-900	Polysaccharide	C-O-C, C-O	↓→
1030	Tonminerale	Si-O, Si-O-Si	↑→
875	Carbonate	C-O	↑→

### 3.2 Thermoanalyse

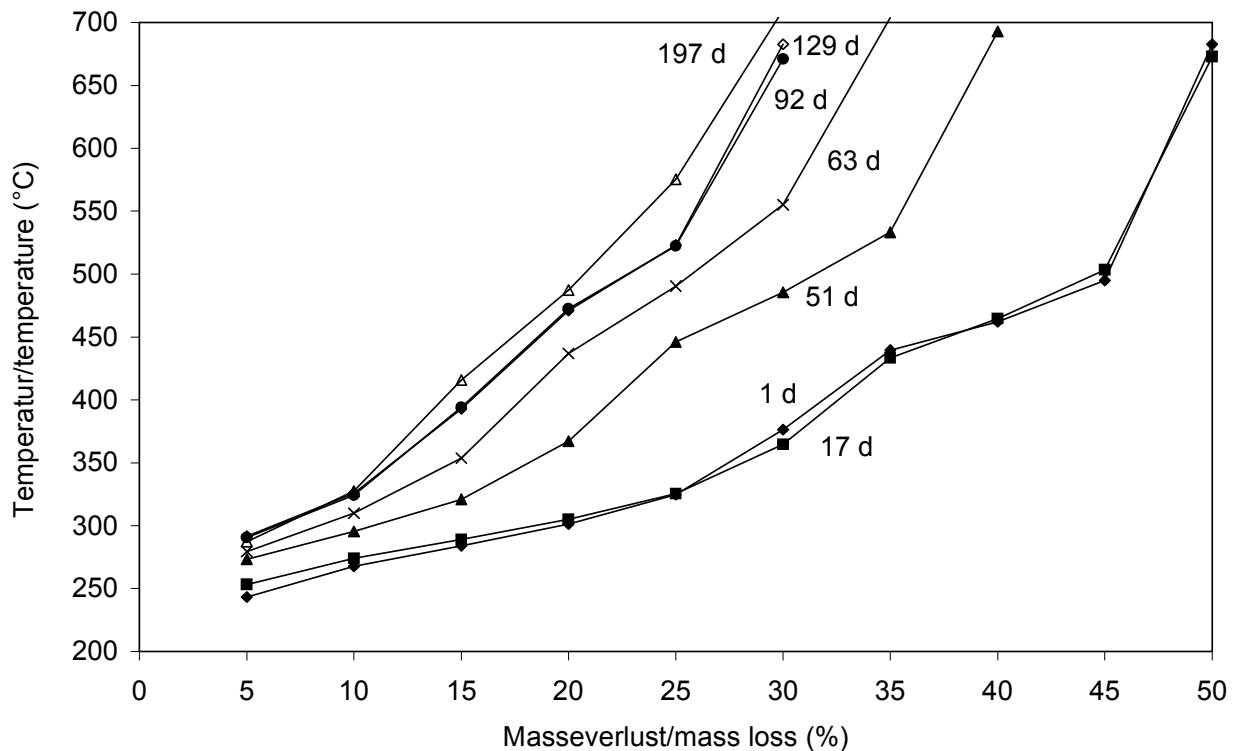
Die Verbrennungscharakteristik einer Probe gibt Aufschluss über ihre Stabilität. Stabileres Material erfordert höhere Verbrennungstemperaturen, um den gleichen Massever-

lust (%) zu erzielen. Abbildung 2 zeigt die 1. Ableitung der Masseverlustkurve mit zwei ausgeprägten peaks zwischen 105°C – 375°C (MV2) und 375 – 550°C (MV3), die der Verbrennung der Organik entsprechen. Peak 1 ist auf die Verdunstung des Wassers zurückzuführen, peak 4 auf den Zerfall des Carbonats. Die Peaks nehmen im Verlauf der Rotte ab, Peak 2 im niederen Temperaturbereich aber wesentlich stärker (Abb. 2), da er durch leichter abbaubare Substanzen verursacht wird. Daher ändert sich das Verhältnis MV2/MV3, das ebenfalls zur Beurteilung der Stabilität herangezogen werden kann.



**Abbildung 2** Masseverlustkurven (1. Ableitung) des Materials während der biologischen Behandlung / mass losses (1<sup>st</sup> derivative) of the material during the biological process

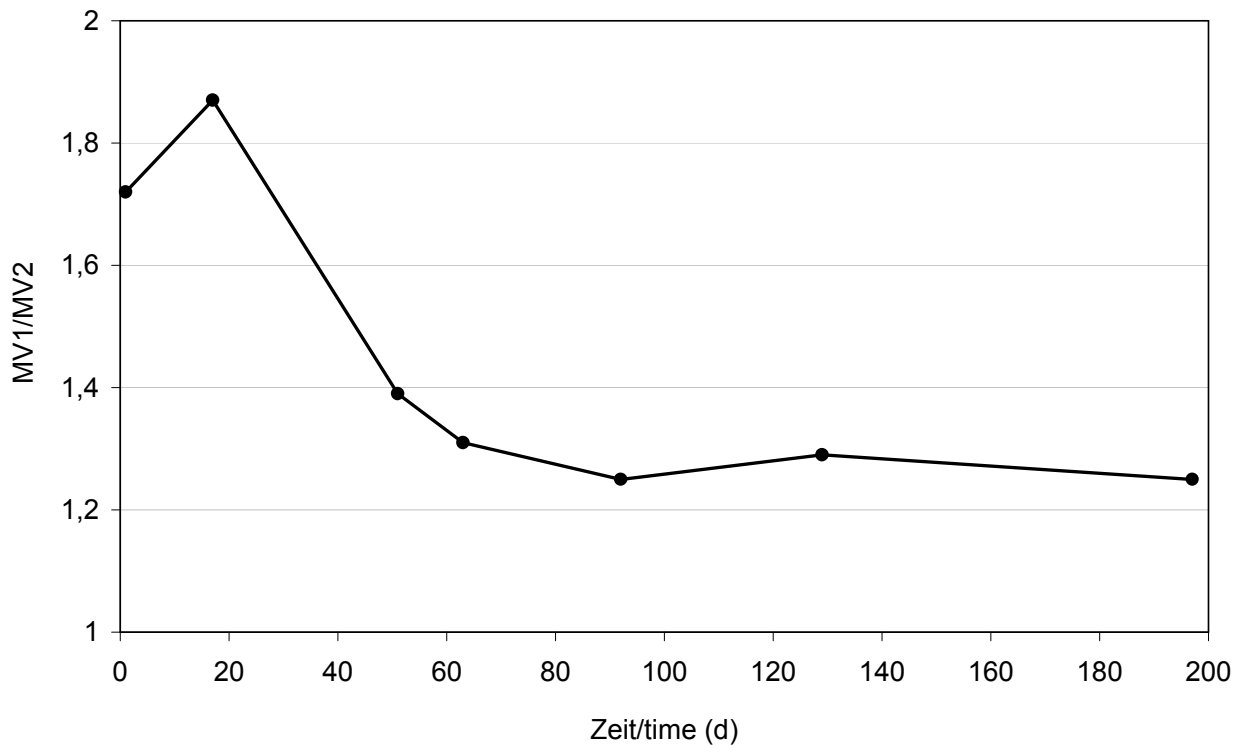
Abbildung 3 veranschaulicht die Auswertung der Analysendaten nach der Temperatur, die benötigt wird, um weitere 5% an Masseverlust zu erreichen. Die Steigung der Kurve repräsentiert das Entwicklungsstadium des Materials. Die Kurve, die dem gewünschten Stabilisierungsgrad entspricht, ist zu definieren. Unbekannte Einzelproben können dann zugeordnet werden.



**Abbildung 3** Masseverlust (%) vs. Temperatur während der biologischen Behandlung / mass loss (%) vs. temperature during the biological treatment

Abbildung 4 stellt die Änderung des Quotienten dar, der sich aus dem Masseverlust (%) zwischen 105 - 375°C und dem Masseverlust zwischen 375°C - 550°C berechnet. Der Anstieg der Kurve zwischen dem 1. und 17. Tag, der sich auch in der Zunahme des peaks in der DTG Kurve zeigt (Abb. 2), kann auf Zugabe von frischem Material (eventuell Klärschlamm) nach der ersten Probenahme zurückgeführt werden.

Aufgrund der Kenntnisse aus den thermogravimetrischen Untersuchungen kann dieser Verbrennungsprozess auch stufenweise von 105 - 375°C und von 375 - 550°C als Glühverlustbestimmung in einem Muffelofen durchgeführt und der Quotient der entsprechenden Masseverluste berechnet werden.



**Abbildung 4** Verhältnis von Masseverlust 105-375°C (MV2) zu Masseverlust 375-550°C (MV3) während der biologischen Behandlung  
ratio of mass losses between 105-375°C (MV2) and 375-550°C (MV3) during the biological treatment

## 4 Zusammenfassung

Es hat sich gezeigt, dass FT-IR Spektroskopie und Thermoanalyse mehrere Vorteile für die Praxisanwendung bieten: geringer Aufwand bei der Probenaufbereitung und Analyse, Verwendung der Gesamtprobe, mehr Information über das Material, schnell und umweltfreundlich, geringe Kosten.

Indikatorbanden des Infrarotspektrums liefern eine allgemeine Information über chemische Komponenten des Abfalls und lassen damit Rückschlüsse auf das Entwicklungsstadium zu. Die Auswertung erfolgt qualitativ durch Interpretation des Spektrums oder die entsprechende Software, mit deren Hilfe die Übereinstimmung mit den Spektren einer Spektrenbibliothek oder die Zuordnung eines Parameters zum Spektrum geprüft wird.

Für die Thermoanalyse haben sich bei MBT Material zwei Auswerteschemen bewährt. Ein Diagramm aus Masseverlusten von jeweils 5% und den dazu notwendigen Temperaturen ergibt Kurven mit zunehmender Steigung, je stabiler das Material ist. Der Quotient aus den Masseverlusten im Bereich 105 - 375°C und 375 - 550°C nimmt mit zunehmender Stabilisierung ab und kann ebenfalls als Kriterium herangezogen werden.



Wichtig ist, dass die Masseverlustkurven speziell für den Prozess einer Anlage ermittelt werden, da die Zusammensetzung Auswirkungen auf die Intensität der Masseverluste hat. Unterschiede ergeben sich auch aus der Prozessführung. Mineralisierung und Humifizierung beeinflussen in unterschiedlicher Weise das Verbrennungsverhalten.

## 5 Summary

Due to strict regulation in Austria since 2004 municipal solid waste has to be pretreated before landfilling. The biological treatment aims at minimization of reactivity to avoid considerable emissions in the future. Stability of waste organic matter is a target to be reached. Stability is a complex property that is determined by several chemical and biological parameters. The infrared spectral pattern describes the chemistry of the system in a general way and provides more information about the material. Thermal methods focus on the thermal behavior of the sample. In waste materials it is strongly related to the decomposition stage of organic matter due to the changing energy content. For practical use FT-IR spectroscopy and thermal analysis, both provide several advantages: no time consuming sample preparation and analysis, more information about the overall sample, fast and eco-friendly, low costs.

The specific infrared spectroscopic pattern can be assigned to municipal solid waste. Indicator bands in the infrared spectrum that are attributed to functional groups and molecules respectively, reflect the stage of organic matter at a molecular level. Either evaluation is based on qualitative spectra interpretation, which requires some experience, or on a computer assisted spectra library. A database of the specific process has to be set up. The compliance of unknown samples with well known samples in the spectra library is verified by means of the library software. Other software tools for cluster analysis or correlation to chemical parameters are available. The most important indicator bands in the infrared spectrum, their location and their development during the MBT are summarized in Table 2. Aliphatic methylene bands at 2920 and 2850  $\text{cm}^{-1}$  show a strong decrease up to a constant level, amide II (1570-1540  $\text{cm}^{-1}$ ) and amine (1320  $\text{cm}^{-1}$ ) bands disappear completely. Other organic bands decrease whereas inorganic bands increase up to a constant level. The nitrate band appears at a later stage of the biological process. The disappearance of the specific bands mentioned above and the constant level of the other bands indicate stabilization.

Thermograms visualize the mass loss of the sample within a chosen temperature range. The derivative of the mass loss curve (Figure 2) reveals four peaks: the first peak at around 90 - 110°C (loss of adsorbed water), two peaks indicating the loss of different organic fractions, and a peak at around 700°C (decay of carbonates). During the biological treatment a shift of the thermogram curves towards higher temperatures is observed due to degradation of low molecular components and the relative enrichment of

more resistant organic molecules and inorganic compounds that also influence the thermal behavior of organic matter. Diagrams of mass losses (%) vs. temperature show that higher temperatures are necessary in stabilized samples to achieve the same mass loss (Figure 3). Comparison of curves is one approach of sample evaluation. The ratio of the first (105 - 375°C) and the second (375 - 550°C) considerable mass loss, decreases during the biological treatment (Figure 4), because the organic matter fraction that is attributed to the first mass loss is more affected by degradation. The ratio sheds light on the stage of decomposition and stabilization and serves as an indicator of the progressing process and stability of the final product.

## 6 Literatur

- Adani, F., Genevini, P.L., Tambone, F. 1995 A New Index of Organic Matter Stability. *Compost Science & Utilization*, Spring 1995.
- Binner, E., Zach, A., Wiedrin, M., Lechner, P. 1998 Auswahl und Anwendbarkeit von Parametern zur Charakterisierung der Endprodukte aus mechanisch-biologischen Restmüllbehandlungsverfahren. Schriftenreihe des BMUJF, Wien.
- Dell'Abate, M.T.; Benedetti, A.; Sequi, P. 2000 Thermal methods of organic matter maturation monitoring during a composting process. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 61, 389-396.
- Haberhauer, G., Feigl, B., Gerzabek, M.H., Cerri, C. 2000 FT-IR spectroscopy of organic matter in tropical soils: changes induced through deforestation. *Appl. Spectrosc.* 54, 221-224.
- Melis, P., Castaldi, P. 2004 Thermal analysis for the evaluation of the organic matter evolution during municipal solid waste aerobic composting process. *Thermochimica Acta* 413, 209-214.
- Müller, W., Fricke, K., Turk, T., Lechner, P., Doedens, H. 1996 Ermittlung von Prüfmethode zur Beschreibung des Stabilisierungsgrades der organischen Substanz in mechanisch-biologisch behandeltem Restmüll. In: *Biologische Abfallbehandlung III*. Wiemer, Kern (Hrsg.), Witzhausen 1996.
- Naumann, D., Schultz, C.P., Helm, D. 1996 What can infrared spectroscopy tell us about the structure and composition of intact bacteria cells? In: *Infrared spectroscopy of biomolecules*. Mantsch, Chapman (Eds.), Wiley-Liss, New York.
- Ouatmane, A.; Provenzano, M.R.; Hafidi, M.; Senesi, N. 2000 Compost maturity assessment using calorimetry, spectroscopy and chemical analysis. *Compost Science & Utilization* 8, 124-134.

- |  |      |   |
|--|------|---|
| Otero, M.; Calvo, L.F.; Estrada, B.; Garcia, A.I.; Moran, A. | 2002 | Thermogravimetry as a technique for establishing the stabilization progress of sludge from wastewater treatment plants. <i>Thermochimica Acta</i> 389, 121-132. |
| Smidt, E., Schwanninger, M.                                  | 2005 | Characterization of Waste Materials using FTIR Spectroscopy: Process Monitoring and Quality Assessment. <i>Spectroscopy Letters</i> 38, 247-270.                |
| Smidt und Lechner  | 2005 | Study on the degradation and stabilization of organic matter in waste by means of thermal analyses. <i>Thermochimica Acta</i> , in press.                       |

### **Anschrift der Verfasser**

Dr. Dipl.Ing. Ena Smidt und Prof. Dr. Dipl.Ing. Peter Lechner  
Institut für Abfallwirtschaft; Department Wasser, Atmosphäre und Umwelt  
Universität für Bodenkultur, Wien  
Muthgasse 107  
A-1190 Wien  
Telefon (+43-1) 318 99 00-343  
Email: ena.smidt@boku.ac.at  
Website: <http://www.boku.ac.at/abf/>