

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №5, 2007 Химический журнал Армении

БИОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 602.4:547.477.1

**УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ И
ЕЕ СОЛЕЙ**

**А. Е. АГАДЖАНЫН, А. А. АМБАРЦУМЯН, А. А. ВАРДАНЫН,
Г. Г. СЕВОЯН и А. С. САГИЯН**

Научно-исследовательский институт биотехнологии

МТ и ЭР Республики Армения, Ереван

Поступило 10 V 2007

Исследован процесс трансформации цитрата натрия в лимонную кислоту с помощью электродиализа из пермеата ферментационного раствора. Установлено, что технологически предпочтительно трансформацию в двух- и трехкамерном электродиализаторе проводить до 85-90%, а полную трансформацию остаточного цитрата из раствора после электродиализа и обессоливания раствора осуществлять с помощью ионного обмена. Изучен процесс обессоливания и обесцвечивания раствора смеси солей лимонной кислоты из пермеата ферментационного раствора. Определены оптимальные параметры процесса и разработан эффективный способ элюирования цитрата из анионита. Разработанные способы позволяют в укороченном цикле из пермеата с минимальными расходами химических реагентов и большой удельной производительностью ионообменных смол получить высокоочищенную лимонную кислоту и ее различные соли.

Рис. 6, библи. ссылок 21.

Лимонная кислота и ее соли широко используются в пищевой, фармацевтической, химической промышленности и т.д. [1].

В промышленности лимонную кислоту в основном получают путем микробиологического синтеза, который экономичнее синтеза химическими методами [2]. Масштабы микробного синтеза лимонной кислоты ограничены природными запасами и стоимостью углеводного сырья. Несмотря на многочисленные публикации [1,3] синтез лимонной кислоты из *n*-парафинов содержит ряд недостатков, вследствие чего

промышленного применения не нашел. Исходя из этого при синтезе лимонной кислоты предпочтительно использовать углеродное сырье, полученное из растительного материала.

При традиционном методе выделения лимонной кислоты из ферментационного раствора [4] в производстве образуется большое количество жидких стоков и твердых отходов, в результате чего технология становится громоздкой и трудоемкой.

В одной из современных технологии предусматривается выделение лимонной кислоты из фугата ферментационного раствора экстракцией органическими растворителями, содержащими третичный амин, [5] или октаном, содержащим тридодecilуриамин [6].

Экстракционный способ выделения веществ предъявляет слишком большие требования к органическим растворителям, и поэтому способ является сложнореализуемым и дорогим.

Известен также сорбционный способ выделения лимонной кислоты и ее соли из ферментационного раствора [7]. Недостатком способа является использование большого объема смолы, что приводит к расходу большого количества кислоты, основания и деминерализованной воды для регенерации смол. Известны электродиализные способы трансформации цитрата в лимонную кислоту [8-10].

Основным недостатком электродиализного способа получения лимонной кислоты из цитратов в указанных работах является то, что нативный раствор очищается лишь от катионов, поэтому целевой продукт получается низкого качества.

В работе [11] проанализированы процессы, протекающие при очистке раствора лимонной кислоты, и предложены математические модели, позволившие дать рекомендации по совершенствованию процесса очистки лимонной кислоты.

Обычно цитраты щелочных металлов получают путем взаимодействия лимонной кислоты с соответствующей щелочью [10]. Если учитывать, что выделение лимонной кислоты из ферментационного раствора многостадийный и трудоемкий процесс, то получение цитратов вышеуказанным способом является дорогостоящим. В литературе приводятся и другие способы получения цитратов щелочных металлов [2,13]. Основным недостатком методов в том, что присутствующие в ферментационном растворе примеси органического и неорганического характера накапливаются в конечном продукте и соль получается низкого качества.

Целью настоящей работы является исследование отдельных стадий получения лимонной кислоты и ее солей (натриевая и калиевая), выявление дешевого источника углерода для синтеза лимонной кислоты и разработка эффективных способов выделения и очистки лимонной кислоты и ее солей из цитратного ферментационного раствора.

Условия эксперимента

Электромембранную трансформацию цитрата натрия в лимонную кислоту проводили в изготовленном нами прямоточном циркуляционном многокамерном электродиализаторе с межмембранным расстоянием 3 мм. Трехкамерная ячейка собрана из двух катионообменных мембран МК-40 (Россия). В анодной камере циркулировал 0,25 н раствор серной кислоты, а в катодной – 0,25 н раствор гидроксида натрия. В центральную камеру подавали цитратный раствор (рис. 1).

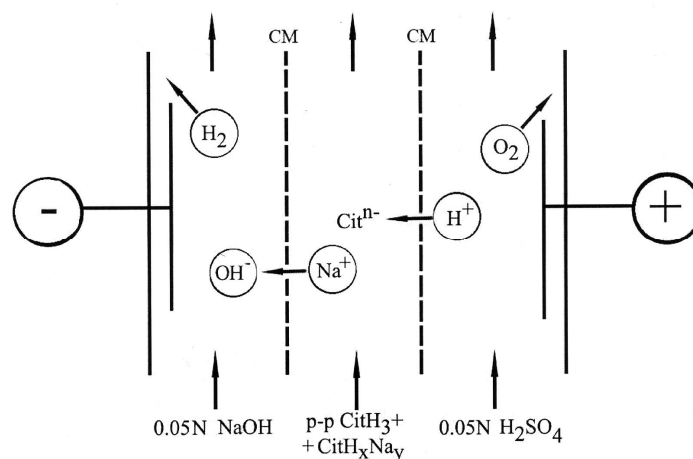


Рис. 1. Схема трехкамерного электродиализатора.

Степень трансформации цитрата в лимонную кислоту рассчитывали с помощью кривых влияния pH на состав водного раствора лимонной кислоты, а также комплексометрическим титрованием [3].

В качестве цитратного нативного раствора использовали как раствор соли технических кристаллов цитрата натрия, так и обесцвеченный активным углем марки ОУ-В пермеат ферментационного раствора лимонной кислоты.

Ферментацию лимонной кислоты в 10 л ферментере марки "АНКУМ-2 м" (Россия) проводили со штаммом-продуцентом *уarrowia lipolytica* на питательной среде следующего состава г/л: $(NH_4)_2SO_4$ -3,0; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ -1,4; NaCl-0,5; $Ca(NO_3)_2$ – 0,8; K_2HPO_4 -0,2; KH_2PO_4 -2,0; кукурузный экстракт -3,0. Среда содержала также следующие компоненты, мг/л: KI-0,2; В-0,02; Mn^{2+} -0,02; Mo^{6+} -0,02; Zn^{2+} -0,5; Fe^{2+} -0,3; тиамин – 20. В качестве источника углерода использован этанол, который вносят в среду перед засевом (10 мл на 6 л среды) и далее по мере его потребления.

В качестве посевного материала использовали 46-часовую культуру в количестве 10% от объема питательной среды в ферментере.

В процессе ферментации поддерживалась температура 28°C. P_{O_2} – 20-25% от насыщения, pH 4,5 (подтитровкой 20% раствором NaOH). Через 65 ч ферментации концентрация лимонной кислоты достигала 64 г/л (75 г/л цитрата натрия). При ферментации в качестве

источника углерода использован как этанол, так и спиртосодержащее сырье (технический спирт и эфиральдегидная фракция спиртового производства). Кроме этанола, полученного из крахмалистого сырья, использован также этанол, полученный путем ферментативного гидролиза целлюлозного сырья. Ферментативный гидролиз проведен с использованием препаратов *spezyme CP* (*genencor international*) и *novozyme 118* (*novozymes*).

Микробный синтез лимонной кислоты на этаноле с использованием штамма дрожжей *arrowia lipolytica* подробно изложен в работах [7, 14, 15]. Штамм-продуцент не ассимилирует сахарозу и другие природные дисахариды.

Опыты показали, что концентрация цитрата натрия в полученных ферментационных растворах с использованием различных видов этанолсодержащих продуктов примерно одинакова и составляет 75 г/л; содержание сухих веществ (СВ) – 10%; pH 4,8; солевой состав без учета иона натрия, по катиону – 0,04 г-экв/л.

Расходная норма этанола (96%) при биосинтезе лимонной кислоты составляет 1,45 мл на 1 г продукта.

При электродиализе плотность тока во всех случаях поддерживали равной 0,05 А/см². Рабочая площадь мембран составляла 53 см², объем циркулируемых растворов 0,5 дм³, скорость потока жидкости 3,5 м/с. В качестве электродов использовали полоску из платинированного титанового листа.

Четырехкамерная ячейка для электродиализа была собрана из двух катионообменных мембран МК-40 и одной анионообменной мембраны МА-40, а в двухкамерном электродиализаторе использовали мембрану МК-40.

Обессоливание и обесцвечивание цитратного пермеата, состоящего из эквимольной смеси одно- и двухзамещенных солей цитрата натрия, осуществляли путем последовательного пропускания пермеата по направлению снизу вверх через три ионообменные колонки, заполненные сульфокатионитом КУ-2-8 в Na⁺-форме, анионитом ЭДЭ-10П в цитратной форме и ионосорбентом UA-1p в Cl⁻-форме. Ионообменные колонки имели следующие размеры: сечение 7 см², высота 40 см.

Скорость подачи раствора регулировали перистальтическим насосом "Masterflex" (США).

Пермеат цитратного раствора получали пропусканием фугата ферментационного раствора через капроновую мембрану с размером пор 0,1 мкм марки "МИФИЛ" (Республика Беларусь).

Концентрацию лимонной кислоты и ее солей, а также содержание СВ и минеральных ионов в растворе определяли методами, указанными в работе [16].

Вакуум-упаривание цитратных растворов проводили при остаточном давлении 0,08-0,13 МПа и температуре 55-60°C.

Приведенные в работе результаты усреднены по данным трех опытов.

Результаты и обсуждение

Экспериментальные результаты по трансформации цитрата в лимонную кислоту в зависимости от продолжительности опыта приведены на рис. 2.

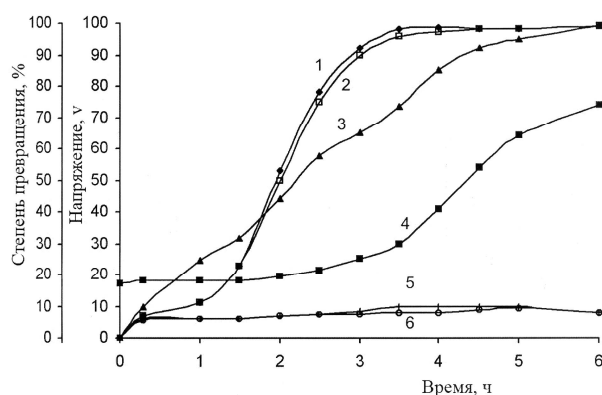


Рис. 2. Динамика трансформации цитрата в лимонную кислоту в двух- (1), трех- (2) и четырехкамерном (3) электродиализаторах: 4,5,6 – изменение напряжения в цепи в четырех-, трех- и двухкамерных электродиализаторах, соответственно.

Как видно из рис. 2 (кр. 1,2), трансформация эквимольной смеси одно- и двухзамещенных солей цитрата натрия в лимонную кислоту в двух- и трехкамерных электродиализаторах в зависимости от времени имеет S-образный вид.

Степень трансформации цитрата в лимонную кислоту рассчитывали с помощью кривых зависимости формы цитрат-иона от pH раствора (рис. 3).

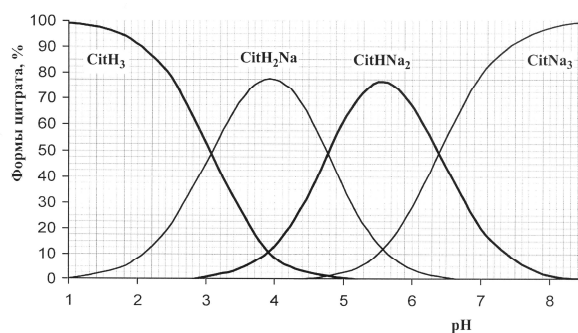


Рис. 3. Равновесное состояние лимонной кислоты в растворе в зависимости от величин pH.

Из данных, полученных в двух- и трехкамерных электродиализаторах, следует, что если трансформация цитрата, равная 90%, протекает в течение 2,7-3,0 ч, то для увеличения этого показателя до 98-99% необходимо продлить опыт еще на 3,0 ч.

При электродиализе, наряду с трансформацией и освобождением от катионов, при протекании электрического тока через мембрану вместе с противоионами переносится и растворитель, что приводит к увеличению концентрации лимонной кислоты в центральной камере трехкамерного электродиализатора на 24-29% от начальной.

Объем жидкости в анодной камере практически не меняется, а в катодной увеличивается на 25%.

Выявлено, что после достижения 96-98% трансформации концентрация цитрат-ионов в растворе едкого натрия в трехкамерном электродиализаторе составляла 30-40 мг/л, а в растворе серной кислоты – 45-55 мг/л. При этом концентрация щелочи в катодной камере в конце эксперимента увеличивалась в 3,2 раза. Полученный цитратсодержащий щелочной раствор можно использовать при биосинтезе как титрант для поддержания рН ферментационной среды, равной 5,5-6,0.

Как видно из приведенных на рис. 2 данных, трансформация цитрата в кислоту в двух- и трехкамерных электродиализаторах протекает быстрее, чем в четырехкамерном. Видно, также, что процесс трансформации цитрата в лимонную кислоту в них протекает со значительно меньшим расходом энергии (рис. 2, кр. 5,6), чем в четырехкамерном (рис. 2, кр. 4). Процесс трансформации цитрата в лимонную кислоту проводили в трехкамерном электродиализаторе с учетом того, что в процессе электродиализа в анодной камере двухкамерного электродиализатора происходит частичное (5-7%) разложение лимонной кислоты с образованием α – кетоглutarовой кислоты.

Так как полная трансформация цитрата в лимонную кислоту приводит к большому расходу энергии [10] и при этом не удается освободиться от неорганических анионов, трансформацию цитрата электродиализом проводили до уровня 85-90%, а полную трансформацию цитрата из раствора после электродиализа и его очистки от анионов осуществляли с помощью ионообменной хроматографии [17,18].

Ионообменную деминерализацию раствора лимонной кислоты проводили путем пропускания его через две последовательно соединенные колонки, заполненные катионитом и анионитом, соответственно. В качестве катионита использован сильнокислотный катионит КУ-2-8 в H^+ форме, а анионитом служила среднеосновная смола ЭДЭ-10П в цитратной форме. При этом происходит как полная трансформация цитрата в лимонную кислоту, так и обессоливание раствора. После окончания подачи раствора колонки промывали обессоленной водой до снижения концентрации лимонной кислоты в выходящей из анионита жидкости до 1,5-2,0 г/л.

Промывные воды лимонной кислоты в дальнейшем используются для перевода анионита в цитратную форму.

Исследования показали, что для полной трансформации цитрата через один объем катионита можно пропускать до 22 объемов раствора лимонной кислоты (рис. 4). Для освобождения от сопутствующих неорганических анионов через один объем анионита

можно пропускать до 34 объемов выходящего из катионитовой колонки раствора лимонной кислоты (рис. 4). Далее для очистки раствора от остаточных окрашенных пигментов и взвесей собранный обессоленный раствор лимонной кислоты подвергали обесцвечиванию путем контактирования с активным углем, после чего обессоленный и обесцвеченный раствор подвергали вакуум-упариванию до содержания СВ 70-72%. Из упаренного раствора известным способом методом изогидрической кристаллизации [19] в двухступенчатом цикле выделяли кристаллы лимонной кислоты и высушивали. Содержание основного вещества – моногидрата лимонной кислоты, в высушенных кристаллах составляет 99,5%. Выход лимонной кислоты от исходного цитратного раствора с учетом возврата маточных растворов в технологический цикл составляет 83,5%.

Разработанный способ можно применять также и при выделении других пищевых оксикислот (молочная, яблочная) из ферментационных растворов.

Преимущество предложенного способа трансформации и обессоливания раствора лимонной кислоты заключается в том, что на стадии выделения, в результате комбинирования электродиализного и сорбционного методов, значительно уменьшается количество используемых ионитов (до 12 раз по сравнению только с сорбционным методом) и химикатов. До двух раз по сравнению с электродиализным способом снижаются энергозатраты. Кроме того, в несколько раз снижается объем образующихся в производстве сорбционных и регенерационных стоков [20].

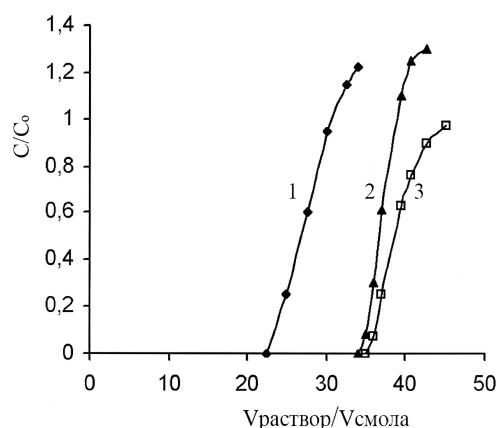


Рис. 4. Кривые сорбции ионов Na^+ (1), Cl^- (2) и SO_4^{2-} (3) при обессоливании раствора лимонной кислоты после электродиализа: C_0 -концентрация ионов в растворе, поступающем в колонку; C - концентрация ионов в растворе, выходящем из колонки.

Так как биосинтез лимонной кислоты штаммом дрожжей *yarrowia lipolytica* осуществляется при pH 5,5-6,0 (оптимальный pH биосинтеза), то лимонная кислота в конечном ферментационном растворе находится в форме одно- и двухзамещенных солей цитрата натрия (рис. 3).

Исследования показали, что обессоливание цитратного пермеата эффективно осуществляется фронтальным сорбционным методом по схеме катионит-анионит-ионосорбент [7]. Количество смолы, загружаемой в каждую колонку, определяли исходя из общего количества катионов, анионов и окрашенных компонентов в пермеате, а также обменной емкости выбранных ионообменных смол. Для получения чистого раствора цитрата натрия по направлению снизу вверх по вышеуказанной последовательности ионообменных смол пропускали цитратный пермеат. Концентрация цитрат-иона и содержание СВ в выходящем из ионосорбентной колонки растворе в зависимости от объема пропущенного через один объем смолы раствора на стадии обессоливания и обесцвечивания приведены на рис. 5.

Из обменной емкости катионита, минерализованности цитратного пермеата и из полученных данных следует, что на стадии обессоливания (85% присутствующего в катионите иона натрия обменивается на ионы примесей пермеата (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+). В обессоленном и обесцвеченном растворе цитрата натрия содержание вышеуказанных катионов следовое. Результаты анализа показали, что на этой стадии удается очистить пермеат от вышеуказанных анионов (Cl^- , SO_4^{2-}). Что касается работы третьей обесцвечивающей колонки, то на ионосорбенте ИА-1р происходит поглощение основного количества окрашенных компонентов пермеата. В обессоленном и обесцвеченном растворе цитрата натрия остается лишь опалесценция, имеющая молочный цвет, от которой освобождались ультрафильтрацией. Как видно из рис. 5, на стадии обессоливания и обесцвечивания устанавливается стационарный фронт обмена между примесями пермеата и противоионами смол, т.к. изменения величины СВ в процессе не происходит. Лишь в конце процесса во время водной промывки смол СВ раствора резко начинает снижаться. Из полученных данных следует, что при обессоливании и обесцвечивании пермеата через один объем каждой смолы можно пропускать до 42 объемов раствора. После окончания процесса обессоливания на анионите накапливается значительное количество цитрат-иона. Регенерация анионита в таком виде может привести к большой потере цитрат-иона, поэтому применяют доработку анионитовой колонки путем подключения ее в цепь колонок со свежими регенерированными катионо- и анионообменными смолами [21].

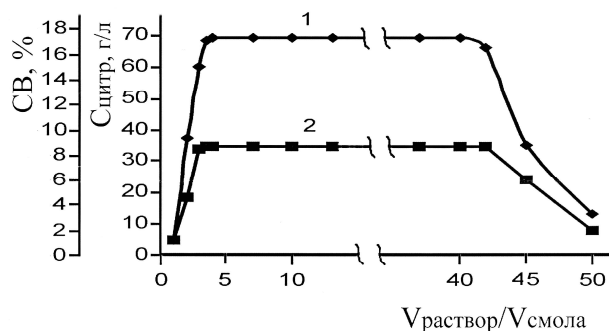


Рис. 5. Изменение величины СВ и концентрации цитрат-иона в растворе в процессе обессоливания и обесцвечивания цитратного пермеата.

Для элюции цитрат-иона через слой анионита с постоянной линейной скоростью пропускали 0,5 *н* раствор гидроокиси натрия, в собранных фракциях определяли рН, СВ, концентрацию цитрат-иона и неорганических анионов (рис. 6). Из полученных данных видно, что при объеме элюата 3,75-4,5 на один объем анионита наблюдается крутой подъем кривой рН, а в диапазоне объема элюата 1-3,75 на один объем анионита изменение величины рН элюата несущественно.

Крутой подъем величины рН раствора, выходящего из колонки, свидетельствует о завершении процесса перехода анионита из солевой формы в гидроксильную.

Результаты анализа показали, что при элюции цитрата в диапазоне объема элюата 1,35-3,75 на один объем смолы устанавливается стационарный фронт десорбции и среднее значение СВ элюата составляет 7%. Дальнейшее увеличение объема элюата приводит к резкому уменьшению СВ в элюате. В собранном элюате до достижения отношения объемов раствора к смоле, равной 3,75, ионы Cl^- и SO_4^{2-} не обнаружены. С анионита сорбированный остаточный цитрат и неорганические анионы элюируются при величине рН раствора больше 6,5.

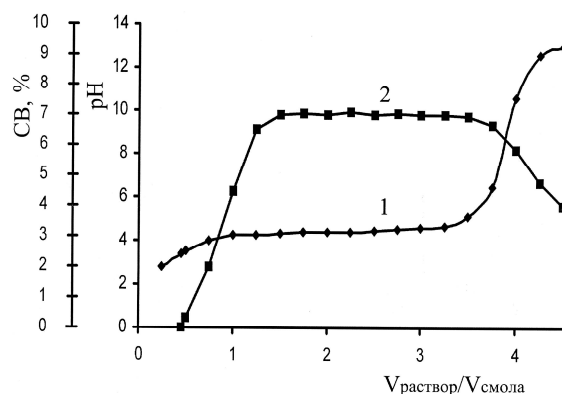


Рис. 6. Изменение значения pH (1) и СВ (2) в процессе элюции цитрат-иона с анионита.

Из цитратсодержащих солевых элюатов можно получить кристаллы цитрата натрия для технических нужд. Таким образом, при щелочной обработке анионита, помимо регенерации смолы, с переводом ее из солевой формы в гидроксильную одновременно удастся получить большую часть (~85%) сорбированного на смоле цитрата в очищенном от неорганических анионов виде.

Собранные фракции обессоленного и обесцвеченного раствора цитрата натрия объединяли и pH раствора подтитровкой раствором едкого натрия доводили до 8,3. Далее подтитрованный раствор подвергали вакуум-упариванию до появления первых кристаллов в растворе и из упаренного раствора путем изогидрической кристаллизации в двухступенчатом цикле выделяли кристаллы цитрата натрия. Выпавшие из раствора кристаллы отделяли центрифугированием. Кристаллы высушивали при 45-47°C до постоянного веса, а маточный раствор вновь упаривали до появления кристаллов. Аналогично первой ступени кристаллизации выделяли вторую порцию кристаллов цитрата натрия. После сушки кристаллы объединяли. В результате получали двухводные кристаллы цитрата натрия с содержанием основного вещества не менее 99,5%. Выход натрия лимоннокислого трехзамещенного с двумя молекулами воды с учетом возврата маточного раствора в технологический цикл составлял 87%.

Из собранного обессоленного и обесцвеченного раствора цитрата натрия с помощью подтитровки раствором едкого натрия и лимонной кислотой можно получить также одно- и двухзамещенные соли цитрата натрия (рис. 3).

Принцип предлагаемого способа выделения основан на том, что от основного продукта примеси (~10%) отделяют, не изменяя форму цитрат-иона в растворе.

Во время биосинтеза в случае регулирования величины pH ферментационной среды с помощью раствора едкого калия и с использованием на стадии обессоливания сульфокатионита в K^{+} -форме по вышеуказанному способу из ферментационного раствора лимонной кислоты можно выделять кристаллы цитрата калия.

Разработанный способ выделения цитратов из ферментационного раствора позволяет в укороченном цикле, минуя стадии выделения лимонной кислоты, с большой удельной производительностью ионообменных смол и большим выходом получить высокоочищенные разноразмещенные натриевые соли лимонной кислоты.

Применение этого способа позволяет также снизить расход химических реагентов и деминерализованной воды и уменьшить объем образуемых стоков.

Работа выполнена при поддержке гранта A.N.S.E.F. 537-NS-biotech.

ԿԻՏՐՈՆԱԹՅՎԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱՂԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ԿԱՏԱՐԵԼԱԳՈՐԾՈՒՄԸ

**Ա. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ, Ա. Ա. ՀԱՄԲԱՐԶՈՒՄՅԱՆ, Ա. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ,
Գ. Գ. ՍԵՎՈՅԱՆ և Ա. Ս. ՍԱԴԻԻԱՆ**

Ֆերմենտացիոն հեղուկի պերմեատից էլեկտրոդիալիզի եղանակով ուսումնասիրվել է նատրիումի ցիտրատի տրանսֆորմացիան կիտրոնաթթվի: Պարզվել է, որ տեխնոլոգիապես նախընտրելի է երկ- և եռխցիկային էլեկտրոդիալիզատորներում տրանսֆորմացիան տանել մինչև 85-90%, իսկ էլեկտրոդիալիզից հետո լուծույթից մնացորդային ցիտրատի լրիվ տրանսֆորմացիան ու լուծույթի աղազրկումը իրականացնել իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիայի եղանակով:

Ուսումնասիրվել է ֆերմենտացիոն հեղուկի պերմեատում կիտրոնաթթվի աղերի խառնուրդի աղազրկումը և գունազրկումը, որոշվել պրոցեսի իրականացման օպտիմալ ցուցանիշները ու մշակվել անիոնիտից ցիտրատների էլյուցիայի էֆեկտիվ եղանակ:

Մշակված եղանակները հնարավորություն են տալիս կարճացված փուլով ֆերմենտացիոն հեղուկի պերմեատից քիմիական նյութերի մինիմալ ծախսով ու իոնափոխանակային խեժերի բարձր տեսակարար արտադրողականությամբ ստանալ բարձր մաքրության կիտրոնաթթու և նրա տարբեր աստիճանի տեղակալված աղերը:

IMPROVEMENT OF CITRIC ACID AND ITS SALTS PRODUCTION TECHNOLOGIES

**A. E. AGHAJANYAN, A. A. HAMBARDZUMYAN, A. A. VARDANYAN,
G. G. SEVOYAN and A. S. SAGHIYAN**

The process of transformation of fermentation liquid permeate sodium citrate into citric acid by electrodialysis has been studied.

It was established, that the transformation up to 85-90 % was technologically preferable to conduct by electrodialysis in two- or three-chamber electrodialyzer followed by the complete transformation of the residue citrate and desalting of the solution by ion exchange.

The process of desalting and decoloration of the mixture of citric acid salts from fermentation liquid permeate was studied; optimal parameters of the process were determined; and the effective method of elution of the citrate from anionite was developed.

The elaborated methods contribute to the production of high-purified citric acid and its different salts from permeate in the short-cut cycle with minimum chemicals consumption and high specific productivity of ion exchange resins.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Карклиньш Р.Я., Лиепиньш Г.К.* Микробный биосинтез лимонной кислоты. Рига, Зинатне, 1993, с.580.
- [2] *де-Векки А.В., Степанов Д.Н., де-Векки Д.А.* // Журнал прикладной химии, 2000, т.73, N1, с.103.
- [3] Биосинтез оксикислот и кетокислот микроорганизмами. Сб. статей. Рига, Зинатне, 1984, с.108.
- [4] *Смирнов В.А.* Пищевые кислоты. М., Пищевая промышленность, 1983, с.425
- [5] *Juang R.* // J. Chem. Eng. Jap., 1995, v.28, N3, p.274.
- [6] *Baniel A, Eyal A*, Пат N5426220 (1996) США //РЖХ 1997, 4 О 142П.
- [7] *Арзуманов Е.Н., Арзуманов Т.Е., Агаджанян А.Е., Финогенова Т.В., Шишканова Н.В.* // Пат. России N2090611 (1997).
- [8] *Eysmond Jorg von, Wandrey Chirstion* // Chem. Ing. Techn.,1990, v.62, N2, p.134.
- [9] *Ламба Я.К., Крамзака И.Р., Карклиньш Р.Я.* // Изв. АН Латв ССР, 1988, N2, с.77.
- [10] *Novalic S., Okwor J., Kulbe K.* // Desalination, 1996, v.105, N3, p.277.
- [11] *Дорохов И.Н., Гордеев Л.С., Винаров А.Ю., Леонтьева Л.В., Бочарова Ю.В.* // Теоретические основы химической технологии, 1997, т.31, N3, с.257.
- [12] *Georgescu Ion, Calinescu Eugenia, Drapaca Elena* Пат N96439 (1989) СРР // РЖХ, 1990, 5Н 39П.
- [13] *Williams P.* Заявка 0324210 ЕПВ (1989) // РЖХ, 1990, 17 О 195П.
- [14] *Финогенова Т.В., Шишканова Н.В., Паоло С., Энрико М.*, Заявка N93039858/13, Россия (1998) // РЖХ, 1999, 9 Р 1308П.
- [15] *Шишканова Н.В., Арзуманов Т.Е., Самойленко В.А., Финогенова Т.В.* // Биотехнология, 1998, N1, с.57.
- [16] *Агаджанян А.Е.* // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, N4, с.122.
- [17] *Агаджанян А.Е., Арзуманов Е.Н., Финогенова Т.В.* // Пат. России N2191828 (2002).
- [18] *Агаджанян А.Е.* // Биотехнология, 2005, N2, с.63.
- [19] *Новотельнова Н.Я.* // Тр ЛНИИПП, 1971, с.70.
- [20] *Агаджанян А.Е., Финогенова Т.В., Варданян А.А., Сагиян А.С.* // I Международный конгресс "Биотехнология", М., 2002, с.397.
- [21] Ионообменные методы очистки веществ / под. ред. Г.А. Чикина и О.Н. Мягкого, Воронеж, ВГУ, 1984, с. 372.