

Juli 1990/204/PW

Forschungsanstalt  
für Milchwirtschaft  
CH-3097 Liebefeld

# Membrantrenntechnik, eine Herausforderung für die Milchtechnologie

P.U. Gallmann



Die Membrantrenntechnik bietet heute eine ganze Reihe praxisreifer Verfahren zum Zuschnitt von Milchprodukten auf ganz spezifische Bedürfnisse des Verarbeiters oder Endverbrauchers. Das Zusammenspielen der verschiedenen Verfahren stellt dem Technologen ein grosses Produkte-Innovationspotential, aber auch ein wirksames Instrument zur Qualitätsverbesserung sowie Prozessoptimierung zur Verfügung. Die bemerkenswerte Entwicklungsphase dieser Technik scheint noch nicht abgeschlossen zu sein. Neue technische Fortschritte lassen auch neue Anwendungen für die Milchwirtschaft erwarten.

*The membrane technology offers a variety of processes for tailoring products according to the need of the manufacturer as well as of the consumer of dairy products. The combination of several techniques enable the dairy technologist to innovate products, improve quality and optimize processes. The considerable development so far seen of membrane technology does not seem to have finished yet. New progress will undoubtedly create new applications in the dairy industry.*

## Einleitung

«Tailoring» oder «tailormade» sind auch in der milchwirtschaftlichen Terminologie beliebte Schlagworte geworden. Frei übersetzt sind Produkteigenschaften wie «bedarfsgerecht», «massgeschneidert» für einen bestimmten Zweck etc. gemeint.

Alle in der Milchwirtschaft angewendeten Technologien haben im weitesten Sinne mit «Tailoring» zu tun, angefangen mit Sauermilch und Käsefabrikation in historischer Zeit der Milchtechnologie. Diese und modernere Technologien bezwecken eine Art Produkte-Zuschnitt für bestimmte Bedürfnisse.

Eine sehr wirksame «Schere» für den beinahe perfekten Zuschnitt von Milchprodukten für die sehr differenzierten Bedürfnisse der modernen Lebensmitteltechnologie und Ernährungsindustrie lieferte die Entwicklung der Membrantrenntechnik.

## Stand der Membrantrenntechnik

Membrantrenntechnik sind Filtrationsverfahren in den Teilchengebieten Ionen, Makromoleküle und teilweise noch Partikel. Sie ermöglichen Fraktionierungen, welche mit anderen Trennoperationen nicht er-

reicht werden können, wie z.B. die Fraktionierung nichtflüchtiger, gelöster Stoffe nach deren Molmasse.

Die zugrundeliegenden Funktionsprinzipien sind die *Osmose* oder die *Umkehrung des Lösungsmittelflusses der Osmose* mittels mechanischem Druck (**Abbildung 1**), in Spezialfällen auch kombiniert mit einer *chemischen Reaktion* oder ein *elektrisches Feld*.

Anhand des zugrundeliegenden Funktionsprinzipes und der Porengrösse werden verschiedene Membrantrennverfahren unterschieden (**Tabelle 1**).

**Tabelle 1: Übersicht über Membrantrennverfahren**

Verfahren	Treibende Kraft	Permeat
Osmose	Konzentrationsdifferenz	Lösungsmittel
Umkehrosmose	Druckdifferenz	Lösungsmittel
Ultrafiltration	Druckdifferenz	gelöste Stoffe
Mikrofiltration	Druckdifferenz	gelöste Stoffe plus suspendierte Teile
Dialyse	Konzentrationsdifferenz	gelöster Stoff
Elektrodialyse	elektrisches Feld	gelöste Ionen
Flüssigmembrantech.	Konz.-diff. plus chem. Reaktion	gelöster Stoff
Gaspermeation	Druckdifferenz	Gasmoleküle
Pervaporation	Konzentrationsdifferenz	gelöste Komponente gasförmig

In der praktischen Anwendung sind neben den neu erschlossenen *Trennmöglichkeiten* insbesondere *Qualitätsaspekte*, wie beispielsweise Vermeidung thermischer Belastungen oder Ersatz von Hilfsstoffzusätzen, von Bedeutung. Energieverbrauch und anlagentechnische Gesichtspunkte lassen in einzelnen Fällen die *Substitution traditioneller Verfahren* wie Eindampfen, Gefriertrocknen usw. rechtfertigen. Zum Stand der Technik können heute die folgenden Verfahren gerechnet werden [1]:

- Die **Mikrofiltration** (MF) zum Abtrennen bzw. Aufkonzentrieren von Suspensionen, kolloiden Lösungen und Mikroorganismen im Mikron- und Submikronbereich.
- Die **Ultrafiltration** (UF) zur Fraktionierung gelöster Bestandteile im makro- und mittelmolekularen Bereich.
- Die **Dialyse** zur Abreicherung von niedrig- bis mittelmolekularem Gelöstem.
- die **Umkehrosmose** (RO) zur Lösungsmittel-Abtrennung (hauptsächlich Wasser und Alkohol).
- Die **Elektrodialyse** (ED) zur Abtrennung von Ionen.
- Die **Pervaporation** als Verfahren zur selektiven Abtrennung leichtflüchtiger, gelöster Bestandteile, vorerst im Pilotmassstab.

Die Definition der 3 wichtigsten Verfahren (MF, UF und RO) bezüglich Porengrösse variiert in den verschiedenen Anwendungsdisziplinen. Der Vorschlag von Ferguson [2], wie in der **Abbildung 2** graphisch dargestellt ist, scheint für die folgenden Betrachtungen sinnvoll.

## Membrantrenntechnik in der Milchwirtschaft

### Einsatz der verschiedenen Verfahren

Für das polydisperse System Milch, das mit seinen Inhaltsstoffen den ganzen Teil-

\* Vortrag am Seminar «Moderne Trennverfahren in der Milchwirtschaft», 14.–15. September 1989 in Zollikofen.

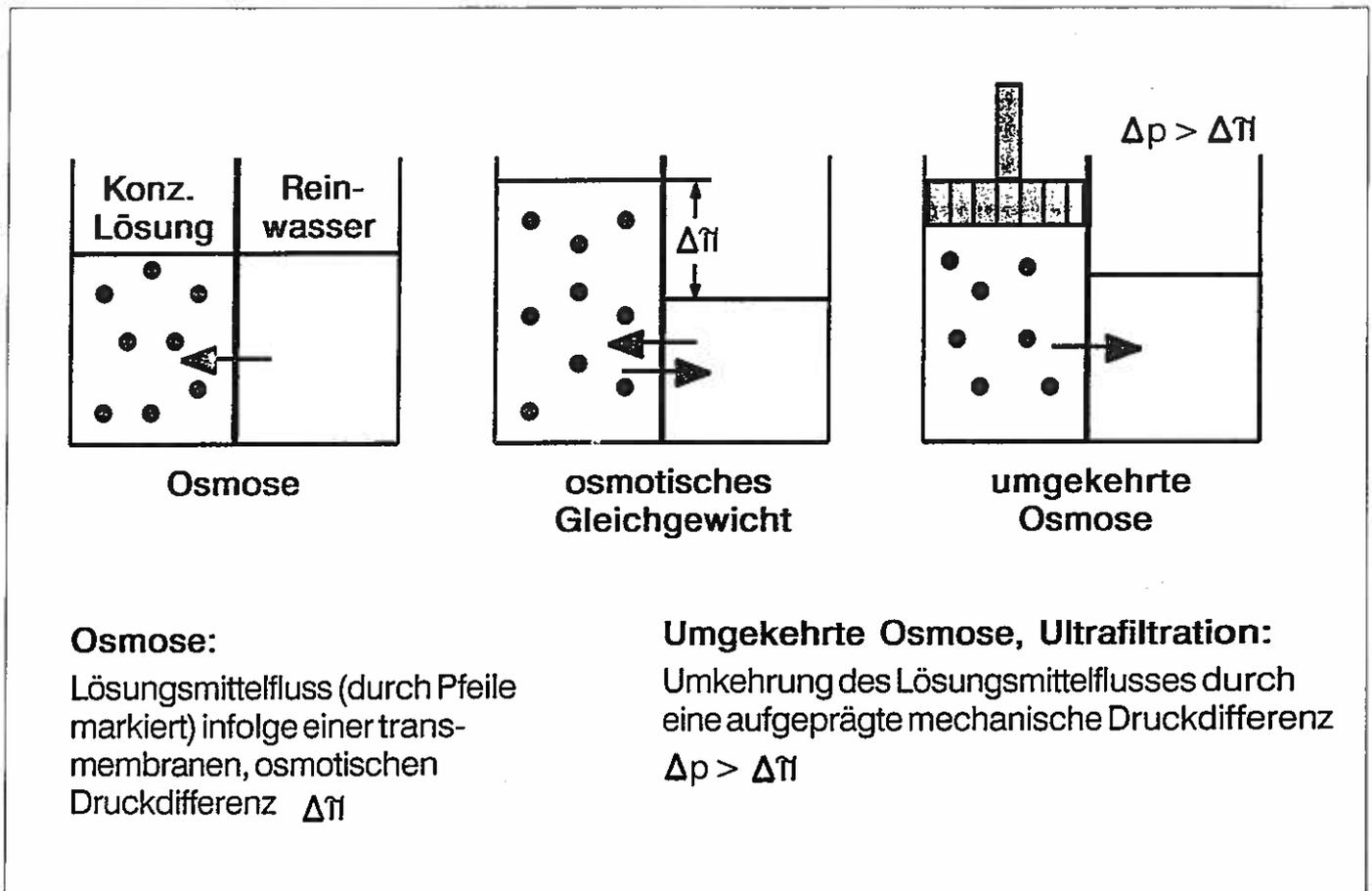


Abb. 1: Osmose, Umkehrosmose/Ultrafiltration

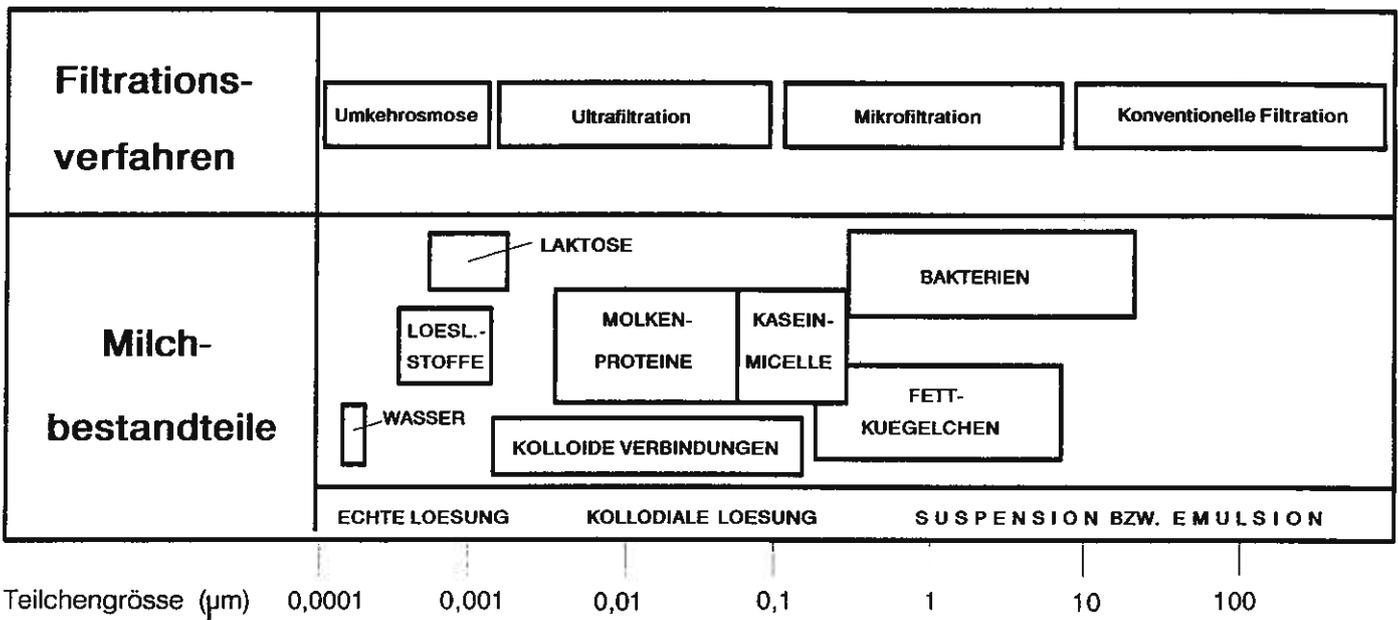


Abb. 2: Übersicht über Grössenverhältnisse beim Trennen von Milchbestandteilen

chenbereich von gelösten Ionen über kolloidale Makromoleküle bis zu suspendierten Partikeln abdeckt, bietet sich die Membrantechnologie geradezu an (Abbildung 2). Es erstaunt folglich nicht, dass die lebensmitteltechnische Nutzung von Membranen mit der Aufkonzentrierung von Molkeneiweissen in der Molkereiwirtschaft ihren Anfang nahm. Auf diese Erstanwen-

dungen folgte eine intensive Entwicklungsphase bei der Membranherstellung. Materialien und Herstellungstechnik erzielten in den letzten 15 Jahren entscheidende Verbesserungen hinsichtlich

- Kosten
- Beständigkeit (Temperatur, pH, Chemikalien und mechanische Belastung)

- Trennleistung
- Selektivität
- Inertes Verhalten (Polarisation/Konzentration)
- Standzeit in der Anlage

Die erste Membran-Generation basierend auf Celluloseacetat hinterliess in der Milchwirtschaft aufgrund ihrer Empfind-

lichkeit und entsprechend diffiziler Handhabung eine gewisse Skepsis. Heute ist vorwiegend die zweite Generation auf Basis *Polycarbonate* oder *Polysulfon* neben der dritten, anorganischen Membrangeneration (*Zirkoniumoxyd* und *Aluminiumoxyd*) erfolgreich im Einsatz.

Die Materialbeständigkeit der 3 Membrangenerationen in der Übersicht [4]:

nologischer Effekte oder zur Prozessoptimierung.

Einen Überblick über angewandte Verfahren in der Milchwirtschaft ohne Anspruch auf Vollständigkeit gibt **Tabelle 2**.

#### Technologische Aspekte

Membrantrennverfahren haben spezifische Veränderungen in der Zusammen-

einen Einblick in das Innovationspotential, welches in diesen Verfahren liegt.

#### Ultrafiltration (UF)

Die Zusammensetzung von UF-Retentaten bei bestimmten Konzentrationsgraden lässt sich modellmässig rechnen (**Abbildungen 3 und 4**).

Der Konzentrationsfaktor C errechnet sich als Quotient aus Ausgangsmaterial (F) und Retentat (R) als Massen oder Volummen:

$$\text{Konzentrationsfaktor } C = F/R$$

Moderne Anlagen erlauben aufgrund ihrer hydraulischen Konfiguration Konzentrationen bis zu einem Faktor 7 für Vollmilch und 10 für Magermilch. Damit werden Retentatstrockenmassen von 50 bis 60% erzielt [6].

Mit der Festlegung des Konzentrationsfaktors kann die Endtrockenmasse eines bestimmten Produktes direkt erzielt werden, z.B. C = ca. 5 für Feta-Käse oder ausgehend von Magermilch: C = ca. 3,7 für Quarktrockenmasse.

Die Zusammensetzung solcher Trockenmassen unter normalen Prozessbedingungen ist aus Abbildung 4 ersichtlich.

Innerhalb dieses Verfahrens können Abweichungen vom Modell durch Variieren der Prozessbedingungen gezielt eingesetzt werden. Derartige Modifikationen sind von sehr hoher technologischer Bedeutung. Sie erlauben die gezielte Beeinflussung von rheologischen und sensorischen Parametern.

Parallel dazu entstand eine Vielzahl von Modulen (Platten, Röhren und Rohrbündel, Hohlfasern und Kapillaren, Falten und Spiralen) für die Optimierung der verschiedenen Anwendungen.

Alle diese Entwicklungen erfolgten in beachtlich kurzer Zeit, und erst damit eröffnete die Membrantrenntechnik der Milchwirtschaft die ganze Palette neuer Möglichkeiten in der Produkteentwicklung, Qualitätsverbesserung, Ausbeuteerhöhung, Prozessökologie, etc.

Der Technologe hat mit dem vielseitigen Instrumentarium der bereits praxiserprobten Verfahren ein Werkzeug zur Verfügung, das ihm ein echtes Massschneiden der zukünftigen Milchprodukte ermöglicht, sei es für bestimmte Ernährungskonstellationen, für die Erzielung spezifischer tech-

setzung des Ausgangsproduktes zum Ziel.

Der Trennprozess wird in der Regel bis zu einer produkt- und systemspezifischen An- bzw. Abreicherungsstufe betrieben. Der Prozessendpunkt ist mit der Prozesszeit (Batchverfahren) oder der Anlagendimensionierung und -steuerung einzustellen.

Die Art der Zusammensetzungsveränderung ist prozessspezifisch, kann aber mit Kombinationen verschiedener Trennverfahren in einem breiten Rahmen beliebig gewählt werden.

Die wichtigsten Veränderungen in der Zusammensetzung von Milch und Milchprodukten, welche mittels der verschiedenen Membrantrennverfahren erzielt werden, sind im Folgenden kurz erläutert. Dies gibt

Verfahren	Anwendungen	Beispiele
<b>MF</b> (Mikrofiltration)	Abtrennen von Bakterien aus Magermilch	Abtrennen von Bakterien und Fett mit anschliessender Rückführung nach thermischer Behandlung
<b>UF</b> (Ultrafiltration)	Konzentrieren von Milchprotein von Molkenproteinen	Vorkonzentrierung vor der Käseherstellung Vollkonzentrierung für Quarkherstellung und andere Produkte Veränderung der Eiweissverhältnisse (z.Bsp. MP/Kasein)
<b>RO</b> (Umkehrosmose)	Konzentrieren aller Inhaltstoffe, TS-Erhöhung (Milch, Molke, Spülwasser)	Molkenkonzentrierung für Schweinefütterung Reduzieren von Transportkosten TS-Erhöhung für Joghurtfabrikation
<b>DF</b> (Diafiltration)	i.R. zusätzlich zu UF Reinigen von Milchproteinen/Molkenproteinen in Kombination mit UF	Milch- und Molkenproteinkonzentrate verschiedener Reinheitsgrade (z.B. Pulver)
<b>ED</b> (Elektrodialyse)	Gezielte Veränderung der Salzzusammensetzung	Molkenaufbereitung für die menschliche Ernährung Diätetische Produkte, Säuglingnahrung

Tabelle 2: Anwendungen von Membrantrenntechnik in der Milchwirtschaft

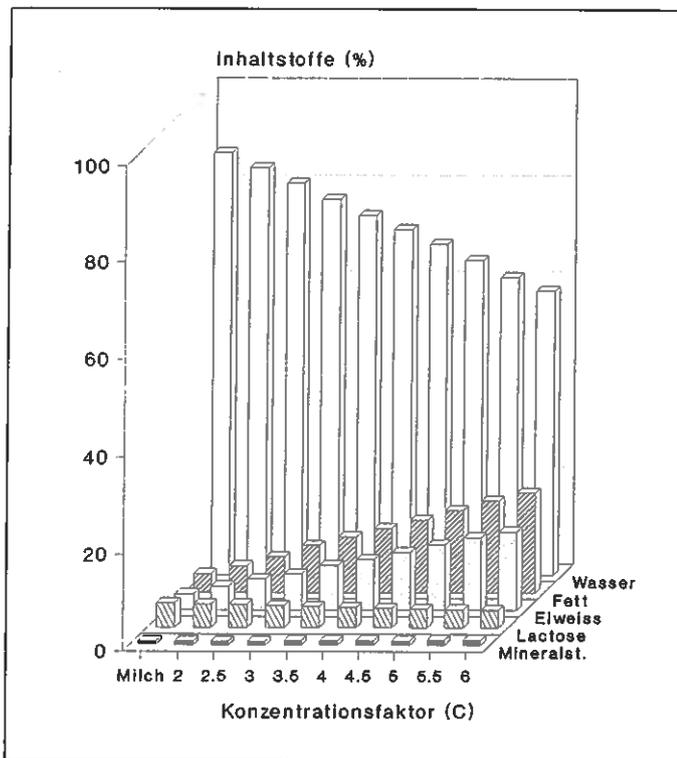


Abb. 3: UF-Retentate von Vollmilch, Modell-Zusammensetzung

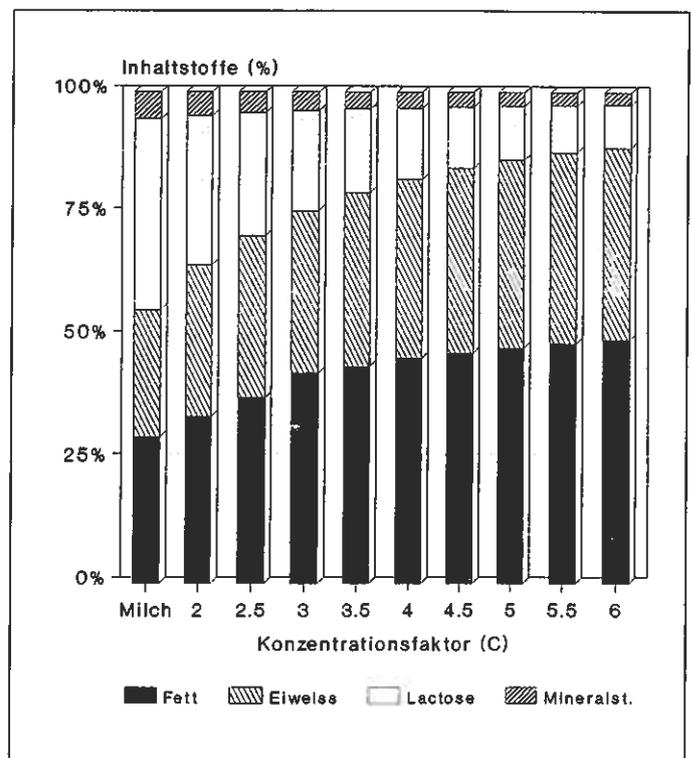


Abb. 4: UF-Retentate von Vollmilch, Trockensubstanz-Zusammensetzung

Beispielsweise wirken sich pH-Veränderungen weniger in den dargestellten Grobzusammensetzung des Retentates als innerhalb einer Inhaltsstoffklasse selbst, insbesondere bei den Mineralstoffen, aus.

#### Umkehrosiose/Hyperfiltration (RO)

Hauptanwendung in der Milchwirtschaft ist die Substitution des Verdampfungsprozesses, d.h. die Entfernung von Wasser, insbesondere aus Molke. Vor allem lässt sich die Wasserabtrennung mittels RO auch bei Betriebsgrößen verantworten, wo die Eindampfung nicht wirtschaftlich ist. Aber auch Milch und Magermilch werden aufkonzentriert, sei es als Vorkonzentration vor dem Verdampfer oder zur Ausbeuteerhöhung bei der Käsefabrikation [7] oder als so wirtschaftliche Alternative zum Magermilchpulver-Zusatz zu Joghurt [2]. Abhängig von den gewählten Prozessbedingungen (Porengrösse, Druckverhältnisse) und allenfalls Hilfstoffbeigabe kann ein gewisser Durchgang von Mineralstoffen und Lactose erzielt oder verhindert werden [5].

#### Mikrofiltration (MF)

Bei der Mikrofiltration spielt die Wahl des Porendurchmessers (CUT-OFF) die entscheidende Rolle für die Partikelzusammensetzung im Retentat bzw. Permeat. In der Milch sind im entsprechenden Arbeitsbereich die Bakterien und die Fettkügelchen tangiert (Abbildung 2). Mit der Porengrösse wird folglich der Entkeimungsgrad und allenfalls der Entrahmungsgrad des Permeates (teilweise entfettete Milch oder Magermilch) bestimmt. Das Verfahren wird in der Regel für Ma-

germilch angewendet, indem die Rahmphase vorgängig mittels Separator abgetrennt und unter Umgehung der Mikrofiltration teilweise wieder zugeführt wird.

#### Elektrodialyse (ED)

Mit der Anordnung der anionenselektiven und kationenselektiven Membranen in der elektrolytischen Zelle können die folgenden Produktveränderungen gewählt werden:

- Entmineralisierung
- Ionenaustausch

Gezielte Mineralstoffmanipulationen sind von technologischer Bedeutung für die Erzielung bestimmter Effekte:

- Produktstabilisierung
- ernährungsphysiologische Eigenschaften
- sensorische Eigenschaften

#### Diafiltration (DF)

Die Anwendungen in der Milchwirtschaft beruhen in der Regel auf Kombinationen mit dem Ultrafiltrationsverfahren, indem das Retentat gleichzeitig oder vor bzw. nach dem UF-Prozess mit Wasser oder Kochsalzlösung verdünnt wird. Am Beispiel Magermilch ist die Zusammensetzung des Retentates nach kombinierten Prozessstufen UF und DF modellmässig dargestellt (Abbildungen 5 und 6).

Als offensichtlicher Unterschied zur Ultrafiltration enthält die Retentatstrockenmasse nach genügend Verdünnungsschritten praktisch keine Lactose mehr. Praktische Anwendung findet diese Technik bei verschiedenen Käsetechnologien.

Bei der Mozzarellaherstellung wird beispielsweise ausgehend von Magermilch, durch UF und DF eine Endtrockenmasse von 38% bei einem Eiweissanteil von 34% angestrebt, d.h. die nach der Versäuerung verbleibende Lactose wird mit der Diafiltration weitgehend entfernt [7].

## Entwicklung der Membrantrenntechnik

In der Entwicklung der Membrantrenntechnik steckt eine grosse Dynamik aufgrund des vorhandenen Interesses an diesen Verfahren in den verschiedensten Disziplinen.

Nach wie vor liegt in einigen Bereichen noch erhebliches Potential:

- a) Entwicklung von Membranmaterialien
  - Verbesserung der Beständigkeit
  - Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten
  - Verbesserung der Trennung
  - Entwicklung neuer anorganischer Membranen
  - Eventuelle Entwicklung von «Hybridmembranen» (anorganische Beschichtung auf organischem Träger und umgekehrt) [3].
- b) Entwicklung der Modulbauweise
  - Verbesserung der Wirtschaftlichkeit
  - Verbesserte Leistungskonstanz
- c) Anwendungen
  - Ersetzen bzw. Ergänzen traditioneller Verfahren, wie Zentrifugation, Chromatographie etc.
  - Weitere Kombinationen von Verfahren

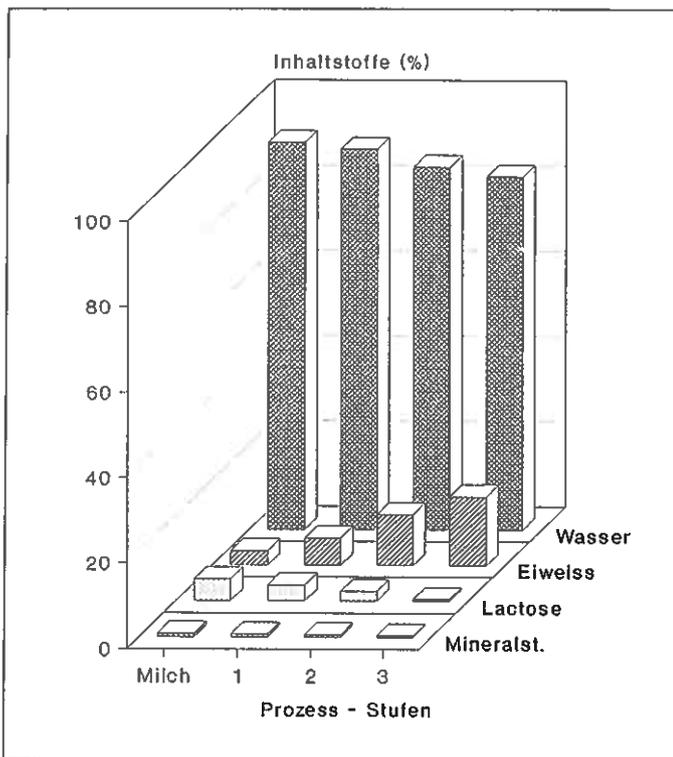


Abb. 5: Prozess-Kombination UF/DF von Magermilch, Zusammensetzung von Modell-Retentaten

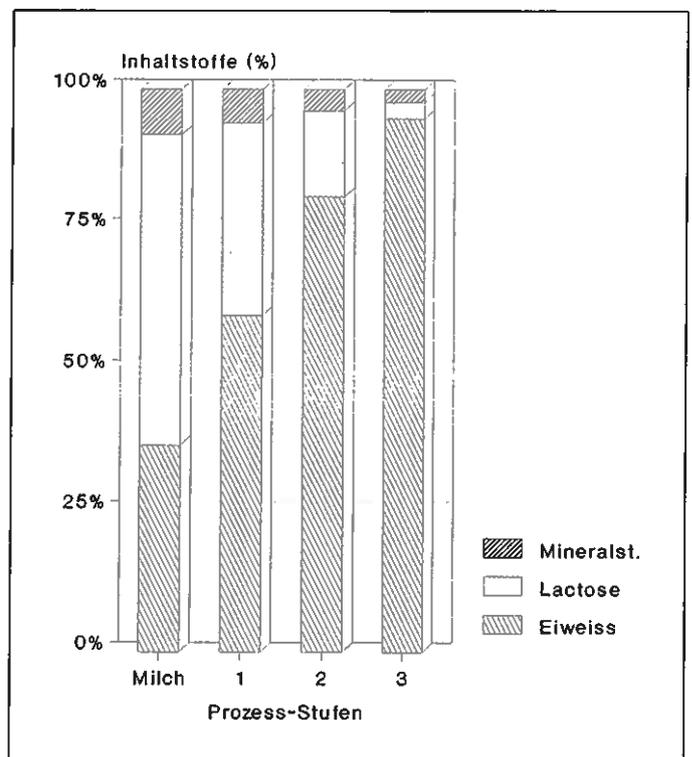


Abb. 6: Prozess-Kombination UF/DF von Magermilch, Trockenmasse von Modell-Retentaten

Umfangreiche interdisziplinäre Forschungsprojekte laufen insbesondere in Japan, den USA und Europa meist in Zusammenarbeit von öffentlichem Bereich und Industrie [3].

### Schlussfolgerung

Die schweizerische milchwirtschaftliche Praxis ist in Bereichen, wo die gewerbliche Struktur einer Zentralisierung widerstanden hat, noch in den Anfangsphasen der Anwendung von Membrantrenntechniken. In gewerblichen Käseereien ist die RO für die Molkenkonzentrierung im Einführungsstadium.

In grösseren Milchverarbeitungsbetrieben werden vereinzelt Ultrafiltrationsanlagen betrieben. Es ist vorauszusehen, dass sich die Anwendungen mit dem Anfallen von Ersatzinvestitionen langsam verbreiten werden. Im Vordergrund dürfte dabei die UF-Quarkherstellung und die Konzentrierung von Molke mittels RO stehen.

Aber auch neuere Anwendungen könnten, wie die Praxis im Ausland zeigt, gewisse traditionelle Verfahren drastisch verän-

dern. Als ein Beispiel sei hier der Einsatz der Mikrofiltration zur «Entkeimung» von Milch für die Käseherstellung erwähnt. Durchaus interessant ist aber dasselbe Verfahren auch für die Herstellung sehr keimarmer «Past-Milch», wie dies in Schweden praktiziert wird. Die Begründung für eine solche Applikation liegt in den relativ tiefen schwedischen Limiten für *Bacillus cereus* in pasteurisierter Milch. Die grosse Dynamik in der technischen Entwicklung der Membrantrenntechnik verspricht in naher Zukunft neue Produkte. Solche ziehen automatisch neue Anwendungen nach sich.

### Literatur

- [1] Bänisch, J.; Holley, W.; Rehmann, D.: Membrantrennverfahren in der Lebensmittelindustrie – Verfahren – Anwendungen, Teil 1. ZFL 39. (6) 462–472 (1988)
- [2] Ferguson, P. H.: Membrane Process in the Food and Dairy Industries. In: Process engineering in the Food Industry, developments and opportunities.

Edited by Field, R.W.: Elsevier Applied Science, London, New York (1989)

- [3] Guillot, G.: Trennung von Stoffgemischen mit Membranen. Die Ernährungsindustrie ?? (6) 6–13 (1989)
- [4] Kelly, P. M.: Application of Membranes to Whole Milk Separations: a Review.: Irish Journal of Food Science and Technology II: 153–161 (1987)
- [5] Kulozik, U.; Kessler, H. G.: Einsatz der Umkehrosmose in der Milchwirtschaft, Teil II: Durchgang gelöster Stoffe und Permeatqualität. Deutsche Milchwirtschaft, ?? (30) 996–997 (1988)
- [6] Lawrence, R. C.: The use of ultrafiltration technology in cheesemaking. Bulletin 240 of the IDF, Brussels, 1–15 (1989)
- [7] Phillips, D. J.: Application of Membrane Processing to Cheese Manufacture. In: Process engineering in the Food Industry, developments and opportunities. Edited by Field, R. W., Elsevier Applied Science, London, New York (1989)

