

# **Ammónium-laktát bontása elektrodialízissel**

## *Decomposition of ammonium-lactate by electro dialysis*

**Huj Mónika, Dr. Nagy Endre**

*Pannon Egyetem, Műszaki Kémiai Kutató Intézet*

*8200, Veszprém, Egyetem u. 10.*

---

### **Summary**

In the near future, according to the principles of sustainable development, the use of renewable resources could play an important role for the production chemicals. The main products of these biocentrations were mostly alternative energy sources so far, but nowadays the production of some mass products such as lactic acid have started to play a significant role in the field of biotechnology.

Lactic acid, the most widely occurring hydroxycarboxylic acid, is an enigmatic chemical. It was discovered a long time ago and traditionally, the principal use of this chemical is in food and food-related applications as an acidulant, flavoring, pH buffering or inhibitor agent. Lactic acid has two functional groups (Figure 1.), which permit a wide variety of chemical reactions, such as condensation, esterification, reduction and substitution. Using such reactions, lactic acid can be applied as a major chemical feedstock, from which biodegradable polymers, solvents and oxygenated chemicals can be produced. Due to its large-volume uses in industrial application, the production of lactic acid has grown over the years.

Lactic acid can be manufactured either by fermentation or by chemical synthesis. Currently, its production is based on carbohydrate fermentation by using renewable carbohydrates (corn syrup, whey, grass silage, molasses, cane or beet sugar, yeast extract, etc.) and sustainable technologies. But recently, new technologies have emerged, that some major barriers can be overcome in connection with fermentation. The primary technology barriers of cost-effective production are in the separation and purification. The fermentation operates most efficiently at near neutral pH, which requires neutralization and produces the salt of the acid instead of the acid itself. The lactate is acidified with sulfuric acid to convert the salt into acid and insoluble sulfate precipitate (gypsum). During this process 1 ton of gypsum is produced with every ton of lactic acid, which further handling is required, and it means not only an increasing in the costs of manufacturing but it is not favourable from the point of view of environmental protection, too.

Advances in electro dialysis and bipolar membranes has given a very promising results, showing a strong potential for an efficient and economic process for recovery of lactic acid without generating salt waste.

The aim of our measurements was to convert ammonium-lactate into lactic acid with the help of a special membrane module from Fumatech, which contains cation-exchange and bipolar membranes in altered order. The bipolar membranes can split the water to protons ( $H^+$ ) and hydroxyl ions ( $OH^-$ ), and the ion-exchange membranes enables the  $H^+$  to transport to the acid anion to form free lactic acid and the  $OH^-$  ion to transport to the cation compartment to form the free ammonium-hydroxide.

By using different concentration ammonium-lactate in the feed solution and different voltage (but it was kept in constant value within a measurement) it is possible to study the effect of these parameters on the efficiency of the process. Accordingly, our measurements were carried out with 20, 40, 70 and 100 g/l ammonium-lactate and 6, 7 and 8 V was applied. The analysis of the ammonium-hydroxide from the base-cycle and the stoichiometric equations permit the calculation of the conversion rate of the ammonium-lactate.

First, 70 g/l ammonium-lactate was fed and the conversion rates were calculated with 6, 7 and 8 V voltage. As it was expected, increasing voltage led to a higher level conversion rate (Figure 6.). Our experience was that the process consists of three steps. During the first step, when the driving force of the process was the highest, the ion transport was the fastest. As the amount of the cation started to decrease in the feed solution, the increase in the conversion rate was lower, and in the end the process stopped. The same phenomenon was demonstrated by measuring the current density.

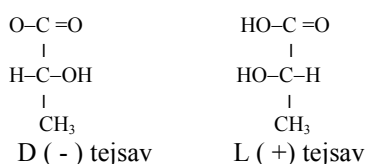
By calculating the conversion rate of the measurements, which was carried out with different concentration ammonium-lactate in the feed solution, it can be found, that, as it was expected, the lower concentration was fed the higher conversion rate could be reached. In the case of higher concentration of the feed solution (70 and 100 g/l) we can reach only 70% conversion after 350 min. One of the possible reasons for this result is the effect of concentration polarisation, which leads to a diffusion of the cation from the base-cycle into the feed site, and this non-required ion transport has an unfavourable effect on the conversion rate.

---

## Bevezetés

Napjainkban a fenntartható fejlődés alapelveinek megfelelően a biomassza hasznosításának egyre nagyobb szerepe van. A biokonverziók legfőbb termékei ma még egyelőre az alternatív energiahordozók, de egyre nagyobb mennyiségben állítanak elő különböző tömegtermékeket is, mint például a vegyipari alapanyagként használt tejsav.

A tejsavat a svéd Scheele fedezte fel aludt tejben 1780-ban, de szerkezetét csak 100 évvel később azonosították (1. ábra). A tejsav királis vegyület; egy aszimmetrikus szénatommal rendelkezik és két optikai módosulata van. Ezek közül a jobbra forgató L(+)-izomer az emberi szervezet alkotó része, számos szövetben, leginkább az izmokban fordul elő.



1. ábra: A tejsav szerkezete

A tejsav a természetben leggyakrabban előforduló karbonsav. Szénhidrátok erjedésével keletkezik tejsav baktériumok hatására, így számos élelmiszerben, pl. aludt tejben, sajtban, savanyú uborkában megtaláljuk.

A tejsavat régebben szinte kizárólag az élelmiszeripar hasznosította, többek közt tartósításra, ízbeállításra és pH-szabályozásra. Ma már egyre inkább hasznosítják azt, hogy a tejsavnak két funkciós csoportja van (hidroxil- és karbonil csoport), így számos reakcióban részt tud venni (pl. redukció, hidrogénezés, észterezés, kondenzáció, polimerizáció). Ezek közül ma a polimerizációnak van a legnagyobb jelentősége, mivel a tejsavalapú műanyagok biokompatibilisek biokémiai módszerekkel lebonthatók. [1]

A tejsavat kétféle módon állítják elő; hagyományosan petrolkémiai termékekből és takarmánynövények fermentációjával. A kettő közül az utóbbit kell előnyben részesíteni, egyrészt azért, mert a fermentációkor kapott tejsav optikailag tiszta, tehát polimer előállítására alkalmas, másrészt pedig a takarmánynövények

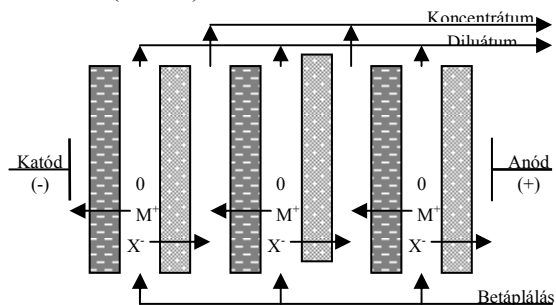
megújuló energiaforrások, így ez az eljárás olcsóbb és környezetbarát is.

Fermentációkor a takarmánynövényeket préselik, beoltják tejsav baktériumokkal, és a levet 2-4 napig 50 °C-on erjesztik. A tejsav baktériumok azonban nem képesek túl savas közegben szaporodni, ezért a pH-t mésztej adagolásával semleges értéken tartják. Ilyen körülmények közt a fermentáléban viszont nem tejsav, hanem annak laktát-sója képződik, amelyet sav hozzáadásával alakítanak át tejsavvá. [1, 2]

Az eljárás legnagyobb hátránya az, hogy a fermentáció során a tejsavas erjedés mellett más reakciók is lejátszódnak, így a kapott fermentáléban a tejsav mellett egyéb vegyületeket, főként aminosavakat, cukrokat és szervesetlen sókat találunk. Az ilyen összetett elegyekből a tejsav kinyerése nehézkes, és a magas só- és cukortartalom miatt az eddig alkalmazott eljárások (pl. nanoszűrés, ioncsere, reaktív extrakció, adszorpció) nem bizonyultak gazdaságosnak. A fermentáléval kapcsolatban a másik probléma az aminosav-tartalomtól adódik, az aminosavak és a tejsav szerkezete és tulajdonságai ugyanis nagyon hasonlóak, így nehéz őket egymástól megfelelő hatékonysággal elválasztani. [3, 4]

Az ilyen összetett szeparációs feladatokra megoldást jelenthet az elektrodialízis, amely alkalmazását a membrános technikák napjainkban bekövetkező gyors fejlődése tesz lehetővé.

Az elektrodialízis olyan membránseparációs művelet, amelynek hajtóereje az elektromos potenciálkülönbség. Az elektrodialízis során anion- és kationcserélő membránokat helyeznek el váltakozó sorrendben a katód és az anód közötti térben (2. ábra).

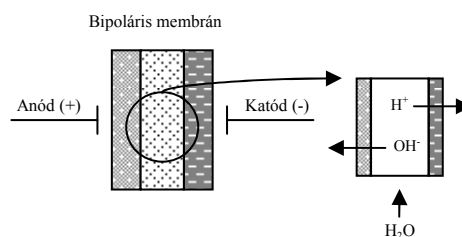


2. ábra: Az elektrodialízis elvi sémája

Ha az ionokat tartalmazó szeparálandó oldatot keringetni kezdik és a rendszert feszültség alá helyezik, akkor az elektromos térerő hatására a negatív töltésű ionok a pozitív töltésű elektród (anód) felé, a pozitív töltésű ionok pedig a negatív töltésű elektród (katód) felé kezdenek el vándorolni. Azonban az anionok nem tudnak áthatolni a negatív töltésű membránon, illetve a kationok a pozitív töltésűn, így hígabb (diluátum) és töményebb (koncentrátum) oldatot tartalmazó egységek alakulnak ki váltakozó sorrendben. A töltéssel nem rendelkező részecskékre az elektromos hajtóerő nem hat, így azok a diluátumban maradnak, és ilyen módon elválaszthatók a töltött részecskéktől. [5]

Ahogy azt korábban említettem, a tejsav baktériumok nem közvetlenül tejsavat, hanem annak laktát-sóját termelik az erjedés során. A kapott laktátot tisztítás és kristályosítás után ma még leginkább kénsav-adagolással alakítják át tejsavvá. Ennek az eljárásnak az a legnagyobb hátránya, hogy 1 tonna tejsav előállításával ugyanennyi mennyiségű szulfát-csapadék (gipsz) keletkezik, amely további kezeléséről gondoskodni kell. Ez a megoldás tehát környezetvédelmi és költséghatékonsági szempontból sem a legelőnyösebb. Ma már inkább valami olyan eljárás kidolgozására kell törekedni, amely anélkül alakítja át a laktátot tejsavvá, hogy idegen anyagot juttatna a rendszerbe. [2]

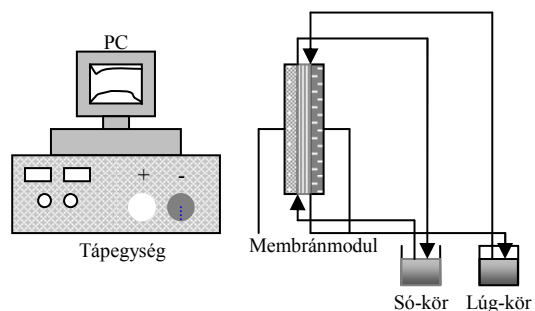
Az ilyen feladatok megoldására alkalmas az elektrodialízis egy speciális változata, amikor bipoláris membránokat használnak. A bipoláris membránok egy kation- és egy anioncserélő membránt is tartalmaznak, és őket egy támasztófilm köti őket össze egységgé. Ha a rendszerben nincs jelen ion, akkor az elektromos térerő hatására vízbontás játszódik le a membrán belső rétegében,  $H^+$  és  $OH^-$  ionok keletkeznek, és ezt használják ki különböző sókból történő savak illetve lúgok előállításakor (3. ábra). [6]



3. ábra: A bipoláris membránok

### A mérések elve, felhasznált anyagok és módszerek

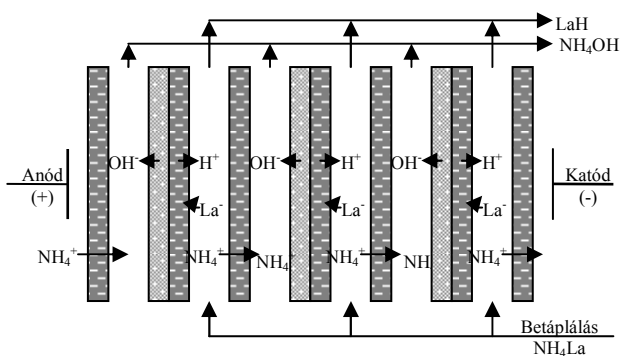
A méréseink célja az volt, hogy ammónium-laktát oldatból tejsavat nyerjünk ki. Az ehhez használt berendezés látható a 4. ábrán. FT-ED-100-4 (Fumatech) típusú membránmodullal mértünk, amelybe kationcserélő (Fumasep FKB) és bipoláris lapmembránokat (Fumasep FBM) helyeztünk el váltakozó sorrendben.



4. ábra: A berendezés

A modult számítógéphez és Statron 3251.1 típusú tápegységhez csatlakoztattuk.

Amikor a rendszert elektromos feszültség alá helyeztük, akkor ionvándorlás indult meg a katód és az anód közti térben, amely során a negatív töltésű laktát-ionok a pozitív töltésű anód felé, míg a pozitív töltésű ammónium-ionok a negatív töltésű katód felé vándorolnak. Mivel a laktát-ionok nem tudnak áthatolni a bipoláris membránon, így a betáplálás oldalán (só-kör) maradván a keletkező hidrogén-ionokkal reagálva tejsavként kinyerhetők. A betáplált ammónium-ionok a kation-cserélő membránon át a lúg-körbe áramoltak az elektromos térerő hatására, és ott a vízbontásból származó hidroxid-ionokkal kölcsönhatásba lépve ammónium-hidroxidot alkottak (5. ábra).



5. ábra: A mérés elve

A mérések során különböző koncentrációjú (20, 40, 70 és 100 g/l-es) ammónium-laktát oldatokat tápláltunk be, és különböző feszültség értékeken játszottuk le a folyamatot (6, 7 és 8 V). Az eredmények összehasonlításából következtetni tudtunk arra, hogy a laktát-oldat koncentrációja illetve az alkalmazott feszültség hogyan befolyásolja a folyamat hatásfokát és elektromosáram-igényét.

A betáplálás oldalán  $170 \text{ cm}^3$  ammónium-laktát oldatot, a lúg-körben pedig  $170 \text{ cm}^3$  desztillált vizet keringettünk 100 ml/ perc áramlási sebességgel. Elektroda-oldatként 0,05 M-os  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -oldatot használtunk, és áramlási sebességét 1140 ml/percre állítottuk be.

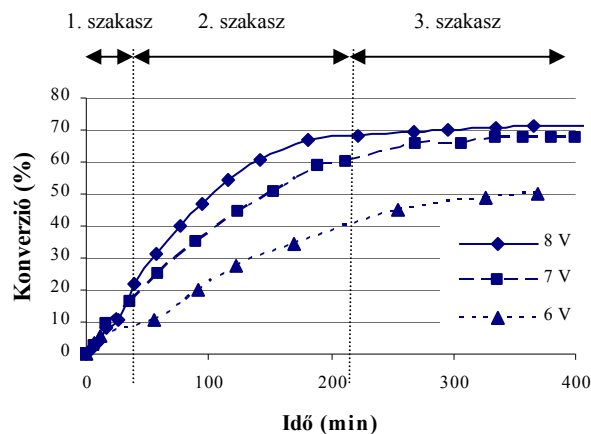
Az eredmények kiszámításához a lúg-körből vettünk mintákat, és a kivett ammónium-hidroxid oldatot 0,1 N-os sósav feleslegében elreagáltattuk, hogy elkerüljük az ammónia párolgásából adódó veszteséget. Ezután a sósav-felesleget 0,1 N-os NaOH oldattal titráltuk vissza metilvörös indikátor mellett. A kapott fogyásból a sztöchiometriai egyenletek alapján határoztuk meg a só-kör  $\text{NH}_4\text{OH}$ -koncentrációját. A sztöchiometriai egyenletek alapján elmondható, hogy ugyanannyi ammónium-laktát alakult át, mint amennyi  $\text{NH}_4\text{OH}$  keletkezett, így a konverzió az (1) egyenlet szerint számítható:

$$K = c(t)/c(0) \cdot 100 \quad (1)$$

ahol K (%) az ammónium-laktát konverzió,  $c(0)$  (mol/l) a kezdeti ammónium-laktát koncentráció.

## Eredmények és értékelésük

A 6, 7 és 8 V-on, 70 g/l koncentrációjú ammónium-laktát oldattal véghezvitt mérések láthatók a 6. ábrán.

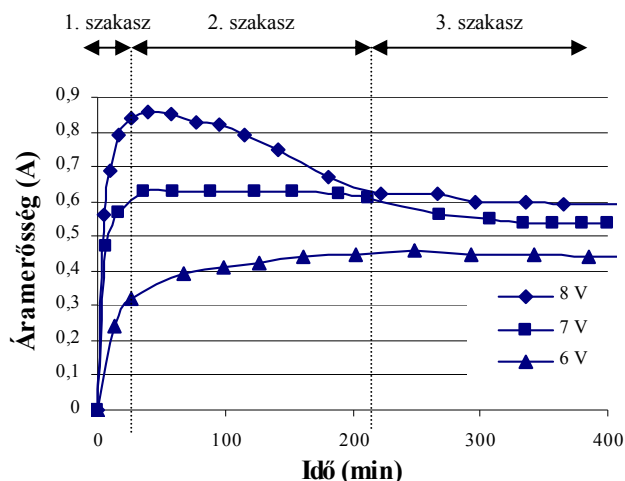


6. ábra: 70 g/l-es ammónium-laktát konverziója 6, 7 és 8 V-on

Ebből a kísérletsorozatból a várakozásnak megfelelően azt láttuk, hogy nagyobb feszültséggel nagyobb konverzió fok érhető el.

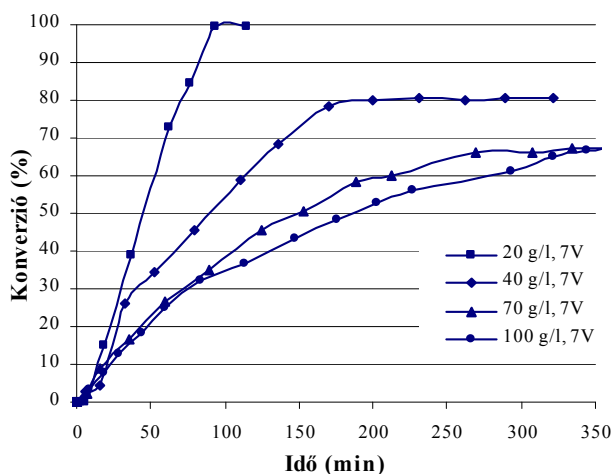
Az ábráról látható az is, hogy az átalakulás mindhárom feszültség esetén 3 szakaszban játszódott le. Az ionvándorlás a folyamat elején volt a leggyorsabb, majd egy hosszabb ideig tartó szakasz után az ammóniumion transzportja leállt.

Ezzel összecsengő megállapítást tehetünk az áramerősség nyomon követésével is, amelyet a 7. ábra mutat. Az 1. szakaszban, ahol a legnagyobb a folyamat hajtóereje, azaz az elektromos potenciálkülönbség, az ammóniumionok gyorsabban áramoltak át a lúg-oldalra, és az áramerősség ennek megfelelően hirtelen növekedett. Ahogy fogyott a betáplálás oldaláról az ammóniumionok mennyisége, úgy csökkent az áramerősség is, majd adott idő után az összes lehetséges ion transzportja megtörtént, és már nem volt jelen olyan ion a rendszerben, amely a töltést felvennie, így az áramerősség állandó értékre állt be.



7. ábra: Az áramerősség változása 70 g/l-es ammónium-laktát esetén 6, 7 és 8 V-on

A 8. ábrán azok a mérési eredmények láthatók, amelyeket 20, 40, 70 és 100 g/l-es ammónium-laktát oldatokkal mértünk 7 V-on.



8. ábra: 20, 40, 70 és 100 g/l-es ammónium-laktát oldatok konverziója 7 V-on

A 8. ábra azt mutatja, hogy minél kisebb a betáplált ammónium-laktát oldat koncentrációja, annál gyorsabban és nagyobb hatásfokkal játszódik le a sóbontás.

A 20 g/l-es ammónium-laktát oldatból kiindulva 100 %-os konverziót sikerült elérnünk 120 perc alatt, 40 g/l-es oldat esetén a folyamat megállt 85 %-nál, a legtöményebb oldatok esetén pedig a konverzió 350 perc után sem haladta meg a 70 %-ot. Ennek magyarázata lehet az, hogy a betáplált elegy koncentrációjának növekedésével a koncentráció-polarizáció hatása egyre nagyobb lett.

Ez egy fordított irányú diffúziós hajtóerőt eredményezett, amely összemérhető az elektromos térerő okozta árammal. Ez a hatás végső soron a folyamat hatásfokának csökkenéséhez vezetett.

A folyamat teljesítményére két effektus is hatással van. Az egyik az ozmotikus áramlás, amely a víz ozmotikus transzportját segíti elő a hígabb oldatból a töményebbe. Másrészt pedig számolni kell azzal, hogy nagyobb ionkoncentráció esetén a Donnan-jelenség kevésbé hatékonyá válik és a rendszer energiafogyasztása nő.

### Összefoglalás

Vizsgálatokat végeztünk ammónium-laktát megbontására olyan elektrodialízis berendezésben, amelyben kation-cserélő és bipolaris membránokat alkalmaztunk. Az ammónium-laktát konverzióját különböző sókoncentrációjú kiindulási elegyek esetén és különböző feszültségeken mértük.

Megállapítottuk, hogy a sóbontás három szakaszban játszódik le, a leggyorsabb a folyamat az 1. szakaszban, ahol még nagy az elektromos potenciálkülönbség a membrán két oldala közt, majd az ionvándorlás lassul, végül leáll.

Különböző ammónium-laktát koncentrációjú betáplálási elegyek összehasonlításakor azt láttuk, hogy minél hígabb a kiindulási sóoldat, annál gyorsabban és nagyobb hatásfokkal játszódik le a folyamat. Meg kell azonban említeni, hogy tejsav előállításakor a fermentlevek ammónium-laktát tartalma 100-120 g/l, így célszerű a töményebb oldatból való sóbontás hatékonyságának növelésére koncentrálni a továbbiakban.

## Irodalomjegyzék

[1] Bodnár, I., Dr. Zsuga, M., *Potenciálisan biodegradábilis, politejsav bázisú polimerek szintézise és vizsgálata.*

Doktori (Ph. D.) értekezés, Debreceni Egyetem, Alkalmazott Kémiai Tanszék, Debrecen, 3-18 (2002)

[2] Datta, R., Henry, M., *Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies - a review.*

Journal of Chemical Technology and Biotechnology, USA, 81:1119-1129 (2006)

[3] Thang, V. H., Koschuh, W., Kulbe, K. D., Novalin, S., *Detailed investigation of an electro-dialytic process during the separation of lactic acid from a complex mixture.*

Elsevier, Desalination, Vienna, 173-183 (2004)

[4] Thang, V. H., Koschuh, W., Kulbe, K. D., Krotscheck, C., Kromus, S., Novalin, S., *Desalination of high salt content mixture by two-stage electro-dialysis as the first step of separating valuable substances from grass silage.*

Elsevier, Desalination, Feldbach, 343-353 (2004)

[5] Dr. Bakó, K., *Membránszeparációs műveletek.*

Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, 109-115 (2002)

[6] Tongwen, X., Weihua, Y., *Citric acid production by electro-dialysis with bipolar membranes.*

Elsevier, Chemical Engineering and processing, Hefei, 519-524 (2002)