CHEMICKÉ ČIŠTĚNÍ KERAMICKÝCH MEMBRÁN PO SEPARACI VÝPALKŮ

CHEMICAL CLEANING OF CERAMIC MEMBRANES USED FOR STILLAGE FILTRATION

KATEŘINA LAPIŠOVÁ, KAREL MELZUCH, Ústav kvasné chemie a bioinženýrství

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze/ Department of Fermentation Chemistry and Bioengineering, Institute of Chemical Technology Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: katerina.lapisova@vscht.cz

Lapišová, K. – Melzoch, K.: Chemické čištění keramických membrán po separaci výpalků. Kvasny Prum. 55, č. 5, s. 119–121.

Cílem této práce bylo nalézt vhodné regenerační podmínky pro následnou regeneraci keramických membrán, které byly použity pro separaci lihovarských výpalků. Látky, které se nejvíce podílely na vlastním zanášení membrán, lze zařadit především mezi polysacharidy, proteiny, nízkomolekulární sloučeniny a soli.

Pro obnovu původního toku membránou byly použity různé čisticí strategie, teplota, délka regeneračního procesu, kombinace chemikálií a jejich koncentrací (NaOH, H₂O₂, EDTA, HNO₃). Byla ověřována možnost využití regenerace membrán přímo v membránovém modulu recyklací regenerační lázně nebo po jejich vyjmutí mimo membránový modul. Jako nejvýhodnější se ukázal 4% roztok hydroxidu sodného při vyšší teplotě 80 °C.

Lapišová, K. – Melzoch, K.: Chemical cleaning of ceramic membranes used for stillage filtration. Kvasny Prum. 55, No. 5, p. 119–121.

The main concern of this work was to find the effective membrane regeneration scheme to obtain the initial water flux of the ceramic membranes that were fouled by distillery stillage. The foulants include mainly polysaccharides, proteins, low molecular compounds and salts. The use of different cleaning strategies, temperatures, regeneration time and chemical agents with different concentrations (NaOH, H₂O₂, EDTA, HNO₃), was realized with the aim of getting the biggest possible flux recovery.

Two different cleaning strategies were experimented: inside the module by recirculation of cleaning solution or outside the module submersing the membranes in a solution of cleaning agent at initial high temperature. The effective cleaning agent was 4% sodium hydroxide solution at high temperature of 80 °C.

Lapišová, K. – Melzoch, K.: Chemische Reinigung der Keramikmembranen nach einer Brandzeichenseparation. Kvasny Prum. 55, Nr. 5, S. 119–121.

Die Verfasser haben sich bestrebt, eine geeignete Regenerationsbedingung für eine nach einer Brennereischlempeseperation Keramikmembranenregeneration zu finden. Unter Stoffen, die am meisten die Membranporen verstopfen, gehören Polysaccharide, Proteine, Niedermolekularverbindungen und Salze. Für die Membranporenreinigung wurden verschiedene Verfahren (Temperatur, Zeit der Reinigung, Reinigungsmittel, Kombination von Chemikalien und ihrer Konzentration (NaOH, H₂O₂, EDTA, HNO₃) angewandt. Weiterhin wurde die Möglichkeit einer Membranregeneration direkt im Membranenmodul mittels Regenerationsbadrecykulation oder nach Membranenherausnehmen aus dem Bad auszunutzen. Als das beste Reinigungsverfahren wies 4% NaOH bei 80°C aus.

Klíčová slova: keramické membrány, membránová regenerace, zanášení membrán, lihovarské výpalky

Key words: ceramic membranes, membrane regeneration, fouling, distillery stillage

1 ÚVOD

Membránové technologie nacházejí významné uplatnění při zpracování odpadů, mezi které lze zařadit také lihovarské výpalky. Lihovarské výpalky představují problematický odpad, zejména vzhledem k jejich vysoké hodnotě CHSK, velkému objemu, nízkému pH a obtížné manipulaci s nimi. S nárůstem produkce bioethanolu souvisí také větší tvorba tohoto vedlejšího produktu, která vyžaduje jeho optimální zpracování a využití [1]. Membránové separační technologie by umožnily výpalky rozdělit na permeát a koncentrát (retentát). Permeát by mohl být částečně vrácen zpět do fermentačního provozu jako technologická voda využitelná při přípravě nové zářky a zakoncentrovaná část výpalků by mohla být usušena a v této stabilizované formě využita jako krmivo [2, 3].

Využití keramických membrán se jeví výhodné v mnoha průmyslových aplikacích, a to zejména pro jejich mechanickou a chemickou odolnost a také energetickou nenáročnost separačního procesu v porovnání s klasickými technologiemi jako jsou odpařování, zahušťování a sušení [4]. Jako ve všech technologiích, tak i zde existují jistá omezení. Limitujícími faktory jsou v tomto případě zanášení membrán a následná regenerace za účelem jejich znovupoužití [5, 6].

Pro regeneraci a následné obnovení toku membrán lze použít různé chemické a fyzikální metody. Chemické způsoby zahrnují optimální použití chemikálií, které musí být stabilní, bezpečné, cenově dostupné, rozpustné ve vodě a kompatibilní s materiálem membrán [7,8].

2 EXPERIMENTÁLNÍ METODY

Vstupní materiál

Pro separační experimenty byly použity bramborové výpalky z lihovaru LIHO-Blanice spol. s r.o., Blanice u Mladé Vožice, okres Tábor. Pro vlastní separaci byla použita pouze kapalná část výpalků, tj. kapalná frakce po dekantaci řídkých výpalků. Zpracování výpalků mělo vsádkové uspořádání, protože membránová stanice disponovala pouze jedním membránovým modulem. Vzhledem k tomu se parametry výpalků lišily dle jednotlivých várek. Průměrné složení bramborových výpalků shrnuje tab. 1.

1 INTRODUCTION

Membrane technology has become of great interest for treatment of different waste water, including the treatment of stillage. It is known that the stillage has got a high pollutant concentration which could cause a significant negative environmental impact. With enlarging of bio ethanol (fuel ethanol) production, the increasing amount of secondary products, esp. distillery stillage, becomes a hardly solvable problem which requires effective stillage management [1].

By introducing a membrane separation process, stillage could be split in retentate (concentrated part) and permeate which could be recycled to the fermentation step and used as technological water. The retentate could be used as a feedstock after being dried or blended with solid compounds to become more stable and less susceptible to contamination [2, 3].

Ceramic crossflow filtration has emerged as a useful method for solid/liquid and liquid/liquid separation in number of industrial applications since they are highly selective, resistant to high temperatures and solvents and very stable, having a long life span [4]. However, their main limitation is fouling, the blockage of the membrane pores in filtration process [5, 6].

Several chemical and physical methods can be used to remove fouling materials from the membrane and to restore the membrane flux. The chemical methods involve seeking of the best agent or sequence of agents. These agents should be stable, safe, cheap, and washable with water and naturally, cannot destroy the membrane. Sodium hydroxide is commonly used for membrane regeneration [7, 8].

2 EXPERIMENTAL METHODS

Feed Material

The potato stillage from the distillery Liho Blanice (CZ) was used for all the separation experiments. Only the liquid phase of thin stillage, without coarse particles that were decanted, was used to perform the separation trials. The stillage was treated in batch regime, since the unit has only one membrane module, so the parameters vary batch to batch. The average compositions of the feed stream are given in table 1.

Tab. 1 Složení bramborových výpalků/ *Composition of feed stream*

	pH	Sušina/ Dry matter (hm.%)	CHSK/COD (g/L)	Dusík/ Nitrogen (hm.%)	Red.látky/ Sugars (hm.%)
Výpalky/ Stillage	2,9 – 3,4	1,98 – 6,65	51 – 292	0,05 – 2,69	0,1 – 1,6

Tab. 3. Podmínky regenerace membrán série I – IV / *Operating conditions for membrane cleaning in serie I – IV*

Série/ Series	Membrána/ Membrane	Chemikálie/ Cleaning agent	t (min)	T (°C) ^a	FR ^b %
I	0,2 µm 300 kDa	4% NaOH	1440	80	100
		4% NaOH	1440	80	60
		1% HNO ₃ ^c	30	50	40
		2% NaOH ^c	30	50	40
		4% NaOH	2880	80	100
II	0,2 µm	2% NaOH	1440	80	100
	150 kDa	2% NaOH	1440	80	100
III	0,2 µm	4% NaOH	960	80	100
	50 kDa	4% NaOH	960	80	100
IV	0,2 µm	4% NaOH	1440	80	40
		4% NaOH	1440	80	100
	15 kDa	4% NaOH	1440	80	70
		4% NaOH	1440	80	90
		4% NaOH	5760	80	100

^a vstupní teplota, ^b návratnost toku – vzhledem k původnímu vodnímu toku za standardních podmínek, ^c proplach membrány

^a initial temperature, ^b Flux Recovery – comparing to initial water flux under standard conditions, ^c rinsing membrane with the chemicals

Experimentální uspořádání

Separáční experimenty byly realizovány na poloproduční stanici ARNO 600 – BIO (Mikropur Ltd., Hradec Kralové, CZ). Všechny experimenty byly vedeny v křížovém uspořádání toku membránou. Byly použity tubulární tříkanálové keramické membrány vyrobené metodou „sintrování“, tj. spékáním anorganického materiálu ze směsi Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ (TAMI, D).

Velikost pórů jednotlivých membrán byla z oblasti mikrofiltrace, ultrafiltrace a nanofiltrace (0,2 µm–5 kDa). K dispozici jsme měli pouze jednu sadu keramických membrán a membrány tak byly používány opakovaně. Hrozilo tak nebezpečí, že mohly být nedostatečně zregenerovány po jejich předchozím použití.

Délka membránového modulu byla 550 mm s průměrem 10 mm a filtrační plochou 0,021 m². Mechanická odolnost těchto membrán vůči tlaku dosahuje hodnoty 9 MPa. Chemická stabilita membrán je v celém rozsahu pH a maximální doporučená teplota výrobcem je 350 °C.

Čistící reagenty

Pro regeneraci membrán byly použity čtyři typy a koncentrace chemikálií (tab. 2).

Pro přípravu roztoků dané koncentrace byla výhradně používána destilovaná voda a roztok byl poté ohřát na požadovanou teplotu. Mezi jednotlivými regeneračními stupni byl zařazen proplach destilovanou vodou.

Separáční jednotka nebyla vybavena ohřevem média, a proto jsme mohli dosáhnout pouze vysoké vstupní teploty kolem 80 °C. Regenerace byla prováděna přímo v cirkulačním okruhu s membránou nebo jako lázeň mimo membránový modul. V některých případech byla membrána ponechána v lázni do druhého dne.

Podmínky procesu

Do membránového modulu separační jednotky byla vložena příslušná membrána a výpalky byly odváženy do zásobníku média. Kontinuálně byl odebírán permeát do sběrné nádrže, zatímco retentát cirkuloval do zásobníku média, kde docházelo k jeho postupnému zakoncentrování. Získaný permeát byl následně použit v dalším separačním stupni. Proces byl ukončen, když objem retentátu v nádrži klesl tak, že by už hrozilo nebezpečí zavzdušnění čerpadla. Retentát by měl představovat asi 10 % celkového objemu separovaných výpalků. Separáční proces probíhal při konstantní teplotě 30 °C.

Nakonec byl proveden proplach systému destilovanou vodou (10 min) a byl změřen vodní výkon membrány. Následně byla membrána podstoupena jednomu z regeneračních režimů za účelem dosažení jejího původního toku membránou.

Tab. 2. Přehled použitých chemikálií pro regeneraci membrán/ *Chemicals used in membrane cleaning procedures*

Chemikálie/ Cleaning agent	Koncentrace/ Concentration (hm.%)	Teplota*/ Cleaning temperature (°C)
NaOH	2,0, 4,0, 6,0, 10,0	25, 50, 80
HNO ₃	1.0	50
EDTA	1.0	25
H ₂ O ₂	1,0, 10,0	25
* počáteční teplota / initial temperature		

Tab. 4 Podmínky regenerace membrán série V a VI / *Operating conditions for membrane cleaning in serie V and VI*

Série/ Series	Membrána/ Membrane	Chemikálie/ Cleaning agent	t (min)	T (°C) ^a	FR ^b %
V	300 kDa	4% NaOH	1260	80	50
		1% EDTA	60	25	75
		4% NaOH	1080	80	45
		4% NaOH	1140	80	40
		4% NaOH	960	80	60
		4% NaOH	1020	80	100
	50 kDa	1% EDTA	90	25	125
		4% NaOH	1140	80	120
VI	300 kDa	6% NaOH	1440	80	70
		6% NaOH	1440	80	100
	15 kDa	6% NaOH	1440	80	100

^a vstupní teplota, ^b návratnost toku – vzhledem k původnímu vodnímu toku za standardních podmínek

^a initial temperature, ^b Flux Recovery – comparing to initial water flux under standard conditions

Experimental Setup

The lab-scale filtration unit Arno 600 – BIO (Mikropur Ltd. Hradec Kralové, CZ) was used in this work. Experiments were carried out in the crossflow mode using a three – channel ceramic membranes prepared by sintering the mixture of Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ (TAMI, D). The membrane pore sizes were from the area of microfiltration, ultrafiltration and nanofiltration (0.2 µm – 5 kDa). We disposed only with one set of membranes which were used repeatedly so there was a risk of unsuccessful regeneration and bad membrane condition.

The three channel membrane module length was 550 mm with the diameter of 10 mm. Filtration area was 0.021 m². The mechanical resistance reaches the value of 9 MPa. The chemical stability belongs to all values of pH. The maximal advised temperature is 350 °C.

Cleaning Chemical Reagents

Cleaning power of four type of chemical agents listed in table 2 was evaluated in different cleaning procedures. Chemical cleaning agents were diluted with distilled water to appropriate concentration and the solutions were preheated to a requisite cleaning temperature. Water rinse was carried out in between the stages.

According to our laboratory conditions we could reach the temperature of 80 °C just in the beginning of the cleaning procedure. The chemicals were applied to the membrane as a bath or rinsing solution. In some cases, the membranes were allowed to soak with one of the solutions overnight.

Operating Conditions

Appropriate membrane was fitted into the membrane modul and the stillage amount into the barrel. The retentate was recirculate back to the feed barrel and permeate was collected to a separate barrel and consequently used for other separation step. The separation process was stopped when retentate volume dropped to approximately 10 % of inlet stillage mass. The process temperature was maintained at constant value of 30 °C.

At the end of each separation, the membranes were rinsed with distilled water (10 min) and the water flux was measured. After that, each membrane was subjected to one or more of the cleaning regimes in order to recover the initial water flux.

3 RESULTS

A total of eleven test runs were executed in two step membrane setting. The water flux after the separation reflected the membrane fouling.

3 VÝSLEDKY

Celkově bylo realizováno jedenáct separačních experimentů v dvoustupňovém uspořádání, kde byly v rámci série postupně zařazeny dvě membrány s klesající velikostí jejich pórů. Vodní tok membránou na konci separačního experimentu odrážel stupeň jejího zanesení a proplach vodou (5–10 min) byl používán jako první regenerační krok.

Maximální návratnost toku membránou tímto způsobem dosahovala v průměru 20 %. Nejčastěji byla používána lázeň s roztokem NaOH (2–4 %), viz. tab. 3.

V případě membrány 0,2 µm byla regenerace pomocí NaOH úspěšná již v prvním stupni regenerace této membrány, kdy byla membrána ponechána v lázni do druhého dne. S výjimkou membrány 300 kDa v sérii I byly všechny ostatní membrány sérií I–IV regenerovány pouze pomocí NaOH.

V případě regenerace membrány 300 kDa byla testována možnost použití kyseliny dusičné s následným proplachem roztokem NaOH. Tato sekvence však byla neúčinná s negativní návratností toku membránou. Regenerace této membrány byla dokončena pomocí proplachu a lázně s NaOH.

V sériích V a VI byla jako první stupeň zařazena membrána s velikostí pórů 300 kDa (tab. 4). I v těchto sériích byl použit roztok NaOH, tentokrát však o vyšší koncentraci, až 6 %, protože vzhledem k velikostem pórů membrán bylo očekáváno jejich větší zanesení.

EDTA bylo poprvé použito v sérii V, kde byly v kaskádě zařazeny membrány 300 kDa a 50 kDa. Regenerace první membrány v sérii byla poměrně úspěšná (75 %), a to zejména vzhledem k tomu, že byla tato sloučenina aplikována v nízké koncentraci a při pokojové teplotě. V případě regenerace membrány 50 kDa byla dosažena dokonce účinnost 125 %, avšak vodní tok membránou byl nestabilní. V obou případech byla regenerace dokončena lázní s NaOH.

Membrána s velikostí pórů 150 kDa byla použita ve třech separačních sériích jako první membrána. Regenerační proces těchto sérií shrnuje tab. 5. Všechny membrány, s výjimkou membrány o velikosti pórů 150 kDa v sérii IX, byly čistěny pouze s NaOH při maximální koncentraci 10 %. Membrána 150 kDa byla zregenerována pomocí lázně s NaOH (6 %) s následným 30minutovým proplachem 10% H₂O₂.

Byly testovány dvě série, kde byla použita nanofiltrační membrána jako konečný stupeň separace. Účinnost regenerační lázně byla v tomto případě překvapivá v sérii X, kde regenerace probíhala velmi krátkou dobu při pokojové teplotě (tab. 6). U membrány 15 kDa nebyl zaznamenán žádný pokrok v úspěšnosti regenerace, která zůstávala na 85 % jako v předchozí sérii VIII.

Roztok H₂O₂ byl použit pro regeneraci membrány 5 kDa. Při použité nízké koncentraci a teplotě byla návratnost toku membránou pouze 40 %. Až následná lázeň s NaOH vedla ke zdárné regeneraci této membrány.

Tab. 5 Podmínky regenerace membrán série VII – IX / *Operating conditions for membrane cleaning in serie VII – IX*

Série/ Series	Membrána/ Membrane	Chemikálie/ Cleaning agent	t (min)	T (°C) ^a	FR ^b %
VII	150 kDa	4% NaOH	1440	80	100
	50 kDa	4% NaOH	1440	80	100
VIII	150 kDa	4% NaOH	4320	80	65
		4% NaOH	1560	80	70
		4% NaOH	1320	80	70
		4% NaOH	1440	80	75
		4% NaOH	4320	80	95
	15 kDa	4% NaOH	4320	80	65
IX	150 kDa	6% NaOH	1440	80	75
		10% H ₂ O ₂ ^c	30	25	120
	5 kDa	10% NaOH	1440	80	100

^a vstupní teplota, ^b návratnost toku – vzhledem k původnímu vodnímu toku za standardních podmínek, ^c proplach membrány
^a initial temperature, ^b Flux Recovery – comparing to initial water flux under standard conditions, ^c rinsing membrane with the chemicals

Tab. 6 Podmínky regenerace membrán série X a XI / *Operating conditions for membrane cleaning in serie X and XI*

Série/ Series	Membrána/ Membrane	Chemikálie/ Cleaning agent	t (min)	T (°C) ^a	FR ^b %
X	50 kDa	4% NaOH	60	25	100
	8 kDa	4% NaOH	960	25	95
XI	15 kDa	4% NaOH	24480	25	85
	5 kDa	1% H ₂ O ₂	90	25	40
		4% NaOH	1440	80	120

^a vstupní teplota, ^b návratnost toku – vzhledem k původnímu vodnímu toku za standardních podmínek
^a initial temperature, ^b Flux Recovery – comparing to initial water flux under standard conditions

50 kDa. In the first membrane the EDTA was quite effective (75 %) especially due to the fact that the EDTA was applied at low concentration and room temperature. In the second membrane the EDTA reached the efficiency of 125 % but this water flux was unstable. Both regenerations were finished with the NaOH bath.

Membrane 150 kDa was incorporated in three separation experiments as a first step. The regeneration process summarized table 5. All the membranes, except the membrane 150 kDa in serie IX, were cleaned only with NaOH at the maximum concentration of 10 %. The use of 10 % H₂O₂ was effective for the membrane 150 kDa by 30 minutes rinsing after previous NaOH bath (6 %).

Two series were arranged where the nanofiltration membranes as a final step was used. The efficiency of NaOH bath was surprisingly successful in serie X even after a short cleaning period at room temperature, table 6. In the case of membrane 15 kDa the flux recovery remains the same (85 %) as in the previous experiment in serie VIII.

The solution of H₂O₂ was used for the regeneration of 5 kDa membrane. This cleaning promoted a flux recovery of only 40 % at low concentration and temperature. The consequent NaOH bath exceeded the 100 % flux recovery.

ling and the water rinse (5 – 10 min) was used as a first cleaning step. The maximum flux recovery with water was approximately 20 %. The bath with NaOH (2 – 4 %) was used predominantly. In the case of membrane 0.2 µm the regeneration with NaOH was mostly effective in the first step where the membrane was dipped into hot NaOH (80 °C) overnight, table 3. Other membranes from the series I–IV, except the membrane 300 kDa in series I, were cleaned with NaOH.

In the case of membrane 300 kDa the cleaning with HNO₃ rinse following the NaOH rinse was tested but with the negative flux recovery. Therefore the membrane cleaning was finished with the NaOH bath.

Next two experiments (series V and VI) were arranged with the membrane 300 kDa as a first separation step, see table 4. Also in these trials the NaOH was applied but at higher concentration, up to 6 %, since severe fouling was expected.

The solution of EDTA was firstly tested in membrane cascade 300 kDa –

LITERATURA

- Chotěborská, P., Palmarola-Abrados, B., Galbe, M., Zachci, G., Melzoch, K., Rychtera, M.: Processing of wheat bran to sugar solution. *Journal of Food Engineering* **61**, 2004, 561–565.
- Pieper, H.J., Senn, T., Jung, O.: Ethanol production from potatoes with the Hohenheimer-dispersing mash process with stillage recycling. *Food Biotechnology* **4**, 1990, 286–294.
- Kim, J.S., Kim, B.G., Lee, Ch.H., Kim, S.W., Jee, H.S., Koh, J.H., Fane, A.G.: Development of clean technology in alcohol fermentation industry. *Journal of Cleaner Production* **5**, 1997, 263–267.
- Merin, U., Daufin, G.: Separation processes using inorganic membranes in the food industry, in *Proceedings of the 1st International Conf. of Inorganic Membranes*, Montpellier, L. Cot, J. Charpin, Eds., 1990, p. 271.

- Sondhi, R., Bhawe, R., Jung, G.: Application and benefits of ceramic membranes. *Membrane Technology* **11**, 2003, 5–8.
- Bruggen, B., Kim, J.H., Digiano, A., Greens, J., Vandecasteele, C.: Influence of MF pretreatment on NF performance for aqueous solutions containing particles and an organic foulant. *Separation and Purification Technology* **36**, 2004, 203–213.
- Lim, A.L., Bai, R.: Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater. *Journal of Membrane Science* **216**, 2003, 279–290.
- Cho, J., Amy, G., Pellegrino, J., et al.: Characterization of clean and natural organic matter fouled nanofiltration and ultrafiltration membranes, and foulants characterization. *Desalination* **118**, 1998, 101–108.

Do redakce došlo 15. března 2009
Lektoroval Ing. Josef Diviš