

Untersuchung der Deckschichtbildung auf Hohl- und Mehrkanalrohrmembranen bei der Milchproteinfraktionierung



Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle(n):	Technische Universität München Zentralinstitut für Ernährungs- und Lebensmittelforschung (ZIEL) Abt. Technologie, Freising Prof. Dr. Ulrich Kulozik/M.Sc. Roland Schopf Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) Lehrstuhl Verfahrenstechnische Maschinen (VM) Prof. Dr. Hermann Nirschl
Industriegruppe(n):	VDMA-Fachverband Nahrungsmittelmaschinen und Verpackungsmaschinen e.V., Frankfurt DGMT - Deutsche Gesellschaft für Membrantechnik e.V., Essen Vereinigung zur Förderung der Milchwissenschaftlichen Forschung an der Technischen Universität München e.V., Freising
Projektkoordinator:	Dr. Dirk Weber Pentair SÜDMO Components GmbH & Co., Riesbürg
Laufzeit:	2017 – 2019
Zuwendungssumme:	€ 495.650,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI im Rahmen der AiF-Forschungsallianz Energiewende)

Ausgangssituation

Bei der Milchproteinfraktionierung mittels Mikrofiltration kommt es durch die zurückgehaltenen Caseine zu einer Deckschichtbildung mit eigenständigen Retentionseffekten, die sich zudem entlang einer Membran verändern. Dies führt zur Erhöhung des Druckwiderstandes und bedingt, dass Produktionsanlagen häufiger gereinigt werden müssen – unter hohem Einsatz von Energie, Reinigungs- und Betriebsmitteln.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, das stark leistungsmindernde Phänomen der Deckschichtbildung zu vermeiden und Filtrationsprozesse mit deutlich reduziertem Energieeinsatz und besseren Trenneffekten zu ermöglichen. Dazu sollte die Verfahrenstechnik der Proteinfraktionierung optimiert und die Magnetresonanztomographie als neuartige Methode zur Deckschichtbeobachtung eingesetzt werden. Mit dieser ist die bei der Filtration von Milch entstehende Deckschichtdicke und -dichte auf Kapillarmembranen in situ, nicht-invasiv und zerstörungsfrei sowie ortsaufgelöst visualisierbar.

Im Rahmen des Vorhabens sollte geprüft werden, ob der Einsatz polymerer und keramischer Hohlfasermembranen in Hinblick auf Durchsatz und Trennleistung im Vergleich zu den derzeit eingesetzten keramischen Mehrkanalmembranen bei der Milchproteinfraktionierung eine wirtschaftliche Alternative sein kann.

Forschungsergebnis

Ziel der Arbeiten an der Forschungsstelle 1 war es, das Filtrationsverhalten von Hohlfasermembranen (HFM) besser zu verstehen und auf Grundlage der Erkenntnisse deren Filtrationsleistung zu verbessern. Für die Untersuchungen wurden HFM-Module im Labormaßstab und industrieüblichen Maßstab verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass die Filtrationsergebnisse beider Systeme aufeinander übertragbar sind.

Eine bestehende Anlage ist nun zum Betrieb von HFM-Modulen mit verschiedenen Konfigurationen geeignet und ermöglicht die Erfassung des Permeatvolumenstroms, der Drücke entlang der sektionierten Membran und der Filtrationstemperatur. Eine jeweils sektionstrennte Permeatabführung zur Analyse der Transmission von Casein und Molkenproteinen wurde realisiert.

Die Fraktionierung mittels keramischer und polymerer HFM sowie mit keramischen Mehrrohrmembranen von Milchproteinen bei einer Temperatur von 55 °C und 10 °C zeigte bei unterschiedlichen Wandschubspannungen, dass bei Druckerhöhung die Transmission von Proteinen und der Flux mit zunehmender Deckschichtmenge verringert wird. Aufgrund von physikalischen Gesetzmäßigkeiten im Membranmodul tritt ein Druckverlust entlang der Membran auf, was zu einer inhomogenen Deckschicht führt. Für HFM konnte ein zeitabhängiges Verhalten von Proteinpermeation und Flux aufgezeigt werden. Eine Steigerung des Transmembrandrucks führt nicht nur zur Permeationsabnahme, sondern auch zu einer Fluxreduzierung nach Erreichen eines limitierenden Fluxes. Als weiteres zeigten die Untersuchungen, dass die Längenabhängigkeit der Filtrationsleistung in HFM durch unterschiedliche lokale Δp_{TM} hervorgerufen wird. Daraus ergibt sich auch der Ansatzpunkt zur Optimierung von HFM.

Eine selektive Abreicherung von Molkenproteinen durch Filtration im Diafiltrationsmodus zeigt, dass eine 80 %ige Abreicherung nach 6 Diafiltrationsschritten erreicht wurde. Das Optimum der Vorkonzentrierung liegt hierbei bei einem drei- bis vierfachen Konzentrierungsgrad der Magermilch.

Ziel der Arbeiten der Forschungsstelle 2 bestand hauptsächlich darin, mit Hilfe der Methoden der Nuclear Magnetic Resonance (NMR) bzw. des Magnetic Resonance Imaging (MRI) eine neuartige Methode zur Deckschichtcharakterisierung bei der Filtration von Milch zu erschließen. Die Deckschichthöhe wurde dabei nicht-invasiv, zerstörungsfrei und in situ bei Filtrationen an unterschiedlichen Membranelementen gemessen. Die Messung mit Hilfe der MRI erlaubte eine zeit- und orts aufgelöste Charakterisierung und Quantifizierung der Filtrationsmechanismen während der Magermilchfiltration in opaken Membranen und Medien. Ein 200-MHz-Spektrometer mit MRI-Ausstattung wurde dafür an der Forschungsstelle 2 eingesetzt, das mit einem Filtrationsversuchsstand fluidisch verbunden war. Polymere und keramische Hohlfasermembranen sowie Mehrkanalmembranen verschiedener Durchmesser wurden in Hinblick auf den Deckschichtaufbau bei der Fraktionierung von Caseinen und Molkenproteinen untersucht. Unterschiedliche Stoffzusammensetzungen wurden analysiert und filtriert. Filtrationskompatible MRI-Kontrastmittel in Form von magnetischen Eisenoxidnanoclustern wurden hinsichtlich ihrer MRI-Kontrasteigenschaften quantifiziert und genutzt, um den Kontrast zwischen Feed und Proteinablagerungen in der Deckschicht zu verbessern. Es wurden verschiedene Filtrationsmodi (Dead-End und Crossflow) mit einer optionalen Kreislaufführung und Medientemperierung realisiert, bei der die wesentlichen Prozessparameter (p , T) variiert werden können. Neben der Deckschichthöhe und Kompaktierung wurden ebenfalls die Längenabhängigkeit sowie die intrinsische Zusammensetzung der Deckschicht bestimmt. Ein Zweiphasenmodell erwies sich als sehr geeignet für die Modellierung der Deckschichtgeometrie, wobei sich der Großteil der Deckschicht als reversibel erwies und durch einen irreversiblen Anteil direkt an der Membranwand komplettiert wird. Die dabei wesentliche kritische Konzentration konnte in situ bestimmt werden. Bei der Crossflow-Filtration konnte gezeigt werden, dass bereits eine sehr geringe Überströmungsgeschwindigkeit einen direkten Einfluss auf die Deckschichtausprägung hat. Dabei wird bereits bei geringen Erhöhungen der Geschwindigkeit die Deckschicht ausgetragen, so dass bei industriell üblichen Crossflow-

Geschwindigkeiten die Ausprägung der Deckschicht auf unter 50 µm abschätzt werden konnte. Durch die Entwicklung dedizierter Auswerterroutinen und Modellierungen konnten die Filtration genauer charakterisiert und die Verteilung in der Deckschicht quantitativ beschrieben werden. Die Reversibilität der Deckschicht nach der Filtration ist druck- und temperaturabhängig, wobei sich die Deckschicht bei höheren Drücken schlechter von der Membran ablöste und mehr Proteine an der Membran haften blieben.

Wirtschaftliche Bedeutung

Viele Molkereien beschäftigen sich bereits mit der Fraktionierung von Caseinen und Molkenproteinen. Auf Basis der Daten des Vorhabens können Unternehmen ihre Prozessparameter in Hinblick auf einen höheren Molkenproteinmassenstrom anpassen bzw. für konkrete Prozesse eine optimale Membran auswählen.

Hohlfasermembranen werden in der Praxis bislang noch nicht für die Milchproteinfraktionierung eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen, dass diese Membranen aber konkurrenzfähig sind und eine kostengünstige Alternative aufgrund der vergleichsweise hohen Packungsdichte insbesondere für kleine und mittelständische Unternehmen darstellen. Darüber hinaus sind die Ergebnisse auch für Unternehmen interessant, die bereits Hohlfasermembranen einsetzen, z. B. bei der Bier- und Saftklärung oder in der Wein- und Essigerstellung. Analog zu Milch können diese Substrate als komplexe Fluide betrachtet werden, bei denen sich ebenfalls während des Prozesses Deckschichten bilden.

Membranhersteller und Unternehmen aus dem Maschinen- und Anlagenbau können die Erkenntnisse für eine apparative Optimierung nutzen. Membranhersteller können z.B. Membranen hinsichtlich einer besseren Beherrschung der Deckschichtbildung und damit eines höheren Gesamtmolkenproteinmassenstroms entwickeln. Anlagenhersteller können Membrananlagen so gestalten, dass die Filtrationsperformance optimiert wird. Unmittelbar umsetzbar wäre z. B. der Einbau von permeatseitigen Drosseln, um den Druckverlust entlang der Membran zu kompensieren oder das gezielte Eindrosseln von einzelnen Stufen bei mehrstufigen Anlagen.

Publikationen (Auswahl)

1. FEI-Schlussbericht 2020.
2. Schopf, R. & Kulozik, U.: Impact of feed concentration on milk protein fractionation by hollow fiber microfiltration membranes in diafiltration mode. *Separ. Purific. Techn.* 276, 119278, DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119278 (2021).
3. Schopf, R., Schmidt, F. & Kulozik, U.: Impact of hollow fiber membrane length on the milk protein fractionation. *J. Memb. Sci.* 620, 118834, DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118834 (2021).
4. Schopf, R., Schmidt, F., Linner, J. & Kulozik, U.: Comparative Assessment of Tubular Ceramic, Spiral Wound, and Hollow Fiber Membrane Microfiltration Module Systems for Milk Protein Fractionation. *Foods* 10, 692, DOI: 10.3390/foods10040692 (2021).
5. Schopf, R.: Flux and milk transmission during ultrafiltration of skim milk with hollow fiber membranes. *Jahresb. 2020 Milchwiss. Forsch. ZIEL*, ISBN 978-3-947492-20-6, 3, 72-75 (2021).
6. Schopf, R.: Length dependence of filtration and pressure drop in hollow fiber membranes. *Jahresb. 2019 Milchwiss. Forsch. ZIEL*, ISBN 978-3-947492-16-9, 3, 97-98 (2020).
7. Schopf, R., Schork, N., Amling, E., Nirschl, H., Guthausen, G. & Kulozik, U.: Structural Characterisation of Deposit Layer during Milk Protein Microfiltration by Means of In Situ MRI and Compositional Analysis. *Membranes* 10 (4), 59, DOI: 10.3390/membranes10040059 (2020).
8. Schork, N., Schuhmann, S., Nirschl, H. & Guthausen, G.: *In situ* measurement of deposit layer formation during skim milk filtration by MRI. *Magn Res. Chem.* 57, 738-748, DOI: 10.1002/mrc.4826 (2019).
9. Schuhmann, S., Simkins, J.W., Schork, N., Codd, S.L., Seymour, J.D., Heijnen, M., Saravia, F., Horn, H., Nirschl, H. & Guthausen, G.: Characterization and quantification of structure and flow in multichannel polymer membranes by MRI. *J. Memb. Sci.* 570, 472-480, DOI: 10.1016/j.memsci.2018.10.072 (2019).

10. Ibrahim, M., Krämer, S., Schork, N. & Guthausen, G.: Polyoxometalate-based high-spin cluster systems: a NMR relaxivity study up to 1.4 GHz/33 T. *Dalt. Transact.* 48, 15597-15604, DOI: 10.1039/c9dt02052g (2019).
11. Schopf, R.: Untersuchung des Proteinmassenstroms auf die Variation des Transmembrandrucks und der Wandschubspannung während der Milchproteinfraktionierung mittels keramischer Hohlfasermembranen. *Jahresb. 2018 Milchwiss. Forsch. ZIEL*, ISBN 978-3-947492-10-7, 3, 92-94 (2019).
12. Schopf, R.: Längenabhängige Deckschichtbildung in Hohlfasermembranen bei der Milchproteinfraktionierung. *Jahresb. 2017 Milchwiss. Forsch. ZIEL*, ISBN 978-3-947492-00-8, 95-97 (2018).
13. Weinberger, M., Schopf, R. & Schmidt, F.: Milchproteinfraktionierung mittels polymerer Hohlfasermembranen. *Jahresb. 2017 Milchwiss. Forsch. ZIEL*, ISBN 978-3-947492-00-8, 97-98 (2018).
14. Schiffer, S., Schopf, R., Hartinger, M. & Kulozik, U.: Fractionation of complex foods through the use of membrane separation technology using milk as an example. In: *Global Guide 2018-2020 - Filtration and Separation*, ISBN 978-3-00-059320-8, 4, 196-203 (2018).
15. Schork, N., Schuhmann, S., Arndt, F., Schütz, S., Guthausen, G. & Nirschl, H.: MRI investigations of filtration: Fouling and cleaning processes, *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier, DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.05.042, 269, 60-64, (2018).
16. Heidebrecht, H.-J.: In-situ Untersuchung der Deckschichtbildung bei der Dead-End Filtration von Magermilch mit keramischen Hohlfasermembranen mittels Magnetresonanztomographie. *Jahresb. 2016 Milchwiss. Forsch. ZIEL*, ISBN 978-3-939182-93-1, 68-71 (2017).
17. Schork, N., Heidebrecht, H.-J., Schopf, R., Arndt, F., Schuhmann, S., Guthausen, G., Nirschl, H. & Kulozik, U.: Milk protein fractionation by means of microfiltration, An in-situ investigation of fouling formation on hollow fiber membranes - Part 3. *IDM Intern. Dair. Mag.* 10, 38-40 (2017).

Weiteres Informationsmaterial

Technische Universität München
Zentralinstitut für Ernährungs- und Lebensmittelforschung (ZIEL)
Abt. Technologie
Weihenstephaner Berg 1, 85354 Freising
Tel.: +49 8161 71-3535
Fax: +49 8161 71-4384
E-Mail: ulrich.kulozik@tum.de

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM), Lehrstuhl Verfahrenstechnische Maschinen (VM)
Straße am Forum 8, 76131 Karlsruhe
Tel.: +49 721 608-42404
Fax: +49 721 608-42403
E-Mail: hermann.nirschl@kit.edu

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 125, 53175 Bonn
Tel.: +49 228 3079699-0
Fax: +49 228 3079699-9
E-Mail: fei@fei-bonn.de

Förderhinweis

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

Gefördert durch:



Das o. g. IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Godesberger Allee 125, 53175 Bonn, wird/wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Bildnachweis - Seite 1: © Toh Kheng Guan - stock.adobe.com #8412359

Stand: 13. Dezember 2021