

## SKLÁDKOVÁNÍ UZÁVĚRŮ ALKOHOLICKÝCH NÁPOJŮ A TVORBA SKLENÍKOVÝCH PLYNŮ

PETR BURYAN a TOMÁŠ HLINČÍK

Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší,  
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická  
5, 166 28 Praha 6  
buryanp@vscht.cz

Došlo 11.3.16, přijato 12.5.16.

Klíčová slova: komunální odpad, skládkování, skleníkové  
plyny, hliník

### Úvod

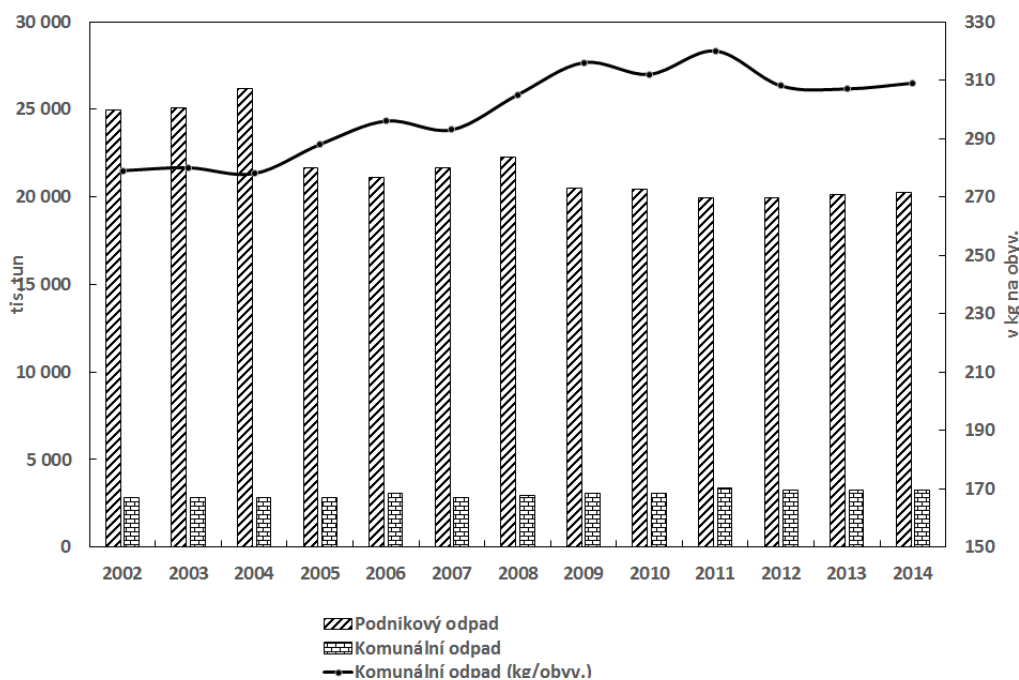
Dle směrnice Rady EU 1999/31/ES z 26. 4. 1999 o skládkách komunálních odpadů je jednotlivým státům EU ukládáno mimo jiné vypracovat národní strategii k omezení ukládání biologicky rozložitelného odpadu na skládky<sup>1</sup>. Jedním z důvodů tohoto opatření je skutečnost, že výsledkem probíhajících konverzních dějů ve skládkových tělesech je tvorba bioplynu obsahujícího až 75 % CH<sub>4</sub> a 25 obj.% CO<sub>2</sub>. Obě tyto komponenty představují

plyny s výraznými skleníkovými projevy<sup>2</sup>. Cílem požadovaná strategie je snížení hmotnosti biologicky rozložitelného odpadu deponovaného na skládkách v roce 2009 na 50 % množství deponovaného v roce 1995, resp. v roce 2016 na 35 % množství deponovaného v roce 1995. Na skládkování komunálních odpadů obsahujících hliník se tato směrnice přímo nezaměřuje.

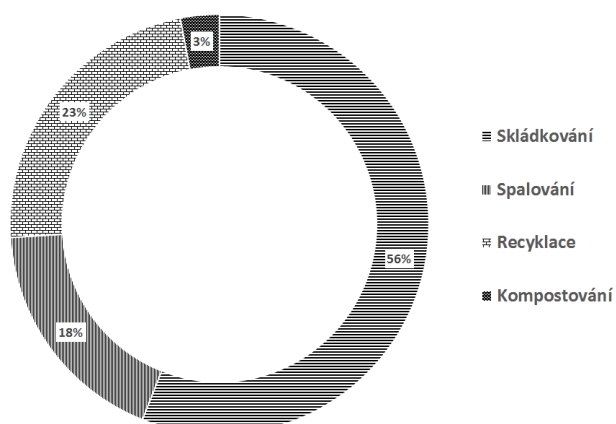
Vývoj produkce odpadu v ČR v letech 2002 až 2014 je uveden na obr. 1 (cit.<sup>3</sup>). Dle údajů Informačního systému o odpadech ČSU množství odpadu v ČR činilo v roce 2014 cca 23,7 mil. tun, množství komunálního odpadu z podniků činilo 0,88 mil. tun, z obcí 3,3 mil. tun. Porovnání jednotlivých způsobů nakládání s odpady v roce 2014 je uvedeno na obr. 2 (cit.<sup>3</sup>).

Za biologicky rozložitelný komunální odpad ve smyslu Směrnice ES je považován odpad, který je schopen rozkladu mikroorganismy za anaerobních nebo aerobních podmínek. Týká se to potravinářských odpadů, odpadů z potravinářských výrob, zbytků ze zpracování masa a ryb, odpadů z kuchyní a restaurací, z prodeje potravin, atd. Dle Směrnice ES o skládkování jsou za biologicky rozložitelné odpady ze 100 % považovány zahradní odpady, noviny, kartóny a lepenky.

Pro vyhodnocení možného množství unikajících skládkových či reaktorových bioplynů z biologicky rozložitelných odpadů se používá celá řada modelů odvozených z teoretických a praktických poznatků. Pro skládkové procesy s cílem vyhodnotit časový vývoj skládkových plynů lze např. aplikovat poznatky Reese<sup>4,5</sup>, Rettenbergera<sup>6</sup> a Stegmanna a spol.<sup>7</sup>. Podrobné porovnání jednotlivých metod je uvedeno i v práci Straky a spol.<sup>8</sup>.



Obr. 1. Vývoj produkce odpadů v letech 2002 až 2014 (cit.<sup>3</sup>)

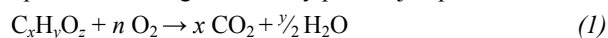
Obr. 2. Způsoby nakládání s odpady v roce 2014 (cit.<sup>3</sup>)

Výraznou dominantou komunálních odpadů jsou materiály obsahující hliník. Mezi tyto materiály patří i uzávěry lahví lihovin. Jejich vyřídění a recyklace je vzhledem k charakteru a hmotnosti těchto drobných předmětů v současnosti ekonomicky nevýhodné. Proto jsou tyto odpadní komponenty skládkovány. Jejich spalování v běžných topeništích problém neřeší, protože hliník, který je v nich obsažen, není zoxidován na oxid. Navíc při spalování těchto odpadů byly zaznamenány nežádoucí skutečnosti spojené i s výbuchy<sup>9</sup>. Vznik bioplynu z anorganických podílů komunálních, resp. i průmyslových odpadů práce<sup>3–8</sup> nezahrnují.

#### Teoretické vztahy

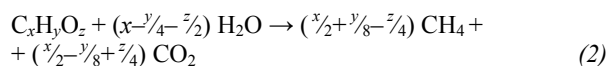
Pro odhad množství skleníkových plynů vznikajících při anaerobním rozkladu odpadních organických látek se např. používá obecná stechiometrická rovnice Symonse

a Buswella<sup>10</sup> vypracovaná pro organické látky o sumárním vzorci  $C_xH_yO_z$ , kde indexy  $x, y, z$  představují počty atomů jednotlivých prvků. Symons a Bushwell při vyhodnocení úplné oxidace organické látky probíhající podle vztahu:



kde  $n = 2x + y/2 - z$ .

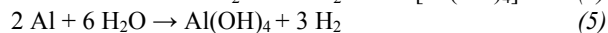
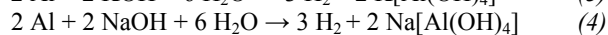
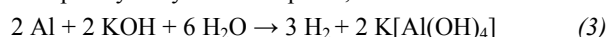
Na základě rovnice (1) dospěli k obecné stechiometrické rovnici vzniku methanu:



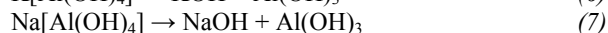
Tuto rovnici je však možné využít i k obecnému posouzení vzniku množství skleníkových plynů při skládkování odpadních biomateriálů<sup>11</sup>.

Transformaci anorganicky vázaných komponent ve skládkách na methan tyto vztahy taktéž nezahrnují. K jeho vzniku z anorganických komunálních odpadů obsahujících hliník lze dospět následující úvahou.

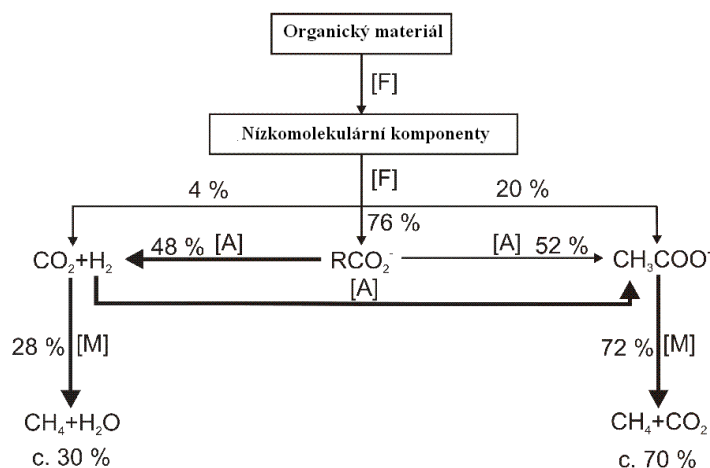
Při skládkování pevných produktů ze spalování různých typů paliv, resp. biomasy a řady dalších se uplatňují ve skládkových tělesech za přítomnosti vody reakce sloučenin kovů, které mají alkalický charakter. Ze solí alkalických kovů slabých kyselin a jejich oxidů zde vznikají hydroxidy, které dále reagují s hliníkem za vzniku vodíku a rozpustných hydroxokomplexů, a to dle reakcí:



přičemž hydroxokomplexy se dále rozkládají za vzniku hydroxidů, které mohou znova reagovat s hliníkem:



Vznikající vodík podle reakcí (3) – (5) poté může vstupovat do velmi rozsáhlého skládkového biosyntézního procesu schematicky uvedeného na obr. 3, jehož výsledkem je biomethan dle reakce:

Obr. 3. Zjednodušené schéma mikrobiální tvorby bioplynu<sup>8</sup>, F – fermentace, A – acetogenese, M – methanogenese



Rychlost uvedených reakcí se zvyšuje se stoupající teplotou. To se bude uplatňovat i ve skládkových tělesech, kde teplota v řadě případů dosahuje 50 °C (cit.<sup>8</sup>), přičemž za optimální teplotu hydrogenotrofních methanogenů se považuje 60 °C (cit.<sup>12</sup>).

Metabolismus methanogenních společenstev uplatňujících se v tomto procesu je závislý na řadě podmínek souvisejících s anaerobitou prostředí, teplotou, vlhkostí, zdroji a strukturou organických uhlíkatých látek, symbiózou s jinými, zejména acidogenními bakteriemi, pH prostředí, koncentrací toxických prvků, množstvím NH<sub>3</sub>, atd.<sup>13–16</sup>. Dle Straky<sup>8</sup> z rozpoznávaných druhů methanogenů zde jasně převažují kineticky rychlejší hydrogenotrofy, u kterých u substrátových požadavků jasně převažují vodík a oxid uhličitý.

Pomineme-li pro zjednodušení v následující úvaze methanotrofní a oxidační procesy v horních partiích skládky, potom skládkový plyn obsahující methan ze skládkového tělesa volně difunduje do ovzduší.

V zemské atmosféře se methan uplatňuje jako znečišťující plynná komponenta s výrazně horším skleníkovým efektem než oxid uhličitý. Pro celkový vliv skládkového plynu difundujícího ze skládky do volného ovzduší obsahujícího CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> vyjadřující jeho celkovou radiační sílu v přepočtu na relativní radiační sílu oxidu uhličitého je nutné množství methanu vzhledem k jeho efektivitě absorpce a životnosti v atmosféře potřebné vynásobit koeficientem 21 (cit.<sup>17</sup>).

## Experimentální část

### Charakteristika vzorků

Sledovanými odpady v tomto sdělení bylo dvanáct typických obalových kompozitních materiálů obsahujících hliník používaných běžně k uzávěru lahví s nápoji obsahujícími ethanol, které jsou po použití běžně deponovány na skládkách. Jejich geneze je zřejmá z tab. I.

### Modelování vývoje vodíku

Sledované obaly uzávěrů byly postupně po zvážení vloženy za laboratorní teploty do modelové aparatury znázorněné na obr. 4. K jejich modelové „destrukci“ zde byl použit roztok 0,1 mol l<sup>-1</sup> KOH. Vznikající vodík (analyzováno na plynovém chromatografu s tepelně vodivostní detektorem) byl jímán do různě velikých kalibrovaných nádob a to podle hmotnosti vloženého odpadu.

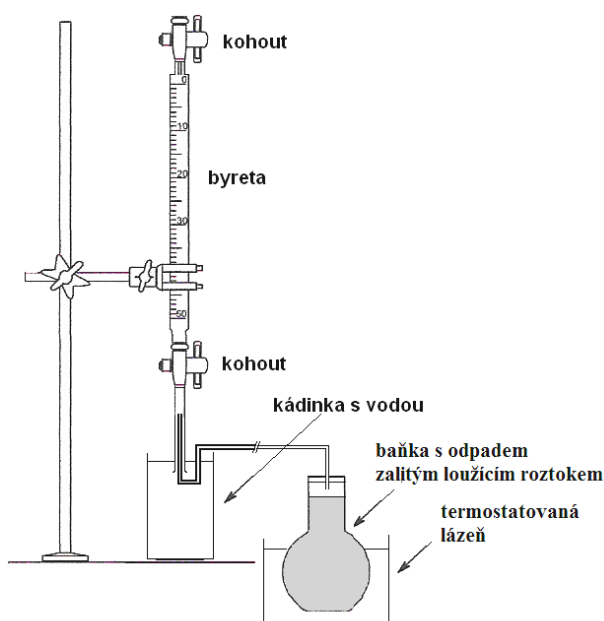
Pro ověření vlivu teploty na rychlost vývinu vodíku ze skládkovaných materiálů byly tyto materiály podrobeny stejnému procesu za teploty 60 °C, tj. teploty uplatňující se ve skládkových tělesech<sup>18</sup>. Ve všech sledovaných případech byl prokázán až desetinásobně rychlejší vývin vodíku.

Získané výsledky jsou sestaveny v následujících přehledných tabulkách, ve kterých je uveden vedle zaznamenaného objemu vodíku vypočtený objemu methanu, který z daného objemu vodíku bakteriálně ve skládce vznikne (tab. I). V navazující tab. II je uveden přepočet těchto dat na 1 kg téhož odpadu. Pro porovnání vlivu antropogenních emisí methanu v přepočtu na identickou relativní absorpční sílu oxidu uhličitého v ovzduší vznika-

Tabulka I  
Objem vznikajícího vodíku a methanu z odpadů obsahujících hliník

Obal	Hmotnost [g]	Vodík [l] <sup>a</sup>	Methan [l] <sup>a</sup>
Uzávěr hrdla vína „Touraine Val de Loire“ – 1 l	1,19	0,94	0,24
Uzávěr hrdla vermutu „Cinzano Francesco“ – 1 l	2,91	1,63	0,41
Uzávěr hrdla vína „Znovín Znojmo“ – 0,75 l	0,98	1,08	0,27
Uzávěr hrdla šumivého vína „Bohemia Sekt“ – 1 l	2,20	1,32	0,33
Uzávěr hrdla slivovice „Slivka jubilejna“ – 0,7 l	3,55	4,57	0,86
Uzávěr hrdla lahve skotské whisky „Highland Park“ – 0,7 l	1,84	1,24	0,39
Uzávěr hrdla lahve skotské whisky „Red Label“ – 1 l	2,30	2,94	0,74
Uzávěr hrdla lahve tuzemský rum „Božkov“ – 0,5 l	3,22	3,93	0,98
Uzávěr hrdla vermutu „Martini Bianco“ – 1 l	1,76	2,06	0,52
Uzávěr hrdla vína „Hardys“ – 1 l	4,00	5,02	1,25
Uzávěr hrdla bylinného likéru „Becherovka“ – 1 l	2,83	3,72	0,93
Obal hrdla piva „Pilsner Urquell“ – 0,5 l	0,33	0,47	0,12
PRŮMĚR	2,26	2,41	0,59

<sup>a</sup> Laboratorní podmínky



Obr. 4. Laboratorní modelová aparatura

jícího ze spalování hnědého uhlí, je v tab. III uveden i modelový přepočít na hmotnost běžně spalovaného hnědého uhlí v lokálním topeništi (22 hm.% vody; 25 hm.% popele; 50 hm.% uhlíku v hořlavíně).

Tabulka II

Data v přepočtu na 1 kg odpadu

Obal	Počet ks	Objem methanu [l] <sup>a</sup>	Objem CO <sub>2</sub> [l] <sup>a</sup>	Hnědé uhlí [kg]
Uzávěr hrdla vína „Touraine Val de Loire“ – 1 l	840,3	201,7	4 235,3	6,14
Uzávěr hrdla vermutu „Cinzano Francesco“ – 1 l	343,6	140,9	2 958,8	4,29
Uzávěr hrdla vína „Znovín Znojmo“ – 0,75 l	1 016,2	274,4	5 761,6	8,35
Uzávěr hrdla šumivého vína „Bohemia Sekt“ – 1 l	454,5	150,0	3 150,0	4,57
Uzávěr hrdla slivovice „Slivka jubilejní“ – 0,7 l	281,7	242,3	5 087,3	7,37
Uzávěr hrdla lahve skotské whisky „Higland Park“ – 0,7 l	543,5	212,0	4 451,1	6,45
Uzávěr hrdla lahve skotské whisky „Red Label“ – 1 l	433,3	318,5	6 688,4	9,70
Uzávěr hrdla lahve tuzemský rum „Božkov“ – 0,5 l	310,4	305,2	6 408,8	9,29
Uzávěr hrdla vermutu „Martini Bianco“ – 1 l	568,0	295,4	6 202,6	8,99
Uzávěr hrdla vína „Hardys“ – 1 l	250,3	313,8	6 590,6	9,55
Uzávěr hrdla bylinného likéru „Becherovka“ – 1 l	353,4	328,9	6 907,3	10,00
Obal hrdla piva „Pilsner Urquell“ – 0,5 l	2 737,8	330,1	6 931,2	10,04
PRŮMĚR	677,8	259,4	5 447,8	7,9

<sup>a</sup> Laboratorní podmínky

## Diskuse výsledků

To, že vývin vodíku při reakcích z odpadních uzávěrů lahví alkoholických nápojů obsahujících hliník ukládaných na různých typech skládek s alkalicky reagující vodou není pouze teorie, ale skutečně k němu dochází, se experimentálně potvrdilo. Hmotnost obalů se pohybovala od 0,3 do 4 g, resp. průměrná jejich hmotnost byla 2,3 g. Množství vznikajícího vodíku se pohybovala oblastí od 0,4 do cca 5 litrů, průměrný objem vznikajícího vodíku byl 2,4 litrů. Průměrně z jednoho gramu sledovaného typu odpadu vznikalo 1,07 litrů vodíku. Z tohoto objemu lze usuzovat, že methanogenně bakteriálně může ve skládce vzniknout až 0,26 litrů methanu.

Největší objem vodíku byl zaznamenán pro obal uzávěru lahve vína „Hardys“. Nejmenší objem vznikajícího vodíku ve skládkových tělesech byl zaznamenán u obalu uzávěru piva „Pilsner Urquell“. V tomto případě je sledovaný obal ale spíše dekorativního charakteru, nikoli uzávěr. Ten je na bázi železa.

Přepočteme-li data tab. II na 1 kg daného odpadního materiálu, potom se objem vznikajícího methanu pohyboval od 141 do 330 litrů. Průměrná hodnota činila 259,4 litrů. Počet kusů sledovaných odpadních uzávěrů odpovídajících 1 kg odpadu se pohyboval od 250 do 2738 kusů. Průměrně činil 678 kusů.

Budeme-li předpokládat, že každý obyvatel EU, kterých bylo v roce 2013 dle Eurostatu 506,7 milionů (cit.<sup>19</sup>), vyhodí průměrně 2 uzávěry týdně, bude množství těchto typů komunálních odpadů ročně představovat 5958 tun. Z tohoto množství ve skládkách vznikne 1545 m<sup>3</sup> methanu

(při tlaku 101 325 Pa; 20 °C). Relativní radiační síla methanu bude odpovídat 6182 m<sup>3</sup> oxidu uhličitého. Toto množství bude potom odpovídat 47 t spáleného hnědého uhlí.

## Závěr

Ze získaných poznatků lze oprávněně usuzovat, že při skládkování komunálních i průmyslových odpadů obsahujících hliník jedním z uplatňujících se abiogenních-biogenních procesů je vznik methanu tvořícího základ skládkového bioplynu. Hliník se při těchto procesech uplatňuje jako zdroj vodíku, který se dále účinkem bakterií a bakteriální činností vzniklého oxidu uhličitého z organických odpadů transformuje na methan. Ten v případech, kdy není skládka odsávána, difunduje do volného ovzduší. Zohledněním radiační síly methanu v přepočtu na relativní radiační sílu oxidu uhličitého získáme velice negativní data o vlivu skládkování odpadů obsahujících hliník na skleníkový efekt. Dosavadní poznatky o vzniku methanu ve skládkových tělesech lze tedy rozšířit o abiogenních původ – o anorganické materiály obsahující hliník.

## LITERATURA

- Směrnice rady 1999/31/ES o skládkách odpadů. *Rada Evropské unie*.
- Horbaj P.: Chem. Listy 91, 833 (1997).
- Hrbek J.: *Produkce, využití a odstranění odpadů*. Český statistický úřad, Praha 2015.
- Rees J. F.: J. Chem. Technol. Biotechnol. 30, 161 (1980).
- Rees J. F.: J. Chem. Technol. Biotechnol. 30, 458 (1980).
- Rettenberger G.: Müll und Abfall 11, 126 (1979).
- Stegmann R., Franzius V., Ham R. K.: Müll und Abfall 1, 13 (1982).
- Straka F., Dohányos M., Zábranská J., Jeníček P., Dědek J., Malijevský A., Novák J., Oldřich J., Kunčarová M.: *Bioplyn*. Gas s.r.o., Praha 2006.
- Buryan P., Horák J., Jankovská Z., Hopan F., Krpec K., Kubesa P.: Chem. Listy 107, 655 (2013).
- Symons G. E., Buswell A. M.: J. Am. Chem. Soc. 55, 2028 (1933).
- Buryan P.: Acta Montanistica Slovaca 17, 322 (2012).
- Uemura S., Harada H.: Appl. Microbiol. Biotechnol. 39, 654 (1993).
- Sokolov V. A.: *Geochemia prirodnych gazov*. Negda, Moskva 1981.
- Zehnder A. J. B., Ignvorsen K., Mari T.: *Anaerobic digestion*. Elsevier, Amsterdam 1982.
- Klass D. L.: Science 223, 1021 1984.
- Winfrey M. R.: *Microbial production of methane*. Petroleum microbiology, New York 1984.
- Edenhofer O., Pichs-Madruga R., Sokona Y., Minx J. C., Farahani E., Kadner S., Seyboth K., Adler A., Baum I., Brunner S., Eickemeier P, Kriemann B., Savolainen J., Schlömer S., Stechow Ch., Zwickel T.: *Climate Change 2014 - Mitigation of climate Change*. Cambridge University Press, New York 2014.
- Bouazza A., Nahlawi H., Aylward M.: J. Geotech. Geoenviron. Eng. 137, 1286 (2011).
- Eurostat - Population. Population on 1 January by age and sex. <http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do>, staženo 6. března 2016.

**P. Buryan and T. Hlinčík** (*Department of Gas, Coke and Air Protection, University of Chemistry and Technology, Prague*): **Landfilling of Bottle Closures of Alcoholic Beverages and Formation of Greenhouse Gases**

The paper is focused on generation of biomethane from disposed aluminum containing waste. We show that significant amount of biomethane is generated in landfill bodies due to the presence of aluminum. To demonstrate this, we analyzed typical chemical reactions of aluminum-containing bottle caps contained in dumps using the knowledge on metabolism of methanogenic bacteria strains. In the reactions, aluminum serves as a source of hydrogen that is further used in the metabolism of bacteria which convert carbon dioxide generated from organic waste to methane. In cases where the dump gases are not removed and collected, methane is released freely to environment. The assessment of the influence of this gas on the greenhouse effect shows a strong negative impact of aluminum waste disposals on the environment.