

Mark ENDERS*, Siegfried TUCHBORN*, Hildegard LYKO

Milch- und Molkefiltration im Detail

► Ein Blick auf den Forschungsanlagenbau für wissenschaftliche Aufgabenstellungen

In einer langjährigen Zusammenarbeit unterstützt das Unternehmen SIMA-tec die Forschungsarbeiten, die an der Technischen Universität München zur Entwicklung von Prozessen zur Gewinnung reiner Fraktionen aus Milch und Molke geleistet werden.

Milch ist eine Mischung aus Wasser, Fett, unterschiedlichen Proteinen, Laktose und Mineralien und damit ein hochwertiges Nahrungsmittel. In Deutschland wurden in 2016 etwa 31,4 Mio. t Rohmilch produziert¹, europaweit waren es etwa 153 Mio. t². Die Rohmilch wird zu Trinkmilch, Käse, Butter, einer Vielzahl an Frischprodukten sowie zu Milch- und Molkepulver verarbeitet. Außerdem werden hochreine, isolierte Fraktionen oder Einzelstoffe der Milch als Nahrungsergänzungsmittel oder in Babynahrung verwendet (Molkenproteine) beziehungsweise als Bestandteil pharmazeutischer Produkte (reine Laktose). Neben der Verwendung als Nahrungsmittel, Nahrungsergänzungsmittel oder pharmazeutischer Grundstoff bestehen zusätzlich die Optionen der Vergärung flüssiger Restströme zu Biogas, der Produktion von Milchsäure als Grundstoff für Biopolymere sowie der Gewinnung gereinigten Abwassers als Brauch- oder Prozesswasser. Eine Vielzahl von Verarbeitungsschritten auf dem Weg von der ent fetteten Milch zum Endprodukt ist als Membranfiltrationsschritt ausgeführt. Obwohl viele Membranprozesse vielfach schon im großen Maßstab industriell umgesetzt sind, werden immer noch neue Anwendungen in der Milchindustrie identifiziert. Zudem besteht durchaus noch großer Bedarf, schon etablierte Verfahren energieeffizienter und nachhaltiger zu gestalten.

Alle Membranprozesse, bei denen Kasein oder Molkeproteine konzentriert oder fraktioniert werden, sind in ihrer Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit begrenzt, weil sich besonders aus den vorliegenden Proteinen Deckschichten auf der Membran bilden. Viele Forschungsarbeiten zur Molke- und Milchfiltration der letzten zehn Jahre hatten besonders diese Deckschichtbildung in Abhängigkeit der zu separierenden Inhaltsstoffe im Fokus. Am Lehrstuhl für Lebensmittel- und Bioprozesstechnik der TU München unter Leitung von Prof. Ulrich Kulozik werden die Mechanismen der Deckschichtbildung seit Jahren untersucht und Strategien entwickelt, mit denen bestimmte Trennschritte effizienter oder sogar erst ermöglicht werden. Dazu werden ausgereifte und teilweise hochspezialisierte Versuchsanlagen eingesetzt. In vielen Projekten sind dies Anlagen, die in Zusammenarbeit mit der SIMA-tec GmbH entwickelt und von dem auf Forschungsanlagenbau spezialisierten Unternehmen gebaut wurden.

Klein ist nicht gleich einfach

In der Forschung zum Einsatz von Membrantechnik in der Milch- und Molkeverarbeitung müssen sich die technischen Möglichkeiten von Labor- und Pilotanlagen an die Komplexität der wissenschaftlichen Fragestellungen anpassen. Einfache Filtrationsversuche zur Bestimmung von Rückhalt und

Permeatfluss, wie sie in Rührzellen zur Deadend-Filtration durchgeführt werden, mögen für ein erstes Materialscreening ausreichen. Die Anwendung standardisierter Testzellen, die von Membranherstellern auch für gängige Crossflow-Anwendungen angeboten werden, erlaubt einen nächsten Schritt in der Prozessentwicklung. Viele Fragestellungen lassen sich aber nur mit der Hilfe von Labor- und Pilotanlagen lösen, in denen einerseits die hydraulischen Bedingungen und andere Betriebsparameter einer industriellen Großanlage eingestellt werden können, andererseits aber möglichst viele Freiheiten im Hinblick auf die Austauschbarkeit von Membrankomponenten und die Wählbarkeit von Parametern bestehen. Darüber hinaus erfordern solche Anlagen eine überaus präzise Einstellung und Messung aller relevanten Parameter. Dies muss unter den gegebenen Randbedingungen gewährleistet sein, dass Leitungsdurchmesser und die darin realisierten Volumenströme relativ klein sind, und kleine Messungenauigkeiten damit hohe prozentuale Abweichungen vom Mittelwert bedeuten. Für die in diesen Leitungen mit Durchmessern bis zu DN 1 installierte Messtechnik bedeutet das, dass nur hochwertige Messensoren mit großer Dynamik eingesetzt werden können.

Um eine gute Übereinstimmung zwischen den zu erfüllenden Anforderungen und dem Budget für bestimmte Forschungsprojekte zu erreichen, sollten die Möglichkeiten und Grenzen solcher Systeme im Vorfeld zwi-

* SIMA-tec GmbH, Tel.: 02163 34921-0, E-Mail: mark.enders@simatec.de; siegfried.tuchborn@simatec.de

schen Anlagenbauer und Anwender eindeutig definiert werden. Trotz aller Spezialisierung für einzelne Fragestellungen ist es außerdem sinnvoll, Anlagen multifunktional auszustatten, damit sie für verschiedene Forschungsaufgaben eingesetzt werden können. Unter Umständen müssen sie mit vertretbarem Aufwand nach- beziehungsweise umgerüstet werden können, um ein möglichst gutes Kosten-Nutzen-Verhältnis zu erreichen. Der teil- oder vollautomatische Betrieb über eine SPS sowie die Möglichkeit, alle Prozessparameter aufzuzeichnen, zu visualisieren und zu speichern bzw. an einen angeschlossenen PC weiter zu leiten, sind immer öfter gefordert.

Hygienische Anforderungen

Milch und ihre Bestandteile sind leicht verderbliche Lebensmittel. Wie bei der großtechnischen kommerziellen Verarbeitung muss auch im Forschungsbetrieb sichergestellt werden, dass nach einer Betriebsunterbrechung oder einem Produktwechsel vor dem Wiederaufstart keinerlei Produktreste im System verbleiben. Unter den Randbedingungen kleiner Leitungsdurchmesser und kleiner freier Durchgänge von Armaturen und Durchflusssensoren stellt die Reinhaltung aller produktberührenden Teile eine besondere Herausforderung dar, da solche engen Durchgänge auch leichter durch Produktreste wie koaguliertes Eiweiß verstopft werden können. Bei der Installation einer solchen Versuchsanlage muss deshalb immer auch an die Implementierung einer geeigneten Reinigungsprozedur gedacht werden, damit Versuchsergebnisse nicht durch Residuen vorheriger Messreihen verfälscht werden.

Projektbeispiele aus der TUM Proteinfraktionierung mit keramischen Mikrofiltrationsmembranen

In einer Untersuchung von Piry et al.^{3,4} zum Einfluss der Veränderung des Deckschichtaufbaus entlang der Lauflänge von keramischen Tubularmembranen während der Fraktionierung von Milchproteinen mittels Mikrofiltration bestand die Herausforderung darin, diese Längenabhängigkeit der charakteristischen Parameter der Mikrofiltration eindeutig messbar zu machen. Zunächst wurde eine Laboranlage entwickelt, in die eine keramische Einkanalmembran von 1,2 m Länge und etwa 6 mm Durchmesser

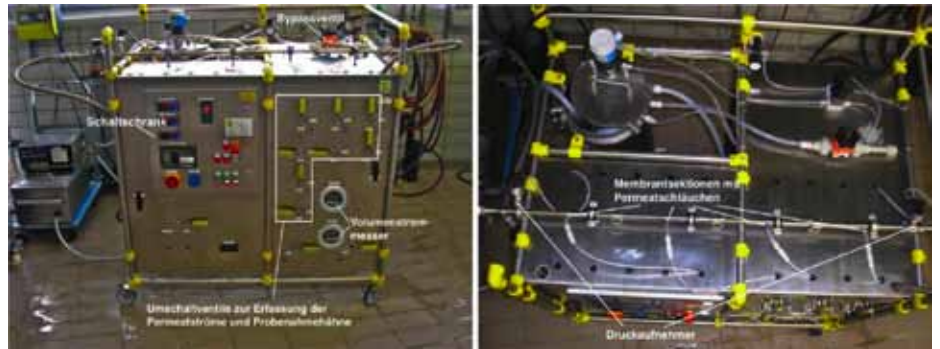


Abb. 1: Laboranlage zur Proteinfraktionierung mittels Mikrofiltration, rechts ist die Einrichtung zur sektionweisen Erfassung der Permeatvolumenströme zu erkennen (Foto: Lehrstuhl für Lebensmittel- und Bioprozesstechnik der TU München [Wissenschaftszentrum Weihenstephan])

integriert werden kann. Eine solche Membran entspricht dem technischen Standard und wird in der Versuchsanlage unter industrietypischen Bedingungen betrieben. Durch Unterteilung dieser Membran in einzelne Segmente unterschiedlicher Anzahl und Länge, deren Permeaträume durch Zwischenstücke voneinander getrennt sind, konnten die Permeatströme und der Proteinrückhalt der einzelnen Sektionen separat erfasst werden. Aus den erhaltenen Permeatflüssen und den gemessenen transmembranen Druckdifferenzen wurden die Filtrationswiderstände in den einzelnen Längenabschnitten bestimmt. Durch den Vergleich mit den für den Fluss von reinem Wasser erhaltenen Widerständen ließen sich die Einzelwiderstände der Membran und der gebildeten Deckschicht unterscheiden. Sektionen,

in denen die Filtrationsleistung vom Membranwiderstand bestimmt wurde, und jene, bei denen der Transport durch die Membran überwiegend durch die Deckschicht bestimmt wurde, konnten eindeutig unterschieden werden.

SIMA-tec unterstützte diese Forschungsarbeiten durch den Bau der Labor- und die Umrüstung einer Pilotanlage zur Crossflow-Filtration. Die Laboranlage ist in Abbildung 1 dargestellt. In dieser Anlage können verschiedene kommerzielle Module und Modulbauformen (Tubular- und Spiralwickelmodul) mit keramischen oder Polymermembranen (Wickelmodul) zur Mikro- und Ultrafiltration eingesetzt werden können. Das System zeichnet sich durch eine hohe Flexibilität und leichte Umbaubarkeit aus. Es lassen sich Volumenströme von 200 bis 2000 l/h und Be-



Abb. 2: Pilotanlage PSta06 im Labor in Weihenstephan (Foto: Lehrstuhl für Lebensmittel- und Bioprozesstechnik der TU München [Wissenschaftszentrum Weihenstephan])

triebsdrücke bis 5 bar einstellen. Das System kann im Batchbetrieb mit Kreislauführung von Retentat und Permeat oder im Feed&Bleed-Modus betrieben werden.

Ultrafiltration von Süßmolke

Die in Abbildung 1 gezeigte Laboranlage wurde in späteren Arbeiten eingesetzt, um den Einfluss der Temperatur und der Vorbehandlung auf den Fluss und die Foulingintensität bei der Ultrafiltration von Süßmolke zu untersuchen⁵. Als Varianten der Vorbehandlung wurden eine klassische Pasteurisierung und eine Mikrofiltration mit einer keramischen Membran mit etwa 0,5 µm Porenweite verglichen. Die Ultrafiltration (u. ggfs. die vorangehende Mikrofiltration) wurden bei 20 beziehungsweise 50 °C durchgeführt. Für eine solche Untersuchung des Einflusses ganz bestimmter Parameter und Bedingungen muss sicher gestellt sein, dass alle anderen Prozessbedingungen exakt und reproduzierbar eingestellt und konstant gehalten werden können. Dies betrifft beispielsweise den Differenzdruck entlang der Lauflänge der Membran und damit die Überströmgeschwindigkeit sowie die Temperatur des zu filtrierenden Mediums.

Die Rolle der Milch- und Molkenproteine bei der Bildung von Foulingschichten

In weitergehenden Forschungsarbeiten zur Aufklärung der molekularen Abläufe, die zur Bildung von Foulingschichten bei der Fraktionierung und Konzentrierung von Molkenproteinen führen, wurden Filtrationsversuche mit kaseinfreier Molke („idealer Molke“) und Modellsuspensionen mit isoliertem, nativem Molkenprotein β -Lactoglobulin (β -Lg) sowie Suspensionen mit zusätzlichen definierten Anteilen an hitzenaturiertem aggregiertem β -Lg durchgeführt⁶. Dabei wurde sowohl mit Laborsystemen zur Dead-End-Filtration als auch mit einer Pilotanlage zur Crossflow-Filtration gearbeitet. In unterschiedlichen Arbeitspaketen wurden der Einfluss des Proteinzustands, des Filtrationsprozesses (Mikro- oder Ultrafiltration), der Prozessbedingungen (transmembrane Druckdifferenz und Temperatur) sowie der Milieubedingungen der Testsuspensionen (z. B. pH-Wert und Ionenstärke) auf den Stofftransport durch verschiedene Membranen untersucht.



Abb. 3: CUBE80-Testanlage (links) im Labor mit Messbox (Mitte) zur Datenerfassung und -visualisierung und Thermostat (rechts) [Foto: Lehrstuhl für Lebensmittel- und Bioprozesstechnik der TU München (Wissenschaftszentrum Weihenstephan)]

Es wurde festgestellt, dass bei der Mikro- und der Ultrafiltration von Lösungen, die Molkenproteine enthalten, grundsätzlich unterschiedliche Mechanismen der Deckschichtbildung vorliegen. Während diese bei der Mikrofiltration durch die Primäradsorption von Proteinen an der Membranoberfläche und eine anschließende Vernetzungsreaktion hervorgerufen wird, sind bei der Ultrafiltration kolloidale Partikel-Partikel-Wechselwirkungen die wichtigste Ursache. Aber auch hier können reaktive Proteinaggregate zum Fouling beitragen.

Ein weiterer Teil der Forschungen hatte die Aufklärung der Struktureigenschaften von Kaseindeckschichten, die sich bei der Mikro- und Ultrafiltration von Magermilch bilden, zum Ziel. In diesem Prozess geht es darum, das Kasein selektiv zurück zu halten und die Molkenproteine möglichst vollständig im Permeat zu gewinnen. In den Experimenten zeigte sich, dass die Kompressibilität von Kaseindeckschichten, ein Maß für die Druckabhängigkeit des Filtrationswiderstands, in Gegenwart von Molkenproteinen abnimmt, weil sich aus Kasein und Molkenproteinen ein poröses Gel bildet, dessen Durchflusswiderstand kleiner ist als der einer reinen, komprimierten Kaseindeckschicht. Die in diesen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse helfen bei der Vorhersage des Filtrationsverhaltens und der Entwicklung von eigens auf den jeweiligen Prozess abgestimmten Vermeidungsstrategien.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Pilotanlage (PSta06) handelt es sich um eine universelle Testanlage zur Durchführung von Versuchen zur Mikro- beziehungsweise Ultrafiltration von wässrigen Medien im Druckbereich bis 6 bar (siehe Abbildung 2). Mit einem Vorlagebehälter, der ein Volumen von 150 l aufweist und während des laufenden Betriebs nachgefüllt werden kann, und

einem Druckrohr, das ein 6“-Wickelmodul aufnimmt, können Versuche unter Industriebedingungen durchgeführt werden. Durch den Austausch des Druckrohres können auch andere Industriemodule eingesetzt werden. Die installierte Messtechnik umfasst eine Füllstandsüberwachung der Vorlage, Drucksensoren am Modulein- und -ausgang, magnetisch induktive Durchflussmesser am Moduleinlauf und Permeatausgang sowie die Temperaturerfassung vor der Druckpumpe. Die Drehzahl der Pumpe wird über einen Frequenzumrichter geregelt. Zur Temperierung des Versuchsmediums ist ein Wärmetauscher installiert, der sowohl mit Eiswasser als auch mit Heißdampf betrieben werden kann, so dass sich Filtrationsversuche in einem weiten Temperaturbereich durchführen lassen. Die Pilotanlage ist mit einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) ausgestattet, die mit einer externen Rechereinheit zur Erfassung und Verarbeitung der generierten Daten verbunden ist. Mit dieser Ausrüstung ist eine sichere und reproduzierbare Durchführung verschiedenster Messaufgaben einschließlich der erforderlichen Dokumentation gegeben.

Die Pilotanlage PSta06 eignet sich auch hervorragend zum Testen von Reinigungsstrategien an industriellen Wickelmodulen. Will man allerdings den Verlauf einer auf der Membran gebildeten Deckschicht vom zurückgelegten Strömungsweg beziehungsweise den Erfolg eines Reinigungsschrittes optisch überprüfen, muss man das Modul zerstören.

Kostengünstiger sind hierfür Testzellen, in denen Spacermaterialien und Flachmembranen genauso wie in einem Wickelmodul übereinander angeordnet werden. Die Höhe des vom Medium durchströmten Kanals wird durch die Höhe des Spacers bestimmt und entspricht genau der Höhe des durch-

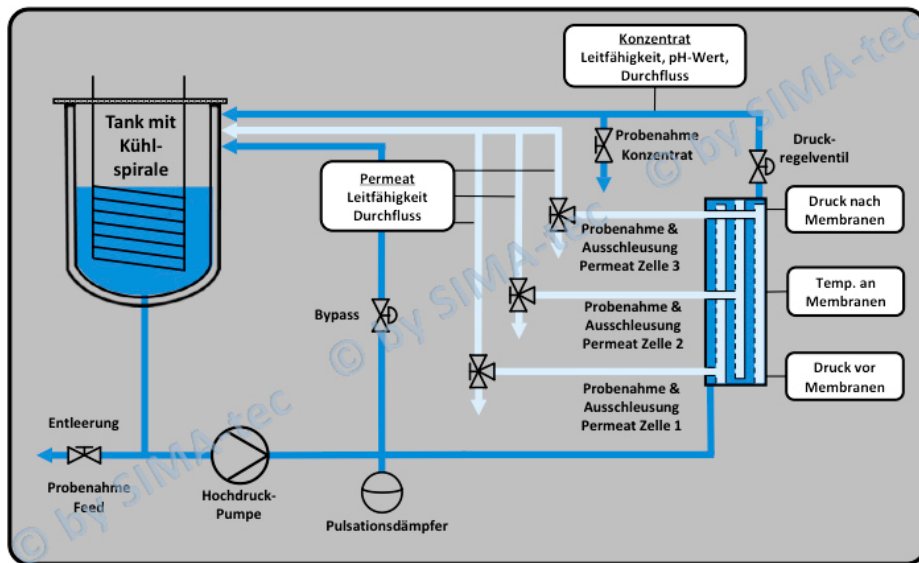


Abb. 4: Fließbild der Membrantestanlage CUBE, hier mit drei Membranzellen (Bild: SIMA-tec GmbH)

strömten Raums zwischen zwei Membranen im Wickelmodul. SIMA-tec bietet für Versuche mit Flachmembranen zur Mikro-, Ultra- und Nanofiltration sowie zur Umkehrosmose die Anlagenserie CUBE. Diese transportablen Anlagen sind in unterschiedlichen Ausführungen sowohl für einfache Grundlagenversuche als auch für spezialisierte Messkampagnen erhältlich. An der TU München arbeitet man mit der Edelstahlversion der CUBE 80, die mit mehreren Flachmembranen ausgestattet werden kann (siehe Abbil-

dung 3 und 4). So kann der komplette Fließweg, den das eintretende Medium in einem Wickelmodul bis zum Konzentratausgang durchläuft, in der Flachzelle nachgebildet werden. Die Gegenüberstellung der druckabhängigen Permeationsraten von Casein und Molkeprotein, die in dieser Testzelle und in einem Wickelmodul ermittelt worden sind (Abbildung 5), zeigt, dass das Filtrationsverhalten eines Wickelmoduls in der Flachzelle gut nachgebildet werden kann. Die Membranabschnitte sind für eine anschließende In-

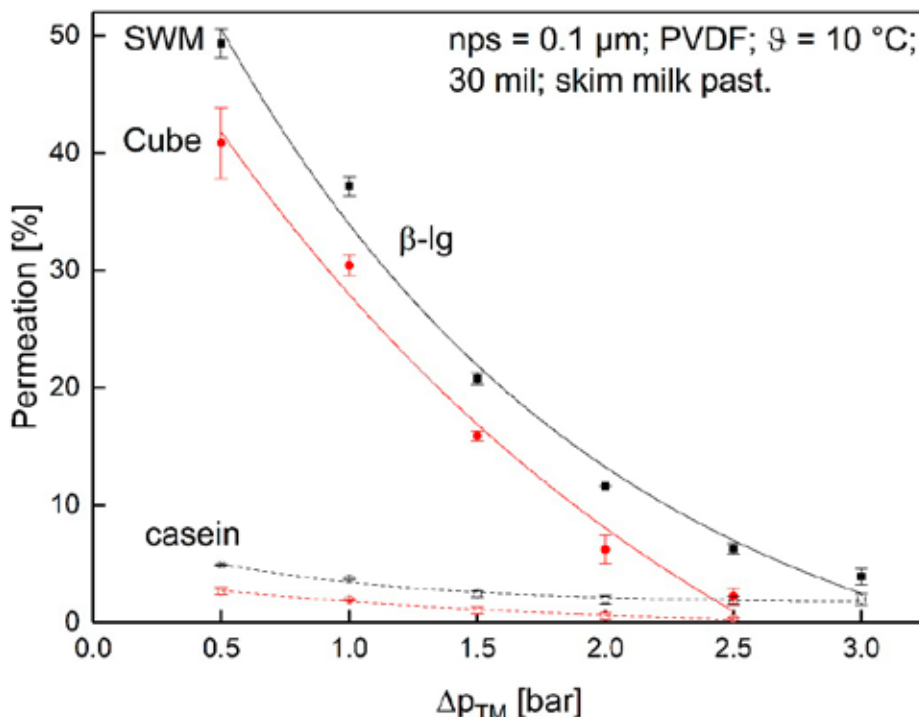


Abb. 5: Permeation von Caseinen und Molkenproteinen bei der Filtration von Magermilch mittels CUBE 80 Testzelle und Spiralwickelmodul (SWM) als Funktion des Transmembrandrucks (nps: nominal pore size; mil: millinch) (Bild: Lehrstuhl für Lebensmittel- und Bioprozesstechnik der TU München)

spektion der gebildeten Deckschicht leicht zugänglich.

Zusammenfassung

In einer langjährigen Zusammenarbeit unterstützt SIMA-tec die Forschungsarbeiten, die an der TUM zur Entwicklung von Prozessen zur Gewinnung reiner Fraktionen aus Milch und Molke geleistet werden. Mit verschiedenen Labor- und Pilotanlagen, die in enger Abstimmung mit den Auftraggebern auf die jeweiligen Bedürfnisse der Wissenschaftler zugeschnitten sind, wurden und werden weltweit anerkannte Ergebnisse zur Weiterentwicklung von Molkereitechnologien erzielt. Die trotz aller Spezifikation bestehende hohe Flexibilität und Umbaubarkeit der einzelnen Systeme machen die Anpassung an neue Fragestellungen möglich und bieten damit eine hochwertige sowie wirtschaftliche Lösung für experimentelle Untersuchungen.

Literatur:

- 1 ZMB Zentrale Milchmarkt Berichterstattung GmbH (Hrsg.): Jahresrückblick 2016: Milchmarkt 2016 mit starken Schwankungen, ZMB 12/2016 s. www.milchindustrie.de
- 2 EDA (European Dairy Association): Annual Report 2016/2017, s. eda.euromilch.org
- 3 A. Piry, W. Kühnl., T. Grein, A. Tolkach, S. Ripperger, U. Kulozik: Length dependency of flux and protein permeation in crossflow microfiltration of skimmed milk; *Journal of Membrane Science* 325 (2008), 887–894
- 4 A. Piry: Untersuchung zur Längenabhängigkeit der Filtrationsleistung bei der Fraktionierung von Milchproteinen mittels Mikrofiltration, Dissertation 2010, Technische Universität München, Lehrstuhl für Lebensmittelverfahrenstechnik und Molkereitechnologie (heute Lehrstuhl für Lebensmittel- und Bioprozesstechnik (Prof. U. Kulozik))
- 5 I. Barukčić, R. Božanić, U. Kulozik: Influence of process temperature and microfiltration pre-treatment on flux and fouling intensity during cross-flow ultrafiltration of sweet whey using ceramic membranes, *International Dairy Journal* 51 (2015), 1-7
- 6 T. Steinhauer: On the Micro- and Ultrafiltration of Dairy Fluids – Molecular Mechanisms of Membrane Fouling and Elucidation of Deposit Layer Structures, Dissertation 2016, Technische Universität München, Lehrstuhl für Lebensmittel- und Bioprozesstechnik (Prof. U. Kulozik)