



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Asta Rimšaitė

ALIUMINIO ATGAVIMO IŠ KOMBINUOTOS PAKUOTĖS
ATLIEKŲ GALIMYBIŲ VERTINIMAS

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas
Prof. Gintaras Denafas

KAUNAS, 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

ALIUMINIO ATGAVIMO IŠ KOMBINUOTOS PAKUOTĖS
ATLIEKŲ GALIMYBIŲ VERTINIMAS

Baigiamasis magistro projektas
Aplinkosaugos inžinerija (kodas 621H17001)

Vadovas

Prof. dr. Gintaras Denafas

Recenzentas

Doc. dr. Violeta Kaunelienė

Projektą atliko

Asta Rimšaitė

KAUNAS, 2017



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

(Fakultetas)

Asta Rimšaitė

(Studento vardas, pavardė)

Aplinkosaugos inžinerija, 621H17001

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Aluminio atgavimo iš kombinuotos pakuotės atliekų galimybių vertinimas“

AKADEMINIO SĄŽININGUMO DEKLARACIJA

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Astos Rimšaitės**, baigiamasis projektas tema „Aluminio atgavimo iš kombinuotos pakuotės atliekų galimybių vertinimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Rimšaitė, Asta. Aliuminio atgavimo iš kombinuotos pakuotės atliekų galimybių vertinimas. *Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. Gintaras Denafas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.*

Mokslo kryptis ir sritis: bendroji inžinerija, technologijos mokslai.

Reikšminiai žodžiai: *aliuminis, pakuotės, kombinuotos pakuotės, pakuočių atliekos, perdirbimas, metalų atgavimas.*

Kaunas, 2017. 55 p.

SANTRAUKA

Pakuotė – neatsiejama daugelio gaminių ar produktų dalis. Augantys vartotojų poreikiai bei siekis išsaugoti įvairių produktų kokybę paskatino daugiafunkcinių maisto produktų pakuočių vystymą. Pakuotės funkcionalumą daugeliu atveju padidina įvairių medžiagų kombinavimas sukuriant kombinuotos sudėties pakuotes. Tarp labiausiai paplitusių medžiagų, naudojamų kombinuotos sudėties pakuotėse – aliuminis, įvairūs plastikai, popierius ir kartonas. Nors kombinuotos pakuotės leidžia užtikrinti produktų apsaugą nuo įvairių išorės veiksnių, šios rūšies pakuočių atliekų perdirbimas tampa komplikotu ir sunkiai įveikiamu uždaviniu, todėl dažnu atveju kombinuotos pakuotės šalinamos sąvartynuose arba yra deginamos. Taikant šlapiojo skyrimo metodą galimas greitas ir efektyvus aliuminio atgavimas iš kombinuotos pakuotės atliekų. Laikantis tokių pačių skyrimo sąlygų – temperatūra 60 °C, 300 rpm. maišymo greitis ir 1 g / 200 ml bandinio – reagento santykio, skyrimas naudojant benzeno, etilo alkoholio ir vandens mišinio reagentą įvyksta per ~ 8 min., o naudojant rūgštinius reagentus – per 30 min. Atlikus tyrimą naudotų skiriamųjų reagentų poveikio palyginamąjį vertinimą, nustatyta jog aplinkosauginiu požiūriu mažiausiai patrauklus yra benzeno, etilo alkoholio ir vandens mišinio reagento naudojimas, tačiau šis reagentas yra patraukliausias laiko sąnaudų bei atgaunamų produktų kiekio atžvilgiu.

Rimšaitė, Asta. *Feasibility Study of Aluminium Recovery from Combined Packaging Waste: Master's thesis in Environmental engineering / supervisor prof. Gintaras Denafas. The Faculty of Chemical technology, Kaunas University of Technology.*

Research area and field: engineering, technological sciences.

Key words: *aluminium, package, composite packaging, packaging waste, recycling, metals recovery.*

Kaunas, 2017. 55 p.

SUMMARY

Packaging is an integral part for many products. Growing consumer demand and the desire to preserve the quality of various products led to development of multifunctional food packaging. In many cases packaging functionality increases with the increase of variety materials used for the composition. Aluminium, various plastics, paper and cardboard are among the most common materials used in the composite packaging. Although composite packaging allows to ensure the appropriate protection for products from a variety of external factors, it is hard to ensure the recycling of this type packaging waste, and for this reason it is often the case of combined packaging to be disposed in landfills or incinerated. Recovery of aluminium in composite packaging waste can be fast and efficient by applying wet process separation. Subject to the same conditions - temperature 60 °C, 300 rpm. mixing velocity and 1 g / 200 ml of the sample - reagent ratio separation using benzene, ethanol and water mixed reagent occurs within approximately 8 minutes, and the acid reagent - in 30 min. As environmental impact comparative analysis showed the least preferred method is the one when benzene, ethanol and water mixed reagent is used as a separation reagent, although the quantity of recovered products is higher and the separation time is shorter.

TURINYS

IVADAS.....	7
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	9
1.1.ATLIEKŲ SUSIDARYMAS IR JŲ TVARKYMAS – BENDROS TENDENCIJOS.....	9
1.2.SUSIDARANTYS PAKUOČIŲ ATLIEKŲ SRAUTAI IR JŲ TVARKYMO APŽVALGA LIETUVOJE IR EUROPOS SĄJUNGOJE	15
1.3.ALIUMINIS, KAIP SUDĖTINĖ PAKUOTĖS DALIS IR JO ATGAVIMO IŠ KOMBINUOTOS PAKUOTĖS ATLIEKŲ GALIMYBIŲ APŽVALGA	18
1.4.LITERATŪROS APŽVALGOS APIBENDRINIMAS	23
2. TYRIMŲ METODIKA	25
2.1. METODOLOGIJOS PAGRINDIMAS	25
2.2. ALIUMINIO KIEKIO SKIRTINGOS RŪŠIES KOMBINUOTOS SUDĖTIES PAKUOTĖSE NUSTATYMO METODIKA	26
2.3. ALIUMINIO ATGAVIMO IŠ KOMBINUOTOS SUDĖTIES PAKUOTĖS METODIKA.....	27
2.4. POVEIKIO PALYGINAMOJO VERTINIMO METODIKA	29
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	32
3.1.ALIUMINIO KIEKIO TIRPALUOSE NUSTATYMO SPEKTROMETRINĖS ANALIZĖS METODU REZULTATAI	32
3.2.ALIUMINIO ATGAVIMO IŠ KOMBINUOTOS PAKUOTĖS ŠLAPIUOJU SKYRIMO METODU REZULTATAI	34
3.2.1.Tetrapak pakuotės skyrimo rezultatai	34
3.2.2.Lizdinės vaistų pakuotės skyrimo rezultatai	36
3.2.3.Aliuminiu dengtos plėvelės skyrimo rezultatai	37
3.3.POVEIKIO PALYGINAMOJO VERTINIMO REZULTATAI.....	39
3.4.REZULTATŲ APTARIMAS.....	42
IŠVADOS IR REKOMENDACIJOS	45
LITERATŪRA.....	46
PRIEDAI	50

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1.1. pav. Atliekų tvarkymo principų hierarchija.....	10
1.2. pav. Bendras susidariusių atliekų kiekis ES valstybėse 2014 m.	10
1.3. pav. Bendras atliekų srautas kiekis kg / vienam gyventojui per metus (2014 m.)	11
1.4. pav. Vidaus medžiagų sunaudojimo ir atliekų susidarymo ES27 2010 m. statistiniai duomenys	12
1.5. pav. Komunalinių atliekų tvarkymo raida ES28 1995 – 2014 m. laikotarpiu	13
1.6. pav. Komunalinių atliekų tvarkymo skirtumai ES28 ir valstybėse narėse 2014 m.	14
1.7. pav. Komunalinių ir pakuočių atliekų perdirbimo kiekio % ES palyginimas	16
1.8. pav. Perdirbamų pakuočių atliekų kiekis (tonomis) Lietuvoje 2010–2011 metais	17
1.9. pav. Pakuočių, pagamintų iš kombinuotųjų medžiagų, struktūra.....	19
1.10. pav. Lizdinės vaistų pakuotės skyrimo HCl reagentu proceso schema	21
1.11. pav. Skyrimo procesą įtakojančių veiksnių palyginimas.....	22
1.12. pav. Keturių procesą įtakojančių veiksnių poveikis dviem skyrimo procesą apibūdinantiems rodikliams kuomet skiriamasis reagentas skruzdžių rūgštis.....	22
2.1. pav. Proceso schema.....	29
3.1. pav. Al kiekis skirtingos rūšies kombinuotose pakuotėse	32
3.2. pav. Aliuminio nuostoliai (%) priklausomai nuo skiriamojo reagento ir pakuotės rūšies	33
3.3. pav. Tetrapak pakuočių skyrimo rezultatai priklausomai nuo skiriamojo reagento	34
3.4. pav. Tetrapak pakuotės skyrimo skruzdžių rūgštimi rezultatai	35
3.5. pav. Lizdinės vaistų pakuotės skyrimo su mišraus organinio tirpiklio reagentu rezultatai ...	36
3.6. pav. Lizdinės vaistų pakuotės skyrimo mišriu organiniu tirpikliu rezultatai	37
3.7. pav. Aliuminiu dengtos plėvelės pakuotės pokyčiai po skyrimo	38
3.8. pav. Poveikio vertinimo struktūros bendra apžvalga.....	40
3.9. pav. Normalizuoti rezultatai pagal poveikio kategorijas	41
3.10. pav. Normalizuoti rezultatai pagal poveikio grupes	42

LENTELIŲ SĄRAŠAS

2.1. lentelė. Eksperimentiniams tyrimams naudota įranga	28
2.2. lentelė. Inventoriniai duomenys gyvavimo ciklo vertinimui	30

IVADAS

Auganti žmonių populiacija sąlygoja augančius vartojimo mastus, kurie pastaruoju metu auga neįtikėtinais tempais. Pasauliniu mastu pripažįstama, jog šiuolaikinės visuomenės samprata grindžiama dideliais vartojimo mastais. Šis požiūris lemia dvi esmines aplinkosaugines problemas – išteklių eikvojimą bei atliekų susidarymą. Išteklių išeikvojimo problematika labai stipriai priklauso nuo požiūrio į atliekas ir jų tvarkymo. Nors dabartinis atliekų tvarkymas gerokai patobulėjo nuo prieš dar keliasdešimt metų dominavusios sąvartynų sistemos, pasauliniu mastu atliekos išlieka opia aplinkosaugine problema.

Europos Sąjunga nuosekliai griežtina aplinkosauginius atliekų tvarkymo reikalavimus, tokiu būdu siekiant paskatinti atsakingą išteklių vartojimą, atliekų susidarymo prevenciją bei užkirsti kelią atliekų žalingam poveikiui. Vis dažniau, visuomenės, moksliniame ar politiniame kontekste diskutuojama apie žiedinės ekonomikos koncepcijos integraciją į atliekų tvarkymo sektorių. Žiedinės ekonomikos požiūriu atliekos turėtų tarnauti kaip antrinės žaliavos, tokiu būdu virsdamos naudingais ekonominiais ištekliais.

Igyvendinant Europos Sąjungos keliamus atliekų tvarkymo bei priėmus žiedinės ekonomikos strategijoje nurodomus tikslus itin svarbus tampa atliekų perdirbimo klausimas. Pagal iškeltus tikslus iki 2030 m. komunalinių atliekų perdirbimas ES turėtų siekti ne mažiau 65 % viso susidarančio atliekų srauto, o pakuočių atliekų – 70 % nuo susidarančio atliekų srauto. Šiam tikslui pasiekti nebeužtenka įprastų medžiagų perdirbimo būdų. Keliami ambicingi tikslai skatina kurti ir diegti naujus perdirbimo metodus bei technologijas, įgalinančius efektyviai atgauti plačiai naudojamas medžiagas, esančias palyginti nedidelėmis koncentracijomis bendrame susidarančių atliekų sraute.

Aliuminis – plačiai naudojama įvairių gaminių gamybinė žaliava, tarp jų ir įvairių pakuočių gamyboje. Dėl išskirtinių savybių aliuminis ne tik puikiai tinka įvairių maisto, gėrimų ar vaistų pakuočių gamybai, bet ir yra dėkinga medžiaga perdirbimo požiūriu, kadangi perdirbimo metu išlaiko savo savybes. Nors aliuminis nėra laikomas kritiniu Žemės metalu, vis tik prognozuojama, jog būtent šio metalo vartojimas stipriai išaugs išsėmus kritinių metalų resursus. Negana to, aliuminio pirminių medžiagų gavyba bei apdorojimas sukelia neigiamą poveikį aplinkai, todėl efektyvus aliuminio atgavimas iš pakuočių atliekų turėtų būti laikomas prioritetu.

Apytikriai ketvirtadalis pagaminamo aliuminio yra naudojamas pakuočių gamybai, iš kurių apie 60 % tenka įvairių skardinių gamybai. Likę 40 % panaudojami įvairioms kitoms pakuočių rūšims gaminti, iš kurių daugiausia pastangų perdirbti reikalauja įvairios mišrios sudėties aliumininės pakuotės. Pakuočių, kurių sudėtyje aliuminis sudaro palyginti mažą dalį (5-25 %)

perdirbimo procesas yra komplikotas, todėl svarbu ieškoti proceso efektyvumą didinančių sprendimų.

Darbo tikslas: įvertinti aliuminio atgavimo iš kombinuotos pakuotės atliekų galimybes.

Darbo tikslui pasiekti iškeliami tokie uždaviniai:

- išsamiai apžvelgti mokslinę literatūrą dėl susidarančių pakuotės atliekų srautų bei jų tvarkymo;
- išanalizuoti literatūroje pateikiamus galimus aliuminio atgavimo iš pakuotės atliekų metodus;
- atlikti praktinį – eksperimentinį aliuminio atgavimo iš kombinuotos pakuotės atliekų tyrimą laboratorijos sąlygomis;
- įvertinti atliktų tyrimų rezultatus ir juos palyginti su mokslinėje literatūroje aprašomais rezultatais;
- nustatyti aliuminio atgavimo iš kombinuotos pakuotės atliekų galimybių efektyvumą aplinkosauginiu požiūriu.

Tyrimo objektas: kombinuotos sudėties pakuočių atliekos.

Darbas suskirstytas į tris pagrindinius skyrius – pirmame skyriuje pateikiama išsami mokslinės literatūros bei statinių duomenų bazių analizė atitinkantys darbo temą. Antrame skyriuje pateikiama glaustai aprašyta atliktų eksperimentinių bei analitinių tyrimų metodika paremta moksline literatūra. Trečiame skyriuje pateikiami atliktų tyrimų rezultatai ei jų palyginamasis vertinimas tarpusavyje bei su mokslinėje literatūroje aprašytais panašių tyrimų rezultatais.

1.LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Atliekų susidarymas ir jų tvarkymas – bendros tendencijos

Kasmet, vis augant žmonijos populiacijai, auga vartotojiškumas, gamtinių išteklių vartojimas bei susidarančių atliekų kiekis. Nepaisant technologinės pažangos, griežtėjančių aplinkos apsaugos reikalavimų bei tobulėjančio atliekų tvarkymo ir valdymo – pasaulyje susidarančių atliekų kiekis nemažėja. Taip yra, nes atliekos susidaro visuose produktų ar paslaugų gyvavimo ciklo etapuose – nuo medžiagų gavybos iki produktų bei paslaugų vartojimo ir tvarkymo. Šiandieninėje visuomenėje, laikantis darnaus vystymosi, žiedinės ekonomikos principų, požiūris į atliekas ir jų tvarkymą sparčiai keičiasi – atliekos vis dažniau suvokiamos kaip naudingi medžiagų ir energijos ištekliai bei šaltiniai. Tačiau pasauliniu mastu atliekų tvarkymas išlieka viena sudėtingiausių ir kompleksiausių aplinkosaugos sričių.

Priklausomai nuo pasirinkto atliekų tvarkymo būdo, atliekos gali neigiamai paveikti žmonių sveikatą bei turėti žalingą poveikį aplinkai, arba gali būti panaudotos kaip energijos ar medžiagų šaltiniai. Netinkamai tvarkomos atliekos kelia pavojų aplinkai ir žmonių sveikatai, be to, didelė atliekų dalis patenkanti į sąvartynus užima žemės naudingus plotus, kurie galėtų būti panaudoti įvairiems žmonių poreikiams tenkinti. Į atliekų tvarkymą integruojant darnaus vystymosi ar žiedinės ekonomikos principus ir politiką, galima ne tik sumažinti jų kiekį, bet ir apsaugoti visuomenės sveikatą, aplinką nuo taršos, iš dalies sumažinti tam tikrų gamtinių išteklių vartojimą, bei prisidėti prie klimato kaitos problemų sprendimo, aplinkosaugos strategijų įgyvendinimo [1, 2].

Ilgą laiką į atliekas žiūrėta, kaip į vertės neteikiančius objektus, todėl atliekos paprasčiausiai šalintos sąvartynuose. Vis tik, per pastaruosius dešimtmečius požiūris į atliekas ir jų tvarkymą pasikeitė iš esmės [1, 3]. Šiandien Europos Sąjungos, o kartu ir valstybių narių, požiūris į atliekų tvarkymą paremtas atliekų tvarkymo principine hierarchija, kuri nustato prioritetų išdėstymą kuriant ir vykdant atliekų teisę, politiką ir atliekų valdymą. Prioritetai išdėstomi tokia tvarka: atsakingas vartojimas ir prevencija, pakartotinas panaudojimas, perdirbimas, medžiagų ir išteklių atgavimas, ir mažiausiai pageidautini – šalinimas, kuris įtraukia sąvartynus ir deginimą be energijos atgavimo (1.1. pav.) [4, 5, 6].

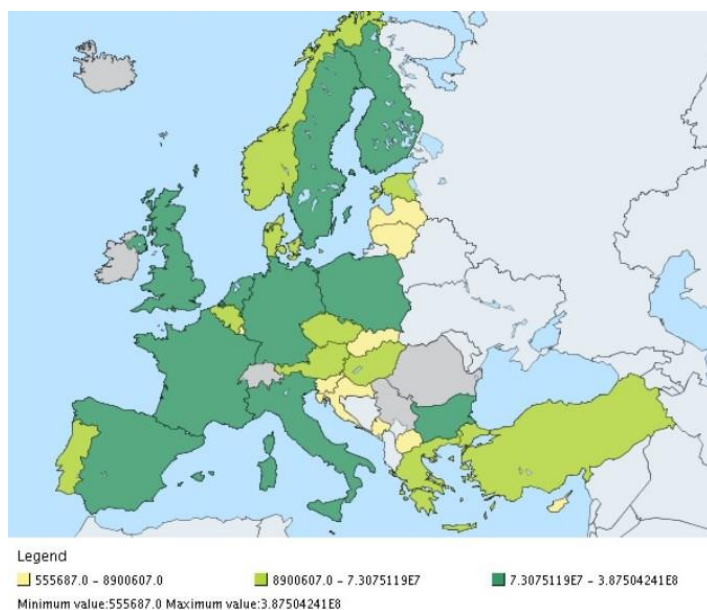
Vadovaujantis šia atliekų tvarkymo hierarchija, atliekų šalinimas sąvartynuose laikomas mažiausiai pageidaujamu sprendimu, kadangi pastarieji užima žemės plotus ir gali teršti orą, vandenį bei dirvą. Atliekų deginimas taip pat nėra laikomas pageidaujamu sprendimu, nes deginimo metu susidaro pavojingi oro teršalai bei pavojingos atliekos, kurios neišvengiamai yra laidojamos sąvartynuose (pvz. šlakas, pavojingi pelenai) [7]. Vis tik, atliekų deginimas su energijos atgavimu šilumai ir (ar) elektros energijai gaminti, laikomas kur kas tinkamesniu

sprendimo būdu nei šalinimas sąvartyne. Be to, kai kurie autoriai teigia, jog įvertinus išimtinų atvejų aplinkybes, atliekų deginimas (su energijos atgavimu) gali būti laikomas ekonomiškai prasmingesniu sprendimo būdu, nei kai kurių atliekų perdirbimas [8].



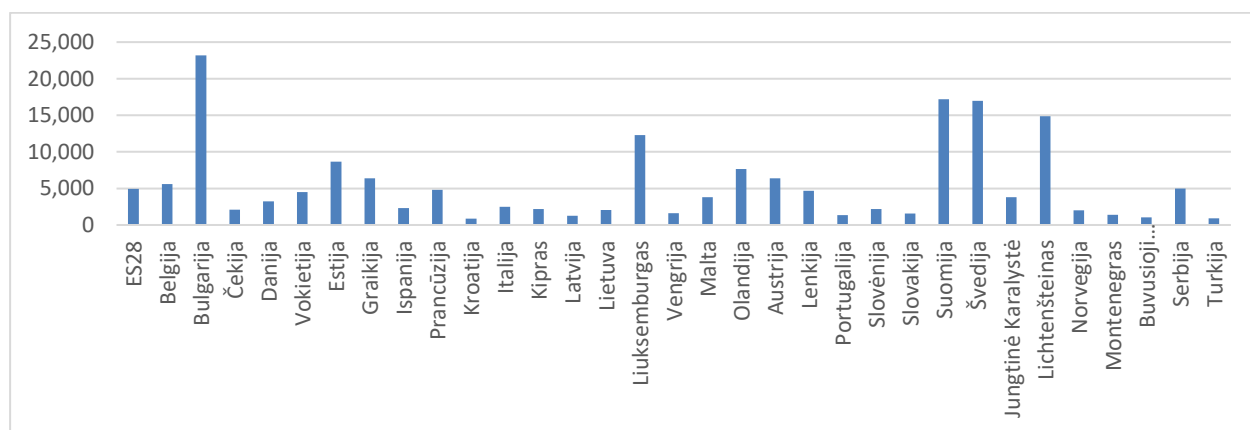
1.1. pav. Atliekų tvarkymo principų hierarchija [9]

Remiantis naujausiais statistikos duomenimis, 2014 m. vien Europos Sąjungos šalyse (ES28) susidarė 2598 mln. tonų atliekų. Lyginant šį kiekį su ankstesnių metų duomenimis, tampa akivaizdu, jog atliekų kiekis kasmet didėja. Lietuvoje taip pat stebimas atliekų kiekio augimas – 2012 m. Lietuvoje susidarė 5,6 mln. tonų atliekų, o 2014 m. susidariusių atliekų kiekis buvo jau 6,2 mln. tonų (žr. 1 priedas) [10]. Panaši situacija vyrauja daugelyje ES valstybių, tačiau tarp valstybių matomas akivaizdus susidarančių atliekų kiekio skirtumas (1.2. pav.). Iš paveiksle pateikto ES valstybių žemėlapis matyti, jog didžiausi atliekų kiekiai kasmet susidaro lyderiaujančiose valstybėse narėse – Vokietijoje, Prancūzijoje, Ispanijoje, Italijoje, Lenkijoje, Švedijoje bei Suomijoje.



1.2. pav. Bendras susidariusių atliekų kiekis ES valstybėse 2014 m. [10]

Analizuojant atliekų susidarymo statistiką Europos Sąjungoje ir atsižvelgiant į valstybių gyventojų tankumą pastebima, jog didžiausias atliekų kiekis tenkantis vienam gyventojui 2014 m. susidarė Bulgarijoje (1.3. pav.) kur vienam gyventojui per metus tenka net 23 tūkst. kg. atliekų. Mažiausias atliekų kiekis, tenkantis vienam gyventojui per metus, susidaro Kroatijoje, kur 2014 m. šis kiekis buvo 849 kg. Tarp Baltijos šalių, didžiausias atliekų kiekis 2014 m. susidarė Estijoje – 8667 kg/gyventojui, o Latvijoje – mažiausias 1263 kg/gyventojui, Lietuvoje susidarė – 2058 kg/gyventojui atliekų [10].



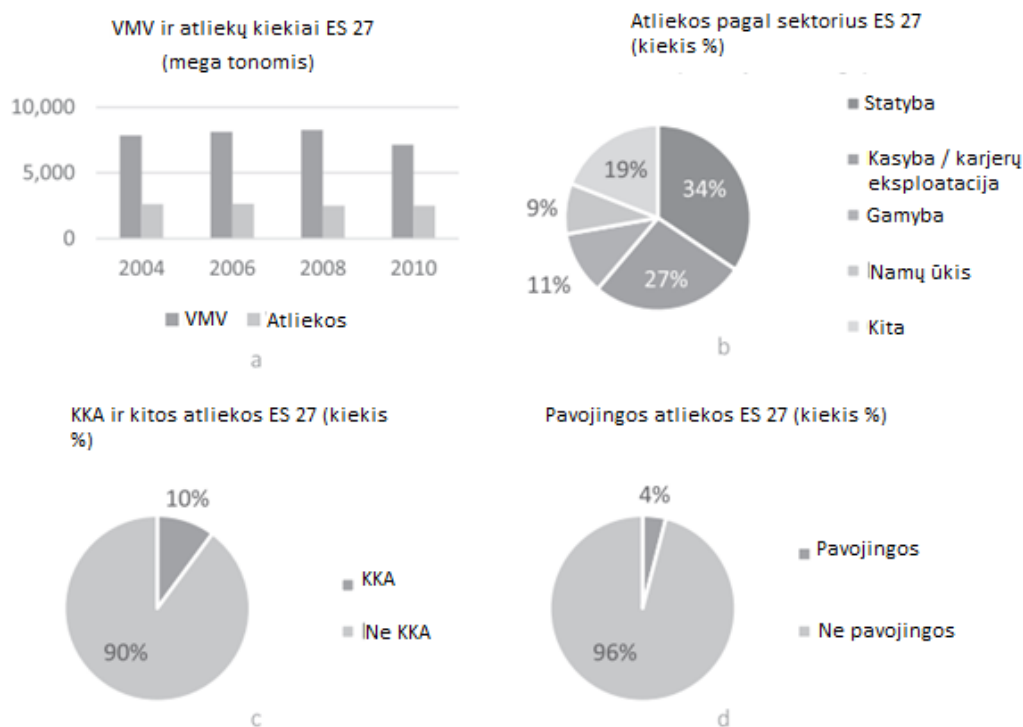
1.3. pav. Bendras atliekų srautas kiekis kg / vienam gyventojui per metus (2014 m.) [10]

Nagrinėjant susidarančių atliekų kiekius svarbu atsižvelgti ir į atliekų prigimtį bei sektorių kuriame jos susidaro. Europos Sąjungoje 2010 m. daugiausia atliekų susidarė statybos, kasybos ir karjerų eksploatacijos sektoriuose. Iš viso atliekų srauto, tik apie 4 % sudarančių atliekų yra laikomis pavojingomis. Vis tik daugelis susidarančių atliekų gali kelti pavojų aplinkai, pvz. sudarydamos sąlygas biogeocheminiui disbalansui, kuris turi įtakos eutrofikacijai, ir pan. Nagrinėjant kietųjų komunalinių atliekų kiekį bendrame atliekų sraute, pastabėtina, jog šios kategorijos atliekos sudaro sąlyginai mažą bendro atliekų srauto dalį – 10 %, likusi dalis – nekomunalinės atliekos. Svarbu ir tai, jog tik apie 30–35 % vidaus suvartojamų medžiagų Europos Sąjungoje virsta atliekomis vidaus rinkoje, kas reiškia, jog likusi dalis išeina į kitas rinkas (1.4. pav.) [6].

Nepaisant to, jog komunalinės atliekos bendrame atliekų sraute sudaro tik apie 10 % sugeneruojamų atliekų dalį, šioms atliekoms Europos Sąjungoje skiriamas didelis dėmesys dėl jų kompleksinio pobūdžio, plataus pasiskirstymo tarp įvairių susidarymo šaltinių, bei aiškos sąsajos su augančiu vartotojiškumu bei šalies ekonominiu išsivystymu [11, 12].

Komunalinių atliekų susidarymo statistiką taip pat rekomenduotina apžvelgti taikant atliekų susidarymo, tenkančio vienam gyventojui, rodiklį, tokiu būdu užtikrinant statistinių duomenų normalizavimą ir pašalinant populiacijų netolygumo įtaką duomenims [13]. Remiantis naujausiais Europos Sąjungos duomenimis, 2014 m. komunalinių atliekų susidarė 475 kg/gyventojui, iš kurių 44 % buvo perdirbta (angl. *recycled*) arba kompostuota. Komunalinių

atliekų apdorojimo metodai Europos Sąjungoje 2014 m. pasiskirstė tokia tvarka: 28 % buvo komunalinių atliekų buvo perdirbta, kiti 28 % buvo pašalinta sąvartynuose, 27 % kietųjų komunalinių atliekų buvo deginama, o 16 % - kompostuota [12].



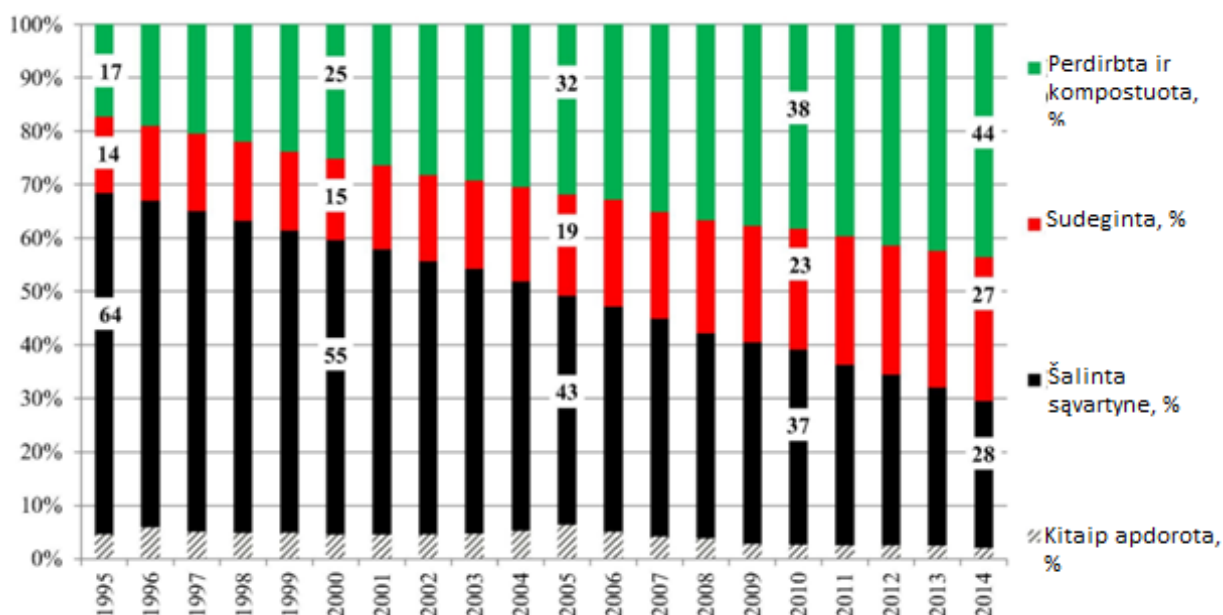
1.4. pav. Vidaus medžiagų sunaudojimo ir atliekų susidarymo ES27 2010 m. statistiniai duomenys: KKA – kietosios komunalinės atliekos; VMV – vidaus medžiagų suvartojimas [6]

Visoje Europos Sąjungoje susidaro skirtingi atliekų kiekiai, kurie taip pat varijuoja priklausomai nuo atliekų prigimtės, sektoriaus, kuriame jos susidaro ir tarp valstybių, o su susidarančiais atliekų kiekiais taip pat yra skirtingai tvarkomasi šalių viduje. Atliekų apdorojimo būdai pagal ES gali būti suskirstyti į 4 stambias apdorojimo metodų grupes:

- atliekų šalinimas sąvartynuose;
- atliekų deginimas (kiekio mažinimui ir / arba energijos atgavimui);
- pakartotinis naudojimas ir / ar perdirbimas;
- kompostavimas.

Kaip matoma iš 1.5. pav., atliekų apdorojimo metodų raida ES vertinant 1995 – 2014 m. laikotarpį pasikeitė į teigiamą pusę – nuo 64 % atliekų šalinamų sąvartynuose 1995 m., iki 28 % 2014 m. Vertinant bendrą atliekų perdirbimo ir kompostavimo rodiklį 1995 – 2014 m. laikotarpiu, taip pat ryškėja teigiamų pokyčių tendencija – rodiklis išaugo nuo 17 % iki 44 % atitinkamai, taip pat išaugo ir deginamų atliekų rodiklis – nuo 14 % iki 29 % nagrinėjamu laikotarpiu. Į skiltį „kiti apdorojimo metodai“ patenka atliekų laikinas saugojimas, importas ir eksportas bei pirminis atliekų apdorojimas, pavyzdžiui mechaninis-biologinis apdorojimas.

Todėl neabejotina, jog nuo 1995 m. iki šiandien Europos atliekų tvarkymo politika vystėsi antrinių žaliavų ir energijos gamybos atliekų apdorojimo sektorių plėtros kryptimi [14].



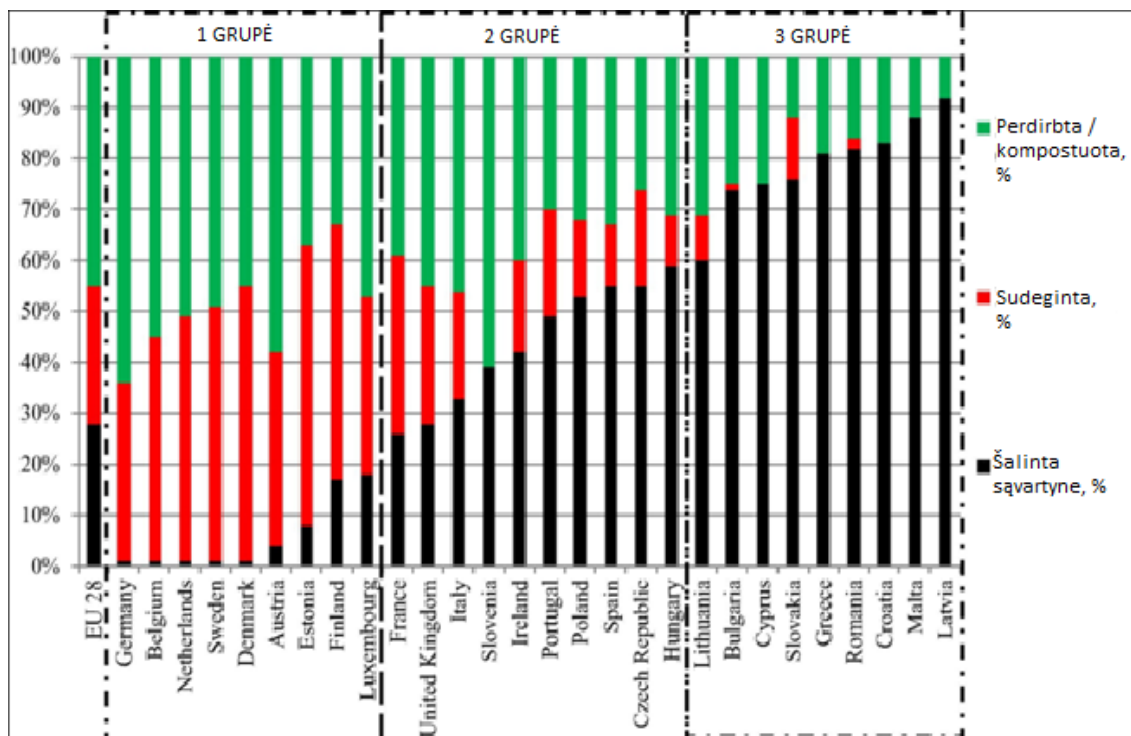
1.5. pav. Komunalinių atliekų tvarkymo raida ES28 1995 – 2014 m. laikotarpiu [14]

ES atliekų apdorojimo metodai žymiai skiriasi tarp valstybių narių. Iš vienos pusės, šalys: Vokietija, Austrija, Danija ar Belgija, beveik 100 % atliekoms taiko perdirbimo, kompostavimo ir deginimo apdorojimo metodus, o kitos šalys, kurių, tarp kurių yra ir Lietuva, Latvija, Graikija, Kroatija, Rumunija ir Malta, atliekų tvarkymui didžiąja dalimi (virš 80 %) vis dar naudoja paprasčiausią apdorojimo metodą – šalinimą sąvartynuose (žr. 1.6. pav.). Todėl nagrinėjant atliekų apdorojimo metodų pasiskirstymą tarp ES valstybių narių, valstybes galima suskirstyti į tris grupes:

- 1 grupė – valstybės, kur atliekų perdirbimas, kompostavimas ir deginimas sudaro daugiau nei 80 %, o šalinimas sąvartynuose – mažiau nei 20 %, tai – Vokietija, Belgija, Olandija, Švedija, Danija, Austrija, Estija, Suomija ir Liuksemburgas;
- 2 grupė – valstybės kur atliekų perdirbimas, kompostavimas ir deginimas sudaro 80 – 40 %, šalinimas sąvartyne – 20 – 60 %, tai – Prancūzija, Jungtinė Karalystė, Italija, Slovėnija, Airija, Portugalija, Lenkija, Ispanija, Čekija ir Vengrija;
- 3 grupė – valstybės, kur atliekų perdirbimas, kompostavimas ir deginimas sudaro mažiau nei 40 %, o šalinimas sąvartyne 60 – 100 %, tai – Lietuva, Bulgarija, Kipras, Slovakija, Graikija, Rumunija, Kroatija, Malta ir Latvija (žr. 1.6. pav.) [14].

Tampa aišku, jog ES valstybės narės susiduria su skirtingais atliekų tvarkymo iššūkiais ir čia svarbu suvokti, jog kiekvienos šalies individualus požiūris į atliekų tvarkymą iš tiesų gali būti atskleidžiamas tik integruotai nagrinėjant tiek susidarančių atliekų srautus tiek jų apdorojimo metodus. Pavyzdžiui, 2 grupėje esančios šalys, remiantis 2014 m. statistika, sugeneruoja

didžiausią komunalinių atliekų kiekį, t. y. 140 mln. tonų atliekų, o pirmoje grupėje esančios šalys – 80 mln. tonų, o pagal procentinę atliekų dalį sąvartynuose šalys priklausančios 3 grupei sugeneravo tik 20 mln. t. atliekų. Todėl, atsižvelgiant į generuojamų atliekų dalį ir šalinamų atliekų sąvartyne dalį, tampa aišku, jog vis tik, valstybės priklausančios antrajai grupei, didžiausią bendro susidarantių atliekų srauto dalį pašalina sąvartynuose [14].



1.6. pav. Komunalinių atliekų tvarkymo skirtumai ES28 ir valstybėse narėse 2014 m. [14]

Europos Sąjungos aplinkosauginiai reikalavimai vis griežtėja, priimami nauji įsipareigojimai, keliama vis aukštesni tikslai, ką liudija 2014 m. Europos Komisijos pasiūlyta ambicinga direktyva „Žiedinės ekonomikos link: beatliekinė programa Europai“ (angl. *“Towards a circular economy: a zero waste programme for Europe”*) ar 2015 m. pasiektas vadinamasis „Paryžiaus susitarimas“ (angl. *„Paris Agreement“*) ir kiti Tarptautiniai susitarimai [15, 16, 17]. Pagal naujausius ES užsibrėžtus tikslus, pagrindiniai ES tikslai keliama visoms valstybėms narėms, dėl atliekų ir atliekų tvarkymo yra šie:

- Bendras ES tikslas užtikrinti **65 % komunalinių atliekų perdirbimą** iki 2030 m.;
- Bendras ES tikslas užtikrinti **70 % pakuočių atliekų perdirbimą** iki 2030 m.

Vienoms šalims šie tikslai jau šiandien yra lengvai pasiekiami, pvz. Vokietijai, kur pagal ES pateikiamus Eurostat duomenis jau 2014 m. buvo pasiektas komunalinių atliekų perdirbimo (įskaitant ir kompostavimą) aukštas lygis [14]. Tuo tarpu šalims, kuriose tiek atliekų susidarymas, tiek jų apdorojimo metodai vis dar glaudžiai susiję su šalies ekonomika, šiuos tikslus pasiekti bus kur kas sunkiau. Šią situaciją galima pagrįsti Lietuvos atveju, kur įvairių šaltinių teigimu Lietuva sunkiai pasieks netgi ES 2020 m. tikslą – perdirbti 50 % komunalinių

atliekų, kadangi didžioji dalis komunalinių atliekų vis dar yra šalinama sąvartynuose. Valstybinės atliekų apskaitos duomenimis, 2011 metais buvo perdirbta ar kitaip panaudota apie 23 procentai komunalinių atliekų, įskaitant jų perdirbimą ir apdorojimą užsienio valstybėse [11, 18, 19, 20].

Lietuva (ir kitos šalys) turėtų daugiau dėmesio skirti komunalinių atliekų perdirbimui ne tik dėl griežtėjančių aplinkosauginių reikalavimų bei įsipareigojimų ES, bet ir dėl neišnaudoto komunalinių atliekų perdirbimo potencialo. Tiek ekonominė, tiek aplinkosauginė nauda, atliekas perdirbant ar kitaip panaudojant, yra kur kas didesnė nei jas šalinant sąvartynuose. Lietuvoje atliekų šalinimas sąvartynuose išlieka populiariausias, tačiau mažiausiai efektyvus ir didžiausią neigiamą poveikį aplinkai turintis būdas [9]. Atliekų tvarkymo ir valdymo sektoriaus gerinimas taip pat veda prie aplinkosauginių ir su žmonių sveikata susijusių problemų mažinimo, šiltnamio dujų emisijų mažinimo (tiesiogiai sumažinus emisijas iš sąvartynų, ir netiesiogiai perdirbant medžiagas, kurios kitu atveju turėtų būti išgaunamos ir pagaminamos), bei padeda vengti neigiamo poveikio vietiniu lygmeniu sumažinant kraštovaizdžio niokojimą dėl sąvartynų, vandens ir oro taršą. Todėl būtina toliau ieškoti technologinių, metodinių bei kitų atliekų apdorojimo priemonių, padėsiančių šalims ne tik geriau įgyvendinti ES iškeltus atliekų perdirbimo tikslus, bet ir pasiekti aukštesnį perdirbimo ekonominį efektyvumą.

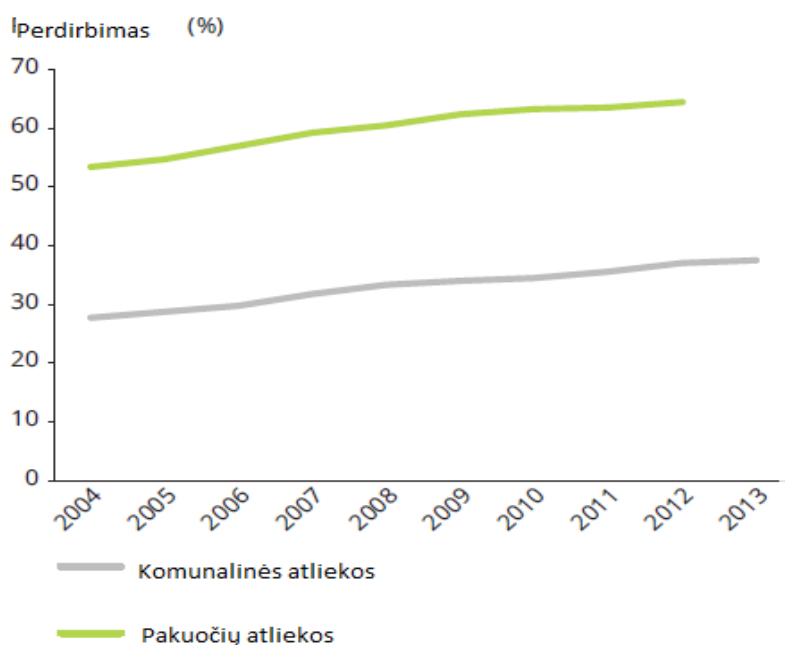
1.2. Susidarantys pakuočių atliekų srautai ir jų tvarkymo apžvalga Lietuvoje ir Europos Sąjungoje

Pakuotė yra kone kiekvieno gaminio sudėtinė dalis, o dėl palyginti trumpo vartojamų produktų gyvavimo ciklo, pakuočių apimtis (kiekis) rinkoje praktiškai nesiskiria nuo pakuočių atliekų kiekio [21]. Pakuočių atliekos yra auganti atliekų srauto dalis, kuri iki 2011 m. sudarė tarp 15 – 20 % visų kietųjų komunalinių atliekų srauto skirtingose šalyse, pasak Tarptautinės ekonominio bendradarbiavimo ir plėtros organizacijos (angl. *Organization for Economic Cooperation and Development*) 2011 m. studijos [22]. Sugeneruojamas pakuočių atliekų kiekis Europos Sąjungoje nuo devyniasdešimtųjų beveik visą laiką augo [23], 2011 m. vienas gyventojas vidutiniškai ES27 sugeneravo 159,4 kg pakuočių atliekų, kas sudarė apie 31 % kietųjų komunalinių atliekų srauto [11]. Kitose pramoninėse šalyse, tokiose kaip Jungtinės Amerikos Valstijos, Kanada ar Australija, pakuočių atliekų susidarymo tendencijos yra panašios – apie 30 – 35 % kietųjų komunalinių atliekų srauto sugeneruojamo kasmet [24].

Nagrinėjant naujausią ES duomenų bazės pateikiamą statistiką ES28, 2014 m. sugeneruota kiek daugiau nei 82 mln. t. pakuočių atliekų, iš kurių apie 54 mln. t. buvo perdirbta (65 %). Tais pačiais metais Lietuvoje pakuočių atliekų susidarė kiek daugiau nei 344 tūkst. t., iš kurių tik 198 tūkst. t. buvo perdirbta (57 %). Vienam gyventojui tenkantis pakuočių atliekų

kiekis ES28 2014 m. buvo 163 kg, Lietuvoje – 118 kg [25]. Šie statistiniai duomenys pagrindžia tai, kad pakuočių atliekų kiekis kasmet auga.

Tačiau, minėta pakuočių atliekų susidarymo statistika apima bendrą pakuočių susidarymą, t. y. ne tik komunalinių atliekų sraute, bet ir pramoninių bei kt. atliekų srautuose. Europos aplinkos agentūros (angl. *European Environment Agency*) duomenimis bendras perdirbamų pakuočių kiekis procentine išraiška yra gerokai aukštesnis nei perdirbamų komunalinių atliekų kiekis (1.7. pav.) [26]. Žinant, jog į komunalinių atliekų srautą patenka ne tik neišrūšiuotos pakuotės atliekos (idealiu atveju, tačiau praktika rodo, jog į komunalinių atliekų srautą kai kuriose valstybėse vis dar patenka ir rūšiuojamos atliekos), bet ir biologiškai skaidžios, maisto atliekos ir kt., galima daryti prielaidą, jog tik nedidelė pakuočių atliekų iš komunalinių atliekų srauto dalis yra perdirbama.



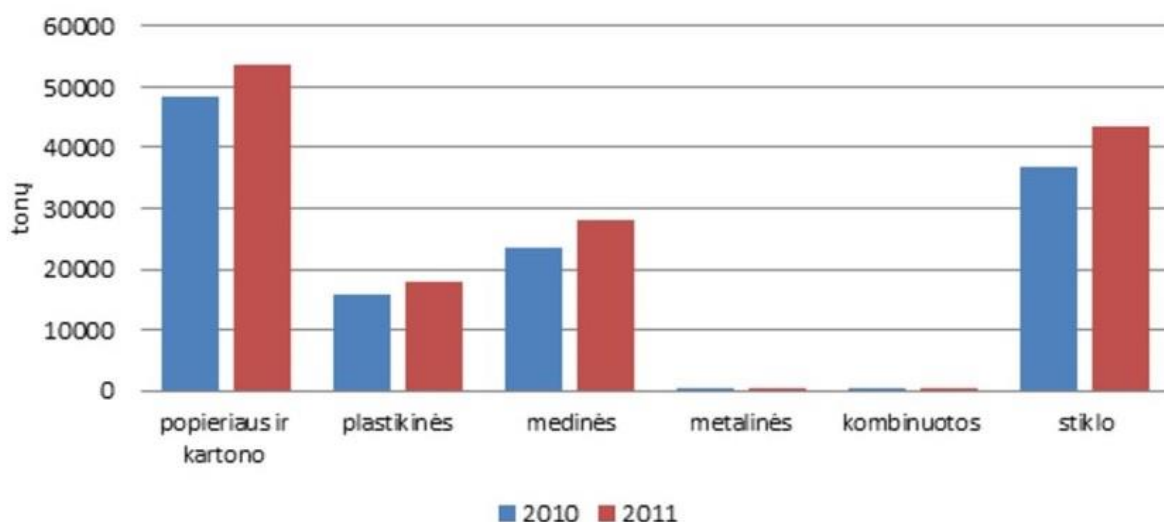
1.7. pav. Komunalinių ir pakuočių atliekų perdirbimo kiekio % ES palyginimas [26]

Vis tik, pasiekti ES iškeltus pakuočių atliekų perdirbimo tikslus, nėra lengva užduotis, kadangi pakuočių perdirbimą riboja įvairūs veiksniai. Daugelis pakuočių sudarytos iš skirtingų medžiagų, pvz. aliuminio, įvairių polimerų, popieriaus ir t.t., dažnu atveju – šių medžiagų kompozitų, taip pat skiriasi pakuočių formos (plokščia, cilindro ir kt.), spalvos, tankis, optinės savybės ir kitos charakteristikos. Šie aspektai apriboja pakuočių surinkimo, rūšiavimo ir perdirbimo efektyvumą. Nepaisant pakuočių atliekų kompleksiskumo, nuosekliai auga pastangos padidinti medžiagų atgavimo ir perdirbimo kiekį iš tokių pakuočių atliekų, kaip plastikai, aliuminis, celiuliozės medžiagos, dar žinomų kaip lengvosios pakuočių atliekos (angl. *lightweight waste*) [27].

Vertinant pakuočių atliekų perdirbimą pagal pakuotės sudėtį (žaliavos iš kurių pagaminta pakuotė), paprastai išskiriamos kelios pagrindinės pakuočių žaliavų grupės: popieriaus ir

kartono, plastikinės, medinės, metalinės, kombinuotos, stiklo. Pagal tokių pakuočių atliekų skirstymą didžiausią pakuočių atliekų dalį ES28 2013 m. sudarė popieriaus ir kartono pakuotė (41 %), stiklas (20 %), plastikas (19 %), toliau medienos pakuotė (15 %) ir metalų – 6 % [25]. Didžiausia pakuočių perdirbimo dalis ES28, 2012 m. teko popieriaus ir kartono pakuotėms (daugiau nei 80 %), toliau stiklo ir metalo pakuotėms, kurių perdirbama daugiau nei 70 %, mažesnė perdirbimo dalis tenka medienos ir plastiko pakuotėms (iki 40 %) [28]. Tuo tarpu apie kombinuotos sudėties pakuočių atliekų perdirbimą statistinių duomenų labai trūksta.

Lietuvoje kombinuotų pakuočių atliekų 2010 metais perdirbta vos 39 tonos, 2011 metais – 43 tonos (1.8. pav.) [20]. Kombinuotos sudėties pakuočių atliekų perdirbimas yra gerokai sudėtingesnis nei iš vienos žaliavos pagamintų pakuočių, kadangi tokių pakuočių perdirbimas reikalauja daugiau skirtingų perdirbimo procesų bei sudėtingesnių technologijų. Vis tik, remiantis Lietuvos Respublikos įstatymais bei įsipareigojimais ES, gamintojai ir atliekų tvarkytojai įpareigoti perdirbti ar kitaip sutvarkyti ne mažiau nei 25 % kombinuotos pakuotės atliekų. Tačiau iki šiol dėl sudėtingos perdirbimo technologijos šios rūšies pakuotės rūšiavimui ir surinkimui perdirbimui buvo skiriamas nepakankamas dėmesys. Lietuvoje šios rūšies pakuočių atliekų susidaro apie 400 tonų kasmet, tačiau šalyje jos nėra perdirbamos, kombinuotos pakuotės atliekos perdirbimui eksportuojamos į ES perdirbimo gamyklas [29, 30].



1.8. pav. Perdirbamų pakuočių atliekų kiekis (tonomis) Lietuvoje 2010–2011 metais [20]

Kombinuojant įvairias medžiagas galima sukurti pakuotes, kurios gerai apsaugotų produktą, tačiau pačios būtų lengvesnės, nes joms būtų naudojama mažiau medžiagų, negu pakuotėms iš vienaalytės medžiagos. Tokios pakuotės daugeliu atvejų naudojamos maisto produktams pakuoti [31]. Kombinuota arba daugiasluoksnė pakuotė yra pagaminta iš skirtingų medžiagų, kurios viena nuo kitos negali būti atskirtos rankomis ar naudojant paprastas fizines priemones. Kombinuota pakuotė, kurios pagrindas – plastikas, dažniausiai būna pagaminta iš sulydytų plastiko ir aliuminio sluoksnių. Ji yra labai tvirta ir patvari, maksimaliai apsaugo

produktą nuo išorinio poveikio [30, 31]. Tokios pakuotės pavyzdys – kavos pakuotės, ledų, traškučių pakeliai, pagaminti iš plastiko bei aliuminio sluoksnių. Kita dažnai pasitaikanti kombinuota pakuotė, kurios vyraujanti medžiaga – kartonas ir popierius suldyta su plastiko ir – ar plastiko ir aliuminio laminato sluoksniais, pvz. sulčių ir pieno kartoniniai pakeliai (tetrapak). Lyginant su kitomis kombinuotėmis, šias perdirbti yra lengviausia. Kartoninės kombinuotos gėrimų pakuotės yra pagamintos iš popieriaus (apie 74 %), plastiko (apie 22 %) ir aliuminio (apie 4 %) sluoksnių, kurie leidžia apsaugoti skysčius, esančius pakuotės viduje [32].

Dažniausiai pasitaikančios kombinuotos pakuotės žymimos šiais ženklais, pagal Lietuvoje galiojančius bendruosius pakuočių ženklinimo reikalavimus, kurie nustatyti Pakuočių ir pakuočių atliekų tvarkymo taisyklėse, patvirtintose LR aplinkos ministro 2002 m. birželio 27 d. įsakymu Nr. 348 [32, 33]:

- Popierius ir kartonas / aliuminis



- Popierius ir kartonas / plastikas / aliuminis



- Plastiką / aliuminis



Tinkamai apdorojant pakuočių atliekas, būtų galima susigrąžinti nemažą antriniam panaudojimui tinkamą medžiagų kiekį – aliuminio, plastiko bei popieriaus ir kartono. Nors plastiko bei popieriaus ir kartono kombinuotų pakuočių atliekų perdirbimas yra vienas paprasčiausių lyginant su kitomis kombinuotų pakuočių rūšimis, vis dėlto aliuminis neretai nėra atgaunamas, juolab kaip tinkamas tolimesniam naudojimui produktas. Atgaunant aliuminį iš kombinuotų pakuočių atliekų būtų galima ne tik padidinti aliuminio perdirbimo ir atgavimo iš atliekų bendrą rodiklį, bet ir sutaupyti kaštus, reikalingus aliuminiui išgauti iš žemės gelmių. Taip pat, aplinkosauginiu požiūriu aliuminio atgavimas iš atliekų yra kur kas priimtinesnis, nei jo gavyba iš žemės. Tačiau, kad būtų galima šiuos teiginius pagrįsti, visų pirma būtina atlikti aliuminio atgavimo iš pakuočių atliekų galimybių tyrimus bei efektyvumo analizę.

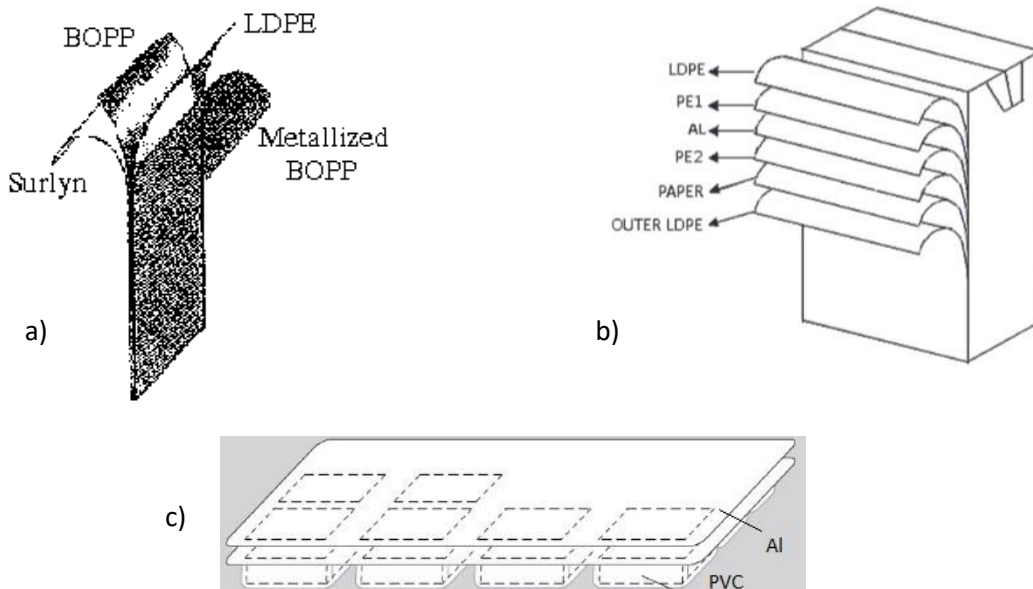
1.3. Aliuminis, kaip sudėtinė pakuotės dalis ir jo atgavimo iš kombinuotos pakuotės atliekų galimybių apžvalga

Aliuminis, būdamas sudėtinė pakuotės dalimi, pakuotei suteikia barjerinių (užtvarinių) savybių, kurių dėka pakuotė tampa nepralaidi šviesai, orui, drėgmei bei bakterijoms, taip pat nesugeria kvapų. Dėl aliuminio nedidelio tankio, pakuotės pagamintos iš šios medžiagos, taip pat

pasižymi lengvumu, kas šiuolaikinėje pakuočių rinkoje yra itin svarbu. Aliumininė pakuotė patraukli ir tuo, jog aliuminį galima visiškai perdirbti, tokiu būdu išsaugant iki 95 % pirminės aliuminio žaliavoms išgauti ir apdirbti reikalingos energijos. Būtent dėl šių savybių Al plačiai naudojamas kaip pakavimo medžiaga maisto bei farmacijos pramonėse [30, 31, 34, 35].

Aliuminis vienas dažniausiai sutinkamų žemės metalų, kurio žemės plutoje yra apie 8 %. Tačiau aliuminio gamyba yra energijai imlus procesas: 1 tonai aliuminio pagaminti sunaudojama 13–17,5 tūkst. kWh elektros energijos, todėl pakuočių perdirbimas naudingas tiek ekologiniu, tiek ekonominiu požiūriu. Kaip ir minėta, perdirbant aliuminį galima sutaupyti 95 % energijos lyginant su aliuminio gamyba iš boksitų, o lydant plieno laužą sutaupoma 60 % energijos. Be to, aliuminio šiluminė vertė (apie 31 MJ/kg) prilygsta akmens anglies arba kokso kaloringumui aliuminis, kas sudaro sąlygas efektyviam aliuminio deginimui jeigu sudėtinga metalą išskirti iš bendros pakuočių masės [31, 34]. Bendrai aliuminio pakuotė sudaro apie 17 % aliuminio Europos produkcijos pramonės, iš kurių skardinių gamybai sunaudojama viso apie 60 % aliuminio skirto pakuočių gamybai [34, 35].

Aliuminio (Al) atgavimas iš pakuotės atliekų dažniausiai siejamas su įvairių gėrimų bei konservuotų produktų aliuminio skardinėmis, tačiau aliuminis, kaip sudėtinė pakuotės žaliava aliuminio folijos pavidalu, naudojama ir daugelio kitų produktų pakavimui. Įvairiems produktams pakuoti naudojama ne tik gryno aliuminio pakuotė, bet ir kombinuota pakuotė, kurią be aliuminio folijos sudaro įvairios plastikų rūšys, popierius ir kartonas. 1.9. pav. pateikiama kombinuotų pakuočių, kurių sudėtyje yra Al, struktūros.



1.9. pav. Pakuočių, pagamintų iš kombinuotųjų medžiagų, struktūra: a) aliuminuotos plėvelės pakuotė, b) tetrapak pakuotė ir c) lizdinė vaistų pakuotė

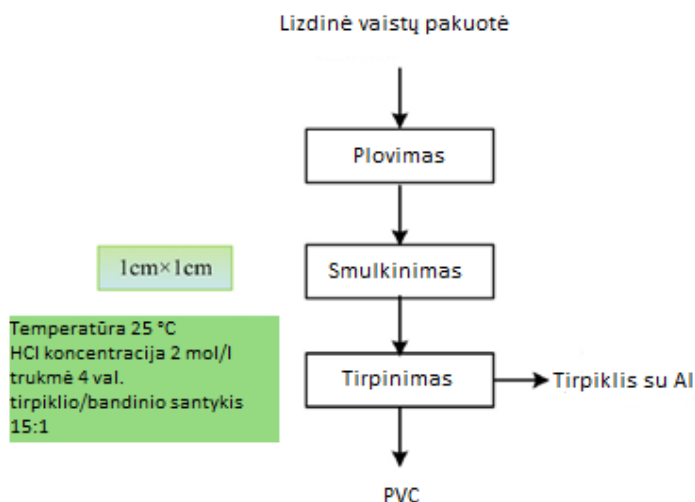
Aliuminio pakuotės perdirbimo kiekiai priklauso nuo valstybės, ir toje valstybėje įdiegtos pakuočių surinkimo sistemos. Aliuminio perdirbimas taip pat priklauso nuo pakuotės rūšies.

Pasauliniu mastu aliuminio perdirbimas iš pakuočių atliekų svyruoja nuo 25 % iki 85 % [36]. Pakuotės, kurios pagrindinė sudedamoji dalis yra aliuminis, perdirbimas pramonėje yra gerai išvystytas tiek technologiniu tiek ekonominiu požiūriu. Tuo tarpu kombinuotos pakuotės perdirbimas yra kur kas sudėtingesnis, kadangi reikalingas visai kitoks technologinis procesas, be to sunku įvertinti proceso atsiperkamumą tiek ekonominiu tiek aplinkosauginiu požiūriu. Taip yra, nes kombinuotoje pakuotėje aliuminio sluoksnis paprastai yra ne storesnis nei 6 mikronai, įlaminuotas kartu su popieriaus ar plastiko sluoksniais, kas reiškia, jog aliuminio kiekis tokioje pakuotėje yra labai mažas [36]. Plačiai paplitusi kombinuotos pakuotės rūšis – „tetrapak“ gėrimų pakuotės, kuriose Al yra tik apie 5 % bendro kiekio, o likusią pakuotės dalį sudaro popierius (apie 75 %) ir plastikas (apie 20 %) [37, 38]. Nepaisant santykinai mažo aliuminio kiekio kombinuotose pakuotėse, Al gali būti sėkmingai atgautas keletu būdų: pasitelkiant pirolizės ar plazmos metodus bei šlapiuoju skyrimo metodu [39, 40, 41, 42].

Šlapijojo skyrimo metodas, gana plačiai pradėtas nagrinėti mokslinėje literatūroje pastaraisiais metais [42]. Šis metodas pasižymi palyginti nesudėtinga skyrimo technologija, kuri remiasi medžiagų skyrimu skirtingais reagentais. Aliuminio atgavimas iš kombinuotų pakuočių atliekų šlapiuoju metodu gali skirtis priklausomai nuo metode naudojamų reagentų bei nuo kombinuotos pakuotės rūšies, kadangi priklausomai nuo pakuotės sudėtyje esančios plastiko rūšies, pastarasis gali skirtingai elgtis esant tam pačiam skiriamajam reagentui. Al atskyrimui mokslinėje literatūroje nagrinėjamas šių reagentų panaudojimo galimybės: skruzdžių rūgštis, druskos rūgštis, acto rūgštis, bei mišrūs organiniai tirpikliai. Reagento parinkimas turi didelę įtaką skyrimo rezultatams, pvz. skyrimui naudojant druskos rūgštį, pakuotėje esantis aliuminis pereina į tirpiklį (ištirpsta), todėl aliuminio atgavimas šiuo reagentu galimas tik įtraukiant papildomus procesus, tokius kaip išsodinimo, ekstrakcijos tirpikliu, adsorbcijos ar jonų mainų metodus [43]. Tuo tarpu skiriant kitais reagentais, aliuminis iš pakuočių gali būti išskirtas kaip antrinės žaliava (gaunamas aliuminio produktas), tačiau, skiriasi naudojamų reagentų skiriamoji geba.

Nagrinėjant aliuminio atgavimo šlapiuoju skyrimo metodu atvejį, kuomet skyrimui naudojamas druskos rūgštis (HCl) reagentas iš lizdinės vaistų pakuotės (angl. *pharmaceuticals blister packaging*) gautas plastiko grynasis produktas, tuo tarpu Al po skyrimo pereina į skystąją fazę. Proceso schema pateikta 1.10. pav., kurioje taip pat pateikiamos atlikto tyrimo metu įvertintos ir nustatytos optimaliausios skyrimo proceso sąlygos (temperatūra, reagento-bandinio santykis, proceso trukmė, maišymo greitis, HCl koncentracija). Remiantis šiuo metodu Al buvo atskirtas nuo plastiko (PVC) su 100 % išeiga iš lizdinės vaistų pakuotės, kurios sudėtis yra aliuminio ir polivinilchlorido laminatas (15 – 20 % ir 80 – 85 % atitinkamai). Pilnas tokio bandinio skyrimas įvyksta per 4 valandas esant minimaliai temperatūrai (25°), palyginti silpnos

koncentracijos rūgščiai (2 mol/l HCl) bei silpno režimo maišymui (500 rpm). Įvertinus metodo ekonomiškumą buvo pripažinta, jog skyrimas ekonomiškai naudingas, o tuo pačiu ir aplinkai draugiškesnis tokio pobūdžio atliekų tvarkymo metodas [43].



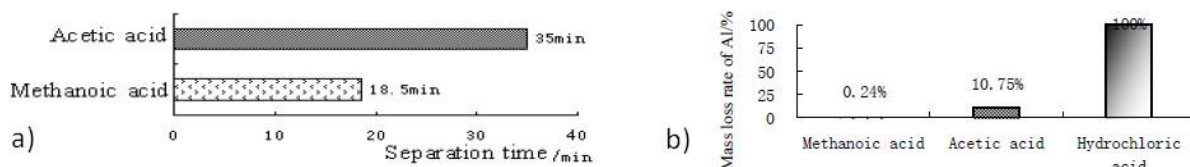
1.10. pav. Lizdinės vaistų pakuotės skyrimo HCl reagentu proceso schema [43]

Esminiu šio tyrimo trūkumu galima įvardyti tai, jog po pagrindinio proceso gaunamas tik vienas produktas tinkamas tolimesniam naudojimui – plastikas, tuo tarpu aliuminis negaunamas galutine produkto forma, todėl norint išgryninti Al reikia pasitelkti papildomus po reakcijų likusio tirpiklio (HCl su ištirpusiu Al) apdorojimo metodus. Be to, atliktame tyrime analizuota tik vieno skiriamąjo reagento (HCl) charakteristika prie tam tikrų sąlygų ir neįvertinta kitų reagentų panaudojimo galimybė.

Išsamesni tyrimai atlikti nagrinėjant tetrapak kombinuotų pakuočių atliekų perdirbimo galimybes šlapiuoju skyrimo metodu. Moksliniuose straipsniuose, tyrimai su tetrapak pakuotėmis atliekami ne tik su HCl, bet ir su kitomis rūgštimis – acto rūgštimi ($C_2H_4O_2$) bei skruzdžių rūgštimi (CH_2O_2), taip pat nagrinėtos skyrimo charakteristikos su mišriu organiniu tirpikliu, kurio sudėtyje – benzenas, etilo alkoholis bei vanduo. Šiuose tyrimuose, kuomet skyrimui naudojama HCl rūgštis, laikoma jog skyrimas įvyksta su 100 % Al nuostoliu, kadangi atliekant skyrimą su kitomis rūgštimis Al atsiskiria nuo plastiko taip, kad gaunami du tolesniam naudojimui tinkami produktai – plastikas ir aliuminis [42, 44].

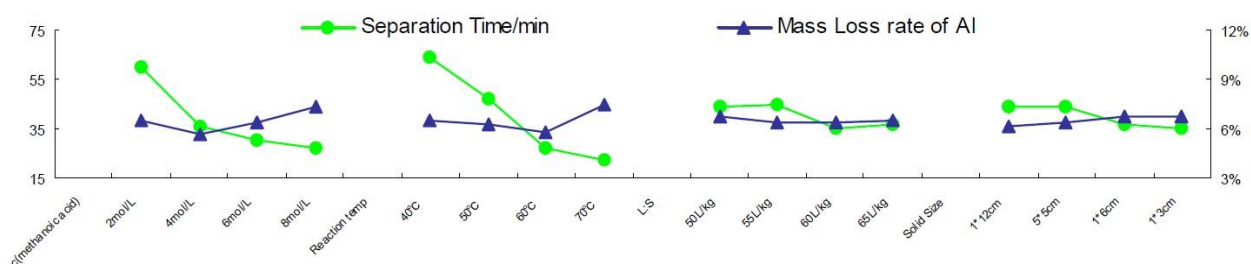
Tyrimuose analizuoti skyrimui šie parametrai: temperatūra, maišymas, reagento koncentracija, bandinio/reagento santykis (L/S) (angl. *liquid-solid ratio*), bandinio dydis, bei skyrimo trukmė. Nustatyta, jog skyrimas su HCl rūgštimi nėra priimtinas metodas, kadangi Al ištirpsta skiriamajame reagente ir pasiekiamas 100 % Al nuostolis. Todėl toliau nagrinėtos skyrimo charakteristikos naudojant $C_2H_4O_2$ ir CH_2O_2 rūgščių reagentus. Reagento parinkimui tyrimai atlikti tokiomis pat sąlygomis prie tokios pat rūgšties koncentracijos – 6 mol/l. Nustatyta,

jog skyrimas įvyksta greičiau naudojant skruzdžių r. nei acto r., o kaip ir minėta anksčiau – skyrimas su HCl nėra priimtinas dėl patiriamų Al nuostolių (1.11. pav.) [44].



1.11. pav. Skyrimo procesą įtakančių veiksnių palyginimas a) skyrimo trukmės palyginimas su skruzdžių rūgšties ir acto rūgšties reagentais esant tokioms pat proceso sąlygoms bei rūgščių konc. 6 mol/l ir b) skirtingų skiriamųjų reagentų poveikis Al nuostoliams esant tokioms pat proceso sąlygoms bei rūgščių konc. 6 mol/l [44]

Visų keturių procesą įtakančių veiksnių poveikis skyrimo laikui bei Al masės nuostoliams iliustruotas grafiškai 1.12. pav., kuomet skiriamasis reagentas – skruzdžių rūgštis. Tyrimo metu padaryta išvada, jog šlapiojo skyrimo metodui aliuminio ir plastiko sluoksnių skyrimui labiausiai tinkamas reagentas 4 mol/l konc. skruzdžių rūgštis esant 60°C temperatūrai, 60 l/kg reagento/bandinio santykiu ir 5 x 5 cm bandinio dydžiui. Esant tokioms sąlygoms pasiekiamas 100 % skyrimo efektyvumas, skyrimo laikas ~ 25 min., o Al masės nuostolis – 4,73 % [44].



1.12. pav. Keturių procesą įtakančių veiksnių poveikis dviem skyrimo procesą apibūdinantiems rodikliams kuomet skiriamasis reagentas skruzdžių rūgštis [44]

Kito, analogiško tyrimo, rezultatai patvirtino tai, jog skruzdžių rūgštis yra tinkamiausias skyrimo reagentas, tačiau autorių teigimu, skyrimo proceso laiką prailginus 5 min., t. y. iki 30 min., esant 4 mol/l rūgšties konc., 60°C T., bei reagento/bandinio santykiui 30l/kg, galima sumažinti Al masės nuostolius iki mažiau nei 3 %. Be to, anksčiau aprašytame tyrime nebuvo atlikta proceso ekonominio efektyvumo analizė, kuri šiame tyrime parodė, jog tetrapak pakuotės perdirbimas atgaunant visas pakuotės sudėtines dalis (popierius – kartonas, plastikas, aliuminis) yra ir ekonomiškai efektyvus [41].

Mokslinėje literatūroje taip pat nagrinėjamos Al ir plastiko laminatų tetrapak pakuotėje skyrimo galimybės mišriu organiniu tirpikliu, kuris susideda iš benzeno, etilo alkoholio bei vandens ($C_6H_6-C_3H_6O-H_2O$) [34, 38]. Kaip teigiama autorių, palyginus skyrimo benzeno, etilo

alkoholio ir vandens mišinio rezultatus su skyrimu skruzdžių rūgštimi, kur 100 % skyrimas pasiekiamas po ~25 min. esant 60°C T. bei 4 mol/l rūgšties konc. [36, 41], skyrimas benzeno-alkoholio-vandens tirpikliu rodo efektyvesnį skyrimo rezultatą. Skyrimui naudojant šį reagentą reikalingas mažesnis reagento kiekis, taip pat Al nuostolis yra ne didesnis nei 3.65 %, o skyrimo laikas yra gerokai trumpesnis – apie 6 min [45]. Kadangi žymiai sutrumpėja skyrimo proceso laikas, be to sunaudojamas mažesnis kiekis reagento, skyrimas su benzeno, etilo alkoholio bei vandens mišinio reagentu ekonomiškai gali būti patrauklesnis.

Nors mokslininkų teigimu Al atgavimas taikant šlapiojo skyrimo metodą galėtų būti pritaikytas pramoniniame procese kaip ekonomiškai naudingas procesas [41], svarbu įvertinti ir tokio proceso poveikį aplinkai. Xie M. et al. atliko poveikio palykinamąją analizę paremtą būvio ciklo vertinimu (angl. *Life cycle assessment - LCA*), kurioje palygino Al atgavimo taikant šlapiają skyrimo metodą su skruzdžių r. reagentu proceso poveikį su tokio paties tipo atliekų šalinimu sąvartyne bei deginimu energijai atgauti. Šio tyrimo rezultatai parodė, jog lyginant tetrapak pakuotės populiariausius apdorojimo metodus tarpusavyje, šalinimas sąvartyne yra mažiausiai pageidaujamas tokio pobūdžio atliekų tvarkymo būdas. Tuo tarpu deginimas pranašesnis nei perdirbimas tik emisijų į aplinką sumažinimo požiūriu (SO₂, NO_x ir kt.), o energetiniu požiūriu – pakuočių atliekų perdirbimas yra priimtinesnis [21]. Tyrimo autoriai priėjo prie išvados, jog pakuotės perdirbimas yra efektyviausias ir aplinkosauginiu požiūriu naudingiausias atliekų apdorojimo metodas, tuo tarpu šalinimas sąvartyne – mažiausiai pageidaujamas metodas. Vis tik, mokslinėje literatūroje nėra aptinkama duomenų apie Al atgavimo iš kombinuotos sudėties pakuočių šlapiuoju skyrimo metodu, naudojamų reagentų tarpusavio palyginimą ir įvertinimą. Palyginamosios poveikio vertinimo analizės taikant būvio ciklo vertinimo metodą tarp skirtingų šlapiajame skyrime naudojamų reagentų galėtų būti naudinga ir panaudota objektyviam skiriamąjo reagento parinkimui. Taip pat literatūroje nėra nagrinėtos aliuminio ir plastiko laminatų kombinuotų pakuočių, tokių kaip pvz. kavos pupelių pakuotės, bulvių traškučių pakuotės ar kt. perdirbimo galimybės. Todėl verta atlikti išsamesnius tyrimus metode naudojamus reagentus lyginant tarpusavyje bei nuodugnesnę aplinkosauginio naudingumo analizę.

1.4. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Pakuotė – beveik neatsiejama bet kokio gaminio ar produkto dalis, o augant bendram vartojimui auga ir pakuočių atliekų susidarymo mastai. Vis tik, palyginti su ankstesniais dešimtmečiais, šiandien pakuočių atliekų tvarkymas yra kur kas geriau išvystytas ir yra nuosekliai tobulinamas. Nepaisant to, išlieka didžiulis poreikis ieškoti inovatyvių sprendimo

būdų tvarkyti komunaliniame atliekų sraute esančias pakuočių atliekas, o specifiskai – kombinuotos sudėties pakuotes.

Dažniausiai kombinuotos pakuotės susideda iš šių žaliavų – popieriaus ir kartono, įvairių rūšių plastiko, bei aliuminio. Tokiose pakuotėse aliuminio kiekis svyruoja nuo 5 iki 25 %. Esant sąlyginai mažam aliuminio kiekiui susiduriama su Al atgavimo problema. Tačiau, griežtėjant aplinkosauginiams reikalavimams, įsigaliojant naujiems tvaraus vartojimo standartams bei ES adaptavus žiedinės ekonomikos koncepciją ir strategiją, auga įtaka valstybių politikai, todėl Al atgavimas iš panašaus pobūdžio atliekų tampa vis aktualesnis.

Mokslinėje literatūroje nurodoma keletas Al atgavimo iš kombinuotos sudėties pakuočių atliekų būdų, tačiau pastaraisiais metais daugiausiai dėmesio skiriama šlapiojo skyrimo proceso metodui. Toks procesas remiasi skirtingų tirpiklių (reagentų) parinkimu, kurie sąveikaudami su pakuotės sudėtinėmis dalimis, nulemia skirtingų medžiagų atsikyrimą. Aliuminio atgavimui analizuojamas šių reagentų tinkamumas – skruzdžių rūgštis, acto rūgštis, druskos rūgštis bei benzeno, etilo alkoholio ir vandens mišinys. Mokslininkų atlikti tyrimai parodė, jog aliuminio atgavimas labai stipriai priklauso ne tik nuo reagento parinkimo, bet ir nuo kitų procesui svarbių ir įtaką turinčių veiksnių: temperatūros, maišymo, bandinio dydžio, bandinio-reagento santykio reaktoriuje, reagentų koncentracijos, skyrimo laiko.

Optimizavus procesui svarbių parametrų palaikymo sąlygas galima išvystyti palyginti gerus rezultatus duodančio proceso schemą. Vis tik, analizuotoje literatūroje stinga platesnės ne tiek proceso schemos analizės, kiek proceso pritaikomumo skirtingos rūšies kombinuotose pakuotėse, taip pat trūksta vertinamosios / palyginamosios analizės dėl metodo galimo poveikio aplinkai ir efektyvumo priklausomai nuo pasirinkto skiriamąjo reagento.

2. TYRIMŲ METODIKA

2.1. Metodologijos pagrindimas

Atlikus išsamią literatūros šaltinių apžvalgą bei įvertinus susidarančius kombinuotos pakuotės tipo atliekų srautus, tampa aišku, jog tolimesni šio tipo atliekų tyrimai, siekiant užtikrinti efektyviausią bei aplinkai palankiausią jų apdorojimo būdą, yra būtini. Šiandien, vis dar didelė dalis kombinuotos pakuotės tipo atliekų patenka į sąvartynus arba yra deginamos (su ir be energijos išgavimo), kadangi tokie apdorojimo metodai yra ekonomiškai palankesni pramonei. Be to, kombinuotų pakuočių perdirbimas mažai reglamentuotas teisės aktais, kas įgalina įmones rinktis pigesnius šių atliekų šalinimo metodus vietoje perdirbimo. Tolimesni kombinuotos pakuotės atliekų tyrimai reikalingi ne tik dėl jų patekimo į sąvartynus ar deginimo krosnis, bet ir dėl neracionalaus išteklių švaistymo, svarbiausių iš jų – aliuminio. Nors aliuminis gana gausiai paplitęs Žemės plutoje metalas, verta pasinaudoti galimybėmis atgauti metalą mažiau aplinkai žalingais būdais, tokiu būdu išvengiant metalo kasybos, neatitinkančios darnaus vystymosi, žiedinės ekonomikos ir išteklių tausojimo koncepcijų. Todėl siekis ieškoti efektyvesnių kombinuotos pakuotės atliekų perdirbimo būdų turėtų būti toks pats prioritetas valstybių ir Pasaulio lygmeniu, kaip ir kitų aplinkosauginių problemų mažinimas.

Šiuo tyrimu siekta objektyviai įvertinti aliuminio atgavimo iš kombinuotos pakuotės atliekų galimybes, keliant šiuos pagrindinius uždavinius:

- nustatyti aliuminio kiekį skirtingos rūšies kombinuotos sudėties pakuotėse;
- įvertinti galimybes atgauti aliuminį iš skirtingos rūšies kombinuotos sudėties pakuotės;
- parinkti optimaliausią aliuminio atgavimui iš kombinuotos sudėties pakuočių metodą ir įvertinti jo ekonomiškumą bei poveikį aplinkai.

Eksperimentiniams tyrimams pasirinktos trijų rūšių kombinuotos pakuotės – *tetrapak pakuotė* (T), *lizdinė vaistų pakuotė* (B), ir *aliuminuotos plėvelės* (P) pakuotė. Vykdam pirmąjį tyrimo uždavinį – nustatyti aliuminio kiekį skirtingos rūšies kombinuotos pakuotės bandiniuose, pakuočių bandiniai ištirpinti stiprioje rūgštyje ir ištirta tirpalo cheminė sudėtis. Šiame etape naudojama metodika pateikiama 2.2. skyriuje.

Atsižvelgiant į literatūroje pateikiamus galimus aliuminio atgavimo iš kombinuotos pakuotės atliekų metodus, eksperimentiniams tyrimams atlikti pasirinktas *šlapiojo skyrimo metodas* (angl. *wet process separation*), naudojant tris mokslinėje literatūroje įvardytus skiriamuosius reagentus – organinių tirpiklių mišinį bei dvi skirtingo stiprumo bei kitokių cheminių ir fizinių savybių rūgštis [42, 43, 44, 45]. Šlapiojo skyrimo metodika pateikta 2.3. skyriuje. Siekiant objektyviai tarpusavyje palyginti skiriamųjų reagentų skyrimo našumą

aliuminio išskyrimo iš kombinuotos pakuotės atžvilgiu, bandiniai vertinti pagal medžiagų masių balansą prieš ir po skyrimo, taip pat chemiškai analizuoti (pagal 2.2. skyriuje aprašytą cheminės analizės metodiką) po skyrimo likę bandinių tirpalai su tikslu nustatyti galimą Al masės nuostolį.

Kiekvienas eksperimentas atliktas tris kartus ir įvertintas eksperimentų vidurkis, kuris toliau pateikiamas rezultatų skiltyje, tyrimo rezultatai apdoroti naudojantis MS Excel programine įranga.

2.2. Aliuminio kiekio skirtingos rūšies kombinuotos sudėties pakuotėse nustatymo metodika

Al kiekį analizuojamose kombinuotos sudėties pakuotėse pasirinkta nustatyti vadovaujantis UV absorbcijos spektrofotometrinės analizės metodu su Chromazurol S chromogeniniu reagentu pagal Wang C., Wang H, Liu Y. moksliniame darbe pasiūlytą metodiką [43]. Šis metodas pasirinktas dėl palyginti greitos ir paprastos analizės bei dėl to, kad autoriai savo tyrime analizę atliko su lizdinėmis vaistų pakuotėmis, kas dėl šios pakuotės rūšies struktūrinio panašumo į kitas analizuojamas pakuotes leidžia daryti prielaidas, jog būtent toks analizės metodas yra tinkamiausias atliekamo tyrimo atveju.

Wang C., Wang H, Liu Y. savo tyrime lizdinės vaistų pakuotės bandinius tirpino druskos rūgštyje (HCl), o bandiniui pilnai ištirpus (t. y. pakuotės sudėtyje esantiems aliuminio junginiams perėjus į tirpią būseną) gautas tirpalas analizuotas UV spektrofotometru. Al^{3+} koncentracija tirpale mg/l nustatoma UV absorbcijos spektrofotometrinės analizės metodu su chromogeniniu reagentu Chromazurol S (CAS) [43]. Tačiau, pabandžius atkartoti aprašytą metodą, pastebėta, jog bandiniai HCl rūgštyje iki galo neištirpsta, vizualiai užfiksuoti aliuminio likučiai pakuotės sudėtyje. Todėl metodas modifikuotas ir visų trijų rūšių bandiniai, t. y. tetrapak pakuotės, lizdinės vaistų pakuotės ir aliuminiu dengtos plėvelės pakuotės bandiniai ištirpinti stipresniame rūgštiniame tirpale – azoto rūgšties (HNO_3) ir druskos rūgšties (HCl) santykiu 1:3 tirpale (karališkasis vanduo, angl. *aqua regia*).

Tolesnė analizė atliekama tokia eiga: į 100 ml matavimo kolbą įpilama 5 ml 0.1 % CAS, 5 ml 4.6 pH acto rūgšties / natrio acetato buferio ir 0,1 ml analizuojamojo mėginio bei praskiedžiama distiliuotu vandeniu iki pilno kolbos tūrio. Po 5 min. įvyksta chromogeninė (spalvinė) mėginio reakcija ir išmatuojamas šviesos absorbcijos intensyvumas ($\lambda = 574 \text{ nm}$) 5 cm kiuvetėje [43]. Al kiekis tirpale apskaičiuojamas pagal kalibracinę kreivę, kuriai sudaryti paruošta eilė standartinių tirpalų su žinoma Al koncentracija ir išmatuota šių tirpalų absorbcija (matavimų rezultatai pateikti 2 priede).

2.3. Aliuminio atgavimo iš kombinuotos sudėties pakuotės metodika

Ekperimentiniai aliuminio atgavimo iš kombinuotos sudėties pakuotės atliekų tyrimai atlikti šlapiojo skyrimo metodu (angl. *wet process separation*) [41, 42, 43, 44, 45], kuris nagrinėtas 1 skyriuje, literatūros apžvalgoje. Ekperimentiškai analizuoti trijų rūšių pakuotės bandiniai – tetrapak pakuotės (T), lizdinės vaistų pakuotės (B) ir aliuminiu dengtos plėvelės pakuotės (P). Pakuočių bandiniai surinkti iš vartotojų jiems suvartojus produktus, tokiu būdu bandiniai realiai atitinka tyrimo objektą – kombinuotos sudėties pakuočių atliekas. Visi bandiniai prieš analizę švariai nuplauti vandeniu, pašalinant maisto, gėrimų ar vaistų likučius.

Kadangi tetrapak pakuotės bandinio sudėtinės dalys yra popierius/kartonas bei polietileno ir aliuminio laminatas (Al-PE), tam, kad visi bandiniai savo sudėtimi būtų panašesni ir popieriaus/kartono sluoksnis galimai neapsunkintų analizės bei nebūtų trukdančiu veiksmu vykstantiems procesams, iš bandinio, prieš pradedant tyrimus mechaniniu būdu buvo pašalintas popieriaus/kartono sluoksnis. Tetrapak bandinys išbrinkintas vandenyje, popieriaus sluoksnis nuvalytas, o likęs Al-PE laminatas prieš analizę gerai išdžiovintas drėgmės pašalinimo tikslais. Paruoštas Al-PE sluoksnis susmulkintas į $\sim 1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ dydžio dalis, ir kiekvienam ekperimentui pasverta po 1 g susmulkinto bandinio.

Lizdinės vaistų pakuotės bei aliuminuotos plėvelės bandiniai paruošti atitinkamai – bandiniai susmulkinti į $\sim 1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ dydžio dalis ir pasverta po 1 g susmulkinto bandinio kiekvienam ekperimentui. Bandiniai susmulkinti atsižvelgiant į nagrinėtoje mokslinėje literatūroje pateiktas rekomendacijas, bandinio ir reagento santykis, kuris ekperimente buvo 1 g bandinio ir 200 ml reagento, (angl. *liquid-solid phase ratio*) taip pat parinktas atsižvelgiant į kitų mokslininkų rekomendacijas atliekant panašaus pobūdžio tyrimus [41, 42, 43, 44, 45].

Skiriamasis reagentas, reaguodamas su bandiniu, esant atitinkamoms sąlygoms atskiria aliuminio ir plastiko sluoksnius laminate, tokiu būdu, jeigu ekperimentas sėkmingas, gaunant du produktus – aliuminio folijos sluoksnį ir plastiko sluoksnį. Ekperimentai atlikti naudojant tris skirtingus skiriamuosius reagentus tomis pačiomis sąlygomis siekiant nustatyti tinkamiausią skiriamąjį reagentą analizuotiems bandiniams bei vadovaujantis moksliniuose straipsniuose pateiktose rekomendacijose dėl reagentų parinkimo [41, 42, 43, 44, 45]. Ekperimentams atlikti naudoti šie reagentai:

- 4 mol/l skruzdžių rūgštis (S);
- 4 mol/l acto rūgštis (A);
- mišrus organinis tirpiklis (O), t. y. benzeno – etilo alkoholio – vandens mišinys, tūrio santykiu 30-20-50 atitinkamai.

Kiekvienas bandinys (T, B ir P) buvo veikiamas kiekvienu iš reagentų (S, A ir O), todėl buvo atlikti 9 eksperimentai (3 bandiniai x 3 reagentai), kiekvieną iš jų kartojant tris kartus, tokiu būdu viso atliekant 27 eksperimentus. Kiekvienam eksperimentui suteiktas identifikacinis numeris, pagal principą: bandinio rūšis + skiriamąjo reagento rūšis + bandymo numeris, kaip pvz.: AT1, kur A – skiriamasis reagentas 4 mol/l acto rūgštis, T – tetrapak pakuotės bandinys, o 1 – bandymo eilės numeris.

Rūgštimis veikti bandiniai po skyrimo nuplauti distiliuotu vandeniu ir palikti parai laiko džiuoti kambario temperatūroje. Tuo tarpu bandiniai, kurie buvo veikti mišriu organiniu tirpikliu, prieš džiovinimą kruopščiai nuplauti etilo alkoholiu ir distiliuotu vandeniu, kad nuo gautų produktų būtų pašalinti organinio tirpiklio likučiai [41]. Toliau bandiniai išdžiovinti kambario temperatūroje. Visiškai išdžiūvę bandiniai atrūšiuoti ir pasvertos atsiskyrusių aliuminio bei plastiko dalių ir neatsiskyrusių pakuotės sluoksnių masės (produktai ir šalutiniai produktai).

Eksperimentams atlikti ir atitinkamoms eksperimento sąlygoms palaikyti naudota laboratorinė įranga, nurodyta 2.1. lent., bei papildoma įranga (matavimo indai, įvairios talpos, ir k.t.).

2.1. lentelė. Eksperimentiniams tyrimams naudota įranga

250 ml tūrio apvaliudugnė kolba	
Šildymo termostatas su vonele	
Mechaninė maišyklė	
Analitinės svarstyklės	

Eksperimentinių tyrimų eiga ir proceso schema pritaikyta pagal Yan D. et al. (2.1. pav.) [42]. Eksperimentai vykdyti tokiomis pastoviomis sąlygomis:

- 60°C temperatūra reaktoriuje;
- mechaninis maišymo greitis ~ 300 rpm;
- bandinio dydis ~ 1 cm x 1 cm;
- 1 g tiriamojo bandinio masė;
- 200 ml skiriamąjo reagento tūris;
- maksimalus bandinio išbuvimo reaktoriuje laikas 30 minučių.



2.1. pav. Proceso schema pritaikyta pagal Yan D. et. al. [42]

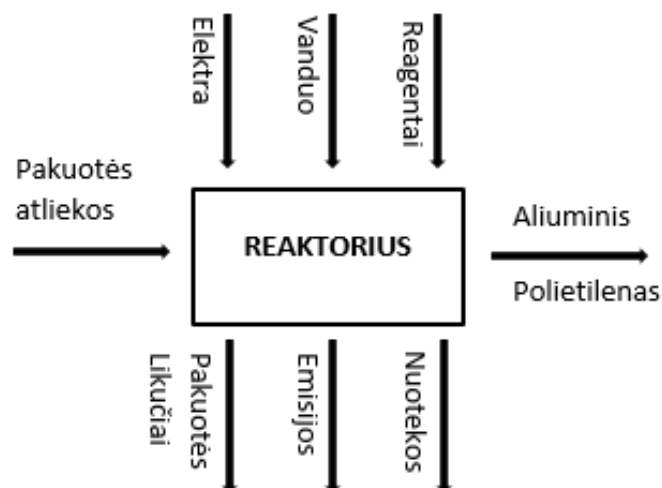
Siekiant nustatyti galimus eksperimentų išeigos nuostolius, t. y. Al perėjimą į tirpią būseną, priklausančius nuo pasirinkto skiriamąjo reagento, po eksperimentų likę tirpalai analizuoti pagal 2.2. skyriuje aprašytą metodiką. Eksperimentų rezultatai, nustačius produktų ir šalutinių produktų masę bei įvertinus proceso nuostolius, toliau apdoroti MS Excel programine įranga. Rezultatai pateikiami ir aptariami 3 skyriuje.

2.4. Poveikio palyginamojo vertinimo metodika

Siekiant nustatyti galimą metodų poveikį aplinkai atliktas poveikio palyginamasis vertinimas taikant būvio ciklo vertinimo (angl. *life cycle assessment*) metodą, kurio tikslas – įvertinti ir palyginti trijų skiriamųjų reagentų, naudojamų Al atgavimo iš kombinuotos pakuotės atliekų procese, galimą poveikį aplinkai. Pagal ISO 14040 standartą, būvio ciklo vertinimą sudaro keturi tarpusavyje susiję etapai: tyrimo tikslų ir apimties apibrėžimas, inventorinė analizė, poveikio vertinimas, rezultatų interpretavimas [46, 47].

Tyrimo apimties ir tikslo apibrėžimas (angl. *goal and scope definition*). Šio tyrimo tikslas yra poveikio aplinkai požiūriu palyginti aliuminio atgavimą iš kombinuotos sudėties pakuotės atliekų šlapiuoju skyrimo metodu naudojant tris skirtingus skiriamuosius reagentus. Būvio ciklo vertinimas yra atliekamas 2.3. poskyryje aprašytam aliuminio atgavimo iš pakuotės atliekų procesui. Vienas Al-PE laminato iš tetrapak pakuotės atliekų kilogramas apibrėžtas kaip šio tyrimo funkcinis vienetas. Funkcinis vienetas susideda iš polietileno ir aliuminio kompozicinių medžiagų, kur jų santykis pagal masę yra 70 – 80 % ir 20 – 30 % atitinkamai. Visi įeinantys ir išeinantys proceso srautai normalizuoti šiam funkciniam vienetai.

Sistemos ribos (angl. *system boundaries*). Šiame tyrime sistemos ribos apima aliuminio atgavimo iš pakuotės proceso technologinę dalį. Į tyrimą neįtraukiami ištekliai reikalingi medžiagų, atliekų ir produktų transportavimui bet kuriame būvio ciklo etape, taip pat neįtraukiami ištekliai reikalingi pakuočių gamybai. Pagrindinis dėmesys skirtas technologiniam aliuminio atgavimo iš pakuotės procesui atsižvelgiant į medžiagų ir energijos suvartojimą, emisijas į aplinką bei šalutinių produktų šalinimą. Inventoriniai duomenys pateikiami 2.2. pav. ir 2.2. lent.



2.2. pav. Proceso schema būvio ciklo vertinimui

Inventorinė analizė (angl. *inventory analysis*). Įeinančių ir išeinančių medžiagų bei energijos srautų duomenys reikalingi būvio ciklo vertinimui atlikti surinkti remiantis anksčiau aprašyto eksperimentinio tyrimo duomenimis (2.2. lent.) bei duomenimis nurodomais mokslinėje literatūroje [21], o šiems duomenims priskirti atitinkami procesai ir medžiagos iš Eco-invent duomenų bazės.

2.2. lentelė. Inventoriniai duomenys būvio ciklo vertinimui

Įeiga	Išeiga su $C_2H_4O_2$	Išeiga su CH_2O_2	Išeiga su $C_6H_6-C_3H_6O-H_2O$ mišiniu
Pakuotės atliekos: 1 kg	Aliuminis: 0,18 kg	Aliuminis: 0,20 kg	Aliuminis: 0,32, kg
Reagentas: 200 l	Polietilenas: 0,78 kg	Polietilenas: 0,75 kg	Polietilenas: 0,67 kg
Elektra: 700 kWh	Nuotekos: 200 l	Nuotekos: 200 l	Nuotekos: 200 l
-	Neatsiskyręs Al-PE: 0,01 kg	Neatsiskyręs Al-PE: 0,04 kg	Neatsiskyręs Al-PE: - 0
-	Emisijos: 0,63 g/s m ²	Emisijos: 0,83 g/s m ²	Emisijos (C_6H_6): 4,71 g/s m ²
-	Ploviklis ¹ : 10 l	Ploviklis ¹ : 10 l	Emisijos (C_3H_6O): 1,91 g/s m ²
-	-	-	Ploviklis ¹ : 10 l
-	-	-	Ploviklis ² : 10 l

¹ – ploviklis produktų nuplovimui vanduo;

² – ploviklis produktų nuplovimui etilo alkoholis.

Emisijų apskaičiavimas. Organinių ir neorganinių junginių išsiskyrimas per laiko vienetą iš skystos fazės ar tirpalų skaičiuojamas pagal 2.1. formulę [48]:

$$P = A \frac{MD}{RT} F \frac{p_{soč.} - p_{dal.}}{l} \quad (2.1.)$$

kur:

A - nuo Reinoldso kriterijaus priklausantis koeficientas;

M - garuojančios medžiagos molio masė;

D - garuojančios medžiagos difuzijos koeficientas ore esamos temperatūros sąlygomis;

R - dujų konstanta;

T - absoliuti temperatūra, lygi skysčio paviršiaus ir aplinkos temperatūrų aritmetiniam vidurkiui;

F - garavimo paviršiaus plotas, m²;

$p_{soč.}$ - garuojančios medžiagos sočių garų slėgis skysčio temperatūros sąlygomis, Pa;

$p_{dal.}$ - garuojančios medžiagos dalinis (parcialinis) slėgis aplinkos ore, Pa;

l - oro srauto virš garavimo paviršiaus trajektorijos ilgis, m.

Toks emisijų apskaičiavimas pritaikytas kiekvieno skiriamąjo reagento atveju, o gauti rezultatai, kurie kartu su skaičiavimais pateikiami 3 priede, įtraukti į poveikio aplinkai modeliavimą „SimaPro“ programine įranga.

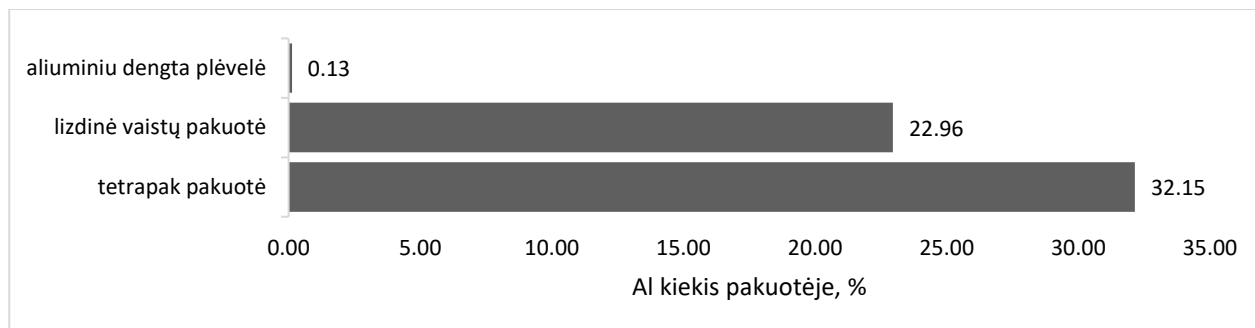
Poveikio apibūdinimas (angl. *impact characterization*). Atlikto būvio ciklo vertinimo rezultatai analizuoti atsižvelgiant į skiriamąjo reagento poveikį aplinkai pagal skiriamąjį reagentą. Atsižvelgiant į M. Xie et. al. [21] tyrimą, kuriame narinėtas panašaus pobūdžio pakuočių perdirbimo procesas (Al atgavimo taikant šlapiąjį skyrimo metodą), poveikio vertinimo etape buvo naudojamas Ekologinio rodiklio 99 (angl. *Eco-Indicator 99*) metodas. Vertinimas atliktas dešimčiai poveikio kategorijų: kancerogeninis poveikis žmonių sveikatai, poveikis ozono sluoksnio ardymui, poveikis klimato kaitai, poveikis rūgštėjimui / eutrofikacijai, ekotoksiškumas, žemės naudojimas, išteklių eikvojimas – mineralai, jonizuojančioji spinduliuotė ir poveikis žmonių sveikatai per kvėpavimo takų sistemą.

Poveikio palyginamasis vertinimas taikant būvio ciklo metodą atliktas naudojant „SimaPro“ programinę įrangą, kurios metodika paremta ISO 14040 ir ISO 14044 standartų principais, o rezultatai pateikiami 3 skyriuje.

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Aliuminio kiekio tirpaluose nustatymo spektrometrinės analizės metodu rezultatai

Aliuminio kiekis tirpaluose nustatytas pagal 2.2. skyriuje pateikiamą metodiką, o gauti rezultatai pateikiami 2 priede. Visų pirma tyrimais nustatytas aliuminio kiekis kombinuotos sudėties skirtingų rūšių pakuotėse ištirpinus tetrapak, lizdinės vaistų pakuotės ir aliuminiu dengtos plėvelės pakuotes karališkajame vandenyje. Šie rezultatai parodė, jog tetrapak pakuotės sudėtyje, pašalinus popieriaus – kartono sluoksnį, yra 32 % aliuminio, o likusi 68 % dalis, tenka polietilenui. Beveik 23 % aliuminio yra lizdinės vaistų pakuotės sudėtyje. Tuo tarpu mažiausią pakuotės dalį aliuminis užima aliuminiu dengtos plėvelės pakuotėje – 0,13 % (žr. 3.1. pav.).



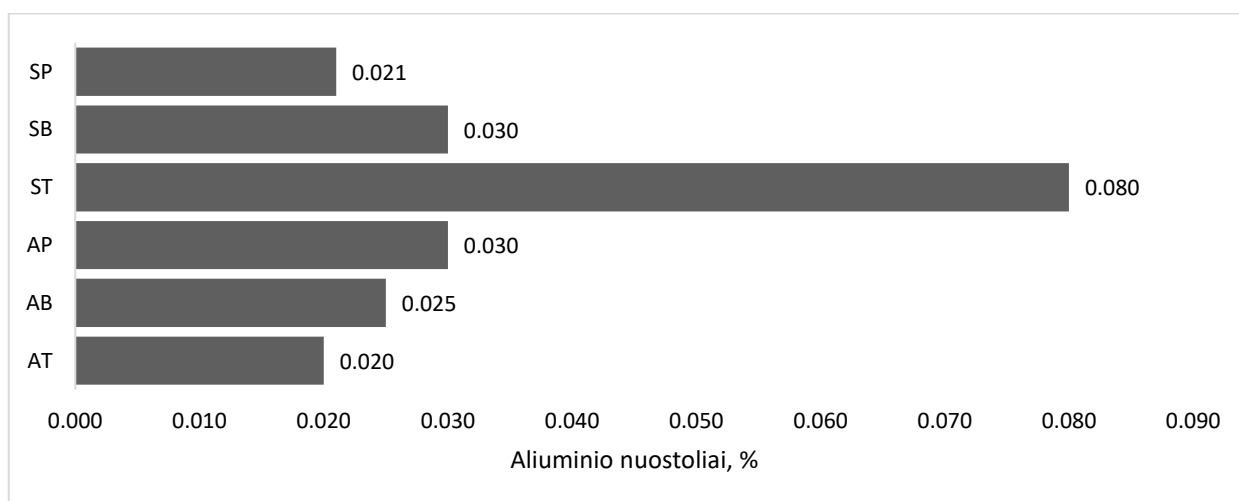
3.1. pav. Al kiekis skirtingos rūšies kombinuotose pakuotėse

Nagrinėtoje mokslinėje literatūroje, aliuminio kiekis skirtingos rūšies pakuotėse pateikiamas įvairus. Pavyzdžiui, mokslinėje literatūroje dažniausiai nurodoma, jog tetrapak pakuotėse Al kiekis sudaro 5 % visos pakuotės dalies [32, 37, 38]. Tačiau aliuminio ir plastiko laminate, pašalinus popieriaus – kartono sluoksnį, aliuminio – polietileno santykis yra 20 – 30 % su 70 – 80 % atitinkamai [21], ką parodė ir atliktas spektrometrinės analizės tyrimas. Mokslinėje literatūroje nurodoma, jog lizdinėje vaistų pakuotėje aliuminis sudaro nuo 15 % iki 20 % pakuotės masės [49, 50, 51]. Panašus rezultatas gautas ir atlikus aliuminio nustatymo pakuotėje tyrimą – Al sudaro 23 % pakuotės dalies pagal masę. Vis tik, sunkiausia įvertinti aliuminio kiekį aliuminiu dengtos plėvelės rūšies pakuotėse. Šios rūšies pakuotėse aliuminio sluoksnis, priklausomai nuo gamybos metu naudotos technologijos, varijuoja kelių mikrometrų ir nanometrų storio diapazone [50], kas lemia aliuminio kiekį pakuotės sudėtyje. Atliktame tyrime buvo analizuojamos tos pačios rūšies pakuotės – tai įvairių traškučių pakuotės pažymėtos 90 pakuotės ženklinimo numeriu, kurių sudėtyje nustatytas santykinai mažas aliuminio kiekis – vos 0,13 % pakuotės masės sudaro aliuminis.

Toliau spektrometrinės analizės metodu buvo analizuoti po eksperimentų likę tirpalai su tikslu nustatyti galimus aliuminio nuostolius eksperimento metu. Gauti rezultatai pateikiami 2

priede. Atlikus šią analizę, nustatyta naudotų reagentų įtaka aliuminio nuostolių susidarymui šlapiuoju skyrimo metodu skiriant tetrapak, lizdinės vaistų pakuotės ir aliuminiu dengtos plėvelės pakuočių bandinius. Nors organinis tirpiklis teoriškai ir neturėtų tirpinti aliuminio, vis tik spektrometrinė analizė buvo atlikta ir teorinė prielaida pasitvirtino – aliuminio pėdsakų analizuojamuose tirpaluose nebuvo aptikta. Kadangi aliuminio tirpaluose nenustatyta daroma prielaida, jog skyrimas organiniu tirpikliu yra be aliuminio išeigos nuostolių.

Didžiausi aliuminio nuostoliai buvo skiriant tetrapak pakuotes skyrimui naudojant skruzdžių rūgšties reagentą. Skiriant tetrapak pakuotes skruzdžių rūgštimi aliuminio masės nuostolis buvo – 0,08 %. Skyrimui naudojant acto rūgšties reagentą taip pat neišvengta aliuminio masės sumažėjimo – aliuminio nuostolis 0,02 % (3.2. pav.).



3.2. pav. Aliuminio nuostoliai (%) priklausomai nuo skiriamąjo reagento ir pakuotės rūšies

Lyginant su tetrapak pakuotės skyrimo skruzdžių rūgštimi nuostoliais, lizdinės vaistų pakuotės skyrimo nuostoliai buvo mažesni. Tačiau skyrimo su skruzdžių rūgšties reagentu aliuminio masės nuostoliai vis tiek išlieka didesni, lyginant su nuostoliais gaunamais skyrimui naudojant kitus du reagentus (3.2. Pav.).

Skiriant aliuminiu dengtos plėvelės pakuotę didžiausias nuostolis gautas skyrimui naudojant acto rūgšties skiriamąjį reagentą, t. y. 0,03 %. O skyrimui naudojant skruzdžių rūgšties reagentą aliuminio nuostoliai buvo nežymiai mažesni – 0,02 % (3.2. pav.).

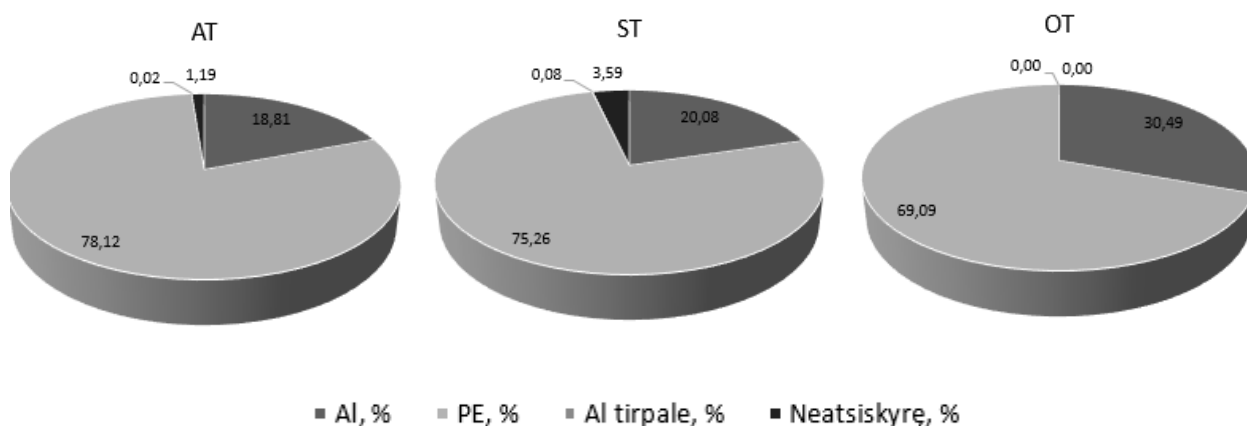
Remiantis gautais rezultatais galima daryti prielaidą, jog didžiausi nuostoliai patiriami skyrimui naudojant skruzdžių rūgštį – du iš trijų atvejų. Tačiau, nustatytas aliuminio kiekis tirpaluose yra santykinai nedidelis – prarandama nuo 0,02 % iki 0,08 % aliuminio masės. Tad, įvertinus galimą atgauti aliuminio kiekį iš atitinkamos rūšies pakuotės, galima teigti, jog tokie aliuminio masės nuostoliai galėtų būti priimtini pramoniniame pakuočių perdirbimo procese.

3.2. Aliuminio atgavimo iš kombinuotos pakuotės šlapiuoju skyrimo metodu rezultatai

Atlikus eksperimentinius tyrimus gauti rezultatai priklausė nuo naudoto skiriamąjo reagento bei skiriamosios pakuotės, todėl rezultatai apžvelgiami atskirai pagal pakuotės rūšį.

3.2.1. Tetrapak pakuotės skyrimo rezultatai

Tyrimai su tetrapak pakuotėmis parodė, jog geriausia eksperimento išeiga gaunama skyrimui naudojant acto rūgšties reagentą. Praėjus skyrimui skirtam laikui gauti du produktai – aliuminio folija (19 %) ir polietilenas (78 %), o nustatytas Al^{3+} kiekis skyrimo tirpale – 0,02 %. Tačiau skyrimas nepilnas, kadangi pasibaigus skyrimo laikui liko nepilnai atsiskyrusi Al-PE dalis, kuri iš bendros masės sudarė 1,19 % laminato dalies, taigi bendras skyrimo su acto rūgšties reagentu nuostolis – 1,21 % (3.3. Pav.).



3.3. pav. Tetrapak pakuočių skyrimo rezultatai priklausomai nuo skiriamąjo reagento

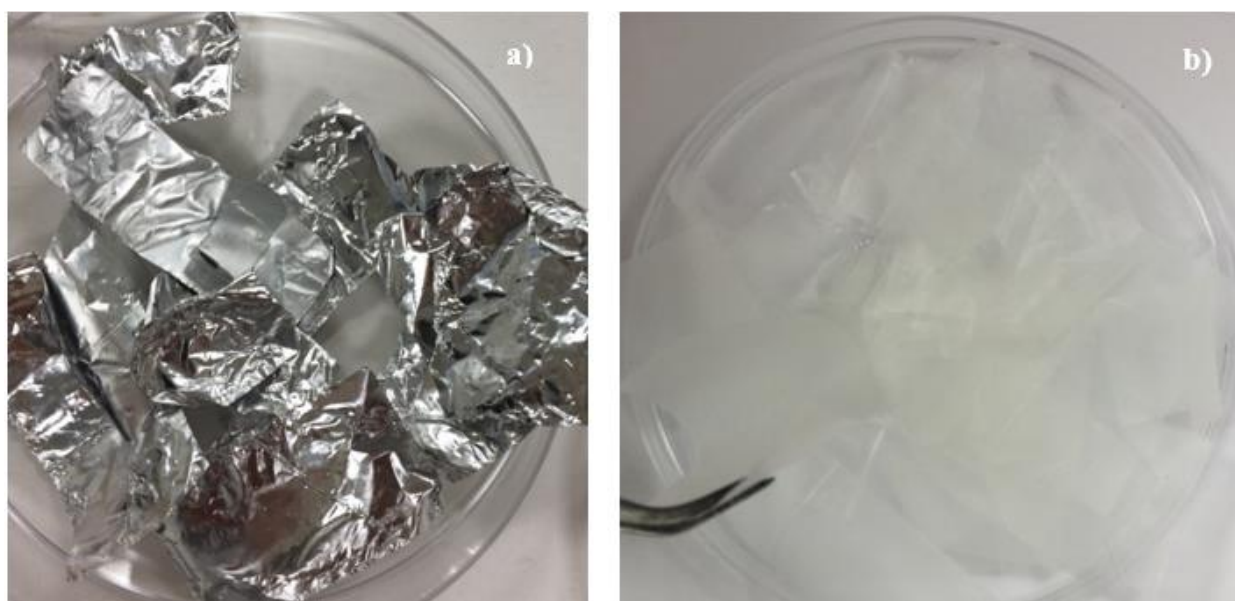
Skiriant tetrapak pakuotes skruzdžių rūgšties reagentu gautas didesnis medžiagų masės nuostolis dėl nepilno skyrimo, t. y. – 3,59 % Al-PE laminato neatsiskyrė, taip pat 0,08 % aliuminio ištirpo skiriamajame reagente. Nepaisant to, gauta geresnė aliuminio folijos išeiga – 20 %, tačiau po skyrimo liko šiek tiek mažiau polietileno – 75 %. Šiame eksperimente gauta mažesnė polietileno išeiga, nes didesnė Al-PE laminato dalis liko neatsiskyrusi (3.3. pav.).

Skyrimui naudojant mišraus organinio tirpiklio reagentą pasiektas 100 % tetrapak pakuotės atskyrimas – gauta 31 % aliuminio folijos ir 69 % polietileno (3.3. pav.). Po skyrimo nelieka neatsiskyrusių ar nepilnai atsiskyrusių pakuotės dalių, taip aliuminis netirpus skiriamajame reagente, kas dar sumažina išeigos nuostolius. Be to, vykdant eksperimentus pastebėta, jog skyrimas šiuo reagentu įvyksta greičiau nei skyrimui naudojant rūgštinius reagentus. Pilnas skyrimas organinio tirpiklio mišiniu įvyksta per 10 – 15 min., kas dvigubai sutrumpina skyrimui skirtą laiką, tokiu būdu sumažinant reikalingus energijos išteklius skyrimui. Zhang S. et. al. [41]

autorių teigimu, skyrimui organiniu tirpikliu taip pat reikalingas mažesnis reagento – bandinio santykis, t. y. 100 ml – 1 g bandinio, todėl galima teigti, jog skyrimas su organiniu tirpikliu yra efektyvesnis šiuo požiūriu.

Yan D. et. al. [42] ir Zhang J.F. et. al. [45] autorių teigimu reagento – bandinio santykio įtaka tyrimų rezultatams yra itin reikšminga. Šie autoriai savo darbuose nagrinėję skirtingus reagento – bandinio santykius, nustatė, jog optimaliausias santykis yra 60l/kg, tačiau pateikdami išvadas nurodo, jog kuo reagento – bandinio santykis mažesnis, tuo didesnė rizika, jog ne visas bandinio paviršiaus plotas turės sąlytį su reagentu, kas neišvengiamai turės neigiamos įtakos skyrimo efektyvumui. Taip pat pastebima, jog esant itin dideliame reagento – bandinio santykiui, tai gali sąlygoti didesnius aliuminio nuostolius, t. y. didesnė aliuminio dalis sureaguos su reagentu ir pereis į tirpią būseną. Todėl siūloma reagento – bandinio santykį rinktis atsižvelgiant į norimą pasiekti rezultatų išėigą [42, 45].

Po skyrimo su skruzdžių rūgštimi gautų produktų iš tetrapak pakuotės nuotraukos pateikiamos 3.4. pav. Aliuminio folija vizualiai nesiskiria nuo įprastos folijos, o polietilenas – visiškai skaidrus ir vizualiai atrodo nepažeistas. Skyrimo acto rūgštimi bei mišriu organiniu tirpikliu rezultatai vizualiai nesiskyrė, t. y. gauti analogiški produktai su tokiomis pat vizualiai pastebimos charakteristikomis.

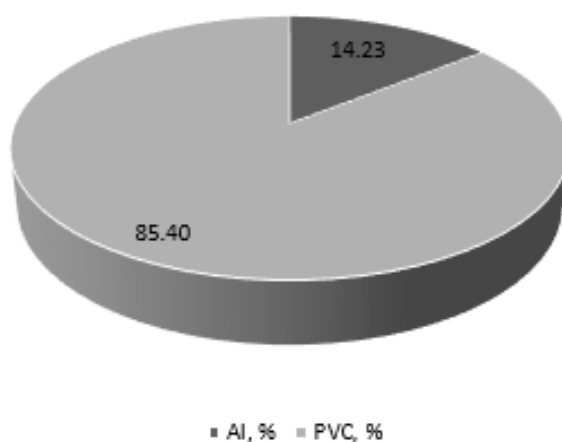


3.4. pav. Tetrapak pakuotės skyrimo skruzdžių rūgštimi rezultatai: a) aliuminio folijos sluoksnis, b) polietileno sluoksnis

Remiantis Yan D., et al. mokslininkų atliktais gautų aliuminio ir polietileno produktų kokybės tyrimais po skyrimo acto rūgšties ir skruzdžių rūgšties reagentais, nustatyta, jog tiek aliuminio, tiek polietileno kokybė atitinka perdirbamiems produktams keliamus reikalavimus ir yra tinkami tolimesniam produktų apdorojimui – aliuminio lydymui gaminti aliuminio luitams ir polietileno perdirbimui [42].

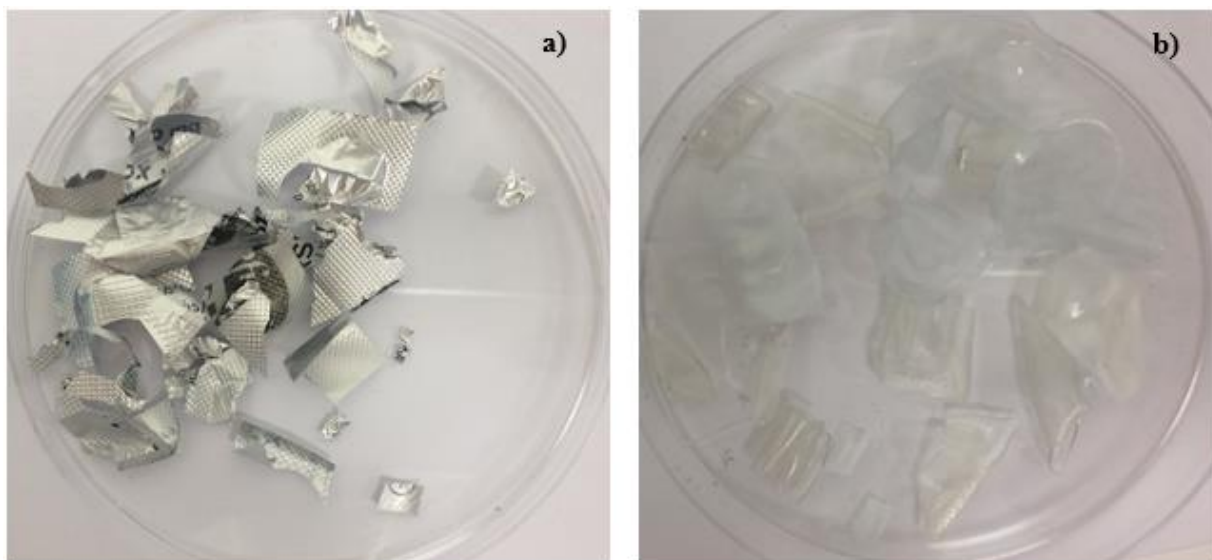
3.2.2. Lizdinės vaistų pakuotės skyrimo rezultatai

Lizdinės vaistų pakuotės sudaro aliuminio ir polivinilchlorido laminatas (Al-PVC), todėl daryta prielaida, jog šios rūšies pakuotės taip pat galima perdirbti naudojant šlapiojo skyrimo metodą. Be to, mokslinėje literatūroje atlikta šios rūšies pakuotės skyrimo su vandenilio chlorido rūgštimi, tačiau skyrimo metu aliuminis visiškai sureaguoja su rūgštimi ir pereina į tirpią būseną [43]. Todėl pabandyta lizdinės vaistų pakuotės atskirti naudojant skruzdžių rūgšties, acto rūgšties ir mišraus organinio tirpiklio reagentus. Vis tik, pageidaujamas skyrimo rezultatas, t. y. pilnai atsiskyrę Al-PVC laminato sluoksniai (14 % ir 85 % atitinkamai), pasiektas tik skyrimui naudojant mišrų organinį tirpiklį (žr. 3.5. pav.).



3.5. pav. Lizdinės vaistų pakuotės skyrimo su mišraus organinio tirpiklio reagentu rezultatai

Skiriant lizdinės vaistų pakuotes mišriu organiniu tirpikliu pastebėta, jog skyrimui skirtas laikas gali būti dar sutrumpintas, kadangi pilnas skyrimas įvyksta per 8 – 10 min., kas yra trimis kartais trumpiau, nei skiriant tetrapak pakuotes rūgštiniais reagentais. Taip pat, kaip jau ir minėta tetrapak pakuočių skyrimo atveju, gali būti sumažintas naudojamo reagento kiekis, kas leistų dar padidinti skyrimo našumą energijos (dėl trumpesnio skyrimo laiko) ir išteklių sąnaudų požiūriu. Vis tik, kaip matyti iš 3.6. pav., atsiskyrę sluoksniai savo išvaizda skiriasi nuo rezultatų gaunamų atskyrus tetrapak pakuotės laminatą.



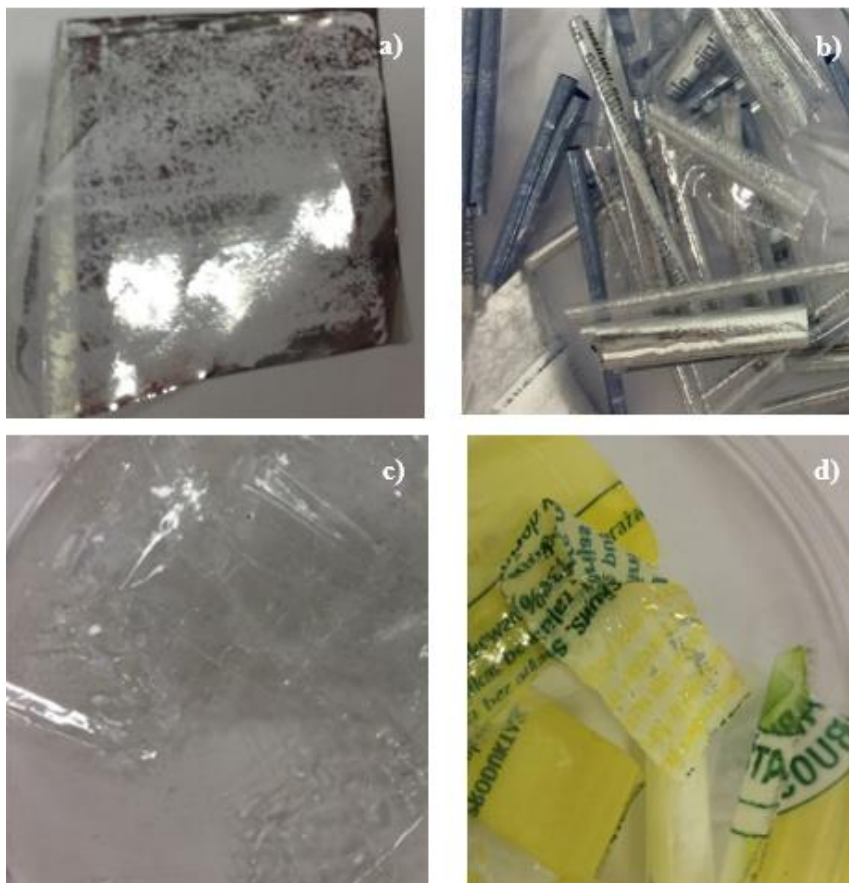
3.6. pav. Lizdinės vaistų pakuotės skyrimo mišriu organiniu tirpikliu rezultatai: a) aliuminio folijos sluoksnis, b) polivinilchlorido sluoksnis

Gauta aliuminio folija išlieka su dažų sluoksniu, kuris nepasišalina net ir praėjus visam skyrimo laikui (30 min.). Taip yra todėl, kad lizdinių vaistų pakuočių gamyboje naudojami ypatingo atsparumo karščiui (atsparumas turi būti ne mažesnis 300 °C) ir mechaniniu poveikiui specialūs dažai, kadangi aliuminio folija dažais padengiama prieš pakuotės šiluminio sandarinimo procesą, kurio metu polivinilchlorido plastikas ir aliuminio folija yra sujungiami [49, 50, 51].

Tuo tarpu gautas PVC plastiko sluoksnis yra skaidrus, vizualiai nepastebimi pažeidimų požymiai, todėl peršasi prielaida, jog šis produktas galėtų atitikti perdirbimo standartus. Wang C., Wang H ir Liu Y. [43] atlikto tyrimo su lizdinėmis vaistų pakuotėmis ir vandenilio chlorido rūgštimi, atsiskyrusio PVC plastiko kokybiniai tyrimai patvirtino, jog gautas produktas yra aukštos kokybės ir grynumo ir yra tinkamas tolimesniam apdorojimui.

3.2.3. Aliuminiu dengtos plėvelės skyrimo rezultatai

Aliuminiu dengtos plėvelės pakuotės skyrimas šlapiuoju metodu naudojant tris skirtingus reagentus buvo nesėkmingas, kadangi nepasiektas pageidaujamas rezultatas – aliuminio ir plastiko atskiri sluoksniai (skyrimo rezultatai pateikiami 4 priede). Nepaisant to, jog nepavyko iš šios rūšies pakuotės išskirti dviejų produktų, po skyrimo pastebėti pakuotės išoriniai pokyčiai (3.7. pav.).



3.7. pav. Aliuminiu dengtos plėvelės pakuotės pokyčiai po skyrimo: a) pakuotės pokyčiai po skyrimo rūgštimi; b) pakuotės pokyčiai po skyrimo organiniu tirpikliu; c) atsiskyrusi pakuotės dalis po skyrimo rūgštimi; d) atsiskyrusi pakuotės dalis su dažais po skyrimo rūgštimi

Pakuotę veikiant rūgštiniu reagentu, pastebėta, jog pakuotė „pasidalina“ į tris dalis – plastiko sluoksnis, kuriame matosi sidabriškos spalvos dulksnos pavidalo aliuminio liekanos (3.7. pav. a) dalis); skaidrus plonas atsiskyręs plastiko sluoksnis (3.7 pav. c) dalis), ir plastiko su nepasišalinusiais dažais sluoksnis (3.7 pav. d) dalis). Žvelgiant į 3.7 pav. a) paveikslą galima padaryti prielaidą, jog aliuminis skyrimo metu kiek nutirpsta nuo plastiko, tačiau kadangi aliuminis šios rūšies pakuotėse yra „įkalintas“ tarp plastiko sluoksnių, o jo dalis yra santykinai maža, netgi ir veikiamas rūgštinių reagentų aliuminis sunkiai pereina į tirpią būseną, ką parodė ir 3.1. aprašyti tirpalų cheminės analizės rezultatai: aliuminio tirpale nustatyta nuo 0,02 iki 0,03 %. 3.7 pav. b) nuotraukoje matomas skyrimo organiniu tirpikliu rezultatas. Šio eksperimento metu pakuotė nepasidalino į kelis plastiko sluoksnius, tačiau buvo matyti bendras pakuotės fizinis pokytis.

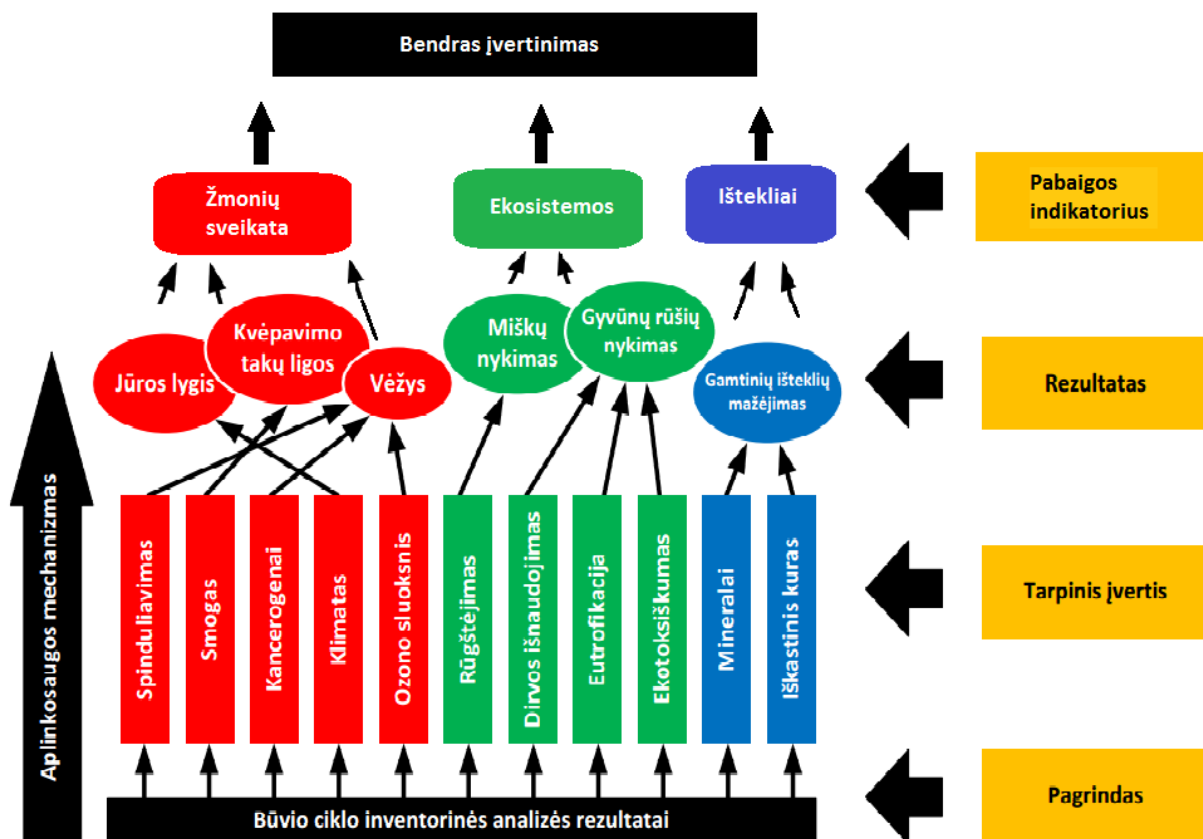
Nepaisant pakitusios pakuotės išvaizdos, skyrimas bet kuriuo iš reagentų, laikomas neįvykusiu, todėl daroma išvada, jog aliuminio atgauti iš aliuminiu dengtos plėvelės pakuočių, tokių kaip bulvių traškučių pakuotės, kavos pupelių pakuotės ar kt. pakuotės, ženklinos 90 pakuočių ženklinimo numeriu, negali būti efektyviai perdirbtos šlapiuoju skyrimo metodu su tikslu atgauti aliuminį.

3.3. Poveikio palyginamojo vertinimo rezultatai

Kiekvienas procesas turi poveikį aplinkai, o priklausomai nuo proceso, poveikis aplinkai gali būti neigiamas arba teigiamas, tačiau objektyviai įvertinti proceso poveikį aplinkai yra ganėtinai sudėtinga. Todėl siekiant objektyviai ir nešališkai įvertinti proceso galimą poveikį aplinkai pasitelkiami specialiai tam tikslui skirti metodai. Viena tokių metodų – būvio ciklo vertinimas. Šis metodas plačiai naudojamas įvairiose aplinkos apsaugos organizavimo ir valdymo srityse ir yra laikomas patikimu būdu įvertinti tam tikro proceso ar medžiagos galimą poveikį aplinkai. Būvio ciklo vertinimas yra vienas iš aplinkos vadybos metodų, taikomų su gaminiiais ar paslaugomis susijusių aplinkos aspektų ir potencialių poveikių identifikavimui ir įvertinimui, ir leidžia palyginti gaminius ar procesus pagal poveikį aplinkai [46].

Atliekant poveikio vertinimą ir rezultatų interpretavimą, atliekamas klasifikavimas, kurio metu nustatomos poveikio aplinkai kategorijos ir kiekvienai jų priskiriami inventoriniai duomenys. Bendrąsias nagrinėjamas poveikių aplinkai kategorijas sudaro žmonių sveikata, išteklių vartojimas ir ekologinės pasekmės. Šios trys pagrindinės kategorijos gali būti toliau skirstomos į grupes, o gauti rezultatai pateikiami juos normalizavus (3.8. pav.). Normalizavimas yra procedūra reikalinga parodyti, koku mastu poveikio kategorija turi reikšmingą indėlį į bendras aplinkosaugos problemas. Norint sukurti vienodą vienetą visoms poveikio kategorijoms ir parodyti atitinkamos kategorijos santykinį indėlį aplinkos apsaugos problemoms tam tikrame regione, atliekamas poveikio vertinimas normalizuojant apibūdinimo rezultatus. Normalizavimas naudojamas dviem tikslams:

- poveikio kategorijos, kurios prisideda tik labai nedidele dalimi lyginant su kitomis poveikio kategorijoms gali būti paliktos be nagrinėjimo, taip sumažinant klausimų, kurie turi būti įvertinti;
- normalizuoti rezultatai rodo aplinkosaugos problemų dydį, susidariusių produkto būvio cikle, lyginant su visų Europos aplinkos apkrovų dydžiu [46].

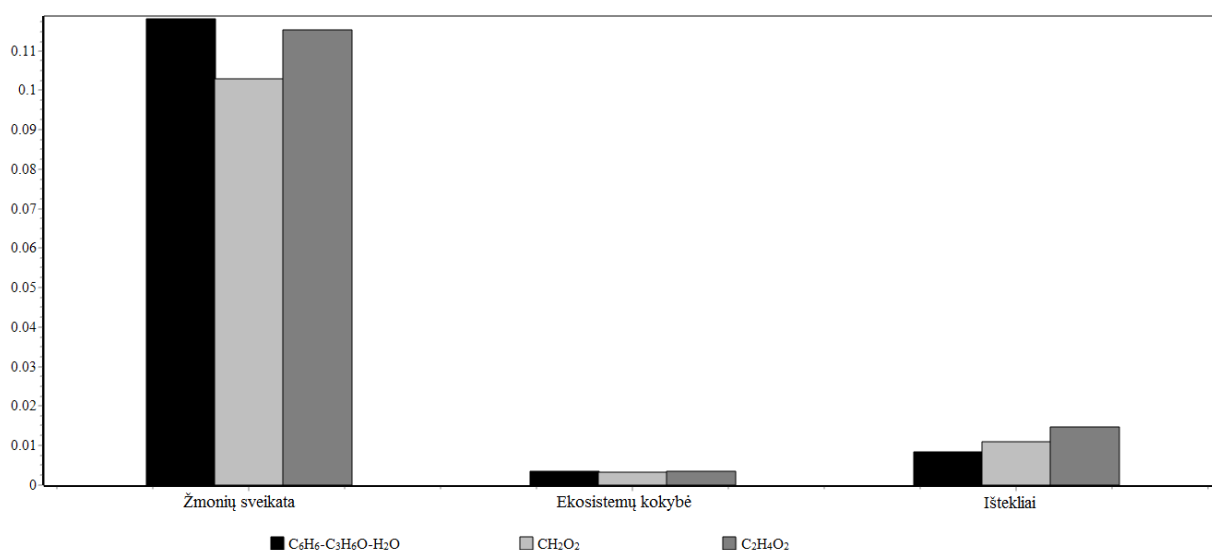


3.8. pav. Poveikio vertinimo struktūros bendra apžvalga (pritaikyta pagal Navickas K. 2012) [46]

Tyrimė atliktas poveikio palyginamasis vertinimas siekiant identifikuoti Al atgavimo iš kombinuotos pakuotės atliekų technologinio proceso, naudojant skirtingus skiriamuosius reagentus, galimą poveikį aplinkai. Atlikus būvio ciklo vertinimą, pagal proceso įvesties ir išvesties parametrus, nustatyta, jog Al atgavimas šlapiuoju skyrimo metodu didžiausią neigiamą poveikį turi žmonių sveikatai (angl. *Human Health*). Naudojant organinio mišinio ($C_6H_6-C_3H_6O-H_2O$) skiriamąjį reagentą, neigiamas poveikis žmonių sveikatai yra didžiausias (0,118), lyginat su kitais dviem reagentais. Skyrimui naudojant 4 mol/l acto r. reagentą ($4M C_2H_4O_2$) poveikis žmonių sveikatai taip pat išlieka didelis – 0,115, o naudojant 4 mol/l skruzdžių r. reagentą ($4M CH_2O_2$) – 0,103. Mažiausias proceso neigiamas poveikis, nepriklausomai nuo naudoto reagento, yra ekosistemų kokybei (angl. *Ecosystem Quality*). Lyginant reagentų įtaką išteklių poveikio kategorijai (angl. *Resources*) didžiausią neigiamą įtaką turi procesas, kuriame naudotas $4M C_2H_4O_2$ skiriamasis reagentas – 0,0147, o naudojant $C_6H_6-C_3H_6O-H_2O$ skyrimo reagentą – vos 0,0084, $4M CH_2O_2$ – 0,0111 (3.9. pav.).

Nustatyta, kad didžiausią neigiamą poveikį žmonių sveikatai sukeltų organinio tirpiklio kaip skiriamosio reagento naudojimas Al atgavimo procese. Kadangi, benzenas, kuris yra šio reagento sudėtinė dalis, laikomas itin toksišku, pavojingu junginiu, kuris per ilgą veikimą pasižymi kancerogeniniu poveikiu, sukelia reprodukcinės sistemos pakitimus, yra mutageniškas,

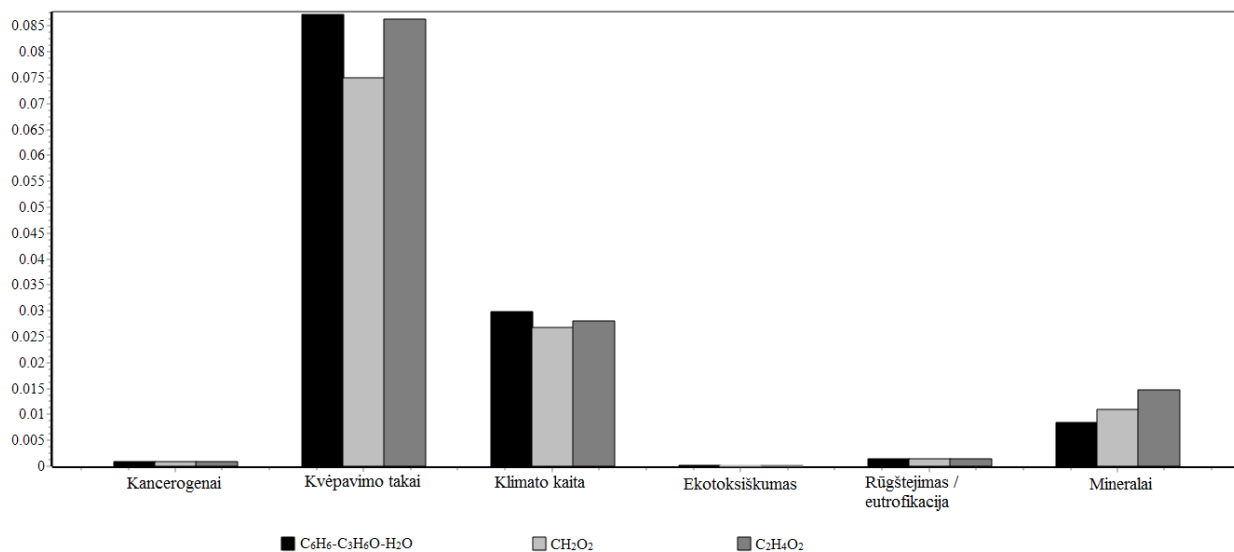
o patekus ant odos ar į akis sukelia dirginimą ir deginimą, prarijus ar patekus į kvėpavimo takus gali sukelti mirtį [52], tokio rezultato ir buvo tikėtasi. Tuo tarpu nagrinėjant rūgštinių reagentų charakteristikas galima teigti, jog acto ir skruzdžių rūgtys, palyginti, nėra tokios pavojingos. Acto r. yra degus skystis ir garai, smarkiai nudegina odą ir akis, tačiau nėra laikoma kancerogeniniu junginiu [53]. Skruzdžių r. klasifikuojama kaip degus skystis ir garai, toksiškas įkvėpus, smarkiai nudegina odą ir akis, kai kuriems jautriems asmenims ilgai trunkantis ar pakartotinis poveikis gali sukelti alergines reakcijas, tačiau taip pat nėra laikomas kancerogenu [54]. Vis tik, atlikta reagentų poveikio palyginamoji analizė parodė, jog rūgštinių reagentų naudojimas Al atgavimo procese yra panašaus svorio (poveikis žymiai nesiskiria) kaip ir organinio tirpiklio naudojimo atveju.



3.9. pav. Normalizuoti rezultatai pagal poveikio kategorijas

Nagrinėjant skiriamųjų reagentų poveikį aplinkai pagal poveikio kategorijas pastebima, jog didžiausią neigiamą poveikį šlapiojo skyrimo metodus turi kvėpavimo takų (neorganinės medžiagos) poveikio kategorijai (angl. *Resp. Inorganics*). Šioje poveikio kategorijoje didžiausias įvertis tenka Al atgavimo procesui su $C_6H_6-C_3H_6O-H_2O$ reagentu – 0,0872, toliau – 4M $C_2H_4O_2$ – 0,0863 ir 4M CH_2O_2 reagentu – 0,075. Antra pagal poveikio kategoriją, kurioje nustatytas palyginti didelis neigiamas poveikis, yra klimato kaitos poveikio kategorija, kurioje įverčiai svyruoja nuo 0,026 iki 0,0298 4M $C_2H_4O_2$ ir $C_6H_6-C_3H_6O-H_2O$ reagento atitinkamai. Išteklių eikvojimo (mineralų) požiūriu visų trijų reagentų poveikis taip pat panašus, tačiau rūgštiniai reagentai šiuo atveju sukelia didesnę neigiamą poveikį: 4M $C_2H_4O_2$ – 0,0147, 4M CH_2O_2 – 0,0111, o $C_6H_6-C_3H_6O-H_2O$ – 0,00848. Visose kitose poveikio kategorijos reikšmingesnio neigiamo poveikio nepastebėta, paminėtina nebent tik kancerogeninio poveikio kategorija, kur pagal vertinamų reagentų charakteristikas buvo tikėtasi, jog organinio tirpiklio reagentas turės

didžiausią neigiamą poveikį, tačiau nustatyta, jog visų trijų reagentų poveikis yra lygiavertis (3.10. pav.).



3.10. pav. Normalizuoti rezultatai pagal poveikio grupes

Atsižvelgiant į poveikio palyginamojo vertinimo rezultatus galima teigti, jog mažiausiai aplinkosauginiu požiūriu patrauklus Al atgavimo šlapiuoju metodu būdas yra naudojant organinio tirpiklio reagentą. Vis dėl to, atgavimo procese organinio tirpiklio reagentą pakeitus rūgštiniu reagentu – acto r. arba skruzdžių r., neigiamas poveikis sumažėtų nežymiai, kadangi visų vertintų reagentų poveikio įverčiai skyrėsi sąlyginai nežymiai.

3.4. Rezultatų aptarimas

Kombinuotos (daugiasluoksnės) pakuotės perdirbimas yra sudėtingas ir komplikotas procesas, kadangi medžiagų negalima atskirti įprastais mechaniniais ar fiziniais būdais. Palyginti lengviausiai iš kombinuotos pakuotės rūšių perdirbamos tetrapak pakuotės iš jų atgaunant popieriui – kartono sluoksnį ir bendrą plastiko – aliuminio laminato sluoksnį. Tuo tarpu plastiko – aliuminio laminatų pakuotės perdirbti sudėtinga.

Eksperimentiškai įvertinus nustatytas aliuminio kiekis trijų rūšių kombinuotos sudėties pakuotėse, iš kurių didžiausia aliuminio masės dalis (32 %) yra tetrapak tipo pakuotėse bei lizdinėse vaistų pakuotėse (0,23 %) o mažiausia dalis – aliuminiu dengtos plėvelės tipo pakuotėse (0,13 %) (žr. 3.1. pav. ir 4 priedą).

Atliktų eksperimentų rezultatai parodė, kad šlapiojo skyrimo metodo rezultatai labai priklauso nuo metodo parinkto skiriamąjo reagento. Pagrindiniu skyrimo rezultatų vertinimo kriterijumi laikant skyrimo proceso laiką, t. y. per kokį laiko intervalą įvyksta 100 % medžiagų atskyrimas, neabejotinai tinkamiausiu skiriamuoju reagentu būtų laikomas mišrus organinis

tirpiklis. Eksperimentinių tyrimų metu bandinių skyrimas šiuo reagentu įvyko jau per 8 min., kai tuo tarpu skyrimas rūgštiniais reagentais trunka trečdaliu ilgiau – apie 30 minučių.

Atlikus eksperimentinius tyrimus pastebėta, jog šlapiojo skyrimo metodas beveik 100 % efektyvus yra tik skiriant tetrapak pakuočių bandinius, o Al bei plastiko produktus iš šio tipo pakuočių atgauti galima naudojant, tiek rūgštinius, tiek organinio tirpiklio reagentus. Tuo tarpu atskirti aliuminio ir plastiko sluoksnius iš lizdinių vaistų pakuočių pavyko tik su organinio tirpiklio reagentu. Aliuminiu dengtos plėvelės pakuočių medžiagų atskyrimas apskritai neįvyksta. Remiantis gautais rezultatais galima spėsti, jog organinio tirpiklio reagentas yra tinkamas skirti tiek tetrapak tiek lizdinių vaistų pakuočių atliekoms, o rūgštiniai reagentai (4 mol./l acto ir skruzdžių rūgštys) galėtų būti naudojami tik medžiagų atgavimui iš tetrapak pakuočių atliekų.

Eksperimentų metu su mišriu organiniu tirpikliu atgaunama mažesnė tetrapak bandinio polietileno dalis (0,67 g), nei skiriant rūgštiniais tirpikliais (0,78 g acto r. ir 0,75 g skruzdžių r. atvejais) (žr. 4 priedą).

Šlapiojo skyrimo metodą aliuminio atgavimui Xie M. et. al. autoriai palyginę su kitais kombinuotų pakuočių atliekų apdorojimo metodais nustatė, jog Al atgavimo procesas yra priimtinausias atliekų apdorojimo metodas aplinkosauginiu požiūriu [21]. Vis tik atlikus procese naudojamų reagentų poveikio palyginamąjį vertinimą taikant būvio ciklo vertinimo metodą nustatyta, jog rūgštiniai reagentai, palyginus su mišriu organiniu tirpikliu, kurio sudėtyje yra benzenas, pagal savo charakteristikas yra mažiau pavojingi aplinkai ir žmonių sveikatai (žr. 3.9. pav. ir 3.10. pav.). Įvertinus reagentų poveikio palyginamosios analizės rezultatus, galima teigti jog sunaudojamo reagento kiekis yra lemiantis veiksnys apibūdinantis metodo neigiamą poveikį, todėl siekiant jį sumažinti reikalinga mažinti naudojamo reagento kiekį. Mokslininkai Yan D. et al., nagrinėję reagento ir bandinio santykio reaktoriuje poveikį produktų atgavimo išėigai, nustatė, jog rūgštinių reagentų kiekį galima sumažinti, tačiau nurodoma, jog tokiu atveju gali būtų patirti didesni išėigos nuostoliai arba dažniau pasitaikyti nepilno produktų atsiskyrimo atvejai [42]. Reagentų pakartotinas panaudojimas – regeneravimas, taip pat turėtų įtakos neigiamo poveikio sumažinimui.

Vizualiai vertinant po skyrimo gautų produktų kokybę pastebėta, jog aliuminio folija ir polietilenas atgauti iš tetrapak pakuočių išlaiko aukštą kokybę. Tą patvirtina ir apžvelgtuose straipsniuose aprašyti skyrimo produktų savybių, tokių kaip paviršiaus įtrūkimai, atsparumas tempimui, storis bei tankumas, produktų grynumas, tyrimų rezultatai. Nustatyta, jog tiek atgaunamas polietilenas, tiek Al yra 99,6 % ir 87,17 % grynumo (be priemaišų) atitinkamai, kas sudaro galimybę gautus produktus toliau naudoti kaip antrines žaliavas [42, 43]. Nagrinėjant produktų gautų iš lizdinės vaistų pakuotės kokybę, jau vizualiai pastebima, jog atgautas

aliuminio sluoksnis turi sąlyginai aukštą priemaišų kiekį kadangi ant atgautos aliuminio folijos lieka pradinis ant pakuotės buvęs spausdinimo dažų sluoksnis (žr. 3.6. pav.). Taip yra todėl, kad lizdinių vaistų pakuočių gamybos metu naudojami specialūs, ypatingo atsparumo įvairiam išoriniam poveikiui dažai, o aliuminio folija jais padengiama dar prieš Al ir polivinilchlorido sluoksnių sulaminavimą [49]. Tetrapak pakuočių atveju to pavyksta išvengti, kadangi aliuminio sluoksnis yra tarp kitų pakuotės sluoksnių, todėl ant jo nepatenka pakuotės prekinei išvaizdai sudaryti skirti dažai, be to tetrapak pakuočių dažams nėra keliami tokie patys atsparumo poveikiui standartai, kaip lizdinių pakuočių atveju.

Vertinant metalizuotos plėvelės perdirbimo galimybes, laikytina, jog jos perdirbimas arba kitoks panaudojimas yra galimas nesiekiant atgauti aliuminio, pvz. šios rūšies pakuočių atliekas deginant energijos išgavimui arba jas perlydant. Eksperimentų rezultatai patvirtino, jog aliuminio atgavimas iš šios rūšies pakuočių taikant šlapiojo skyrimo metodą neįmanomas. Todėl daugelio mokslininkų teigimu, vertėtų daugiau dėmesio skirti ne šios rūšies pakuočių perdirbimui, o aliuminio tokio tipo pakuotėse naudojimo eliminavimui, ieškant būdų pakuotėje esantį aliuminį pakeisti kitomis medžiagomis, kurios galėtų bent iš dalies suteikti pageidaujamas savybes pakuotei, kurias suteikia aliuminio buvimas [30].

Įvertinus mokslinėje literatūroje aprašomus aliuminio atgavimo iš kombinuotos pakuotės atliekų metodus ir atliktų eksperimentinių tyrimų rezultatus galima teigti, jog aliuminio atgavimas iš tokio tipo pakuočių yra galimas, o tinkamai parinkus skyrimo reagentus bei kitas skyrimo sąlygas galima atgauti aukštos kokybės aliuminio bei plastiko produktus su minimaliais proceso metu patiriamais nuostoliais (nuo 0 % iki 4 % masės nuostolių, žr. 4 priedą). Svarbu ir tai, jog taikant šį metodą pavyksta atgauti visas pakuotės sudėtinės dalis, kas padidina tokio proceso efektyvumą ir ekonominį bei aplinkosauginį naudingumą. Tuo tarpu Al atgavimas iš pakuočių, kuriose Al sluoksnio storis yra nuo keleto nanometrų iki keleto mikronų, būtų galimas tik naudojant papildomus metalo atgavimo iš tirpalų metodus, tačiau tokiu būdu atgavimas nebūtų efektyvus, kadangi būtų reikalinga integruoti papildomus procesus, kas dar padidintų bendro proceso imlumą laiko ir įvairių resursų sąnaudoms.

Šio tyrimo rezultatai parodė, jog aliuminio atgavimas iš kombinuotos sudėties pakuočių yra naudingas aplinkosauginiu požiūriu ne tik todėl, kad sutaupomi dideli energijos ištekliai reikalingi metalo išgavimui iš Žemės gelmių, bet ir todėl, kad atgavimas įmanomas su beveik 100 % efektyvumu bei palyginti aukšta atgaunamo produkto kokybe.

IŠVADOS IR REKOMENDACIJOS

Pagrindinis šio tyrimo tikslas buvo išnagrinėti ir įvertinti aliuminio atgavimo iš kombinuotų pakuočių atliekų galimybes. Pagrindinės išvados yra šios:

1. Nustatytas aliuminio kiekis skirtingos rūšies kombinuotos sudėties pakuotėse (1 g): tetrapak pakuotėje – 0,32 g (32 % bendros pakuotės masės), lizdinėje vaistų pakuotėje – 0,23 g (23 % bendros pakuotės masės) ir 1,3 mg (0,13 % bendros pakuotės masės) aliuminiu dengtos plėvelės pakuotėje.

2. Šlapiojo skyrimo metodą taikant aliuminio atgavimui iš tetrapak pakuotės geriausi rezultatai, vertinant atgauto aliuminio kiekį, pasiekti su benzeno, etilo alkoholio ir vandens mišinio reagentu (30,5 %) (3.3. pav.). Lizdinės vaistų pakuotės atveju Al atgaunamas naudojant tik benzeno, etilo alkoholio ir vandens mišinio reagentą (14,23 %) (3.5. pav.). Aliuminio atgavimas iš aliuminuotos plėvelės negalimas nepriklausomai nuo naudojamo reagento (3.7. pav.).

3. Vertinant skyrimo trukmę optimaliausias skyrimo metodas yra naudojant benzeno, etilo alkoholio ir vandens mišinio reagentą – visiškai medžiagų skyrimas įvyksta per 8 min., tuo tarpu naudojant rūgštinius reagentus (skruzdžių rūgties ir acto rūgšties 4 mol/l reagentai)) skyrimo trukmė yra 30 min.

4. Atlikus atgavimo procese naudojamų reagentų poveikio palyginamąjį vertinimą nustatyta, jog didžiausią neigiamą poveikį procesas turi žmonių sveikatai, o benzeno, etilo alkoholio ir vandens mišinio reagento naudojimas pagal gautus rezultatus yra mažiausiai priimtinas (3.9. Pav.). Vertinant kombinuotų pakuočių perdirbimą taikant šlapiojo skyrimo metodą aplinkosauginiu požiūriu, remiantis nagrinėta moksline literatūra daroma išvada, jog kombinuotų pakuočių atliekų apdorojimas šiuo metodu aplinkai yra kur kas parankesnis nei atliekų šalinimas sąvartyne ar deginimas su energijos išgavimu (žr. 1.3. poskyrį).

5. Taikant šlapiojo skyrimo metodą aliuminio atgavimas iš kombinuotos pakuotės atliekų yra galimas ir nesudėtingai įgyvendinamas uždavinys. Tačiau atsižvelgiant į Pasaulio bei Europos politikos vystymosi tendencijas, aplinkosauginiu požiūriu, visų pirma turėtų būti stengiamasi vengti tokio tipo atliekų susidarymo, o siekiant palengvinti ir užtikrinti gaminio perdirbimą, vertėtų apskritai atsisakyti naudoti kompozicines medžiagas pakuočių sudėtyje.

LITERATŪRA

1. WILTS, H., VON GRIES, N. and BAHN-WALKOWIAK, B. From Waste Management to Resource Efficiency—The Need for Policy Mixes. *Sustainability*, 2016, vol. 8, no. 7. pp. 622.
2. KING, A.M., BURGESS, S.C., IJOMAH, W. and MCMAHON, C.A. Reducing Waste: Repair, Recondition, Remanufacture Or Recycle? *Sustainable Development*, 2006, vol. 14, no. 4. pp. 257-267.
3. SKORUPSKAITĖ, K. and JUNEVIČIUS, A. Waste Management Policy Development in Lithuania Applying Circular Economy Model. *Public Policy and Administration*, 2017, vol. 16, no. 1. pp. 91-107.
4. MARTINEZ-SANCHEZ, V. Integrated Environmental and Economic Assessment of Waste Management Systems, 2016.
5. EUROPOS PARLAMENTAS IR EUROPOS SĄJUNGOS TARYBA. *Europos Parlamento Ir Tarybos Direktyva 2008/98/EB Dėl Atliekų Ir Panaikinti Kai Kurias Direktyvas*. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/?uri=CELEX:32008L0098&qid=1492591009534>: lapkričio 19, 2008.
6. VAN EWIJK, S. and STEGEMANN, J. Limitations of the Waste Hierarchy for Achieving Absolute Reductions in Material Throughput. *Journal of Cleaner Production*, 2016, vol. 132. pp. 122-128.
7. European Commision. Being Wise with Waste: The EU's Approach to Waste Management, 2010. pp. 16 ISSN ISBN 978-92-79-14297-0.
8. MORRIS, J. Recycling Versus Incineration: An Energy Conservation Analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, vol. 47, no. 1-3. pp. 277-293.
9. PTO – pakuočių tvarkymo organizacija. *Bendroji Informacija Apie Pakuočių Atliekas* 2016-06-15 Available from: <http://pto.lt/>.
10. Eurostat. *Generation of Waste. Statistical Data. Code: EWC_Stat [Interaktyvus]*. 1995-2017. [Žiūrėta 2017-01-29]. Available from: <http://ec.europa.eu/eurostat/web/products-datasets/-/ten00108>.
11. EEA – European Environmental Agency. Managing Municipal Solid Waste – a Review of Achievements in 32 European Countries. *EEA Report*, 2013, vol. 2. pp. 1-40 pp. ISSN ISBN 978-92-9213-355-9.
12. Eurostat. *Municipal Waste Statistics. Statistical Article*. 2016-03-22, 2016 Available from: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Municipal_waste_statistics ISBN ISSN 2443-8219.
13. KAWAI, K. and TASAKI, T. Revisiting Estimates of Municipal Solid Waste Generation Per Capita and their Reliability. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2016, vol. 18, no. 1. pp. 1-13.

14. POMBERGER, R., SARC, R. and LORBER, K.E. Dynamic Visualisation of Municipal Waste Management Performance in the EU using Ternary Diagram Method. *Waste Management*, 3, 2017, vol. 61. pp. 558-571 ISSN 0956-053X.
15. LUKMAN, R.K., GLAVIČ, P., CARPENTER, A. and VIRTÍČ, P. Sustainable Consumption and Production – Research, Experience, and Development – the Europe we Want. *Journal of Cleaner Production*, 12/1, 2016, vol. 138, Part 2. pp. 139-147 ISSN 0959-6526.
16. DE MAN, R. and FRIEGE, H. Circular Economy: European Policy on Shaky Ground. *Waste Management & Research: The Journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA*, Feb, 2016, vol. 34, no. 2. pp. 93-95 ISSN 1096-3669.
17. European Commission. *Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: Towards a Circular Economy: A Zero Waste Programme for Europe*. Brussels, Belgium: 2014.
18. JACKSON C., W.E. *Directions in European Environmental Policy: EU Waste Law: The Challenge of Better Compliance*. 5th ed. Institute for European Environmental Policy. 2012.
19. KALLAY, T. Municipal Waste Management in Lithuania. *From European Environment Agency: File:///E:/Downloads/Lithuania_MSW.Pdf*, 2013.
20. LR - Lietuvos Respublikos Vyriausybė. *Lietuvos Respublikos Vyriausybės 2002 M. Balandžio 12 D. Nutarimu Nr. 519: Lietuvos Respublikos Vyriausybės 2014 M. Balandžio 16 D. Nutarimu Nr. 366 Redakcija: Valstybinis Atliekų Tvarkymo 2014–2020 Metų Planas*, 2014.
21. XIE, M., et al. Life Cycle Assessment of the Recycling of Al-PE (a Laminated Foil made from Polyethylene and Aluminum Foil) Composite Packaging Waste. *Journal of Cleaner Production*, 1/20, 2016, vol. 112, Part 5. pp. 4430-4434 ISSN 0959-6526.
22. OECD. *Invention and Transfer of Environmental Technologies*. Organisation for Economic Co-operation and Development, Sep 15, 2011 ISBN 9789264115613.
23. Eurostat. *Packaging Waste Statistics – Statistics Explained*. 30 March 2017 Available from: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Packaging_waste_statistics.
24. TENCATI, A., et al. Prevention Policies Addressing Packaging and Packaging Waste: Some Emerging Trends. *Waste Management*, 10, 2016, vol. 56. pp. 35-45 ISSN 0956-053X.
25. Eurostat. *Packaging Waste by Waste Operations and Waste Flow - Statistical Data*. 31-03-2017 Available from: <http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/submitViewTableAction.do>.
26. EEA - European Environmental Agency. *Circular Economy in Europe: Developing the Knowledge Base*. [EEA Report]. 2nd ed. Luxembourg: , 2016 ISBN ISSN 1977-8449.
27. MASTELLONE, M.L., CREMIATO, R., ZACCARIELLO, L. and LOTITO, R. Evaluation of Performance Indicators Applied to a Material Recovery Facility Fed by Mixed Packaging Waste. *Waste Management* ISSN 0956-053X.
28. EPRS - European Parliamentary Research Service. *Understanding Waste Streams: Treatment of Specific Waste*. [Members' Research Service]. Didier Bourguignon ed., European Union. July

2015 Available from:<http://www.europarl.europa.eu/EPRS/EPRS-Briefing-564398-Understanding-waste-streams-FINAL.pdf>.

29. AAA - Aplinkos apsaugos agentūra. *Atliekų Apskaitos Duomenys: Suvestinė Pagal Atliekų Kodus.*, 2016 Available from:<http://atliekos.gamta.lt/cms/index?rubricId=01f545a1-ebed-4f2d-b05a-2b1bf5e7494b>.

30. MARSH, K. and BUGUSU, B. Food Packaging—roles, Materials, and Environmental Issues. *Journal of Food Science*, 2007, vol. 72, no. 3. pp. R39-R55.

31. DANYS, J. and LEBEDYS, A. Maisto Produktų Pakuočių Plėtros Tendencijos Europoje. *Maisto Chemija Ir Technologija*, 2004, vol. 38, no. 1. pp. 15-26.

32. Žaliasis taškas. *Pakuočių Rūšys*. 2016 Available from:<http://www.zaliasistaskas.lt/pakuociu-rusys.html>.

33. Lietuvos Respublikos aplinkos ministerija. *Lietuvos Respublikos Aplinkos Ministro 2002 birželio 27 D. Nr. 348 Įsakymas "Dėl Pakuočių Ir Pakuočių Atliekų Tvarkymo Taisyklių Patvirtinimo"*, Vilnius, 2002.

34. Dagiliūtė Renata. *Aliuminio Pakuotė: Kiek Svarbus Perdirbimas?* Lietuvos vartotojų institutas, 2012 Available from:<http://www.vartotojai.lt/index.php?id=7581&print=1>.

35. European Aluminum. *Aluminium used in Packaging*. 2017 Available from:<http://european-aluminium.eu/about-aluminium/aluminium-in-use/packaging/>.

36. International Aluminium Institute. *Global Aluminium Recycling: A Cornerstone of Sustainable Development*. 2009 Available from: http://www.world-aluminium.org/media/filer_public/2013/01/15/fl0000181.pdf.

37. GORDON, L. The Environmental Profile of Tetra Pak Aseptic Cartons [J]. *China Packaging*, 1996, vol. 5.

38. AYRILMIS, N., CANDAN, Z. and HIZIROGLU, S. Physical and Mechanical Properties of Cardboard Panels made from used Beverage Carton with Veneer Overlay. *Materials & Design*, 2008, vol. 29, no. 10. pp. 1897-1903.

39. NIEMINEN, J., et al. *Liquid Carton Waste Material Recycling Process and Apparatus for Recycling Liquid Carton Waste Material*, 2002.

40. PARKINSON, G. Plasma Recycling Process Debuts. *Chem. Eng. Prog*, 2005, vol. 101, no. 7. pp. 13-18.

41. ZHANG, S., ZHANG, L. and MEI, X. Research on Aluminum–plastic Separation Process with Benzyl Alcohol-Water Method. *China Pulp. Paper Ind*, 2011, vol. 32. pp. 43-46.

42. YAN, D., et al. Optimizing and Developing a Continuous Separation System for the Wet Process Separation of Aluminum and Polyethylene in Aseptic Composite Packaging Waste. *Waste Management*, 2015, vol. 35. pp. 21-28.

43. WANG, C., WANG, H. and LIU, Y. Separation of Aluminum and Plastic by Metallurgy Method for Recycling Waste Pharmaceutical Blisters. *Journal of Cleaner Production*, 2015, vol. 102. pp. 378-383.
44. JI-FEI, Z., DA-HAI, Y. and ZHONG-HE, L. *The Recycling of the Tetra-Pak Packages: Research on the Wet Process Separation Conditions of Aluminum and Polythene in the Tetra-Pak Packages*. The 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, 2009 DOI 10.1109/ICBBE.2009.5163649.
45. ZHANG, S., et al. Separation Properties of Aluminium–plastic Laminates in Post-Consumer Tetra Pak with Mixed Organic Solvent. *Waste Management & Research*, 2014, vol. 32, no. 4. pp. 317-322.
46. NAVICKAS, K. and VENSLAUSKAS, K. *Biomassės Būvio Ciklo Analizė*, 2012.
47. LST EN ISO 14040:2007. *Aplinkos Vadyba. Būvio Ciklo Įvertinimas. Principai Ir Sandara (ISO 14040:2006)*.
48. DENAFAS, G. *Atmosferos Apsauga. I Dalis: Aplinkos Oro Tarša Ir Kontrolė*. Kaunas: Technologija, 2000.
49. PILCHIK, R. Pharmaceutical Blister Packaging, Part I. *Pharmaceutical Technology*, 2000, vol. 24. pp. 068-078.
50. LANGE, J. and WYSER, Y. Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging—a Review. *Packaging Technology and Science*, 2003, vol. 16, no. 4. pp. 149-158.
51. MORRIS, B.A. *The Science and Technology of Flexible Packaging: Multilayer Films from Resin and Process to End Use*. William Andrew, 2016.
52. Sigma-Aldrich. *Saugos Duomenų Lapas, pagal Reglamentą (EB) Nr. 453/2010, Produkto Pavadinimas: Benzene*. 2015 Available from: <http://www.sigmaaldrich.com/>.
53. Sigma-Aldrich. *Saugos Duomenų Lapas, Pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006, Produkto Pavadinimas: Acetic Acid*. 2015 Available from: <http://www.sigmaaldrich.com/>.
54. Sigma-Aldrich. *Saugos Duomenų Lapas, Pagal Reglamentą (EB) Nr. 453/2010, Produkto Pavadinimas: Formic Acid*. 2015 Available from: <http://www.sigmaaldrich.com/>.

PRIEDAI

1 PRIEDAS. BENDRAS SUSIDARANČIŲ ATLIEKŲ KIEKIS EUROPOS SĄJUNGOS ŠALYSE KG, PAGAL METUS IR VALSTYBĘ [10] (: – vertė negalima)

GEO/Metai	2004	2006	2008	2010	2012	2014
Europos Sąjunga (28)	2,547,590,000	2,567,270,000	2,427,000,000	2,460,330,000	2,514,220,000	2,598,140,000
Europos Sąjunga (27)	2,540,380,000	2,561,840,000	2,422,820,000	2,457,170,000	2,510,840,000	2,594,410,000
Belgija	52,809,345	59,351,721	48,621,916	62,537,180	67,630,317	65,573,133
Bulgarija	201,020,467	162,881,368	167,646,316	167,396,268	161,252,166	179,598,136
Čekija	29,275,743	24,745,752	25,419,695	23,757,566	23,171,358	23,394,956
Danija	12,588,952	14,703,138	15,155,208	16,217,736	16,332,249	20,081,310
Vokietija	364,021,937	363,786,069	372,796,355	363,544,995	368,022,172	387,504,241
Estija	20,860,680	18,932,903	19,583,855	19,000,195	21,992,343	21,804,040
Airija	24,499,142	29,599,175	22,502,816	19,807,586	13,421,334	:
Graikija	33,346,962	51,324,662	68,643,963	70,432,705	72,328,280	69,758,868
Ispanija	160,668,134	160,946,629	149,254,157	137,518,902	118,561,669	110,952,289
Prancūzija	296,580,889	312,297,824	345,002,210	355,081,245	344,731,922	327,996,799
Kroatija	7,208,688	5,425,973	4,172,152	3,157,672	3,378,638	3,728,230
Italija	139,806,106	155,025,054	179,257,461	158,627,618	162,764,632	159,107,169
Kipras	2,241,520	1,248,723	1,842,781	2,372,750	2,086,469	2,050,850
Latvija	1,257,225	1,858,551	1,495,084	1,498,200	2,309,581	2,621,495
Lietuva	7,010,178	6,361,109	6,333,352	5,578,134	5,678,751	6,200,450
Liuksemburgas	8,315,766	8,378,911	9,592,144	10,441,469	8,397,228	7,072,888
Vengrija	24,660,920	22,287,476	16,949,197	16,735,423	16,310,151	16,650,638
Malta	3,146,062	2,861,489	2,070,391	1,352,994	1,452,496	1,665,004
Olandija	92,448,121	99,166,563	102,648,605	120,384,223	123,612,767	134,146,120
Austrija	53,020,950	54,286,603	56,308,766	34,882,606	34,047,465	55,868,298
Lenkija	137,478,449	153,628,937	138,984,638	159,457,923	163,377,949	179,017,514
Portugalija	29,317,295	34,952,771	16,882,923	17,312,597	14,184,456	14,586,917
Rumunija	369,300,408	344,356,921	189,138,507	219,309,676	266,975,602	:
Slovėnija	5,770,505	6,035,829	5,038,401	5,986,106	4,546,506	4,686,417
Slovakija	10,668,411	14,501,495	11,472,008	9,384,112	8,425,384	8,900,607
Suomija	69,708,476	72,205,476	81,792,854	104,336,944	91,824,193	95,969,888
Švedija	91,759,469	94,971,307	86,168,590	117,645,185	156,306,504	167,026,886
Jungtinė Karalystė	298,798,846	291,147,402	282,222,127	236,568,049	241,100,639	251,780,106
Lichtenšteinas	:	:	383,337	312,180	466,547	555,687
Norvegija	7,453,565	9,913,286	10,286,643	9,432,997	10,720,872	11,853,657
Montenegras	:	:	:	:	385,507	1,164,024
Buvusioji Jugoslavijos respublika Makedonija	:	:	1,362,466	2,327,590	8,472,343	2,186,612
Serbija	:	:	:	33,615,918	55,002,574	49,128,310
Turkija	58,820,312	46,091,628	64,764,502	783,422,646	1,013,225,938	73,075,119
Bosnija ir Hercegovina	:	:	:	:	4,456,556	:

2 PRIEDAS. SPEKTROMETRINĖS ANALIZĖS REZULTATAI (A – acto rūgštis; S – skruzdžių rūgštis; O – organinis tirpiklis; K – karališkasis vanduo; T – tetrapak pakuotės bandinys; B – lizdinės vaistų pakuotės bandinys; P – aliuminiu dengtos plėvelės bandinys, 1-3 – eksperimento pakartojimo numeris; vid. – pakartojimų aritmetinis vidurkis;)

Bandinys	ABS	konc. mg/l	skiedimas	mg/l	mg/200ml/1g	%, mg
AT1	0.151	0.012	100	1.19	0.24	0.02
AT2	0.153	0.013	100	1.26	0.25	0.03
AT3	0.148	0.011	100	1.09	0.22	0.02
AT vid.	0.151	0.012	100	1.18	0.24	0.02
AB1	0.152	0.012	100	1.23	0.25	0.02
AB2	0.155	0.013	100	1.34	0.27	0.03
AB3	0.151	0.012	100	1.19	0.24	0.02
AB vid.	0.153	0.013	100	1.25	0.25	0.03
AP1	0.159	0.015	100	1.49	0.30	0.03
AP2	0.157	0.014	100	1.41	0.28	0.03
AP3	0.160	0.015	100	1.53	0.31	0.03
AP vid.	0.159	0.015	100	1.48	0.30	0.03
ST1	0.208	0.042	100	4.19	0.84	0.08
ST2	0.147	0.011	100	1.06	0.21	0.02
ST3	0.269	0.099	100	9.91	1.98	0.20
ST vid.	0.208	0.042	100	4.19	0.84	0.08
SB1	0.159	0.015	100	1.49	0.30	0.03
SB2	0.150	0.012	100	1.16	0.23	0.02
SB3	0.170	0.020	100	1.96	0.39	0.04
SB vid.	0.160	0.015	100	1.52	0.30	0.03
SP1	0.146	0.010	100	1.03	0.21	0.02
SP2	0.140	0.008	100	0.84	0.17	0.02
SP3	0.154	0.013	100	1.30	0.26	0.03
SP vid.	0.147	0.010	100	1.05	0.21	0.02
OT1	0.087	0.000	100	0.03	0.01	0.00
OT2	0.087	0.000	100	0.03	0.01	0.00
OT3	0.085	0.000	100	0.02	0.00	0.00
OT vid.	0.086	0.000	100	0.03	0.01	0.00
OB1	0.084	0.000	100	0.02	0.00	0.00
OB2	0.085	0.000	100	0.02	0.00	0.00
OB3	0.080	0.000	100	0.01	0.00	0.00
OB vid.	0.083	0.000	100	0.02	0.00	0.00
OP1	0.092	0.001	100	0.05	0.01	0.00
OP2	0.174	0.021	100	2.15	0.43	0.04
OP3	0.099	0.001	100	0.10	0.02	0.00
OP vid.	0.122	0.004	100	0.41	0.08	0.01
KT1	0.721	1.606	1000	1605.65	321.13	32.11
KT2	0.689	1.426	1000	1426.42	285.28	28.53
KT3	0.754	1.803	1000	1803.35	360.67	36.07
KT vid.	0.721	1.608	1000	1607.59	321.52	32.15
KB1	0.634	1.146	1000	1146.43	229.29	22.93

KB2	0.648	1.214	1000	1214.38	242.88	24.29
KB3	0.621	1.085	1000	1085.33	217.07	21.71
KB vid.	0.634	1.148	1000	1148.02	229.60	22.96
KP1	0.132	0.006	1000	6.34	1.27	0.13
KP2	0.132	0.006	1000	6.34	1.27	0.13
KP3	0.131	0.006	1000	6.10	1.22	0.12
KP vid.	0.132	0.006	1000	6.26	1.25	0.13
Standartiniai tirpalai ir išmatuotos absorbcijos rezultatai						
Konc, mg/l			ABS			
0			0			
0,1			0,168			
0,2			0,262			
0,3			0,322			
0,5			0,404			
0,75			0,477			
1			0,516			
1,25			0,59			
1,5			0,609			
1,75			0,676			
2			0,704			

3 PRIEDAS. JUNGINIŲ IŠSISKYRIMO PER LAIKO VIENETĄ IŠ SKYSTOS FAZĖS AR TIRPALŲ SKAIČIAVIMAS [48]

Eil. Nr.	Formulė	Skaičiavimo rezultatai																																																							
1.	$P = A \frac{MD}{RT} F \frac{p_{soč.} - p_{dal.}}{l}$ kur: A - nuo Reinoldso kriterijaus priklausantis koeficientas; M - garuojančios medžiagos molio masė; D - garuojančios medžiagos difuzijos koeficientas ore esamos temperatūros sąlygomis; R - dujų konstanta; T - absoliuti temperatūra, lygi skysčio paviršiaus ir aplinkos temperatūrų aritmetiniam vidurkiui; F - garavimo paviršiaus plotas, m²; p_{soč.} - garuojančios medžiagos sočių garų slėgis skysčio temperatūros sąlygomis, Pa; p_{dal.} - garuojančios medžiagos dalinis (parcialinis) slėgis aplinkos ore, Pa; l - oro srauto virš garavimo paviršiaus trajektorijos ilgis, m.	<table><tr><th></th><th>C₂H₄O₂</th><th>CH₂O₂</th><th>C₆H₆</th><th>C₃H₆O</th></tr><tr><td>A</td><td>3921.64</td><td>3921.64</td><td>3921.64</td><td>3921.64</td></tr><tr><td>M</td><td>60.05</td><td>46.03</td><td>78.11</td><td>46.07</td></tr><tr><td>D</td><td>0.00</td><td>0.00</td><td>0.00</td><td>0.00</td></tr><tr><td>R</td><td>8.31</td><td>8.31</td><td>8.31</td><td>8.31</td></tr><tr><td>T</td><td>314.00</td><td>314.00</td><td>314.00</td><td>314.00</td></tr><tr><td>p_{soč.}</td><td>7.55</td><td>14.93</td><td>38.14</td><td>34.22</td></tr><tr><td>p_{dal.}</td><td>0.00</td><td>0.00</td><td>0.00</td><td>0.00</td></tr><tr><td>F</td><td>1.00</td><td>1.00</td><td>1.00</td><td>1.00</td></tr><tr><td>l</td><td>1.00</td><td>1.00</td><td>1.00</td><td>1.00</td></tr><tr><td>P, g/s m²</td><td>0.63</td><td>0.83</td><td>4.71</td><td>1.91</td></tr></table>		C ₂ H ₄ O ₂	CH ₂ O ₂	C ₆ H ₆	C ₃ H ₆ O	A	3921.64	3921.64	3921.64	3921.64	M	60.05	46.03	78.11	46.07	D	0.00	0.00	0.00	0.00	R	8.31	8.31	8.31	8.31	T	314.00	314.00	314.00	314.00	p _{soč.}	7.55	14.93	38.14	34.22	p _{dal.}	0.00	0.00	0.00	0.00	F	1.00	1.00	1.00	1.00	l	1.00	1.00	1.00	1.00	P, g/s m ²	0.63	0.83	4.71	1.91
	C ₂ H ₄ O ₂	CH ₂ O ₂	C ₆ H ₆	C ₃ H ₆ O																																																					
A	3921.64	3921.64	3921.64	3921.64																																																					
M	60.05	46.03	78.11	46.07																																																					
D	0.00	0.00	0.00	0.00																																																					
R	8.31	8.31	8.31	8.31																																																					
T	314.00	314.00	314.00	314.00																																																					
p _{soč.}	7.55	14.93	38.14	34.22																																																					
p _{dal.}	0.00	0.00	0.00	0.00																																																					
F	1.00	1.00	1.00	1.00																																																					
l	1.00	1.00	1.00	1.00																																																					
P, g/s m ²	0.63	0.83	4.71	1.91																																																					
2.	$Re = \frac{lw\rho}{\mu}$ Norint apskaičiuoti A koeficientą, reikia apskaičiuoti Reinoldso kriterijų Re, pagal pateiktą formulę, kur: w - oro srauto virš garavimo paviršiaus linijinis greitis, m/s; ρ – oro tankis, kg/m³; μ - dinaminė oro klampa, Pa*s; l – būdingas geometrinis dydis, m.	<table><tr><th></th><th>C₂H₄O₂</th><th>CH₂O₂</th><th>C₆H₆</th><th>C₃H₆O</th></tr><tr><td>l</td><td>1.00</td><td>1.00</td><td>1.00</td><td>1.00</td></tr><tr><td>w</td><td>2.00</td><td>2.00</td><td>2.00</td><td>2.00</td></tr><tr><td>ρ</td><td>1.21</td><td>1.21</td><td>1.21</td><td>1.21</td></tr><tr><td>μ</td><td>0.00</td><td>0.00</td><td>0.00</td><td>0.00</td></tr><tr><td>Re</td><td>133149.17</td><td>133149.17</td><td>133149.17</td><td>133149.17</td></tr></table>		C ₂ H ₄ O ₂	CH ₂ O ₂	C ₆ H ₆	C ₃ H ₆ O	l	1.00	1.00	1.00	1.00	w	2.00	2.00	2.00	2.00	ρ	1.21	1.21	1.21	1.21	μ	0.00	0.00	0.00	0.00	Re	133149.17	133149.17	133149.17	133149.17																									
	C ₂ H ₄ O ₂	CH ₂ O ₂	C ₆ H ₆	C ₃ H ₆ O																																																					
l	1.00	1.00	1.00	1.00																																																					
w	2.00	2.00	2.00	2.00																																																					
ρ	1.21	1.21	1.21	1.21																																																					
μ	0.00	0.00	0.00	0.00																																																					
Re	133149.17	133149.17	133149.17	133149.17																																																					
3.	$D = \frac{0,8}{\sqrt{M}} \left(\frac{273 + t}{273} \right)^2$ Teršalų difuzijos ore koeficientas D, cm²/s 1 atm slėgio sąlygomis, apskaičiuojamas pagal pateiktą formulę, kur: t - difuzijos temperatūra, °C; M - teršalų molio masė, g/mol.	<table><tr><th></th><th>C₂H₄O₂</th><th>CH₂O₂</th><th>C₆H₆</th><th>C₃H₆O</th></tr><tr><td>t</td><td>60</td><td>60</td><td>60</td><td>60</td></tr><tr><td>M</td><td>60.05</td><td>46.02538</td><td>78.11</td><td>46.06844</td></tr><tr><td>D, cm²/s</td><td>9.22</td><td>8.08</td><td>10.52</td><td>8.08</td></tr></table>		C ₂ H ₄ O ₂	CH ₂ O ₂	C ₆ H ₆	C ₃ H ₆ O	t	60	60	60	60	M	60.05	46.02538	78.11	46.06844	D, cm ² /s	9.22	8.08	10.52	8.08																																			
	C ₂ H ₄ O ₂	CH ₂ O ₂	C ₆ H ₆	C ₃ H ₆ O																																																					
t	60	60	60	60																																																					
M	60.05	46.02538	78.11	46.06844																																																					
D, cm ² /s	9.22	8.08	10.52	8.08																																																					
4.	$\ln p_{soč.} = A - \frac{B}{C + T}$ Sočiųjų garų slėgia, mm Hg, atitinkamos temperatūros sąlygomis, apskaičiavimui naudojama Antuano lygtis, kur: A, B ir C - Antuano lygties koeficientai; T - temperatūros intervalas, K.	<table><tr><th></th><th>C₂H₄O₂</th><th>CH₂O₂</th><th>C₆H₆</th><th>C₃H₆O</th></tr><tr><td>A</td><td>16.81</td><td>16.99</td><td>15.90</td><td>18.91</td></tr><tr><td>B</td><td>3405.57</td><td>3599.58</td><td>2788.51</td><td>3803.98</td></tr><tr><td>C</td><td>-56.34</td><td>-26.09</td><td>-52.36</td><td>-41.68</td></tr><tr><td>T</td><td>333.00</td><td>333.00</td><td>333.00</td><td>333.00</td></tr><tr><td>ln p_{soč.}</td><td>4.50</td><td>5.26</td><td>5.96</td><td>5.85</td></tr></table>		C ₂ H ₄ O ₂	CH ₂ O ₂	C ₆ H ₆	C ₃ H ₆ O	A	16.81	16.99	15.90	18.91	B	3405.57	3599.58	2788.51	3803.98	C	-56.34	-26.09	-52.36	-41.68	T	333.00	333.00	333.00	333.00	ln p _{soč.}	4.50	5.26	5.96	5.85																									
	C ₂ H ₄ O ₂	CH ₂ O ₂	C ₆ H ₆	C ₃ H ₆ O																																																					
A	16.81	16.99	15.90	18.91																																																					
B	3405.57	3599.58	2788.51	3803.98																																																					
C	-56.34	-26.09	-52.36	-41.68																																																					
T	333.00	333.00	333.00	333.00																																																					
ln p _{soč.}	4.50	5.26	5.96	5.85																																																					

4 PRIEDAS. EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ REZULTATAI (: – vertė negalima; A – acto rūgštis; S – skruzdžių rūgštis; O – organinis tirpiklis; K – karališkasis vanduo; T – tetrapak pakuotės bandinys; B – lizdinės vaistų pakuotės bandinys; P – aliuminiu dengtos plėvelės bandinys, 1-3 – eksperimento pakartojimo numeris; vid. – pakartojimų aritmetinis vidurkis; Al – atsiskyrusi aliuminio folija; PE – atsiskyrusi plastiko dalis)

	Al, g	Al, %	PE, g	PE, %	Al tirpale, g	Al tirpale, %	Neatsiskyre, g	Neatsiskyre, %	Viso %
AT1	0.21	21.36	0.73	72.85	0.00	0.02	0.04	3.56	97.79
AT2	0.19	19.36	0.81	80.60	0.00	0.03	0.00	0.00	99.99
AT3	0.16	15.70	0.81	80.91	0.00	0.02	0.00	0.00	96.63
AT vid.	0.19	18.81	0.78	78.12	0.00	0.02	0.01	1.19	98.14
AB1	:	:	:	:	0.00	0.02	1.00	100.00	100.02
AB2	:	:	:	:	0.00	0.03	1.00	100.00	100.03
AB3	:	:	:	:	0.00	0.02	1.00	100.00	100.02
AB vid.	:	:	:	:	0.00	0.03	1.00	100.00	100.03
AP1	:	:	:	:	0.00	0.03	1.00	99.91	99.94
AP2	:	:	:	:	0.00	0.03	1.00	99.61	99.64
AP3	:	:	:	:	0.00	0.03	1.00	99.55	99.58
AP vid.	:	:	:	:	0.00	0.03	1.00	99.69	99.72
ST1	0.22	22.15	0.73	72.62	0.00	0.08	0.04	4.12	98.97
ST2	0.19	18.87	0.79	78.94	0.00	0.02	0.03	2.75	100.58
ST3	0.19	19.22	0.74	74.22	0.00	0.20	0.04	3.89	97.53
ST vid.	0.20	20.08	0.75	75.26	0.00	0.08	0.04	3.59	99.01
SB1	:	:	:	:	0.00	0.03	1.00	100.00	100.03
SB2	:	:	:	:	0.00	0.02	1.00	100.00	100.02
SB3	:	:	:	:	0.00	0.04	1.00	100.00	100.04
SB vid.	:	:	:	:	0.00	0.03	1.00	100.00	100.03
SP1	:	:	:	:	0.00	0.02	0.96	96.21	96.23
SP2	:	:	:	:	0.00	0.02	1.00	100.00	100.02
SP3	:	:	:	:	0.00	0.03	1.00	100.00	100.03
SP vid.	:	:	:	:	0.00	0.02	0.99	98.74	98.76
OT1	0.30	29.60	0.69	68.90	0.00	0.00	:	:	98.50
OT2	0.32	31.67	0.66	65.98	0.00	0.00	:	:	97.65
OT3	0.32	32.20	0.67	67.30	0.00	0.00	:	:	99.50
OT vid.	0.31	31.16	0.67	67.39	0.00	0.00	:	:	98.55
OB1	0.16	15.68	0.84	84.20	0.00	0.00	:	:	99.88
OB2	0.13	13.09	0.86	86.02	0.00	0.00	:	:	99.11
OB3	0.14	13.91	0.86	85.98	0.00	0.00	:	:	99.89
OB vid.	0.14	14.23	0.85	85.40	0.00	0.00	:	:	99.63
OP1	:	:	:	:	0.00	0.00	0.97	96.70	96.70
OP2	:	:	:	:	0.00	0.04	0.97	96.70	96.74

OP3	:	:	:	:	0.00	0.00	0.98	97.95	97.95
OP vid.	:	:	:	:	0.00	0.01	0.97	97.12	97.13
KT1	:	:	:	:	0.32	32.11	:	:	:
KT2	:	:	:	:	0.29	28.53	:	:	:
KT3	:	:	:	:	0.36	36.07	:	:	:
KT vid.	:	:	:	:	0.32	32.24	:	:	:
KB1	:	:	:	:	0.23	22.93	:	:	:
KB2	:	:	:	:	0.24	24.29	:	:	:
KB3	:	:	:	:	0.22	21.71	:	:	:
KB vid.	:	:	:	:	0.23	22.97	:	:	:
KP1	:	:	:	:	0.00	0.13	:	:	:
KP2	:	:	:	:	0.00	0.13	:	:	:
KP3	:	:	:	:	0.00	0.12	:	:	:
KP vid.	:	:	:	:	0.00	0.13	:	:	: