

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 577.112.388.2:661.036.858:621.359.7

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕССОЛИВАНИЯ КУЛЬТУРАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ ПРОЛИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ИОННОГО ОБМЕНА И ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

**А. Е. АГАДЖАНЫН, Ж. Н. САРИБЕКЯН, Г. Ж. ОГАНЕСЯН,
К. И. ЕГИЯН и А. С. САГЯН**

Научно-производственный центр "Армбиотехнология"

НАН Республики Армения

Армения, 0056, Ереван, ул. Гюрджяна, 14

E-mail: aghajanyanarmen@yahoo.com

Поступило 10 X 2017

Исследован процесс обессоливания супернатанта и пермеата культуральной жидкости L-пролина ионообменным способом и электродиализом и проведен сравнительный экономический приближенный анализ этих процессов на основе лабораторных опытов. Определены оптимальные параметры ионообменного выделения пролина из супернатанта, рассчитано количество израсходованных химических веществ, а также обессоленной воды и объем обработанных сорбционных и регенерационных стоков при выделении пролина из 500 мл супернатанта.

Исследован процесс электродиализного обессоливания пермеата L-пролина в пятикамерном электродиализаторе. В режиме предельной плотности тока определено изменение содержания СВ, pH, электропроводности растворов в дилютантной и концентрационной камерах и напряжения цепи в процессе обессоливания пермеата в зависимости от времени.

Установлено, что с помощью электродиализного способа удается с минимальными потерями целевого продукта очистить пермеат от минеральных ионов (степень обессоливания 98.2%) и сопутствующих основных и кислых аминокислот. Удельный расход электроэнергии в процессе обессоливания пермеата составлял 0.425 А/ч/кг, а выход по току – 59.1%.

Приближенный расчет показал, что электродиализный метод обессоливания пермеата в 3 раза дешевле, чем ионообменный.

Рис. 5, табл. 2, библиографические ссылки 23.

L-Пролин находит широкое применение в пищевой и химической промышленности, медицине, сельском хозяйстве, и получают его в основном микробиологическим способом.

В биотехнологическом производстве биологически активных веществ особое место занимает стадия выделения целевого продукта из культуральных жидкостей (КЖ).

При микробиологическом получении хорошо растворимых аминокислот, к числу которых относится пролин, наиболее распространенным способом отделения аминокислот от сопутствующих примесей органического и неорганического характера супернатанта КЖ является сорбция целевого продукта на сульфокатионитах [1-3].

В патентной литературе в основном подробно описаны стадии очистки пролина из технических кристаллов, а стадия выделения из КЖ изложена поверхностно [4-6]. В литературе имеется много публикаций о механизме и кинетике сорбции аминокислот на ионообменных смолах [7-9]. Однако эти работы в основном проводились на растворах чистых аминокислот, а полученные сорбционные закономерности лишь частично воспроизводятся в технологических условиях.

Исследование сорбционного выделения смеси аминокислот из ферментационного раствора L-пролина описано в работах [3,10]. В них подробно рассмотрены равновесные, кинетические и динамические характеристики процесса сорбции пролина из супернатанта ферментационного раствора. В статических условиях изучено влияние величины рН внешнего раствора на емкость смолы КУ-2×8 в H^+ -форме по пролину и определено оптимальное значение рН раствора. Получены выходные кривые сорбции пролина из супернатанта в зависимости от формы нахождения смолы в ряду $H^+ - Na^+ - NH_4^+$. Показано, что в исследуемой системе форма нахождения смолы при рН внешнего раствора 1.1 мало влияет на емкость смолы по пролину. Сняты изотермы сорбции пролина из модельного раствора и супернатанта на сульфокатионите и рассчитаны коэффициенты распределения пролина и сопутствующих аминокислот.

В пищевой, химической и биотехнологической промышленности деминерализацию технологических растворов осуществляют различными способами. Типичными процессами являются обратный осмос, нанофильтрация, ионный обмен и электродиализ [11].

В литературе опубликован ряд работ, посвященных обессоливанию растворов аминокислот с использованием электродиализного метода.

Электродиализ является высокоэффективным и экологически чистым процессом, который можно использовать для обессоливания и предварительного концентрирования растворов, а также в реакциях ионного замещения и обмена.

В работе [12] изучен электродиализный метод обессоливания модельного раствора пролина в пяти- и шестикамерном электродиализаторе. Определены изменение напряжения в цепи и содержание сухих веществ (СВ) в растворе, а также кинетика диффундирования пролина

в концентрационную камеру в процессе электродиализа при различных величинах плотности тока.

Электромембранный метод обессоливания пермеата L-валина изучен в работе [13]. В режиме предельной плотности тока определено изменение содержания СВ, pH и электропроводности раствора, а также напряжения в цепи в процессе обессоливания пермеата в зависимости от времени. Исследования показали, что с помощью электродиализного способа удастся с минимальными потерями L-валина (3.9%) очистить пермеат от минеральных ионов (степень обессоливания 98.5%) и сопутствующих основных и кислых аминокислот.

В работе [14] исследован процесс электродиализного обессоливания ферментационного раствора глутамина. Определена оптимальная плотность тока и pH раствора. Для эффективного опреснения ферментационного раствора глутамина были использованы различные комбинации анионо- и катионообменных мембран, и выбран набор удовлетворительной комбинации ионообменных мембран.

С помощью электродиализа проводят также извлечение аминокислот из белкового гидролизата [15], а также осуществляют селективное разделение аминокислот от пептидов.

Так как сорбционный метод очистки пролина от сопутствующих примесей является трудоемким процессом и на этой стадии образуется большое количество сорбционных и регенерационных стоков, расходуются большие объемы аммиачных растворов и приходится выпаривать огромное количество аммиачных элюатов, то целью настоящей работы являлось обессоливание пермеатов или супернатантов КЖ пролина как ионообменным способом, так и электродиализом и провести сравнительный экономический анализ обоих этих процессов.

Экспериментальная часть

Культуральную жидкость пролина получали культивированием штамма-продуцента L-пролина *Brevibacterium flavum* AP-112 (ВКПМ В-3258) в ферментационной среде составом, %: сахароза – 15; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 5.5; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 1.0; KH_2PO_4 – 0.1; изолейцин – 150 мг/мл; биотин – 500 мг/л; тиамин-1000 мг/л; Fe^{2+} -100 мг/л; Mn^{2+} -100 мг/л, в лабораторных ферментерах марки "Biostat S" (Broun, Германия) с рабочим объемом 7 л. Процесс ферментации проводили в течение 62-74 ч при температуре 30-32°C, pH 6.8-7.4 и скорости растворения кислорода 4.0-4.5 г O_2 /л/ч. [23].

Отделение биомассы и взвеси от КЖ безмельной ферментации осуществляли на центрифуге "Berkman" (Германия) при 8000 об/мин в течение 20 мин, после чего для удаления остатков биомассы, микровзвесей и коллоидов из отсепарированного раствора и улучшения коэффициен-

та прозрачности супернатант подвергали ультрафильтрации с использованием аппарата периодического действия с полыми волокнами AP-02 М (Россия). Рабочая смесь циркулировала по замкнутому контуру со скоростью 190-230 *мл/мин*. Полученный пермеат пролина подвергали обессоливанию методом электродиализа.

Солевой состав пермеата пролина был равен 0.45 *г-экв/л*, а концентрация аминокислот составляла, *г/л*: пролин — 72.4; лейцин — 0.31; валин — 1.73; аланин — 0.95; глицин — 0.27; глутаминовая кислота — 0.47; лизин — 0.34. Содержание сухих веществ в КЖ — 11.3%, pH 6.5.

Исследования по выделению смеси аминокислот из супернатанта на сильнокислотном сульфокатионите "КУ-2×8" в H⁺-форме в динамическом режиме проводили в лабораторных условиях, каждый раз используя по 2000 *см*³ супернатанта пролина.

Сорбцию пролина проводили на колонке с сечением 23.74 *см*² и высотой слоя сульфокатионита 90 *см* с линейной скоростью потока супернатанта через колонку по направлению снизу вверх, равной 0.62 *см/мин*.

Скорость подачи жидкости регулировали перистальтическим насосом типа "Masterflex" (США).

Эксперименты по обессоливанию пермеата КЖ пролина проводили в изготовленном нами прямоточном циркуляционном пятикамерном электродиализаторе с межмембранным расстоянием 3 *мм*. Камеры аппарата были разделены катионообменной мембраной МК-40, изготовленной из сульфокатионита КУ-2×8, и анионообменными мембранами МА-40, состоящими из среднеосновного анионита ЭДЭ-10П (смолы российского производства).

В процессе обессоливания постоянство плотности тока поддерживали с помощью соответствующего регулятора.

В качестве электродов использовали полоски платинированного титанового листа. Рабочая площадь мембраны составляла 53 *см*², длина мембран L=50 *см*, объем циркулирующих растворов 500 *см*³, линейная скорость потока жидкости через камеры 6.5 *см/с*. Гидравлический режим — циркуляционный. Время циркуляции-360 *мин*.

Электропроводность растворов в процессе электромембранной деминерализации измеряли кондуктометром "ОК 102/1" (Венгрия), а содержание СВ в растворе — на рефрактометре "RL-10" (Польша).

Вакуум-выпаривание растворов проводили при остаточном давлении 0.08-0.1 *МПа* и температуре 55-60°C.

Концентрацию аминокислот в растворе определяли методом тонкослойной хроматографии и на аминокислотном анализаторе "Shimadzu Nexera X2" (Япония), содержание неорганических ионов в растворе — атомно-абсорбционным методом на приборе "AAS-1" (Германия), общую минерализацию раствора — путем пропускания нативного раство-

ра пролина через сульфокатионит "КУ-2×8" в H^+ -форме с последующим титрованием выделенной кислоты раствором щелочи.

Результаты и их обсуждение

Сорбционный способ выделения смеси аминокислот из КЖ пролина.

При микробиологическом получении биологически активных веществ первым этапом выделения целевого продукта является отделение биомассы и других взвесей от КЖ. В технологических процессах распространенными методами отделения биомассы и других взвесей от КЖ являются сепарирование или центрифугирование. Для освобождения от остаточных микровзвесей в некоторых случаях полученные супернатанты подвергают мембранной фильтрации, в частности, микро- или ультрафильтрации.

В биотехнологическом производстве выделение заряженных биполярных соединений из супернатантов микробного синтеза в основном осуществляют их сорбцией на сильнокислотных ионообменных смолах с последующей водной промывкой смолы и элюированием сорбированных соединений со смолы аммиачным раствором.

При сорбции цвиттерионной формы аминокислот на сульфокатионите в H^+ -форме сначала происходит переход аминокислоты в фазе смолы в катионную форму, а затем сорбция катиона аминокислоты на смоле. В отличие от этого при сорбции заряженных биполярных молекул аминокислот на сильнокислотных катионитах в солевой форме процесс сорбции рассматривается как гетерогенная химическая реакция двойного обмена, при которой сорбция 1 мг-экв иона аминокислоты сопровождается вытеснением из катионита 1 мг-экв противоиона [3, 16].

Для правильного осуществления процесса сорбции аминокислоты на сульфокатионите необходимо вначале определить ионную форму аминокислоты в растворе в зависимости от величины рН раствора.

Исходя из константы диссоциации пролина и сопутствующих остальных нейтральных аминокислот в КЖ пролина и величины рН раствора, на рис. 1 представлены зависимости мольной доли различных ионных форм аланина, валина, глицина, лейцина (1) и пролина (2) от величины рН равновесного раствора.

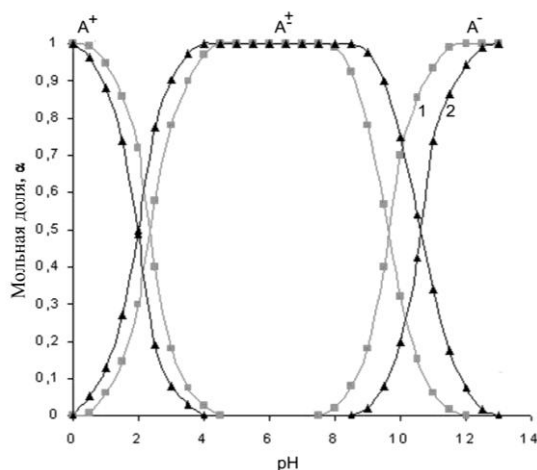


Рис. 1. Зависимости мольной доли различных ионных форм аланина, валина, глицина, лейцина (1) и пролина (2) от величины pH равновесного раствора.

Как следует из рис. 1, для эффективного осуществления процесса сорбции пролина из супернатанта КЖ на сульфокатионите в солевой (NH_4^+ или Na^+) форме pH равновесного раствора необходимо поддерживать в диапазоне от 0.3 до 0.5. Элюирование сорбированных на смоле аминокислот аммиачным раствором осуществляется при $\text{pH} > 9$, т.к. при этом аминокислоты в фазе смолы переходят в анионную форму и отталкиваются от функциональных групп смолы.

Исходя из вышесказанного при сорбции из чистого раствора нейтральных аминокислот на смоле в H^+ -форме, pH внешнего раствора нужно поддерживать в диапазоне от 4 до 7.5.

Исследования, проведенные в работе [3], показали, что при сорбции смеси аминокислот из супернатанта пролина на катионите "КУ-2×8" в H^+ -форме самой меньшей избирательностью к катиониту обладает пролин. Если коэффициент распределения (Kd) изолейцина составляет 5.5, валина — 4.4, то пролина — 1.45. Установлено, что чем длиннее углеродный радикал в молекуле нейтральных аминокислот, тем селективнее происходит ее сорбция на катионите. А т.к. с помощью сорбции на сульфокатионите невозможно очистить пролин от сопутствующих аминокислот, то вначале следует осуществить выделение из нативного раствора смеси аминокислот, а затем проводить очистку пролина от остаточных сопутствующих примесей.

При сорбции смеси аминокислот из 2000 см^3 вышеуказанного исходного супернатанта до появления пролина из выходящего из колонки раствора необходимо использовать 1766 см^3 сульфокатионита марки "КУ-2×8" в H^+ -форме.

Установлено, что оптимальной скоростью потока супернатанта при сорбции является 0.62 см/мин , т.к. скорость (меньше этой величины) может привести к нарушению стационарности фронта сорбции и к плохой отмывке зерна смолы от остаточных взвесей супернатанта.

Так как в процессе сорбции, помимо электростатического притяжения, существенную роль играет дополнительное взаимодействие гидрофобных частей аминокислот с матрицей смолы, то фронт сорбции однозарядных ионов опережает фронт выхода аминокислоты.

Выходные кривые сорбции сопутствующих веществ, минеральных ионов и изменения рН выходящего из катионита раствора в процессе сорбции представлены на рис 2.

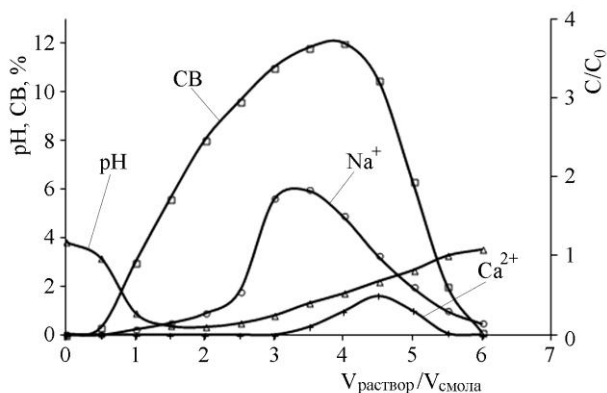


Рис. 2. Выходные кривые сорбции СВ и неорганических ионов на катионите "КУ-2х8" в H^+ -форме. C/C_0 -отношение концентрации катионов во входящем и выходящем из колонки растворе.

На рис. 2 фронт выхода пролина (в отличие от работы [5]) не показан, потому что количество выбранного катионита было таким, чтобы сорбцию было возможно осуществлять до "проскока" пролина.

Так как сорбция двухзарядного иона кальция из супернатанта на сульфокатионите идет с большой селективностью, фронт выхода иона кальция проявляется в конце процесса сорбции. Установлено, что на стадии ионного обмена удастся очистить раствор пролина от иона кальция вследствие того, что на стадии элюции (в отличие от однозарядных ионов) 4% аммиачным раствором не происходит десорбции сорбированных ионов кальция из сульфокатионита. На стадии сорбции примерно 75% ионов кальция, содержащегося в супернатанте, сорбировалось на катионите.

Для полной десорбции сорбированного иона кальция из сульфокатионита на стадии регенерации необходимо через ионитовый слой пропускать 6-7 эквивалентных объемов соляной кислоты, из которых четыре представляют собой возврат [17].

Как видно из рис 2 (кр.1), на начальных этапах вследствие сорбции минеральных ионов происходит выделение H^+ -ионов со смолы, в результате чего рН выходящей со смолы жидкости снижается до 0.3-0.5. После окончания подачи супернатанта смола промывалась обессоленной водой до рН выходящей из смолы жидкости, равной 3.5.

Установлено, что после окончания подачи нативного раствора необходимо промывать катионит примерно 7950 $см^3$ обессоленной воды до

снижения СВ выходящей со смолы жидкости до нуля и доведения рН жидкости до 3.5.

После водной промывки смолы сорбированные аминокислоты из фазы смолы элюировались 4.0% раствором аммиака. Для элюции аминокислот через ионитовый слой по направлению сверху вниз со скоростью 0.46 см/мин пропускали 3050 см³ 4% аммиачного раствора.

При элюции основное количество (примерно 82%) сорбированного пролина накапливается в 0.93 объеме смолы жидкости. По сравнению с исходным нативным раствором концентрация пролина в собранном элюате повысилась примерно в 3 раза. Остальное количество сорбированного пролина при элюции накапливалось в 0.79 объеме смолы жидкости. Установлено, что значение отношения величины СВ к концентрации пролина в элюате, по сравнению с тем же отношением в исходном нативном растворе, уменьшается примерно в 4.3 раза. Это свидетельствует о том, что на стадии ионного обмена удалось уменьшить примерно во столько же раз содержание сопутствующих пролину примесей.

Поскольку в начале процесса элюции аммиачный раствор расходуется в основном для нейтрализации катионов пролина и сопутствующих аминокислот выходящей из смолы жидкости, величина рН равномерно возрастает- от 3.7 до 5.2. Когда завершается процесс нейтрализации катионов аминокислот, вместе с аминокислотами начинает выходить и раствор аммиака, рН элюата резко возрастает (11.6- 12), а значение СВ элюата снижается до 1.5-1.0. Изменение этих двух показателей свидетельствует о завершении процесса элюции аминокислот.

Для освобождения от избытка аммиака собранный аммиачный элюат смеси аминокислот подвергали вакуум-упариванию до содержания СВ упаренного раствора 23-25%.

Солевой состав полученного упаренного элюата пролина составлял примерно 0.065 г-экв/л.

Получение чистых кристаллов L-пролина из упаренного элюата смеси аминокислот проводили обесцвечиванием, обессоливанием, а окончательную очистку пролина от остаточных сопутствующих аминокислот осуществляли одним из способов, указанных в работах [1,18].

После завершения процесса элюирования для регенерации использованного катионита с переводом его в исходную Н⁺-форму вначале смолу промывали 3.0-3.5 объемом на объем смолы (5300-6200 см³) водой, после чего через ионитовый слой по направлению снизу вверх пропускали 2.2-2.3 объема (3890-4000 см³) на объем смолы 5% раствора соляной кислоты. Затем катионит промывали 4.0-4.2 объемом (7000-7400 см³) на объем смолы обессоленной водой до рН выходящего со смолы жидкости, равной 3.5.

Обессоливание пермеата КЖ пролина электродиализом с использованием ионообменных мембран. Исследование процесса обессоливания пер-

меата КЖ пролина в трех- и четырехкамерном электродиализаторах в режиме предельной плотности тока показало, что использование таких электродиализаторов для данной цели нецелесообразно вследствие частичного контакта продуктов электродной реакции, в частности, иона водорода с раствором пролина. В результате этого происходит переход пролина из цвиттерионной формы в катионную, что приводит к его диффундированию в электрическом поле из дилуатной камеры в концентрационную. При обессоливании пермеата пролина в пятикамерном электродиализаторе с соответствующим расположением мембран (представлено на рис. 3) количество диффундировавшего в соседнюю камеру пролина снижается примерно в 3 раза.

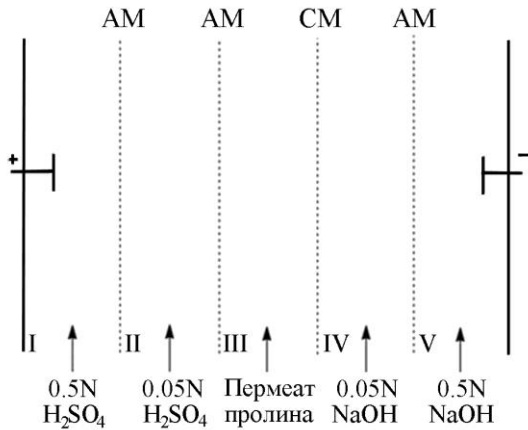


Рис. 3. Схема расположения мембран и движения растворов в пятикамерном электродиализаторе: I-V-камеры; МА и МК-типы мембран, соответственно МА-40 и МК-40.

Это обусловлено размещением в схеме пятикамерного электродиализатора дополнительной буферной камеры (II), ограниченной с двух сторон анионообменными мембранами, которая значительно снижает возможность попадания H^+ -иона в дилуатную камеру (III). Исходя из этого исследование процесса обессоливания пермеата пролина в дальнейшем проводили с использованием пятикамерного электродиализатора.

Важным параметром в электродной реакции является предельная плотность тока (ППТ), которая контролируется диффузией вступающих в реакцию элементов. ППТ — это максимальная плотность тока, выше которой электродиализная эффективность снижается из-за поляризационного явления, вызывая этим расщепление воды в граничном слое мембранной поверхности. Если ППТ очень высока, то эффективность процесса будет очень снижена из-за возрастания электрического сопротивления раствора и расщепления воды [19,20].

Определение предельной плотности тока проводили по методу Cowan и Brown исходя из полученных экспериментальных данных [21]. Для определения ППТ на концах мембраны помещали 2 платиновых провода для измерения потенциала (U_i), и через мембраны, отключая

электроды, внешнее напряжение увеличивали определенными шагами и наблюдали соответствующую величину тока. Расчет сопротивления мембраны (R_m) проводили из соотношения $R_m = U_i/I$, а диаграммы составляли в координатах сопротивления и обратного значения силы тока. Данные представляли двумя прямыми линиями, которые перескались при 0.6 A^{-1} . Точка пересечения отмечена стрелкой (рис 4). Отношение значения 1.66 A и эффективной поверхности мембран дает ППТ, которая составляет примерно 31.5 mA/cm^2 .

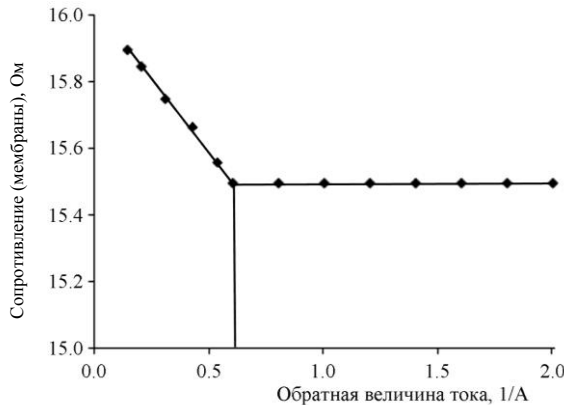


Рис. 4. Зависимость обратной величины силы тока от сопротивления.

Под действием постоянного тока при обессоливании анионы мигрируют через анионообменную мембрану МА-40 во вторую камеру, а катионы-через катионообменную мембрану МК-40 в камеру IV (концентрационную). В результате концентрация катионов и анионов в пермеате пролина уменьшается, в то время как их концентрация в растворе концентрационных камер повышается. Во время обессоливания вследствие деминерализации пермеата происходит также монотонное снижение электропроводности раствора пролина от 54 mS до 5.1 .

В процессе обессоливания пермеата с содержанием L-пролина, равным 0.63 моль/л , в режиме предельной плотности тока изменения СВ и рН и напряжения в цепи в зависимости от времени представлены на рис. 5.

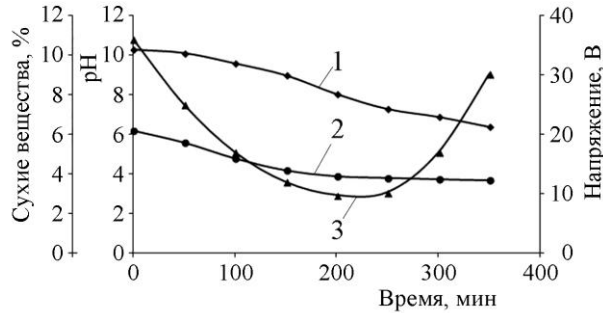


Рис. 5. Изменения СВ (1), напряжения в цепи (2) и рН (3) в процессе обессоливания пермеата пролина в зависимости от времени.

Как показано на рис. 5.3, в процессе обессоливания рН раствора пролина снижается и к концу процесса составляет примерно 3.5. Это обусловлено тем, что образующиеся в анодной камере протоны обладают высокой подвижностью, а современные анионообменные мембраны не проявляют абсолютной селективности в ограничении через них потока протонов [22]. В результате происходит частичный переход нейтральных аминокислот из цвиттерионной формы в катионную, и образовавшиеся ионы аминокислот вместе с катионами металлов диффундируют через катионообменную мембрану в соседнюю концентрационную камеру.

Во время обессоливания в результате диффузирования минеральных ионов и некоторых соединений органической природы из дилуатной камеры в концентрационную содержание СВ в пермеате пролина снижается от 11.3 до 7.1% (см. рис. 5.1).

Установлено, что солевой состав пермеата пролина после электродиализа составляет 0.027 г-экв/л.

Что касается напряжения, то в начале процесса обессоливания оно снижается, после чего процесс продолжается с минимальными изменениями этого показателя (см. рис. 5.3). В конце процесса вследствие уменьшения минерализации раствора пролина сила тока в цепи снижается, и для сохранения постоянства плотности тока приходится повышать напряжение в цепи, в связи с чем в конце обессоливания величина напряжения доходит до 31.2 В. В процессе обессоливания пермеата пролина температура раствора существенно не изменяется и составляет 20-22°C.

Объем раствора пролина после обессоливания стал равен 465 мл. Таким образом, с помощью электродиализа удастся не только обессолить, но и частично концентрировать пермеат пролина.

Вследствие изменения величины рН пермеата происходит также частичное изменение ионной формы пролина, из-за чего он из дилуатной камеры диффундирует в концентрационную IV камеру.

Количество диффундировавшего в четвертую камеру пролина при 98.2% степени обессоливания пермеата составляет 4.45%. Диффундировавший в концентрационную камеру пролин можно возвращать на стадию обессоливания путем его сорбции на сульфокатионите с последующей аммиачной элюцией со смолы и вакуум-упариванием полученного аммиачного элюата, В результате такого технологического подхода выход пролина на стадии обессоливания можно довести до 98.5%.

При электродиализе, помимо обессоливания, удастся осуществить также очистку пролина от основных и кислых аминокислот.

Удельный расход электроэнергии для переноса ионов через мембраны в процессе обессоливания пермеата составлял 0.425 А/ч/кг.

Выход по току, рассчитанный по формуле $\eta = I_t / I_p$, составлял 59.1%, где I_t и I_p – это теоретическая и практическая величины электрического тока, соответственно. Теоретическую силу тока рассчитывали исходя из концентрации катионов в пермеате, которая составляла 0.45 г-экв/л.

Таким образом, установлено, что в области предельной плотности тока метод электродиализа позволяет с небольшим расходом электроэнергии и потерями целевого продукта получить раствор пролина со степенью обессоливания 98.2%.

Из обессоленного раствора выделение чистых кристаллов L-пролина осуществляется обесцвечиванием и ультрафильтрацией раствора, а очистку от сопутствующих нейтральных аминокислот осуществляли одним из способов, указанных в работах [1, 18]. Из полученного водного раствора выделение чистых кристаллов L-пролина осуществляли вакуум-выпариванием раствора до СВ=80-82% с последующим осаждением кристаллов пролина высаливанием этанолом.

Для эффективного осуществления процесса высаливания кристаллов L-пролина из упаренного обессоленного раствора при комнатной температуре изучена растворимость кристаллов L-пролина в водно-этанольном растворе в зависимости от концентрации этанола. Растворимость кристаллов L-пролина в 96% этаноле составляет 0.8 моль/л, в 70%- 5.2 моль/л, а в 50%- 8.7 моль/л.

Исходя из полученных данных для повышения выхода L-пролина на стадии высаливания необходимо при выпаривании раствор максимально концентрировать.

Сравнительный экономический анализ обессоливания супернатанта L-пролина методами ионного обмена и электродиализом.

Для обессоливания 500 см³ супернатанта пролина сорбционным методом, содержащим 36.2 г пролина, расходуется:

1. сульфокатионит КУ-2×8 – 440 см³;
2. 5% раствор HCl для регенерации катионита-1000 см³;
3. обессоленная вода для промывки смолы при регенерации – 1850 см³;
4. вода обессоленная для промывки смолы после сорбции – 2000 см³;
5. 4% раствор аммиака для элюции аминокислот – 760 см³;
6. вода обессоленная для промывки смолы после элюции аминокислот – 1500 см³;
7. расход электроэнергии для прокачивания жидкостей через ионообменную колонку примерно 2 кВт.

Таким образом, в процессе сорбции аминокислот образуется примерно 5300 см³ сорбционных и регенерационных стоков, которые необходимо утилизировать.

Приближенный экономический расчет обессоливания супернатанта L-пролина методом ионного обмена представлен в табл. 1.

Таблица 1

Количество израсходованных веществ и электроэнергии и их цены при обессоливании 500 см³ супернатанта L-пролина ионообменным методом

Название израсходованных веществ, см ³	Количество израсходованных веществ и электроэнергии	Цены, драм
кислота соляная	150 см ³	90
едкий натр	25 г	30
аммиак водный	160 см ³	96
электроэнергия	2 кВт	70
вода обессоленная	5200 см ³	160

Для обессоливания 500 см³ пермеата пролина методом электродиализа израсходовано $I \times t = 1.7 \text{ A} \times 3600 \text{ c} = 36720 \text{ Кл}$.

Для диффундирования 1 г-экв иона через мембрану расходуется 96500 Кл электричества.

В 500 см³ пермеате содержится 0.225 г-экв ионов.

Таким образом, для обессоливания 500 см³ пермеата пролина теоретически необходимо 21712 Кл электричества.

Выход по току составляет $21712 / 36720 = 0.591 \times 100 = 59.1\%$.

Удельный расход электроэнергии для переноса ионов через мембраны составляет 0.425 А/ч/кг.

Приближенный экономический расчет обессоливания пермеата пролина методом электродиализа представлен в табл. 2.

Таблица 2

Количество израсходованных веществ и электроэнергии и их цены при обессоливании 500 см³ пермеата L-пролина методом электродиализа

Название израсходованных веществ, см ³	Количество израсходованных веществ, см ³ и электроэнергии, кВт	Цены, драм
кислота серная	8	21
едкий натр	10	20
электроэнергия	3 кВт	100
вода питьевая	1500	6

При электродиализе вследствие того, что в концентрационных II и VI камерах образуются разбавленные кислые и щелочные растворы,

после их смешивания полученный разбавленный нейтральный раствор можно использовать для орошения земли, т.к. он содержит соединения азота.

Что касается растворов в электродных камерах, то их можно многократно использовать на стадии электродиализного обессоливания.

Вследствие того, что при сорбционном обессоливании ионообменную смолу и ионообменные мембраны при электродиализном обессоливании можно многократно использовать, их стоимости при расчетах не учитывались.

Приближенные расчеты показали, что объем используемой на стадии электродиализа воды, по сравнению с сорбционным процессом, примерно в 3 раза меньше.

При сравнении обоих указанных методов обессоливания пермеата пролина в работе приведены приблизительные финансовые расчеты. При этом также явно видно преимущество электродиализного обессоливания, при котором не используются большие объемы растворов соляной кислоты и аммиачной воды, в технологическом процессе не образуется огромного количества сорбционных и регенерационных стоков и не приходится выпаривать огромное количество аммиачных элюатов.

Приблизительные расчеты показали, что электродиализный метод обессоливания пермеата безмельной ферметации пролина примерно в 3 раза дешевле, чем ионообменный.

В сравнении этих технологий были сделаны только первые шаги исходя из лабораторных результатов. Более точные результаты можно получить исходя из данных, полученных в промышленных условиях.

ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ ԵՎ ԷԼԵԿՏՐԱԴԻԱԼԻԶԻ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐՈՎ ՊՐՈԼԻՆԻ ԿՈՒՏՈՒՐԱԿԱՆ ՆՆՈՒՄԻՆԱԿԱՆ ԱՂԱԳՐԿԻՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

**Ա. Ե. ԱՂԱԶՆՅԱՆ, Ժ. Ն. ՍԱՐԻԲԵԿՅԱՆ, Գ. Ժ. ՆՈՎՆԱՆՆԻՍՅԱՆ,
Կ. Ի. ԵՂՅԱՆ և Ա. Ս. ՍԱՂՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է իոնափոխանակային և էլեկտրադիալիզի եղանակներով L-պրոլինի կուտուրալ հեղուկի նատրիլ լուծույթի և պերմեատի աղազրկման պրոցեսը ու լաբորատոր փորձերի հիման վրա իրականացվել այդ գործընթացների համեմատական մոտավոր տնտեսական անալիզը:

Որոշվել է նատրիլ լուծույթից պրոլինի անջատման օպտիմալ ցուցանիշները ու հաշվարկվել այդ պրոցեսում ծախսված քիմիական նյութերի քանակը, ինչպես նաև աղազրկված ջրի ծախսը ու առաջացած սորբցիոն և ռեգեներացիոն հոսքաջրերի քանակը:

Հինգ խցիկային էլեկտրադիալիզատորով ուսումնասիրվել է պրոլինի պերմեատի աղազրկման պրոցեսը: Հոսանքի սահմանային խտության մարզում որոշվել է դիլյուատային և կոնցենտրացիոն խցիկներով շրջանառվող լուծույթներում չոր նյութերի, pH-ի, լուծույթների էլեկտրահաղորդականությունից և չլիթայում լարման փոփոխությունը ժամանակից կախված:

Ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ էլեկտրադիալիզի եղանակով Հաջողվում է նպատակային նյութի մինիմալ ծախսով պրոլինի պերմեատը մաքրել մինչև իոններից (աղաղրկման աստիճանը 98.2%) ու Հիմնային և թթվային ամինաթթուներից: Պերմեատի աղաղրկման պրոցեսում էլեկտրաէներգիայի տեսակարար ծախսը կազմում է 0.425 Ա/ժ/կգ, իսկ հոսանքի ելքը 59.1%:

Մոտավոր Հաշվարկը ցույց տվեց, որ պերմեատի աղաղրկման էլեկտրադիալիզի եղանակը 3 անգամ ավելի էժան է, քան իոնափոխանակային եղանակը:

STUDY OF THE PROCESS OF DESALTING OF PROLINE CULTURE LIQUID BY ION EXCHANGE METHOD AND ELECTRODIALYSIS

**A. E. AGHAJANYAN, Zh. N. SARIBEKYAN, G. J. HOVHANNISYAN,
K. I. YEGHIYAN and A. S. SAGHYAN**

The Scientific and Production Center "Armibiotechnology" NAS RA
14, Gyurjyan Str., Yerevan, 0056, Armenia
E-mail: aghajanyanarmen@yahoo.com

The process of desalting of supernatant and permeate of L-proline culture liquid by ion exchange method and electrodialysis was investigated, and a comparative economic analysis of these processes was made on the basis of laboratory experiments.

Optimal parameters of the ion exchange method for proline isolation from supernatant were determined and the amounts of consumed chemicals as well as the volume of the formed sorption and regeneration effluents during proline isolation from supernatant were calculated.

The process of electrodialysis method for desalting L-proline permeate in a five-chamber electrodialyzer was studied. In the mode of ultimate current density, changes in the content of DM, pH, the electrical conductivity of solutions in the dilute and concentrating chambers and the circuit voltage in the process of permeate desalting depending on the time were determined.

The investigations have shown that the electrodialysis enables to purify permeate from mineral ions (98.2% degree of desalting) and concomitant basic and acidic amino acids with minimal losses of the target product.

The specific consumption of electric energy in the process of permeate desalting was 0.425 A/h/kg, and current output – 59.1%.

An approximate calculation shows that electrodialysis method of permeate desalting is 3 times cheaper than the ion exchange method of desalting.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сагиян А.С., Арзуманов Е.Н., Аветисян А.Х., Акопян Э.М., Агаджанян А.Е., Мурадян А.Г. АС СССР N1300941, 1985 / Б.И. 1987, №12, с. 266.
- [2] Мурадян А.Г., Агаджанян А.Е., Акопян Э.М., Карабеков Б.П. АС СССР №1504978, 1989 / Б.И. 1989, №32, с. 260.
- [3] Агаджанян А.Е., Егиян К.И., Сагиян А.С., Оганесян Г.Ж. // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №3-4, с. 112.
- [4] Haotake C., Tfkakazu A., Haboru I. Pat USA N3598838, 1971 / CA 1971, v.74, p. 23.
- [5] Toi K., Nakayama N., Sato N., Akashi T. Method of purifying amino acids / Pat USA №3598838, Int. Cl. 260-326.3, 1971.

- [6] Masaharu O., Yukihiko Y., Nobuyuki K. Isolating L-amino acids by ion-exchange // Great Britan application №2152030, Int. Cl. C07B29/00, 1985.
- [7] Котова Д.Л., Селеменев В.Ф., Крысанова Т.А., Зяблов А.Н. // ЖФХ, 1998, т. 72, №9, с. 1976.
- [8] Матвеева М.В., Лепехина С.Г., Селеменев В.Ф. // Теория и практика сорбционных процессов, 1999, №24, с. 76.
- [9] Селеменев В.Ф., Котова Д.Л., Крысанова Т.А. // Теория и практика сорбционных процессов, 1998, №23, с. 103.
- [10] Агаджанян А.Е., Егиян К.И., Оганесян Г.Ж., Сагиян А.С. // Ученые записки ЕГУ, Естеств. науки, 2002, №1, с. 56.
- [11] Greiter M., Novalin S., Wendland M., Kulbe K., Fischer J. // J. of Membrane Science, 2002, v. 210, p. 91.
- [12] Aghajanyan A.E., Hambardzumyan A.A., Vardanyan A.H., Saghiyan A.S. // Desalination, 2008, v. 228, p. 237.
- [13] Агаджанян А.Е., Цатурян А.О., Варданян А.А., Сагиян А.С. // Биотехнология, 2012, №4, с.521.
- [14] Sun Z., Gao X., Zhang Y., Gao C. // Desalination and water treatment, 2016, v. 57, Issue 47, p. 304.
- [15] Sandeaux J., Sandeaux R., Gavach C., Grib H., Sadat T., Belhocine D., Mamer N. // J. Chem. Technol. Biotechnol., 1998, v. 71, Issue 3, p. 267.
- [16] Кисель Н.Н. Автореф. дисс. "Исследование процессов ионообменного выделения и очистки аминокислот из гидролизатов кератина" канд. хим. наук, М., 2001.
- [17] Волжинский А.И., Константинов В.А. Регенерация ионитов, Л., Химия, 1990, с.61.
- [18] Сагиян А.С., Атаян К.И., Овсепян Г.Ц., Каграманян С.Р. //Хим. ж.. Армении, 1999, т.52, №1-2, с.154.
- [19] Strathman, Electrodialysis, in: K. Sirkar, W.S. Ho 9Eds.) Membrane Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, p. 219.
- [20] Rautenbach R. Membranverfahren, Springer, Berlin, 1997.
- [21] Cowan D.A., Brown J.H. //Ind.Eng. Chem., 1959, v.51, №12, p. 1445.
- [22] Novalic S., Okwor J., Kulbe K. // Desalination, 1996, v. 105, p. 277.
- [23] Варданян А.А., Келесян С.К., Карапетян Ж.В., Чахалян А.Х., Аветисова Г.Е., Агаджанян А.Е., Сагиян А.С. // Биотехнология, 2012, №3, с.59.