

(19)



(10) **LT 5373 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patent numeris: **5373** (51) Int. Cl. (2006): **B09C 1/10**
C12N 1/26
- (21) Paraiškos numeris: **2005 108**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2005 12 14**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2006 06 27**
- (45) Patent paskelbimo data: **2006 10 25**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
- (30) Prioritetas: —
- (72) Išradėjas:
Rapolas LIUŽINAS, LT
Karolis JANKEVIČIUS, LT
Juozas KRIŠČIŪNAS, LT
Algimantas PAŠKEVIČIUS, LT
Jūratė REPEČKIENĖ, LT
Regimantas JAKUBĖNAS, LT
Olga SALINA, LT
Dalė PEČIULYTĖ, LT
- (73) Patent savininkas:
Viešoji įstaiga „Grunto valymo technologijos“, Antakalnio g. 42, LT-10304 Vilnius, LT
- (74) Patentinis patikėtinis:
Genė Ona SRUOGIENĖ, A.P.Kavoliuko g. 24-152, LT-04328 Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Pramoninės gamybos atliekos monoetanolamino tirpalo utilizavimo būdas

- (57) Referatas:

Pramoninės gamybos atliekos monoetanolamino (MEA) tirpalo utilizavimo būdas, kai MEA tirpalą su jame esančiomis dervomis sumaišo su dirvožemiu, taip gautą substratą pakloja specialiai su hidroizoliacija įrengtoje aikštelėje, reguliuoja jo pH, į gautą substratą inokuliuoja MEA tirpalo organines medžiagas įsisavinančių aerobinių mikroorganizmų suspensiją, mikroorganizmų aktyvumui skatinti substratą periodiškai tręšia mineralinėmis trąšomis, drėkina, aeruoja, o sumažinus MEA koncentraciją į substratą įveisia induočius augalus.

Išradimas priklauso ekologinės biotechnologijos sričiai ir gali būti panaudotas aplinkos apsaugai utilizuojant pramoninės gamybos atlieką monoetanolamino tirpalą su jame esančiomis dervomis.

Monoetanolaminas $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (sinonimai: MEA, etanolaminas, 2-aminoetanolis, 2-hidroksietilaminas, B-aminoetilalkoholis), kurio tirpalas plačiai vartojamas pramonėje angliavandenilių ir cirkuliuojančių vandenilinių dujų valymui benzino, žibalo, dyzelino, vakuuminio distiliato hidrovalymo įrenginiuose ir dujų funkcionavimo įrenginiuose (pvz., AB "Mažeikių nafta" įmonėje); korozijos inhibitoriaus gamybai, konvertuotų dujų valymui, o ypač apvalant vandenilį (H), kuris reikalingas amoniako gamybai, nuo anglies dioksido (CO_2) (AB "Achema") ir kt.

Vykstant technologiniam procesui monoetanolaminas (MEA) kinta. Ši jo cheminė kaita išreiškiama karbonatine degradacija, kadangi kaita vyksta aukštos temperatūros sąlygomis, dalyvaujant anglies dioksidui, kartu vyksta jo oksidacinė degradacija, nes minėta kaita vyksta deguonies aplinkoje, kur proceso katalizatorius geležis, bei terminė degradacija, nes procesą vykdo esant aukštesnei nei 205 °C temperatūrai.

Šių degradacijos procesų metu MEA dervingame tirpale kaupiasi per 50 organinių junginių: N – etiloletilendiaminų – 37,9 %, MEA – 20 %, piperazino ir jo darinių – 20 %, 2-aminoheptano – 5 %, DEA – 4 %, sočiųjų angliavandenilių – 1 %, riebiųjų rūgščių eterių – 1 % ir kt. junginių. Taip pat nustatyta, kad atidirbtame MEA tirpale yra tokie sunkiųjų metalų kiekiai (g/l): Fe – 9,6; Ni – 3,55; Zn – 0,011; Mn – 0,072. Metalų Pb, Mg, Cu, Cr, Cd ir V koncentracijos yra žemiau atomų absorbcijos spektrometrinės nustatymo ribos.

Tyrimai rodo, kad nikelis kompleksinių junginių pavidalo yra stabilus MEA tirpale ir pašalinamas su dervomis. Chromas tirpale nėra stabilus ir iškrenta ant šilumokaitos paviršių. Vanadis MEA tirpale atsiranda tirpstant senujų šilumokaičių nuosėdoms. MEA atliekų, vykstant pramoninei gamybai, susikaupia dideli, daigiatonažiniai, kiekiai. Praktikuojamas jų deginimas, tačiau šis būdas dėl didelio sunkiųjų metalų kiekio MEA atliekose nepasiteisimo.

Degimo metu susidariusiuose dūmuose akumuliuotais sunkiaisiais metalais užteršiamas atmosferos oras. Atidirbto MEA tirpalo utilizavimo klausimas iki šiol nėra galutinai išspręstas.

Žinomas MEA oksidacinis ardymo būdas, kai sudarant geležies (Fe) jonų atitinkamą koncentraciją tirpale, paspartina MEA degradaciją (Bacon, T.R., Dupart, M.S., Rooney, P.C., "Oxygen's Role in Alkanolamine Degradation", Hydrocarbon Processing, July 1998, 109-113; Susan Chi, Gary. T. Rochelle, "Oxidative Degradation of Monoethanolamine", First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DS, May 14-17, 2001).

Šio sprendimo trūkumas yra jo ribotumas, nes šis būdas apima tik vieną MEA degradavimo segmentą ir šį toksišką medžiagą nėra pilnai utilizuojama.

Žinomas techninis sprendimas, kuriame naudoja filtrą MEA tirpalui apvalyti nuo dervingų medžiagų ir mechaninių priemaišų (patentas RU 2 046 629), bet neišsprendžia tolimesnio toksiškų atliekų utilizavimo klausimo.

Žinomi būdai, kur apvalytą MEA naudoja odos gaminių valymui ir priežiūrai skirtai kompozicijai gaminti (patentas RU 2 021 311), taip pat žinomas apvalyto atidirbusio MEA vandeninio tirpalo panaudojimas klijų gamybai (patentas RU 2 149 882), kuriuose aprašytose kompozicijose viena iš sudedamųjų dalių kaip emulgatorius ir modifikatorius yra amoniako gamybos atlieka MEA.

Šie sprendimai apima tik dalį MEA atliekų, o technologiniu požiūriu jie yra komplikuoti, brangūs, o svarbiausia – juose nėra numatytas sunkiųjų metalų utilizavimo klausimo sprendimas.

Visi aukščiau minėti techniniai sprendimai neapima pilnos atliekinės MEA tirpalo utilizacijos.

Artimiausias techninis sprendimas yra būdas, kai iš gamyboje panaudoto MEA tirpalo pašalinamas vanduo deflegmatoriaus aušintuvo pagalba. Vandens garų kondensatas, turintis 1 % monoetanolamino, neutralizuojamas ir gaunamas paviršinio aktyvumo tirpalas. Dervų pavidalo atliekos, nudistiliavus vandenį, vakuumo pagalba skirstomos į 3 frakcijas. Pirmoji frakcija – 10-15 %-inis monoetanolamino tirpalas grąžinamas į pirminę distiliavimo stadiją.

norint gauti grynesnį distiliatą. Antrojoje frakcijoje esti 98-99,6 % monoetanolamino, ir tai yra prekinis produktas. Trečioji frakcija, dervų pavidalo atliekos, sudaranti 1,5-5 % monoetanolamino tirpalo masės, po vakuuminės distiliacijos, neutralizuojama. Gautas tirpalas panaudojamas odos ir kailių chromo raugams gaminti (patentas RU 2 223 943).

Šios technologijos trūkumas yra tas, kad monoetanolamino (MEA), vartojamo amoniako gamyboje, atliekų panaudojama tik dalis (atliekose MEA yra ne daugiau 20 %), lieka nepanaudoti daug azoto turintys N-etiloletilendiaminai, piperazinas ir jo dariniai, 2-amino heptanas ir kiti junginiai. Neišspręstas sunkiųjų metalų eliminavimo klausimas, o šie metalai žymiu mastu viršija leistinas ribines koncentracijas (ribines vertes), pvz., nikelis (Ni) jas viršija net 35 kartus. Kai naudojamos MEA dervų degradavimo technologijos sunkieji metalai, prieš jas sudeginant, iš dervos yra šalinami. MEA trečiosios frakcijos tirpalas odos raugų gamyboje, kaip sudėtinė dalis, panaudojamas labai ribotai. Pasiūlyta technologija yra brangi: reikalinga speciali įranga, o taip pat reikalingi dideliais kiekiais brangūs cheminiai reagentai, todėl tokia technologija tampa riboto naudojimo.

Pateikiamo išradimo uždavinys – sukurti pramoninės gamybos atliekų monoetanolamino (MEA) tirpalo utilizavimo būdą, kuris tikėtų MEA atliekų visų sudėtinių dalių, organinių ir mineralinių junginių, utilizavimui, išplėsti utilizavimo būdo galimybes užtikrinant būdo efektyvumą ir pranašumą palyginti su kitais žinomais analogiškais būdais.

Uždavinio sprendimo esmė yra ta, kad remiantis gamyboje pakitusio (konvertuoto) dujų valymo sistemoje atidirbusio monoetanolamino tirpalo toksiškumo vertėmis, jo utilizacijos pradinėje fazėje naudoja aktyvius aerobinius mikroorganizmus, gebančius įsisavinti ir utilizuoti pagrindinį ir brangiausią atidirbto MEA tirpalo komponentą azotą (N). Tolimesnėje MEA tirpalo utilizavimo fazėje naudoja induočius augalus.

Uždavinio sprendimo esmė yra ta, kad pramoninės gamybos atliekos monoetanolamino (MEA) tirpalo utilizavimo būdas, kai MEA tirpalą su jame esančiomis dervomis sumaišo su dirvožemiu, taip gautą substratą pakloja specialiai su hidroizoliacija įrengtoje aikštelėje, formuojant MEA tirpalo ir minėto dirvožemio mišinį, reguliuoja jo pH, į gautą substratą inokuliuoja MEA tirpalo organines medžiagas įsisavinančių aerobinių mikroorganizmų suspensiją, mikroorganizmų aktyvumui skatinti substratą periodiškai tręšia mineralinėmis

trąšomis, drėkina, aeruoja, o sumažinus MEA koncentraciją į substratą įveisia induočius augalus.

Toks MEA tirpalo utilizavimo būdas yra geras tuo, kad remiantis gamyboje pakitusio dujų valymo sistemoje atidirbusio monoetanolamino tirpalo toksiškumo vertėmis, jo utilizacijos pradinėje fazėje naudoja aktyvius aerobinius mikroorganizmus, gebančius efektyviai įsisavinti ir utilizuoti pagrindinį ir brangiausią atidirbto MEA tirpalo komponentą azotą (N), o tolimesnėje MEA tirpalo utilizavimo fazėje naudoja induočius augalus, kurie atidirbto MEA tirpalo sudėtyje esančius biogeninius elementus pilnai utilizuoja, transformuojant juos į didelės vertės augalinę biomasę.

MEA atidirbto tirpalo koncentraciją substrate sudaro ne didesnę kaip 20 000 mg/kg, geriau 15 000 mg/kg dirvožemio, substratą paskleidžia maždaug 40 cm sluoksnio storiu, o substrato pH lygį palaiko 6,5-7,5 ribose, į jį įterpiant reikiamą kiekį įvairaus rūgštingumo durpių, mikroorganizmų veiklai aktyvinti dirvožemio ir MEA tirpalo mišinį periodiškai, maždaug kas 18-22 paros, geriau kas 20 parų, tręšia fosforo ir kalio trąšomis, dirvožemį aeruoja jį kultivuojant 1-3 kartus per savaitę, priklausomai nuo dirvožemio temperatūros, dirvožemio drėgmę palaiko maždaug 60-70 %, geriau 65 %, jo vandentalpos.

Gera yra tai, kad tokiaame substrate mikroorganizmų veiklą yra aktyvi, utilizuojama MEA atidirbto tirpalo didelė koncentracija ir ji sumažinama iki 7000 mg/kg dirvožemio, o esant tokiai koncentracijai tampa galima tolimesnį utilizavimą atlikti naudojant augalus, sukuriančius naudingus produktus.

Vykstant dirvožemyje esančio MEA tirpalo utilizacijai ir jo koncentracijai sumažėjus iki mažiau nei 7000 mg/kg, MEA atidirbto tirpalo utilizacijai pagreitinti, į gruntą išsėja atsparius MEA toksiškam poveikiui induočius augalus, geriau tokius kaip smiltinė¹³ lendrūnas (*Calamagrostis epigejos* (L) Roth) arba žieminiai rugiai (*Secale cereale* L.) arba išsodina vytinio gluosnio (*Salix viminalis* L.) gyvašakes, sudarant fiziologinę simbiozę tarp MEA utilizuojančių mikroorganizmų ir induočių augalų rizosferos.

Naudojant induočius augalus, o ypač smiltynį lendrūną arba žieminius rugius arba, dar geriau, vytinį gluosnį bei kitas gluosnių formas bei hibridus, atidirbto MEA tirpalo sudėtyje esantys

biogeniniai elementai yra pilnai utilizuojami, transformuojant juos į didelės vertės augalinę biomasę.

MEA tirpalo utilizavimas atliekamas tokiu būdu. Gaminamas MEA tirpalo mišinys su dirvožemiu. Tirpalo koncentracija tokiame mišinyje neturi viršyti 20 000 mg/kg grunto. Mišinys išpilamas 35-45 cm sluoksniu specialiai įrengtoje aikštelėje su hidroizoliacija, idant tirpalas iš substrato nepatektų į gruntinius vandenius. Filtratui, kuris pasigamina lyjant, surinkti įrengiamas tvenkinio tipo surinktuvas.

Formuojant MEA tirpalo ir dirvožemio mišinį reguliuoja jo pH – vandenilio jonų koncentraciją. Ji turi būti 6,5-7,5 ribose. Atidirbtas MEA tirpalas yra stipriai šarminis. Mišinio pH reguliuoja naudojant durpes. Šiam reikalui tinka įvairaus rūgštingumo durpės, kur pH gali būti nuo 3 iki 6.

Dirvožemio ir MEA tirpalo mišinys turi būti tręšiamas kas 20 parų fosforo ir kalio mineralinėmis trąšomis. Azotinių trąšų naudoti nereikia, nes MEA tirpale azoto kiekis yra pakankamas dirvožemio mikroorganizmų, skaidančių MEA tirpalo organines medžiagas, mitybiniais poreikiams patenkinti. P ir K trąšų kiekis, naudojamas vienkartiniam tręšimui, apskaičiuojamas atsižvelgiant į tai, kiek šių biogeninių elementų yra dirvožemio su MEA substrate. Orientaciniai kiekiai: jei naudojamas fosforizuotas miltinis superfosfatas ($\text{CaH}_2\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 2\text{CaSO}_4$, veiklioji medžiaga P_2O_5 , veikliosios medžiagos kiekis – 230 g/kg), tai jo vienkartiniam tręšimui reikės 70 g/t substrato; kalio chlorido (KCl, veiklioji medžiaga K_2O , veikliosios medžiagos kiekis – 600 g/kg) – 27 g/t substrato. Esant sausam periodui substratas drėkinamas. Jo drėgmė turi siekti apie 60-70 %, geriau 65 %, grunto vandentalpos. Substratas aeruojamas, kadangi jame esantys mikroorganizmai, utilizuojantys MEA tirpalo organines medžiagas, yra aerobai. Aeruojama substratą permaišant kultivatoriais, 2-3 kartus per savaitę, kai substrato temperatūra siekia 20-27 °C, ir rečiau, 1-2 kartus per savaitę, kai substrato temperatūra sumažėja, ypač ankstyvą pavasarį bei rudenį, iki 13-20 °C.

Į substrato sudėtį įeinančius MEA organinius junginius įsisavina – utilizuoja jame esančios dirvožemio mikroorganizmų fiziologinės grupės, priklausančios *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Bacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Mycobacterium*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Aspergillus*, *Penicillium* mikroorganizmams. Labai intensyviai šiuos MEA organinius

junginius įsisavina *Candida lipolytica* ir *Trichoderma harzianum*. Siekiant paspartinti MEA organinių junginių utilizavimą gaminama šių mikroorganizmų suspensija, kurios koncentracija 10^8 - 10^9 ląst/ml ir ja inokuliuojamas aukščiau aprašytu būdu paruoštas substratas. Minėtos suspensijos naudoja maždaug 3 l/m² substrato.

Pasibaigus pirmajam utilizavimo etapui, kai substrate lieka 7 000 mg/kg MEA, į jį, pasirinktinai, įvedami induočiai augalai, tokie kaip smiltyninis lendrūnas arba žieminiai rugiai, arba vytinis gluosnis. MEA, kaip ir amoniakas (NH₃), yra toksiškas. Jo molekulėje prie skirtingų anglies elementų yra dvi funkcinės grupės: hidroksigrupė (OH) ir amino grupė (NH₂). Gerai tirpsta vandenyje. Kai MEA kiekis dirvožemyje siekia 7 000 mg/kg, jis nurodytų augalų, atsparių toksikantams, augimo nestabdo. Šių augalų rizosferoje kaupiasi mikroorganizmai ir intensyviai utilizuoja MEA junginius. Jų šaknys pasižymi gerai išreikštu ekstraceliuliariniu proteolitiniu aktyvumu. Dėl to MEA tirpalo organinių junginių azotas lengvai įsisavinamas. Augalai, utilizavus MEA, panaudojami priklausomai nuo jų savybių.

Smiltyninis lendrūnas daugiametis varpinis augalas 80-150 cm aukščio, išaugina šakniastiebius. Lapai platūs, siekia 1 cm pločio, linijiški. Žiedynas sudarytas iš daugelio varpučių, susibūrusių į šluotelę. Šluotelė iki 30 cm ilgio, tiesi, tanki, žydi birželio-rugpjūčio mėnesiais. Plinta vegetatyviniu būdu ir sėklomis. Dažnas visoje respublikos teritorijoje. Auga priesmėlio dirvose. Atsparus toksikantams. Lendrūnas, išaugintas dirvožemio su MEA substrate, utilizavus MEA, apiriamas – panaudojamas kaip žalioji (azotą ir kitus biogeninius elementus sukaupusi) trąša. Toks dirvožemis, prilygstantis kompostui, panaudojamas gazonams įrengti ir kitiems panašioms reikals, pvz., gluosniams auginti, kurių biomasė naudojama energetiniams poreikiams.

Žieminiai rugiai pasižymi daugeliu gerų savybių ir dėl to tinka MEA junginiams įsisavinti. Rugiai sudygsta esant žemai (1-2 °C) substrato temperatūrai. Jiems sudygti nereikia daug drėgmės. Pakenčia šalčius. Išaugina stiprias, galias šaknis. Juos galima sėti rudenį, o taip pat pavasarį. Pavasarį, kai tik dingsta pašalas, intensyviai auga stiebas ir šaknys. Utilizavus dirvožemio MEA, rugiai apiriami, panaudojami kaip žalioji trąša. Trąšus dirvožemis panaudojamas kaip kompostinė žemė nualintam dirvožemiui tręšti, karjerams įsisavinti, gazonams įrengti, gluosniams energetiniams poreikiams auginti.

Vytinis gluosnis (žilvitis) yra dažnas Lietuvoje. Krūmas arba medis iki 3 ir daugiau metrų aukščio, žydi balandžio-gegužės mėn. Polimorfinė rūšis, yra kelios formos ir hibridai. Dauginamas vegetatyviniu būdu – vienerių metų auginiais (gyvašakėmis). Atžaliniams ūgliams būdingas spartus augimas. Per vegetacijos sezoną išaugina didžiulę antžeminę masę. Gluosnių žievėje randami aukštos kokybės tanidai. Jie naudojami odų pramonėje. Vytinio gluosnio žievėje tanidų esti iki 10 %. Gluosniai, jų tarpe ir vytinis gluosnis, kaupia ne tik makroelementus (N, K, Ca, Mg), bet ir sunkiuosius metalus (Cu, Mn, Zn ir kt.). Vytinio gluosnio medienoje nustatytas toks šių metalų kiekis (mg/kg orasausės medžiagos): Cu – 4,5; Mn – 36,0; Zn – 35,0, o žievėje: Cu – 6,5; Mn – 135,5; Zn – 195,0. Iš gluosnių vienmečių atžalinių ūglių gaminamos pramoninės vytelės, kurios naudojamos pintiems gaminiams gaminti. Vytinis gluosnis per 2 metus išaugina didžiulę stiebų biomasę (orasausė siekia 10-40 t/ha). Šis gluosnis, kaip ir daugelis kitų, tinka energetinio miško plantacijoms įrengti.

Pateikti duomenys rodo, kad atidirbto MEA komponentus, ir visų pirma azotą (N), racionaliausias būdas utilizuoti – transformuoti juos į augalinę biomasę, geriausiai, į gluosnių (vytinio gluosnio) biomasę, kuri turi didelę vertę ir plačiai panaudojama.

Auščiau aprašytu būdu MEA atidirbto tirpalo utilizavimas pagrįstas mikrobiologinėmis ir fitoremediacinėmis priemonėmis.

Tai pat galimas kitas MEA tirpalo utilizavimo kelias, kuris pirmoje fazėje remiasi žinomais sprendimais. Iš atidirbto MEA tirpalo šalinamas vanduo (deflegmacijos principas). Dervų pavidalo atliekos, kaip jau nurodyta, nudistiliavus vandenį, skirstomos į frakcijas. MEA frakcija kaip prekinis produktas naudojama pagal paskirtį, o likusi frakcija – dervų pavidalo atliekos utilizuojamos šiame išradimo aprašyme pasiūlytu mikrobiologiniu bei fitoremediacijos būdu.

1 pavyzdys. MEA atidirbto tirpalo utilizavimas mikrobiologiniu ir fitoremediacijos būdu.

MEA atliekų toksiškumo ^{is} įvertinamas nurodytais biotestais. Šiam vertinimui panaudotos bakterijos *Bacillus megaterium*, *Escherichia coli*, *Proteus mirabilis* ir mikromicetai *Acremonium roseum*, *Cladosporium herbarum*, *Fusarium culmorum*, ^{um} *Penicillium expansum*,

Trichoderma harzianum. Naudoti tiriamosios medžiagos - MEA atidirbto tirpalo (pH daugiau nei 11,0) difuzijos į terpę, kuri inokuliuota tiriamaisiais test-mikroorganizmais, metodais.

Nustatyta: bakterijų štamai yra jautresni MEA poveikiui palyginti su mikromicetais. Jautriausi didesnėms MEA koncentracijoms (5-10 %) pasirodė esantys *Bacillus megaterium* ir *Proteus mirabilis*. Remiantis šiais duomenimis parinkta tokia tirpalo koncentracija (iki 20 000 mg/kg) dirvožemyje (dirbtinai paruoštame substrate), kuri nėra toksiška dirvožemio mikroorganizmams ir kurie gali utilizuoti MEA tirpalą.

Numatytoms fitoremediacijos priemonėms pagrįsti atliktas MEA poveikio javų sėklų dygimui ir daigumo energijai tyrimas. Panaudotos žieminių kviečių "Širvinta 1" ir žieminių rugių "Duoniai" veislės sėklos. Tyrimai parodė, kad MEA atidirbto tirpalo kiekis neviršijant 7000 mg/kg dirvožemyje neinhibuoja rugių ir kviečių dygimo bei jų daigumo energijos. Esant tokiai MEA koncentracijai dirvožemyje, galima naudoti fitoremediacines priemones.

Mikrobiologinis, kai aktyvinamos dirvožemyje esančios fiziologinės mikroorganizmų grupės, atidirbto MEA tirpalo utilizavimas atliekamas tokiu būdu. Paruošiamas atidirbto MEA tirpalo mišinys su dirvožemiu ir durpių priedu (20 000 mg MEA/kg dirvožemio), kur mišinio pH – 6,5. Mišinys paskleidžiamas įrengtoje su vandeniui nelaidžiu pagrindu aikštelėje 40 cm sluoksniu ir periodiškai, kas 20 parų, tręšiamas fosforo (miltinio superfosfato vienkartinė dozė 70 g/t) ir kalio (kalio chlorido – 27 g/t) mineralinėmis trąšomis, aeruojamas permaišant substratą kultivatoriumi priklausomai nuo sezono 1-3 kartus per savaitę. Substrato drėgmė palaikoma iki 65 %.

Dirvožemio (dirvožemio, durpių ir MEA tirpalo mišinys) mikroorganizmai, esant palankioms temperatūros sąlygoms, MEA tirpalo organines medžiagas (iki 14 000 mg MEA/kg dirvožemio) utilizuoja per 90-100 parų. Kai lieka 6000-7000 mg MEA/kg dirvožemio, į šį dirvožemį įsėjami rugiai (sėkla turi būti 97 % švarumo, 90 % daigumo, sėklos norma ne mažiau 200 kg/ha).

Rugių pasėlis pagreitina MEA utilizavimą. Kai dirvožemyje MEA nebelieka, rugiai apariami. Suirus rugių biomasei gaunamas trąšus dirvožemis panaudojamas kaip kompostinė žemė, tinkanti vertingiems augaliniams ištekliams – gluosniams auginti.

MEA kiekio kaitos dirvožemyje kontrolei naudojame vieną iš jautriausių test-objektų *Daphnia magna* judrumo slopinimo testą (naudojamas ekspres ir ūminis metodas). Atidirbto pradinio MEA tirpalo poveikis dafnijos judrumo slopinimui (judrumo slopinimo testas) išreiškiamas 38 mg MEA/litru tirpalo. Pagal toksiškumo vertinimo skalę (US Environment Protection Agency, 1989) toksiškumas, esantis intervale daugiau nei 10 ir mažiau nei 100 ml/l nepriklauso labai toksiškų junginių kategorijai.

2 pavyzdys. MEA atidirbto tirpalo cheminis, mikrobiologinis ir fitoremediacinis utilizavimas

Atidirbtas amoniako gamyboje MEA tirpalas nuvandeninamas aušintuve – deflegmatoriuje iki pasiekiamą 160 °C MEA dervos temperatūra. Vandens kondensatas, turintis MEA iki 1 %, neutralizuojamas sulfogintaro rūgšties eteriu arba alkilbenzensulfon rūgštimi. Gaunamas paviršiaus aktyvių medžiagų tirpalas. Likutinė MEA derva (pašalinus vandenį) distiliuojama vakuume (10-20 mm gyvsidabrio stulpelio). Išskiriamos 3 frakcijos: pirmoji frakcija (10-15 % MEA tirpalas grąžinamas išgryninimui į pradinę distiliavimo stadiją; antroji frakcija (prekinis produktas) turi iki 98-99 % MEA; trečioji frakcija – MEA dervos utilizuojamos mikrobiologiniu ir fitoremediaciniu būdu, taip, kaip aprašyta 1 pavyzdyje. Gauti rezultatai parodė, kad likutinis MEA dervos utilizavimas kaip aprašyta 1 pavyzdyje toks pat efektyvus ir patikimas.

Siūlomas būdas naudingas tuo, kad utilizuojamas ne tik pilnos komponentinės sudėties atidirbtas MEA tirpalas, bet ir ta sudėtinė jo dalis, kuri lieka, pašalinus iš jo vandenį deflegmacijos būdu bei nudistiliavus monoetanolamino frakciją, naudojamą prekinio produktu.

Pateikti duomenys rodo, kad atidirbto MEA komponentus, ir visų pirma azotą (N), racionaliausias būdas utilizuoti – transformuoti juos į augalinę biomasę, geriausiai, į gluosnių (vytinio gluosnio) biomasę, kuri turi didelę vertę ir plačias panaudojimo galimybes.

MEA utilizavimui naudojant lendrūną, minėtame substrate išauginta šio augalo biomasė apariama ją panaudojant kaip azotą ir kitus biogeninius elementus sukupusią žaliąją trąšą. Toks dirvožemis, prilygstantis kompostui, panaudojamas gazonams įrengti ir kitiems

panašiams reikalams, pvz., gluosniams auginti, kurių biomasė naudojama energetiniams poreikiams.

Galutiniam MEA tirpalo utilizavimui naudojant rugius, ir kai dirvožemyje MEA nebelieka, apartai rugių biomasei suirus gaunamas trąšus dirvožemis, kuris panaudojamas kaip kompostinė žemė, tinkanti nualintam dirvožemiui tręšti, karjerams įsisavinti, gazonams įrengti, energetiniams poreikiams vertingiems augaliniams ištekliams gluosniams auginti.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Pramoninės gamybos atliekos monoetanolamino (MEA) tirpalo utilizavimo būdas, kai MEA tirpalą su jame esančiomis dervomis sumaišo su dirvožemiu, taip gautą substratą pakloja specialiai su hidroizoliacija įrengtoje aikštelėje, besiskiriantis tuo, kad formuojant MEA tirpalo ir minėto dirvožemio mišinį reguliuoja jo pH, į gautą substratą inokuliuoja MEA tirpalo organines medžiagas įsisavinančių aerobinių mikroorganizmų suspensiją, mikroorganizmų aktyvumui skatinti substratą periodiškai tręšia mineralinėmis trąšomis, drėkina, aeruoja, o sumažinus MEA koncentraciją, į substratą įveisia induočius augalus.
2. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad MEA atidirbto tirpalo su jame esančiomis dervomis koncentraciją substrate sudaro ne didesnę kaip 20 000 mg/kg, geriau 15 000 mg/kg dirvožemio.
3. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad substrato vandenilio jonų koncentracijai pH reguliuoti naudoja įvairaus rūgštingumo durpes, o substrato pH lygį palaiko 6,5-7,5 ribose.
4. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad į substratą inokuliuojamą MEA tirpalo organines medžiagas įsisavinančių aerobinių mikroorganizmų suspensiją sudaro mikroorganizmai *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Bacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Mycobacterium*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Aspergillus*, *Penicillium*, dar geriau *Candida lipolytica* ir *Trichoderma harzianum*.
5. Būdas pagal 4 punktą, besiskiriantis tuo, kad aerobinių mikroorganizmų suspensijos koncentracija siekia 10^8 - 10^9 ląst/ml, o į substratą jos inokuliuoja kiekiu 2,8-3,2 l/m², geriau 3 l/m².
6. Būdas pagal bet kurį iš 1-5 punktų, besiskiriantis tuo, kad substratą paskleidžia maždaug 40 cm sluoksnio storio, mikroorganizmų veiklai aktyvinti dirvožemio ir MEA tirpalo mišinį periodiškai, maždaug kas 18-22 paros, geriau kas 20 parų, tręšia fosforo ir kalio trąšomis, dirvožemį aeruoja jį kultivuojant 1-3 kartus per savaitę, priklausomai nuo dirvožemio temperatūros, dirvožemio drėgmę palaiko maždaug 60-70 %, geriau 65 % jo vandentalpos.

7. Būdas pagal 1-6 punktus, besiskiriantis tuo, kad dirvožemyje esančio MEA tirpalo koncentracijai sumažėjus iki mažiau nei 7000 mg/kg dirvožemio, MEA tirpalo utilizacijai pagreitinti, į gruntą išsėja atsparius MEA toksiškam poveikiui induočius augalus, geriau tokius kaip smiltininis lendrūnas (*Calamagrostis epigejos (L) Roth*) arba žieminiai rugiai (*Secale cereale L.*) arba išsodina vytinio gluosnio (*Salix viminalis L.*) gyvašakes, sudarant fiziologinę simbiozę tarp MEA utilizuojančių mikroorganizmų ir induočių augalų rizosferos.