

Charakterisierung der biologischen und chemischen Reaktionsprozesse in Siedlungsabfällen

Irena Isabell Knappik

ibvt-Schriftenreihe

Schriftenreihe des Instituts für Bioverfahrenstechnik
der Technischen Universität Braunschweig

Herausgegeben von Prof. Dr. Christoph Wittmann

Band 57

**Cuvillier-Verlag
Göttingen, Deutschland**

Herausgeber
Prof. Dr. Christoph Wittmann
Institut für Bioverfahrenstechnik
TU Braunschweig
Gaußstraße 17, 38106 Braunschweig
www.ibvt.de

Hinweis: Obgleich alle Anstrengungen unternommen wurden, um richtige und aktuelle Angaben in diesem Werk zum Ausdruck zu bringen, übernehmen weder der Herausgeber, noch der Autor oder andere an der Arbeit beteiligten Personen eine Verantwortung für fehlerhafte Angaben oder deren Folgen. Eventuelle Berichtigungen können erst in der nächsten Auflage berücksichtigt werden.

Bibliographische Informationen der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. – Göttingen: Cuvillier, 2011

© Cuvillier-Verlag · Göttingen 2011
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte, auch das der Übersetzung, vorbehalten

Dieses Werk – oder Teile daraus – darf nicht vervielfältigt werden, in Datenbanken gespeichert oder in irgendeiner Form – elektronisch, fotomechanisch, auf Tonträger oder sonst wie – übertragen werden ohne die schriftliche Genehmigung des Verlages.

1. Auflage, 2011

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 978-3-86955-760-1

ISSN 1431-7230

Charakterisierung der biologischen und chemischen Reaktionsprozesse in Siedlungsabfällen

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde
einer Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von Dipl.-Biotechnol. Irena Isabell Knappik
aus Georgsmarienhütte

Die vorliegende Arbeit wurde an der technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Fakultät für Maschinenbau als Dissertation angefertigt.

Eingereicht am: 21.04.2010

Mündliche Prüfung am: 01.07.2010

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Dietmar C. Hempel

1. Referent: Prof. Dr. rer. nat. Andreas Haarstrick

2. Referent: Prof. Dr. agr. Robert Kreuzig

Danke

Herr Prof. Andreas Haarstrick, für die Betreuung dieser Arbeit, die zahlreichen Gespräche, die angenehme Atmosphäre in der Arbeitsgruppe und Deine „grenzenlose“ Unterstützung nach meiner Zeit am IBVT.

Herr Prof. Dietmar Hempel, für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Bioverfahrenstechnik durchzuführen, Ihre tatkräftige Unterstützung und die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herr Prof. Robert Kreuzig, für die Übernahme des Koreferats, die angenehme Prüfungsatmosphäre und Ihre konstruktive Kritik.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des SFB 477 „Bauwerksüberwachung“.

Detlev Rasch, Yvonne Göcke, Sandra Hübner und Theresa Namuth, für Eure Unterstützung beim Aufbau von Versuchsanlagen, bei auftretenden labortechnischen Problemen und die gute Stimmung im Labor.

Den „Müllis“ Thomas Reichel und Nicole Fischer, für die vielen Gespräche, Eure große Hilfe und Motivation - auch nach meinem Umzug nach Stockholm.

Jan Enß und Thomas Reichel, für Eure Hilfe bei allerlei (und allerhand) Computerproblemen.

Allen Diplom- und Studienarbeitern sowie studentischen Hilfskräften, die am Gelingen dieser Arbeit einen wichtigen Anteil haben.

Andreas Vetter, Pey-Jin Lin, Nicole Fischer, Roland Möhle und vielen weiteren Mitarbeitern des IBVT, für Eure fachliche Begleitung, Euer offenes Ohr, aber auch für fröhliche Treffen und private Gespräche.

Der größte Dank aber gilt meiner Familie. Meiner Mutter, auf deren Unterstützung und Ehrlichkeit ich mich immer verlassen kann. Meinem Mann Fabian für seine unglaubliche Geduld und liebevolle Motivation. Und meinen beiden Söhnen Julian und Aaron, die mir jeden Tag zeigen, was wirklich wichtig ist. Ohne euch hätte ich es wohl nicht geschafft!

Stockholm, Mai 2011

Veröffentlichungen

Haarstrick, A., E. Franco-Lara, T. Reichel, I.I. Völkerding (2007): *Hybrid models for predicting landfill degradation processes - A conceptual approach to compensate mechanistic model's uncertainties*, in: "Landfill modelling", IWWG-monograph series, eds. Haarstrick, Reichel, ISBN 978-88-6265-001-4.

Haarstrick, A., E. Franco-Lara, T. Reichel, I.I. Völkerding (2007): *Hybrid models for predicting landfill degradation processes - A conceptual approach to compensate mechanistic model's uncertainties*. In: Proceedings Sardinia 2007, 11th International Waste Management and Landfill Symposium, 1. – 5. Oct. 2007, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy.

Haarstrick, A., I.I. Völkerding (2007): *Biodegradation Modelling – An Overview*, In: Proceedings Sardinia 2007, 11th International Waste Management and Landfill Symposium, 1. – 5. Oct. 2007, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy.

Knappik, I.I., N. Fischer, E. Franco-Lara, A. Haarstrick (2008): *Studies on different scales of anaerobic landfill bioreactors using ANN*, Global Waste Management Symposium, 7. -10. Sept. 2008, Copper Mountain, Colorado, USA.

Fischer, N., I.I. Knappik, A. Haarstrick (2009): *Influence of pH and acid buffering capacity on anaerobic degradation processes in municipal solid waste*. In: Proceedings Sardinia 2009, 12th International Waste Management and Landfill Symposium, 5. – 9. Oct. 2009, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Theorie	3
2.1	Biologische und chemische Reaktionsprozesse im Abfall	3
2.1.1	Entstehung von Deponiegas	3
2.1.2	Anaerobe Abbauprozesse	4
2.2	Einflussfaktoren auf die Reaktionsprozesse	6
2.2.1	Einfluss des pH-Wertes und der Säurepufferkapazität	6
2.2.2	Einfluss der Temperatur	9
2.2.3	Einfluss des Wassergehaltes	11
2.2.4	Einfluss der Partikelgröße	12
2.3	Hydrolyse von partikulären organischen Abfällen	13
2.3.1	Hydrolyse von Cellulose	13
2.3.2	Kinetik der Hydrolyse	14
2.4	Biofilmbildung beim Abbau von Feststoffen	16
2.4.1	Entstehung von Biofilmen	16
2.4.2	Auswirkungen der Biofilmbildung	17
2.5	Künstliche neuronale Netze (KNN)	20
2.5.1	Anwendungsbereich künstlicher neuronaler Netze	20
2.5.2	Aufbau künstlicher neuronaler Netze	21
2.5.3	Training von künstlichen neuronalen Netzen	23
3	Material und Methoden	24
3.1	Charakterisierung der verwendeten Abfallproben	24
3.1.1	Siebanalyse und Abfallzusammensetzung	25

Inhaltsverzeichnis

3.1.2	Bestimmung von Wassergehalt und Glühverlust.....	25
3.1.3	Bestimmung des organischen und anorganischen Kohlenstoffgehaltes im Feststoff	26
3.1.4	Elution der Abfallproben	26
3.1.5	Verwendung der einzelnen Abfallproben.....	26
3.2	Aufbau und Betrieb von nicht gradientfreien Deponiebioreaktoren	27
3.3	Aufbau und Betrieb von gradientfreien Deponiebioreaktoren.....	30
3.4	Untersuchung der Säurepufferkapazität von verschiedenen Abfällen.....	32
3.5	Untersuchung der Hydrolyse von Feststoffen und der Biofilmbildung	33
3.5.1	Bestimmung der Hydrolysekonstanten für den Celluloseabbau	33
3.5.2	Bestimmung der Hydrolysekonstanten und der Biofilmbildung in Rohrreaktoren.....	35
3.6	Analytik der Flüssigproben.....	38
3.6.1	Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehaltes (DOC).....	38
3.6.2	Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB).....	38
3.6.3	Qualitative und quantitative Bestimmung der gelösten organischen Substanzen	39
3.6.4	Qualitative und quantitative Bestimmung der gelösten anorganischen Substanzen	40
3.7	Analytik der Gasproben.....	41
3.7.1	Bestimmung der Gasvolumina	41
3.7.2	Bestimmung der Gaszusammensetzung.....	41
3.8	Modellierung der Gasbildung mit Hilfe von KNN	42
4	Ergebnisse und Diskussion	45
4.1	Abfallanalyse.....	45
4.1.1	Abfälle der Deponie Deiderode	45
4.1.2	Abfälle der Deponie Northeim und der MBA Anlage Hannover-Lahe	48
4.2	Untersuchung der anaeroben Reaktionsprozesse in Reaktorsystemen unterschiedlicher Größe	51
4.2.1	Anaerobe Abbauprozesse in Säulenreaktoren	52
4.2.2	Anaerobe Abbauprozesse in Labor- und Technikumsreaktoren.....	54

4.2.3 Anaerobe Abbauprozesse in Großreaktoren.....	59
4.3 Simulation der Gasbildung in Deponiebioreaktoren mit Hilfe künstlicher neuronaler Netze	64
4.4 Untersuchungen zum pH-Wert und der Säurepufferung von Abfällen	68
4.4.1 Einfluss des pH-Wertes auf die anaeroben Abbauprozesse	68
4.4.2 Säurepufferkapazität in Abhängigkeit von Deponietiefe und Abfallbeschaffenheit.....	75
4.5 Untersuchung der Hydrolyse von Feststoffen	82
4.5.1 Einfluss des Inokulums und der Partikelgröße auf die Hydrolyse von Cellulose unter anaeroben Bedingungen	82
4.5.2 Einfluss des Inokulums und der Partikelgröße auf die Hydrolyse von Cellulose unter aeroben Bedingungen	87
4.5.3 Untersuchung des Hydrolyseprozesses und der Biofilmbildung	88
5 Zusammenfassung	97
6 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	101
7 Literaturverzeichnis	107
8 Anhang.....	118
8.1 Medien und Lösungen	118
8.2 Abbildungen.....	119

1 Einleitung und Zielsetzung

Laut der Technischen Anleitung Siedlungsabfall [87] ist seit dem 1. Juni 2005 das Ablagern unbehandelter Siedlungsabfälle in Deutschland verboten. Diese müssen künftig entweder mechanisch-biologisch vorbehandelt oder in Müllverbrennungsanlagen verbrannt werden. Die bis dahin errichteten Siedlungsabfalldeponien müssen weiterhin beobachtet werden, um die Gefahr entweichender Emissionen über den Gas- oder Sickerwasserpfad zu minimieren bzw. auszuschließen.

Aufgrund ihres Aufbaus wird die Deponie als Bauwerk eingeordnet. Eine Sicherstellung der Nutzungsfähigkeit einer Deponie umfasst dabei sowohl die Kontrolle der mechanischen Stabilität als auch die der auftretenden Emissionen in der Gas- und Sickerwasserphase. Die Beurteilung des Zustands einer Deponie erfordert den Einsatz eines geeigneten Monitorings, das auch als Instrument für die Vorhersage über das zukünftige Deponieverhalten genutzt werden kann.

Deponierte Siedlungsabfälle weisen aufgrund ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung in Bezug auf Größe, Alter und Inhaltsstoffe eine starke Heterogenität auf. Auch die äußeren Einflussbedingungen, wie einfallende Niederschläge und Temperatur, variieren je nach Lage und Betriebsbedingungen der Deponie. Diese Situation erschwert oft eine Beurteilung und Vorhersage der zukünftigen Entwicklung der Abbauprozesse und Emissionen. Um die Aussagekraft experimenteller Untersuchungen zu verbessern, werden kontrolliert betriebene Deponiebioreaktoren eingesetzt. So lassen sich die Reaktionsprozesse

detaillierter untersuchen. Die hierüber erhaltenen Daten dienen auch als Grundlage für computergestützte Modelle, mit denen die Gasbildung und die Sickerwasserbelastung von Deponiebioreaktoren simuliert und die Übertragbarkeit auf reale Deponien überprüft werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit werden experimentelle Untersuchungen zu biologischen und chemischen Abbauprozessen in Reaktorsystemen unterschiedlicher Größe durchgeführt. In unter wassergesättigten Bedingungen (gradientfrei) betriebenen Reaktoren wird der Einfluss des pH-Wertes auf die Reaktionsprozesse unter anaeroben Bedingungen untersucht und in Titrationsversuchen die Säurepufferkapazität unterschiedlicher Abfälle bestimmt. In größeren, nicht wassergesättigten Reaktoren wird im Vergleich zu den gradientfreien Reaktoren der Einfluss von Transportprozessen innerhalb der Abfallschüttung berücksichtigt. Mit Hilfe von künstlichen neuronalen Netzen werden die Datensätze zweier unterschiedlich großer Reaktoren kombiniert und resultierende Gasemissionen simuliert.

Der sehr langsame Abbau von wasserunlöslichen organischen und damit schwer abbaubaren Feststoffen und das Wachstum von Biofilmen spielen in Bezug auf die zeitliche Veränderung von Transportkanälen innerhalb einer Abfallschüttung eine entscheidende Rolle. Das Zuwachsen von Transportkanälen durch Biofilme hat zur Folge, dass betroffene Bereiche des Abfallkörpers kaum noch von Sickerwasser durchströmt werden. Die dadurch sinkende mikrobielle Aktivität führt dann zu langfristigen Emissionen über die Gas- und Sickerwasserphase.

Anhand der Modellspezies Cellulose erfolgt die Parametrisierung des hydrolytischen Abbaus in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des eingesetzten Inokulums. Der Abbau von Cellulose, das Biofilmwachstum und das freie Porenvolumen innerhalb einer Celluloseschüttung werden mit Hilfe der Magnet-Resonanz-Tomographie (MRT) differenziert und quantifiziert.

2 Theorie

2.1 Biologische und chemische Reaktionsprozesse im Abfall

2.1.1 Entstehung von Deponiegas

Nach Farquhar und Rovers [18] lassen sich die Abbauprozesse in einer Deponie aufgrund der zeitlichen Änderung der Gasemissionen in vier Phasen unterteilen (**Abbildung 2-1**). Während der Ablagerung von Abfällen kommt es in den oberen Abfallschichten zu aeroben Abbauprozessen und der Produktion größerer Mengen CO_2 . Nach 5-15 Tagen ist der Sauerstoff in diesen Bereichen vollständig verbraucht [5]. Durch fortschreitende Ablagerung und mechanisches Verdichten des Abfalls nehmen die anaeroben Abbauprozesse zu. Polymere organische Verbindungen werden nun anaerob zu oligomeren und monomeren Einheiten (hauptsächlich leicht flüchtige organische Säuren) degradiert. Der Gehalt an CO_2 und H_2 erreicht am Ende der Phase der sauren Gärung ein Maximum, was je nach Einbautechnik zwischen mehreren Monaten und mehreren Jahren dauern kann [5, 41]. Nach der sogenannten sauren Gärung folgt die Methanphase. Während dieser werden Verbindungen wie Essigsäure, CO_2 und H_2 zu Methan umgesetzt. Der Methangehalt im Deponiegas steigt im Verlauf der instabilen Methanphase an. In der vierten Phase, der stabilen Methanphase, besteht das Deponiegas in der Regel

aus einem konstanten Verhältnis von ca. 55% Methan und 45% Kohlendioxid [50].

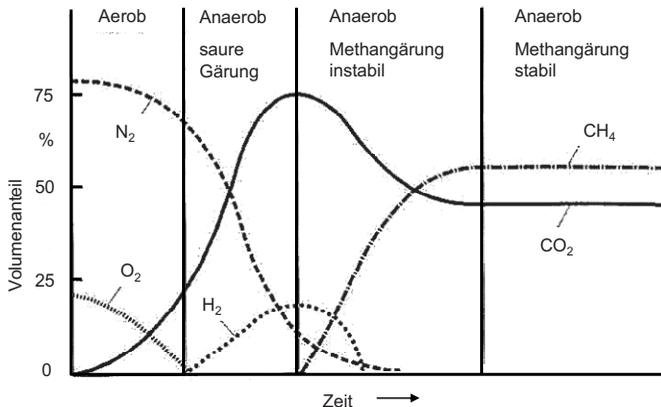


Abbildung 2-1: Zusammensetzung des Deponiegases in Abhängigkeit vom Deponierungszeitraum [5]

2.1.2 Anaerobe Abbauprozesse

Die anaeroben Abbauprozesse von Siedlungsabfällen lassen sich in vier Stufen unterteilen (**Abbildung 2-2**). In einem ersten Schritt, der Hydrolyse, werden wasserunlösliche Makromoleküle wie Fette, Proteine und Kohlenhydrate durch eine Reaktion mit Wasser gespalten. Dies geschieht durch fakultativ anaerobe und obligat anaerobe Mikroorganismen mit Hilfe extrazellulärer Enzyme. Die Makromoleküle werden in einfachere, wasserlösliche Stoffe wie Glucose, Aminosäuren und Fettsäuren zerlegt und dadurch für den weiteren Abbau durch Mikroorganismen verfügbar gemacht [2]. In der anschließenden Acidogenese werden diese Verbindungen weiter zu Acetat, organischen Säuren und Alkoholen abgebaut. Diese Abbaureaktionen verlaufen ohne Sauerstoff durch

fakultativ anaerobe Mikroorganismen [49]. Im folgenden Schritt, der Acetogenese, werden die Produkte der Acidogenese durch acetogene Bakterien zu einfachen Kohlenstoffverbindungen, Acetat und Wasserstoff umgesetzt. Die acetogenen Bakterien benötigen für diese Reaktion einen geringen Wasserstoffpartialdruck ($<10^{-4}$ atm) und leben daher eng vergesellschaftet mit Organismen zusammen, die Wasserstoff verbrauchen („interspecies hydrogen transfer“). Dazu gehören z.B. die methanogenen Bakterien, die während der Methanogenese die gebildeten Kohlenstoffverbindungen wie CO_2 und Acetat mit Wasserstoff zu Methan, CO_2 und Wasser umsetzen [2].

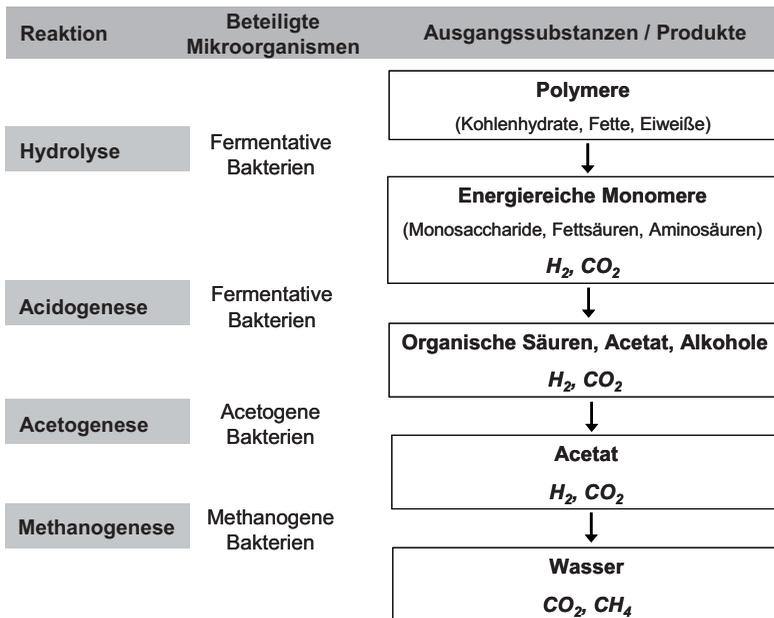


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung des vierstufigen anaeroben Abbaus

Andere wasserstoffverbrauchende Bakterienspezies sind anaerobe Sulfat- bzw. Nitratreduzierer. Wie die methanogenen Bakterien benötigen sie organische Verbindungen oder Wasserstoff als Elektronendonator, sind

diesen gegenüber jedoch aufgrund ihrer Nitrat- bzw. Sulfatmung energetisch begünstigt. Daher wird bei Anwesenheit von Sulfat oder Nitrat im Reaktionssystem eine Hemmung der Methanbildung beobachtet [2].

2.2 Einflussfaktoren auf die Reaktionsprozesse

2.2.1 Einfluss des pH-Wertes und der Säurepufferkapazität

Die in **Abschnitt 2.1.2** erläuterten Prozesse beeinflussen den pH-Wert im Deponiekörper und können räumlich und zeitlich sehr schwanken. Je nach Deponierungstiefe und Abfallbeschaffenheit liegen die pH-Werte daher in einem Bereich zwischen pH 6,0 und 8,5 [24]. Für den pH-Wert des Sickerwassers gibt Ehrig [16] einen Bereich zwischen pH 4,5 und pH 9 an.

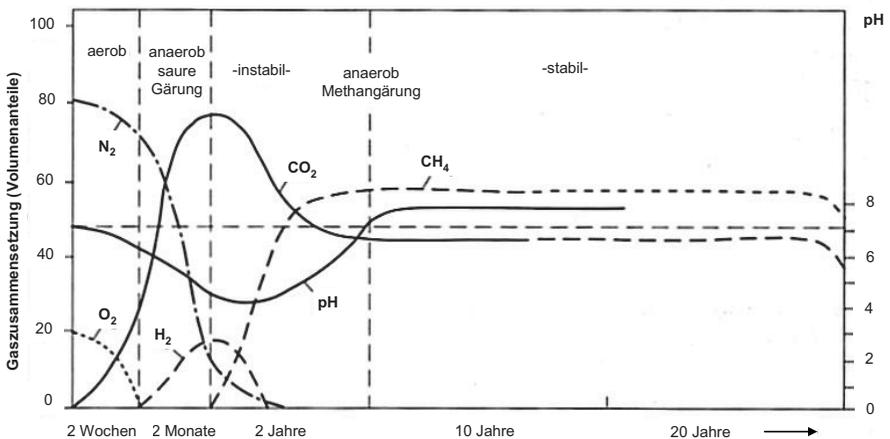


Abbildung 2-3: Entwicklung des pH-Wertes und der Gaszusammensetzung im Verlauf einer Deponierung [83]

Abbildung 2-3 zeigt die zeitliche Variation des pH-Wertes und der damit korrelierten Gasbildung. Mit Beginn der Acidogenese kommt es zu einer Abnahme des pH-Wertes im Abfall. Barlaz et al. [3] geben für den Zeitraum der Versäuerungsphase einen pH-Bereich von 5,7 bis 6,2 an. Die stabile Methanphase ist jedoch erst dann erreicht, nachdem sich pH-Werte um den Neutralpunkt eingestellt haben [83].

Die unterschiedlichen Stufen des anaeroben Abbaus und die daran beteiligten Mikroorganismen besitzen unterschiedliche pH-Wert Optima. Für die anaeroben Abbauprozesse geben Henze et al. [30] einen optimalen Bereich von pH 6 bis pH 8 an. Dinamarca et al. [15] untersuchten den Einfluss des pH-Wertes auf den hydrolytischen Schritt des anaeroben Abbaus von kommunalen Abfällen. Sie stellten bei pH-Werten von 7 und 8 eine Erhöhung des Abbaus der gesamten organischen und der leicht flüchtigen, gelösten organischen Abwasserinhaltsstoffe fest. Heerenklage et al. [27] geben für die hydrolysierenden und fermentativen Bakterien einen Optimumsbereich von pH 5,2 bis 6,3 an. Der pH-Wert beeinflusst die Produkte der Versäuerungsphase. Bei einem pH-Wert unter 4 nimmt die Bildung von Carbonsäuren mit zwei bis sechs Kohlenstoffatomen stark ab, die Produktion von Milchsäure zu. Bei steigendem pH-Wert kehren sich diese Verhältnisse um [29]. Für die methanogenen Bakterien geben Böhnke et al. [6] einen Optimumsbereich von pH 6,8 bis 7,5, Krümpelbeck [41] einen von pH 6,7 bis 7,4 an. Dieser liegt somit annähernd im neutralen Bereich [28].

Die Pufferkapazität und die damit verbundene Entwicklung des pH-Wertes sind für die biologisch-chemischen Abbauprozesse im Abfall und im Sickerwasser insgesamt von entscheidender Bedeutung.

Die Säurepufferkapazität β (Gl. 2.1) beschreibt die Änderung des pH-Wertes in Abhängigkeit eines Säure- oder Basenzusatzes [10]. Die maximale Pufferkapazität ergibt sich aus dem Kehrwert der Steigung im Bereich des Wendepunktes einer Titrationskurve. Je geringer die Steigung

ist, umso geringer ändert sich der pH-Wert der Lösung bei Säurezugabe und umso höher ist die Säurepufferkapazität β .

$$\beta = \frac{\Delta[H_3O^+]}{\Delta pH} \text{ [mol L}^{-1}\text{]} \quad (2.1)$$

Nach Bozkurt et al. [8] und Mennerich [56] wird die Pufferkapazität von Abfällen in erster Linie durch das Vorhandensein von Carbonaten, wie z.B. Calciumcarbonat oder Bicarbonaten bestimmt. Unter Einfluss von sauren Verbindungen werden Carbonate über Hydrogencarbonat und Kohlensäure zu Wasser und CO_2 umgewandelt.



Im Vergleich zu einem Bodeneluat (**Abbildung 2-4**) wird erkennbar, dass in dem für Deponien relevanten pH-Wert Bereich zwischen pH 6 und pH 8 die Carbonatpuffer eine entscheidende Rolle spielen [5].

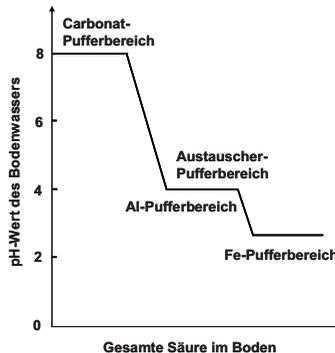


Abbildung 2-4: Abhängigkeit des pH-Wertes einer Bodenlösung bei Säureeintrag [5], (pH 6-8: üblicher Bereich in einer Deponie)

Grischek und Bilitewski [23] ermittelten in Titrationsversuchen die Säureneutralisationskapazität von Asche-, Bauschutt- und verschiedenen Abfallproben. Laut ihren Untersuchungen puffern in Bereichen über pH 9 vorrangig Calciumcarbonate. Im Bereich zwischen pH 8 und 5,5 kommen für die Pufferwirkung insbesondere Carbonate und Hydrogencarbonate der Alkali- und Erdalkalielemente in Frage. Im Bereich von pH 6,0 bis 5,0 puffern Silicate, unter pH 4,2 sind es vorwiegend polymere Hydroxokomplexe des Aluminiums und bei pH-Werten um 2 Eisenhydroxide [5]. Alte Abfälle, die reich an Huminstoffen sind, besitzen eine höhere Pufferkapazität als frische Abfälle.

Die Säurepufferkapazität des Abfalls hat auch einen Einfluss auf die Löslichkeit von Schwermetallionen. Verfügt der Abfall über eine genügend hohe Pufferkapazität, so verbleiben schwer lösliche Schwermetallverbindungen im Deponiekörper. Durch die Reduzierung des pH-Wertes können Bereiche entstehen, in denen die Pufferkapazität schnell erschöpft ist und dadurch Schwermetallionen in Lösung gehen [8, 11]. Hirschmann und Förstner [31] stellten in Lysimeterversuchen mit Müllverbrennungsschlacken fest, dass die Variation der Pufferkapazität Hauptursache für die langfristige Freisetzung von Schwermetallionen ist. Diese können die weiteren Abbauprozesse der organischen Substanzen hemmen. Johnson und Furrer [35] identifizierten in Aschedeponien Calcit als den wichtigsten Langzeitpuffer, durch den die Freisetzung von Schwermetallionen kontrolliert werden kann.

2.2.2 Einfluss der Temperatur

Die Temperatur ist ein weiterer Faktor, der die Reaktionsprozesse innerhalb der Deponie beeinflusst. Innerhalb einer Deponie treten im Laufe der Zeit unterschiedliche Temperaturbereiche auf. Die Temperatur wird durch klimatische Einwirkungen, Niederschläge sowie durch freiwerdende Reaktionswärme beeinflusst. In Abhängigkeit von der Deponietiefe

ergeben sich Bereiche mit sehr unterschiedlichen Temperaturen. In Untersuchungen von Kruse [42] wurden Werte zwischen 10 und 70 °C gemessen, bei Gurijala und Sufliita [24] variierten sie zwischen 20 und 60°C. Yesiller und Hanson [94] stellten in Langzeituntersuchungen in unterschiedlichen Abschnitten und Tiefen einer Siedlungsabfalldéponie deutlich variierende Temperaturen fest. So können sich jahreszeitlich bedingt bei einer Déponie Außen- und Innentemperatur bis zu 60 °C unterscheiden.

Allgemein geht in biologischen und chemischen Prozessen mit einer Temperaturerhöhung eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit einher. Im Fall der für diese Arbeit relevanten anaeroben biologischen Prozesse wirkt sich eine Temperatur über 65 °C jedoch nachteilig auf die Reaktionen aus, da es in diesem Bereich zu einer Denaturierung von Enzymen und anderen Proteinen innerhalb der Zellen der beteiligten Mikroorganismen kommt [77]. Für die an den anaeroben Prozessen beteiligten Organismen gibt es laut Böhnke et al. [6] verschiedene, organismenspezifische Temperaturbereiche.

Psychrophil	→	$T_{opt.} < 20 \text{ °C}$
Mesophil	→	$20 \text{ °C} > T_{opt.} < 40 \text{ °C}$
Thermophil	→	$T_{opt.} > 40 \text{ °C}$
Hyperthermophil	→	$80 \text{ °C} > T_{opt.} < 120 \text{ °C}$

Für die hydrolytischen Prozesse von partikulären organischen Abfällen ist kein spezielles Temperaturoptimum bekannt. In Abbauversuchen von ausgesuchten Abfallbestandteilen beobachteten Veeken und Hamelers [89] jedoch eine Zunahme der Hydrolyserate um das siebenfache bei einer Temperaturerhöhung von 20 °C auf 40 °C.

Die meisten Vertreter der methanogenen Bakterien besitzen laut Böhnke [6] ein Temperaturoptimum zwischen 30 und 40 °C. Krümpelbeck [41] gibt

dafür einen engeren Bereich zwischen 35 und 37 °C an. Dabei sind die methanogenen Bakterien in Bezug auf ihr Temperaturoptimum sehr empfindlich und reagieren bereits bei leichten Schwankungen mit einer geringeren Stoffwechselaktivität [6].

2.2.3 Einfluss des Wassergehaltes

Für alle biologischen und chemischen Reaktionsprozesse spielt ebenfalls der Wassergehalt eine entscheidende Rolle. Wasser fungiert als Transportmedium für Wärme und Nährstoffe und beeinflusst gleichsam den Transport von Gasen im Deponiekörper [2]. Nach Ehrig [17] fließt das Sickerwasser überwiegend in präferierten Kanälen durch den Deponiekörper, so dass sowohl Bereiche mit hohen als auch mit sehr niedrigen Wassergehalten unmittelbar nebeneinander vorliegen können. Mikroorganismen besitzen in Bezug auf den Wassergehalt verschiedene Aktivitätsoptima. So findet laut Loll [49] unterhalb von 20 Gew.-% bzw. laut Andreas [2] unter 15 Gew.-% kein mikrobieller Stoffwechsel mehr statt. Mit zunehmendem Wassergehalt steigt die mikrobielle Aktivität und damit der Abbau von organischen Substanzen [61], wobei das Optimum bei 40 Gew.-% liegt [2]. Für die enzymatische Hydrolyse von organischen Verbindungen geben Rodriguez et al. [70] aufgrund von Laborexperimenten einen optimalen Wassergehalt von 60-70 Gew.-% an. Eine Zunahme des Wassergehaltes bewirkt ebenfalls eine Zunahme der methanogenen Prozesse [24, 45], wobei das Optimum für diese laut Krümpelbeck [41] bei einem Wassergehalt von 60 Gew.-% liegt. Bei der Erhöhung des Wassergehaltes von 25 auf 60 Gew.-% wurde ein exponentielles Ansteigen der Methanbildung beobachtet [68].

2.2.4 Einfluss der Partikelgröße

Über den Einfluss der Zerkleinerung von Abfällen auf die biologischen Abbauprozesse liegen unterschiedliche Arbeiten vor. Warith [91] führte unter anaeroben Bedingungen experimentelle Untersuchungen in Deponiebioreaktoren durch und stellte im Vergleich von geschreddertem mit ungeschreddertem Abfall eine Verkürzung der Zeit des biologischen Abbaus bei dem zerkleinerten Abfall fest. In den anaeroben, thermophilen Abbauversuchen von Essens-Abfällen bei Kim et al. [39] ergab die Vergrößerung des Partikeldurchschnitts von 1,02 auf 2,14 mm eine Senkung der Substratverbrauchsrate von 0,0033 auf 0,0015 h⁻¹. Auch Sponza und Agdad [84] konnten in anaeroben, unter Rezyklierung des Sickerwassers betriebenen Bioreaktoren durch das Schreddern von Hausmüll auf einen Durchmesser von 0,5 bis 1 cm einen geringeren Gehalt an organischer Substanz und eine verkürzte biologische Abbauzeit im Vergleich zu dem ungeschredderten Abfall beobachten. Ebenso zeigte sich eine höhere spezifische methanogene Aktivität. In Schüttelkolbenversuchen von Mshandete et al. [60] mit unbehandelten und auf 2 mm zerkleinerten Sisalfaser-Abfällen konnte unter anaeroben Bedingungen ebenfalls eine Steigerung der absoluten Methanausbeute von 23% im Vergleich zu den unbehandelten Abfällen erzielt werden. Für den Reaktionsschritt der Hydrolyse konnte laut Reinhard [69] durch die Zerkleinerung eine Erhöhung der Hydrolyserate festgestellt werden.

Durch die höhere spezifische Partikeloberfläche entsteht mehr Angriffsfläche für den hydrolytischen Abbau durch Mikroorganismen. Da die Prozesse der Hydrolyse, der Versäuerung und der Methanogenese beim anaeroben Abbau nach einiger Zeit (je nach Reaktionssystem) auch parallel ablaufen, ist es möglich, dass sich durch kleinere Partikelgrößen und dadurch schneller ablaufende Hydrolyse- und Versäuerungsprozesse Säuren akkumulieren, die die Methanogenese aufgrund von Substratüberschuss und niedrigem pH-Wert hemmen. Dieses wurde von Hu et al. [33] bei anaeroben Abbauversuchen von Cellulosepartikeln mit

einer Größe von 50 und 100 µm beobachtet. Auch können kleinere Partikelgrößen und eine daraus resultierende geringere Porosität bewirken, dass Transportwege innerhalb des Abfalls versperrt werden [69].

2.3 Hydrolyse von partikulären organischen Abfällen

Beim biologischen Abbau von partikulären organischen Abfällen führt der erste Schritt über die enzymatische Hydrolyse. Aeroben und anaeroben Mikroorganismen gelingt dies durch die Produktion von extrazellulären Enzymen. Polymere Biomoleküle werden in Oligo- bzw. Monomere zerlegt und können in dieser Form von den Mikroorganismen aufgenommen und metabolisiert werden. Beim anaeroben Abbau stellte sich in mehreren Untersuchungen heraus, dass die Hydrolyse im Fall schwer abbaubarer Organik den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt [29, 89]. Bei leicht abbaubaren Substanzen ist jedoch meist die Acetogenese geschwindigkeitsbestimmend [29].

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse ist eine Funktion unterschiedlicher Parameter, wie z.B. des pH-Wertes, der Temperatur, der Zusammensetzung des Substrats und der Konzentration hemmender Zwischenprodukte [89].

2.3.1 Hydrolyse von Cellulose

Das Polysaccharid Cellulose ist mit ein Hauptbestandteil der relativ schwer abbaubaren organischen Verbindungen in Siedlungsabfällen und wird im Rahmen dieser Arbeit als Modellsubstanz zur Untersuchung des Hydrolyseprozesses verwendet. Es ist ein wasserunlösliches

Polysaccharid, das aus D-Glucose Einheiten (bzw. den Disacchariden Cellobiose) besteht, die β -1,4-glycosidisch miteinander verknüpft sind. Die linear unverzweigten Moleküle können zwischen den Pyranoseeinheiten und den Molekülsträngen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, so dass ein wasserunlöslicher Komplex aus eng gepackten, kristallinen Fasern entsteht [44]. Die meisten Säugetiere und der Mensch sind nicht in der Lage, Cellulose zu verstoffwechseln und als Kohlenstoffquelle zu nutzen. Viele Mikroorganismen, die sich z.B. auch im Magen von Widerkäuern befinden, können jedoch Cellulose mit Hilfe von Enzymen und Enzymkomplexen in die Untereinheiten, das Disaccharid Cellobiose oder das Monosaccharid Glucose spalten. In den sogenannten Cellusomen der Anaerobier finden sich z.B. Cellulasen, Cellubiohydrolasen, Xylanasen, Endo- und Exoglucanasen usw. als hydrolisierende Enzyme. Die Wirkungsweise ist bei den Enzymen unterschiedlich. So setzen Cellobiohydrolasen vom nicht-reduzierenden Ende der Cellulose Cellobiose-Untereinheiten frei. Endonucleasen hydrolysieren Cellulose mittels einer Endo-Spaltung, wobei Glucose, Cellobiose oder unterschiedlich lange Oligosaccharide gebildet werden. Letztere werden von β -Glucosidasen weiter zum Monosaccharid Glucose hydrolysiert.

2.3.2 Kinetik der Hydrolyse

Für die Beschreibung der Kinetik der Hydrolyse von festen Abfallbestandteilen sind in der Literatur verschiedene Ansätze zu finden. Pareek et al. [66] untersuchten die Hydrolyse von Cellulose und Hemicellulose aus Zeitungspapier unter Sulfat-reduzierenden und Methanproduzierenden Bedingungen und nahmen dafür eine Kinetik nullter Ordnung an (Gl. 2.2), bei der c die Stoffkonzentration, c_0 die Stoffkonzentration zum Zeitpunkt 0, t die Zeit und k_h die Hydrolyserate ist.

$$c - c_0 = -k_h \cdot t \quad (2.2)$$

Bei Jokela et al. [36], Borzacconi et al. [7] sowie Veeken et al. [90] finden sich jedoch auch Ansätze 1. Ordnung. Jokela et al. ermittelten in ihren Untersuchungen eine Hydrolyserate für Siedlungsabfall nach Formel 2.3, indem sie experimentell die kumulative Methanausbeute Y zu einem Zeitpunkt t bestimmten und die gesamte Methanausbeute Y_μ und die Hydrolyserate k durch nicht lineare Regression berechneten.

$$Y = Y_\mu \cdot \left(1 - \exp^{-k t}\right) \quad (2.3)$$

Veeken et al. [90] berechneten die Hydrolyserate k_h von partikulären organischen Abfällen für einen kontinuierlichen Reaktionsprozess nach:

$$c = c_0 \cdot \exp^{(-k_h \cdot t)} \quad (2.4)$$

Auch Borzacconi et al. [7] gingen von einer Reaktion erster Ordnung aus und bestimmten unter Sauerstoffausschluss die Hydrolyserate k_h in der acidogenen Phase von festen Siedlungsabfällen indirekt anhand der zu Beginn der versäuernden Phase gemessenen Konzentration des CSB in der Flüssigphase. Eine Erhöhung des CSB setzten sie gleich mit der Verringerung des organischen Gehaltes des Feststoffes F zum Zeitpunkt t . Unter Berücksichtigung der Anfangsbeladung des Feststoffes F_0 ergab sich in halblogarithmischer Darstellung eine Gerade mit positiver Steigung, aus der die Hydrolyserate bestimmt wurde:

$$\ln\left(\frac{F_0}{F}\right) = k_h \cdot t \quad (2.5)$$

2.4 Biofilmbildung beim Abbau von Feststoffen

Für den mikrobiellen Abbau von festen organischen Materialien sind vor allem Bakterien, Algen, Pilze und Protozoen verantwortlich, die vergesellschaftet als Biofilm in einer Matrix aus extrazellulären polymeren Polymeren (EPS) vorkommen und sich an Grenzflächen, dem Substratum, ansiedeln. Zur Bildung eines Biofilms sind nur minimale Voraussetzungen nötig: ausreichend Wasser, verwertbare Nährstoffe und Mikroorganismen. Aufgrund dieser Tatsachen sind Biofilme eine Lebensform, die in allen Bereichen der Umwelt anzutreffen ist [19, 85]. Beim Abbau von Feststoffen im Bereich von Siedlungsabfällen kommt Biofilmen neben dem allgemeinen biologischen Abbau eine große Bedeutung bei der Verwertung schwer abbaubarer Substanzen, wie z.B. Cellulose, zu. Die Anheftung der Mikroorganismen an Feststoffe erfolgt durch die Bildung von extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) [81]. Dadurch gewinnen die Mikroorganismen Stabilität und Schutz vor externen Einflüssen wie extremen pH-Werten, hohen Salzkonzentrationen etc. [55]. Ebenso wird das Abschwemmen gebildeter Exoenzyme verhindert, die zur Hydrolyse der Feststoffe (wie z.B. Cellulose) nötig sind [19]. Die Exoenzyme sind somit in hoher Konzentration in der Matrix vorhanden und die Produkte der enzymatischen Reaktion für die Mikroorganismen ebenfalls direkt verfügbar [58].

2.4.1 Entstehung von Biofilmen

Die Bildung eines Biofilms verläuft laut Flemming und Wingender [19] in verschiedenen Stadien. Es wird von durchströmten, wässrigen Systemen ausgegangen, wobei sich an der Oberfläche eines Substratums eine laminare Grenzschicht bildet, in der die Fließgeschwindigkeit bis zur Oberfläche auf null abnimmt. In einem ersten Schritt bildet sich auf dem Substratum zunächst eine dünne Schicht aus irreversibel bindenden,

organischen Makromolekülen wie Proteinen, Polysacchariden usw. Sie bilden den sogenannten „conditioning film“. An diesen Film heften sich durch Wechselwirkungen von Zellbestandteilen und Substratum antransportierte Mikroorganismen zunächst reversibel, dann irreversibel an. Es kommt zur Vermehrung der Mikroorganismen, der Bildung von extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) und weiterem Anlagern von Mikroorganismen. Dadurch entstehen Mikrokolonien, aus denen sich im Laufe der Zeit ein reifer Biofilm entwickelt, in dem verschiedene Mikroorganismen vergesellschaftet sein können. Ab einer bestimmten Dicke des Biofilms, die je nach vorliegenden Strömungsbedingungen und Substraten variiert, stellt sich ein Gleichgewicht (Plateau Phase) zwischen Ablösung und Neubildung des Biofilms ein. So werden durch die Wirkung von Scherkräften einzelne Zellen oder ganze Fetzen abgetragen, die an anderen Oberflächen wiederum als Grundlage eines neuen Biofilms wirken können.

2.4.2 Auswirkungen der Biofilmbildung

Durch das Wachsen von Biofilmen ändert sich die scheinbare Partikelgröße des Feststoffpartikels einer Schüttung und damit deren Porosität. Unter der Porosität ε einer Schüttung oder eines Haufwerks versteht man allgemein das Verhältnis des Porenvolumens V_{Hohl} zum Gesamtvolumen V_{Gesamt} . Dabei setzt sich das Gesamtvolumen aus dem Poren- und dem Feststoffvolumen V_s zusammen.

$$\varepsilon = \frac{V_{Hohl}}{V_{Gesamt}} = \frac{V_{Hohl}}{V_{Hohl} + V_s} [-] \quad (2.6)$$

Die Porosität ist dabei abhängig von der Partikelgröße, Partikelform und Packungsdichte der Partikel. Eine Zerkleinerung bzw. Verkleinerung der Partikel bewirkt z.B. eine Verringerung der Porosität der Schüttung. Eine solche Veränderung führt ferner zur Änderung der Durchlässigkeit für

Fluide. Als Maß für diese dient die hydraulische Leitfähigkeit k_f . Der k_f - Wert ist eine Größe, die den Widerstand einer, von einem Fluid durchflossenen Schüttung beschreibt. Er ist damit sowohl von den Eigenschaften des Fluids (Temperatur, Dichte, Viskosität) als auch von der Porosität und Klüftung der Schüttung abhängig [47].

Nach dem Darcy Gesetz ist die Filtergeschwindigkeit v_f , (bzw. die Wassermenge Q) eines Fluids, das einen Packungsquerschnitt A_F laminar durchströmt, proportional zum hydraulischen Gradienten i [78].

$$v_f = -i \cdot k_f \quad (2.7)$$

bzw.

$$Q = v_f \cdot A_F \quad (2.8)$$

Unter Einführung des hydraulischen Gradienten i , der sich aus den Standrohrspiegelhöhen h_A und h_B und deren Abstand L voneinander zusammensetzt, ergibt sich für die hydraulische Leitfähigkeit:

$$Q = -k_f \cdot \frac{h_A - h_B}{L} \cdot A_F \quad (2.9)$$

Die Permeabilität K ist ein Kennwert für die Durchlässigkeit, wobei die Eigenschaften des Fluids unberücksichtigt bleiben. Der Wert für K berechnet sich aus der hydraulischen Leitfähigkeit, aus der Dichte des strömenden Fluids ρ_f , aus der Erdbeschleunigung g und der dynamischen Viskosität des Fluids η_f .

$$K = \frac{k_f \cdot \eta_f}{\rho_f \cdot g} \quad (2.10)$$

Untersuchungen von Haarstrick [25] und Cunningham [12] zeigten in Laborversuchen an Biofilmreaktoren mit Packungen aus Keramik- und Glaskugeln bzw. Sand eine Abnahme der Porosität und der Permeabilität der Schüttung mit zunehmender Biofilmmasse bzw. -dicke über die Versuchsdauer. Cunningham ermittelte eine lineare Abnahme der effektiven Porosität im zeitlichen Verlauf. Bei Haarstrick zeigte sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Porosität und Permeabilität der Schüttung und der gewachsenen Biomasse. Für den Fall der Verwendung von Abfallpartikeln war ein exponentieller Zusammenhang erkennbar. Wu et al. [93] beobachteten in experimentellen Untersuchungen von Biofilmen auf Flusssand einen ebenfalls exponentiellen Zusammenhang zwischen wachsendem Biofilm und abnehmender Permeabilität. Die sinkende Permeabilität führten sie in erster Linie auf die Bildung der extrazellulären polymeren Substanzen zurück, die das Zusammenhalten des Biofilms und damit ein Zuwachsen der Schüttung begünstigten.

Dass das Zuwachsen einer Schüttung ebenfalls durch die Einlagerung und Akkumulation von organischen und anorganischen Substanzen oder Stoffwechselprodukten verursacht werden kann, zeigten Rowe et al. [71]. Sie untersuchten das sogenannte Clogging von Schüttungen unter gesättigten, anaeroben Bedingungen an mit Glaskugeln ($d=6$ mm) gefüllten Säulenreaktoren, die mit unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten und Beladungen an organischen und anorganischen Verbindungen von Sickerwasser durchflossen wurden. Mit zunehmender Durchflussgeschwindigkeit und Beladung des Sickerwassers zeigte sich ein schnelleres Zuwachsen der Schüttung. Dabei wurde empirisch ein exponentieller Zusammenhang zwischen der hydraulischen Leitfähigkeit und der gemessenen Porosität festgestellt.

In weiteren Untersuchungen, die sich mit den Auswirkungen von Biofilmen auf poröse Schüttungen befassten, kam die Methode der Magnet-Resonanz-Tomographie (MRT) zum Einsatz. Durch diese nicht-invasive Methode gelang die Darstellung der zeitlichen Entwicklung des

Biofilmwachstums und der fluiden Bulk-Phase innerhalb einer Schüttung aus künstlichen Füllkörpern [32, 79].

2.5 Künstliche neuronale Netze (KNN)

2.5.1 Anwendungsbereich künstlicher neuronaler Netze

Der Einsatz von künstlichen neuronalen Netzen ist sehr vielfältig. So dienen sie z.B. der Analyse und Regelung komplexer Systeme im Bereich der Regelungstechnik, der Bildbearbeitung und Informatik. Ebenso werden sie erfolgreich zur Analyse, Optimierung und Regelung von Prozessen eingesetzt [40, 95, 96]. Im biochemischen Bereich finden sie Anwendung in der Modellierung und Optimierung der Geschwindigkeit von enzymatischen Reaktionen [4], im biologischen Sektor sind sie hilfreich bei der Bestimmung der optimalen Medienzusammensetzung. Als Eingangsdaten der Netze dienen dabei verschiedene Konzentrationen an Medienbestandteilen oder unterschiedliche Kultivierungsbedingungen [21, 86]. Bei der Modellierung von anaeroben Abbauprozessen in Siedlungsabfalldeponien ist der Einsatz von KNN jedoch noch nicht sehr verbreitet. Erste Einsätze und Ergebnisse in Bezug auf die Vorhersage von qualitativen und quantitativen Gas- und Sickerwasseremissionen zeigten die Untersuchungen von Karaca und Ozkaya [37], Ozcan et al. [64] und Ozkaya et al. [65]. Letztere prognostizierten die Methanbildung beim anaeroben Abbau von Siedlungsabfall aufgrund von Sickerwasserdaten wie dem pH-Wert, dem CSB-Gehalt, der Sulfat- und Chloridkonzentration, der elektrischen Leitfähigkeit sowie der Temperatur des Abfalls. In der Arbeit von Reichel [67] konnten prädiktive Aussagen über die gasförmigen Emissionen von Abfällen getroffen werden, indem eine Verknüpfung eines mechanistischen Modells mit einem künstlichen neuronalen Netz stattfand.

2.5.2 Aufbau künstlicher neuronaler Netze

Die Grundeinheit eines künstlichen neuronalen Netzes ist das künstliche Neuron, das im Hinblick auf die Informationsverarbeitung ähnlich einer Nervenzelle funktioniert (**Abbildung 2-5**).

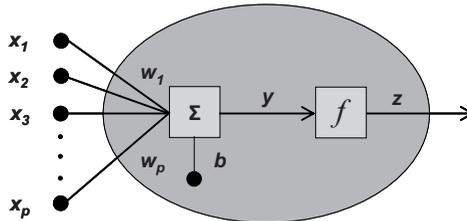


Abbildung 2-5: Schema eines künstlichen Neurons [67]

In das Neuron fließen Informationen in Form von unterschiedlichen Eingangsvariablen x_i ($i=1, 2, \dots, p$) ein, die nach Multiplikation mit den Einheiten w_i eines Gewichtungsfaktors w aufsummiert werden. Die Nettoeingangsvariable y_i ergibt sich durch die Addition einer Bias-Einheit b . Diese Einheit besitzt keinen Eingang und ihr Aktivitätslevel besitzt immer den Wert 1. Dadurch stellt sie einen stabilen aktiven oder inaktiven Zustand des Neurons sicher, wenn keine Aktivierungsfunktion $f(y_i)$ verwendet wird.

$$y_j = \sum_{i=1}^p (w_i \cdot x_i) + b \quad (2.11)$$

Mittels einer Aktivierungsfunktion

$$z_j = f(y_j) \quad (2.12)$$

ergibt sich die Ausgangsvariable z_j des Neurons. Als Beispiele für Aktivierungsfunktionen seien hier die Schwellenwertfunktion, die Sigmoidfunktion oder die lineare Funktion genannt. Bei der stückweisen

linearen Funktion ist der Definitionsbereich in Intervalle aufgeteilt, in denen jeweils lineare Funktionen gelten.

Zum Aufbau eines KNN werden mehrere Neuronen miteinander verknüpft und in Schichten (layers) angeordnet. Durch die Anzahl der Neuronen, die Anzahl der Schichten und die Art der Verknüpfung ergibt sich die Topologie, die Struktur des künstlichen neuronalen Netzes [26]. In **Abbildung 2-6** ist als Beispiel das im Rahmen dieser Arbeit verwendete dreischichtige Feed-Forward Netz mit dem Eingang, zwei verdeckten Schichten (hidden layers) und einer Ausgangsschicht (output layer) dargestellt. Den Eingang bilden Kombinationen unterschiedlicher Eingangsvariablen (x_i), Ausgangsvariablen sind die spezifischen Gasbildungsraten von CH_4 und CO_2 (r_{CH_4} , r_{CO_2}).

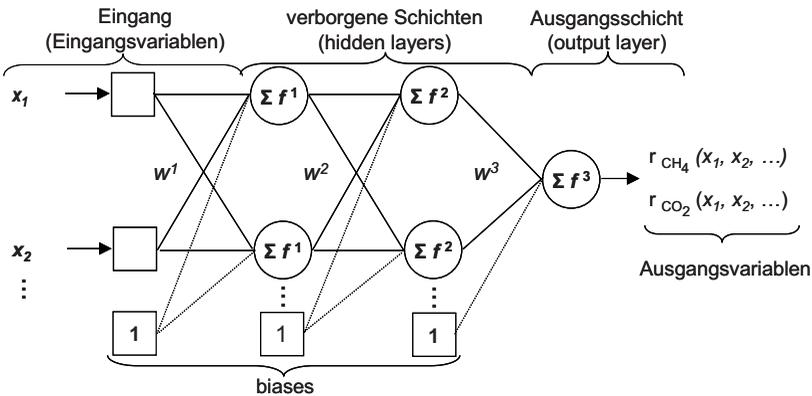


Abbildung 2-6: Schema des verwendeten Feed-Forward Netzes

In reinen Feed-Forward Netzen ist eine Schicht von Neuronen ausschließlich mit der nächsthöheren Schicht verbunden. In anderen Netzen sind auch Verbindungen in beide Richtungen möglich. Die günstigste Topologie des Netzes wird meist durch das Prinzip von Versuch und Irrtum (trial and error) gefunden.

2.5.3 Training von künstlichen neuronalen Netzen

Nach der Konstruktion des Netzes findet in der Trainingsphase der sogenannte „Lernprozess“ statt. Dabei kann ein Netz durch den Einsatz folgender Methoden lernen [76]:

- Hinzufügen oder Löschen von Neuronen
- Entwicklung neuer Verbindungen
- Löschen von bereits bestehenden Verbindungen
- Ändern der Gewichtungen
- Anpassen der Schwellenwerte der Neuronen

Für das Training der KNN werden im Rahmen dieser Arbeit Datensätze aus experimentellen Untersuchungen verwendet, die aus unabhängigen Variablen (=Eingangsvariablen) und abhängigen Variablen (=Ausgangsvariablen) bestehen. Während des Trainings werden die durch das Netz aus den Eingangsvariablen ermittelten Ausgangsvariablen mit den vorgegebenen, korrekten Werten der Ausgangsvariablen der Datensätze verglichen (überwachtes Lernen). Durch den Einsatz der oben genannten Methoden wird eine Minimierung der Abweichung der generierten Daten von den vorgegebenen Daten angestrebt. Für das Training wird nur ein gewisser Teil der Datensätze verwendet, der entweder vorgegeben oder zufällig ausgewählt wird. Durch eine anschließende Validierung mit den „unbenutzten“ Datensätzen kann die Qualität des generierten Netzes abgeschätzt werden.

3 Material und Methoden

3.1 Charakterisierung der verwendeten Abfallproben

Für die experimentellen Untersuchungen wurden unterschiedliche Abfälle von zwei Siedlungsabfalldeponien (Deiderode, Landkreis Göttingen und Moringen-Blankenhagen, Landkreis Northeim) sowie mechanisch-biologisch vorbehandelter Abfall (MBA) aus dem letzten Nachrottefeld einer MBA Anlage (Hannover-Lahe, Niedersachsen) verwendet.

Als Abfallproben der Deponie Deiderode wurden zwei verschiedene Chargen aus einer Tiefe von ca. 0,5-1 m entnommen. Das Alter des Abfalls der ersten Charge betrug ein halbes, das der zweiten Charge ein Jahr. Diese Abfälle wurden für Langzeit-Untersuchungen in nicht wassergesättigten (nicht gradientfreien) Deponiebioreaktoren eingesetzt, um Bedingungen zu schaffen, die denen auf der Deponie ähneln. Die Abfälle der Deponie Northeim kamen aus unterschiedlichen Tiefen der Deponie. Das Bohrloch befand sich in der Mitte des Schüttfeldes, die Proben stammten aus 5, 9, 15 und 20 m Tiefe. Anhand dieser Abfälle erfolgte die Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes in unter wassergesättigten Bedingungen betriebenen (gradientfreien) Deponiebioreaktoren, um den Einfluss von Transportprozessen innerhalb der Abfallschüttung ausschließen zu können. Diese Abfälle wurden zusätzlich zur Bestimmung der Säurepufferkapazitäten in Titrationsversuchen eingesetzt. Letztere erfolgten vergleichend mit zwei mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfallproben.

Zur Charakterisierung aller Abfälle wurde eine Siebanalyse durchgeführt und weitere Merkmale wie der Wassergehalt, der Glühverlust, der Gehalt an organischen und anorganischen Substanzen im Feststoff und die eluierbaren Inhaltsstoffe bestimmt.

3.1.1 Siebanalyse und Abfallzusammensetzung

Für die Siebanalyse wurden für eine Abfallmenge von 251 kg Siebe unterschiedlicher Maschenweite verwendet und die erhaltenen Fraktionen gewogen. Für die Abbauversuche in den Säulenreaktoren und dem Laborreaktor wurde der Abfall mechanisch in drei Schredderschritten zerkleinert und ebenfalls einer Siebanalyse unterzogen. Zur Ermittlung der Abfallzusammensetzung wurden nach der Siebung die Proben von Hand in die Bestandteile Kunststoff, Holz, Glas, Steine, Metall, Papier, Textilien und organische Substanz sortiert und die Anteile gewogen. Der Rest galt als undefinierter Anteil.

3.1.2 Bestimmung von Wassergehalt und Glühverlust

Zur Ermittlung des Wassergehaltes wurden die verschiedenen Abfallproben in Porzellantiegel eingewogen und für 48 h bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es fand jeweils eine Dreifachbestimmung statt.

Zur Bestimmung des Glühverlustes wurden die trockenen Abfallproben in vorgetrocknete Porzellantiegel eingewogen, in einem Muffelofen für 2,5 h bei 550 °C geglüht und der Rückstand gewogen. Aufgrund der geringen Probenmenge der Messmethode und der Heterogenität des Abfalls wurden zunächst 200 g des entsprechenden Abfalls fein gemahlen und dann für die Messung eingesetzt.

3.1.3 Bestimmung des organischen und anorganischen Kohlenstoffgehaltes im Feststoff

Der Kohlenstoffgehalt des Abfall-Feststoffes wurde mit dem Gerät DIMA-1000 der Firma Dimatec gemessen. Dabei wurde die Konzentration an Gesamtkohlenstoff (TC) durch Verbrennung der Proben bei einer Temperatur von 1200 °C, die Konzentration des anorganischen Kohlenstoffs (TIC) durch Zugabe von 10 mL 40 %iger Phosphorsäure bei 60 °C bestimmt. Das bei den Reaktionen entstehende CO₂ wurde detektiert. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) ergab sich aus der Differenz von TC und TIC.

3.1.4 Elution der Abfallproben

Zur Untersuchung der wasserlöslichen Substanzen der Abfallproben wurden diese eluiert. Dazu wurden 100 g Abfalltrockensubstanz in 1 L deionisiertem Wasser suspendiert und für 24 h in einem Überkopfschüttler bei 10 min⁻¹ eluiert. Danach wurde der Feststoff mit Hilfe eines Cellulosefilters abfiltriert und die Flüssigkeit zur Entfernung feiner Partikel bei 13.000 min⁻¹ für 10 min zentrifugiert. Anschließend erfolgte die Analyse der gelösten Bestandteile (**Abschnitt 3.6**).

3.1.5 Verwendung der einzelnen Abfallproben

Für die in den folgenden Absätzen beschriebenen Versuche kamen unterschiedliche Abfälle zum Einsatz (**Abschnitt 3.1**). Dies geschah einerseits, um Abfälle gleicher Herkunft und unterschiedlichen Alters miteinander zu vergleichen, andererseits, um das Verhalten unterschiedlicher Abfälle zu untersuchen. In **Abbildung 3-1** wird gezeigt, in welchen Versuchsteilen die verschiedenen Abfälle eingesetzt wurden.

3.2 Aufbau und Betrieb von nicht gradientfreien Deponiebioreaktoren

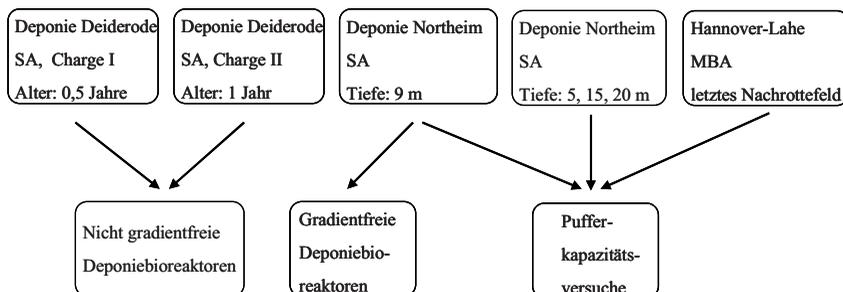


Abbildung 3-1: Verwendung der verschiedenen Abfallproben

3.2 Aufbau und Betrieb von nicht gradientfreien Deponiebioreaktoren

Zur Untersuchung der Einflussgrößen Temperatur, Abfallalter, Partikelgröße des Abfalls und Berieselungsart und -rate wurden Reaktoren unterschiedlicher Größe verwendet. Die säulenförmigen Systeme wurden unter anaeroben Bedingungen betrieben. Sie wurden künstlich mit Leitungswasser bzw. rezykliertem Sickerwasser berieselt und enthielten am unteren Ende eine Einrichtung zum Auffang und zur Messung des Volumens des austretenden Sickerwassers. Aufgrund der durch diese Betriebsweise entstehenden nicht wassergesättigten Bedingungen in den Reaktoren, werden sie im Folgenden als „nicht gradientfreie Deponiebioreaktoren“ bezeichnet. Das gebildete Gas wurde am Kopf der Reaktoren aufgefangen und qualitativ sowie quantitativ vermessen.

Die Großreaktoren (GR) a, b und c befanden sich im Freien und wurden aufgrund ihrer Größe nicht temperiert. Sie enthielten jedoch auf verschiedenen Ebenen und in unterschiedlichen Abständen zur Reaktorwand Sensoren zur Messung von lokalen Temperaturen. Dies

ermöglichte die Erstellung eines Temperaturprofils. Die Reaktoren GR a und b wurden mit unbehandeltem Abfall der Deponie Deiderode mit einem Abfallalter von 6 Monaten (Charge I) befüllt, Reaktor GR c enthielt zum Vergleich 12 Monate alten Abfall (Charge II). Die Reaktoren GR b und c wurden als offene Systeme betrieben und durch natürliche Niederschläge beregnet. Reaktor GR a wurde mit einem Deckel verschlossen und über eine Berieselungseinheit mit einer definierten Rate an rezykliertem Sickerwasser berieselt. Der Boden des Großreaktors GR a wurde durch einen Einsatz (**Abbildung 3-2**) in fünf flächengleiche Bereiche 1-5 eingeteilt, die jeweils einen separaten Auslass und anschließende Volumenmeseinheit für das aufgefangene Sickerwasser besaßen. Dadurch war eine Abschätzung der Fließwege des Sickerwassers durch den Abfallkörper möglich.

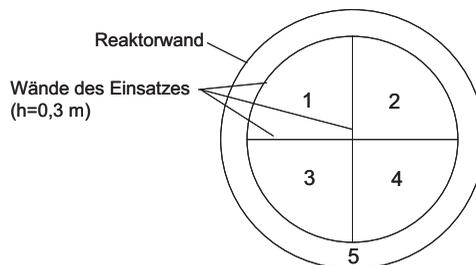


Abbildung 3-2: Schema des Einsatzes zur flächengleichen Einteilung des Reaktorbodens

Die übrigen Systeme, aus Plexiglas bestehende, säulenförmige Reaktoren, befanden sich im Labor bzw. Technikum (Technikumsreaktoren TR, Säulenreaktoren SR und Laborreaktor LR) und wurden entweder über einen Doppelmantel temperiert oder bei Raumtemperatur (RT) betrieben. Sie wurden mit einer definierten Berieselungsrate (BR) beregnet, die einer durchschnittlichen Niederschlagsmenge entsprach, oder unter Rezyklierung des Sickerwassers betrieben. Die Reaktoren wurden mit Siedlungsabfällen (SA) der Deponie Deiderode (DR) der Charge I befüllt. In den Technikumsreaktoren (TR) kam der unbehandelte Abfall in Originalgröße

3.2 Aufbau und Betrieb von nicht gradientfreien Deponiebioreaktoren

zum Einsatz, für den Laborreaktor (LR) und die Säulenreaktoren (SR) wurde der Abfall im geschredderten Zustand eingefüllt. Zur zügigeren Etablierung der anaeroben Prozesse in den Säulenreaktoren (SR), dem Laborreaktor (LR) und den Technikumsreaktoren (TR) wurden diese mit Stickstoff durchspült und mit Faulschlamm aus der Kläranlage Steinhof in Watenbüttel angeimpft. Dieser besaß einen Trockensubstanzgehalt von $6,64 \text{ g TS L}^{-1}$. Zur Übersicht sind in **Tabelle 3-1** die Abmessungen und Betriebsparameter der einzelnen Deponiebioreaktoren aufgelistet.

Tabelle 3-1: Maße und Betriebsparameter der nicht gradientfreien, anaeroben Deponiebioreaktoren

Reaktor	Säulenreaktor (SR)				Technikumsreaktor (TR)		Großreaktor (GR)			Laborreaktor (LR)
	a	b	c	d	a	b	a	b	c	
Versuchsreihe										
h [m]	0,5				2,0		3,0			0,5
r [m]	0,05				0,2		1,25			0,12
V [L]	3,9				251,3		14700			16,51
FH_{Ab} [m]	0,44				1,82		2,6			0,365
m_{Ab} [kg]	1,5	1,7	1,52	1,88	144,1	149,6	ca. 8200			9,82
ρ_{Ab} [kg/m ³]	434,1	491,9	439,8	544,0	630,1	654,1	ca. 642			594,7
T [°C]	30		40		RT	RT	n.g.			30, 40
Abfallart	SA DR geschr. Charge I				SA DR ungeschr. Charge I		SA DR ungeschr. Charge I		SA DR ungeschr. Charge II	SA DR geschr. Charge I
Volumen Inokulum [L]	0,046				2,0	2,0	-	-	-	0,55
rezykliert [ja/nein]	nein				ja	nein	ja	nein	nein	ja
Berieselungsrate [L d ⁻¹]	0,015				0,25		9,3	n.b.	n.b.	0,4
Vorlage-Volumen [L]	-				11	-	30	-	-	7,6
Versuchsdauer [d]	463				242		937			84

Die ablaufenden anaeroben Reaktionsprozesse wurden anhand der Gas- und Sickerwassermenge und -zusammensetzung sowie physikochemischer Parameter, wie der elektrischen Leitfähigkeit, des pH-Wertes und des Redoxpotentials des austretenden Sickerwassers, untersucht. Die zeitlichen Abstände der Probenahme variierten zwischen den Reaktoren von 24 Stunden (Laborreaktor) bis zu einer Woche (Säulen- Technikums- und Großreaktoren). Innerhalb der Versuchsreihen wurde der Einfluss der Reaktorgröße, der Partikelgröße des Abfalls, der Temperatur (Reaktoren SR a bis d), des Abfallalters (Reaktoren GR b und c) und der Berieselungs- bzw. Rezyklierungsrate untersucht.

3.3 Aufbau und Betrieb von gradientfreien Deponiebioreaktoren

Die Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes auf die Reaktionsprozesse fand in den bereits von Mora Naranjo [59] eingesetzten, gradientfreien Deponiebioreaktoren statt (**Abbildung 3-3**). Die Maße der Reaktoren betragen 25 cm in der Höhe, 10 cm im Durchmesser mit einem Gesamtvolumen von 2 L. Die doppelwandigen, temperierbaren Reaktoren wurden zusätzlich mit einer pH-Regelung versehen, die jeweils einen konstanten pH-Wert durch entsprechendes Zudosieren von 1 M NaOH bzw. HCl im rezyklierten Sickerwasser konstant hielt. Die Rezyklierung erfolgte mit Hilfe einer Schlauchpumpe und einer Rezyklierungsrate von 10 L h^{-1} .

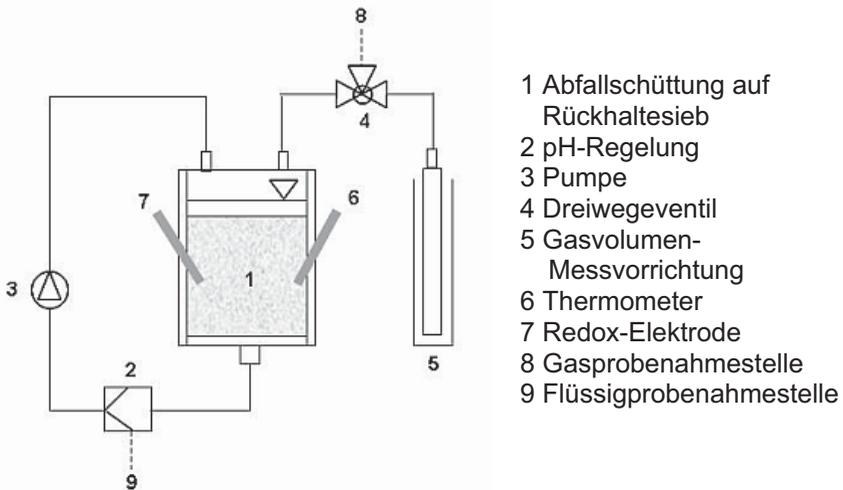


Abbildung 3-3: Schemazeichnung eines gradientfreien Deponiebioreaktors

Die verwendeten Abfälle stammten aus der Mitte des Schüttfeldes der Deponie Northeim aus einer Tiefe von 9 m. Pro Versuchsansatz wurde 300 g feuchter Abfall und 800 mL Leitungswasser vorgelegt, für 10 Minuten zur Entfernung des Sauerstoffes mit Stickstoff entgast, mit 38 mL Faulschlamm ($6,64 \text{ g TS L}^{-1}$) aus der Kläranlage Steinhof in Watenbüttel angeimpft und auf $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (in Anlehnung an reale Temperaturen im Deponiekörper) temperiert. Ein Versuchsansatz wurde ohne Regelung des pH-Wertes betrieben, drei weitere wurden auf die Werte 5, 6 und 8,1 geregelt. Zur Vermeidung von Temperaturschwankungen wurden die Reaktoren isoliert. In regelmäßigen Abständen erfolgte die Entnahme von Gas- und Sickerwasserproben. Die Gasproben wurden mit Hilfe einer Spritze aus dem Schlauch zur Gasvolumen-Messeinrichtung entnommen und direkt gaschromatographisch auf die Komponenten Methan, Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff analysiert (**Abschnitt 3.7.2**). In der Gasvolumen-Messeinrichtung wurde das Gasvolumen anhand der Skala eines Messzylinders abgelesen, der umgekehrt in einen weiteren Zylinder

mit Sperrflüssigkeit getaucht war. Diese Sperrflüssigkeit verhindert, dass Gasmoleküle von außen eindringen oder aus dem Messzylinder entweichen können. Die Entnahme der wässrigen Proben erfolgte aus einem Gefäß, in dem sich auch die Sonde der pH-Regelung befand. Nach Entnahme wurden durch Zentrifugation feine Abfallpartikel aus den Proben entfernt und der Überstand bei -18 °C für die analytischen Messungen aufbewahrt.

3.4 Untersuchung der Säurepufferkapazität von verschiedenen Abfällen

Zur Bestimmung der Säurepufferkapazität wurden Abfälle von der Deponie Northeim im Originalzustand sowie nach der Stabilisierung, d.h. nach dem Abbau der organischen Substanzen in gradientfreien Deponiebioreaktoren eingesetzt. Zum Vergleich kamen ebenfalls zwei Proben von MBA-Abfällen zum Einsatz. Die Proben mit einem Trockengewicht von 200 g wurden in 1000 mL VE Wasser in einer Weithalsflasche suspendiert und im Überkopfschüttler kontinuierlich bei 10 min^{-1} durchmischt. Durch das Ausgasen der Ansätze mit Stickstoff vor und während des Versuches sollten aerobe Abbauprozesse vermieden werden. Die Titration erfolgte täglich durch Zugabe von 2 M HCl. Vor und nach der Säurezugabe wurde der pH-Wert der Suspension ermittelt. Für die Bestimmung der gelösten Anionen und Kationen in der Suspension wurden im Abstand von 24 h Flüssigproben für die Analytik entnommen.

3.5 Untersuchung der Hydrolyse von Feststoffen und der Biofilmbildung

Für die Untersuchung der Hydrolyse von Feststoffen und der Biofilmbildung wurde als Modellsubstanz Cellulose verwendet. Es erfolgte zunächst die Ermittlung der Hydrolysekonstanten unter anaeroben sowie vergleichend unter aeroben Bedingungen. Es kamen unterschiedliche Cellulosepartikel zum Einsatz, um den Einfluss der Partikelgröße auf den Hydrolyseprozess zu quantifizieren. Diese Versuchsreihen wurden in Batch-Ansätzen durchgeführt. Durch den Einsatz verschiedener Inokula (**Tabelle 3-2**) konnte deren Einfluss auf die Hydrolyse ermittelt werden. In einem zweiten Schritt wurden die Hydrolyse von Cellulose und die gleichzeitige Bildung von Biofilm untersucht. Dazu dienten im Durchfluss betriebene Rohrreaktoren, die mit Cellulosepartikeln gefüllt und von Medium durchflossen wurden.

3.5.1 Bestimmung der Hydrolysekonstanten für den Celluloseabbau

Die Bestimmung der Hydrolysekonstanten der Modellsubstanz Cellulose unter anaeroben Bedingungen erfolgte in Versuchansätzen mit 500 mL Schottflaschen mit Probenahmestutzen, die auch von Demming [14] verwendet wurden. Diese waren über gasundurchlässige PVC Schläuche mit einem Messzylinder verbunden, der sich mit der Öffnung nach unten in einem weiteren, mit Sperrflüssigkeit gefüllten Zylinder befand. Das gebildete Gasvolumen wurde anhand der verdrängten Flüssigkeit bestimmt und auf Normvolumina umgerechnet. Zur Einstellung des Nullpunktes diente ein in den Schlauch eingebautes Drei-Wege-Ventil. Für die Bestimmung der Gaszusammensetzung wurde durch den Schlauch mit einer Spritze eine Probe entnommen und gaschromatographisch vermessen. Im Abstand von zwei bis drei Tagen wurden ebenfalls

Flüssigproben genommen und auf ihren pH-Wert, den TS- und DOC-Gehalt, den Gehalt an organischen Säuren und der gebildeten Biomasse untersucht. Verwendet wurden drei Substrate mit unterschiedlicher Partikelgröße und drei Inokula unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung. Pro Ansatz wurden 400 mL eines Standardglucosemediums (Anhang) vorgelegt und die Kohlenstoffquelle durch Zugabe einer entsprechenden Menge an Cellulose ersetzt. Die Ansätze mit einem pH-Wert von 7,5 wurden mit 2 mL des Inokulums angeimpft, abgedunkelt und unter Schwenken im Wasserbad bei einer Temperatur von 30 °C betrieben.

Substrate

Als Substrat wurden unterschiedliche Größen von mikrokristalliner Cellulose verwendet. Es handelte sich um die Cellulosearten Vivapur® (mit einem Partikeldurchmesser $d_p = 150 \mu\text{m}$), Microcel® ($d_p = 250 \mu\text{m}$) und Celsphere® ($d_p = 500\text{-}700 \mu\text{m}$).

Inokula

Die in **Tabelle 3-2** aufgeführten Inokula dienten zum Animpfen der anaeroben und aeroben Batch-Ansätze und des Rohrreaktors.

Tabelle 3-2: Charakterisierung der verwendeten Inokula

Inokulum	Herkunft	ρ [g mL ⁻¹]	TS [g L ⁻¹]
Faulschlamm	Kläranlage Steinhof, Watenbüttel	0,94	7
Ultraklarfiltrat	Lagotec MD, Papierfabrik StoraEnso, Magdeburg	14,3	10
Mikroorganismen aus dem Verdauungstrakt von Pferden (MVP)	Leiferde	1,11	95

Die Ermittlung der Hydrolyserate in den anaeroben Ansätzen erfolgte indirekt über die Bestimmung des gelösten organischen

Kohlenstoffgehalts, mit dem alle gelösten organischen Verbindungen erfasst wurden. In den aeroben Versuchsansätzen in Schüttelkolben erfolgte die Bestimmung der Hydrolyserate direkt über die gravimetrische Messung der noch vorhandenen Cellulosekonzentration. Dazu wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt, bei der jeweils ein Probevolumen der Cellulosesuspension von 5 mL 24 h bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet und nach Abkühlen im Exsikkator gewogen wurde. Da bei dieser Messmethode auch die entstandene Biomasse mitgewogen wurde, war eine Differenzierung dieser von dem Feststoff Cellulose nötig. Nach einem alkalischen Aufschluss der Zellen durch 10 minütiges Kochen der Proben bei 100 °C in 1 M Natronlauge und anschließendem Neutralisieren mit 1 M Salzsäure [75] erfolgte eine Proteinbestimmung nach Bradford [9]. Anhand einer in Vorversuchen ermittelten linearen Korrelation zwischen definierten Biotrockenmassen und ihren entsprechenden Proteinmengen konnte die Biomasse ermittelt und vom Gesamtgewicht von Cellulose und Biomasse subtrahiert werden (**Abbildung 8-8**, Anhang).

3.5.2 Bestimmung der Hydrolysekonstanten und der Biofilmbildung in Rohrreaktoren

Die aus den Batch-Ansätzen erhaltenen Ergebnisse bzgl. der eingesetzten Cellulose- und Inokulumsart aus **Abschnitt 3.5.1** dienen als Grundlage für den Aufbau von mit Cellulose gefüllten Rohrreaktoren. Diese wurden zur gleichzeitigen Untersuchung der Hydrolyse und der Biofilmbildung innerhalb einer Feststoffschüttung konstruiert. Die vier parallel betriebenen Rohrreaktoren bestanden aus Polycarbonatrohr-Segmenten, die mit der mikrokristallinen Cellulose Celsphere® (d=500-700 µm) gefüllt waren. Die Schüttung wurde mit Hilfe von dünnen Nylonnetzen im Rohr fixiert und das Segment durch Schläuche mit einer Zahnradpumpe verbunden. Die Reaktoren wurden von einem konstanten Volumenstrom mit einem Minimalmedium (**Abschnitt 8.1**, Anhang) durchströmt. Dieses wurde mit Hilfe einer Dosierpumpe in den Volumenstrom aus reinem Leitungswasser

in der gewünschten Konzentration eingespeist. Zu Beginn des Versuchs erfolgte für alle Reaktoren das Animpfen mit einem Gemisch aus celluloseabbauenden Mikroorganismen (jeweils 2 mL Faulschlamm und 2 mL Ultraklarfiltrat, **Tabelle 3-2**) und ein 24-stündiger Betrieb im Kreislauf zur Ansiedelung der im Inokulum enthaltenen Mikroorganismen. Anschließend erfolgte die Umstellung auf den Durchfluss-Betrieb. Die Versuchstemperatur von 30 °C wurde durch den Einsatz von beheizten Schläuchen um die Reaktoren und durch die Temperierung des füllstandsgeregelten Vorlagebehälters für Leitungswasser sichergestellt. Eine Darstellung des Versuchsaufbaus für einen Reaktor und die Maße und Betriebsparameter aller Reaktoren sind **Abbildung 3-4** und **Tabelle 3-3** zu entnehmen.

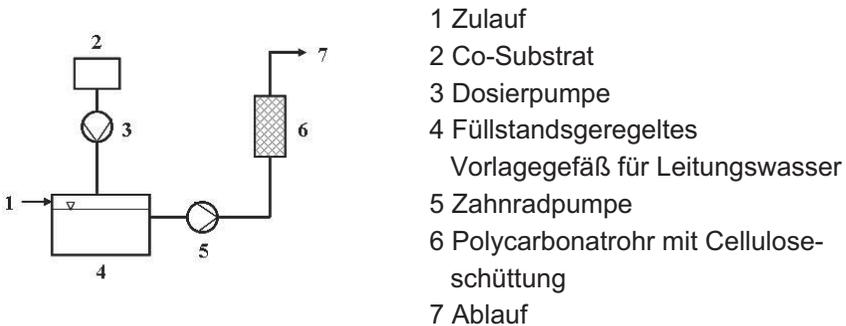


Abbildung 3-4: Schema eines Rohrreaktors mit Celluloseschüttung

Tabelle 3-3: Maße und Betriebsparameter der Biofilm-Rohrreaktoren

Reaktor	1	2	3	4
innerer Segmentdurchmesser d_S [m]		0,009		
Segmentlänge l_S [m]		0,1		
Masse Cellulose m_{Cell} [g]		3,77		
Durchflussrate zu Versuchsbeginn DR_{VB} [$m^3 s^{-1}$]	$4,14 \cdot 10^{-3}$	$3,46 \cdot 10^{-3}$	$3,51 \cdot 10^{-3}$	$3,99 \cdot 10^{-3}$

Zur ersten Probennahme nach 7 Tagen wurde ein mit Cellulose und Flüssigkeit gefüllter Reaktor aus dem Versuchsstand entnommen und für die MRT-Messung verwendet. Die Vermessung der anderen Reaktoren erfolgte aufgrund der abnehmenden Durchflussrate durch den zunehmenden Strömungswiderstand in zeitlichen Abständen von 14, 16 und 21 Tagen. Diese Zeitabstände ergaben sich im Versuchsverlauf durch den zunehmenden Strömungswiderstand aufgrund des Biofilmwachstums. Ebenso wurde eine Celluloseschüttung ohne Biofilmbewuchs untersucht. Die Analyse der Feststoffproben mittels der Magnet-Resonanz-Tomographie (MRT) erfolgte am Fraunhofer-Institut für Biomedizinische Technik in St. Ingbert in der Arbeitsgruppe „Magnetische Resonanz“. Die Grundlage der MRT bildet dabei die Technik der Nuklearen Magnetischen Resonanz [22, 38, 80]. Die Proben wurden in dem NMR Spectrometer „DMX Avance“ der Firma Bruker Biospin (Rheinstetten, Deutschland) bei einer Temperatur von 20 °C und unter statischen Bedingungen einer Magnetfeldstärke von 9,4 Tesla und einer Frequenz von 400 MHz ausgesetzt. Nach der Multi-Spinocho-Methode ergeben sich für die unterschiedlichen Komponenten der Schüttung verschiedene Spin-Spin-Relaxationszeiten (T_2 -Querrelaxation). Die T_2 -gewichtete Messung stellt die Cellulose schwarz, das freie Wasser hell bzw. weiß und den gewachsenen Biofilm je nach Dichte in unterschiedlichen Graustufen dar. Durch die MRT-Messung wurde für jede Probe eine Bildabfolge von 128 Bildern mit einer Größe von 128x128 Voxeln (Volumenpixeln) erstellt, die die Celluloseschüttung mit dem gewachsenen Biofilm und dem enthaltenen Wasser zeigte. Die T_2 -Relaxationszeiten wurden in 255 unterschiedlichen Graustufen dargestellt. Bei der Auswertung der Bildstapel kam das Bildanalyseprogramm ImageJ zum Einsatz. Durch Einsatz der Funktion „Multi Otsu Thresholds“ wurden die erhaltenen Graustufen der Aufnahmen in vier Regionen eingeteilt und die dazugehörigen Schwellenwerte (Thresholds) ermittelt. Die Regionen null und eins entsprachen dem gebildeten festen bzw. lockeren Biofilm, die Regionen zwei und drei der Bulk Phase (freies Wasser). Das Einstellen der ermittelten Schwellenwerte (Thresholds) ermöglichte die quantitative

Bestimmung der Anteile von Biofilm und Wasser durch die Ermittlung der jeweiligen Volumenpixel pro Bildstapel. Im Anschluss erfolgte die Umrechnung in die entsprechenden Massen bzw. Volumenanteile der Schüttung.

3.6 Analytik der Flüssigproben

Die Flüssigproben aus den Versuchen der gradientfreien und der nicht gradientfreien Deponiebioreaktoren, der Hydrolyse von Feststoffen und der Biofilmbildung wurden auf ihre Zusammensetzung untersucht. Die eingefrorenen Proben wurden nach dem Auftauen bei $13\ 000\ \text{min}^{-1}$ für 10 Minuten zentrifugiert, um eventuell ausgefallene Proteine zu entfernen.

3.6.1 Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehaltes (DOC)

Die Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC-dissolved organic carbon) erfolgte durch eine Differenzmessung mit dem Kohlenstoffanalysator „Dima-TOC 100“ der Firma Dimatec. Der gesamte gelöste Kohlenstoff (DC-dissolved carbon) wurde dabei an einem Oxidationskatalysator bei $850\ ^\circ\text{C}$, der gelöste anorganische Kohlenstoff (DIC-dissolved inorganic carbon) an einem Säurekatalysator bei $160\ ^\circ\text{C}$ quantitativ zu CO_2 umgesetzt. Das gebildete Kohlendioxid wurde von einem Infrarotdetektor spektroskopisch erfasst.

3.6.2 Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)

Der chemische Sauerstoffbedarf wurde mit einem Küvettenschnelltest der Firma WTW, Weilheim ermittelt. Es kamen Tests mit einem Messbereich

von 25-1500 mg CSB L⁻¹ bzw. 50-500 mg CSB L⁻¹ zum Einsatz, die vermessenen Proben wurden gegebenenfalls entsprechend verdünnt. Die photometrische Messung der Proben erfolgte mit dem Photometer „photolab S12“ der Firma WTW, Weilheim.

3.6.3 Qualitative und quantitative Bestimmung der gelösten organischen Substanzen

Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der gelösten organischen Substanzen Glucose, Acetat, Formiat, Butyrat, Oxalat und Propionat wurden die Flüssigproben mittels HPLC analysiert. Die technischen Daten und Betriebsparameter sind in **Tabelle 3-4** dargestellt.

Tabelle 3-4: Technische Daten und Betriebsparameter der HPLC zur Bestimmung der gelösten organischen Substanzen

Interface	D-7000
Pumpe	L-7110, LaChrom
Injektor	Autosampler L-7200, LaChrom
Detektor	Detektor L-7490, LaChrom
Säulenofen	L-2350, VWR Hitachi, LaChrom Elite®
Säule	Polysphere®OAHY (9,5 x 300 mm)
Säulentemperatur	70 °C
Elutionsmittel	12,5 mM H ₂ SO ₄
Flussrate	0,8 mL min ⁻¹
Probenvolumen	10 µL
Integration	Peakfläche

3.6.4 Qualitative und quantitative Bestimmung der gelösten anorganischen Substanzen

Die Konzentrationen der im Sickerwasser gelösten relevanten Anionen (Chlorid, Nitrat, Phosphat und Sulfat) und Kationen (Ammonium, Calcium und Natrium) wurden mittels Ionenchromatographie bestimmt. Folgende Einstellungen wurden verwendet (**Tabelle 3-5**):

Tabelle 3-5: Technische Daten und Betriebsparameter der Ionenchromatographie zur Bestimmung der gelösten Anionen und Kationen

Interface	AID 1
Pumpe	L-7110, LaChrom
Injektor	Autosampler Marathon, Spark
Detektor	Conductivity Detector L-7470, LaChrom
Säulenofen	L-7360, LaChrome
Säulentemperatur	30 °C
Anionensäule	Dionex IonPac AS9-SC
Suppressor für Anionenmessung	Autosuppressor ERIS 1000 HP, Alltech
Anionenelutionsmittel	2 mM Na ₂ CO ₃ , 0,75 mM NaHCO ₃
Flussrate	1,2 mL min ⁻¹
Kationensäule	Universal Kation 7u, Alltech
Kationenelutionsmittel	3 mM Methansulfonsäure
Flussrate	1,0 mL min ⁻¹
Integration	Peakfläche

3.7 Analytik der Gasproben

3.7.1 Bestimmung der Gasvolumina

Die Bestimmung der Gasvolumina erfolgte mit Hilfe eines Messzylinders, der durch einen PVC Schlauch mit dem Kopf des Versuchsreaktors verbunden war. Er befand sich umgekehrt in einem weiteren Messzylinder, der mit einer Sperrflüssigkeit gefüllt war. Durch das gebildete Gas wurde diese aus dem Zylinder verdrängt und das Gasvolumen konnte abgelesen werden. Bei den größeren Versuchssystemen wurde das gebildete Gas in Gasspeicherbeuteln aufgefangen, die zur genauen Volumenbestimmung über oben genannte Messeinrichtung entleert wurden. Das gemessene Gasvolumen wurde mit Hilfe des aktuellen Luftdrucks p , der aktuellen Umgebungstemperatur T , des Normdrucks p_0 ($=101,325$ kPa) und der Normtemperatur T_0 ($=273,15$ K) auf das Normvolumen V_0 umgerechnet.

$$V_0 = V_g \frac{p \cdot T_0}{p_0 \cdot T} \quad (3.1)$$

3.7.2 Bestimmung der Gaszusammensetzung

Die Ermittlung der Gaszusammensetzung in Bezug auf die Komponenten Methan, Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff erfolgte mit Hilfe eines Gaschromatographen (**Tabelle 3-6**). Der Anteil der einzelnen Gaskomponenten am Gesamtgas wurde über die Integration der Peakfläche bestimmt.

Tabelle 3-6: Technische Daten und Betriebsparameter des Gaschromatographen HP 6890

Detektor	Thermal Conductivity Detector
Säulenpackung	HayeSep® D, 100-120 mesh
Säulenlänge	10 m
Trägergas	He, 206,8 kPa
Injektionsvolumen	0,4 mL
Make up	6 mL min ⁻¹
Injektortemperatur	100°C
Ofentemperatur	100°C
Detektortemperatur	180 °C
Gasstandard [%]	CH ₄ : 48,5; CO ₂ : 32,7; H ₂ S: 18,8
Integration	Peakfläche

3.8 Modellierung der Gasbildung mit Hilfe von KNN

Mit Hilfe von künstlichen neuronalen Netzen wurden die spezifischen Gasbildungsraten für zwei nicht gradientfreie Deponiebioreaktoren (LR und TR a) simuliert. Als Datensatz dafür dienten die zeitlich aufgelösten Sickerwasser- und Gasdaten während des anaeroben Abbaus des Abfalls in den Reaktoren. Durch den Einsatz von KNN wurden unabhängige Eingangsvariablen und abhängige Ausgangsvariablen durch mehrschichtige Feed-Forward Netze miteinander verknüpft. Bei den unabhängigen Eingangsvariablen handelte es sich um Messdaten der Sickerwasseranalyse bzw. um Betriebsparameter der Reaktoren (pH-Wert, DOC-Gehalt, Redoxpotential, Temperatur, usw.). Als abhängige Ausgangsvariablen dienten die gemessenen spezifischen Gasbildungsraten von Kohlendioxid und Methan. Durch Einsatz

verschiedenener Kombinationen an unabhängigen Eingangsvariablen wurden diejenigen identifiziert, die die besten Ergebnisse in Bezug auf Training und Validierung boten und denen damit der größte Einfluss auf die Gasemissionen zugeschrieben wurde.

Zum Einsatz kamen Feed-Forward Netze mit je drei Schichten (zwei hidden layers und eine Ausgangsschicht), vier unabhängigen Eingangs- und zwei abhängigen Ausgangsvariablen. Für die ersten beiden layer wurden 4 und 2 Verknüpfungen (nodes) gesetzt (**Abbildung 2-6**). Jede Eingangsvariable wurde auf einen Wert zwischen null und eins normiert, analog dazu erfolgte eine Denormierung des Ausgangssignals in den Wert der entsprechenden spezifischen Gasbildungsrate. Nach der Normierung erfolgte die Wichtung der Eingangsvariablen x_i mit w_i (siehe auch **2.5.2**) und die Summierung der gewichteten Eingangsvariablen in der ersten Schicht des neuronalen Netzes.

$$y_j = \sum_{i=1}^{p_i} w_i \cdot x_i \quad (3.2)$$

Die Aktivierung durch eine nicht lineare Funktion $f(y_j)$ (Gleichung 3.3) ergab die Ausgangsvariablen z_j der Neuronen der ersten Schicht des Netzes. Bei dieser Funktion handelte es sich um eine sigmoidale Funktion, die auch bei Kim und Lewis [40], Zell [95] und Zupan und Gassteiger [96] Anwendung fand.

$$z_j = f(y_j) = 1/(1 + e^{-a_i \cdot z_j}) \quad ; a_i \in (0.5, 1, 2) \quad ; i = 1, 2, 3 \quad (3.3)$$

Für das Training der KNN wurden 75 % der aus experimentellen Untersuchungen stammenden Datensätze verwendet, die durch eine Zufallsfunktion ausgewählt wurden. Als geeigneter Trainingsalgorithmus wurde der Bayes'sche Trainingsalgorithmus verwendet [20, 51]. Durch Änderung von Wichtungen und biases gelang die Anpassung des Netzes an die vorgegebenen Eingangs- und Ausgangsparameter. Anschließend

erfolgte die Überprüfung des angepassten Netzes in Bezug auf seine Fähigkeit, Ausgangsdaten für neue Eingangsdaten zu generieren (Generalisierbarkeit). Diese Validierung wurde mit den restlichen 25 % der Datensätze durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Abfallanalyse

4.1.1 Abfälle der Deponie Deiderode

Zur Identifizierung der einzelnen Abfallbestandteile erfolgte eine Sortieranalyse. Diese wurde für die beiden Abfallchargen der Deponie Deiderode durchgeführt. Das ungefähre Alter des Abfalls betrug 6 bzw. 12 Monate. In **Abbildung 4-1** und **Abbildung 4-2** sind die Zusammensetzungen der Abfälle dargestellt.

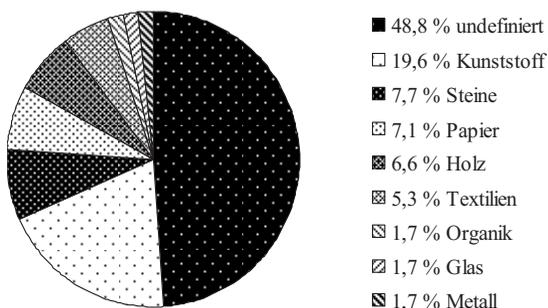


Abbildung 4-1: Ergebnis der Sortieranalyse Abfall Deiderode, Charge I, Alter ca. 6 Monate, Anteile absteigend geordnet

Die Abfallzusammensetzung der beiden Chargen unterschied sich nicht wesentlich voneinander. Als Hauptfraktion wurde in beiden Abfällen ein undefinierter Teil gefunden, der aus sandig-erdigem Material bestand und somit in Bezug auf den biologisch-chemischen Abbau inert war. In dem älteren Abfall (**Abbildung 4-2**) machte diese Fraktion einen höheren Teil aus als in dem jüngeren, frischeren Abfall.

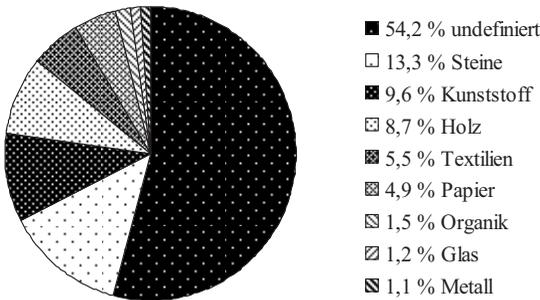


Abbildung 4-2: Ergebnis der Sortieranalyse Abfall Deiderode, Charge II, Alter ca. 12 Monate, Anteile absteigend geordnet

Als weitere Bestandteile der Abfallproben wurden hauptsächlich Steine, Kunststoffe, Holz, Textilien und Papier ermittelt. Nur ein geringer Anteil konnte als organische Substanzen (wie z.B. Pflanzen- oder Essensreste) identifiziert werden, was bereits für einen fortgeschrittenen Abbau der Abfälle spricht.

Tabelle 4-1 : Daten der Abfälle der Deponie Deiderode (DR)

Abfall	WG [Gew.-%]	GV [Gew.-%]	TC [Gew.-%]	TOC [Gew.-%]	DOC _{Eluat} [mg L ⁻¹]
DR, Charge I	43,2	38,4	19,8	18,4	200,4
DR, Charge II	39,0	34,7	18,8	17,0	130,6

Dieses Ergebnis spiegelte auch die Analyse des Glühverlustes und des Gehalts an organischem Kohlenstoff (**Tabelle 4-1**) wider. Der Abfall der Charge I wies einen höheren Glühverlust von 38,4 Gew.-% und einen TOC Gehalt von 18,4 Gew.-% im Vergleich zu 34,7 bzw. 17,0 Gew.-% der Charge II auf. In den nicht gradientfreien Deponiebioreaktoren (DBR) wurden die Einflüsse des Abfallalters, des Abfallvolumens, der Partikelgröße des Abfalls, der Temperatur und der Berieselungsrate in Bezug auf die entstehenden Gas- und Sickerwasseremissionen untersucht. Um ausreichend organisch abbaubares Material zur Verfügung zu stellen, wurde daher hauptsächlich der Abfall der Charge I verwendet. Ein Großreaktor der Reihe GR (GR c), in dem die Gasbildung nicht gemessen wurde, wurde vergleichsweise mit dem älteren Material befüllt.

In **Abbildung 4-3** sind die Partikelgrößenverteilungen der Abfälle der Charge I der Deponie Deiderode dargestellt. In die Technikums- und Großreaktoren (TR und GR a und b) wurde der Abfall ungeschreddert eingefüllt, in den kleineren Reaktoren der Reihe SR und dem Laborreaktor (LR) kam der in drei Schreddersritten zerkleinerte Abfall zum Einsatz.

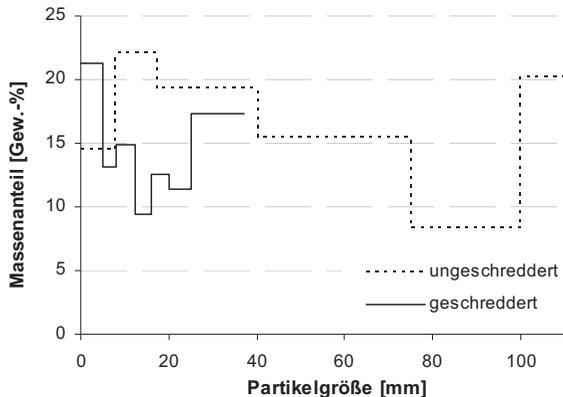


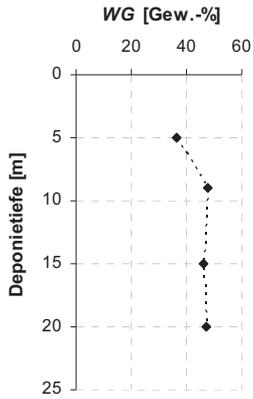
Abbildung 4-3: Darstellung der Partikelgrößenverteilung der Abfälle Deiderode, Charge I

Durch den Prozess des Schredderns wies dieser Abfall Partikelgrößen in einem Bereich zwischen 0 und 40 mm auf, wobei der Hauptanteil in dem Bereich zwischen > 0 und 5 mm lag. Der Größenbereich der Partikel des ungeschredderten Abfalls erstreckte sich zwischen > 0 und über 110 mm, wobei der Hauptmassenanteil in einem Bereich zwischen 8 und 17 mm und über 100 mm lag.

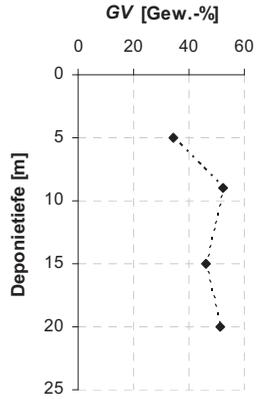
4.1.2 Abfälle der Deponie Northeim und der MBA Anlage Hannover-Lahe

Für die experimentellen Untersuchungen in den gradientfreien Reaktoren wurden zur Bestimmung des Einflusses des pH-Wertes Siedlungsabfälle von der Deponie Northeim (Moringen-Blankenhagen) verwendet. Ferner wurden Sie dazu verwendet, um die Säurepufferkapazität in Abhängigkeit von der Tiefe und damit auch des Alters des Abfalls zu bestimmen. Als Vergleich wurden ebenfalls Abfallproben aus der MBA Anlage Hannover-Lahe eingesetzt. Die gemessenen Kenndaten der Abfälle sind in **Abbildung 4-4** dargestellt und in **Tabelle 4-2** aufgelistet.

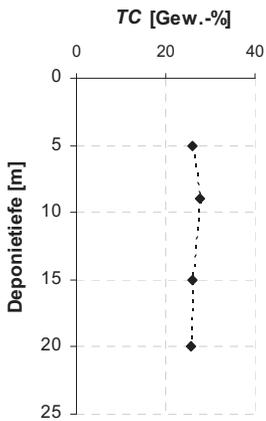
Die Abfälle aus verschiedenen Tiefen der Deponie Nordheim (**Abbildung 4-4**) unterschieden sich in Bezug auf den Gehalt des organischen (TOC) bzw. gesamten Kohlenstoffgehaltes (TC) nur gering voneinander. Den höchsten organischen Gehalt wies der Abfall aus einer Deponietiefe von 9 m auf, was sich auch in dem Wert des Glühverlustes widerspiegelte. Die Wassergehalte betragen ca. 50 Gew.-%. Lediglich der Abfall aus 5 m Tiefe wies einen wesentlich geringeren Gehalt von 36,5 Gew.-% auf. Das durch Niederschläge eingetragene Wasser hatte sich offensichtlich in den tieferen und kompakteren Regionen der Deponie gestaut. In den oberen Schichten sind durch Verdunstungen und versickerndes Wasser die Wassergehalte folglich geringer.



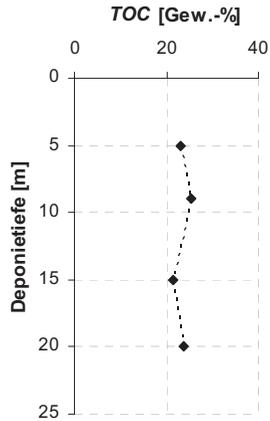
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 4-4: Gehaltsprofile der Deponie Northeim; Wassergehalt (a); Glühverlust (b); TC (c), TOC (d)

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4-2: Kenndaten der mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfälle aus Hannover-Lahe

Abfall	WG	GV	TC	TOC
	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
MBA, Alter: 1 Monat	31,4	51,9	15,1	13,7
MBA, Alter: 8,5 Monate	39,5	29,5	21,9	19,8

Der gesamte organische Kohlenstoffgehalt (TOC) der mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfälle (**Tabelle 4-2**) war erwartungsgemäß geringer als derjenige in den anderen Abfallproben. Der mechanisch-biologisch vorbehandelte Abfall mit einem Alter von einem Monat wies einen Glühverlust von 51,9 Gew.-% auf und lag damit deutlich über den von der Abfallablagereungsverordnung [1] vorgeschriebenen Grenzwert von maximal 30 Gew.-%. Da mit dem Glühverlust allerdings auch Stoffe erfasst werden, die schwer oder gar nicht biologisch abbaubar sind, wie z.B. Huminstoffe oder Kunststoffe, ist dieser Parameter laut Soyez [82] nicht als Ablagerungskriterium für Abfälle geeignet. Der Wert des gesamten organischen Kohlenstoffgehaltes (TOC), der ebenfalls ein Ablagerungskriterium darstellt, lag bei dem ein Monat alten mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfalls mit einem Wert von 13,7 Gew.-% unter dem vorgeschriebenen Grenzwert von 18 Gew.-%.

Der mechanisch-biologisch vorbehandelte Abfall mit einem Alter von 8,5 Monaten hingegen lag bezüglich seines Glühverlustes unter dem von der Ablagerungsverordnung [1] vorgegebenen Grenzwert von 30 Gew.-%, sein TOC-Gehalt jedoch leicht höher als gefordert.

Dieses Ergebnis zeigt einmal mehr die Probleme, die bei der Anlegung von Ablagerungskriterien bei mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfällen entstehen können. Henneke [29] rät daher ebenfalls von der Nutzung der Parameter TOC und Glühverlust ab. Er empfiehlt stattdessen die Angabe der zwei biologischen Aktivitätsparameter AT_4 (Atmungsaktivität nach 4 Tagen) und GS_{21} (Gasbildung nach 21 Tagen) [13, 28].

Mit dem Summenparameter Glühverlust werden neben organischen Substanzen auch vorhandene, leicht flüchtige Carbonate und gebundenes Wasser (z.B. Kristallwasser) mengenmäßig erfasst. Die Werte des gesamten organischen Kohlenstoffes (TOC) liegen daher in allen untersuchten Abfällen unter denen des Glühverlustes.

Der Vergleich des Glühverlustes mit dem gesamten Kohlenstoffgehalt (TC), der ebenfalls die anorganische Kohlenstoffverbindungen beinhaltet, weist auf einen hohen Anteil an gebundenem Wasser in allen Abfallproben hin, da die TC-Gehalte deutlich unter denen der Glühverluste liegen. Die hohe Differenz zwischen Glühverlust und TC-Gehalt von bis zu 36,8 Gew.-% (MBA, Alter: 1 Monat) lässt sich zusätzlich durch die Heterogenität der Abfallproben und die durch die Analysenmethode vorgegebene, geringe Probenmenge erklären.

4.2 Untersuchung der anaeroben Reaktionsprozesse in Reaktorsystemen unterschiedlicher Größe

In einer Deponie herrschen innerhalb der Abfallschüttung sehr inhomogene Bedingungen vor. So werden im zeitlichen Verlauf verschiedenste Materialien unterschiedlicher Größe eingelagert, ebenso variieren je nach Jahreszeit und geographischer Lage der Deponie Temperaturen und Niederschläge. Innerhalb des Deponiekörpers können z.B. durch mechanische Belastungen oder biologische und chemische Abbauprozesse Bewegungen hervorgerufen werden, die die Fließwege des Sickerwassers beeinflussen. Neben gut durchfeuchteten Bereichen lassen sich daher auch trockenere Bereiche finden, in denen biologische Aktivität und Stofftransport eingeschränkt sind.

Eine Vielzahl von Untersuchungen bezüglich der anaeroben Abbauprozesse und deren Einflussfaktoren in Deponiebioreaktoren fand unter Rezyklierung des Sickerwassers [46, 63, 72, 73, 74, 88] oder gar gesättigten, gradientfreien Bedingungen statt [34, 45, 48, 59]. Ziel der Untersuchungen ist, einzelne Einflussparameter in Bezug auf die ablaufenden Abbauprozesse zu identifizieren und zu quantifizieren. In dieser Arbeit wurden zusätzlich Abfallsysteme unter ungesättigten Bedingungen betrieben, wodurch der Einfluss der Transportprozesse auf die Abbaureaktionen deutlich wurde. Neben der Rezyklisation von Sickerwasser wurde eine einfache Berieselung verwendet, mit der die durchschnittlichen Niederschlagsereignisse auf Siedlungsabfalldeponien simuliert werden sollten. Durch den Einsatz verschieden großer Reaktionssysteme wurde die Übertragung der gemessenen Gas- und Sickerwasseremissionen vom kleinen auf den größeren Maßstab überprüft. Aus den zeitlich aufgelösten Werten der gebildeten Gasvolumina und Gaszusammensetzungen konnten unter Berücksichtigung des vorhandenen Kohlenstoffes in den Abfallschüttungen die spezifischen Daten berechnet werden. Diese ermöglichten einen Vergleich zwischen den unterschiedlich großen Reaktorsystemen.

4.2.1 Anaerobe Abbauprozesse in Säulenreaktoren

Die kleinsten Reaktorsysteme (Säulenreaktoren SR a-d) enthielten geschredderten Abfall der Charge I der Deponie Deiderode. Die Reaktoren wurden mit entgastem Leitungswasser berieselt und auf eine Temperatur von 30 °C (SR a und b) bzw. 40 °C (SR c und d) geregelt. In **Abbildung 4-5** und **4-6** sind vergleichend die zeitlichen Entwicklungen der spezifischen Gesamtgasbildung und der DOC-Konzentrationen im Sickerwasser der Reaktoren aufgeführt.

4.2 Untersuchung der anaeroben Reaktionsprozesse in Reaktorsystemen unterschiedlicher Größe

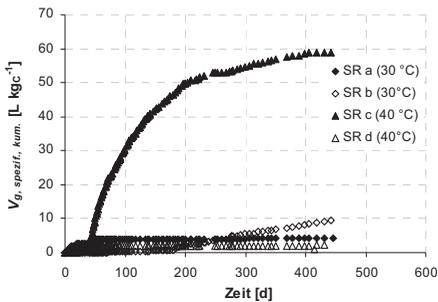


Abbildung 4-5: Spezifisches kumulatives Gasvolumen, gebildet in den Säulenreaktoren (SR) a-d im zeitlichen Verlauf

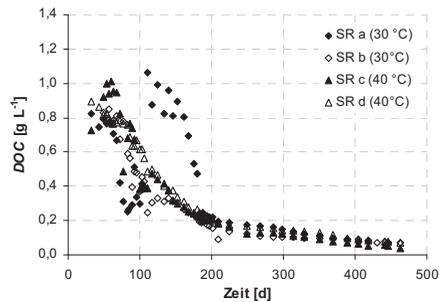


Abbildung 4-6: Zeitliche Entwicklung der DOC-Konzentration im Sickerwasser der Säulenreaktoren (SR) a-d

Trotz gleicher Betriebsweise und identischen Abfalls (Menge und Beschaffenheit waren gleich), zeigten die vier Reaktorsysteme eine sehr unterschiedliche Entwicklung in Bezug auf die gebildeten spezifischen Gasvolumina. In den Säulenreaktoren a, b und d konnte jeweils nur eine geringe spezifische Gesamtgasmenge von bis zu $9 \text{ L} \cdot \text{kg}_C^{-1}$ nach 442 Tagen verzeichnet werden, wobei Reaktor d die geringste Gasentwicklung mit einem spezifischen Gesamtgasvolumen von $2 \text{ L} \cdot \text{kg}_C^{-1}$ zeigte. Im Vergleich wurde bei Reaktor c nach 442 Tagen ein spezifisches Gesamtgasvolumen von $59 \text{ L} \cdot \text{kg}_C^{-1}$ bzw. $31 \text{ L} \cdot \text{CH}_4 \cdot \text{kg}_C^{-1}$ erreicht. In diesem Reaktor herrschte eine Temperatur von $40 \text{ }^\circ\text{C}$, was das zügigere Ablaufen der anaeroben Prozesse und der damit verbundenen Methanbildung gegenüber den bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ betriebenen Reaktoren a und b erklärt. Die unterschiedliche Gasbildung in den Reaktoren c und d, die bei identischer Temperatur betrieben wurden, muss jedoch andere Ursachen haben.

In den Reaktoren mit geringen Gasbildungsrate (a, b und d) konnten keine erhöhten Konzentrationen an hemmenden Stoffwechselprodukten, wie hohe Acetat- und Sulfatkonzentrationen, oder toxisch wirkende Substanzen wie Schwefelwasserstoff identifiziert werden. Eine Hemmung

durch Abfallinhaltsstoffe wie z.B. Schwermetalle hätte auch im Reaktor c die Abbaureaktionen unterbunden und wird daher ausgeschlossen. Die Konzentration an gelösten organischen Substanzen war bei allen Reaktoren annähernd gleich (**Abbildung 4-6**). Für Reaktor a wurde über die gesamte Versuchszeit ein positives Redoxpotential (**Abbildung 8-1, Anhang**) gemessen, so dass hier anaerobe Abbauprozesse ausgeschlossen werden konnten.

Die Ursachen für das unterschiedliche Verhalten in Bezug auf die gemessenen Gasemissionen sind daher im Bereich der Transportprozesse zu vermuten. In allen Reaktoren konnte optisch die Ausbildung fester Fließwege des Wassers durch den Abfallkörper beobachtet werden. Dadurch wurden die Abfallschüttungen nicht gleichmäßig durchfeuchtet. Es entstanden trockene Bereiche, in denen geringe mikrobiologische Aktivität vorlag. Zusätzlich werden bei nicht angewandeter Rezyklierung des Sickerwassers Biomasse und in Lösung gegangene Substanzen aus dem Reaktionssystem ausgetragen. Dies führt zu einem Mangel an abbauenden Mikroorganismen und Substraten, wodurch die weiterführenden, abbauenden Prozesse der Acidogenese und Methanogenese gehemmt werden und ist ein Grund für die unterschiedliche Gasbildung in den Reaktionssystemen.

4.2.2 Anaerobe Abbauprozesse in Labor- und Technikumsreaktoren

Im Vergleich zu den berieselten Säulenreaktoren sind in **Abbildung 4-7** die spezifischen Gasbildungsgraten von CH_4 , CO_2 und dem Gesamtgas sowie der Temperatur und der DOC-Konzentration des unter Sickerwasserrückführung betriebenen Laborreaktors (LR) aufgeführt.

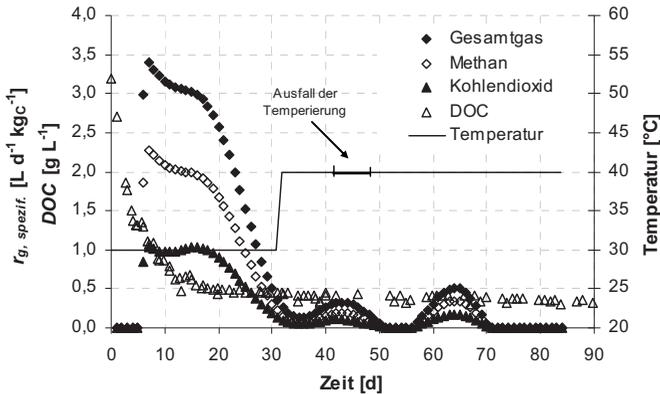


Abbildung 4-7: Zeitliche Entwicklung der spezifischen Gasbildungsrate, der DOC-Konzentration und des Temperaturverlaufes des Laborreaktors (LR)

Der höhere Wassergehalt und die Rezyklierung des Sickerwassers bewirkten einen gleichmäßigeren Ablauf der anaeroben Prozesse. Nach einer kurzen versäuernden Phase (**Abbildung 8-3**, Anhang) kam es zum Einsetzen der Methanogenese. Die Acetatkonzentration sank und der pH-Wert stabilisierte sich im neutralen Bereich. Parallel nahm die Konzentration an organischen gelösten Substanzen in der Sickerwasserphase ab. Ab diesem Zeitpunkt lag der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei den hydrolytischen Prozessen. Der ab dem 20. Versuchstag nahezu konstante Wert des DOC bei gleichzeitig stattfindender Methanbildung spricht für eine weitere Mobilisierung von organischer Substanz aus dem Feststoff bei gleichzeitigem Abbau von organischen Stoffen, der sich durch die Gasbildung zeigte. In dem Laborreaktor wurde bereits nach vier Tagen eine stabile Methanphase mit hohen spezifischen Gasbildungsrate von bis zu $3,1 \text{ L d}^{-1} \text{kg}_C^{-1}$ erreicht. Mit Abbau der organischen Substanz nahm die Gasbildung im weiteren Verlauf stetig ab und kam am 34. Versuchstag zum Erliegen. Eine Temperaturerhöhung auf $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bewirkte eine Steigerung der Gasbildung. Nach dem Ausfall der Temperierung zwischen dem 42. und 48.

Versuchstag wurde zunächst keine Gasbildung mehr gemessen. Die erneute Bildung von Methan und Kohlendioxid, die sich zeitverzögert zu der wieder intakten Temperierung zeigte, wird auf die Mobilisierung von organischen Substanzen aus bis dahin unberührten Bereichen des Reaktors zurückgeführt, die sich durch eine Änderung der Fließwege ergab.

Neben dem Laborreaktor (LR) wurde ein weiterer Deponiebioreaktor im größeren Maßstab unter Sickerwasserrückführung betrieben. Der Technikumsreaktor (TR a) besaß bei gleicher Abfallzusammensetzung ein höheres Abfallvolumen, eine höhere durchschnittliche Partikelgröße des Abfalls, eine geringere Betriebstemperatur und eine niedrigere Rezyklierungsrate des Sickerwassers im Vergleich zum Laborreaktor (**Tabelle 3-1**). Der Einfluss dieser Unterschiede wird aus **Abbildung 4-8** ersichtlich. Im Laborreaktor wurde ein höheres spezifisches Gesamtgasvolumen als im Technikumsreaktor gebildet. Auch war eine höhere organische Beladung des Sickerwassers zu Versuchsbeginn als auch eine stärkere Reduktion der organischen Beladung im Versuchsverlauf erkennbar.

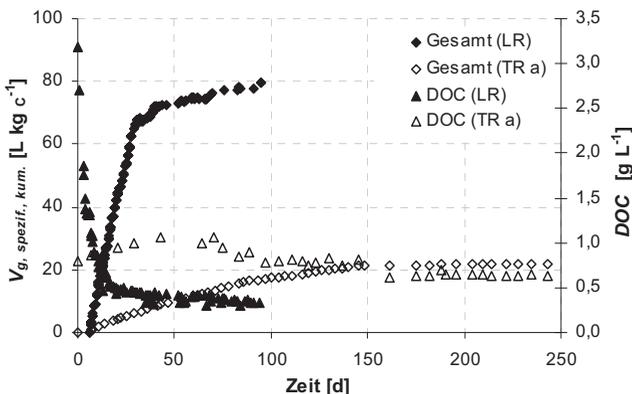


Abbildung 4-8: Zeitliche Entwicklung der kumulativen spezifischen Gesamtgasvolumina und der DOC-Konzentrationen im Sickerwasser von Laborreaktor (LR) und Technikumsreaktor (TR a), Rezyklierung des Sickerwassers

Temperaturunterschiede allein würden keine so signifikanten Unterschiede bzgl. der Gasbildung hervorrufen. Eine Hemmung der methanogenen Prozesse durch hohe Konzentrationen von Acetat und Sulfat (**Abbildung 8-4**, Anhang) oder ungünstige pH-Werte und Redoxpotentiale (**Abbildung 8-5**, Anhang) konnte ferner ausgeschlossen werden. Die unterschiedlich verlaufenden anaeroben Abbauprozesse in den beiden Reaktoren hängen mit den unterschiedlichen Fließwegen innerhalb der Schüttungen zusammen. Die groberen Partikel des Technikumsreaktors bewirkten die Ausbildung präferierter Fließwege innerhalb des Abfallkörpers, was in dem Laborreaktor nicht beobachtet werden konnte. Dort kam es zu einer gleichmäßigeren Sickerwasserverteilung und somit zu einer schnelleren Hydrolyse und Lösung von organischen Substanzen. Diese Prozesse wurden ebenso durch die in dem Laborreaktor vorhandene, durchschnittlich geringere Partikelgröße begünstigt, da eine größere spezifische Oberfläche pro Masse Abfall für den mikrobiellen Angriff zur Verfügung stand.

Im Vergleich mit dem unter Rezyklierung des Sickerwassers betriebenen Technikumsreaktors (TR a) standen ebenfalls Untersuchungen an einem weiteren Technikumsreaktor (TR b) an. Dieser unterschied sich von TR a nur durch die Berieselungsart. Anstelle einer Rezyklierung des Sickerwassers fand eine einfache Berieselung mit entgastem Leitungswasser mit identischen Raten statt. Wie aus **Abbildung 4-9** zu entnehmen ist, zeigte sich in dem mit Leitungswasser berieselten Reaktor (TR b) ein mehr als 20ig-fach geringeres spezifisches Gesamtgasvolumen bis zum Versuchsende als in dem unter Sickerwasserrückführung betriebenen Reaktor (TR a). Der Anteil von Methan am Gesamtgasvolumen war ebenfalls wesentlich geringer (**Abbildung 4-10**).

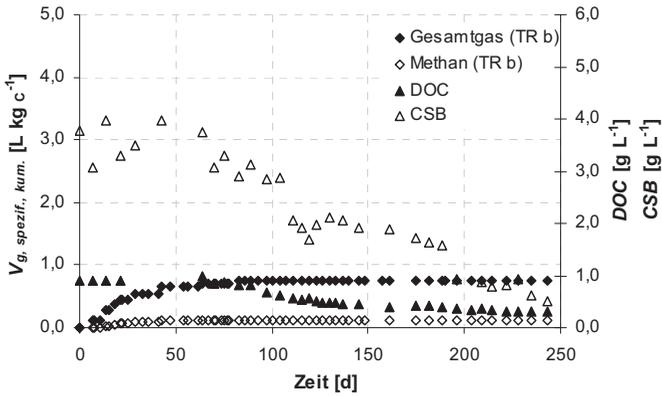


Abbildung 4-9: Zeitliche Entwicklung der kumulativen spezifischen Gasvolumina von Gesamtgas und Methan sowie der Konzentration von DOC und CSB im Sickerwasser des mit Leitungswasser berieselten Technikumreaktors (TR b)

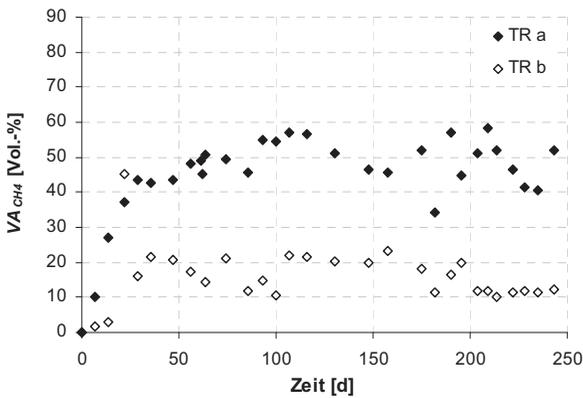


Abbildung 4-10: Zeitliche Entwicklung des Methananteils am Gesamtgasvolumen, anaerobe Technikumsreaktoren mit Rezyklierung (TR a) bzw. einfacher Berieselung (TR b)

Aus dem Verhältnis CSB zu DOC lässt sich der Reduktionsgrad (RG) bestimmen, der einen Anhaltspunkt darüber gibt, in welchem Zustand sich der Abfall in den Reaktoren befindet. Ein Reduktionsgrad mit durchschnittlichen Werten von 3 bis 4 in Reaktor TR b sprach für eine Etablierung der anaeroben Prozesse, was auch das negative Redoxpotential mit Werten um -350 mV (**Abbildung 8-5**, Anhang) vermuten lässt. Eine Hemmung durch Sulfat oder Acetat konnte ausgeschlossen werden (**Abbildung 8-4**, Anhang), ebenso lag der pH-Wert in einem annähernd neutralen und somit für methanogene Prozesse günstigen Bereich von pH 7,5 (**Abbildung 8-5**, Anhang). Die geringe Methanbildung mit einem spezifischen kumulativen Volumen von $0,13 \text{ L kg}_c^{-1}$ am Versuchsende ist daher, wie bei den Säulenreaktoren, durch den Austrag der leicht verfügbaren gelösten Substanzen aufgrund der einfachen Berieselung erklärbar. Die Mobilisierung und der Abbau der organischen Substanz aus den Feststoffen waren in dem Untersuchungszeitraum nur gering. Diese Prozesse benötigen mehr Zeit, wodurch das Problem der Emissionen nicht behoben, sondern nur zeitlich verschoben wird.

4.2.3 Anaerobe Abbauprozesse in Großreaktoren

Zusätzlich zu den im Labor- bzw. Technikumsmaßstab betriebenen, anaeroben Deponiebioreaktoren fanden Untersuchungen in drei Großreaktoren (GR a, b, c) statt. Ein Reaktor wurde abgedeckt und unter Sickerwasserrekycling betrieben (GR a), die beiden anderen (b und c) durch natürliche Niederschläge beregnet. Bei den verwendeten Abfällen handelte es sich in GR a und b um Abfall der Deponie Deiderode der Charge I, in GR c um älteren Abfall der Charge II. Innerhalb der Reaktoren wurde auf drei Messebenen in verschiedenen Höhen die Temperatur gemessen und die Reaktions- und Transportprozesse anhand der Sickerwassermenge und -zusammensetzung untersucht. In

Abbildung 4-11 sind die Temperaturprofile der drei Großreaktoren im Vergleich mit der gemessenen Außentemperatur aufgeführt.

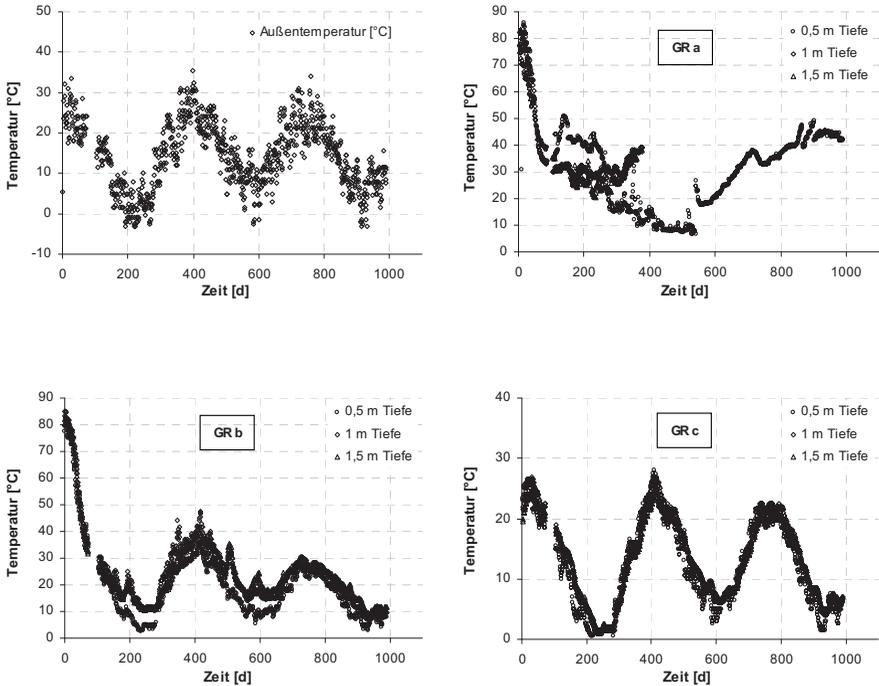


Abbildung 4-11: Zeitliche Temperaturprofile in unterschiedlichen Tiefen der drei Großreaktoren (GR a, b und c) im Vergleich mit der Außentemperatur

Auffallend sind die sehr hohen Temperaturen, die sich in den Reaktoren GR a und b direkt nach dem Befüllen mit dem relativ frischen Abfall entwickelten. Es wurden lokale Temperaturen von bis zu 88 °C gemessen, unabhängig von der Lage (Höhe im Reaktor und Abstand zur Reaktorwand) der Temperatursensoren. In der Literatur sind solch hohe Temperaturen in Deponien nicht bekannt, eine Störung der Temperaturfühler wird jedoch aufgrund der übereinstimmenden Daten mehrerer Sensoren ebenfalls ausgeschlossen. Wahrscheinlich ist, dass

durch die anfänglich aeroben Prozesse eine Wärmeakkumulation stattfand. Die Anfangstemperatur des Reaktors GR c zeigte in allen Messebenen gemäßigte Werte zwischen 20 °C und 30 °C und lag damit im Bereich der Außentemperatur. Die hohe Temperaturentwicklung in der Anfangsphase in den Reaktoren a und b lässt sich somit auf eine hohe mikrobielle Aktivität zurückführen, für die wahrscheinlich - wie schon erwähnt - der anfänglich hohe Sauerstoffeintrag durch das Verladen und Einfüllen des Abfalls verantwortlich war. Im Gegensatz zu GR c wurden in den anderen beiden Reaktoren ebenfalls größere lokale Temperaturunterschiede sichtbar. Auch kam es zum Auftreten von Temperaturspitzen, einer von der Umgebungstemperatur unabhängigen Temperaturerhöhung im Bereich eines Sensors. Dieser Sachverhalt weist auf eine hohe biologische Aktivität und auf hohe abbaubare Substanzmengen im Abfall hin (**Abbildung 4-12**). Obwohl die Bewässerung und Rezyklierung von Reaktor GR a zeitversetzt gestartet wurde und bis dahin bereits ein Abbau von organischen Substanzen stattgefunden hat, lag der organische Gehalt dennoch im Vergleich recht hoch.

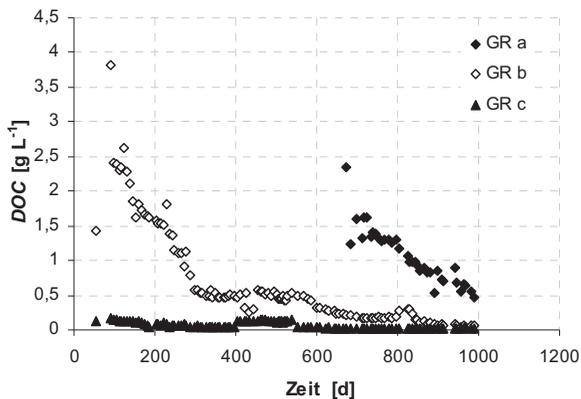


Abbildung 4-12: Zeitliche Entwicklung des DOC-Gehaltes im Sickerwasser der Großreaktoren GR a, b und c

Zur Untersuchung des Sickerwassertransportes in den Reaktoren wurde GR a am Grund mit einem Einsatz versehen, der den Reaktorboden in fünf flächengleiche Segmente einteilte, die jeweils einen eigenen Auslass für das aufgefangene Sickerwasser besaßen. Das Volumen des austretenden Sickerwassers der Auslässe wurde gemessen und mit der aufgegebenen, rezyklierten Wassermenge verglichen (**Abbildung 4-13**).

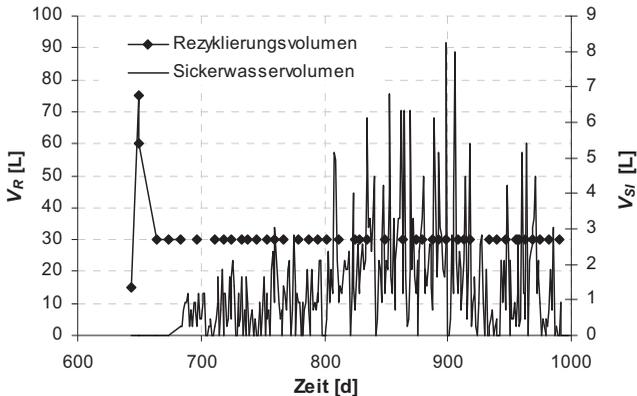


Abbildung 4-13: Vergleich der gemessenen Sickerwasservolumina im zeitlichen Verlauf mit dem aufgegebenen, rezyklierten Sickerwasservolumen; GR a

Nach einem Aufgabevolumen von 240 L, das über einen Sprinkler etappenweise und gleichmäßig auf die gesamte Abfalloberfläche aufgegeben wurde, konnte das erste Austreten von Sickerwasser beobachtet werden. Die von diesem Zeitpunkt an schwankenden Volumina des austretenden Sickerwassers sprechen dafür, dass nach jeder neuen Sickerwasseraufgabe neue Bereiche der Abfallschüttung durchfeuchtet wurden und daher immer ein Teil der Flüssigkeit im Abfallkörper verblieb. Auffällig war, dass das Sickerwasser im gesamten Versuchsverlauf aus nur einem Segment des Einsatzes stammte. Der Abfallkörper wurde nicht homogen durchfeuchtet, so dass in einigen Bereichen ein gleichmäßiger Abbau von organischen Substanzen und die Entwicklung abbauender Mikroorganismen ausblieben.

Für die Großreaktoren GR b und GR c, die natürlichen Niederschlägen ausgesetzt waren, wurden ebenfalls die austretenden Sickerwassermengen bestimmt. Die aus den Niederschlägen resultierenden aufgegebenen Volumina lagen aufgrund der längeren Betriebsdauer wesentlich höher als bei dem manuell berieselten Reaktor GR a (**Abbildung 4-14**).

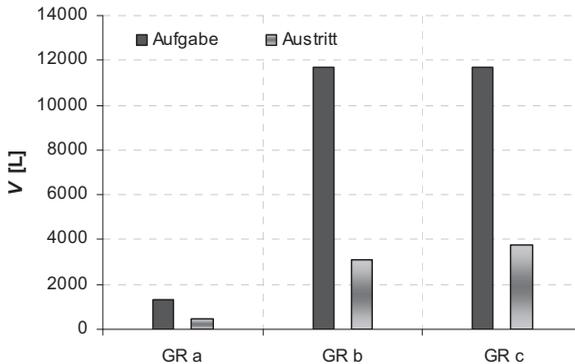


Abbildung 4-14: Vergleich der aufgegebenen und ausgetretenen Volumina an Sickerwasser bzw. Niederschlägen der Großreaktoren GR a, b und c

Das Verhältnis von aufgegebenen und ausgetretenen Volumina zeigt, dass in Reaktor GR a mit einem Wert von 2,8 die geringste Wasseraufnahmefähigkeit zu verzeichnen war. In Reaktor GR b wurde mit einem Verhältnis von 3,7 mehr als zwei Drittel der aufgegebenen Wassermenge gespeichert. Der Wert für Reaktor GR c mit dem älteren, bereits abreagierten Abfall liegt mit einem Wert von 3,1 dazwischen. Durch den Vergleich wird erneut das Problem der Heterogenität des Abfalls deutlich. Selbst der identische Abfall in den Reaktoren GR a und b besaß keine identischen Werte in Bezug auf die Fähigkeit der Wasseraufnahme.

4.3 Simulation der Gasbildung in Deponiebioreaktoren mit Hilfe künstlicher neuronaler Netze

Die experimentellen Daten der Untersuchungen an den nicht gradientfreien Deponiebioreaktoren LR und TR a (**Abschnitt 4.2**) wurden verwendet, um die spezifischen Gasbildungsraten von Methan und Kohlendioxid zu simulieren. Zu diesem Zweck dienten Kombinationen von jeweils vier aus sechs verschiedenen Messparametern als Eingangsvariablen für künstliche neuronale Netze. Bei den Messparametern handelte es sich um den DOC, die Acetatkonzentration, den pH-Wert sowie um physiko-chemische Parameter wie das Redoxpotential, die Temperatur und die elektrische Leitfähigkeit.

Aus der Kombination der Datensätze von DOC, Acetatkonzentration, Temperatur und pH-Wert als unabhängige Eingangsvariablen wurde ein Netz generiert und anschließend die spezifischen Gasbildungsraten von Methan und Kohlendioxid für den Laborreaktor LR und den Technikumsreaktor TR a simuliert. Das Ergebnis der Simulationen ist in **Abbildung 4-15** dargestellt. Der Verlauf der spezifischen Methanbildungsrate des kleineren Laborreaktors LR (**Abbildung 4-15 (a)**) konnte mit dem erhaltenen Netz bis auf einen stark abweichenden Wert (numerical error) zufriedenstellend wiedergegeben werden. Dies gilt auch für die spezifischen Gasbildungsraten von Kohlendioxid (**Abbildung 8-6**, Anhang). Bei dem größeren Reaktor TR a (**Abbildung 4-15 (b)**) lagen die simulierten Daten für Methan jedoch in den ersten 50 Tagen unter den gemessenen Werten. Ab dem 50. Versuchstag lag der simulierte Verlauf der spezifischen Methanbildung jedoch näher an den experimentellen Daten.

4.3 Simulation der Gasbildung in Deponiebioreaktoren mit Hilfe künstlicher neuronaler Netze

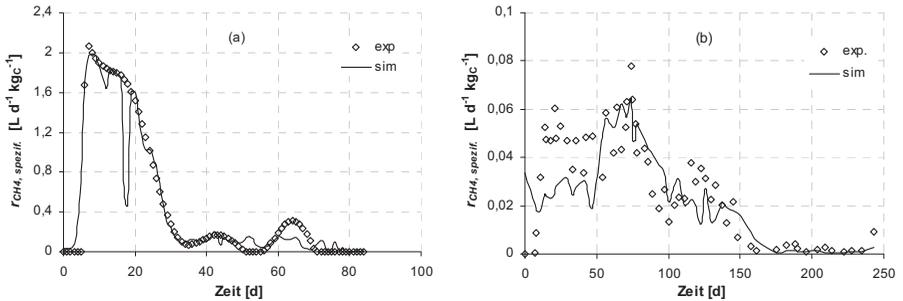


Abbildung 4-15: Experimentelle und simulierte spezifische Methanbildungsraten des Laborreaktors LR (a) und des Technikumreaktors TR a (b); Rezyklierung des Sickerwassers; KNN mit vier Eingangsvariablen: Temperatur, Acetatkonzentration, *DOC* und *pH*

Zum Vergleich sind in **Abbildung 4-16** die Ergebnisse der Simulation mit einem Netz aufgeführt, das aus der Kombination der Eingangsvariablen *DOC*, Redoxpotential, Temperatur und *pH*-Wert generiert wurde.

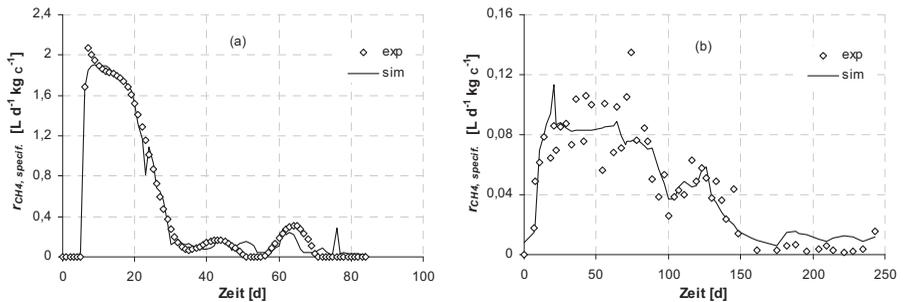


Abbildung 4-16: Experimentelle und simulierte spezifische Methanbildungsraten des Laborreaktors LR (a) und des Technikumreaktors TR a (b); Rezyklierung des Sickerwassers; KNN mit vier Eingangsvariablen: Temperatur, Redoxpotential, *DOC* und *pH*