

Stabilisierungsprozesse der organischen Substanz in Abfällen während der biologischen Behandlung

Ena Smidt und Johannes Tintner

Institut für Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur, Wien

Stabilization of waste organic matter during the biological treatment

Abstract

Biological treatment of municipal solid waste aims at stabilization for landfilling. Stabilization is a basic requirement to reduce emissions. For composts stabilization comprises maturity and plant compatibility. Stability is reached by mineralization, humification, and interaction of organic matter with mineral components. Mineralization can not be achieved completely due to antagonizing processes. Humification provides a positive contribution to carbon sequestration due to the synthesis of stable humic matter. The mineral matrix and its chemical and physical interactions with organic matter influences the reactivity of the latter. In this study examples of stabilization mechanisms are presented. The pursued stabilization is influenced by process operation. Infrared spectroscopy and thermal analysis are applied as analytical tools to verify stability.

Abstract

Die biologische Behandlung von Abfällen zielt darauf ab, Hausmüll vor der Ablagerung zu stabilisieren, um Emissionen zu reduzieren. Bei Komposten bedeutet Stabilität Reife und Pflanzenverträglichkeit. Stabilität wird durch Mineralisierung, Humifizierung und die Wechselwirkung der organischen Substanz mit mineralischen Komponenten erreicht. Mineralisierung verläuft aufgrund von gegensteuernden Prozessen nie vollständig. Humifizierung trägt durch Transformation organischer Verbindungen und den Aufbau stabiler Huminstoffe zur Kohlenstofffixierung bei. Die mineralische Matrix beeinflusst die Reaktivität der organischen Substanz durch unterschiedliche chemische und physikalische Wechselwirkungen. In der vorliegenden Studie werden Beispiele für die verschiedenen Stabilisierungsmechanismen vorgestellt. Die Prozessführung hat Einfluss auf die Art der Stabilisierung. Infrarotspektroskopie und thermische Analysemethoden werden zur Bestimmung der Stabilität herangezogen.

Keywords

Biologische Behandlung, Stabilisierungsmechanismen, FTIR - Spektroskopie, thermische Analyse/ Biological treatment, stabilization mechanisms, FTIR spectroscopy, thermal analysis

1 Einleitung

Stabilität der organischen Substanz in Abfällen ist eine Voraussetzung zur Ablagerung von Hausmüll, zur Anwendung von Komposten oder zur Beendigung der Nachsorge von Altdeponierungen. Verbrennung zielt auf die Zerstörung der organischen Substanz ab. Bleibt sie erhalten, wird ihre Stabilität durch biologische Verfahren erreicht. Die größte Reaktivität wird durch den biologischen Ab- und Umbau während eines kontrol-

lierten aeroben (MBT oder Kompostierung) oder anaeroben Prozesses (Vergärung) vorweggenommen, um spätere Emissionen zu vermeiden. Die Definition von Stabilität ist noch immer Gegenstand zahlreicher Diskussionen (CEN/TC 233-WG4 „Horizontal“). Derzeit gelten für die Ablagerung von mechanisch-biologisch behandeltem Restmüll bestimmte Grenzwerte (Österreichische Deponieverordnung 2004), die die Reaktivität der organischen Substanz limitieren sollen. Im Wesentlichen handelt es sich dabei um den gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) und biologische Parameter, die die aktuelle mikrobielle Aktivität (AT_4 , AT_7) und das Gasbildungspotenzial (Gasspendensumme im Inkubationsversuch GS_{21}) beschreiben. Der Grenzwert des AT_4 liegt nach österreichischer Deponieverordnung 2004 bei $7 \text{ mg O}_2 \text{ g}^{-1} \text{ TM}$, die GS_{21} bei $20 \text{ NL g}^{-1} \text{ TM}$.

Die Aussagekraft des TOC als Stabilitätsparameter ist gering, da sich hinter diesem Summenparameter Kohlenstoffverbindungen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften verbergen, leicht abbaubare und schwer verfügbare. Mehr Information über das Verhalten des Materials bieten die biologischen Tests, die die Stabilität, bzw. Reaktivität unter den herrschenden Bedingungen beschreiben.

Mineralisierung der organischen Substanz ist der Vorgang, der prozesstechnisch am einfachsten zu beeinflussen ist. Sie ist daher Ziel der mechanisch-biologischen Behandlung von Restmüll. Über die Humifizierung der Organik in Abfällen und die relevanten Einflussfaktoren ist derzeit noch zu wenig bekannt, um sie als allgemein anerkanntes Verfahren zu etablieren. Diese Art der Stabilisierung ist besonders wichtig bei Komposten, ist aber eher ein Ergebnis von Inputmaterial und Erfahrung als von gezielter Prozesssteuerung. Mineralische Komponenten beeinflussen das Stoffwechselgeschehen durch Adsorptionsvorgänge an den Oberflächen und in den Poren oder durch Inkrustationen (MÜLLER UND HÖPER, 2004; ROVIRA UND VALLEJO, 2003; BALDOCK UND SKJEMSTAD, 2000). Durch Immobilisierung von organischen Verbindungen, auch Enzymen, verändern sie die Bioverfügbarkeit direkt oder indirekt. Andererseits kann eine Anhebung des pH – Wertes durch Kalkzugabe den Umsatz der organischen Substanz erhöhen. Alle Mechanismen treten in Abfällen gemeinsam, mehr oder weniger stark ausgeprägt, auf.

In den vergangenen Jahren wurden am Institut für Abfallwirtschaft der Universität für Bodenkultur, Wien, mehrere Methoden in Kombination zur Bestimmung und Bewertung der Stabilität herangezogen: Infrarotspektroskopie, Thermoanalyse, Huminstoffanalysen und biologische Tests. Die Infrarotspektroskopie spiegelt die chemische Zusammensetzung des Materials wider, die sich für stabiles Material in einem charakteristischen „Fingerprint“ darstellt. Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung während der Stabilisierung beeinflusst aber auch das thermische Verhalten und den Energieinhalt des Materials. Die mit thermischen Methoden gewonnenen Daten lassen daher Rückschlüsse auf die Stabilität zu.

In der vorliegenden Arbeit werden Beispiele aus Laborversuchen und realen Prozessen vorgestellt, die die drei Stabilisierungsmechanismen - Mineralisierung, Humifizierung und Wechselwirkung mit mineralischen Komponenten – veranschaulichen. Die Anwendung der genannten modernen Untersuchungsmethoden zu ihrer Charakterisierung wird gezeigt.

2 Material und Methoden

2.1 Material

2.1.1 MBT-Material einer österreichischen Anlage

Das Material wurde zu verschiedenen Zeitpunkten der biologischen Behandlung entnommen. Aus der Serie wurden die Anfangs- und Endprobe ausgewählt (1. und 197. Tag).

2.1.2 Zwei Komposte aus verschiedenen Anlagen

Beide Komposte wurden von den Betrieben als „Reifkomposte“ deklariert.

2.1.3 Biogene Abfälle für Laborversuch

Mischung aus Obst- und Gemüseabfällen, Grasschnitt und Laub. Etwa 1-2 cm lange Holzstäbchen wurden als Strukturmaterial zugegeben und nach der Kompostierung entfernt. Eine Variante bestand aus einer Mischung von Bioabfall und 30 % (oTM) Ernstbrunner Kalk (Korngröße 2 mm). Der Rotteprozess wurde in Kleingefäßen im Labor durchgeführt (SMIDT ET AL., 2004).

2.2 Methoden

Für die Analysen wurde das Material luftgetrocknet, in der Scheibenschwingmühle gemahlen und < 0,63 mm abgesiebt. Die Huminsäuregehalte wurden nach GERZABEK ET AL. (1993) bestimmt. Für die infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurden KBr-Presslinge (2 mg Probe, 200 mg KBr) angefertigt und im Transmissionsmodus unter Umgebungsbedingungen gemessen (Wellenzahlbereich: 4000 – 400 cm⁻¹, 32 Scans gemittelt, Infrarotspektrum gegen Hintergrund korrigiert), Infrarotspektrometer Bruker Equinox 55.

Die thermischen Analysen (Thermogravimetrie TG, Dynamische Differenzkalorimetrie DSC) wurden mit 16 mg Probe und folgenden Verbrennungsparametern durchgeführt: Verbrennungsgas O₂ (20 %), He (80 %), Durchflussrate 150 ml min⁻¹, Temperaturbe-

reich 30 – 950 °C (STA 409 CD Skimmer, Netzsch GmbH). Der Glühverlust wurde aus dem Masseverlust der Thermogrammkurve ermittelt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Mineralisierung

Während der biologischen Behandlung nimmt der Energieinhalt der Probe mit fortschreitender Mineralisierung ab. Abbildung 1 zeigt im Temperaturbereich 30 - 950 °C die gemessenen Wärmeströme des Materials am 1. und 197. Tag der Behandlung. Die Integration der Fläche unter den Kurven zwischen 105 °C und 550 °C (Verbrennungsbereich der organischen Substanz) ergibt den Energieinhalt des Materials in J g^{-1} . Bezieht man den Energieinhalt auf die organische Trockenmasse (oTM), stellt man eine leichte Zunahme des Energieinhaltes mit fortschreitendem Prozess fest. Einerseits kann dafür eine schwache Humifizierung verantwortlich gemacht werden, obwohl die Mineralisierung - im Vergleich zu den später gezeigten Komposten - im Vordergrund steht, andererseits kann die Anreicherung von schwerer abbaubaren Molekülen auch einen Anstieg des Wertes bewirken.

In der DSC - Kurve sind zwei Peaks sichtbar, die durch die Verbrennung der organischen Fraktionen hervorgerufen werden. Die Verschiebung der exothermen Peakmaxima zu einer höheren Temperatur ist sowohl auf die Stabilisierung der organischen Substanz als auch auf den Einfluss der mineralischen Komponenten zurückzuführen. Allein die Zumischung von mineralischen Komponenten zu organischem Material führt zu einer Peakverschiebung um einige Grade.

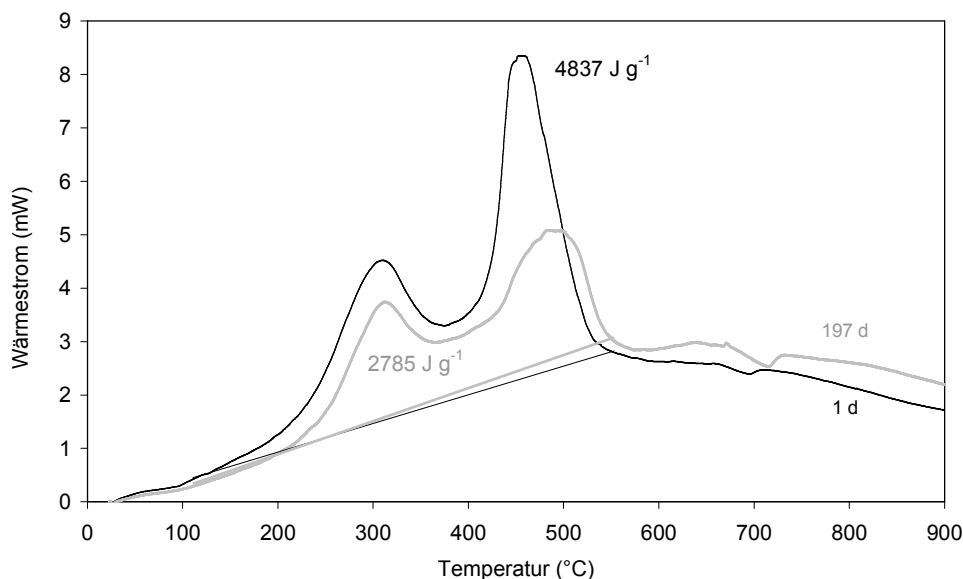


Abbildung 1 DSC - Kurven von MBT - Material am 1. und 197. Tag der biologischen Behandlung, Energieinhalte des Materials zu beiden Zeitpunkten

Tabelle 1 zeigt die Energieinhalte bezogen auf die Gesamtprobe und auf die oTM. Der Glühverlust, der aus dem Masseverlust der Thermogramm-Kurve ermittelt wurde, weicht von der üblichen Glühverlustbestimmung im Muffelofen um einige Prozent ab. Da Masseverlust (TG) und Wärmestrom (DSC) gleichzeitig unter denselben Bedingungen gemessen werden, schien es vorteilhaft, der Berechnung des Energieinhaltes pro g oTM die Masseverlust-Werte der TG - Messung zugrunde zu legen.

Tabelle 1 Energieinhalt der Ausgangs- und Endprobe von MBT-Material

Probe	J g ⁻¹	GV (%)	J g ⁻¹ oTM
MBT 1 d	4837	47,6	10153
MBT 197 d	2785	25,1	11113

3.2 Humifizierung

Die Humifizierung ist ein sehr komplexer Vorgang. Die meisten Untersuchungen darüber stammen aus der Bodenkunde. Die Humifizierung von biogenen Abfällen bei der Rotte steht am Beginn einer langen und im Detail wenig bekannten Prozesskette. Bei Komposten kann der Grad der Humifizierung mit den extrahierbaren Huminsäuren quantifiziert werden.

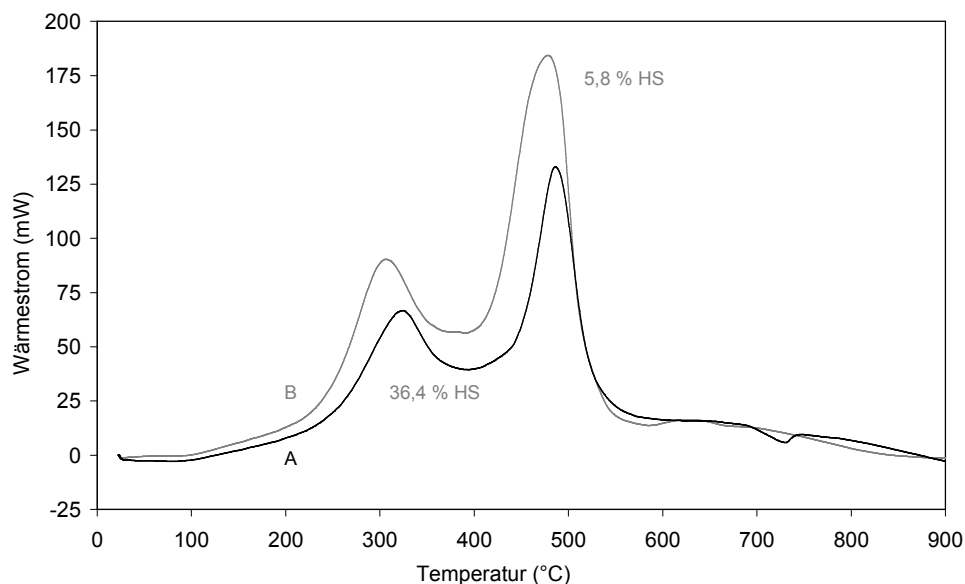


Abbildung 2 DSC - Kurven von Komposten mit hohem (Probe A 36,4 % oTM) und geringem (Probe B 5,8 % oTM) Huminsäuregehalt

Die beiden gezeigten Komposte stammen aus verschiedenen Anlagen. Bei beiden handelt es sich nach Angabe der Anlagenbetreiber um „Reifkomposte“. Die Humifizierung der biogenen Abfälle ist allerdings sehr unterschiedlich. Kompost B besteht aus wenig

abgebautem Material mit einem Glühverlust von 72,3 %, der zu dem hohen Wärmestrom beiträgt. Die Bestimmung des Huminsäuregehaltes ergab 5,8 % (oTM). Kompost A mit einem Glühverlust von 37,7 % ist gut humifiziert und weist einen Huminsäuregehalt von 36,4 % (oTM) auf. Abbildung 2 stellt die Wärmestrom-Kurven beider Komposte dar.

Wird der Wärmestrom auf 1 mg organische Substanz bezogen, ist ersichtlich, dass der gut humifizierte Kompost höhere Werte aufweist (Abbildung 3). Der Energieinhalt des gut humifizierten Komposts beträgt $13409 \text{ J g}^{-1} \text{ oTM}$, der des wenig abgebauten Bioabfalls $11695 \text{ J g}^{-1} \text{ oTM}$. Dieser liegt mit diesem Wert allerdings noch höher als das oben genannte MBT-Material nach 197 Tagen.

Die Verschiebung der exothermen Peakmaxima zu höheren Temperaturen, die ebenfalls auf bessere Stabilisierung hinweist, ist bei Kompost A in beiden Fällen sichtbar (Abb. 2 und 3).

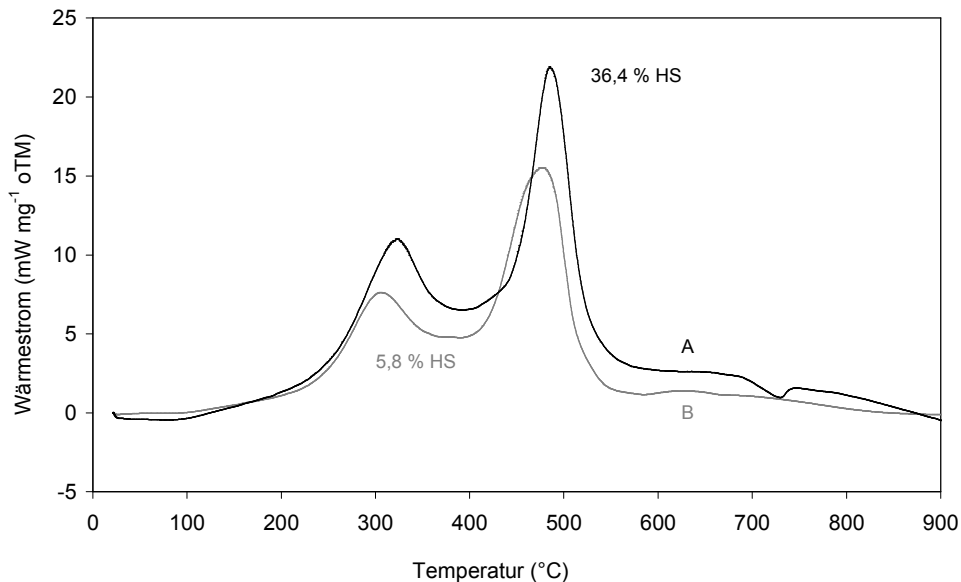


Abbildung 3 DSC - Kurven von Komposten mit hohem (Probe A 36,4 % oTM) und geringem (Probe B 5,8 % oTM) Huminsäuregehalt, Wärmestrom auf den Organik-Gehalt bezogen

Der Nachweis der geringen Stabilisierung von Kompost B wurde auch über das Infrarotspektrum erbracht. Abbildung 4 zeigt die Infrarotspektren der Komposte A und B. Kompost B weist noch sehr intensive Banden der aliphatischen Methylengruppen (2920 cm^{-1} und 2850 cm^{-1}) und vielfältige Banden im bezeichneten Fingerprintbereich auf. Sowohl die Intensität der aliphatischen Methylenbanden, als auch die deutlich abgegrenzten Banden im Fingerprintbereich sind Indikatoren für intakte Molekülstrukturen und daher wenig abbautes Material. Banden, die organische Molekülgruppen repräsentieren, nehmen ab, verbreitern sich, verschwinden oder erreichen im Fall von angereicherten Substanzen ein konstantes Niveau. Banden anorganischer Molekülgruppen

nehmen im Allgemeinen zu, entsprechend der relativen Zunahme der mineralischen Bestandteile (SMIDT UND MEISSL, 2006).

Stabilität, die durch einen biologischen Prozess erreicht wurde (nicht durch „Verdünnung“ mit mineralischen Komponenten), wird durch ein typisches Infrarotspektrum wiedergespiegelt, das dem in Abbildung 4 (Kompost A) dargestellten entspricht. Mithilfe multivariater Auswerteverfahren soll in Zukunft auch der Grad der Humifizierung aus dem Infrarotspektrum ableitbar sein.

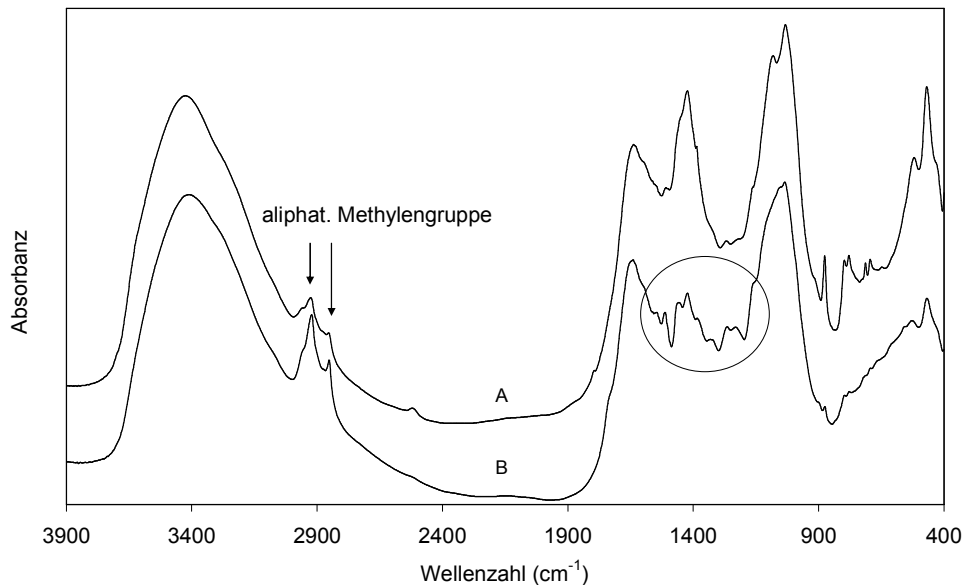


Abbildung 4 Infrarotspektren von Komposten mit hohem (Probe A 36,4 % oTM) und geringem (Probe B 5,8 % oTM) Huminsäuregehalt, Markierung im Fingerprintbereich der wenig humifizierten Probe

3.3 Wechselwirkung der organischen Substanz mit mineralischen Komponenten

Mineralische Komponenten beeinflussen das Abbauverhalten der organischen Substanz. Die Ursachen dafür sind vielfältig. In einem Laborversuch wurde Bioabfall (ohne mineralische Bestandteile) mit Ernstbrunner Kalk versetzt. Aus den TG-Kurven des Ausgangsmaterials und der 3 Tage alten Proben wird deutlich, dass der Abbau des Bioabfalls allein und des mit Kalk versetzten Bioabfalls unterschiedlich schnell verläuft. Die Gegenwart des Carbonats puffert die entstehenden organischen Säuren ab. Der Anstieg des pH-Wertes durch Kalkzusatz führt zu einem rascheren Abbau des Bioabfalls. Nach 3 Tagen ist die mit Kalk versetzte Probe bereits stärker mineralisiert, was an den stärker voneinander abweichenden Masseverlusten bis 550 °C zu erkennen ist. Abbildung 5 veranschaulicht in den TG - Kurven das unterschiedliche Abbauverhalten. Es ist das Ziel weiterer Untersuchungen, mit multivariaten Auswerteverfahren biologische Parameter (z. B. Atmungsaktivität) mit den Daten der Thermoanalyse zu verknüpfen. Die

Bioverfügbarkeit hängt unter optimalen Bedingungen von der chemischen Zusammensetzung des Materials ab. Da das thermische Verhalten davon beeinflusst wird, sollte es möglich sein, das Abbaupotenzial aus diesen Daten zu ermitteln. Die TG - Kurve der mit Kalk versetzten Probe zeigt außerdem eine Verschiebung in den höheren Temperaturbereich. Betrachtet man die Masseverluste, so ist ersichtlich, dass allein die Gegenwart der mineralischen Komponenten höhere Temperaturen erfordert, um gleiche Mengen an organischer Substanz zu verbrennen.

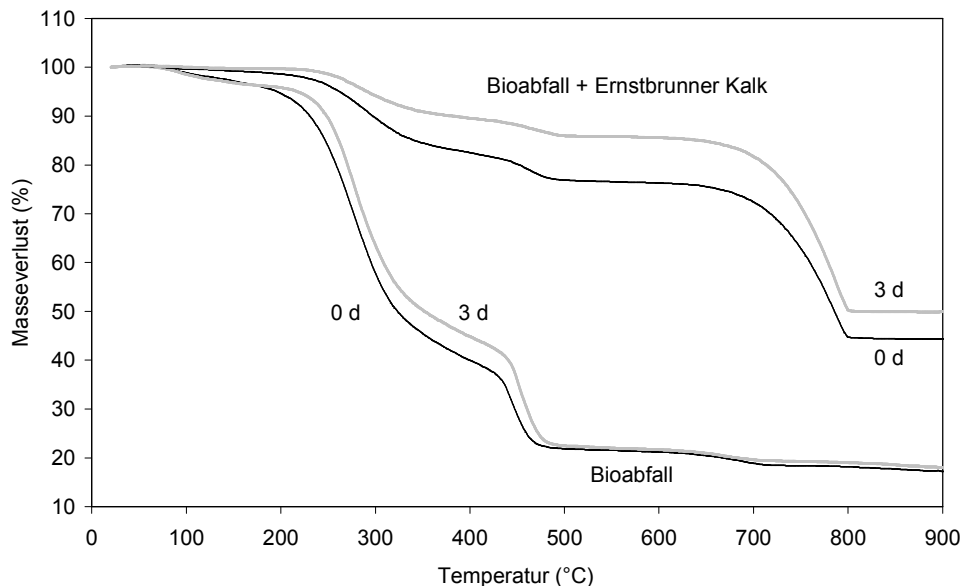


Abbildung 5 Thermogramme von Bioabfall und Bioabfall + Kalk (Ausgangsmaterial und 3. Tag des Rotteprozesses)

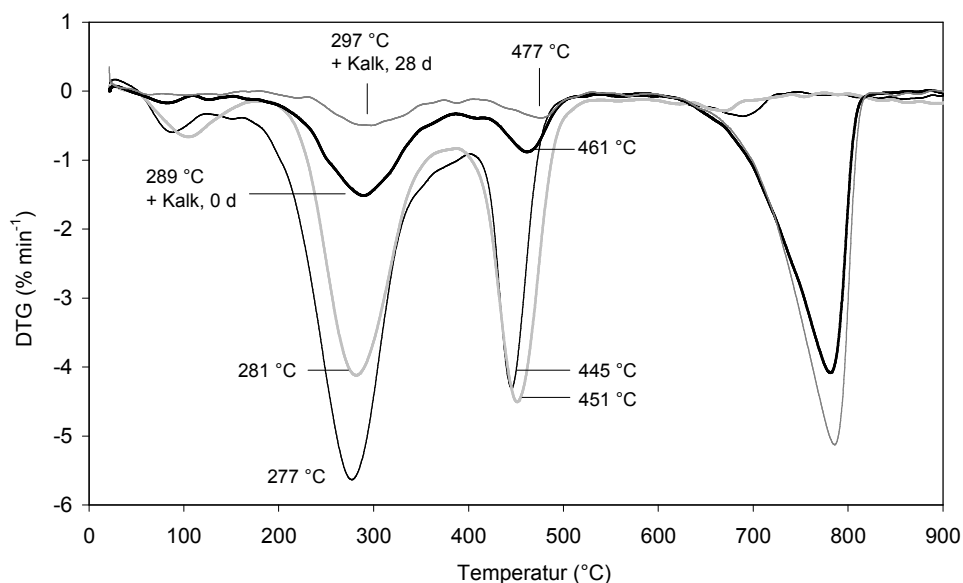


Abbildung 6 DTG - Kurven von Bioabfall und Bioabfall + Kalk (Ausgangsmaterial und 28. Tag des Rotteprozesses), Temperaturen der Peakmaxima

Die Ableitung der TG - Kurven (DTG) in Abbildung 6 stellt die Unterschiede zwischen dem reinen Bioabfall und dem mit Kalk versetzten dar. Beide Stabilisierungsmechanis-

Abfallforschungstage 2006 www.wasteconsult.de

men - Mineralisierung der organischen Substanz und Gegenwart der mineralischen Komponenten – bewirken Verschiebungen der DTG - Kurven in den höheren Temperaturbereich.

4 Zusammenfassung

Die Untersuchung der Stabilität von Abfällen und die Mechanismen, die dazu führen, sind vom wissenschaftlich-experimentellen Standpunkt ein spannendes Thema, aber auch eine Voraussetzung für die gezielte Vorgangsweise bei biologischen Abfallbehandlungsverfahren. In der vorgestellten Arbeit wurden drei Stabilisierungsmechanismen gezeigt, Mineralisierung, Humifizierung und Wechselwirkungen von organischer Substanz und mineralischen Komponenten. Infrarotspektroskopie und thermische Analyse leisten einen wertvollen Beitrag zur Untersuchung und Charakterisierung dieser Vorgänge. Es ist das nächste Untersuchungsziel, biologische Tests mit den Daten der Infrarotspektroskopie und Thermoanalyse zu verbinden und die Bioverfügbarkeit eines Materials daraus abzuschätzen.

5 Literatur

- | | | |
|---|------|--|
| Baldock, J.A., Skjemstad, J.O. | 2000 | Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. <i>Organic Geochemistry</i> 31, 697-710. |
| Gerzabek, M.H., Danneberg, O., Kandeler, E. | 1993 | Bestimmung des Humifizierungsgrades. In <i>Bodenbiologische Arbeitsmethoden</i> . Schinner, F., Öhlinger, R.; Kandeler, E., Margesin, R., Eds.; Springer Verlag, pp. 107-109 |
| Müller, T., Höper, H. | 2004 | Soil organic matter turnover as a function of the soil clay content: consequences for model applications. <i>Soil Biology & Biochemistry</i> 36, 877-888. |
| Rovira, P., Vallejo, V.R. | 2003 | Physical protection and biochemical quality of organic matter in Mediterranean calcareous forest soils: a density fractionation approach. <i>Soil Biology and Biochemistry</i> 35, 245-261. |
| Smidt, E., Meissl, K. | 2006 | The applicability of Fourier Transform Infrared Spectroscopy in waste management. <i>Waste Management</i> , 2006, in press. |
| Smidt, E., Binner, E., Lechner, P. | 2004 | Humic acid formation in composts – the role of microbial activity. In: Verstraete W. (Ed.), <i>Proceedings of the European Symposium on Environmental Biotechnology</i> , Balkema Publishers, pp. 143-146. |

Anschrift der Verfasser(innen)

Dipl. Ing. Dr. Ena Smidt und Dipl. Ing Johannes Tintner

Institut für Abfallwirtschaft

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.wau.boku.ac.at/abf.html>