

Thermische Analyse zur Prozess- und Qualitätskontrolle bei der mechanisch-biologischen Behandlung

Ena Smidt und Johannes Tintner

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

Process and quality control of MBT - waste by means of thermal analysis

Abstract

The present study reports on the application of thermal analysis for investigation and characterization of MBT – materials. The thermal behavior of waste materials depends on physical and chemical properties of all waste components. The thermal behavior suggests a specific composition and stage of decomposition. By means of thermogravimetry (TG) the mass loss of the sample is measured in dependence of the temperature. By means of differential scanning calorimetry (DSC) the heat flow of the material is recorded. Municipal solid waste displays a characteristic DSC – profile that reflects the stage of mineralization and waste composition. Apart from the visual evaluation, the determination of mass losses, temperatures of maximum heat flows and peak shifts, is performed by the instrument software. Multivariate data analysis also supports evaluation of many data points generated by these analytical techniques. Evaluation tools based on multivariate data analysis are developed for practical application.

Zusammenfassung

In dieser Studie wurden thermische Analysemethoden für die Untersuchung und Charakterisierung von MBA – Material angewandt. Das Verbrennungsverhalten eines Abfalls hängt von den physikalischen und chemischen Eigenschaften seiner Bestandteile ab. Aus diesem Verhalten lassen sich Rückschlüsse auf die Zusammensetzung, bzw. den Abbauzustand ziehen. Bei der Thermogravimetrie (TG) wird der Gewichtsverlust in Abhängigkeit von der Temperatur erfasst. Mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) wird der Wärmestrom gemessen. Die organische Substanz von Restmüll zeigt ein charakteristisches DSC – Profil, das den Abbaustatus widerspiegelt. Eine untypische Zusammensetzung von MBA – Material wird ebenfalls in der DSC – Kurve dargestellt. Neben der visuellen Auswertung und der Bestimmung der Masseverluste, der Temperaturen der Peak – Maxima und der Peakverschiebung, können multivariate statistische Verfahren zur Auswertung der Thermodaten und zur Beurteilung von Abfallmaterialien eingesetzt werden. Basierend auf diesen Verfahren werden Auswertetools für die Praxis entwickelt.

Keywords

Mechanisch-biologische Abfallbehandlung, Prozesskontrolle, Thermogravimetrie, Dynamische Differenzkalorimetrie, multivariate statistische Auswertung

Mechanical-biological treatment, process control, thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), multivariate data analysis

1 Einleitung

Die tägliche Praxis der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung erfordert eine entsprechende Kontrolle, ob die Ziele in Hinblick auf die Abnahme der Reaktivität erreicht wurden. Maßnahmen zur Verbesserung von bestehenden Technologien und neue Verfahren müssen ebenfalls durch die Untersuchung des Abfalls während des Prozesses oder an wichtigen Schnittstellen bewertet werden. Während bei der Bestimmung von Schadstoffen moderne Analysemethoden angewandt werden, stehen für die Beurteilung der organischen Substanz hauptsächlich Summenparameter wie Glühverlust, organischer Kohlenstoff oder Heizwert zur Verfügung. Sie sind zwar geeignet, innerhalb eines Prozesses Aussagen über den Fortschritt des Abbaus zu machen, lassen aber nur bedingt Vergleiche zwischen verschiedenen Anlagen zu. Mehr Aussagekraft haben die biologischen Tests im aeroben und anaeroben Milieu zur Untersuchung der Reaktivität und des Gasbildungspotenzials. Allerdings dauern diese Analysen sehr lange und eine schnelle Information über den Stand des Prozesses ist daher nicht verfügbar. Vor allem bei Handlungsbedarf in Störfällen sind schnelle, aber aussagekräftige Untersuchungsmethoden von Vorteil.

Es ist daher ein Anliegen, auch auf diesem Gebiet der Abfallanalytik moderne Untersuchungsmethoden einzusetzen, um den Abbau der organischen Substanz bei der biologischen Behandlung zu beurteilen.

Im Forschungsbereich wurden verschiedene Untersuchungsmethoden angewandt, um die organische Substanz in Restmüll bei der mechanisch-biologischen Behandlung zu charakterisieren. Methoden wie NMR-Spektroskopie und Infrarotspektroskopie wurden von mehreren Autoren zur Beurteilung der Entwicklung der organischen Substanz in Hausmüll vorgeschlagen (CASTALDI ET AL., 2005; SMIDT UND MEISSL, 2006). Auch thermoanalytische Methoden wurden zur Charakterisierung der organischen Substanz in Abfällen eingesetzt (MELIS UND CASTALDI, 2004; SMIDT UND LECHNER, 2005).

Für die praktische Anwendung moderner Analysemethoden gelten einige wesentliche Voraussetzungen:

- Kurze Analysendauer
- Geringe Kosten
- Einfache Handhabung
- Einfache Auswertung
- Umfassende Information

Infrarotspektroskopie und thermische Analyse erfüllen diese Voraussetzungen. In diesem Beitrag geht es um thermoanalytische Untersuchungen von mechanisch-biologisch behandeltem Restmüll. Die Möglichkeiten, die die Thermoanalyse für die Praxis bietet, werden an mehreren Beispielen erläutert. Die vorgestellten Beispiele um-

fassen die Anwendung der Thermogravimetrie/ Massenspektrometrie (TG/ MS) und der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC). Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt mithilfe der Geräte – Software (Proteus) und zusätzlich mit multivariaten statistischen Methoden.

2 Thermoanalytische Methoden TG/ MS und DSC

2.1 Prinzip der Methoden

Physikalische und chemische Eigenschaften eines Materials beeinflussen auch sein thermisches Verhalten. Die Tatsache, dass der Verbrennungsvorgang bei verschiedenen Substanzen unterschiedlich verläuft, wird durch unsere Beobachtung bestätigt. Daher kann aus dem thermischen Verhalten auf Materialien, ihre Zusammensetzung und ihren Abbauzustand geschlossen werden. In komplexen Gemischen wie Abfällen resultiert das thermische Verhalten aus der Summe der physikalisch-chemischen Eigenschaften aller Einzelkomponenten. Das Ergebnis einer thermoanalytischen Untersuchung ist – wie bei spektroskopischen Analysen – eine Kurve mit vielen Datenpunkten, die das Material charakterisieren. Die Interpretation und Auswertung der Ergebnisse wird durch die multivariate Datenanalyse unterstützt.

Bei der Thermogravimetrie (TG) wird der Masseverlust der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur mit einer Thermowaage gemessen. Bei vorhandener Kopplungseinrichtung mit einem Massenspektrometer, können auch die dabei entstehenden Verbrennungsgase registriert werden. Mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) wird der Wärmefluss der Probe gemessen und aufgezeichnet. Die Integration der Fläche unter der Kurve ergibt den Energieinhalt der Probe.

2.2 Probenvorbereitung

Ein Vorteil der thermoanalytischen Methoden liegt darin, dass die gesamte aufbereitete Probe für die Analyse verwendet und charakterisiert wird. Die Probenvorbereitung umfasst die Trocknung bei Umgebungstemperatur oder bei 105 °C, das Mahlen und Sieben < 0,5 mm. Bei dieser Korngröße wird eine gute Wiederholbarkeit erzielt. Aufgrund der geringen Probeneinwaage ist auf die repräsentative Probenahme, eine ausreichende Probenmenge und die Homogenität des Materials zu achten.

2.3 Durchführung der Analysen

Die Verbrennung des Materials findet unter definierten Bedingungen (oxidativ oder pyrolytisch) über einen bestimmten Temperaturbereich statt. Folgende Verbrennungsparameter wurden für die vorgestellten Beispiele gewählt: Verbrennungsumgebung O₂/

He (20 %/ 80 %), Gasfluss 120 ml min⁻¹, Heizrate 10 K min⁻¹, Temperaturbereich 30 – 950 °C. Bei den angegebenen Verbrennungsbedingungen beträgt die Analysendauer 90 Minuten. Eine Probenmenge von 16,0 mg wird in einem für die Messungen geeigneten Al₂O₃ Tiegel verbrannt. Alle Untersuchungen wurden mit einem Gerät für die simultane Thermoanalyse durchgeführt (STA 409 CD Skimmer der Fa. Netzsch GmbH).

3 Fragestellungen und Beispiele aus der Praxis

3.1 Thermogravimetrie/ MS

Die Reaktivität der Probe und der Gehalt an organischer Substanz in MBA – Material gehören zu den wesentlichen Parametern der Prozesskontrolle. Abbildung 1 zeigt die erste Ableitung der Thermogramme (DTG – Kurven) eines typischen Restmülls aus der mechanisch – biologischen Abfallbehandlung. Der Masseverlust in vier Stufen ist charakteristisch für Restmüllfraktionen. Die erste Stufe (1) kennzeichnet den Verlust des Restwassers (bei lufttrockenen Proben), die zweite und dritte Stufe entsprechen der Verbrennung der beiden Organikfraktionen, die vierte dem Zerfall des Carbonats. Die Verbrennung der Organik in zwei Stufen (2 und 3) spiegelt die unterschiedliche Abbaubarkeit der organischen Verbindungen wider. Carbonat (Stufe 4) ist meistens Bestandteil von Restmüll und hängt unter anderem vom geogenen Hintergrund der Region ab. Die MBA – Proben repräsentieren eine unterschiedlich lange biologische Behandlungsdauer. Die Veränderungen sind deutlich an der Abnahme der Peaks (erste Ableitung der TG – Kurve) erkennbar. Zwischen der 6 Wochen und der 9 Wochen alten Probe findet jedoch nur noch ein geringfügiger Abbau statt.

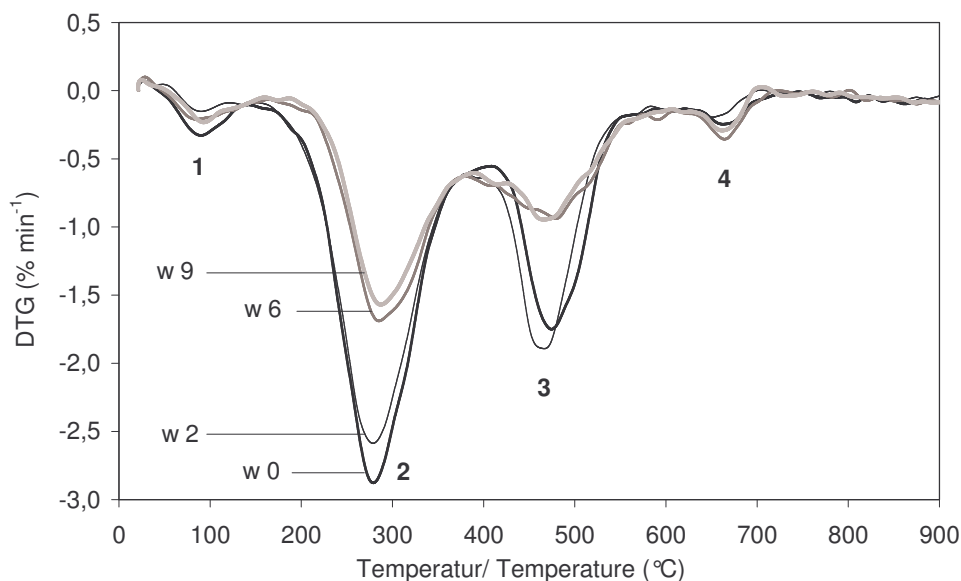


Abbildung 1 Erste Ableitung der Thermogramm – Kurven (DTG) verschiedener Abbaustadien von Restmüll während der biologischen Behandlung (Woche 0, 2, 6 und 9)

In Abbildung 2 werden zwei verschiedene Prozesse der mechanisch – biologischen Restmüllbehandlung anhand ihrer Thermogramme verglichen. Die Proben stammen aus Österreich (Pr I) und Deutschland (Pr II). Es ist deutlich zu sehen, dass die Prozesse sehr ähnlich verlaufen. Dargestellt sind die Thermogramme der Ausgangsproben (Woche 0) und der Proben nach 9 Wochen Rottedauer. In der österreichischen Probe ist aufgrund des geogenen Hintergrunds mehr Carbonat vorhanden, was an der stärkeren Gewichtsabnahme > 650 °C (Carbonaterfall) zu erkennen ist.

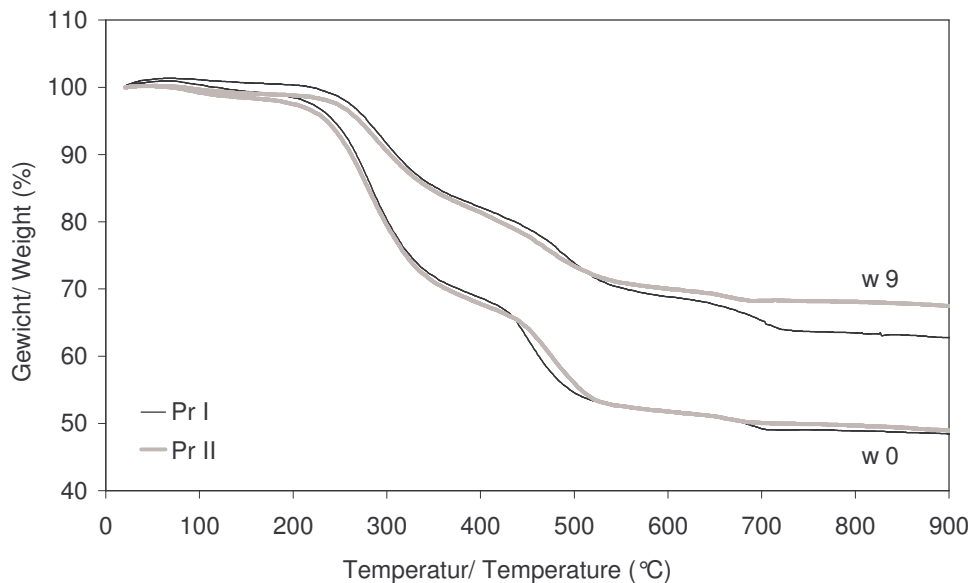


Abbildung 2 Thermogramme von Proben verschiedener Entwicklungsstadien (Woche 0 = w 0 und Woche 9 = w 9) und Prozesse (Pr I und Pr II) der biologischen Restmüllbehandlung

Der Vergleich zwischen verschiedenen Anlagen oder verschiedenen Prozessen einer Anlage ist aufgrund der charakteristischen Verbrennungskurven möglich. Ein „Referenz“- Prozess einer Anlage kann durch seine Thermogramme oder DSC – Profile definiert werden und als Bewertungsmaßstab für weitere Prozesse dienen. In Abbildung 3 sind zwei verschiedene Prozesse einer Anlage dargestellt. Die Thermogramme der Ausgangsproben (w 0) sind nahezu identisch. Die Thermogramme des 12 Wochen (w 12) alten Materials unterscheiden sich jedoch beträchtlich. Aufgrund von Betriebsstörungen kam es zu einem verzögerten Abbau in Prozess IV. Der Masseverlust bei 550 °C entspricht der Glühverlustbestimmung. Beim Vergleich der beiden Prozesse ist deutlich zu erkennen, dass die Mineralisierung im Prozess IV weniger weit fortgeschritten ist als im Prozess III.

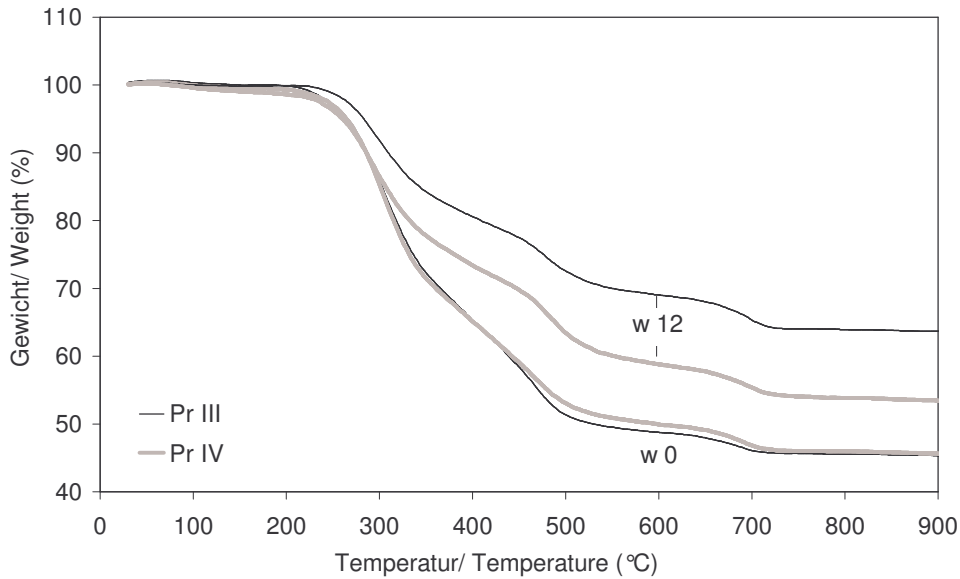


Abbildung 3 Thermogramme von Proben verschiedener Entwicklungsstadien (Woche 0 = w 0 und Woche 12 = w 12) und Prozesse (Pr III und Pr IV) der biologischen Restmüllbehandlung

Wenn im Laufe der Verbrennung auch die Verbrennungsgase erfasst werden, können die Ionenströme einzelner Komponenten oder das gesamte Massenspektrum ausgewertet werden. Abbildung 4 zeigt die Massenspektren der Ausgangsprobe und der Endprobe (28 Wochen) von Restmüll aus einem mechanisch – biologischen Prozess.

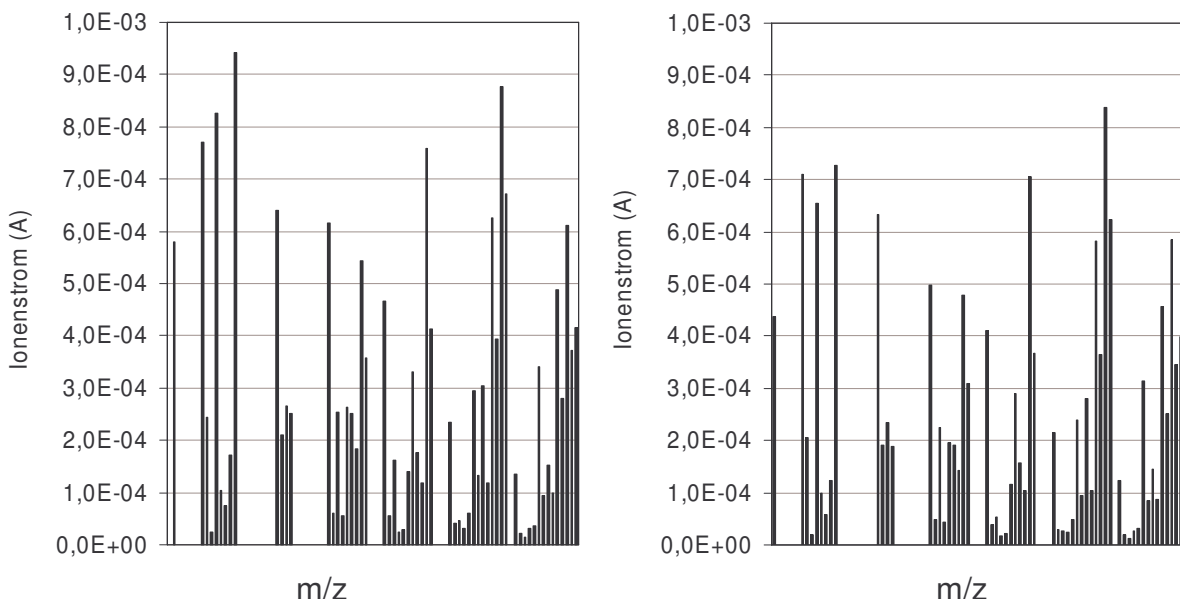


Abbildung 4 Massenspektren der Ausgangs- und Endprobe (28 Wochen) von mechanisch – biologisch behandeltem Restmüll

Die im Massenspektrometer aufgezeichneten Ionenströme stammen aus den Verbrennungsprodukten der Abfallprobe. Die Veränderung der Ionenströme der registrierten Massen im Laufe der mechanisch – biologischen Behandlung entspricht der zuneh-

menden Mineralisierung und Stabilisierung der organischen Substanz. Die Massenspektren sind eine Art „Fingerprint“ der Probe. Eine Auswertung für die Praxis kann mithilfe von multivariater Datenanalyse erfolgen, die die Übereinstimmung der Massenspektren oder einzelner aussagekräftiger Massen („Pattern recognition“) prüft.

3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Der Wärmestrom eines Materials hängt einerseits von seinen Komponenten, aber auch von seinem Entwicklungsstadium ab. Die oxidative Verbrennung der organischen Substanz wird durch die beiden exothermen Peaks angezeigt. Abbildung 5 verdeutlicht die Veränderung des Wärmestroms der Gesamtprobe mit zunehmender Mineralisierung und Stabilisierung des Materials. Von der Restmüll - Ausgangsprobe (MBT 1) über die 8 Wochen alte Probe (MBT 2) aus der mechanisch – biologischen Behandlung bis zu den Altablagerungen 1 und 2, die unterschiedlich abgebauten Hausmüll aus den 1980er Jahren repräsentieren, findet eine Abnahme des Wärmestroms statt. Als Referenz wird das DSC – Profil eines Bodens aus der Region der Altablagerungen gezeigt. Die Abnahme des Wärmestroms ist mit einer Verringerung der Enthalpie der Probe verbunden, die durch Integration der Fläche unter der DSC – Kurve berechnet werden kann. Dieser in Joule pro Gramm angegebene Wert entspricht nicht exakt dem Heizwert, da sich der Verbrennungsprozess bei der Thermoanalyse von der Heizwertbestimmung grundsätzlich unterscheidet.

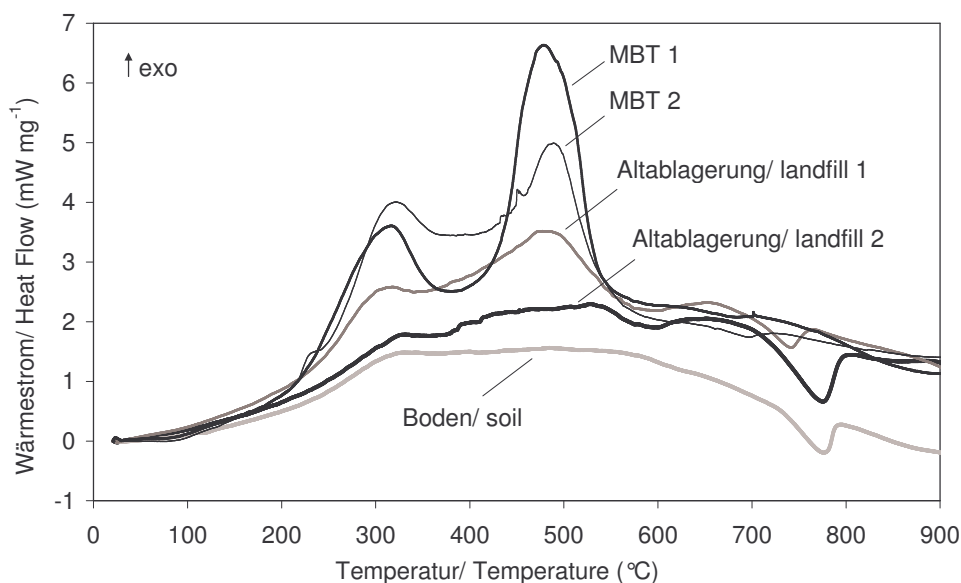


Abbildung 5 DSC – Profile unterschiedlich abgebauter Restmüll (MBT 1, MBT 2)- und Hausmüllproben (Altablagerung 1 und 2) und eines Bodens

Aus Abbildung 6 ist ersichtlich, dass die Zusammensetzung des Materials einen wesentlichen Einfluss auf das DSC – Profil hat. Während in Abbildung 5 ein typischer Hausmüll in den verschiedenen Stadien der Mineralisierung zu sehen ist, zeigt Abbil-

Abbildung 6 zeigt zwei DSC-Profilen (a) und (b). Kurve (a) zeigt ein breites exothermes Peak bei ca. 400°C, während Kurve (b) ein schmales, scharfes Peak bei ca. 480°C aufweist. Die Y-Achse zeigt den Wärmestrom/Heat Flow in mW mg⁻¹ und die X-Achse die Temperatur in °C.

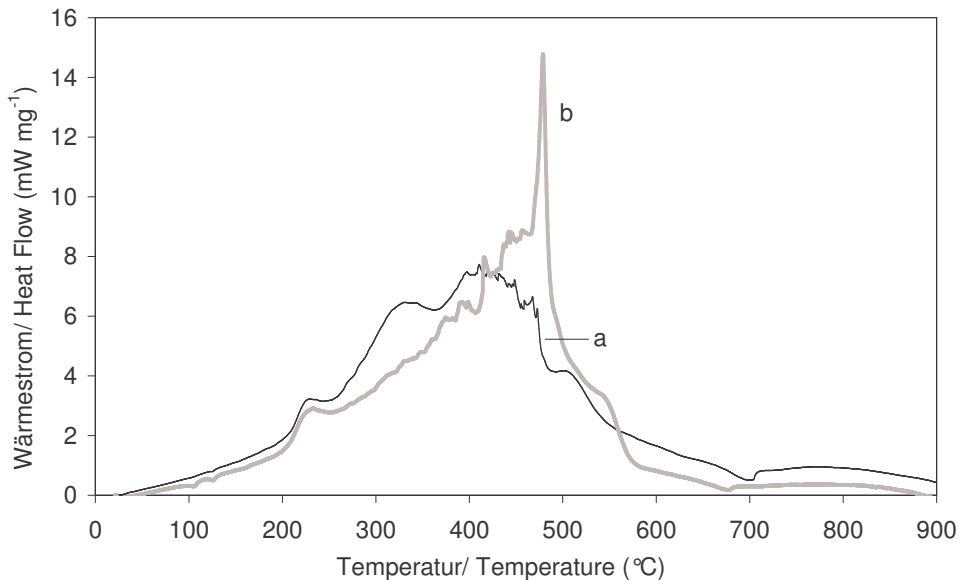


Abbildung 6 DSC – Profile von Restmüllproben mit einem hohen Anteil an Verpackungsmaterial und Kunststoff (a) und einem Kunststoffanteil von 3 % w (b)

3.3 Auswertung mit multivariaten statistischen Verfahren

Die gezeigten Beispiele sollen die Vielfalt der Informationen, die man mithilfe thermoanalytischer Methoden über ein Abfallmaterial erhalten kann, widerspiegeln. Für die praktische Anwendung dieser Methoden ist es allerdings notwendig, entsprechende Auswertetools zur Verfügung zu haben. Bei der TG und DSC werden große Datenmengen generiert, die im Detail nicht mehr überschaubar sind und für deren Auswertung sich multivariate statistische Verfahren anbieten (ESBENSEN, 2002; STATHEROPOULOS ET AL., 2002). Eine wichtige Grundlage bildet die Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis PCA). Mit der PCA werden große Datenpools auf die wesentlichen Hauptkomponenten reduziert. Diese mathematische Transformation erlaubt es, die inhärente Struktur der Daten zu erkennen. Auf diese Weise werden die Ähnlichkeit von Proben und der Einfluss der Variablen sichtbar. Aufbauend auf der PCA können Modelle für die Praxis entwickelt werden, die eine rasche Zuordnung des Materials oder eine Vorhersage von Parametern ermöglichen.

Abbildung 7 zeigt eine PCA der DSC – Profile verschiedener Abfallarten. Es ist klar zu erkennen, dass Abfälle, deren Zusammensetzung sich deutlich von Restmüll unterscheidet, an anderer Stelle gruppiert werden. Altablagerungsmaterial aus alten Haus-

mülldeponien befindet sich aufgrund der Zusammensetzung und des Alters am unteren Ende der MBA – Materialien. Einen wesentlichen Einfluss auf die Auftrennung entlang der ersten Hauptkomponente hat die Materialzusammensetzung, die zu 78 % für die Varianz verantwortlich ist. Die Veränderung durch den Abbau der organischen Substanz, bzw. die Zunahme des mineralischen Anteils in der Probe, wird entlang der zweiten Hauptkomponente dargestellt, die zu 21 % die Varianz beeinflusst.

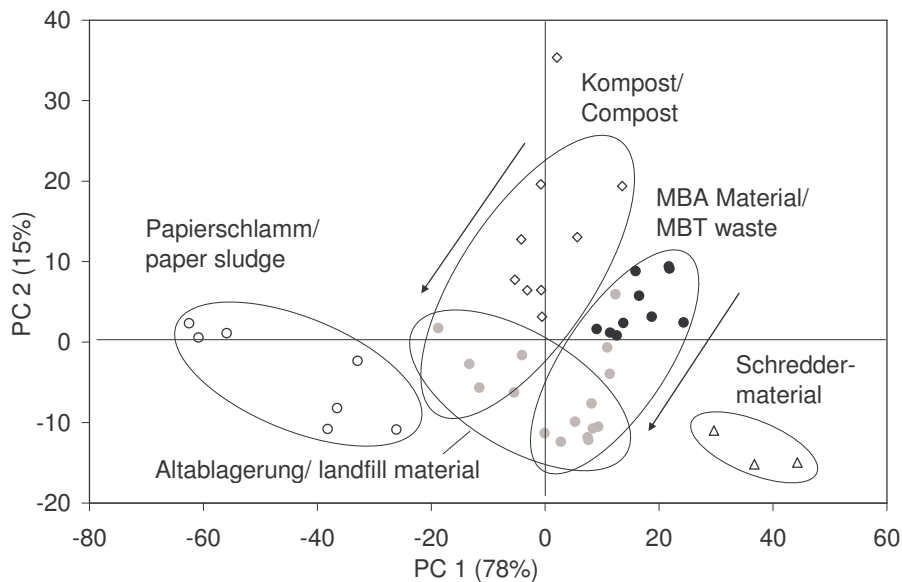


Abbildung 7 Hauptkomponentenanalyse (PCA) der DSC – Profile verschiedener Abfallmaterialien

4 Schlussfolgerungen und Ausblick

Thermoanalytische Methoden erlauben aufgrund der zahlreichen Datenpunkte, die bei einer Analyse generiert werden, eine umfassende Charakterisierung von Abfallproben. Abgesehen von Einzelparametern (Peak – Temperatur, Masseverlust etc.), die mithilfe der integrierten Geräte – Software erfasst werden können, erfolgt die Auswertung durch multivariate statistische Verfahren. Auf der Grundlage dieser Verfahren werden für definierte Fragestellungen geeignete Auswertetools für die Praxis entwickelt. Ein Thema ist die Klassifizierung von Abfällen aufgrund ihrer Zusammensetzung. Abfälle, die sich von der für Restmüll üblichen Zusammensetzung unterscheiden, fallen durch ihr unterschiedliches thermisches Verhalten nicht in die Gruppe „Restmüll“. Diese Unterscheidung kann für die Beurteilung von Untersuchungsparametern oder die Anwendung von speziellen Verfahren notwendig sein. Eine zweite wichtige Fragestellung ist die Vorhersage von Parametern, die sich im thermischen Verhalten widerspiegeln. Für die Bestimmung der Reaktivität oder Stabilität von Abfallproben, für die es derzeit nur zeitaufwändige biologische Parameter gibt, sind schnellere Methoden in der Praxis wünschenswert. An der Entwicklung der entsprechenden Modelle wird derzeit gearbeitet.

5 Literatur

- Esbensen, K. 2002 Multivariate Data Analysis – In Practice. Alborg University, Esbjerg, ISBN 82-993330-3-2.
- 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.
- Castaldi, P., Alberti, G., Merella, R., Melis, P. 2005 Study of the organic matter evolution during municipal solid waste composting aimed at identifying suitable parameters for the evaluation of compost maturity. *Waste Management* 25, 209-213.
- Smidt, E., Lechner, P. 2005 Study on the degradation and stabilization of organic matter in waste by means of thermal analyses. *Thermochimica Acta* 438, 22-28.
- Smidt, E., Meissl, K. 2007 The applicability of Fourier transform infrared spectroscopy in waste management. *Waste management* 27/2, 268-276.
- Statheropoulos, M., Mikić, K., Tzamtzis, N., Pappa, A. 2002 Application of factor analysis for resolving thermogravimetric – mass spectrometric analysis spectra. *Analytica Chimica Acta* 461, 215-227.

Anschrift der Verfasser(innen)

Dr. Dipl. Ing. Ena Smidt, Dipl. Ing. Johannes Tintner
Institut für Abfallwirtschaft
Universität für Bodenkultur
Muthgasse 107
A-1190 Wien
Telefon +43-1/ 318 99 00-343
Email: ena.smidt@boku.ac.at
Email: johannes.tintner@boku.ac.at
Website: <http://www.wau.boku.ac.at/abf.html>