

Gewinnung physiologisch und technologisch wirksamer Milchprotein- komponenten mittels neuartiger Membranfraktionierungskonzepte und optimierter Prozesstechnologie

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle I:	Technische Universität München Zentralinstitut für Ernährungs- und Lebensmittelforschung Abt. Technologie, Freising-Weihenstephan Prof. Dr. U. Kulozik/Dipl.-Ing. A. Tolkach
Forschungsstelle II:	Technische Universität Kaiserslautern Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik Prof. Dr. S. Ripperger
Industriegruppen:	Milchindustrie-Verband e.V., Berlin VDMA Fachverband Nahrungsmittel- und Verpackungsmaschinen, Frankfurt
	Projektkoordinator: Dipl.-Ing. H.-J. Denzler BIOLAC GmbH & Co. KG, Harbarnsen
Laufzeit:	2006 – 2008
Zuwendungssumme:	€ 429.100,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Das Bearbeiten von Milch und Molke mittels Ultrafiltration (UF) und Mikrofiltration (MF) zum Zweck der Anreicherung von Protein insgesamt oder der Gewinnung einzelner Fraktionen ist von größter Bedeutung für die Praxis der Milchindustrie. Membranen bieten den Vorteil, dass große Stoffumsätze möglich sind und die einzelnen Stoffkomponenten erhalten bleiben, d.h. nach gegenwärtigem Stand des Wissens chemisch oder thermisch nicht wesentlich verändert werden. Noch immer ungelöst ist jedoch wegen Unkenntnis der Produkt-/Membran-Wechselwirkungen das Phänomen der Ablagerung der zurückgehaltenen Stoffe auf der Membran (Deckschichtbildung) bzw. Adsorptionsvorgänge in den Membranporen, welche die Stoffpermeation stark behindern und das eigentliche Trennergebnis dominieren.

Das Vorgehen beim Scale-up von industriellen Membranprozessen allgemein ist nach wie vor rein empirisch. Wenig ist bekannt über die spezi-

fischen Wechselwirkungen zwischen Inhaltsstoffen und der Membran, deren Auswirkung auf die Trennleistung und die Permeation in Abhängigkeit von der Produktvorbehandlung, der stofflichen Zusammensetzung und den Betriebsparametern des Membranprozesses sowie das Verknüpfen dieser Faktoren in einem zusammenhängenden Ansatz. Demzufolge existieren keine Modelle von Relevanz, welche rechnerisch in der Lage wären, bei der Auslegung von Membrananlagen ein gezieltes Scale-up zu ermöglichen.

Ziel des Projekts war es daher, zusammenhängende Ansätze zwischen Stoff- und Membraneigenschaften sowie Prozessbedingungen durch einen wissenschaftlich-systematischen Ansatz und Untersuchungen zu entwickeln. Ein Schwerpunkt dieses Projekts war dabei die Untersuchung der Längenabhängigkeit von Flux und Permeation sowohl bei konventionellen Membranen als auch bei innovativen Gradientenmembranen, um daraus Optimierungsziele für die Entwicklung und den Einsatz von Membranen abzuleiten.

Forschungsergebnis:

Am Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik (MVT) der TU Kaiserslautern (Forschungsstelle II) wurde im Rahmen des Projektes basierend auf einer Kräftebilanz an einem Partikel in Membrannähe ein Modell zur Berechnung des limitierenden Filtratvolumenstroms entwickelt. Der entwickelte Algorithmus ermöglicht zusätzlich die zeit- und längenabhängige Berechnung von Querstromfiltrationsprozessen. Dies wird durch die Lösung von Stoff- und Energiebilanzen für einzelne Volumen-, bzw. Zeitinkremente realisiert. Der Vergleich mit experimentellen Ergebnissen bestätigt die Richtigkeit der berechneten Werte. Besonders bei Gradientenmembranen ist die längenaufgelöste Berechnung notwendig. Aber auch bei konventionellen Membranmodulen ist die Berücksichtigung längenabhängiger Effekte sinnvoll, da bei einem Betriebszustand vollkommen inhomogene Bedingungen entlang der Membran auftreten können. Die Berechnung ermöglicht die Entwicklung optimierter Gradientenmembranen und die sinnvolle Einstellung des Widerstandes konventioneller Membranen.

Am Zentralinstitut für Ernährung und Lebensmittel (ZIEL), Weihenstephan (Forschungsstelle I) wurden spezielle Filtrationsanlagen und Module konzipiert, die eine längenabhängige Untersuchung von Filtrationsprozessen ermöglichen. Bei keramischen Membranen stellte sich heraus, dass es für die Fluxstabilität und den Stoffdurchgang positiv ist, wenn zwischen Membran und Produkt aufgrund von deren Oberflächenladung (Zetapotentialen) repulsive Interaktionen zu erwarten sind. Bei den Membranen zeigte sich außerdem, dass mit zunehmender Membranlänge die Filtrationseffizienz dieser Membranen nachlässt. Verantwortlich hierfür ist die mit der Membranlänge zunehmende Inhomogenität des Flux entlang der Membran. Es konnte gezeigt werden, dass im Bereich des kritischen Flux ein optimales Verhältnis von Transmembrandruck und Membranwiderstand existiert, bei dem ein besonders hoher spezifischer Massenstrom für Molkenproteine erreicht wird. Bei der Filtration mit Membranen mit unterschiedlichen hydraulischen Widerständen konnte gezeigt werden, dass diese bei der Filtration von Milch ähnliche limitierende Fluxwerte hatten, sich jedoch der kritische Transmembrandruck, ab dem Deckschichtbildung einsetzt, zu höheren Werten und damit in Richtung Membraneingang verschob.

Bei den Gradientenmembranen ergaben sich deutliche Leistungssteigerungen im Vergleich zu

den Standardmembranen. In einem Fall konnte der spezifische Massenstrom einer Gradientenmembran im Vergleich zur Standardmembran fast verdoppelt werden. Die untersuchten Gradientenmembranen konnten jedoch ihr maximal mögliches Potential nicht ausschöpfen, da der untersuchte Gradient nicht durchgängig einen Isoflux entlang der gesamten Membran ermöglichte oder die Höhe des Membranwiderstands für das Produkt Milch insgesamt nicht optimal war.

Bei der Untersuchung der Zusammensetzung der Deckschicht zeigte sich, dass Casein hauptsächlich für das reversible Membranfouling verantwortlich ist, während beim irreversiblen Fouling zusätzlich auch BSA, Immunglobuline sowie Molkenproteine eine Rolle spielen.

Wirtschaftliche Bedeutung:

Der für die einzelnen Trennaufgaben optimale Einsatz von neuen Membran- bzw. Modulkonfigurationen ist von entscheidender Bedeutung für kleine und mittelständische Unternehmen, da so möglichst niedrige Investitions- und Betriebskosten (Energiebedarf) beim zielgerichteten Betreiben der Anlagen erreicht werden. Bei den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass ein in der Praxis oft übliches zu starkes Eindrosseln des Permeatflux zum Rückspülen von Permeat im Bereich des Membranausgangs führt und sich dadurch die bei der Filtration genutzte Membranoberfläche verringert.

Bereits bei konventionellen keramischen Membranen mit industrieller Länge (1,2 m) konnten durch Variation des Membranwiderstands und Wahl eines möglichst geeigneten Transmembrandrucks bei konstanter Überströmgeschwindigkeit Leistungssteigerungen von bis zu 34 % erzielt werden, so dass eine Filtrationsoptimierung durch Anpassung des Membranwiderstands im Gegensatz zu einer Permeateindrosselung in der Praxis sinnvoller erscheint.

Bei den Gradientenmembranen hat sich gezeigt, dass diese noch ein deutliches Potential zur Leistungssteigerung besitzen, indem gezielt ein für die jeweilige Trennaufgabe optimales Verhältnis von Transmembrandruck und Membranwiderstand entlang der gesamten Membran realisiert wird.

Hierbei ermöglicht die am MVT entwickelte Modellierung die Entwicklung optimierter Gradientenmembranen. Außerdem ist es damit möglich,

auch für konventionelle Membranen eine für das zu filtrierende Produkt möglichst optimale Einstellung des Widerstandes vorzuschlagen. Außerdem können mittels dieser Modellierung die Auswirkungen unterschiedlicher Prozessparameter wie Überströmgeschwindigkeit und Transmembrandruck auf den zeitlichen Filtrationsverlauf eruiert werden.

In der Abteilung Technologie des ZIEL stehen sowohl umfangreiche analytische Methoden zur Erfassung filtrationsrelevanter Eigenschaften als auch Filtrationsanlagen zur längenabhängigen Erfassung von Filtrationsprozessen zur Verfügung, die auch nach Ablauf des Projektes genutzt werden können, um mittelständische Unternehmen bei der Entwicklung neuer Membranen bzw. bei der Implementierung neuer Filtrationsverfahren zu unterstützen.

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2008.
2. Kühnl, W., Piry, A., Gebhardt, R. und Kulozik, U.: Aufklärung und Minimierung von Deckschichtbildungseffekten in der Cross-flow-Membrantrenntechnik. Tagungsband FEI-Jahrestagung 2011, 99-113 (2011).
3. Grein, T., Kühnl, W., Piry, A., Kulozik, U. und Ripperger, S.: Advantageous application of gradient membranes for cross-flow filtration. F&S-Intern. Edit. 2010, 24-27 (2010).
4. Kulozik, U. und Ripperger, S.: Innovative Einsätze der Membrantrenntechnik in der Lebensmitteltechnologie. Chemie Ingenieur Technik 80, 1045-1058 (2009).
5. Piry, A., Kühnl, W., Grein, T., Tolkach, A., Ripperger, S. und Kulozik, U.: Length dependency of flux and protein permeation in crossflow microfiltration of skimmed milk. Membrane Sci. 325, 887-894 (2008).
6. Piry, A., Kühnl, W. und Kulozik, U.: Optimierung der Filtrationsleistung bei der MF-Fraktionierung von Milchproteinen – Teil 1: Einfluss von Prozessvariablen auf die Filtrationsleistung entlang einer Membran. Deutsche Milchwirtschaft 16, 572-574 (2008).
7. Piry, A., Kühnl, W. und Kulozik, U.: Optimierung der Filtrationsleistung bei der MF-Fraktionierung von Milchproteinen – Teil 2: Vergleich der konventionellen Querstromfiltration mit Gradientenmembranen sowie dem UTP-Konzept. Deutsche Milchwirtschaft 18, 675-677 (2008).
8. Köhler, K. und Kulozik, U.: Energiesparende Homogenisierung von Milch mit etablierten sowie neuartigen Verfahren. Chemie Ingenieur Technik 80, 1107-1116 (2008).
9. Köhler, K. und Kulozik, U.: Hochdruckhomogenisierung von Milch mit modifizierten Lochblenden im Vergleich zu konventionellen Flachventilen. Chemie Ingenieur Technik, 80, 1117-1125 (2008).

Weiteres Informationsmaterial:

Technische Universität München
Zentralinstitut für Ernährungs- und Lebensmittel-
forschung, Abt. Technologie
Weihenstephaner Berg 1, 85350 Freising-
Weihenstephan
Tel.: 08161/71-3535, Fax: 08161/71-4384
E-Mail: ulrich.kulozik@wzw.tum.de

Technische Universität Kaiserslautern
Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik
Postfach 30 49, 67653 Kaiserslautern
Tel.: 0631/205-2121, Fax: 0631/205-3055
E-Mail: ripperger@mv.uni-kl.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn
Tel.: 0228/372031, Fax: 0228/376150
E-Mail: fei@fei-bonn.de

... ein Projekt der **Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)**

gefördert durch/via:

