

В.А.Унанян, З.В.Маршавина,
К.Г.Саркисян, З.Н.Багдасарян

СТОЧНЫЕ ВОДЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЛИЗИНА МИКРОБИОЛО-
ГИЧЕСКИМ ПУТЕМ

С целью обезвреживания производственных стоков и предох-
ранения водоемов от загрязнений в настоящее время проводится
ряд мероприятий по изменению технологических режимов, много-
кратному использованию отработанной воды, извлечению и утили-
зации различных веществ и получению новых продуктов (Рогов-
ская, 1968).

Сточные воды, образующиеся по ходу получения лизина, бо-
гаты органическими и минеральными веществами, что делает не-
возможным их сброс в канализацию без предварительной очистки.
Это явилось основанием для проведения исследований с целью
изучения возможности использования метода биологической очист-
ки для обезвреживания стоков при получении лизина микробиоло-
гическим путем.

Целью настоящего сообщения явилось изучение основных эта-
пов образования сточных вод по ходу получения лизина и харак-
теристика для выбора наиболее рационального метода их очистки.
В число исследуемых образцов входили фракции сточных вод по
ходу их выделения, исходная питательная среда, культуральная
жидкость после ферментации и общий суммарный сток от объеди-
нения фракций.

Исследования проводились на опытной установке Института
микробиологии АН Арм. ССР.

Объекты и методы исследований

Объектами исследований явились фракции сточных вод, по-
лучаемых по ходу процесса производства кристаллического лизи-
на, начиная от ферментации и кончая стадией выхода готового
продукта.

Ферментация с помощью *M. glutamicus* шт. 95 проводи-

лась в 20-литровых ферmentерах на среде, в %: меласса-15, кукурузный экстракт - 3,0, хлористый аммоний - 1,5. В качестве пеногасителя использовалось подсолнечное масло в количестве 0,2%. Температура среды поддерживалась в пределах 28-30°, уровень pH регулировался NaOH, скорость мешалки - 400 об/мин, продолжительность ферментации - 72 часа.

Согласно регламента получения L-лизина, предложенного РБО Института атомной энергии (1967), по окончании ферmentationи биомасса отделяется от культуральной среды путем фильтрации после предварительного добавления окиси кальция. Полученный щелочной фильтрат (pH 12) нейтрализуется ортофосфорной кислотой до pH 7, а полученный при этом вторичный осадок отфильтровывается на фильтре с бельтинг-тканью. Очищенный от биомассы фильтрат подается на ионообменные колонны для адсорбции лизина на смоле КУ-2-20, а выходящая культуральная жидкость составляет первую фракцию сточных вод. Смолу после элюции лизина аммиаком промывают водой и получают вторую фракцию сточных вод. Третья фракция получается после процесса регенерации адсорбционной способности смолы кислотами и щелочами и дальнейшей её промывкой десорбированной водой. Маточник после двухкратной кристаллизации лизина может считаться четвертой фракцией стоков и последняя, пятая фракция сточных вод формируется из промывных вод трубопроводов и аппаратов.

Все получаемые фракции сточных вод подвергались раздельному санитарно-химическому анализу по следующим показателям: органолептические свойства, сухой остаток и зольность определялись общепринятыми методами (Лурье, Рыбникова, 1966; Фертман, Шайхет, 1969; Савченко и др., 1961), кислотность - потенциометрически (pH-метр ЛШМ-60 М), титр микробных клеток - нефелометрически (ФЭК-56), общий азот - методом Киль-дайля, аминокислотный состав - разделительной бумажной хроматографией, растворимый кислород - по Винклеру, аминный азот - по методу Хардинга и Мак-Лина (Аналитические методы белковой химии, 1963), химическая потребность в кислороде (ХПК) - бихроматным методом, биохимическая потребность в кислороде (БПК) - методом разбавления и нитратным методом (Лурье, 1966;

Роговская, 1967).

Результаты и их обсуждение

Таблица I

Химический состав исходной питательной среды
и культуральной жидкости после ферментации

| Компоненты | Содержание, г/л | |
|--------------------------|-----------------|------------------------------------------|
| | Исходная среда | Культуральная жидкость после ферментации |
| Сухой остаток | 152 | 160 |
| Зола | 15,5 | 16,5 |
| Общий азот | 7,3 | 7,65 |
| Аминный азот | 1,85 | 5,9 |
| Белковый азот | 0,85 | 0,79 |
| Аммонийный азот | 4,5 | 0,95 |
| Сахара | 72,5 | 1,0 |
| Лизин | - | 20,0 |
| Бетаин | 6,5 | 6,5 |
| Титр $\times 10^9$ кг/мл | - | 9,0 |

Как показывают данные, представленные в таблице I, питательная среда в процессе жизнедеятельности *M. glutamicus* шт.95 претерпевает закономерные изменения: с ростом микроорганизмов нарастает титр клеток до 9млрд/мл, накапливается лизин- 20 г/л, в вместе с ним и аминный азот, потребляются сахара и т.д.

Динамика изменений некоторых характерных показателей культуральной жидкости по ходу ее обработки показана в табл.2.

При осаждении биомассы и отделении ее от культуральной жидкости, последняя несколько изменяется в составе. Во-первых, она становится прозрачной, сильно подщелачивается (рН -II,5), за счет выпадения осадка уменьшается количество сухих веществ, теряется общий азот, некоторое количество лизина сорбируется

Таблица 2

Сточные воды

Изменение состава культуральной жидкости в процессе разделения лимана

| Культуральная среда | pH | Прозрачность | Сухой остаток г/л | Прокрашенный остаток г/л | Сахароза г/л | Образующий азот г/л | Дизин г/л | Биократическая окисляемость /ХДУг/ 24 |
|--------------------------------------------------------------|---------|--------------|-------------------|--------------------------|--------------|---------------------|-----------|---------------------------------------|
| Исходная питательная среда | 7,5 | мутная | 152,0 | 15,5 | 72,5 | 7,3 | - | 140-150 |
| Культуральная жидкость после ферментации | 6,5-7,0 | мутная | 160,0 | 16,5 | 10,0 | 7,65 | 20,0 | 130-140 |
| Фильтрат после обработки культуральной жидкости CaO | 11,5 | прозрачная | 130,0 | 20,0 | 10,0 | 6,75 | 10,5 | 115 |
| Фильтрат после нейтрализации H_3PO_4 | 7,0 | " | 110,0 | 8,5 | 10,0 | 6,25 | 19,0 | 90-95 |
| Культуральная жидкость после сорбции дизина на смоле | 0,5-1,0 | " | 75,0 | 1,0 | 10,0 | 2,25 | 1,5 | 50-60 |

осадком, уменьшается химическая потребность в кислороде. Дальнейшие изменения в составе культуральной жидкости происходят после нейтрализации её ортофосфорной кислотой и фильтрации образующегося при этом вторичного осадка. Снижается содержание сухих веществ в этом случае до 110 г/л, резко уменьшается количество лизина, падает химическая потребность в кислороде до 90 г О₂/л, pH становится нейтральным.

Наибольшие изменения в составе, однако, претерпевает культуральная жидкость после ионообменной сорбции лизина на смоле КУ-2-20. При этом происходит резкое подкисление до pH 0,5-1,0; сухой остаток уменьшается в два раза по сравнению с необработанной культуральной жидкостью, содержание общего азота доходит до 2,25 г/л, т.е. снижается фактически больше, чем в 3 раза. Значительно уменьшается ХПК (50-60 г О₂/л), лизин, как правило, не сорбируется полностью и около 1,5 г/л остается в культуральной жидкости и уносится со сточными водами.

В таблице 3 представлена характеристика сточных фракций по ходу их образования. Как показывают приведенные в таблице данные, основное количество органических загрязнений обрасывается с культуральной жидкостью после посадки лизина на смоле. Это, главным образом остатки медассы, кукурузного экстракта и продукты метаболизма штамма.

Достаточно загрязненным также, но небольшим по объему, итаком является маточник после кристаллизации лизина (ХПК - 500 г О₂/л). Остальные стоки характеризуются высоким содержанием минеральных загрязнений. Однако, как мы уже указывали выше, освобождение от основной массы органических загрязнений происходит в процессе осаждения бактериальной массы после добавления окиси кальция (первичный осадок) и после нейтрализации культуральной жидкости ортофосфорной кислотой (вторичный осадок).

Исходя из полученных результатов по составу отдельных фракций стоков и характеру их образования мы сочли возможным сгруппировать условно все стоки в 5 основных групп.

I. Культуральная жидкость после посадки лизина на ионо-

Сточные воды

Таблица 3

Характеристика стоков по ходу выделения лигнина из культуральной жидкости

| С т о к и | Kонцентрация до отбора мл/л | рН | т | Цвет | V _A .Беск. кт/см ³ | Гидрокарбонат воды, г/л | Сырой углерод татар и/л | Оксиген абсорб., мл/л | ХИК, мл/л | РД2/л | БИК мнхн, л/л | Хим.- потреб. кг/м ³ | Изменение колонны | | | |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------|---------|------|-----------------|---------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------|-------|------------------|---------------------------------------|-------------------|--|--|--|
| | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | | | | |
| Культуральная жид- кость после сорб- ции лигнина на смоле | 18 | 0,5-1,0 | 22,5 | темн. корич. | 1,02 | 75,0 | 1,0 | 2,3 | 50-60 | 40 | | | Очи- сток | | | |
| После промывки смолы водой | 30 | 3,5 | 21 | желт. | 1,0 | 2,5 | 0,4 | 0,5 | 1,0-1,5 | 0,4 | " | | | | | |
| Промывка смолы после элюции ли- гнина | 31 | 8,5 | 21 | бесцвет | 0,997 | 2,0 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | - | | | Хим- сток | | | |
| Регенерация смолы кислотой (HNO ₃) | 22 | 0,5 | 42,5 | св. желт. | 1,04 | 65,0 | 2,0 | 1,5 | - | - | | | " | | | |
| Промывка смолы от кислоты | 25 | 3,5-4,0 | 0,21 | бесцв. | 1,0 | 5,0 | 0,3 | 0,25 | 0,03 | - | " | | | | | |

Продолжение табл.3

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | II | 12 |
|----------------------------------------------|-----------------------|---------|------|----------------|-------|-------|------|------|-------|---------|--------------|----|
| | Окончательные колонны | | | | | | | | | | | |
| После регенерации смолы щелочью (NaOH) | 28 | 12,0 | 21 | СВ. корич. | 1,035 | 50 | 8 | 0,45 | 0,64 | 0,2 | ХИМ- сток | |
| Промывка смолы от щелочи | 7 | 9,0 | 20 | желт. СВ. | 1,0 | 15 | 0,9 | 0,55 | 0,1 | - | " | |
| После обработки смолы кислотой (HCl) | 7 | 1,0 | 22,5 | желт. | 1,0 | 7,0 | 1,0 | 0,4 | | | " | |
| Промывка смолы от кислоты | 26 | 3,0 | 19 | бесцв. | 1,01 | 1,5 | 0,1 | 0,09 | 0,05 | - | " | |
| Магнитник после второй кристаллизации лизина | 0,220 | 4,1 | 20 | тём. корич. | 1,12 | 625,0 | 1200 | - | 500 | 380 | БИО- сток | |
| Общий сток | 190 | 1,5-2,0 | 22 | корич. | 1,015 | 22,5 | 1,9 | 0,5 | 6-8,0 | 4,5-5,3 | " | |

обменную смолу. Сток имеет периодический сброс и составляет 10-12% от общего количества сточных вод.

2. Сток после промывки смолы КЛ-2-20, после сорбции и элипции лизина, а также промывные воды со смолы ИА-1 после дегидратации элюата лизина. Сброс непрерывный, составляет около 7% от общего стока.

3. Промывные воды после процессов регенерации и зарядки смолы. Сток составляет около 14-16% от общего стока, загрязнен в основном кислотами и щелочами. Сброс периодический.

4. Маточник после двухкратной кристаллизации лизина. Сброс периодический, составляет 0,3-0,5% от общего стока, содержит остатки лизина, других аминокислот, бетаний и др. органические загрязнения.

5. Воды после промывки аппаратов и трубопроводов. Сброс имеет периодический характер, с меняющейся концентрацией загрязнений.

Суммарный сток, получающийся от объединения всех фракций составляет около 700м^3 при пересчете на 1 тонну лизина. Он имеет pH 1,5-2,0, коричневого цвета, с сухим остатком 22,5 г/л, химической потребностью в кислороде (ХПК) - 6,0 - 8,0 и должен подвергаться перед сбросом соответствующей обработке. В лаборатории изучалась возможность использования метода биологической очистки сточных вод при получении лизина с помощью активного ила.

В и в о д ы

1. Сточные воды при получении лизина микробиологическим путем формируются из отдельных фракций по ходу выделения лизина из культуральной жидкости.

2. Общий суммарный сток составляет около 700м^3 на 1 тонну получаемого кристаллического лизина, имеет кислый характер (pH- 1,5-2,0) с химической потребностью в кислороде (ХПК) 6,0 - 8,0 г $\text{O}_2/\text{л}$.

3. Должен подвергаться обработке перед выбросом его в водоемы.

Վ.Ա. Հովհաննես, Զ.Վ. Մարտավինա, Կ.Գ. Սարգսյան,
Զ.Ն. Բագդասարյան

**Լ - ԽՈԶԻՆԻ ՄԻԿՐՈԲԻՈԼԳԻԱԿԱԾ ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅԱՆ
ՀՈՍՔԱՑՐՈՒՄԸ**

Ա Մ Փ Ռ Փ Ա Մ

Աշխատանքում ներկայացված են ավյալներ լիզինի ստացման պրոցեսում առաջացած հոսքաչընթերի ուսումնասիրության վերաբերյալ։
Տույց է արկած հոսքաչընթերի առաջացման հիմնական ետապները, հիգիեն-քիմիական կազմը և նրանց հիմնական հրակցիաների փոփոխությունները։ Հոսքաչընթերը օրգանական նյութներով կեղծուման հիմնական աղբյուրը լիզինից ստացված կուլտուրալ հեղուկն է, որի հոսքը կազմում է ընդհանուր հոսքաչընթերի 10-12 տոկոսը և ունի պարզերական ընույթ։ Ամենածավալուն հոսքաչընթերը /73 տոկոս լիզինի աղսորբցիայից, ինչպես նաև լիզինի էլյուտարի իռուսորբենաի վրա ներմենացցիայից հետո առաջացած զումարային հոսքաչընթերն են։

Միկրոբիոլոգիական եղանակով լիզինի ստացման արդյունաբերության հոսքաչընթերի ընդհանուր ելքը կազմում է 700 m^3 1 տ արտադրանքից հետո։

V.A. Hunanian, K.G. Sarkisian, Z.N. Bagdasarian

SEWAGE PRODUCTS OF MICROBIOLOGICAL PRODUCTION
OF LYSINE

S u m m a r y

The formation, physico-chemical composition and the changes in the main fractions of sewage materials during microbiological production of lysine have been presented. The cultural liquid, after absorbtion of lysine on cationit KU-2-20 with CH.O.D.-50-60 g/l is the main sewage products of organic nature.

This product composes whole sewage. The greatest quantity of sewage (73%) is the sum of sewage which is received after the absorbtion and elution of the lysine and the washing-up of ion-exchange column after depigmentation of lysine eluate.

General yield of sewage during microbiological method of lysine production is about 700 m^3 on each 1 ton of this aminoaci-