

Versuche zur Aerobisierung von Altdeponien mit Wasserstoffperoxid als Sauerstoffquelle

Piyathida Baingern, Matthias Rapf, Martin Kranert

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft
der Universität Stuttgart

Investigating Aerobization of Landfills with Hydrogen Peroxide as Oxygen Source

Abstract

The aeration of municipal landfills can cause odour emissions and irregular distribution of air by channelling effects. Hence, alternatively Hydrogen Peroxide (H_2O_2) has been investigated as an Oxygen source for aerobic microorganisms. In comparing bench scale lysimeter experiments the feasibility of the technique has been shown, as well as preliminary cost estimations have been carried out.

Zusammenfassung

Um Geruchsemissionen und Channeling bei der Belüftung von Deponien zu vermeiden, wurde versucht, ob auch Wasserstoffperoxid (H_2O_2) als alternative Sauerstoffquelle für aerobe Mikroorganismen dienen kann. Mittels vergleichender Lysimeterversuche im Labormaßstab wurden die grundsätzliche Machbarkeit des Verfahrens gezeigt, sowie erste Kostenschätzungen durchgeführt.

Keywords

Landfill, Aftercare, Aerobic Landfill, Hydrogen Peroxide, Aeration.

Deponie, Nachsorge, Aerobe Deponie, Wasserstoffperoxid, Belüftung.

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Um die anaerob-mikrobiellen Abbauvorgänge in Deponien zu beschleunigen, besteht die Möglichkeit, durch den Eintrag von Sauerstoff das Milieu im Deponiekörper zu aerobisieren. Dies geschieht üblicherweise durch Einblasen von Luft in den Deponiekörper. Probleme hierbei sind Geruchsemissionen sowie Channelingeffekte, die zu ungleichmäßiger Verteilung der Luft im Deponiekörper führen.

Es muss daher zusätzlich zur Belüftung für die Desodorierung der den Deponiekörper verlassenden Luft sowie für eine regelmäßige Bewässerung gesorgt werden. Dennoch ist es wegen der Stückigkeit des Siedlungsabfalls möglich, dass größere Volumenelemente von der eingeblasenen Luft umströmt werden und damit anaerob bleiben. Zudem wird der Sauerstoff nicht allzu effizient genutzt - schätzungsweise über 90 % werden wieder an die Atmosphäre abgegeben.

Es liegt daher nahe, weniger technisch aufwendigere, effizientere und ggf. kostengünstigere Sauerstoff-Einbringverfahren zu untersuchen.

In der vorliegenden Studie wurden Versuche zum Einsatz von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) als alternative Sauerstoffquelle durchgeführt. Obwohl u.a. als Desinfektionsmittel verwendet, kann es durch die von aeroben Mikroorganismen ausgeschiedene Katalase, - nach einer gewissen Adaptationsphase - rasch zu Wasser und Sauerstoff zersetzt werden. Der Sauerstoff steht dann unmittelbar in gelöster Form für die mikrobielle Atmung zur Verfügung. Insgesamt wurden vier mit Siedlungsabfall beschickte Lysimeter untersucht, welche im folgenden Kapitel charakterisiert werden.

2 Versuche

2.1 Probenahme, Probenvorbereitung

Die für die Versuche verwendete Abfallprobe (ca. 750 kg) wurde aus einer älteren Siedlungsabfalldeponie aus 4 bis 5 Metern Tiefe mit einem Bagger entnommen (siehe Abbildung 1). Die Temperatur im Abfall betrug etwa 25 °C.



Abbildung 1 Entnahme des Abfalls aus der Deponie

Der Abfall kann wie folgt beschrieben werden:

<i>Alter:</i>	7 bis 8 Jahre
<i>Wassergehalt:</i>	50 Masse-%
<i>Glühverlust:</i>	60 Masse-% TS
<i>AT4:</i>	10 mg / g TS \triangleq 2500 mg / (kg TS · d)
<i>Schüttdichte:</i>	520 kg/m ³
<i>Korngröße:</i>	bis zu 50 cm

Hinsichtlich der geringen Größe der Lysimeter (55 cm Durchmesser) wurde die gesamte Probe nach Aussortieren von Windeln, Holz, Glas und Metall mit einer schnelllaufenden Schneidwalzenmühle auf ca. 7 cm Korngröße zerkleinert.

2.2 Versuchsaufbau

Als Lysimeter dienten vier Deckelfässer aus Kunststoff mit einem Fassungsvermögen von ca. 200 Litern.

Die vier Fässer wurden jeweils wie folgt befüllt:

<i>Kiesdränage</i> (d \approx 2 bis 5 cm):	10 cm \triangleq 15 Liter oder 24 kg
<i>Abfall</i> , in Geotextil verpackt:	90 Liter oder 60 kg (kompaktiert)
<i>Kies-Auflast</i> (d \approx 2 bis 5 cm):	76 Liter oder 110 kg
<i>Gas-Überstand:</i>	ca. 20 Liter.

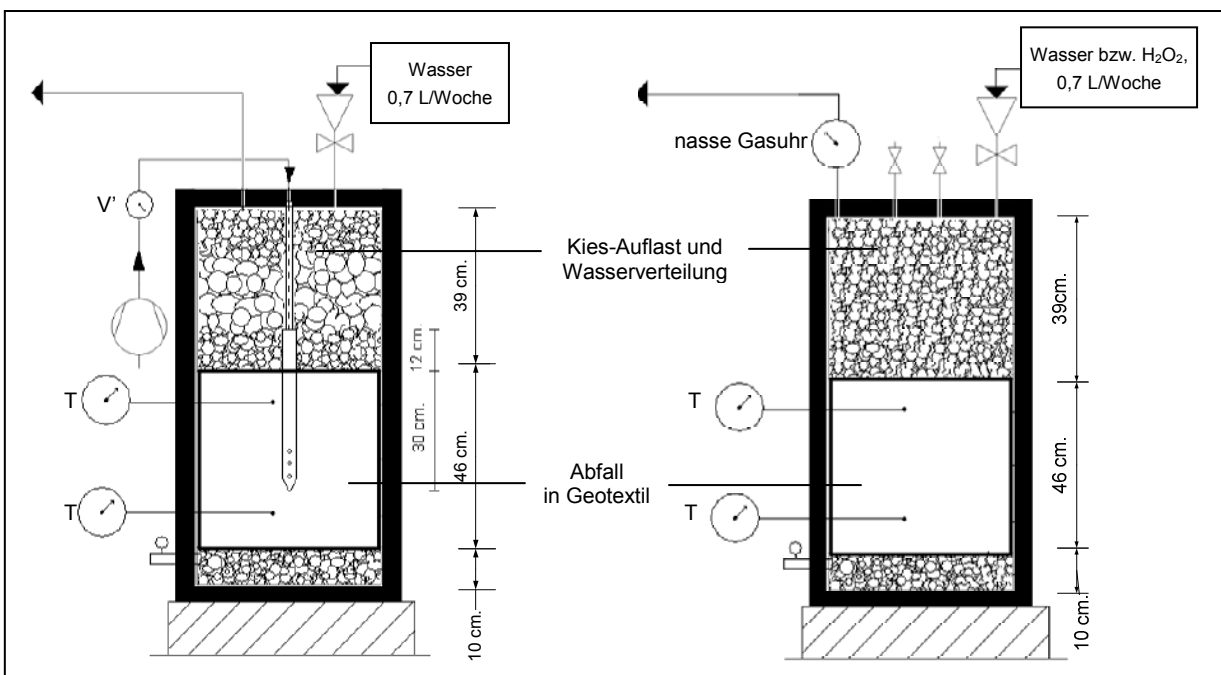


Abbildung 2 Links eine Prinzipskizze des belüfteten Lysimeters, rechts die der beiden mit H₂O₂ beschickten Behälter und des anaeroben Referenzansatzes

Wie aus Abbildung 2 ersichtlich sind alle vier Fässer mit je einen Grundablass zur Sickerwasserentnahme, sowie im Deckel mit Vorrichtungen zur Flüssigkeitsaufgabe, Belüftung und Gasentnahme ausgestattet. Zusätzlich sind in der Fasswandung jeweils zwei Thermoelemente zur Temperaturbestimmung des Abfallkörpers eingedichtet.

Vor Versuchsbeginn erfolgte eine Dichtigkeitsprüfung der Lysimeter mittels U-Rohr Manometer.

2.3 Versuchsbedingungen

Die Lysimeter befinden sich in einem Klimaraum auf 25 °C temperiert.

Zur Wärmeisolation wurden die Lysimeter mit geschlossenenporigen Schaumgummimatten (Armaflex AF, 32 mm) isoliert (siehe 3.3).

Die Wasserzugabe errechnet sich aus dem jährlichen Niederschlag von 700 mm (Stuttgart) und einer angenommenen Wasserversickerung in den Abfallkörper von 25 % des Niederschlags. Bei einer Lysimeteroberfläche von 0,2 m² ergeben sich so **0,7 Liter Wasser pro Woche und Lysimeter**.

Die Lysimeter wurden wie folgt beschickt:

- Lysimeter 1:*
- Flüssigkeitszugabe: 0,7 Liter Wasser pro Woche
 - **Belüftung** mittels Membranpumpe über eine gelochte Edelstahlillanze.
 - Volumenstrom Luft: 40 L/h \triangleq 1835 g O₂ pro Woche.
 - Gasvolumenmessung mittels Schwebekörperdurchflussmesser
- Lysimeter 2:*
- Flüssigkeitszugabe: 0,7 Liter **H₂O₂-Lösung** pro Woche
 - Konzentration der Lösung: **10 Massen-%** \triangleq 33 g O₂ pro Woche oder 160 mg O₂ je kg TS und Tag
 - Gasvolumenmessung mittels nasser Gasuhr
- Lysimeter 3:*
- Flüssigkeitszugabe: 0,7 Liter **H₂O₂-Lösung** pro Woche
 - Konzentration der Lösung: **3 Massen-%** \triangleq 10 g O₂ pro Woche oder 48 mg O₂ je kg TS und Tag
 - Gasvolumenmessung mittels nasser Gasuhr
- Lysimeter 4:*
- Referenz-Lysimeter, anaerob
 - Flüssigkeitszugabe: 0,7 Liter Wasser pro Woche
 - **keine Zugabe von Luft oder H₂O₂-Lösung**
 - Gasvolumenmessung mittels nasser Gasuhr



Abbildung 3 Die vier Fass-Lysimeter vor und nach thermischer Isolation

2.4 Untersuchungsumfang

2.4.1 Gas

Der Gehalt an Sauerstoff, CO₂ und Methan im Gasraum der Lysimeter wurde mit einem Ansyco GA 94 Gasmonitor bestimmt. Wegen der großen erforderlichen Probenmenge (ca. 100 Liter Gas je Bestimmung) wurde das Gas im Kreislauf geführt.

2.4.2 Sickerwasser

Die Probenahme erfolgte wöchentlich, wobei der erste Sickerwasseranfall in der siebenten resp. neunten Woche verzeichnet wurde (siehe auch Abbildungen 4 bis 6).

Die Bestimmung von pH-Wert, Ammonium-Stickstoff (NH₄-N) und chemischem Sauerstoffbedarf (CSB) der Sickerwässer erfolgte nach DIN.

2.5 Sickerwasseranalysen

2.5.1 Zeitliche Veränderung des pH-Werts

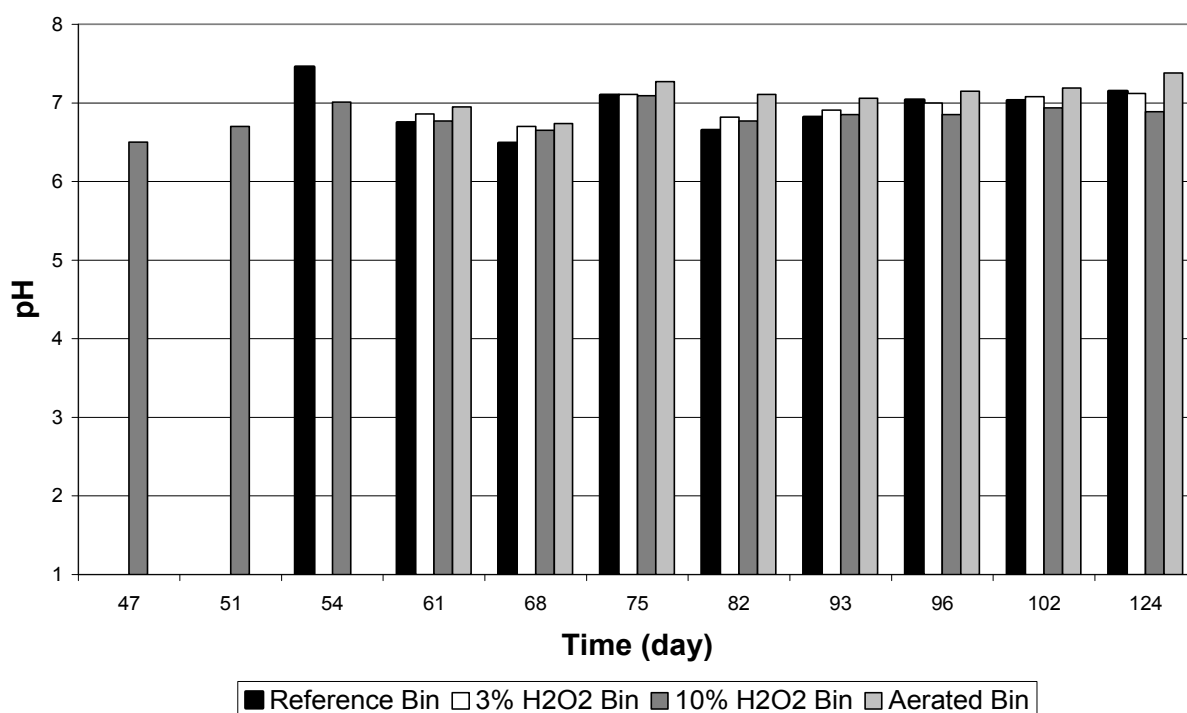


Abbildung 4 Änderung des pH-Werts des Sickerwassers über die Versuchsdauer. Kein Wert bedeutet kein Sickerwasseranfall.

Wie aus Abbildung 3 zu ersehen, ist über den untersuchten Zeitraum in allen Sicker-

wässern ein pH-Wert um 7 festzustellen. Eine Abhängigkeit des pH-Werts vom Milieu im Deponieelement konnte unter den gewählten Bedingungen nicht beobachtet werden.

2.5.2 Zeitliche Veränderung des CSB

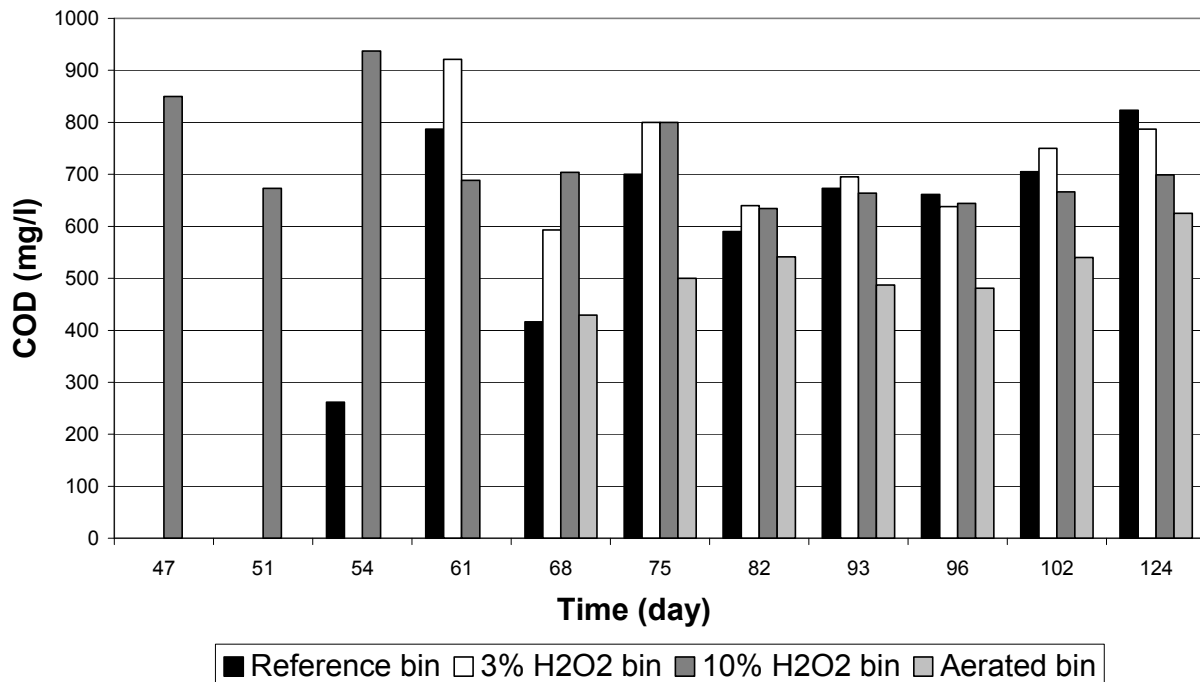


Abbildung 5 Änderung des Sickerwasser-CSB über die Versuchsdauer.

Tendenziell ließ sich ein relativ hoher CSB im Sickerwasser von Lysimetern feststellen, welche mit Wasserstoffperoxid beaufschlagt wurden. Dies könnte unter anderem daran liegen, dass H_2O_2 als starkes Oxidationsmittel größere organische Moleküle rein chemisch „anoxidiert“, wobei Bruchstücke mobilisiert werden. Es könnte aber ebenso gut auch ein Hinweis auf erhöhte biologische Aktivität sein.

Das Sickerwasser des belüfteten Lysimeters wies bei allen Messungen den kleinsten CSB auf – mit zeitlich leicht steigender Tendenz.

2.5.3 Zeitliche Veränderung des Ammoniumgehalts

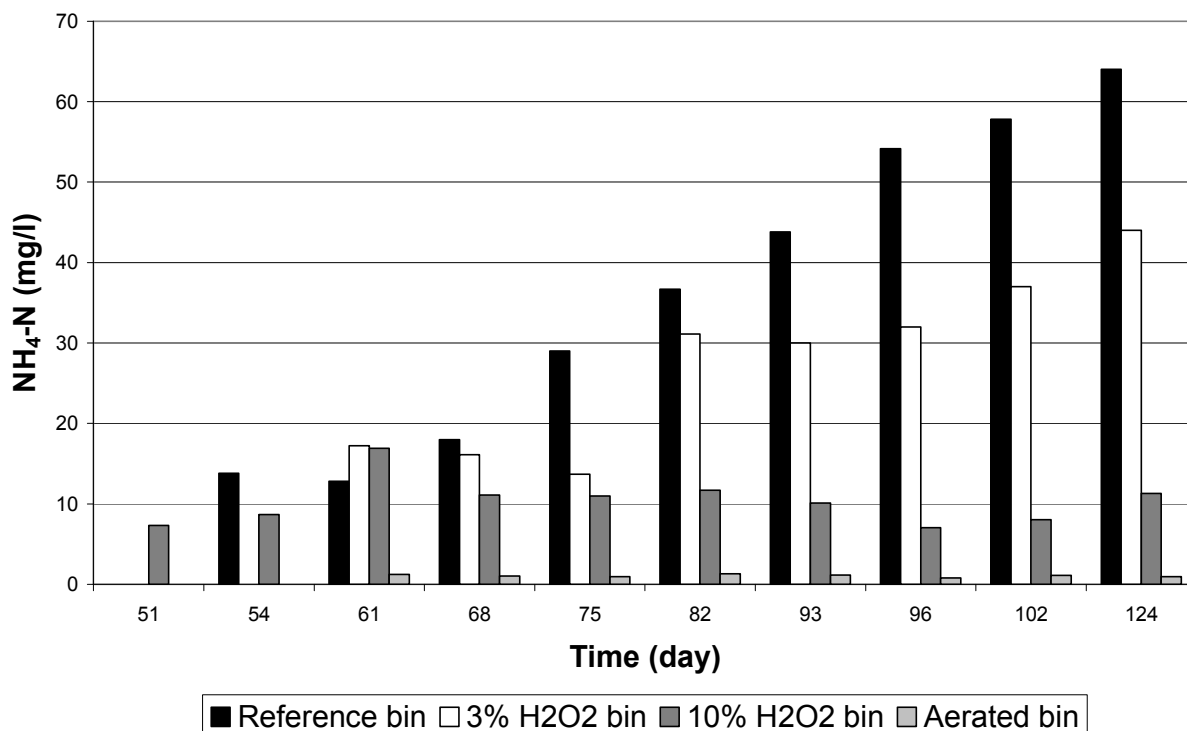


Abbildung 6 Änderung des Ammonium-Stickstoffgehalts im Sickerwasser über die Versuchsdauer.

Ein besonders charakteristischer Sickerwasserparameter ist Ammonium. Unter aeroben Bedingungen wird Ammonium relativ rasch von nitrosifizierenden und nitrifizierenden Bakterien über Nitrit zu Nitrat umgewandelt. Ammonium kann daher in ausreichend mit Sauerstoff versorgten wässrigen Systemen kaum gefunden werden.

Abbildung 6 zeigt erwartungsgemäß einen starken Anstieg von Ammonium im Sickerwasser des Referenzlysimeters – ein Zeichen für die anaeroben Bedingungen im Lysimeter.

Ein ähnlicher, wenn auch nicht so starker Anstieg ist bei dem mit 3-%iger H₂O₂-Lösung beschickten Lysimeter zu beobachten. Es ist zu vermuten, dass die gelieferte Sauerstoffmenge nicht für eine vollständige Aerobisierung ausreicht.

Durch Zugabe von 10-%iger Peroxidlösung scheint sich - nach anfänglichem Anstieg - ein gleich bleibend geringer Ammoniumwert im Sickerwasser einzustellen – ein Effekt der auf das aerobe Milieu im Abfall zurückzuführen ist.

Im Sickerwasser des belüfteten Lysimeters war über die gesamte Versuchszeit beinahe kein Ammonium nachzuweisen.

2.6 Gasanalysen

2.6.1 Gasmengenmessung

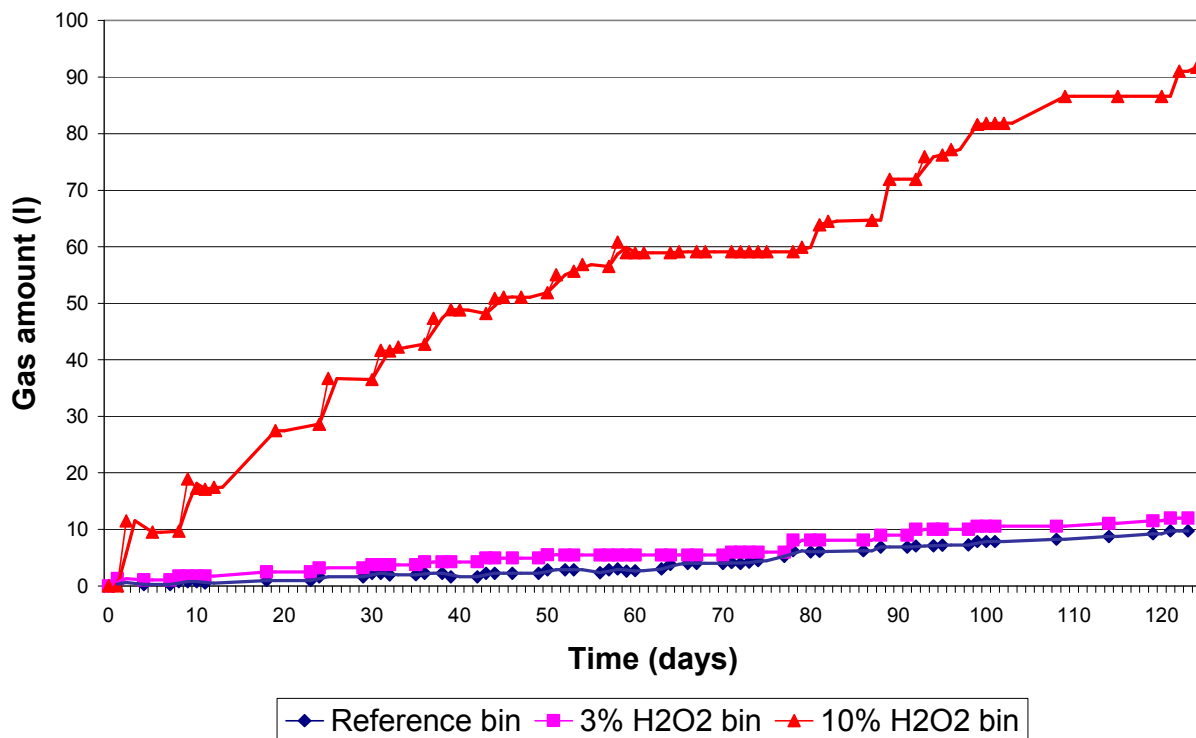


Abbildung 7 Summenkurve der Gasbildung in den drei nicht belüfteten Lysimetern

Im Gegensatz zum Lysimeter, der mit 3-%iger Wasserstoffperoxidlösung beschickt wurde, entwickelte sich aus dem mit 10-%iger Lösung beaufschlagten Lysimeter verhältnismäßig viel Gas. Auch dies ist ein Hinweis auf die aerob-biologische Aktivität bei diesem Versuchsansatz.

Die Messung der Menge mikrobiell gebildeter Gase in der Abluft des belüfteten Lysimeters ist wegen des großen Luftdurchsatzes der Pumpe nicht ohne weiteres möglich. Einen schwachen Hinweis auf den Umfang der mikrobiellen Aktivität kann allenfalls die Messung der CO_2 -Konzentration in der Abluft geben. Siehe hierzu 3.2.2.

2.6.2 Messung von Sauerstoff, CO₂ und Methan mittels Gasmonitor

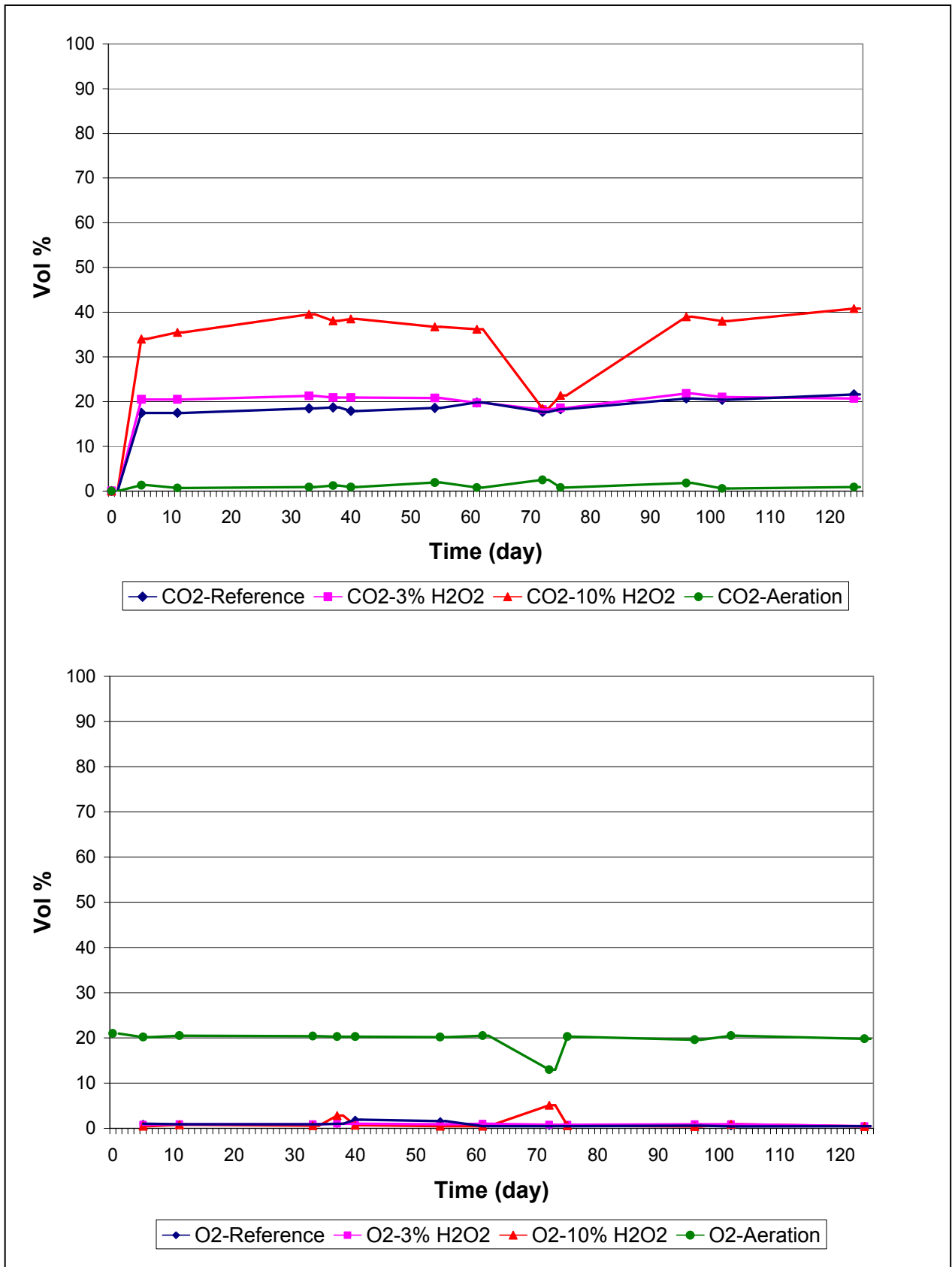


Abbildung 8 Gehalt an CO₂ (oben) und Sauerstoff (unten) im Deponiegas der Lysimeter

In der Abluft des belüfteten Lysimeters konnte eine Sauerstoffkonzentration von etwa 20 Vol.-% festgestellt werden, im Vergleich zu 21 Vol.-% bei atmosphärischer Luft. Erklärbar ist daher auch der erhöhte CO₂-Wert, welcher meist um 1 Vol.-% lag – in der Atmosphäre finden sich 0,04 Vol.-%. Beides sind Anzeichen mikrobieller Atmung.

Für eine genaue Quantifizierung des Kohlenstoffumsatzes an Hand der Gaszusammensetzung ist das benutzte Messverfahren jedoch zu ungenau.

Während der Sauerstoffgehalt in den Gasphasen der drei anderen Lysimeter nahe Null war, zeigten sich bei der CO₂-Konzentration deutliche Unterschiede:

- Der verhältnismäßig hohe CO₂-Wert (40 Vol.-%) beim Lysimeter mit 10-%igem H₂O₂ weist auf intensive aerob biologische Prozesse in diesem Lysimeter hin.
- Der CO₂-Gehalt in der Gasphase des Referenzlysimeters und des Lysimeters mit Zugabe von 3-%igem H₂O₂ ist sehr ähnlich (um 20 Vol.-%) und über die Zeit beinahe gleich bleibend. Dies könnte daran liegen, dass sich wegen der geringen Peroxid-Zugabe kein ausreichend aerobes Milieu einstellen konnte.

Methan konnte in keinem der Lysimeter nachgewiesen werden. Dies ist, betreffend den anaeroben Referenzlysimeter, schwer zu erklären – offenbar stellte sich die methanbildende Phase dort aus unbekanntem Gründen (noch?) nicht ein.

Die Abwesenheit von Methan in den mit Sauerstoff versorgten Lysimetern war hingegen zu erwarten.

Fazit zu den Gasmessungen:

Die relativ große Gasmenge, welche bei Zugabe von 10-%igem H₂O₂ gebildet wird, bestätigt die schon beim Sickerwasser gemachten Beobachtungen.

Dass in der Gasphase dieses Lysimeters nahezu kein Sauerstoff, kein Methan, jedoch große Mengen an CO₂ nachgewiesen werden konnten, kann davon ausgegangen werden, dass der obligatorisch bei der Zersetzung des Wasserstoffperoxid gebildete Sauerstoff quantitativ von aeroben Mikroorganismen veratmet worden ist.

2.7 Temperaturmessung

Während des Untersuchungszeitraums konnte in keinem Lysimeter ein Temperaturanstieg gemessen werden.

2.8 Fazit betreffend die Untersuchungsergebnisse

Im Lysimeter, der mit 10-%igem Wasserstoffperoxid beschickt wurde, sind der niedrige Gehalt an Ammoniumstickstoff im Sickerwasser, die relativ hohe CO₂-Bildungsrate sowie die Abwesenheit von Sauerstoff und Methan im gebildeten Deponiegas deutliche Hinweise auf die grundsätzliche Machbarkeit der Aerobisierung von Deponiekörpern mit Wasserstoffperoxid.

3 Kostenabschätzung

Es ist davon auszugehen, dass die Investitionskosten für die Aerobisierung mittels Wasserstoffperoxid gering sind, da – ähnlich wie bei der Sickerwasserrückführung – die handelsübliche Peroxidlösung in nicht mehr genutzte Deponiegasbrunnen oder in Rigolen oberflächlich versickert werden kann.

So wurde eine vorläufige grobe Kostenabschätzung vorgenommen für den Fall, dass der gesamte aus Wasserstoffperoxid freigesetzte Sauerstoff von Mikroorganismen genutzt wird:

Werden für eine Kostenschätzung die Kenngrößen der Deponie Kuhstedt [RITZKOWSKI UND STEGMANN, 2007], sowie ein Literpreis für 50-%iges Wasserstoffperoxid von 0,5 € zu Grunde gelegt, so errechnen sich für die Aerobisierung Kosten von etwa 3 Euro je Kubikmeter Abfall.

Diese Schätzung bewegt sich im Bereich der beispielsweise bei [HEYER ET AL., 2003] genannten Kosten für die Aerobisierung mittels Belüftung mit atmosphärischer Luft.

Die bisherigen Untersuchungsergebnisse sind Anlass dafür, die Lysimeterversuche in größerem Maßstab in unserem Hause fortzuführen.

4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Im Zuge der vorliegenden Arbeit sollte geprüft werden, ob sich Wasserstoffperoxid als Sauerstofflieferant für die Aerobisierung von Altdeponien eignet. Ggf. könnten mit dieser neuen Technik auch nachteilige Effekte der bisher erprobten Deponiebelüftung mit atmosphärischer Luft, wie Geruchsemissionen und Channeling, vermieden werden.

Hierfür wurden Lysimeterversuche durchgeführt, in welchen das Verhalten von älterem Deponiematerial sowohl unter anaeroben Bedingungen, als auch bei Lufteinblasung und bei der Zugabe von Wasserstoffperoxid (H₂O₂) in verschiedenen Konzentrationen verglichen wurde.

Die vier Lysimeter sind wie folgt zu charakterisieren:

Lysimeter 1: permanente Belüftung und wöchentliche Beschickung mit Wasser als Niederschlags-Simulation

Lysimeter 2: wöchentliche Beschickung mit 10-%iger H₂O₂-Lösung als Sauerstoffquelle und deren Wasseranteil als Niederschlag

Lysimeter 3: wöchentliche Beschickung mit 3-%iger H₂O₂-Lösung als Sauerstoffquelle und deren Wasseranteil als Niederschlag

Lysimeter 4: keine Sauerstoffzufuhr, jedoch wöchentliche Beschickung mit Wasser als Niederschlagssimulation (anaerobes Referenzlysimeter)

Aufgrund von Gas- und Sickerwasseranalysen konnte eine verstärkte aerobe Stoffwechselaktivität in den Lysimetern mit Belüftung und mit Gabe von 10-%igem Wasserstoffperoxid festgestellt werden.

Die Beschickung mit 3-%igem Wasserstoffperoxid schien für die Einstellung eines aeroben Milieus nicht ausreichend, das entsprechende Lysimeter zeigte in Gasentwicklung und Sickerwasserqualität ähnliche Tendenzen wie das ohne Sauerstoffzugabe betriebene anaerobe Referenzlysimeter.

Da die Lysimeter derzeit noch betrieben werden, konnte die Veränderung des AT4 der Abfallproben noch nicht ermittelt werden.

Über die Veränderung der Sickerwasserqualität kann insbesondere betreffend CSB beim derzeitigen Stand der Erkenntnis noch keine abschließende Aussage gemacht werden.

Eine überschlägige Kostenschätzung ergab beim Einsatz von 10-%igem Wasserstoffperoxid Aerobisierungskosten von ca. 3 € je Kubikmeter Deponievolumen. Dies ist der Bereich, in welchem auch die Kosten einer Aerobisierung mittels Belüftung liegen.

Fazit:

Die bisherigen Versuchsergebnisse zeigen die grundsätzliche Machbarkeit des neuen Verfahrens.

Zur Klärung offener Fragen, und um belastbare Aussagen über die Kosten des Verfahrens machen zu können, befinden sich Langzeitversuche mit Großlysimetern in Planung.

5 Literatur

- Heyer, K.-U. et al. 2003 Niederdruckbelüftung AEROflott zur aeroben in situ Stabilisierung - Technik, Kosten und Kostensenkungen in der Stilllegung und Nachsorge von Deponien. In: Fachtagung zur Deponieverordnung: Zeitablauf, Gebührenkalkulation, Technik. IB GmbH DeponieAnlagenbauStachowitz, Kiel.
- Hupe, K. und Ramthun, A. 2004 Infiltration und Niederdruckbelüftung: Verkürzte Deponienachsorge durch In-situ-Stabilisierung. In: WLB Wasser, Luft und Boden 5/2004, Seiten 54 bis 56.
- Ritzkowski, M. und Stegmann, R. 2007 Ergebnisse der aeroben in-situ-Stabilisierung der Altdeponie Kuhstedt – Betrieb, Emissionen, Laboruntersuchungen; Workshop in Rotenburg/Wümme.

Anschrift der Verfasser:

M.Sc. Piyathida Baingern,
Dipl.-Ing. Matthias Rapf,
Prof. Dr.-Ing. Martin Kranert

Universität Stuttgart
Institut für Siedlungswasserbau,
Wassergüte- und Abfallwirtschaft
Bandtäle 2
D-70569 Stuttgart

Telefon: +49 (0)711 685 65438

E-Mail: matthias.rapf@iswa.uni-stuttgart.de

Internet: <http://www.iswa.uni-stuttgart.de/afw/>