



EFOP-3.6.2-16-2017-00010

### III. RING – FENNTARTHATÓ NYERSANYAG-GAZDÁLKODÁS

#### III. SUSTAINABLE RAW MATERIALS

Sopron, 2019. október 10 – 11.

#### KONFERENCIAKÖTET - PROCEEDINGS

Szerkesztő:  
Czupy Imre

Tudományos bizottság:

Czupy Imre  
Kiss Tibor  
Mucsi Gábor  
Nagy Sándor  
Rákhely Gábor

Ajánlott hivatkozás:

Czupy I. (szerk.) (2019): III. RING Fenntartható nyersanyag-gazdálkodás. III. Sustainable Raw Materials. Konferenciakötet. Proceedings. Sopron, Hungary 2019. e-book 310 p.

ISBN 978-963-334-353-1



Copyright © Soproni Egyetem Kiadó, Sopron, 2019.  
Felelős kiadó: Alpár Tibor rektorhelyettes

**SZÉCHENYI** 2020



MAGYARORSZÁG  
KORMÁNYA

**Európai Unió**  
Európai Szociális  
Alap



**BEFEKTETÉS A JÖVŐBE**

## Lignocellulóz hidrolizátumok membránszeparációja

Lemmer Balázs<sup>1,2</sup>; Jákói Zoltán<sup>1</sup>; Beszédes Sándor<sup>1,2</sup>; Czupy Imre<sup>3</sup>; Somfai Dávid<sup>4</sup>;  
Hodúr Cecilia<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Folyamatmérnöki Intézet  
Szegedi Tudományegyetem, Mérnöki Kar  
6725 Szeged, Moszkvai krt. 9.  
[lemmer@mk.u-szeged.hu](mailto:lemmer@mk.u-szeged.hu)

<sup>2</sup>Környezettudományi és Műszaki Intézet  
Szegedi Tudományegyetem  
6726 Szeged, Közép fasor 52  
[hudur@mk.u-szeged.hu](mailto:hudur@mk.u-szeged.hu)

<sup>3</sup>Erdészeti-műszaki és Környezettechnikai Intézet  
Soproni Egyetem

<sup>4</sup>Környezetmérnöki Tanszék  
Pécsi Tudományegyetem, Műszaki és Informatikai Kar

**Absztrakt:** *Napjainkban egyre nagyobb szerepet kap a megújuló energiaforrások, mint például a biomassza felhasználása. A biomassza belül különös figyelmet érdemelnek a különböző lignocellulóz alapú energiahordozók, melyek a hagyományos elégetéses módszeren túl, folyékony hajtóanyagok pl. bioetanol előállításának alapanyagául is szolgálhatnak. Az eljárás során kulcsfontosságú lépés az alapanyagok hidrolízise, mely során egyszerű cukrokat nyerhetünk. A hidrolizátumok cukortartalmát a hatékony alkoholos erjedés érdekében koncentrálni érdemes. Ennek érdekében nanoszűrést alkalmazva kívántuk a fermentlevek cukortartalmát besűríteni. Habár a membránok specifikációi alapján mindkét alkalmazott membrán alkalmas cukortartalmú fermentlevek besűrítésére, jelentős különbség volt tapasztalható a visszatartási értékeiben.*

**Kulcsszavak:** lignocellulóz, iszap, nanoszűrés, membrán

### 1. Bevezetés

A Föld energiaforrásainak esetleges kimerülése többeket foglalkoztat napjainkban. Az energiafelhasználás egyre nő, hiszen a mai mezőgazdasági és ipari egységek, valamint a növekvő népesség felhasználása (pl. háztartások, közlekedés) is egyre több energiát igényel. Az energiafelhasználás növekedésének egyik fő oka, hogy a fejlődő országok a világ energiárészesedéséből mindössze 20-25%-ot birtokolnak, viszont ide tartozik a világ népességének 75-80%-a (Halász et al., 2012). Másfelől a Föld demográfiai előrejelzései alapján 50 éven belül a lakosság száma megduplázódik. A legnagyobb mértékű népességnövekedés a fejlődő országokban megy végbe és ezen növekedés fenntartásának természetes velejárója az energiaigények növekedése is.

A Föld tartalékai fosszilis energiahordozókból végesek. Számos kutatás folyik már ezen energiahordozók kiváltása érdekében, ilyen például a motorhajtóanyagok valamilyen módon történő lecserélése, kiegészítése. Ilyen hajtóanyag lehet többek között a bioetanol.

A bioetanol előállításának két típusa terjedt el. Az elsőgenerációs etanoltermelés a cukortartalmú mezőgazdasági termékek, illetve a keményítő tartalmú termények keményítőjéből hagyományos

alkoholgyártási folyamaton keresztül állítják elő a bioetanol. A másodgenerációs bioetanol gyártása lignocellulóz tartalmú növényi eredetű hulladékokból és melléktermékekből történik. Az alapanyagok olcsón és egyszerűen beszerezhetők, a módszer nem vesz el értékes területeket az élelmiszertermeléstől sem, viszont felmerültek olyan nehézségek, mint a cellulóz bontása, valamint az ez után keletkező hidrolizátumok relatíve alacsony cukorkoncentrációja.

Munkánk folyamán egy olyan membránszeparációs eljárást kívántunk tanulmányozni, mellyel a hidrolizátumok redukáló cukortartalma az alkoholfélesztés szempontjából optimális szintre vihető fel.

## 2. Irodalmi áttekintés

Napjainkban egyre nagyobb szerepet kapnak a megújuló energiaforrások, mint például a biomassza, széleskörű alkalmazása. Erre kitűnő példa a cellulóz/hemicellulóz/lignocellulóz alapú hajtóanyag gyártás vagy bioetanol előállítása. A lignocellulózt szolgáltató alapanyagok lehetnek: cukorcirok, energiafű, de gyakorlatilag bármilyen fás szárú növény. A második generációs bioetanol előállításának gazdaságosságát és létjogosultságát növeli, hogy nem csak olyan anyagokból tudjuk előállítani, amit élelmiszerként is tudnánk hasznosítani, hanem olyan anyagokból is, mint például búzaszalma vagy kukoricaszár, amelyek felhasználása ezelőtt legfeljebb állattartásban volt elképzelhető (Saini et al. 2015). A környezettudatosságra való törekvés egyre nagyobb teret enged az efféle új motorhajtóanyagok alkalmazásának, bár napjainkban még inkább, mint benzin adalékanyagként, oktánszámjavítóként történő felhasználása a gyakoribb, amely kitűnő lehetőség (Szendrei, 2005).

A bioetanol gyártási lépései a biomassza aprításával kezdődnek, majd vagy a száraz őrleményt vetik alá azonnal enzimes kezelésnek, vagy fiziko-kémiai módszerekkel előkezelik, melynek lényege, hogy szétroncsolja a szöveteket, és a cellulóz hozzáférhetővé válik ez enzimeknek (Beszédes et al. 2012). Ezt követően az enzimes hidrolízis következik, mely során a cellulóz, amely egy  $\beta$ -glükóz egységekből felépülő cukor polimer, monomerjeire bomlik. Ez történhet tömény savas, kétfokozatú savas, és enzimes hidrolízissel, melyek során a hosszú szénhidrát láncok glükózzá alakulnak. Majd fermentáció következik, amelynek fontos paramétere a megfelelő minőségű és mennyiségű élesztő megválasztása a lehető legnagyobb mennyiségű cukor átalakítás érdekében (Beszédes et al, 2011, Ábel et al, 2015).

A membránműveleteket sokféle szempont alapján lehet különböző csoportokba sorolni. Jelen munkánk szempontjából a hidrosztatikai nyomáskülönbségen alapuló eljárások jelentősek. Ezek a szűrési műveletek a mikroszűrés, ultraszűrés, nanoszűrés és a reverz ozmózis (Fonyó és Fábry, 2004).

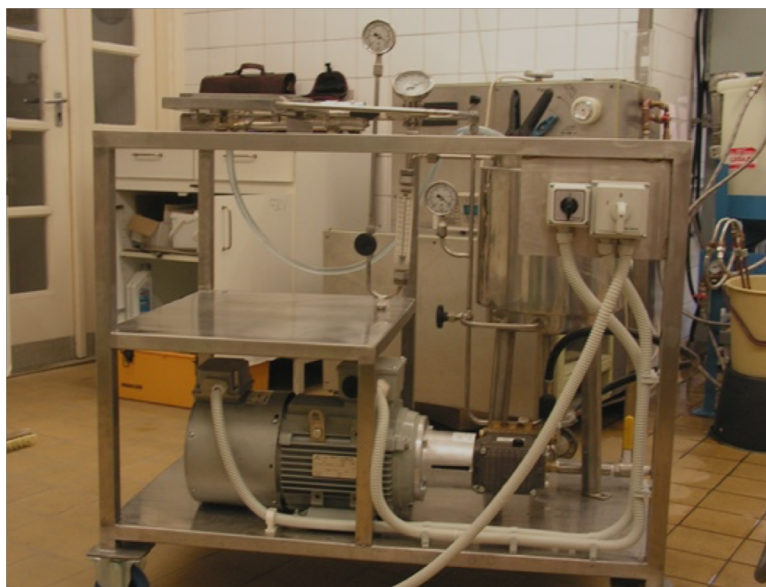
A nanoszűrés az 1980-as évek végén és az 1990-es évek elején lett népszerű az iparban. A nanoszűrés jobban megvizsgálva egy nagyon finom ultraszűrés, de tág értelemben vehető fordított ozmózisnak is, ha másfelől közelítjük, így a nanoszűrés nem csak az elválasztható molekulák mérete miatt áll a „sorban” az ultraszűrés és a reverz ozmózis között (Schaefer, 2005).

A nanoszűrő membránok átlagos vágási értéke 200 Da és 500 Da tartományban mozog. Azaz nem csak a baktériumokat, fehérjéket, hanem akár cukrokat és több vegyértékű ionokat is képes visszatartani, a permeátumba víz, illetve egy vegyértékű ionok juthatnak bele (Lou et al, 2018).

## 3. Anyag és módszer

A kísérletek első részében  $10\text{kgm}^{-3}$  koncentrációjú glükóz oldatot használtunk a kiválasztott membránok visszatartásának tesztelésére. Vizsgálataink valós alapanyagául kukoricacsutka őrlemény enzimes hidrolízise során keletkezett fermentlevet alkalmaztunk. A fermentlé előzetesen mikro- és ultraszűrési eljárásokon esett át, ezzel altávolítva a megmaradt szilárd alkotóelemeket és nagyobb peptideket.

A nanoszűrési kísérleteket egy RO/NF-N2 típusú berendezésen (1. ábra) végeztük, melybe két darab A5 méretű síkmembrán helyezhető be. A berendezést 3MPa nyomáson,  $40^\circ\text{C}$  hőmérsékleten, intenzív recirkuláció mellett üzemeltettük. A kísérletekhez két különböző membránt használtunk fel, az egyik TriSep gyártmányú TS80 jelű membrán volt, mely megközelítőleg 150 Da vágási értékkel rendelkező 99%-os  $\text{MgSO}_4$  és  $75\pm 5\%$   $\text{NaCl}$  visszatartás jellemezte. A másik a GE Osmonics által gyártott DL jelű membrán volt, mely vágási értékét a gyártó 150-300 Da tartományban adta meg, 98%  $\text{MgSO}_4$  visszatartás mellett.



**1. ábra. RO/NF-N2 típusú berendezés**

A membránszeparációs műveletet jellemző egyik fontos jellemző a permeátum fluxusa ( $J$ ), azaz az egységnyi membránfelületen egységnyi idő alatt átáramlott permeátum térfogata (1. összefüggés):

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (1)$$

Ahol  $A$  a membrán felülete [ $m^2$ ],  $V$  a permeátum térfogata [ $m^3$ ],  $t$  az idő [ $s$ ].

A fluxus ismeretében a soros ellenállások modellje segítségével a membrán ellenállása ( $R_m$ ), az irreverzibilis ellenállás ( $R_{irr}$ ), a reverzibilis ellenállás ( $R_{rev}$ ), valamint a teljes ellenállás ( $R_t$ ) meghatározható (Arora et al. 2008).

A betáplált modelloldat és fermentlé térfogata ( $V_{betáp}$ )  $10\,000\text{ cm}^3$  volt, a szűrés  $7200\text{ cm}^3$  permeátum és  $2800\text{ cm}^3$  koncentrátum ( $V_{konc}$ ) szétválasztásáig folyt, ami  $VRR=3$  sűrítési arányt jelent, melyet az alábbi (2.) képlet segítségével határoztunk meg:

$$VRR = \frac{V_{betáp}}{V_{konc}} \quad 2.$$

Minden  $1000\text{ cm}^3$  permeátum átjutását követően a permeátumból és a koncentrátumból is  $2-2\text{ cm}^3$  mintát vettünk a későbbi cukorkoncentráció meghatározása érdekében.

A redukáló cukorkoncentrációt DNSA reagens segítségével spektrofotometriás módszer segítségével határoztuk meg. A cukorkoncentráció ismeretében a membránszeparáció egy jelentős értéke, a visszatartás (retenció) meghatározható a 3. összefüggés segítségével.

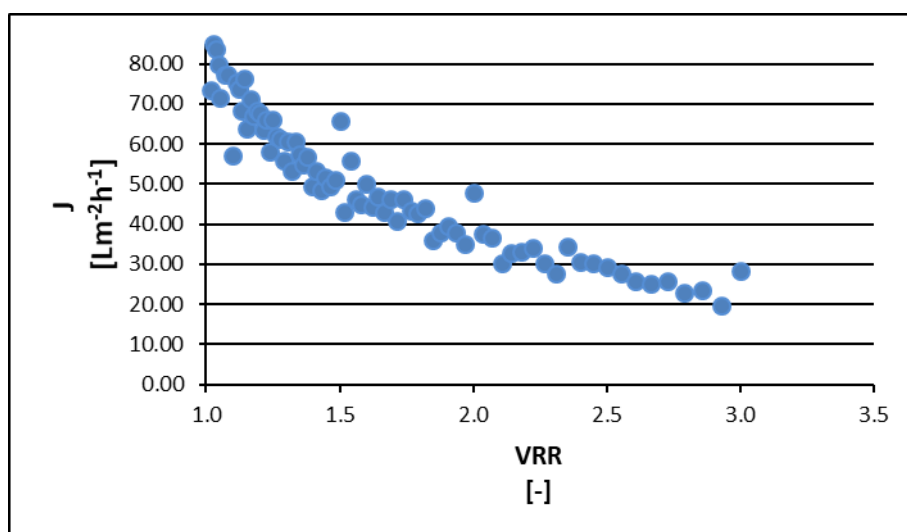
$$R = 1 - \frac{c_p}{c_b} \quad (3)$$

ahol,  $R$  a visszatartás,  $c_p$  a permeátum koncentrációja,  $c_b$  a betáplálás koncentrációja.

#### 4. Eredmények és értékelésük

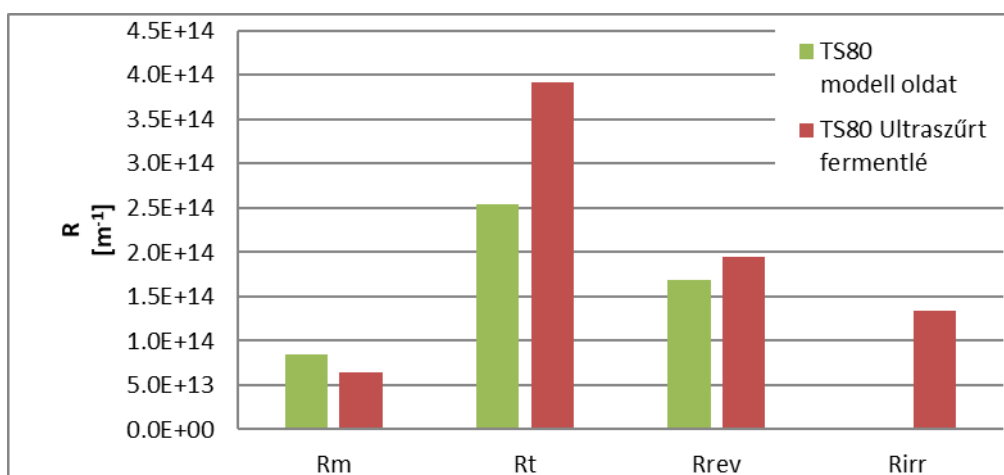
Először mindkét nanoszűrő membránnak meghatároztuk a glükózvisszatartó képességét modelloldat alkalmazása mellett. A Ge Osmonics DL membránnál tapasztalt visszatartás  $0,1$ -nek adódott, míg a TS80 membránnál ez az érték közel  $1$ -nek adódott. Ezen eredmények miatt a továbbiakban csak a TS80 jelű membránt használtuk valós fermentlé nanoszűrésénél.

A valós hidrolizátum szűrése közbeni fluxus értékek kezdetben relatíve magasak, de közel lineárisan csökkennek  $VRR=2$  értékig, ahol közel a felére csökken a fluxus a kezdeti értékekhez viszonyítva. Noha a  $2$ -es és  $3$ -as sűrítési arány között tapasztalt fluxusértékek között szimiláris csökkenés figyelhető meg, a folyamat egészét tekintve ez a csökkenés már kisebb jelentőségű (2. ábra).



2. ábra. Valós hidrolizátum nanoszűrése során mért fluxusértékek a besűrítési arány függvényében

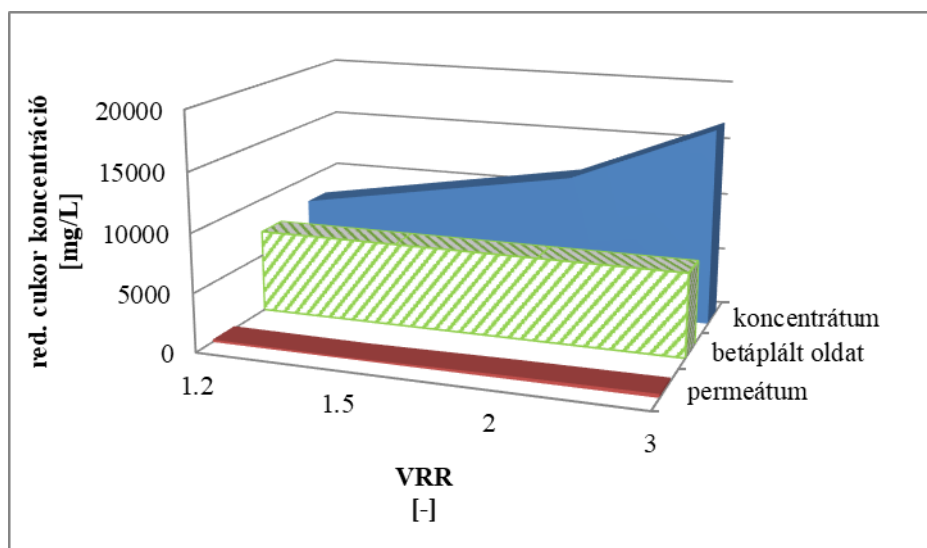
A 3. ábrán látható, hogy modell oldat szűrésénél a teljes ellenállás értékének túlnyomó részét a reverzibilis tag teszi ki, azaz ezt a szennyeződést le lehetett mosni a modelloldat szűrése után, míg az irreverzibilis, azaz eltávolíthatatlan ellenállás, értéke szinte elhanyagolható volt ennél a kísérletnél.



3. ábra. TS80 membránnal végzett modell oldat és valós hidrolizátum besűrítések során tapasztalt ellenállások összehasonlítása

A teljes ellenállás sokkal nagyobb valós fermentlé esetében, mint a modelloldattal végzett szűrésnél. A különbséget az irreverzibilis ellenállás adja, amely, a fermentlé esetében, nagyobb, mint a membrán ellenállása, és nem sokkal kevesebb, mint a reverzibilis ellenállás. Ez a modelloldat esetében nem így volt, mivel ott az irreverzibilis ellenállás mértéke szinte elhanyagolható volt. Ez azt jelenti, hogy a fluxusértékek drasztikus csökkenését az irreverzibilis ellenállás növekedése okozza, összehasonlítva a modelloldat irreverzibilis ellenállásával. Abból adódhat ez a nagyobb mértékű irreverzibilis ellenállás a fermentlé esetében, hogy a fermentlé a cukron és a vízen kívül olyan molekulákat, kisebb fehérjéket is tartalmazhatott, amelyek vagy lemoshatatlanul a membrán felületén maradtak, vagy a membrán belsejében, a pórusokban ragadtak.

A fermentlé besűrítése előtt a betáplált hidrolizátumból, és a szűrés közben a koncentrátum és a permeátum oldalról vett minták redukáló cukortartalmának mérési eredményeit szemlélteti a 4. ábra.



4. ábra. A valós hidrolizátum membránszeparációja alatt vett minták redukáló cukorkoncentrációja a besűrítési arány függvényében

A membrán visszatartotta a cukrot a valós hidrolizátumból, hiszen a szeparáció során a permeátum cukortartalma végig minimálisnak adódott, ugyanakkor a koncentrátumban a redukáló cukrok koncentrációja rendre növekszik a besűrítési arány növekedésével. A 3. összefüggés segítségével megkaptuk, hogy a TS80 membrán redukáló cukor visszatartása 95 %-os volt.

## 5. Összefoglalás

A Föld népességének növekedésével egyidőben növekvő energiaigény olyan alternatív energiaforrások kifejlesztésére ösztökéli a kutatókat, amelyek képesek helyettesíteni a fosszilis energiaforrásokat. Ilyen alternatív energiaforrás például a bioetanol, amit cellulóz tartalmú hulladékokból is előállíthatunk. A folyamat első részében a lignocellulóz enzimes hidrolízisére kerül sor, mely során (a felhasznált alapanyagtól és a felhasznált enzimtől függően) különféle cukrok szabadulnak fel, mely(ek)ből mikroorganizmusok segítségével etanol állítható elő.

Munkánk során az enzimes hidrolízisből származó fermentlevet sűrítettük nanoszűrővel, hogy a fermentlé nagyobb koncentrációban tartalmazzon cukrot az alkoholos erjesztéshez. A kísérletek első részében két különböző membránt alkalmaztunk, melyek a gyártói leírások (pl. sóvisszatartó képesség) alapján mindkét membrán alkalmas lehet cukros oldatok besűrítésére, de csak az egyik bizonyult alkalmasnak. A kísérleteink során 95%-os értünk el redukáló cukortartalomra nézve.

Munkánk során kiderült, hogy egy adott membrán leírásában szereplő sóvisszatartás nem feltétlen garancia a cukorbesűrítési eljárásokban való sikeres alkalmazhatóságra. A modelloldatokkal végzett előkísérletek jelentős anyagi és munkaidő megtakarítást eredményezhet. Megfelelő membrán alkalmazása esetén magas visszatartás mellett sűríthetők be valós hidrolizátumok, így biztosítva a hatékonyabb alkoholos erjesztés egyik fontos paraméterét.

## Köszönetnyilvánítás

A kutatócsoport köszönetet mond a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal – NKFIH, K115691, és Az EFOP-3.6.2-16-2017-00010 azonosító számú „Fenntartható nyersanyag-gazdálkodás tematikus hálózat fejlesztése – RING 2017 által nyújtott anyagi támogatásért.

## Hivatkozások

Ábel M.–Drenda K.–Lemmer B.–Beszedes S.–Keszthelyi-Szabó G.–Hodúr C.: 2015. Combined pre-treatment for saccharification. Acta Technica Corviniensis – Bulletin Of Engineering 8. 111-114

Beszédes S.–Ábel M.–Szabó G.–Hodúr C.–László Zs.: 2011. Enhanced enzymatic saccharification of agri-food solid wastes by microwave pre-treatment. *Annals Of Faculty Of Engineering Hunedoara - International Journal Of Engineering* 9.3. 453-458

Beszédes S.–Tachon A.–Lemmer B.–Ábel M.–Szabó G.–Hodúr C.: 2012. Bio-Fuels From Cellulose By Microwave Irradiation. *Annals Of Faculty Of Engineering Hunedoara - International Journal Of Engineering* 10: 2 43-48

Fonyó Zs.–Fábry Gy.:2004 Vegyipari művelettani alapismeretek. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1042

Halász J, Kiricsi I, Hannus I. (2012): Környezetvédelmi technológia, JatePress, Szeged, 452.

Lou J. – Gou S.–Wu Y.–Wan Y.: 2018 Separation of Sucrose and Reducing Sugar in Cane Molasses by Nanofiltration *Food and Bioprocess Technology* 11:5 913-925

Saini JK. – Saini R.–Tewari L.: Lignocellulosic Agriculture wastes as Biomass feedstocks for second generation bioethanol production: Concepts and recent developments. *3Biotech* 5 (4), 337-353

Schaefer A.–Fane A.–Waite T.: Nanofiltration 1st. edition Principles and Applications, Elsevier Science, Oxford, Egyesült Királyság 2004

Szendrei J.: 2005 A biomassza energetikai hasznosítása. *Agrártudomány Közlemények*, 16, 264-272

Arora A.–Dien B.S.–Belyea R.L.–Wang P.–Singh V.–Tumbleson M.E.: 2008. Thin stillage fractionation using ultrafiltration: resistance in series model. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 32:2 225-233

Donegan, H. A., Dodd, F. J. and McMaster, T. B. (1992), “A New Approach to AHP Decision Making,” *The Statistician*, 41, 295-302.

Barzilai, J. and Golani, B (1991) “An Axiomatic Framework for Aggregating Weights and Weight-Ratio Matrices,” *Proceedings of the Second International Symposium on the Analytic Hierarchy Process*, Pittsburgh. PA, 59-70.