

Entwicklung von abgelagertem Hausmüll aus den 80er Jahren und mechanisch-biologisch behandeltem Restmüll – ein Vergleich

Ena Smidt, Katharina Meissl, Johannes Tintner

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

Development of deposited municipal solid waste from the eighties and MBT-material – a comparison

Abstract

Five 3-meter-deep profiles of piled up municipal solid waste (MSW) from the eighties were investigated using conventional parameters, infrared spectroscopy and thermal analysis. Depending on prevalent environmental conditions, especially on air supply, the material developed in various ways with depth. Samples from 0.1 m to 3 m depths were compared to different decomposition stages of current mechanically-biologically treated (MBT) municipal solid waste and 30-year-old landfill material containing municipal solid waste and construction waste. Differences between samples of profiles, MBT waste and old landfill material were revealed by infrared spectral and thermal analyses. Data evaluation was supported by multivariate statistical methods. The effect of mechanical-biological treatment with regard to the time frame of stabilization becomes clearly visible by comparing thermal characteristics (heat flow and enthalpies) of profile samples and MBT-material from the same plant.

Zusammenfassung

Fünf drei Meter tiefe Profile einer Ablagerung von Hausmüll mit einer Zumischung von Klärschlamm aus den 1980er Jahren wurden mit herkömmlichen Parametern, Infrarotspektroskopie und thermischer Analyse charakterisiert. Abhängig von den vorherrschenden Umweltbedingungen, vor allem vom Luftzutritt, entwickelte sich das Material unterschiedlich mit zunehmender Tiefe. Proben aus verschiedenen Tiefenstufen wurden mit heutigem MBA-Material und Material aus einer alten Deponie, die Hausmüll und Baurestmassen enthielt, verglichen. Unterschiede wurden durch infrarotspektroskopische und thermische Analyse sichtbar gemacht. Die Datenauswertung erfolgte mithilfe multivariater statistischer Verfahren. Der Effekt der biologischen Behandlung in Hinblick auf den Zeitrahmen der Stabilisierung wird durch den Vergleich thermoanalytischer Daten der Profil- und der MBA-Proben aus derselben Anlage sichtbar.

Keywords

Altablagerung Hausmüll, Profiluntersuchungen, MBA-Material, FT-IR Spektroskopie, thermische Analyse

MSW bank, profile investigations, MBT-material, FT-IR spectroscopy, thermal analysis

1 Einleitung

Seit 2004 muss nach österreichischer Deponieverordnung Restmüll vor der Ablagerung einer Behandlung unterzogen werden. Diese kann thermisch (Verbrennung) oder biologisch erfolgen. Ziel der mechanisch-biologischen Behandlung ist die Abtrennung und Verwertung der heizwertreichen Fraktion und die Reduktion von Deponieemissionen durch die biologische Vorbehandlung. Die Ablagerungsfähigkeit wird durch Grenzwerte für die biologische Aktivität unter aeroben und anaeroben Bedingungen und den Brennwert definiert.

Früher wurde Hausmüll ohne weitere Vorbehandlung abgelagert, mit den bekannten Auswirkungen unkontrollierter Emissionen aus dem Deponiekörper. Die Diskussion um die Klimarelevanz dieser Emissionen und die globalen Auswirkungen trug dazu bei, die „Qualität“ des Abfallmaterials selbst durch entsprechende Maßnahmen zu verbessern. Die Herausforderung im Forschungsbereich Abfallanalytik ist es, diese komplexe Abfallmatrix und ihr Verhalten umfassend zu charakterisieren und die Wirksamkeit von Behandlungsmaßnahmen daraus abzuleiten. Verschiedene innovative Untersuchungsmethoden für Abfälle wurden in der Literatur beschrieben (PICHLER ET AL., 2001; CHEN, 2003; MELIS UND CASTALDI, 2004; TESAR ET AL., 2007, SMIDT ET AL., 2007). In dieser Arbeit wurden Infrarotspektroskopie und thermische Analyse als Untersuchungsmethoden angewandt, die in Zukunft auch in der Praxis Anwendung finden können.

Ablagerungen von Hausmüll aus früheren Jahrzehnten werden von Seite der Behörde untersucht, um das Gefahrenpotenzial abzuschätzen und bei Bedarf notwendige Sanierungsmaßnahmen einzuleiten. Für die Forschung bieten Altablagerungen die Möglichkeit, das Langzeitverhalten und die Geschwindigkeit von Abbauvorgängen unter den herrschenden Umweltbedingungen zu studieren.

In dieser Forschungsarbeit wurde die langfristige Entwicklung einer Ablagerung von kurz gerottetem Hausmüll (mit einem Zusatz von Klärschlamm) aus den 1980er Jahren, der sich selbst überlassen war, untersucht. Hausmüll aus dieser Zeit enthielt noch die gesamte biogene Fraktion. Das mehrere Meter aufgeschichtete Material diente als Begrenzungswall einer Kläranlage. Von dem ältesten Abschnitt wurde der Randbereich abgetragen, um Profilproben über eine Tiefe von 3 Metern zu entnehmen. Bei der Ablagerung handelte es sich um eine einheitliche Fraktion, eine Voraussetzung, um die Entwicklung in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen zu untersuchen.

Diese Altablagerung (Aufschüttung) von kurz gerottetem Hausmüll wurde mit heutigem MBA-Material (Input bis zum abgelagerten Material) derselben Anlage verglichen, um den Effekt der biologischen Behandlung zu dokumentieren. Zur Zeit der Probenahme war die Ablagerung 15 Jahre alt. Fünf Profile von 3 m Tiefe wurden mit je 10 Proben charakterisiert. Die Untersuchung der organischen Substanz und ihrer Entwicklung er-

folgte mithilfe von konventionellen Parametern und innovativen Methoden (Infrarotspektroskopie und thermische Analyse). Die Auswertung wurde durch multivariate statistische Verfahren (Hauptkomponentenanalyse, Diskriminanzanalyse) unterstützt. Die Infrarotspektren stellen in der Hauptkomponentenanalyse nicht nur die verschiedenen Entwicklungsstadien der organischen Substanz dar, sondern auch die unterschiedliche Zusammensetzung von Hausmüll aus den 1980er Jahren und heutigem Restmüll.

Vergleicht man die Entwicklung von heutigem MBA-Material mit jener des früher abgelagerten Hausmülls, zeigt sich, dass der abgelagerte Hausmüll auch nach 15 Jahren noch nicht die Stabilität des deponierfähigen MBA-Materials erreicht hat. Der Energieinhalt der Proben wurde als Indikator zur Beurteilung des Abbaustadiums herangezogen. Unterschiede innerhalb der Ablagerung in Abhängigkeit von der Tiefe und dem dadurch bedingten unterschiedlichen Luftzutritt sind jedoch zu erkennen.

2 Material und Methoden

2.1 Material

Verwendet wurden 3 Datensets: (1) je 10 Proben von 5 Profilen (= 50) aus verschiedenen Tiefenstufen (bis 50 cm alle 10 cm, dann in 0,5 m Abständen); (2) 89 Proben von MBA-Material aus verschiedenen Anlagen und Entwicklungsstadien (Ausgangsmaterial bis zu deponiertem Material); (3) 30 Proben einer 30 Jahre alten Hausmülldeponie

Abb. 1 zeigt das Schema der Probenahme: Seitenansicht der Ablagerung und Querschnitt mit den 5 Profilen (1 bis 5 von links nach rechts mit markierten Probenahmepunkten in Profil 1)

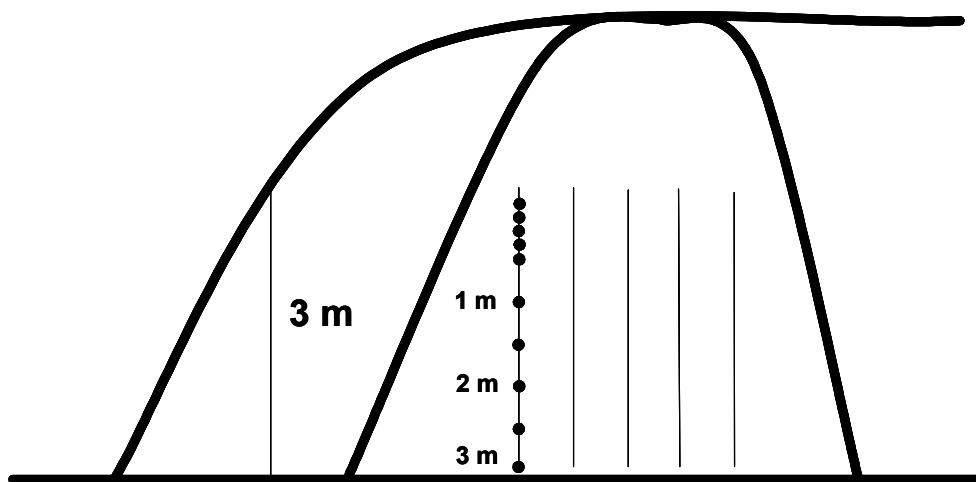


Abbildung 1 Seitenansicht der Ablagerung und Querschnitt des Probennahmeprofils (Profile; Probenahmepunkte markiert für Profil 1)

2.2 Methoden

2.2.1 Chemische und physikalische Untersuchungsmethoden

Gesamter organischer Kohlenstoff und Stickstoff wurden im CNS Analysator (VarioMax) bestimmt. Huminsäuren wurden nach GERZABEK ET AL. (1993) extrahiert. Infrarotspektroskopische Untersuchungen wurden in der KBr-Presslingstechnik durchgeführt mit einer Probenmenge von 2 mg und 200 mg KBr. Gemessen wurde unter Umgebungsbedingungen im Transmissionsmodus im mittleren Infrarotbereich ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} . 32 Scans wurden gemittelt und gegen das Spektrum von Luft als Hintergrund korrigiert (Gerät: Bruker Equinox 55). Thermische Untersuchungen unter oxidativen Bedingungen wurden mit folgenden Messparametern durchgeführt: linear steigendes Temperaturprogramm zwischen 30 und 950°C mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} , Gasfluss 120 ml min^{-1} ($80 \% \text{ He} / 20 \% \text{ O}_2$), Probeneinwaage 16 mg , Al_2O_3 Tiegel, Gerät: STA 409 CD Skimmer (GmbH Netzsch). Ausgewertet wurden die Wärmestromkurven (Dynamische Differenzkalorimetrie) und die Massenspektren der Verbrennungsgase. Die Enthalpie wurde aus den Wärmestromkurven berechnet.

2.2.2 Multivariate statistische Methoden

Zur Auswertung der spektroskopischen und thermoanalytischen Daten wurden Hauptkomponentenanalysen (PCA) und eine Diskriminanzanalyse durchgeführt (ESBENSEN, 2002).

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Charakterisierung der Profilproben durch konventionelle Parameter

In der folgenden Tabelle 1 sind die Parameter gesamter organischer Kohlenstoff (TOC), Gesamtstickstoff (TN) und die Huminsäuregehalte (HS) des Materials aus drei Tiefenstufen ($0,1 \text{ m}$, $0,5 \text{ m}$ und 3 m) angegeben. In der Tiefe von $0,5 \text{ m}$ wurden die höchsten Huminsäuregehalte gemessen. Die Tiefe von $0,5 \text{ m}$ scheint gute Voraussetzungen für die Humifizierung zu bieten. Besonders Profil 3 weist für Hausmüll bemerkenswert hohe Werte auf. Allerdings dürften sich auch die biogene Fraktion, die zu dieser Zeit nicht getrennt gesammelt wurde, günstig ausgewirkt haben. Der Anteil der Huminsäuren nimmt mit der Tiefe ab, bei gleich bleibendem oder zunehmendem Gehalt an organischer Substanz. Aerobe Verhältnisse fördern die Huminsäurebildung, obwohl zu starke Belüftung auch bevorzugt zur Mineralisierung der Organik führt. Da der Luftzutritt in dieser Ablagerung nur durch Diffusion stattfand, war die Mineralisierung eher verlangsamt. Die relativ hohen TOC Werte bestätigen diese Annahme. Ab $1,5 \text{ m}$ Tiefe (in den Profi-

len 1, 2 und 3) und ab 2 m (in den Profilen 3 und 4 im Randbereich der Ablagerung) herrschten anaerobe Bedingungen vor, was auch an der schwarz-grauen Farbe zu erkennen war. In dieser Übergangszone zwischen aeroben und anaeroben Verhältnissen wurde der stärkste Abbau der organischen Substanz festgestellt.

Tabelle 1 Zusammenfassung der Parameter TOC (in % TM), TN (in % TM) und Huminsäuregehalte (in % oTM)

| Tiefe | Profil 1 | | | Profil 2 | | | Profil 3 | | |
|-------|----------|------|-----|----------|------|------|----------|------|------|
| | TOC | TN | HS | TOC | TN | HS | TOC | TN | HS |
| 0,1 | 14,6 | 0,88 | 5,7 | 14,5 | 0,98 | 7,3 | 11,8 | 0,87 | 7,1 |
| 0,5 | 16,5 | 0,96 | 9,4 | 16,6 | 0,93 | 12,2 | 17,2 | 1,06 | 19,5 |
| 3,0 | 19,7 | 0,99 | 2,5 | 20,5 | 0,96 | 2,4 | 17,7 | 0,89 | 2,2 |
| | Profil 4 | | | Profil 5 | | | | | |
| 0,1 | 12,5 | 0,68 | 4,2 | 12,2 | 0,65 | 3,3 | | | |
| 0,5 | 12,3 | 0,69 | 7,1 | 13,4 | 0,67 | 4,7 | | | |
| 3,0 | 17,8 | 0,86 | 2,3 | 16,5 | 0,81 | 3,2 | | | |

3.2 Vergleich der Profilproben mit MBA-Material und Proben einer Hausmülldeponie anhand ihrer Infrarotspektren

In einer Hauptkomponentenanalyse wurden die Proben aus den Profilen mit heutigen MBA-Materialien verschiedener Entwicklungsstadien und Material einer 30 Jahre alten Hausmülldeponie (mit Baurestmassen) anhand ihrer spektralen Charakteristik verglichen. Ausgewählt wurden zwei Wellenzahlregionen, die gute Indikatoren für den Fortschritt des Abbaus sind: die aliphatischen Methylenbanden (Wellenzahlbereich 3670 bis 2755 cm^{-1} und der Fingerprintbereich von 1750 bis 400 cm^{-1}). Abb. 2 stellt das Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse dar. Es zeigt sich eine deutliche Gruppierung der einzelnen Materialien. Während die erste Hauptkomponente (PC1), die 63 % der Varianz erklärt, der Veränderung der organischen Komponenten zugeordnet werden kann, bilden sich Unterschiede in den mineralischen Anteilen hauptsächlich entlang der zweiten Hauptkomponente ab. Die Profilproben befinden sich zwischen dem MBA-Material und den Proben aus der alten Hausmülldeponie. Aufgrund der relativ „homogenen“ Zusammensetzung liegen die Datenpunkte enger zusammen als jene der 30 Jahre alten Hausmülldeponie.

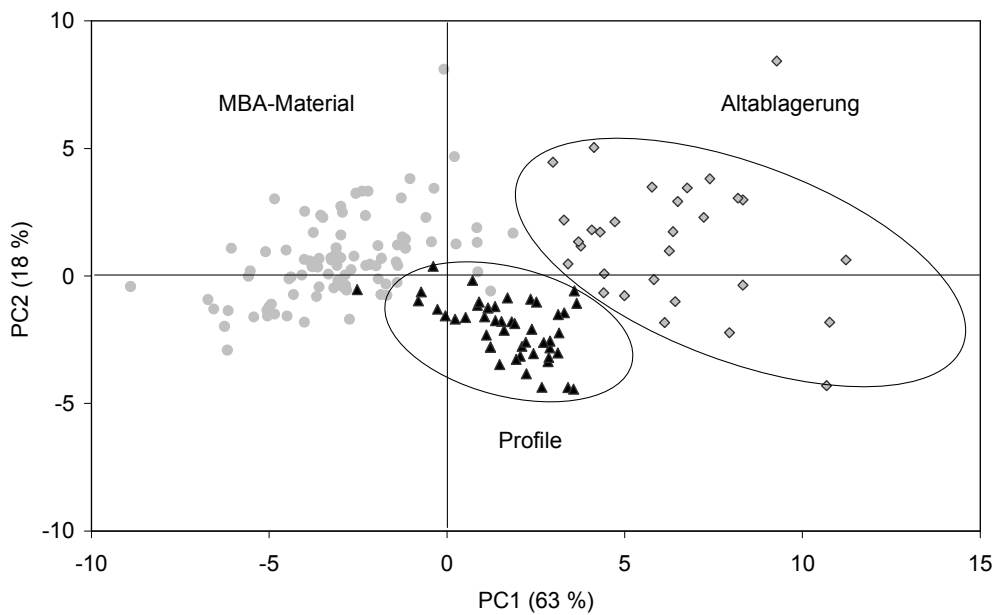


Abbildung 2 Hauptkomponentenanalyse (PCA) der Infrarotspektren der Profilproben, des MBA- und Altablagerungsmaterials (ausgewählte spektrale Bereiche: 3670-2755 cm^{-1} und 1750-400 cm^{-1})

In Abb. 3 wird der Unterschied in der Entwicklung des Materials im aeroben und anaeroben Bereich der Profile durch eine Diskriminanzanalyse verdeutlicht. Proben aus der Tiefe $\leq 1,5$ m wurden mit 1 bezeichnet, Proben aus den Schichten darüber mit -1. Aufgrund der Korrelation der Tiefe ($>1,5$ m und $\leq 1,5$ m), bzw. des Luftzutrittes mit den spektralen Merkmalen, werden die Proben voneinander getrennt.

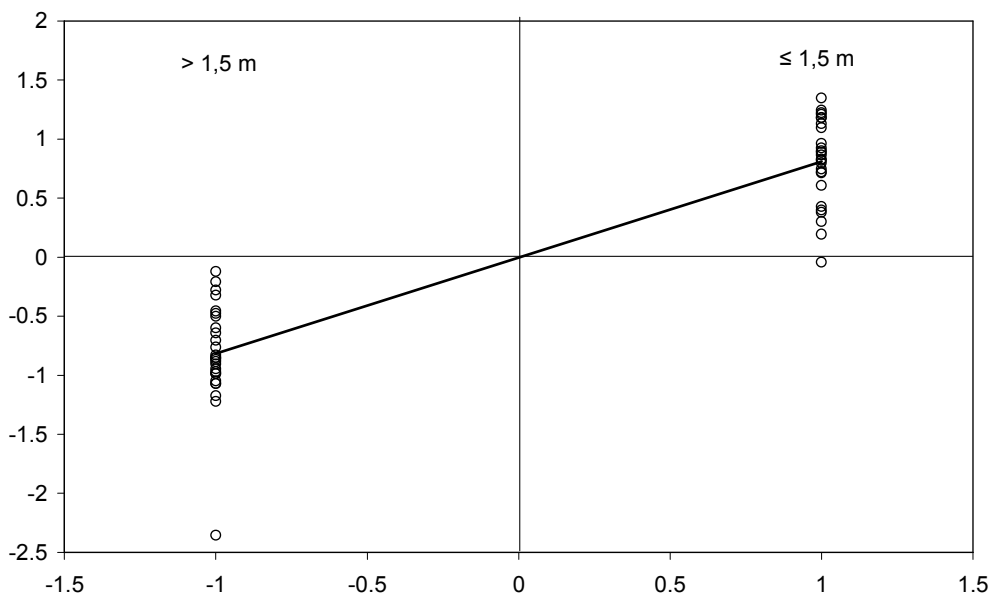


Abbildung 3 Diskriminanzanalyse basierend auf spektralen Merkmalen (Wellenzahlbereiche 4000-2740 cm^{-1} und 1150-400 cm^{-1}) zur Unterscheidung der Profilproben im aeroben und anaeroben Bereich der Ablagerung

3.3 Vergleich der Profilproben mit MBA-Material und Material aus einer Hausmülldeponie anhand von thermoanalytischen Daten

Neben der Infrarotspektroskopie ist auch die thermische Analyse geeignet, das Material umfassend mit zahlreichen Datenpunkten zu charakterisieren. In Abb. 4a und 4b sind die Wärmestromkurven dargestellt. Abb. 4a zeigt die Entwicklung von MBA-Material der Anlage, aus der auch die Profilproben stammten (MBA-3W = 3 Wochen alt, MBA-Dfr = Deponiefraktion), eine 120 Wochen alte MBA-Probe (MBA-120W) und eine Probe aus der 30 Jahre alten Hausmülldeponie.

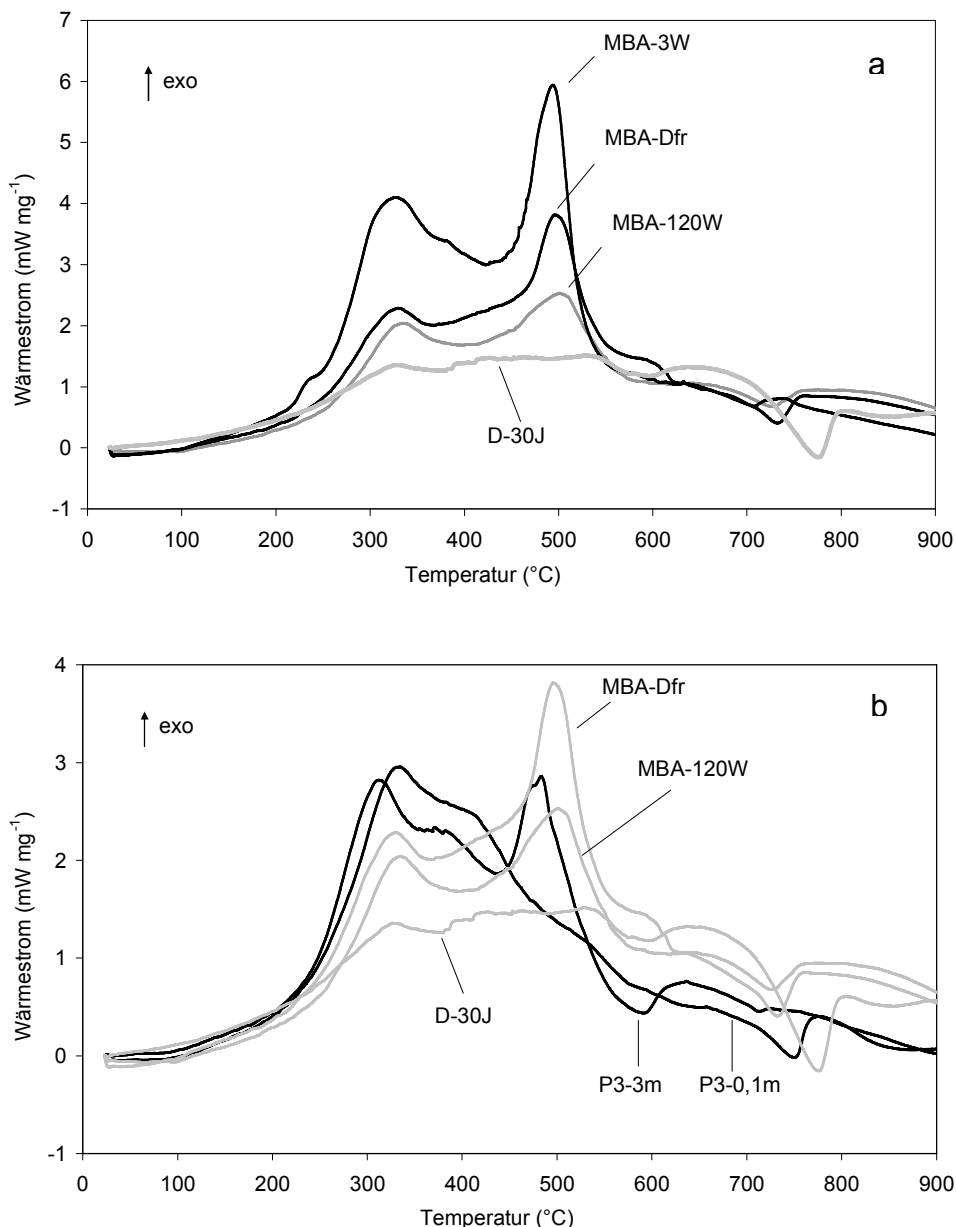


Abbildung 4 (a) Entwicklung der Wärmestromkurven während der mechanisch-biologischen Behandlung von Restmüll und in Material einer Hausmülldeponie; (b) Vergleich mit Profilproben (P3, Tiefe 0,1 m und 3 m)

Die beiden exothermen Peaks im Bereich von 330 °C und 495 °C entsprechen der Verbrennung der Organikfraktionen. Die Abnahme des Wärmestromes mit der Behandlungsdauer ist auf den Abbau der organischen Substanz zurückzuführen. Die endotherme Reaktion zwischen 700 °C und 800 °C ist dem Zerfall des Carbonats zuzuordnen. In Abb. 4b werden die Wärmestromkurven der Profilproben (Profil 3, Tiefe 0,1 m und 3 m) im Vergleich zu den MBA-Proben dargestellt. Der breite erste exotherme „Doppelpeak“ der Profilproben weist noch Charakteristika von Klärschlamm auf. In der Profilprobe aus 3 m Tiefe ist auch der zweite exotherme Peak, der in der oberflächennahen Probe fehlt, noch intensiv ausgeprägt.

In die Auswertung der thermoanalytischen Daten wurden auch die Massenspektren der Verbrennungsgase einbezogen. In einer Hauptkomponentenanalyse, in der die Massen (m/z) 43 bis 100 verwendet wurden, sind die Anfangsproben des Restmülls aus der mechanisch-biologischen Behandlung und die Profilproben entlang der ersten Hauptkomponente, die 93 % der Varianz erklärt, angeordnet. Die Proben der Profile 2 und 3 aus 3 m Tiefe (P2-3 m und P3-3 m) liegen den kurz behandelten MBA-Proben am nächsten. Aus der Position kann geschlossen werden, dass die Profilproben noch Ähnlichkeiten mit diesen MBA-Proben aufweisen, aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung (Klärschlammzusatz und biogene Fraktion) aber in einer größeren Distanz zu den MBA-Proben liegen. Die fortschreitende Stabilisierung des MBA-Materials zeigt eine Verschiebung der Datenpunkte sowohl entlang der ersten (PC1), aber auch in Richtung der zweiten Hauptkomponente (PC2).

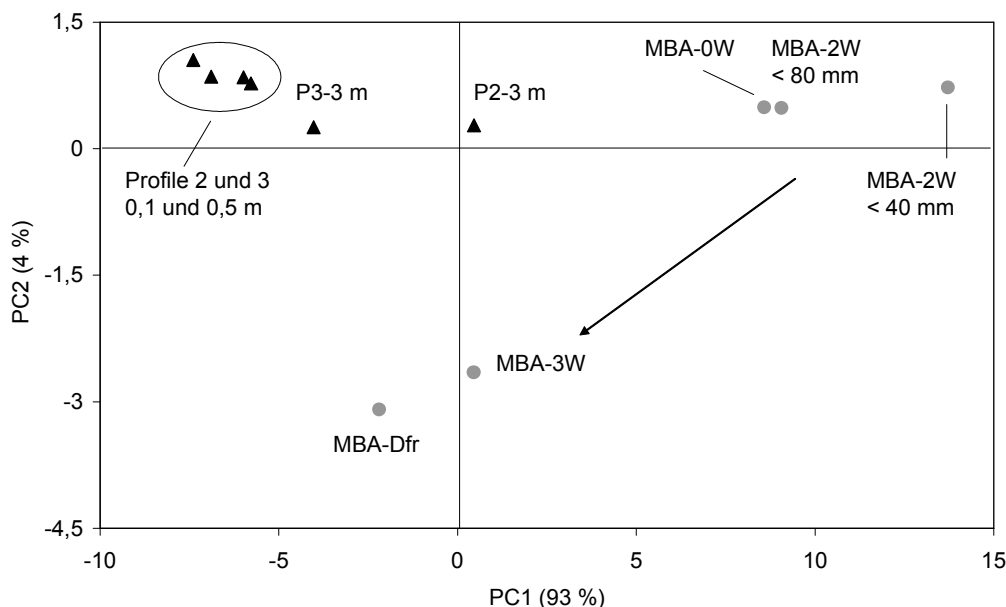


Abbildung 5 Hauptkomponentenanalyse der Massenspektren ($m/z = 43-100$) des MBA-Materials nach 0, 2 (<40 mm und <80 mm), 3 Wochen, der Deponiefraktion und der Profilproben P2 und P3 (0,1 m, 0,5 m, 3 m)

Die Veränderungen des MBA-Materials von Beginn der Behandlung (MBA-0W) bis zur Deponierung (MBA-Dfr) sind wesentlich größer als jene der Profilproben in 15 Jahren, obwohl auch dort ein auffälliger Unterschied zwischen dem oberflächennahen Material und jenem aus 3 m Tiefe besteht.

Aus den Wärmestromkurven wurde durch Integration der Fläche unter der Kurve (Basislinie zwischen 30 °C und 650 °C) die Enthalpie berechnet. Die Abbildungen 6a und 6b zeigen die Entwicklung des MBA-Materials und der Profilproben (P3). In Abb. 6a ist die Enthalpie auf die Trockenmasse (J g^{-1}) bezogen, in Abb. 6b auf die organische Trockenmasse ($\text{J g}^{-1} \text{oTM}$).

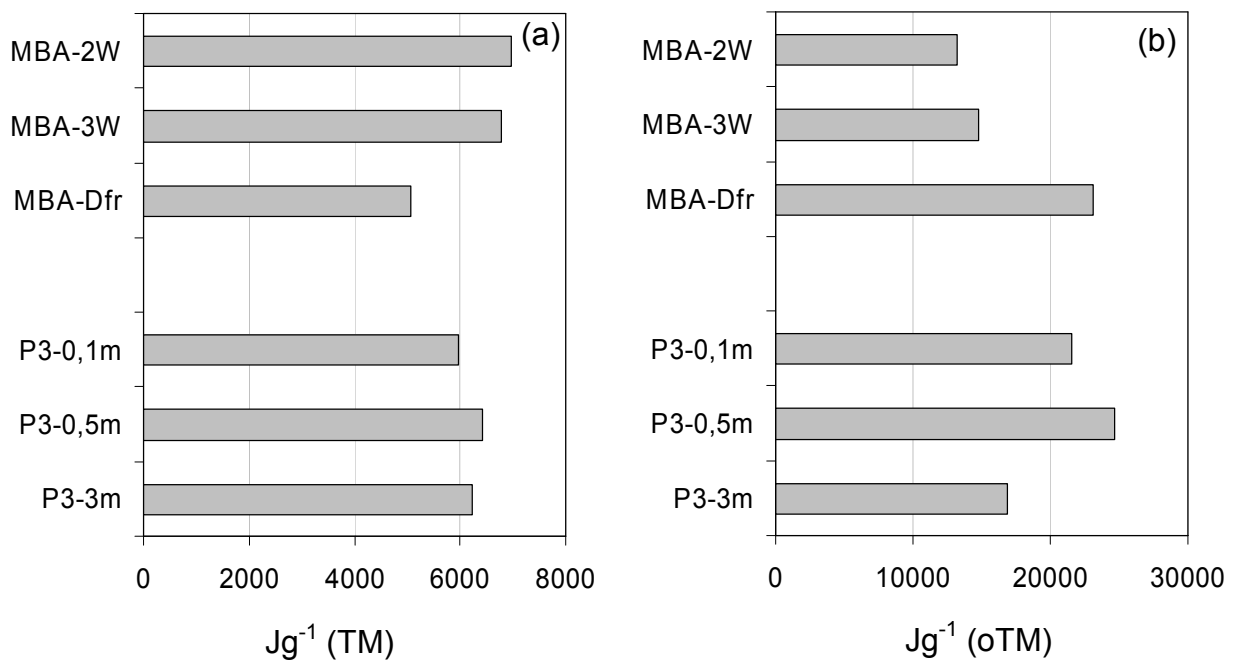


Abbildung 6 Entwicklung der Enthalpie der MBA-Proben mit der Behandlungsdauer und der Profilproben mit der Tiefe; (a) Enthalpie bezogen auf die Trockenmasse (J g^{-1}) und auf die organische Trockenmasse ($\text{J g}^{-1} \text{oTM}$)

In Abb. 6a ist die Abnahme des Energieinhaltes mit der Behandlungsdauer deutlich zu erkennen. Die Profilproben haben zwar einen geringeren Energieinhalt als das MBA-Material bis zur 3. Behandlungswoche, liegen aber noch immer über dem Wert der Deponiefraktion. Im Gesamtsystem nimmt der Energieinhalt ab, bezogen auf die organische Trockenmasse verhält es sich umgekehrt. Die organische Substanz gut stabilisierter Proben weist einen höheren Energieinhalt auf. Angereicherte schwer abbaubare Komponenten und humifiziertes Material tragen dazu bei. Das erklärt auch den hohen Wert der Profilprobe P3-0,5 m mit einem Huminsäuregehalt von 19,3 % oTM.

4 Zusammenfassung

Infrarotspektroskopische Untersuchungen und thermische Analysen zeigten, dass eine Ablagerung von Hausmüll innerhalb von 15 Jahren noch nicht den Zustand erreicht hat, in dem sich Restmüll nach wenigen Wochen der mechanisch-biologischen Behandlung befindet. Für den Vergleich von Profilproben, MBA-Material und Material einer Hausmülldeponie wurden Wärmestromkurven und Energieinhalte herangezogen. In Abhängigkeit von der Tiefe und dem Luftzutritt entwickelte sich das Material unterschiedlich. Proben aus den anaeroben Zonen konnten anhand der spektralen Charakteristik deutlich von jenen aus dem aeroben Bereich der oberflächennahen Schichten unterschieden werden. Die Charakterisierung von Altablagerungen mit modernen analytischen Methoden liefert Informationen über das Langzeitverhalten des Materials. Sie bildet die Grundlage für die Erforschung der Kinetik und der Geschwindigkeit von Umsetzungsprozessen unter Deponiebedingungen. Gleichzeitig kann die Auswirkung von heutigen Behandlungsmethoden daran gemessen werden.

5 Literatur

- | | | |
|---|------|---|
| Chen, Y.N. | 2003 | Nuclear magnetic resonance, infra-red and pyrolysis: Application of spectroscopic methodologies to maturity determination of composts. <i>Compost Science & Utilization</i> 11/2, 152-168. |
| Esbensen, K. | 2002 | Multivariate Data Analysis – in practice. Aalborg University, Esbjerg. |
| 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. |
| Melis, P., Castaldi, P. | 2004 | Thermal analysis for the evaluation of the organic matter evolution during municipal solid waste aerobic composting process. <i>Thermochimica Acta</i> 413, 209-214. |
| Pichler, M., Knicker, H., Kögel-Knabner, I. | 2001 | Solid-state ¹³ C NMR spectroscopic, chemolytic and biological assessment of pretreated municipal solid waste. <i>Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology</i> 26, 83-89. |
| Smidt, E., Tintner, J., Meissl, K. | 2007 | New Approaches of Landfill Assessment and Monitoring. In: <i>Landfill Research Trends</i> , Velini A. A. (Ed.), Nova Science Publishers, Inc., pp. 191-225. |

Tesar, M., Prantl, R.,
Lechner, P. 2007 Application of FT-IR for assessment of the biological stability of landfilled municipal solid waste (MSW) during in-situ aeration, Journal of Environmental Monitoring 9, pp. 110-118

Anschrift der Verfasserin

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