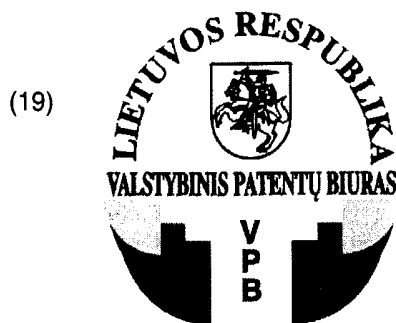




(10) **LT 5502 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patento numeris: **5502** (51) Int. Cl. (2006): **C02F 3/00**
- (21) Paraiškos numeris: **2007 059**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2007 09 12**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2008 03 26**
- (45) Patento paskelbimo data: **2008 05 26**
- (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
Regimantas JAKUBĖNAS, LT
Algimantas PAŠKEVIČIUS, LT
Jūratė REPEČKIENĖ, LT
Olga SALINA, LT
- (73) Patento savininkas:
- Viešoji įstaiga „Grunto valymo technologijos“, Antakalnio g. 42, LT-10304 Vilnius, LT**
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
- Genė Ona SRUOGIENĖ, A.P.Kavoliuko g. 24-152, LT-04328 Vilnius, LT**

- (54) Pavadinimas:
- Pramoninės gamybos atliekos monoetanolamino (MEA) tirpalo biodegradavimo būdas**

- (57) Referatas:

Išradimas priklauso biotechnologijos sričiai ir gali būti panaudotas aplinkos apsaugai chemijos pramonėje utilizuojant pramoninės gamybos atlieką monoetanolaminą siekiant apsaugoti aplinką nuo toksiškų teršalų. Pramoninės gamybinės atliekos monoetanolamino (MEA) tirpalo biodegradavimo būdas, kai MEA atidirbtą tirpalą su jame esančiomis dervomis mikrobiologiškai valo inokuliuojant MEA skaidančių aerobinių mikroorganizmų

suspensiją, reguliuoja tirpalo pH, skatina mikroorganizmų aktyvumą tirpalą aeruojant, kur MEA atidirbtą tirpalą su jame esančiomis dervomis formuoja jį praskiedžiant mažo maistingumo terpe, reguliuoja gauto praskiesto tirpalo MEA koncentraciją neviršijančią 1000 mg MEA/l bei palaiko pH 6,5-7,5 ribose, praskiestą tirpalą inokuliuoja suspensija, apimančia aerobines organines medžiagas skaidančius mikroorganizmus, o MEA tirpalo biodegradavimui naudoja aerotankus, kuriuose praskiesto MEA tirpale esančių mikroorganizmų veiklos užtikrinimui tirpalą aprūpina deguonimi ir palaiko reikiamą jo koncentraciją naudojant mišriąją aeraciją, palaiko MEA skaidančių mikroorganizmų dauginimuisi palankią temperatūrą, o nuodingųjų medžiagų nukenksminimą atlieka dviem etapais naudojant aerotankus, kur pirmos eilės aerotankuose mikroorganizmų imobilizavimui panaudoja stikloplasto arba keraminius perforuotus darinius, ant jų suformuoja didesnės koncentracijos MEA tirpalą skaidančią biologinę plėvelę, pirmos eilės aerotanke apvalytą MEA iki mažiau nei 40 mg MEA/l tirpalą paduoda į valymo įrenginio antros eilės aerotanką, kuriame formuoja aktyvųjį dumblą, apimantį bakterijas, mikromicetus bei infuzorijas, gebantį galutinai suskaidyti ir nukenksminti likutinį MEA.

Išradimas priklauso biotechnologijos sričiai ir gali būti panaudotas aplinkos apsaugai chemijos pramonėje utilizuojant pramoninės gamybos atlieką monoetanolaminą siekiant apsaugoti aplinką nuo toksiškų teršalų.

Monoetanolaminas (MEA) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ vartojamas amoniako gamybai reikalingo vandenilio (H) apvalymui nuo anglies dioksido (CO_2). Vykstant technologiniam procesui monoetanolamino dervingame tirpale kaupiasi skirtingos prigimties medžiagos, susiformuoja dervos pavidalo frakcija. Jos sudėtyje nustatyta per 50 organinių junginių, sunkiųjų metalų. Pramoninės gamybos atlieka MEA tirpalas yra toksiškas. MEA tirpalo organiniai junginiai sąveikaudami su tirpalo sunkiaisiais metalais gali sudaryti metaloorganinius junginius, kurių toksinis poveikis gali net padidėti (sinergetinis efektas).

MEA tirpalas, kaip daugiakomponentinis cheminių junginių mišinys, pasižymintis toksinėmis savybėmis, todėl jo nenukenksminus, neturi patekti į aplinką. Yra atlikta serija darbų, skirtų MEA tirpalo nukenksminimui, tačiau iki šiol klausimas nėra galutinai išspręstas.

Žinomas MEA destrukcijos oksidacinis būdas. MEA degradacija paspartinama sudarant geležies (Fe) jonų atitinkamą koncentraciją tirpale (Oxygens Role in Alkanolamine Degradation. Bacon T. R., Dupart M. S., Rooney P. C. Hydrocarbon Processing, July 1998, p. 109-113; Oxidative Degradation of Monoethanolamine. Susan Chi, Gary T. Rochelle. First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DS, May 14-17, 2001).

Šio sprendimo trūkumą sudaro mažas oksidavimo intensyvumas ir nepilna MEA degradacija, reikalingas papildomas MEA sudarančių organinių junginių ardymas.

Žinomas būdas, kai atidirbtą dalinai apvalytą MEA tirpalą naudoja odos gaminių priežiūrai skirtai kompozicijai gaminti (patentas RU 2021311), o taip pat žinomas apvalyto MEA vandeninio tirpalo (viena sudedamųjų jo dalių) naudojimas klijų gamybai (patentas RU 2149882).

LT 5502 B

Šie techniniai sprendimai apima tik dalies MEA atliekų panaudojimą. Tiek vienas, tiek ir antras būdas yra sudėtingi ir brangūs, o svarbiausia, jie neužtikrina MEA tirpalo pilno nukenksminimo.

Taip pat yra žinomi japonų techniniai sprendimai Aeracijos sąlygomis, kontroliuojant pH (5,5-6,5), vykdoma nitrifikacija ir sukeliamą MEA destrukciją (JP patentas 10118690, paskelbtas 1998-05-12). Jonų mainų reakcijoje panaudojamas chloras, kai valomąjį tirpalą sudaro tik MEA substancija (JP patentas 2005066544, paskelbtas 2005-03-17).

Šie perspektyvūs sprendimai turi tą trūkumą, kad MEA suskaidomas tik dalinai ir jo toksiškumas tik sumažinamas, bet nepašalinamas.

Artimiausias techninis sprendimas yra būdas, kai MEA tirpalą sumaišo su gruntu, gautą substratą pakloja specialiai įrengtoje biodegradavimo aikštelėje, reguliuoja jo pH, į substratą inokuliuoja suspensiją MEA skaidančių aerobinių mikroorganizmų, kurių aktyvumui skatinti substratą tręšia mineralinėmis NPK trąšomis, substratą drėkina, aeruoja, o sumažinus MEA koncentraciją, galutiniam jo skaidymui, į substratą įveisia induočius augalus (LT patentas 5373, B09C 1/10, C12N 1/26).

Šis MEA tirpalo skaidymo būdas yra efektyvus. Juo pilnai suskaidomos MEA tirpalo organinės medžiagos, o jų skilimo produktai panaudojami naudingai induočių augalų biomasei gauti. Tačiau šis būdas neišvengia kai kurių trūkumų. Juos sudaro biodegradavimo aikštelės įrengimas, specialios technikos įgijimas, MEA oksiduojančių mikroorganizmų inokulianto gamyba, o taip pat ilgokai trunkantis biodegradacijos procesas.

Pateikiamo išradimo uždavinys – sukurti pramoninės gamybos atliekų monoetanolamino (MEA) tirpalo komponentų kompaktišką, efektyvų biodegradavimo būdą, užtikrinti stabilų ir patikimą MEA tirpalo nukenksminimą, kartu užtikrinant būdo efektyvumą ir pranašumą palyginti su kitais žinomais analogiškais būdais.

Uždavinio sprendimo esmė yra ta, kad pramoninės gamybinės atliekos monoetanolamino (MEA) tirpalo biodegradavimą vykdo, kai MEA atidirbtą tirpalą su jame esančiomis dervomis mikrobiologiškai valo inokuliuojant MEA skaidančių aerobinių mikroorganizmų suspensiją, reguliuoja tirpalo pH, skatina mikroorganizmų aktyvumą tirpalą aeruojant, MEA atidirbtą tirpalą

su jame esančiomis dervomis formuoja jį praskiedžiant mažo maistingumo terpe, reguliuoja gauto praskiesto tirpalo MEA koncentraciją neviršijančią 1000 mg MEA/l bei palaiko pH 6,5-7,5 ribose, praskiestą tirpalą inokuliuoja suspensija, apimančia aerobines organines medžiagas skaidančius mikroorganizmus, o MEA tirpalo biodegradavimui naudoja aerotankus, kuriuose praskiesto MEA tirpale esančių mikroorganizmų veiklos užtikrinimui tirpalą aprūpina deguonimi ir palaiko reikiamą jo koncentraciją naudojant mišrią aeraciją, palaiko MEA skaidančių mikroorganizmų dauginimuisi palankią temperatūrą, o nuodingųjų medžiagų nukenksminimą atlieka dviem etapais naudojant aerotankus, kur pirmos eilės aerotankuose mikroorganizmų imobilizavimui panardina stikloplasto arba keramikinius perforuotus darinius, ant jų suformuoja didesnės koncentracijos MEA tirpalą skaidančią biologinę plėvelę, pirmos eilės aerotanke apvalytą MEA iki mažiau nei 40 mg MEA/l, tirpalą paduoda į valymo įrenginio antros eilės aerotanką, kuriame formuoja aktyvųjį dumblą, apimantį bakterijas, mikromicetus bei infuzorijas, gebantį galutinai suskaidyti ir nukenksminti likutinį MEA.

MEA tirpalo su jame esančiomis dervomis formavimui kaip mažo maistingumo terpę naudoja oligotrofinį paviršinį arba vandentiekio vandenį, praturtintą NPK mineralinėmis trąšomis, arba sės dintas nuotekas.

MEA tirpalą inokuliuoja suspensija, kurią sudaro vandenvalos aktyvusis dumblas ir mikromicetų *Candida lipolytica* kartu su *Trichoderma harzianum* suspensija.

Naudojamo inokulianto suspensijos koncentracija ne mažesnė, kaip 5 g/l, kurią sudaro vandenvalos aktyvusis dumblas maždaug 4,5 g/l, o mikromicetų suspensija maždaug 0,5 g/l.

Praskiestame MEA tirpale MEA skaidančių mikroorganizmų dauginimuisi palaiko deguonies koncentraciją maždaug 2 mg/l, o temperatūrą ribose nuo maždaug 10 iki maždaug 40°C, geriau nuo maždaug 25 iki maždaug 27°C.

Bioplėvelę suformuoja praskiestame tirpale esančios bakterijos ir mikromicetai, tokie kaip *Arthrobacter*, *Achromobacter*, *Bacillus*, *Bacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Mycobacterium*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*.

Praskiesto MEA tirpalo deguonies koncentracijos palaikymui deguonį tiekia ir tirpalą maišo naudojant mišrią aeraciją, kur deguonies tiekimui naudoja aeratorių, kurio skylių skersmuo mažesnis nei 3 mm, deguonies cirkuliacijai užtikrinti naudoja aeratorių, kurio skylių skersmuo didesnis nei 3 mm, o deguonį tiekia greičiu 3-30 cm/sekundę, priklausomai nuo aeratoriaus skylių dydžio.

Pramoninės gamybos atliekos monoetanolamino (MEA) tirpalo biodegradaciją vykdo šiuo būdu. MEA tirpalo (1000 mg MEA/l koncentracijos) ruošai (praskiedimui) naudoja mažamaistį (oligotrofinį) paviršinį (pvz., upės) arba vandentiekio vandenį, arba sėdintas nuotekas. Kai MEA tirpalui gaminti naudojamas mažamaistis vanduo (upės, vandentiekio), jis praturtinamas 2 g/l kompleksinėmis mineralinėmis $N_6P_3K_{20}$ trąšomis [tinka Kemira Horti-2 trąšos, %: N – 6,0; NH_4 – 4,7; NO_3 – 1,3; P_2O_5 – 11,5; P_2O_5 (vandenyje tirpus) – 9,2; K_2O – 24,1; B – 0,15; Mn – 0,7; Mo – 0,01; Cu – 0,1; Fe – 0,1; MgO – 5,0; S – 10,0; Zn – 0,1; Se – 0,0006]. Kai MEA tirpalui gaminti naudojamos sėdintos nuotekos, jos netrešiamos NPK trąšomis, tačiau reguliuojama MEA tirpalo reakcija (pH). Palankiausia MEA skaidytojams yra neutrali reakcija – pH 7 (6,5 – 7,5 ribose).

Paruoštas biovalymui MEA tirpalas – terpė (1000 mg MEA/l upės arba vandentiekio vandens su 2g/l NPK trąšų, arba 1000 mg MEA/l sėdintų nuotekų be NPK priedo) inokuliuojamas aerobinėmis organinėmis medžiagomis skaidančiais mikroorganizmais. Inokuliatą sudaro vandenvalos aktyvusis dumblas (4,5 g/l) ir mikromicetų *Candida lipolytica* kartu su *Trichoderma harzianum* suspensija (0,5 g/l). Bendras inokulianto kiekis – 5 g/l. *Candida lipolytica* geba energingai asimiliuoti angliavandenilius (n-heksadekaną, n-dekaną, naftaliną ir kt.), organines rūgštis (pieno, gintaro, citrinos ir kt.), angliavandenilius, etanolį, glicerolį ir kt. organinius junginius. *Trichoderma harzianum* gerai įsisavina azoto junginius (amonio druskas, nitratus, peptoną, asparaginą), anglies šaltinius, organines rūgštis ir kt. junginius.

Paruošto (praskiesto) MEA tirpalo biodegradacija atliekama aerotanke, į kurį talpinami dariniai mikroorganizmams imobilizuoti. Stikloplasto, geriau keramikiniai, dariniai yra plonasluoksniai, perforuoti (skylės 20 mm skersmens, iki 200 skylių/1 m²). Dariniai, idant didesnis būtų jų paviršiaus plotas, gaminami gofruoti (banguoti), išdėstomi horizontaliai, ant fiksuotų atramėlių (jas sudaro 90 mm skersmens plastmasinio vamzdelio nuopjovos), atstumas tarp darinių – plokščių – 50-70 mm. Darinio pirmoji plokštė iš apačios dedama 20-25 cm nuotoliu nuo

aerotanko pamato, idant būtų sudaryta erdvė aeratoriaus oro burbuliukų sklaidai. Darinių užimamas plotas bei plokščių skaičius priklauso nuo aerotanko tūrio.

Aerotanko dariniai, panardinti MEA praskiestame tirpale, apauga bakterijomis ir mikromicetais, suformuoja bioplėvelę, kurią sudaro *Arthrobacter*, *Achromobacter*, *Bacillus*, *Bacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Mycobacterium*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus* ir kt. rūšys. Čia nėra infuzorijų ir kitų aktyvaus dumblo zookomponentų, nes šie organizmai yra jautrūs MEA poveikiui ir 1000 mg MEA/l tirpalas juos inhibuoja.

Aerotanke esantis MEA tirpalas-terpė dirbtinai aeruojama. Naudojama pneumatinė aeracija – suspausto oro difuzoriai bei kitokio tipo įranga. Naudojama mišri pagal oro burbuliukų dydį aeracija: stambių burbuliukų aeracija (3-30 cm/sekundę greičiu, esant atitinkamam aeratoriaus skylių dydžiui) užtikrina tirpalo cirkuliaciją, smulki oro dispersija skirta mikroorganizmų aprūpinimui deguonimi.

Deguonies kiekis tirpale-terpėje turi būti ne mažesnis kaip 2 mg/l, nes MEA tirpalo organinių junginių skaidytojai yra aerobiniai mikroorganizmai. MEA skaidantys mikroorganizmai yra mezofilai. Jie geba daugintis 10-40°C temperatūros sąlygomis. Palankiausia jų vystymosi temperatūra 25-27°C. Kai pirmos eilės aerotanke aeruojamos ir biologiškai valomos terpės MEA koncentracija sumažėja iki mažiau nei 40 mg/l, ši terpė (tarpinė) paduodama į antros eilės aerotanką. Čia MEA galutinai suskaidoma. MEA koncentracijos kaita ir jos lygis, tinkamas skaidyti aktyviuoju dumblu (mažiau nei 40 mg MEA/l), nustatomas *Daphnia magna* testu.

Antros eilės aeruojamame aerotanke MEA tirpalas nukenksminamas papildomai, tai galutinio biovalymo fazė. Šiame antros eilės biotanke darinių-plokščių nėra. Jame valomas MEA tirpalas inokuliuojamas vandenvalos aktyviuoju dumblu (4,5 g/l) ir mišria mikromicetų *Candida lipolytica* ir *Trichoderma harzianum* suspensija (0,5 g/l). Ši inokuliacijos procedūra atliekama tik biovalymo pradinėje stadijoje. Antros eilės aerotanke formuojasi aktyvusis dumblas, kurį sudaro bakterijos, mikromicetai ir infuzorijos *Colpidium colpoda*, *Glaucoma scintillans*, *Litonotus lamella*, *Oxytricha*, *Euplotes*, *Aspidisca*, *Opercularia*, *Vorticella*, *Carchesium* ir kiti gyvūninės kilmės skaidytojai. Aktyvaus dumblo geba skaidyti organines medžiagas išreiškiama dumblo indeksu – drėgnos dumblo masės tūriu (ml) viename grame sausos medžiagos. Greitai sėdančio standaus dumblo sėdimo indeksas – 60 cm³/g; lėčiau sėdančio – 80-90 cm³/g; puraus, lėtai sėdančio – daugiau nei 150 cm³/l. Kuo didesnis dumblo sėdimo indeksas, tuo blogiau dirba

išvalymo sistema. Jei dumblo sėdimo indeksas didesnis kaip $300 \text{ cm}^3/\text{g}$, laikoma, kad aerotanko darbas yra sutrikęs, nustojama daug aktyvaus dumblo, kuris nuplukdomas kartu su išvalytu vandeniu.

MEA tirpalo valymas antros eilės aerotanke baigiamas dumblo sėdinimu. Išjungiamo aeracija ir tam tikrą laiką sėdinamas aktyvusis dumblas. Kai dumblas nusėda, dalis jo nukreipiama į pirmos eilės aerotankus, kita dalis – perteklinis dumblas kaupiamas ir panaudojamas kompostavimui maišant jį su kitomis organinėmis atliekomis. Paviršinis nuskaidrėjusio tirpalo sluoksnis išleidžiamas į paviršinius vandenis arba į didelio nuotekų kiekio valyklos.

Siūlomas MEA tirpalo biodegradacijos būdo technologinė schema pateikta brėžinyje, kur fig. 1 pavaizduotas bendras MEA tirpalo biodegradacijos įrenginių vaizdas.

MEA tirpalo degradacijos įrenginių sistemą sudaro MEA tirpalo talpykla 1, inokuliacinė talpykla 2, kurios vamzdžiais yra sujungtos su rezervuaru 3, į kurį vamzdžiais 4, 5, 6 tiekiamas vanduo, kur vamzdžiu 4 atiteka paviršinis (pvz., upės) vanduo, vamzdžiu 5 – vandentiekio vanduo arba vamzdžiu 6 – nusodintos nuotekos. Srauto paskirstymo kamera 7 MEA tirpalą nukreipia į pirmos eilės periodinio veikimo aerotankus 8, iš kurių dalinai apvalytas MEA tirpalas patenka į antros eilės periodinio veikimo aerotankus 9. Pirmos eilės aerotankuose įrengtos tirpale panardintos banguotos-gofruotos ir perforuotos stangrios vandenyje netirpstančios medžiagos plokštės – dariniai 10, sujungti jungiančiais elementais. Į antros eilės periodinio veikimo aerotankus 9 MEA tirpalas 11 patenka vamzdžiu 12. Aerotankuose įrengti aeratoriai 13. Dumblas iš antros eilės aerotankų šalinamas cirkuliacine dumblo linija, kurios atšaka 14 apytakinis aktyvusis dumblas gražinamas į pirmos eilės aerotankus, o linijos atšaka 15 perteklinis dumblas nukreipiamas į dumblo surinkimo talpą. Apvalytas ir nuskaidrėjęs tirpalo vanduo iš įrenginių pašalinamas ištekėjimo vamzdžiu 16.

MEA tirpalo biodegradacija atliekama tokiu būdu. Gaminamas 1000 mg MEA/l tirpalas 3 (fig.1). Šiam reikalui naudojamas mažo maistingumo vanduo 4,5 (upės ar vandentiekio), arba sėdintos nuotekos 6. Jei naudojama mažo maistingumo vandeni, jį praturtiname mineralinėmis NPK trąšomis 2 g/l . Naudojant sėdintas nuotekas NPK trąšos nereikalingos. Reguluojama tirpalo reakcija (pH), ji turi būti neutrali (pH – 7). Taip paruoštas 1000 mg MEA/l tirpalas-terpė inokuliuojamas mikroorganizmų, gebančių skaidyti organines toksines medžiagas, asociacija 2,

kuri sudaryta iš aktyvaus dumblo (4,5 g/l) mikroorganizmų ir ir mikromicetų *Candida lipolytica* kartu su *Trichoderma harzianum* suspensija (0,5 g/l). Bendras inokuliato kiekis 5 g/l. MEA tirpalas-terpė patenka į pirmos eilės aerotankus 8. Aerotankuose įrengti dariniai-plokštės 10, jos banguotos (gofuotos), idant būtų didesnis paviršiaus plotas bioplėvelei formuotis. Plokštės gaminamos iš stikloplasto, geriau keramikinės, juose 200 skylių/m², kurių skersmuo 20 mm.

Aerotankų MEA tirpalas aeruojamas, naudojami perforuoti aeratoriai 13. Aeratorių skylių skersmuo yra skirtingo dydžio: smulkiems, mažiau 3 mm skersmens, ir stambesniems, daugiau kaip 3 mm skersmens, oro burbuliukams gaminti. Smulkios dispersijos oro burbuliukai tirpalą aeruoja, stambesni atlieka ir kitą vaidmenį – tirpalą išmaišo. Deguonies kiekis tirpale turi būti ne mažesnis kaip 2 mg/l.

Pirmos eilės lygiagretūs aerotankai užpildomi ne vienu metu. Pradžioje valomu MEA tirpalu užpildomas vienas pirmos eilės aerotankas. Jame ant darinių-plokščių formuojasi bioplėvelė, vyksta tirpalo valymas. Šios valymo fazės trukmė baigiasi, kai MEA tirpalo koncentracija aerotanke pasiekia 40 mg/l (šis lygis nustatomas *Daphnia magna* biotestu; įgijus valymo patirtį, trukmė nustatoma empiriniu būdu). Kai tirpalo MEA koncentracija pasiekia nurodytą lygį, tirpalas paduodamas į antros eilės aerotanką 11. Tuo pat metu, sinchroniškai, pirmos eilės dubliuojantis tuščias aeratorius užpildomas 1000 ml MEA tirpalu. Taip vyksta periodinio veikimo biologinis valymas.

Antros eilės aerotanko tirpalas valymo pradiniam etape inokuliuojamas aktyviuoju dumblo 5 g/l, nes pirmos eilės aeratoriuje dėl MEA 1000 mg/l toksiškumo neišlieka aktyvaus dumblo zoocomponentų (vėlesniuose valymo etapuose inokuliato nereikės, nes pasigamins net perteklinio aktyvaus dumblo). Antros eilės aerotanke(-uose) MEA tirpalas suskaidomas-išvalomas galutinai (tai galutinio biologinio išvalymo fazė). Šiai fazei pasibaigus, išjungiami aeratoriai, aeracija nutraukiama, sėdinamas dumblas, kuris užtrunka tam tikrą laiką. Apytakinis aktyvus dumblas gražinamas vamzdžiu 14 į pirmos eilės aerotankus, o perteklinis dumblas vamzdžiu 15 šalinamas iš valymo sistemos ir utilizuojamas. Nuskaidrėjęs vanduo 16 šalinamas iš aerotanko.

1 pavyzdys. Įvairaus kiekio monoetanolamino (MEA) tirpalo biodegradacijos įvertinimas

Tyrimas atliktas naudojant mėsos buljono (MB) terpę 13 g/l, į ją pridedant (g/l): KH_2PO_4 – 1,6; K_2HPO_4 – 0,3; $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 1,0; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 2,0; CaCl_2 – 0,5; NaCl – 0,5; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ – 0,5; sacharozės – 10,0; salyklo ekstrakto – 0,5.

Įvertintas 5 variantų bandyme tokių MEA tirpalo koncentracijų (mg/l: 50, 500, 1000, 5000) poveikis į aktyvaus dumblo, kurį sudaro sausas preparatas 5 g/l, mikroorganizmus; inokuliatas buvo papildytas mikromicetų *Candida lipolytica* ir *Trichoderma harzianum* suspensija (5 ml/l, ląstelių skaičius $1 \times 10^6/\text{ml}$).

Bichromatinė oksidacija bandymo variantuose svyravo 4295 (kontrolė) – 7155 mg O_2/l (variante su 5000 mg MEA/l); permanganatinė oksidacija – 1664 (kontrolė) – 1973 mg O_2/l (variante su 500 mg MEA/l). Biocheminis deguonies sunaudojimas (BDS_5) mažiausias buvo kontrolėje (2540 mg O_2/l), o didžiausias variante su 5000 mg MEA/l – 4070 mg O_2/l . Lyginamasis oksidacijos greitis, mg (g x h): $1,3 \times 10^{-5}$ (variante su 50 mg MEA/l) ir $7,7 \times 10^{-7}$ (variante su 5000 mg MEA/l).

Lyginamasis (santykinis) biocheminis oksidavimo greitis (V) buvo apskaičiuojamas pagal formulę $V = 1/[0,1164 \times (\text{ChDS} - \text{BDS}) + 0,1427]^2$.

Parodyta, kad bakterijų skaičius bandymo variantuose kito nežymiai: nuo $(2,5 \pm 0,3) \times 10^8$ ląst./ml, esant 50 mg MEA/l, iki $(1,1 \pm 0,1) \times 10^8$ ląst./ml, esant 5000 mg MEA/l koncentracijai terpėje.

Išaiškinta, kad esant 1000 mg MEA/l terpės, mikromicetų skaičius, palyginti su kontrole ($1,0 \times 10^3$ ksv/ml), sumažėja mažiausiai ($5,2 \times 10^2$ ksv/ml).

Mielių dauginimuisi mažiausiai įtakos turėjo MEA 1000 mg/l koncentracija terpėje; kontrolė – $(1,9 \pm 0,01) \times 10^8$ ksv/ml, o variante su 1000 mg MEA/l – $(4,5 \pm 0,1) \times 10^7$ ksv/ml. Variante su 5000 mg MEA/l mielių skaičius taip pat didelis ir siekė $(1,1 \pm 0,05) \times 10^7$ ksv/ml.

Apibendrinus tyrimų duomenis prieita išvados, jog MEA tirpalo degradacijai tinkamiausia yra jo 1000-1100 mg/l koncentracija.

2 pavyzdys. Skirtingo inokulianto geba skaidyti MEA

Tyrimui, remiantis 1 pavyzdžio rezultatais, panaudota MEA 1000 mg/l koncentracijos terpė. Terpės sudėtis tokia pat, kaip ir 1-me pavyzdyje. Inokuliatu panaudotas nuotekų aktyvusis dumbblas (2,5 g/l) kartu su sausu mikroorganizmų destruktorių preparatu (2,5 g/l), vienas variantas; ir tik nuotekų aktyvusis dumbblas (5 g/l), antras variantas.

Aktyviajame dumble, kuris naudotas bandyme, nustatyta $(52,5 \pm 2,12) \times 10^6$ ląst./ml terpės bakterijų, $(8,1 \pm 0,9) \times 10^6$ ksv/ml grybų ir $(2,6 \pm 2,1) \times 10^3$ ksv/ml mielių.

Tyrimo pabaigoje bakterijų skaičius abiejuose variantuose rastas beveik vienodas ir siekė apie 1 milijardą ksv/ml terpės. Mažiau mikromicetų ir mielių nustatyta tik aktyviuoju dumbliu inokuliuotame variante.

Biocheminis deguonies sunaudojimas (BDS_5 , mg O_2 /l) taip pat mažai skyrėsi: variante tik su aktyviuoju dumbliu – 2870, o variante su dumbliu ir destruktorių preparatu – 2660; lyginamasis destrukcijos greitis mg (g/h) buvo atitinkamai: $5,1 \times 10^{-5}$ ir $2,3 \times 10^{-5}$.

3 pavyzdys. Sėdintų nuotekų kaip mitybinės terpės panaudojimas MEA skaidymui

Tyrimui panaudota: sėdintos nuotekos kaip mitybinė terpė, MEA 1000 mg/l koncentracijos; inokuliatu (5 g/l) naudotas aktyvaus dumblo mikroorganizmų ir destruktorių kompleksas pagal 2-ojo pavyzdžio 1-ąjį variantą, kurį sudaro bakterijos, mikromicetai *Aspergillus clavatus*, *Mucor circinoides*, *Cephalospora tropica*, *Absidia sp.*, *Candida utilis*, *C. lipolytica*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Trichoderma harzianum*.

Taip pat išbandytas mineralinių trąšų $N_6P_5K_{20}$ 2 g/l priedo į mitybinę terpę poveikis.

Didžiausias mikroorganizmų skaičius $(1414,79 \pm 67,2) \times 10^6$ ksv/ml nustatytas variante su NPK (nuotekos+MEA+NPK+inokuliatas), BDS_5 šiame variante siekė 570 mg O_2 /l, kai variante be NPK (nuotekos+MEA+inokuliatas) šis rodiklis – 520 mg O_2 /l.

Tokiu būdu buvo parodyta, kad sėdintos nuotekos yra tinkama terpė MEA skaidymui. Mineralinės NPK trąšos teigiamai, tačiau nežymiai, veikia šį skaidymo procesą.

4 pavyzdys. Mažamaisčio vandens kaip mitybinės terpės panaudojimas MEA skaidymui

Panaudotas, kaip mažamaistis, Neries vanduo, MEA koncentracija – 1000 mg/l. Inokuliatas – mišrus, sudarytas iš aktyvaus dumblo (2,5 g/l) ir papildų – mikroorganizmų destruktorių komplekso (2,5 g/l), kaip 2-3 pavyzdyje. Taip pat išbandytas $N_6P_5K_{20}$ trąšų (2 g/l) poveikis mažamaisčio vandens terpėje su MEA.

Nustatytas teigiamas NPK trąšų poveikis mikromicetų dauginimuisi, tačiau šis poveikis kitų biodestruktorių dauginimuisi nebuvo toks ryškus. Biocheminės vertės (BDS mg O_2 /l, $ChDS$ – BDS_5 mg O_2 /l bei lyginamasis oksidacijos greitis mg(g·h) varianto upės vanduo+MEA+inokuliatas ir varianto upės vanduo+MEA+inokuliatas+NPK skyrėsi, pastarasis variantas su NPK buvo pranašesnis.

Naudojant nuotekas, mikrobiologiniai ir MEA destrukciniai procesai vyksta intensyviau, nei naudojant upės vandenį.

5 pavyzdys. MEA inhibuojančio poveikio zooplanktoniniams organizmams tyrimas
MEA tirpalo inhibuojantis efektas buvo tirtas ekspres ir ūminių metodų pagalba, naudojant jautrų test-objektą *Daphnia magna Straus*. Tirtos 7,2; 3,6; 1,8; 0,9; 0,45; 0,4; 0,2; 0,1; 0,05; 0,025 ir 0,001 g/l MEA koncentracijos. Ekspres metodu nustatyta, kad mažiau augimą inhibuojančios buvo MEA tirpalo 0,9 ir 0,45 g/l koncentracijos – dafnijų judrumas buvo slopinamas atitinkamai per $67,2 \pm 0,04$ ir $120,03 \pm 0,03$ min.

Taikant ūminį metodą, nustatytas MEA tirpalo inhibuojantis laipsnis, įvertinant letalu jo poveikį dafnijų jaunikliams. Tyrimų rezultatai parodė, kad MEA tirpalo medianinė (vidutinė) letali koncentracija – 48 val. LC 50 (kai fiksuotas 50 % individų judrumo slopinimas per 48 val.) – siekia 38 mg/l. Pagal augimo inhibavimo vertinimo skalę (US Environment Protection Agency, 1989) MEA tirpalas vertintinas kaip silpnai toksiškas (>10 - <100 mg/l priskiriami silpnai toksiškiems junginiams).

Šie duomenys rodo, kad vykstant MEA tirpalo 1000 mg/l biodegradacijai aktyvaus dumblo zookomponentas žymia dalimi eliminuojamas. Į tai atsižvelgiama formuojant MEA tirpalo biodegradacijos technologiją.

6 pavyzdys. MEA tirpalo biodegradacijos pusiau gamybinėmis sąlygomis įvertinimas
MEA tirpalo biodegradacijai panaudota 7 m³ talpa užpildyta vandentiekio vandeniu. Vanduo praturtinamas kompleksinėmis NPK trąšomis (N₆P₅K₂₀ 2000 mg/l). MEA koncentracija – 1000 mg/l, terpės pH – 6,6. Terpė inokuliuojama mišriu mikroorganizmų preparatu (biopreparatą sudarė sausas biodestruktorių preparatas ir mikromicetų *Candida lipolytica* ir *Trichoderma harzianum* suspensija) 2,5 g/l ir aktyvuoju dumblo – 2,5 g/l (taigi inokuliatas sudarė 5 g/l) Terpės deguonies režimas – ne mažiau 2 mg/l. Temperatūra – 20-24°C. MEA tirpalo degradacija atlikta per 5 paras.

MEA degradacijos eigoje bakterijų skaičius padidėjo nuo $2,0 \times 10^8$ iki $15,0 \times 10^8$ ksv/ml, mikromicetų nuo $3,3 \times 10^4$ iki $11,5 \times 10^4$ ksv/ml.

Parodyta, kad MEA 1000 mg/l koncentracijos tirpalas biodestruktorių vystymosi neinhibuoja ir tokios koncentracijos MEA tirpalas naudojamas biodegradacijai.

Remiantis gamyboje pakitusio (konvertuoto) dujų valymo sistemoje atidirbusio MEA toksiškumo vertėmis, MEA tirpalui nukenksminti parengia šio tirpalo tokią koncentraciją, kuri neviršija 1000 mg MEA/l ir kuri pajėgia skaidyti mikroorganizmai.

Siūlomas MEA atidirbto tirpalo nukenksminimas, pagrįstas mikrobiologinėmis priemonėmis, yra efektyvus ir nereikalaujantis didesnių darbo sąnaudų, specialios technikos. Šis periodinio veikimo biologinis valymas efektyviai ir galutinai neutralizuoja pramoninės gamybinės atliekos monoetanolamino kenksmingumą.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Pramoninės gamybinės atliekos monoetanolamino (MEA) tirpalo biodegradavimo būdas, kai MEA atidirbtą tirpalą su jame esančiomis dervomis mikrobiologiškai valo inokuliuojant MEA skaidančių aerobinių mikroorganizmų suspensiją, reguliuoja tirpalo pH, skatina mikroorganizmų aktyvumą tirpalą aeruojant, besiskiriantis tuo, kad MEA atidirbtą tirpalą su jame esančiomis dervomis formuoja jį praskiedžiant mažo maistingumo terpe, reguliuoja gauto praskiesto tirpalo MEA koncentraciją neviršijančią 1000 mg MEA/l bei palaiko pH 6,5-7,5 ribose, praskiestą tirpalą inokuliuoja suspensija, apimančia aerobines organines medžiagas skaidančius mikroorganizmus, o MEA tirpalo biodegradavimui naudoja aerotankus, kuriuose praskiesto MEA tirpale esančių mikroorganizmų veiklos užtikrinimui tirpalą aprūpina deguonimi ir palaiko reikiama jo koncentraciją naudojant mišrią aeraciją, palaiko MEA skaidančių mikroorganizmų dauginimuisi palankią temperatūrą, o nuodingųjų medžiagų nukenksminimą atlieka dviem etapais naudojant aerotankus, kur pirmos eilės aerotankuose mikroorganizmų imobilizavimui panardina stikloplasto arba keramikinius perforuotus darinius, ant jų suformuoja didesnės koncentracijos MEA tirpalą skaidančią biologinę plėvelę, pirmos eilės aerotanke apvalytą MEA iki mažiau nei 40 mg MEA/l, tirpalą paduoda į valymo įrenginio antros eilės aerotanką, kuriame formuoja aktyvųjį dumblą, apimantį bakterijas, mikromicetus bei infuzorijas, gebantį galutinai suskaidyti ir nukenksminti likutinį MEA.

2. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad MEA tirpalo su jame esančiomis dervomis formavimui kaip mažo maistingumo terpę naudoja oligotrofinį paviršinį arba vandentiekio vandenį, praturtintą NPK mineralinėmis trąšomis, arba sėdintas nuotekas.

3. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad MEA tirpalą inokuliuoja suspensija, kurią sudaro vandenvalos aktyvusis dumblas ir mikromicetų *Candida lipolytica* kartu su *Trichoderma harzianum* suspensija.

4. Būdas pagal 3 punktą, besiskiriantis tuo, kad naudojamo inokulianto suspensijos koncentracija ne mažesnė, kaip 5 g/l, kurią sudaro vandenvalos aktyvusis dumblas maždaug 4,5 g/l, o mikromicetų suspensija maždaug 0,5 g/l.

5. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad praskiestame MEA tirpale MEA skaidančių mikroorganizmų dauginimuisi palaiko deguonies koncentraciją maždaug 2 mg/l, o temperatūrą ribose nuo maždaug 10 iki maždaug 40°C, geriau nuo maždaug 25 iki maždaug 27°C.

6. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad bioplėvelę suformuoja praskiestame tirpale esančios bakterijos ir mikromicetai, tokie kaip *Arthrobacter*, *Achromobacter*, *Bacillus*, *Bacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Mycobacterium*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*.

7. Būdas pagal 1 ir 5 punktus, besiskiriantis tuo, kad praskiesto MEA tirpalo deguonies koncentracijos palaikymui deguonį tiekia ir tirpalą maišo naudojant mišrią aeraciją, kur deguonies tiekimui naudoja aeratorių, kurio skylučių skersmuo mažesnis nei 3 mm, deguonies cirkuliacijai užtikrinti naudoja aeratorių, kurio skylučių skersmuo didesnis nei 3 mm, o deguonį tiekia greičiu 3-30 cm/sekundę, priklausomai nuo aeratoriaus skylučių dydžio.

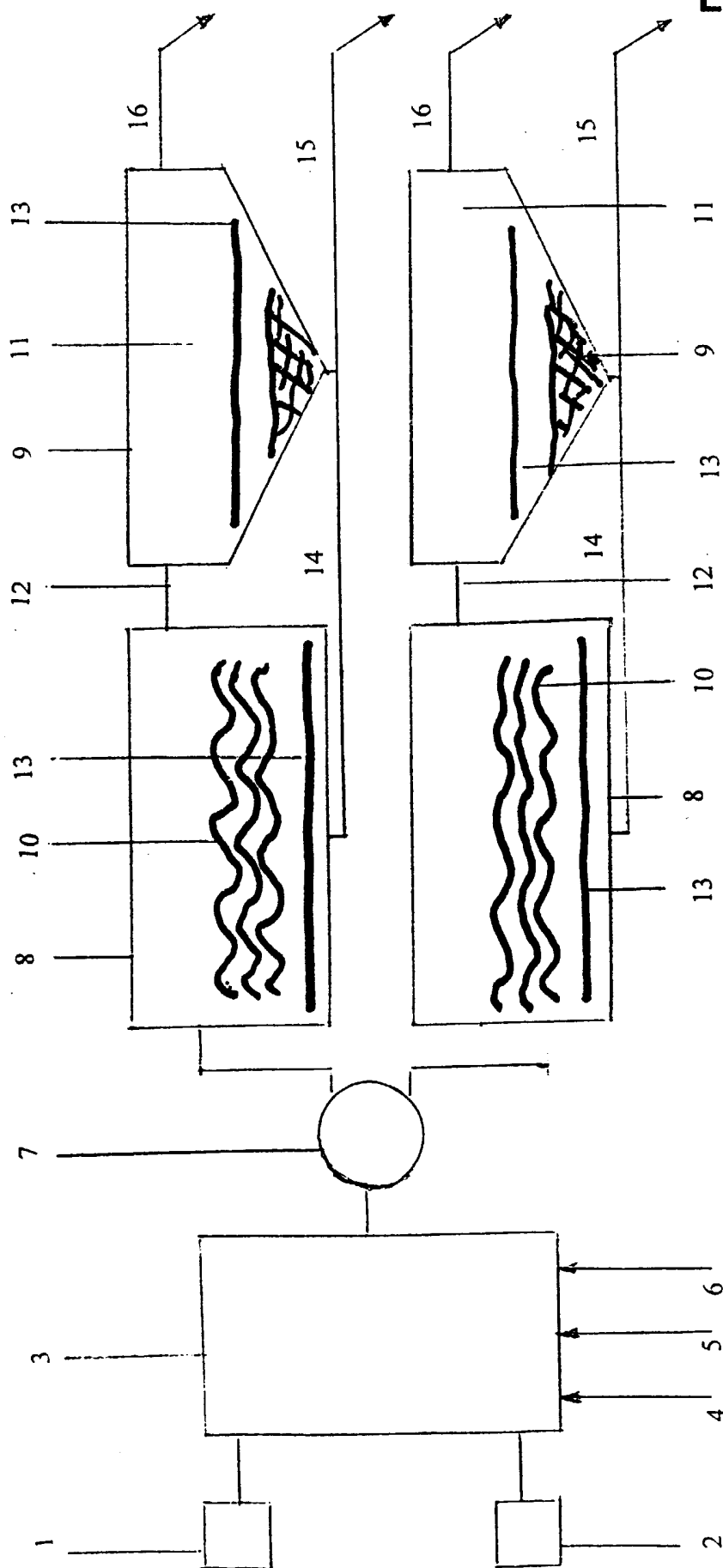


Fig. 1