

# **Untersuchung und Modellierung des Einflusses von physikalisch-chemischen Parametern auf die Abbauprozesse in Hausmülldeponien**

**Hilke Heinke, Nelson Mora Naranjo, Jeannet A. Meima,  
Andreas Haarstrick, Dietmar C. Hempel**

Technische Universität Braunschweig , Institut für Bioverfahrenstechnik,  
Gaußstr. 17, 38106 Braunschweig

## **1 Einleitung**

Durch die biologischen Aktivitäten ist der Abfallkörper ständigen Veränderungen unterworfen, durch die innere dynamische Vorgänge hervorgerufen und im ungünstigsten Fall die mechanische Stabilität des Abfallkörpers herabgesetzt wird. Diese Art der Bauwerksbelastung ist Teil des inhärenten Risikopotentials, das mit dem Bau einer Deponie und der Ablagerung von Abfall verbunden ist.

Grundsätzlich sind Siedlungsabfallkörper vergleichbar mit teilkontrollierbaren Bioreaktoren, die immobilisierte Biomasse enthalten. Die Aktivität der Biomasse führt zu Emissionen über die Gas- und Sickerwasserphase mit zurückbleibenden Veränderungen in der Zusammensetzung des organischen Massenanteils im Abfall und in der Abfallstruktur.

Die bisher verfügbaren Modelle zur Vorhersage der Qualität und Quantität von Emissionen über die Gas- und Sickerwasserphase sowie zur Vorhersage des Zeitpunktes der Stabilisierung des Abfalls im Deponiekörper sind gegenwärtig noch unzureichend und scheitern insbesondere an der ungenauen Kenntnis der Mechanismen, die die Bioverfügbarkeit organischer Verbindungen im Deponiekörper und damit auch die biologischen und chemischen Abbauprozesse steuern.

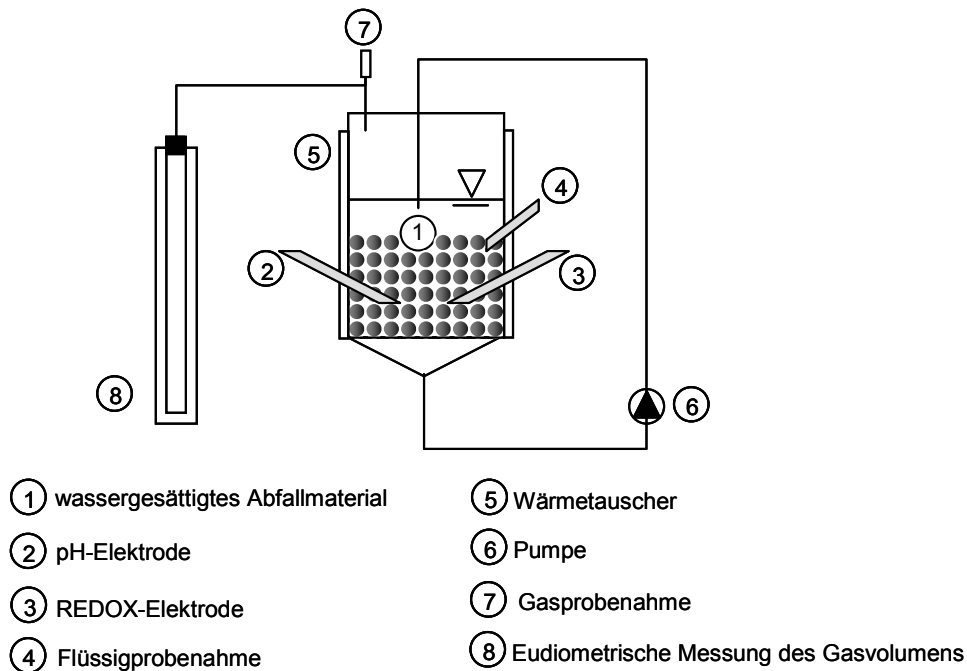
Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zum Temperatureinfluss, Wassergehaltseinfluss, der Bioverfügbarkeit und deren Modellierung werden im Folgenden dargestellt.

## **2 Methoden**

### **2.1 Aufbau eines gradientenfreien Versuchsreaktors**

Für Laborexperimente wurden gradientenfreie, temperierbare und luftdicht verschließbare Bioreaktoren verwendet. In Abb. 2-1 ist ein Schema eines solchen Bioreaktors dargestellt. Die verwendeten Reaktoren besitzen ein Gesamtreaktionsvolumen von 2 L. Die Ausbildung von Konzentrationsgradienten wurde durch die Zirkulation der Flüssig-

keit verhindert. Zur Bestimmung der zeitlichen Entwicklung von Gas wurden eudiometrische Messungen durchgeführt.



**Abbildung 2-1:** Schema des gradientenfreien Versuchsreaktors.

## 2.2 Temperatur

Um den Einfluss der Temperatur auf die biologische Acetat- und Methanbildung zu untersuchen, wurden die oben beschriebenen Bioreaktoren im mesophilen (35 °C) und thermophilen (55 °C) Bereich betrieben und dabei die Kinetiken der Acetatbildung und der Methanbildung untersucht.

## 2.3 Wassergehalt

Die Untersuchung des Einflusses des Wassergehaltes erfolgte einerseits mit Abfallproben, in denen der ursprünglich vorhandene Wassergehalt beibehalten worden ist und andererseits mit getrockneten Abfallproben, die anschließend auf unterschiedliche Wassergehalte (27, 34, 41, 45 und 83 %) eingestellt wurden. Hierbei entsprachen die Wassergehalte von 27 und 34 % in etwa dem ursprünglichen Wassergehalt der Abfallproben. Im Anschluss wurde bei der konstanten Temperatur von 55 °C über 44 Tage die Methanbildung gemessen.

## 2.4 Bioverfügbarkeit

Um den Einfluss der Bioverfügbarkeit näher zu untersuchen, wurde Holzspäne im sauren Milieu hydrolysiert und das erhaltene Hydrolysat als C-Quelle für die biologischen

Abbauversuche verwendet. Die Abnahme des organischen Kohlenstoffs wurde in 3 verschiedenen Systemen gemessen.

System I: Hydrolysat als C-Quelle ohne Feststoffanteil.

System II: Hydrolysat als C-Quelle mit Holzspänen als Feststoffanteil.

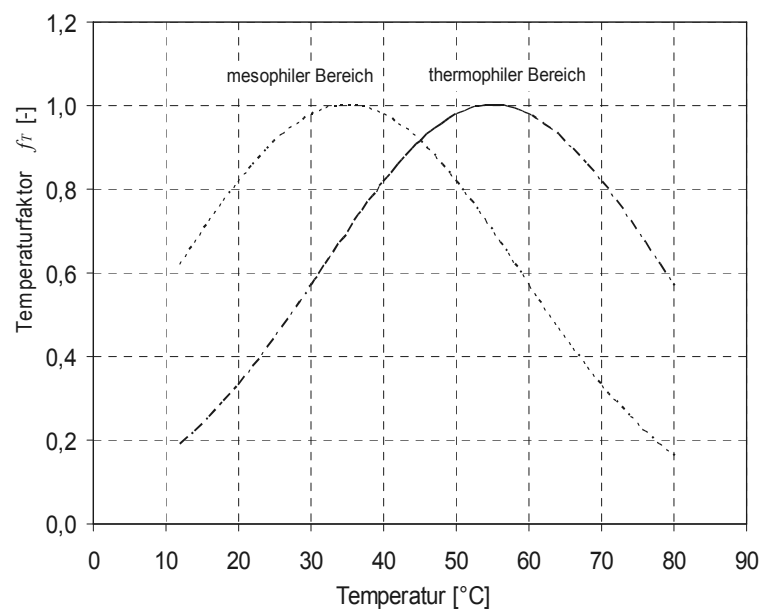
System III: Wasser als Flüssigphase mit Holzspänen als Feststoffanteil.

Im System III wurde keine zusätzliche C-Quelle über die wässrige Phase hinzugefügt, sondern es wurde lediglich der biologische Abbau des vom Holz in die wässrige Nährlösung desorbierten organischen Kohlenstoffs untersucht.

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Einfluss der Temperatur

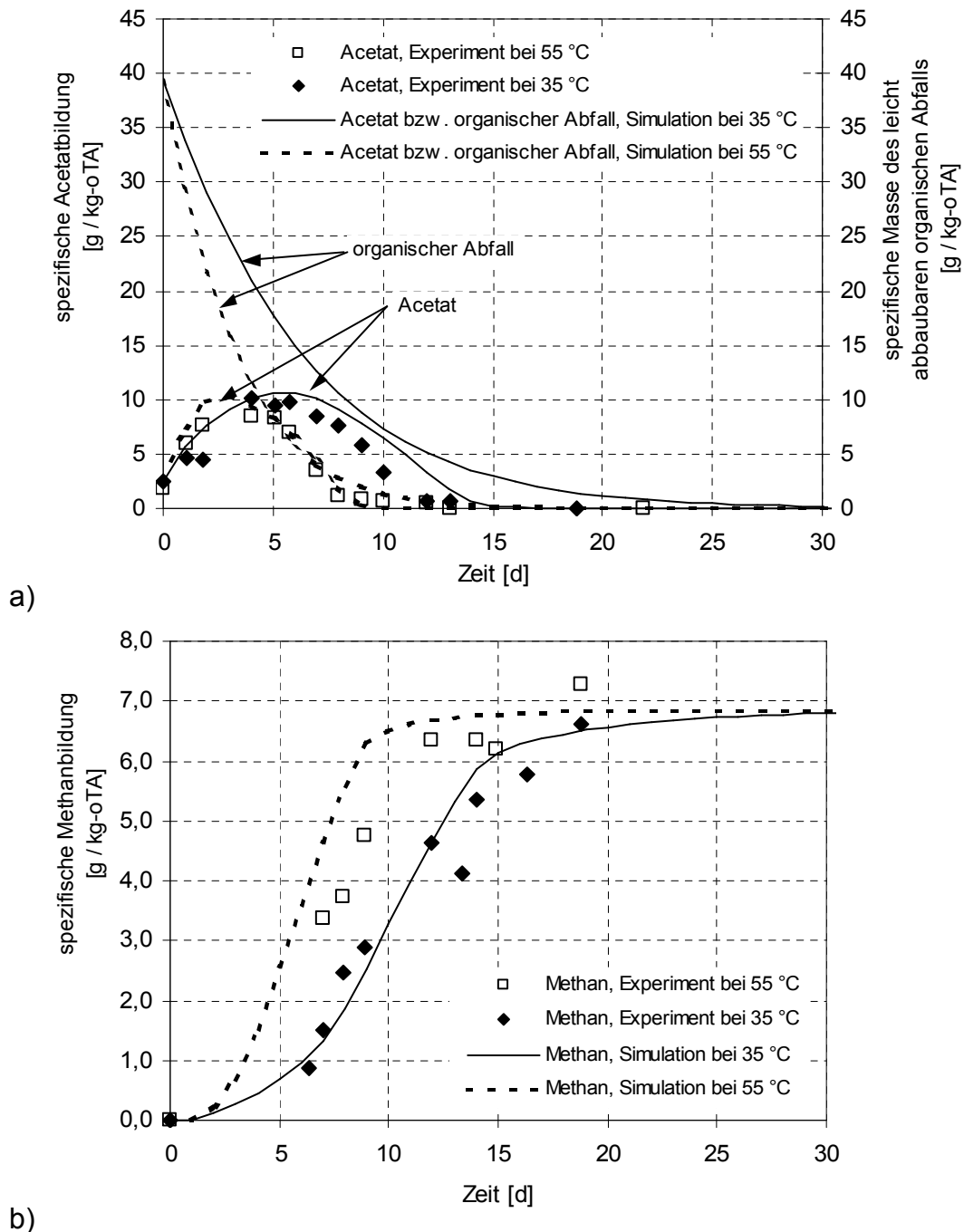
In Abb. 3-1 sind zwei relevante Verläufe der Temperaturfunktion dargestellt, die für die Simulation des spezifischen Biomassewachstums verwendet wurden.



**Abbildung 3-1:** Graphische Darstellung der Temperaturfunktionen für den mesophilen und thermophilen Bereich.

Mit Hilfe des Modells soll zunächst gezeigt werden, wie sich die Änderung der Temperatur beim Wechsel vom mesophilen (Optimum bei 35 °C) zum thermophilen Bereich (Optimum bei 55 °C) sowohl auf die Hydrolyserate als auch auf die Wachstumsrate auswirkt. Entsprechend der mathematischen Formulierung der Temperaturabhängigkeit der Wachstums- und Abbauprozesse wird erwartet, dass z. B. die Geschwindigkeit der Methanbildung ansteigt, jedoch die maximale Methanbildung unverändert bleibt. Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass keine scharfe Trennlinie in einem Deponie-

körper zwischen dem Wachstum im mesophilen und thermophilen Bereich existiert [Kruse, 1994; Gurijala und Suflija, 1993].



**Abbildung 3-2:** Temperatureinfluss auf anaeroben Abbauprozesse - Vergleich von simulierten und experimentellen Daten: a) Einfluss auf den spezifischen Acetatbildungsprozess, b) Einfluss auf die spezifische Methanbildung.

In Abb. 3-2 sind die experimentellen und simulierten Daten der Acetatbildungs- und Abbaukinetik sowie der Kinetik der Methanbildung für einen Zeitraum von 30 Tagen dargestellt. Die Untersuchungen beziehen sich auf optimale Temperaturwerte von 35 C (mesophiler Bereich) und 55°C (thermophiler Bereich) [Böhnke, et al. 1993]. In Abb. 3-2 a ist zu erkennen, dass eine maximale spezifische Acetatbildung von ca.

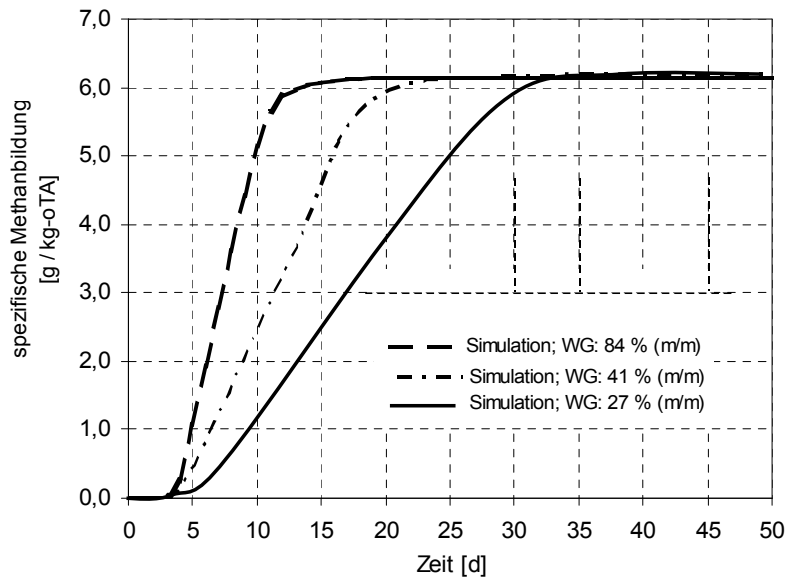
10 g/kg-oTA (oTA: organischer Trockenabfall) sowohl bei 35 °C als auch bei 55°C erreicht wird. Während das Maximum bei 55°C bereits nach 3 Tagen erreicht wird, erfolgt die maximale Acetatbildung bei 35°C erst nach 6 Tagen.

Die Zeitpunkte, zu denen in Abb. 3-2 a die Maxima der Acetatbildung erreicht werden, korrelieren mit den Zeitpunkten, zu denen in Abb. 3-2 b ein exponentieller Anstieg der Methanbildung erfolgt. Die Ergebnisse der experimentellen und simulierten Untersuchung zeigen, dass zwar mit Erhöhung der Temperatur die maximale spezifische Methanbildung in kürzerer Zeit (von 20 Tagen auf 11 Tagen) erreicht wird, die maximale spezifische Methanbildung von 7 g/kg-oTA sich dabei jedoch nicht ändert. Die experimentellen Ergebnisse lassen erkennen, dass die im Modell formulierten kinetischen Reaktionsansätze mit dem dargestellten Temperatureinfluss richtig sind und eine gute Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Daten vorliegt.

### 3.2 Einfluss des Wassergehalts

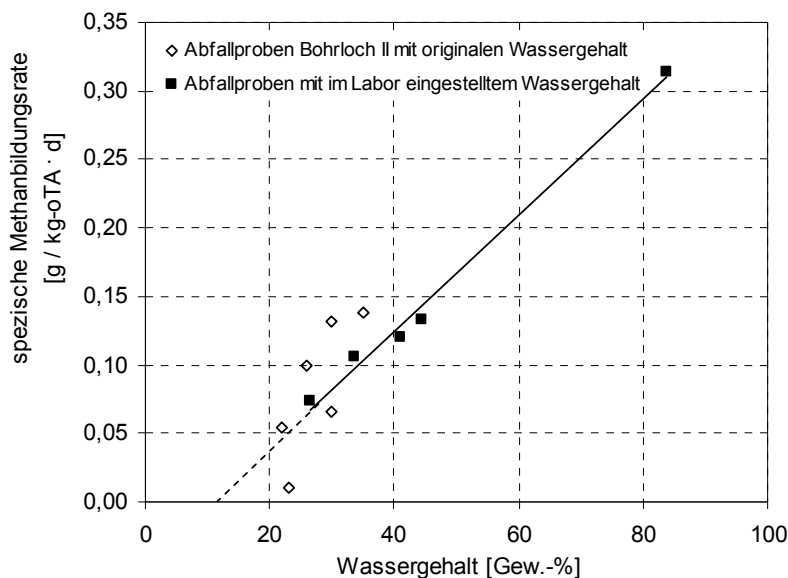
Bei Rodriguez et al. (2001) und Yang und Chang (1988) ist zu finden, dass der optimale Wassergehalt für die enzymatische Hydrolyse von hochmolekularen organischen Verbindungen bei 65 Gew.-% liegt und unter 20 Gew.-% Wassergehalt keine signifikante enzymatische Aktivität mehr zu verzeichnen ist. Messungen des Wassergehalts in Deponiekörpern zeigen, dass ein Wassergehalt von 65 Gew.-% außer bei partiellen Einstauungen von Wasser (Speicherwasser) selten erreicht wird. Im Durchschnitt liegt der Wassergehalt nach und Gurijala und Sulfito, (1993) bei 30 Gew.-%.

Ausgehend vom Modell wird erwartet, dass mit steigendem Wassergehalt auch die Geschwindigkeit der Methanbildung ansteigt, die maximale Methanbildung dabei jedoch unverändert bleibt. Des Weiteren wird angenommen, dass die Konzentrationen der organischen Verbindungen im Abfall bei unterschiedlichen Wassergehalten jeweils gleich sind. Mit diesen Annahmen für die Methanbildung und der Berücksichtigung, dass die Methanbildung durch zwei verschiedene Bakterienspezies erfolgt, ist eine dynamische Simulation der spezifischen Methanbildung durchgeführt worden. Der Einfluss des Wassergehalts wird in Form eines Wassergehaltsfaktors in das kinetische Modell integriert (Meima et. al., s. Beitrag Abfallforschungstage). Das Ergebnis ist in Abb. 3-3 dargestellt.



**Abbildung 3-3:** Simulation der spezifischen Methanbildung in Abhängigkeit vom Wassergehalt (WG: Wassergehalt).

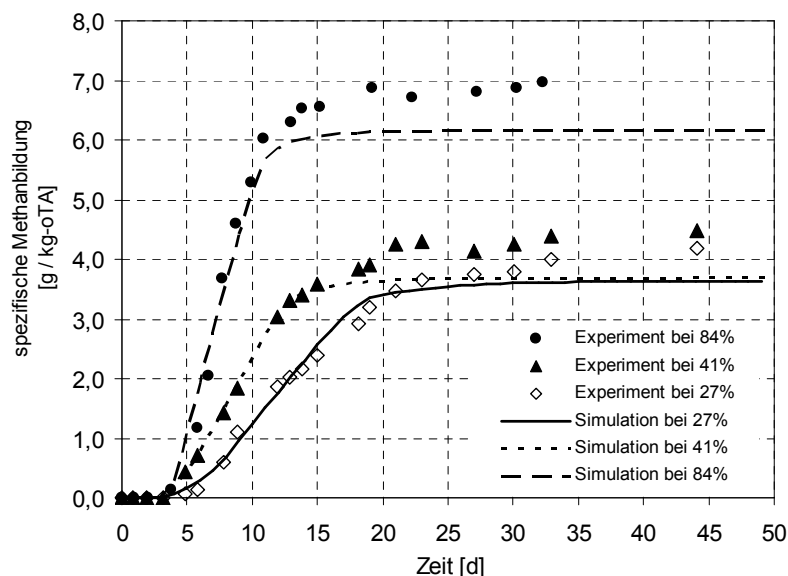
Entsprechend den Vorgaben durch das Modell wurde der Einfluss des Wassergehalts auf die spezifische maximale Methanbildung und Methanbildungsrate experimentell untersucht. Dazu wurden sowohl Feststoffabfallproben mit den gemessenen und für jede Abfallprobe unterschiedlichen Wassergehalten als auch Feststoffabfallproben mit im Labor eingestellten Wassergehalten verwendet. Anhand der graphischen Auswertung der experimentellen Ergebnisse in Abb. 3-4 ist zu erkennen, dass mit steigendem Wassergehalt von 27 Gew.-% auf 84 Gew.-% die spezifische Methanbildungsrate linear zunimmt.



**Abbildung 3-4:** Experimentelle Ermittlung des Einflusses des Wassergehalts auf die spezifische Methanbildungsrate.

Im Fall der gemessenen zeitvarianten spezifischen Methanbildung (Abb. 3-5) wird jedoch entgegen der Simulation (vgl. Abb. 3-3) nicht für alle Wassergehalte die gleiche maximale Methanbildung erreicht.

Der Grund liegt darin, dass im Modell die Methanbildung durch zwei verschiedene Bakterienspezies berücksichtigt ist. Als limitierendes Substrat gilt für die Spezies 1 das Acetat und für die Spezies 2 der Wasserstoff, woraus in Verbindung mit  $\text{CO}_2$  als C-Quelle ebenfalls Methan gebildet wird [Böhnke et al., 1993; McCarty und Mosey, 1991]. Durch die Erhöhung des Wassergehaltes ist davon auszugehen, dass der Methanbakterienspezies 1 durch verbesserten Nährstofftransport und Stoffübergang mehr abbaubare organische Substanzen zur Verfügung stehen. Für die Methanbakterienspezies 2 tritt bei Wassergehalten von 27 bis 45 Gew.-% eine Substratlimitierung bezüglich des Wasserstoffs ( $\text{H}_2$ ) und des  $\text{CO}_2$  auf. Bei niedrigen Wassergehalten wird mehr  $\text{CO}_2$  in die umgebende Gasphase emittiert, da davon auszugehen ist, dass eine größere Stoffaustauschfläche zwischen der Gas- und Feststoffphase vorliegt. Diese Zusammenhänge wurden nun im Modell berücksichtigt (nur Methanbakterienspezies 1 wurde verwendet) und damit erneut eine Simulation durchgeführt, die in Abb. 3-5 dargestellt ist.



**Abbildung 3-5:** Gemessener und simulierter Einfluss des Wassergehalts auf die spezifische Methanbildung.

### 3.3 Bioverfügbarkeit

Ein weiterer wichtiger Mechanismus ist das Sorptionsverhalten von organischen Verbindungen. Um den Einfluss von Sorptionseffekten simulieren zu können, wurden aus Untersuchungen mit verschiedenen Sorptionsisothermen resultierende Sorptionsparameter (Freundlich, Langmuir) in das Modell eingefügt und mit Kinetiken 1. Ordnung verknüpft. Für den Adsorptionsprozess lautet die Formulierung:

$$\frac{dC_{\text{ads}}}{dt} = k_{\text{ads}} \cdot \left( C_{\text{gel}} - \frac{C_{\text{ads}}}{K_D} \right) \quad (1)$$

Hierbei ist  $C_{\text{ads}}$  die adsorbierte Menge der organischen Verbindung pro Masse des Feststoffabfalls,  $k_{\text{ads}}$  die Geschwindigkeitskonstante der Adsorptionsreaktion,  $C_{\text{gel}}$  die Konzentration der organischen Verbindung gelöst im Sickerwasser (DOC) und  $K_D$  der Verteilungskoeffizient für das System fest/flüssig.

Für den Desorptionsprozess lautet die Formulierung:

$$\frac{dC_{\text{ads}}}{dt} = k_{\text{des}} \cdot \left( C_{\text{gel}} \cdot K_D - C_{\text{ads}} \right) \quad (2)$$

mit  $k_{\text{des}}$  als Geschwindigkeitskonstante der Desorptionsreaktion.

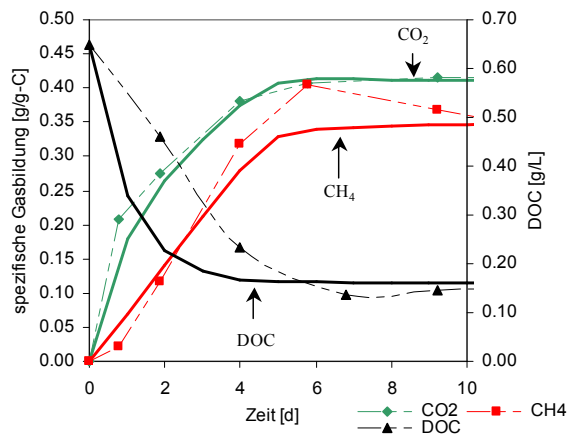
Die Gleichungen 1 und 2 gelten streng genommen nur für einzelne Sorptionsreaktionen. Wobei jedes Adsorbat-/Adsorptiv-System seinen eigenen  $K_D$  Wert und seine eigenen kinetischen Konstanten besitzt. Da die Zusammensetzung des Abfalls sehr komplex ist, wurde zunächst von globalen Sorptionsreaktionen ausgegangen, mit der Annahme, dass nur leicht abbaubare organische Substanzen (z. B. Acetat, Zucker) in der Lage sind zu desorbieren. Bei den mittel- und schwerabbaubaren Substanzen (z. B. Fette oder Hemicellulosen) wird davon ausgegangen, dass die biologische Hydrolyse und der weitere Abbau der Hydrolyseprodukte direkt an der Abfalloberfläche stattfinden. Im Fall der mittel- bis schwerabbaubaren Substanzen handelt es sich um komplexe hochmolekulare Substanzen, die nur zum Teil wasserlöslich sind und zum Teil auch hydrophobe Eigenschaften besitzen, durch die das Sorptionsgleichgewicht in Richtung Adsorption verlagert wird.

Aus Abbauversuchen resultierte, dass die Sorptionsvorgänge einen Einfluss auf die Methanbildungsrate haben. Dieses wurde an den in Kap. 2-4 beschriebenen Systemen untersucht. Die dargestellten Punkte in den Abb. 3-6 a-c stellen Messwerte dar, während es sich bei den durchgezogenen Kurven um Simulationen handelt.

In Abb. 3-6 a (System I) ist zu erkennen, dass die Methanproduktion fast gleichzeitig mit der Kohlendioxidproduktion beginnt. Dieses wird durch das Modell gut wiedergegeben. Nach ca. 8 Tagen erfolgt eine Stagnation des DOC Abbaus, wobei es sich möglicherweise um eine Verzögerung der biologischen Hydrolyse von oligomeren Verbindungen handelt. In Abb. 3-6 b sind die experimentellen Ergebnisse des Systems II dargestellt. Für dieses Experiment wurde die gleiche Menge Hydrolysat wie im System I und damit ebensoviel leicht abbaubare organische Verbindungen verwendet. Die anfängliche Zunahme des DOC resultiert aus der Desorption von leicht löslichen organischen Verbindungen des Holzes. Die Methanproduktion setzt jedoch nicht wie in System 1 sofort ein, sondern erst nach 12 Tagen. Es wird vermutet, dass diese Verzögerung auf eine Inhi-

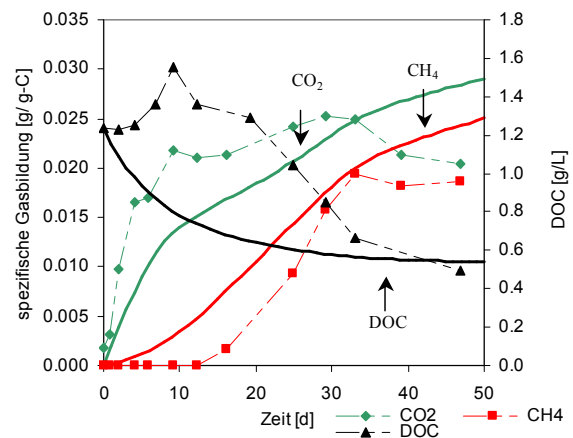


berung der Aktivität der Methanbakterien durch desorbierte organische Verbindungen des Holzes zurückzuführen ist. Die gleiche Verzögerung der Methanbildung ist auch im System III (Abb. 3-6 c) zu beobachten. Die Desorption in den ersten Tagen findet zeitgleich mit der Verzögerung der Methanbildung statt. Zwischen dem 30. und 40. Tag kommt es zu einer erneuten Desorption von organischen Verbindungen des Holzes und zu einer erneuten Inhibierung der Methanbildung. Dieses Messergebnis stützt die o.g. Vermutung, dass organische Verbindungen des Holzes eine inhibierende Wirkung auf die Methanbildung haben.



**Abbildung 3-6 a:**

Bildung von Methan und Kohlendioxid sowie Abbau von DOC in wässriger Hydrolysatphase (System I); die durchgezogenen Linien stellen die Simulation dar.

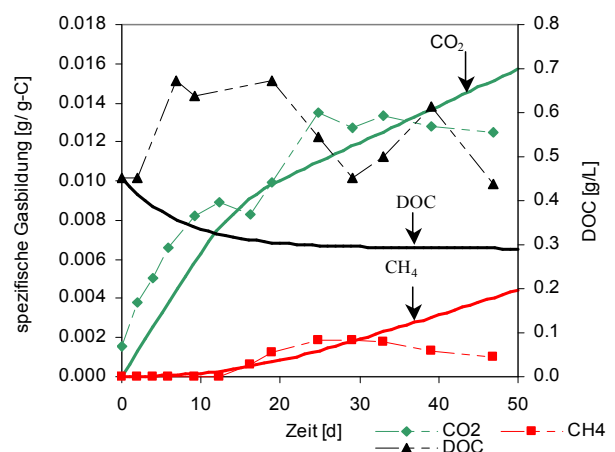


**Abbildung 3-6 b:**

Bildung von Methan und Kohlendioxid sowie Abbau von DOC in wässriger Hydrolysatphase mit Holzspäne als zusätzliche Feststoffphase (System II); die durchgezogenen Linien stellen die Simulation dar.

**Abbildung 3-6 c:**

Bildung von Methan und Kohlendioxid sowie Abbau von DOC in wässriger Nährlösung mit Holzspäne als zusätzliche Feststoffphase (System III); die durchgezogenen Linien stellen die Simulation dar.



Wie in den Abb. 3-6 b (System II) und 3-6 c (System III) zu erkennen ist, entspricht der im Modell berücksichtigte Einfluss von Sorptionseffekten auf den biologischen Abbau organischer Verbindungen noch nicht in zufriedenstellender Weise den experimentellen

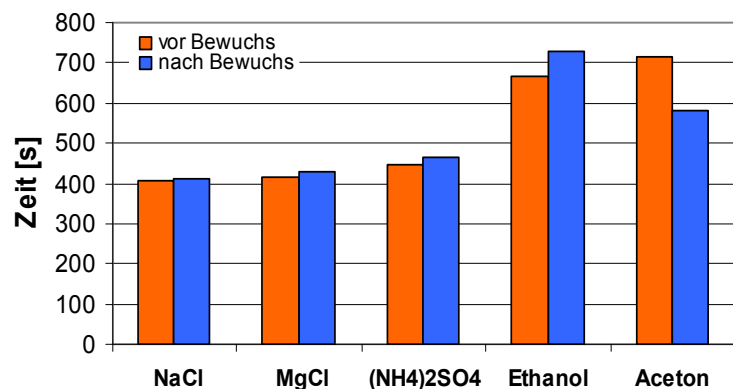
Ergebnissen. Es besteht hier noch weiterer Forschungsbedarf, um das Modell in dieser Hinsicht zu verbessern.

Um den Einfluss des mikrobiellen Wachstums auf die physiko-chemischen Eigenschaften des Abfalls und damit auch die Auswirkungen auf die Bioverfügbarkeit zu untersuchen, wurden Experimente mit unterschiedlichen Tracern in einer Laborabfallsäule durchgeführt und nach einem 3-monatigen anaeroben Abbau des Abfalls wiederholt. Die Messungen ergaben, dass sich das Porenvolumen um 6% des ursprünglichen Wertes verringert hatte und durch die biologischen Abbauprozesse die Abfalloberfläche hydrophober geworden ist. Diese Veränderung der Oberflächeneigenschaft des Abfalls wird am Beispiel der experimentell ermittelten und in Abb. 3-7 dargestellten Durchbruchzeiten für Ethanol und Aceton deutlich. Da Ethanol aufgrund seines  $K_{OW}$ -Wertes von  $-0.32$  hydrophober ist als Aceton, das einen  $K_{OW}$ -Wert von  $-0.48$  besitzt, wird das Ethanol durch die jetzt hydrophobere Abfalloberfläche länger in der Abfallsäule zurückgehalten.

#### Abbildung 3-7:

Durchbruchzeiten für verschiedene anorganische und organische Tracerverbindungen.

NaCl: Natriumchlorid  
MgCl: Magnesiumchlorid  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Ammoniumsulfat



Aufgrund dieser ersten Untersuchungsergebnisse (Abb. 3-7) muss für die weitere Modellentwicklung berücksichtigt werden, dass sich durch die mikrobielle Aktivität die physiko-chemischen Eigenschaften der Abfalloberfläche ändern. Da es sich primär um Änderungen der chemischen Eigenschaften der Abfalloberfläche handelt, die jetzt hydrophober geworden ist, werden auch zunehmend hydrophobe organische Verbindungen auf der Abfalloberfläche adsorbiert und dadurch die Bioverfügbarkeit dieser Verbindungen verringert.

In Tab. 3-1 sind einige Beispiele von Bioverfügbarkeiten organischer Verbindungen in Anwesenheit von Modellabfällen bzw. Referenzsystemen (Polyethylen (PE) und Holz) bzw. eines realen Deponieabfalls aufgeführt.

**Tabelle 3-1:** Bioverfügbarkeiten verschiedener Systeme.

| Adsorbat  | Adsorptiv | $K_D$ -Wert | $K_{ow}$ | Bioverfügbarkeit |
|---|-----------|-------------|----------|------------------|
| Abfall  | Hexan     | 0,005       | 4,11     | 0,486            |
|   | Dioxan    | 0,0007      | -0,38    | 0,871            |
|   | Ethanol   | 0,0009      | -0,32    | 0,849            |
| PE  | Hexanol   | 0,009       | 2,02     | 0,3414           |
| Holz  | Hexanol   | 0,021       | 2,02     | 0,0176           |
| Bioverfügbarkeit: $B_f = \frac{1}{1 + K_D \cdot R_{S\frac{S}{W}}}$ ,<br>$K_D$ : Verteilungskoeffizient fest/flüssig, $R_{S\frac{S}{W}}$ : Feststoff/Wasser-Verhältnis |           |             |          |                  |

Die in Tabelle 3-1 dargestellten Ergebnisse belegen, dass die Bioverfügbarkeit mit zunehmender Hydrophobizität des Adsorptivs sinkt. Ein weiterer Faktor, der die Bioverfügbarkeit entscheidend beeinflusst, ist das Adsorbat. Komplexere Substanzen wie z.B. Holz haben einen wesentlich größeren Einfluss als regelmäßig strukturierte Substanzen wie z. B. Polyethylen. Bei Holz stehen verschiedene Endgruppen für unterschiedliche Bindungsmechanismen zur Verfügung, so dass ein breiteres Spektrum an Substanzen adsorbieren kann. Aus diesem Grund ist es wichtig, die Abfallzusammensetzung und -eigenschaften noch näher zu untersuchen, um aus den sich zeitlich verändernden Bioverfügbarkeiten die Potentiale für das Langzeitemissionsverhalten von Deponien vorhersagen zu können.

## 4 Zusammenfassung

Die Einflüsse von Temperatur, Wassergehalt und Bioverfügbarkeit auf die Methanbildung und somit das Langzeitverhalten wurden dargestellt. Eine höhere Temperatur führt zu einer Beschleunigung der Methanbildung. Dieses gilt auch für einen höheren Wassergehalt, wobei bei Wassergehalten von unter 15 Gew.-% keine nennenswerte biologische Aktivität nachzuweisen ist. Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Bioverfügbarkeit, die sowohl stark von der Abfallzusammensetzung als auch vom Wassergehalt abhängt. Die Einflüsse der experimentell untersuchten Parameter konnten in den Simulationen beschrieben werden, wobei die Bioverfügbarkeit und Sorptionseinflüsse noch verfeinert werden müssen. Es wird jedoch deutlich, dass jeder Parameter einen großen Einfluss auf die Langzeitemissionen hat.

## 5 Danksagung

Unser Dank gilt der deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung.

## 6 Literatur

- |   |      |  |
|---|------|--|
| Kruse K.  | 1994 | Langfristiges Emissionsgeschehen von Siedlungsabfalldeponien, Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft, TU- Braunschweig, Heft 54 |
| Gurijala, K.R., Suflita, J.M.   | 1993 | Environmental factors influencing methanogenesis from refuse in landfill samples, Environmental Science and Technology, Vol. 27, No. 6, 1176 – 1181.     |
| Böhnke B., Bischofsberger W., Seyfried W.   | 1993 | Anaerobtechnik, Handbuch der anaeroben Behandlung von Abwasser und Schlamm, Berlin: Springer - Verlag.   |
| Rodriguez C., Hiligsmann S., Lardinois M., Destain J., Radu J., Charlier R., Thonart P. | 2001 | Cellulose enzymatic availability in solid waste, Proceedings 8 <sup>th</sup> International Waste Management and Landfill Symposium, Sardinia.            |
| Yang S-S., Chang H-L  | 1998 | Effect of environmental conditions on methane production and emission from paddy soil, Agriculture, Ecosystems and Environment, 69, pp. 69 - 80.         |
| McCarty P.L., Mosey F.E   | 1991 | Modelling of anaerobic digestion processes (a discussion of concepts), Water Science and Technology, Vol. 24, pp.17 - 33.                                |

### **Anschrift des/r Autors/en:**

Dipl.-Biotechnol. Hilke Heinke  
Institut für Bioverfahrenstechnik  
Gaußstr. 17  
D-38106 Braunschweig  
Tel.: +49 531 391 7662  
E-mail: h.heinke@tu-bs.de  
Web-Seite: www.ibvt.de