

Anwendungspotenziale der Nanofiltration in der Melasseaufbereitung

Potential nanofiltration application. in molasses preparation

Wolfgang M. Samhaber

O. Univ.-Prof. Dr. W. M. Samhaber
(e-mail: wolfgang.samhaber@jku.at)
Institut für Verfahrenstechnik
Johannes Kepler Universität Linz
A-4060 Leonding, Welser Straße 42

Zusammenfassung

Membrantrennverfahren haben seit vielen Jahren einen bedeutenden Platz in der industriellen Produktion bei komplexen Trennaufgaben eingenommen. Für die Aufbereitung als auch in der Aufarbeitung gelöster Produkte erweisen sich insbesondere Nanofiltrationsverfahren in wässrigen Lösungen aber auch für die Trennungen organophiler Systemen als zweckmäßige Alternativen zu vielen konventionellen Trennverfahren.

So ist auch das Einsatzpotenzial von Nanofiltrationstrennverfahren in der Aufbereitung von Melasse zur weitergehenden Verbesserung der Fermentationseigenschaften in der Backhefeherstellung zu sehen. Die konventionelle Aufbereitung durch Klärung mittels Separatoren in Verbindung mit unterschiedlichen Wärmebehandlungen und Einbezug von Flockungs- und Flockungshilfsmitteln mit nachfolgender Klärfiltration bzw. auch unter Nutzung von Mikro- und Ultrafiltrationsverfahren kann hier eine wesentliche Ergänzung oder eine bedeutende Verbesserung durch die Anwendung von NF-Trennverfahren erfahren. NF-Membranen vermögen den Anteil höhermolekulare Stoffe, die in unterschiedlicher Weise bei der Fermentierung der Zucker störend wirken, gleichsam in dem Trennverfahren aus den Rohlösungen zu reduzieren, wodurch neben einer vollständig kolloidfreien Lösung ebenso eine weitgehende Abtrennung von höhermolekularen Farbstoffen erfolgt. Die Membranen sind dabei derart auszuwählen, dass neben der Reduzierung von höhermolekularen Stoffen eine hohe Ausbeute an den niedermolekularen Zuckern bei möglichst hohen spezifischen Trennleistungen erreicht werden kann. Gelingt es diese NF-Trennung ohne aufwendige Vorbehandlungen für diese Aufbereitung einzusetzen, so werden sich diese NF-Prozesse im industriellen Maßstab auch wirtschaftlich durchführen lassen.

Summary

Since many years membrane processes play an important role in the process industry also for difficult separation problems. In up-stream and down-stream processing of dissolved products especially nanofiltration membranes have gained a strong position in the applications of aqueous systems as well as these membranes have attained in recent years a growing importance in the purification of organophilic components competing conventional processes.

Therefore the potential of nanofiltration membranes can be seen in the pre-treatment of molasses to improve the fermentation properties in the yeast production. The conventional processes of molasses are clarification by separators, heat treatment, precipitation, flocculation and filtration, micro- and ultrafiltration. nanofiltration processes can be applied in addition or replace common treatment steps by achieving a significant quality improvement. NF-membranes are able to reduce high molecular sugar fractions, which are partly unwanted in the fermentation, and retain the colloidal particles and coloured matter in a high extend. The selection of the nanofiltration membranes has to be carried out carefully to identifying types of membranes which exhibit a high yield of high quality sugar fraction and parallel exhibiting a high rejection of colour and unwanted higher molecular compounds.

The application of NF is bound in a successfully process behaviour without applying intensive pre-treatment processes. With this achievement the application of nanofiltration in the processing of molasses will yield in a successful and economic solution in industrial scale.

1 Einleitung

Membrantrennverfahren haben seit 25 Jahren einen festen Platz in der Herstellung von Getränken und Lebensmitteln inne. Betrachtet man gesamthaft die Membrananwendungen in den vielfältigen Bereichen von Produktaufarbeitung und -gewinnung, so ist ein relativ großer Anteil der Membranverfahren im Bereich der Getränke- und Lebensmittelindustrie zu finden. Die Membrantechnik hat in ihrer Entwicklung in vielen dieser Herstellungsprozesse den Stand der Technik neu definiert, wodurch diese Verfahren in vielen betrieblichen Anwendungen heute kaum mehr wegzudenken sind. Es sei hier nur auf Anwendungen der Umkehrosmose (RO) beispielsweise zur Vorkonzentrierung von wässrigen Systemen vor thermischen Eindampfschritten hingewiesen, oder auf die vielfältigen Anwendungen zur kalten Klärung oder Reduzierung von Keimzahlen in Saftkomponenten oder auch in Getränken.

Ein großer Anteil der Membrananwendungen bei der Lebensmittel- und Getränkeherstellung befindet sich heute im Bereich der Milchverarbeitung. Käseherstellung und Molkeverwertung und die Bereiche von Obst-, Gemüse-, Fruchtsaft-, Bier- und Weinbehandlung wie auch die Stärke- und Zuckerindustrie stellen stark wachsende Anwendungsgebiete dar. Die Klärung von Frucht-, Gemüse- und Zuckersäften ist das bereits klassische Einsatzgebiet für Mikrofiltration (MF) und Ultrafiltration (UF), womit sich die Haltbarkeit bei gleichzeitiger Verbesserung der Produktqualität erhöhen lässt. Hierin ist auch das Vorteilsargument zu sehen, das allen Membrantrennverfahren eigen ist, welches sie speziell für die Anwendung bei thermisch empfindlichen Produkten auszeichnet. Betrachtet man jene Membranverfahren, wie Umkehrosmose, Nanofiltration und Ultrafiltration, sofern sie zur Trennung von Komponenten aus ihren Lösungen Einsatz finden, so zählen diese zwar in der Systematik zu den thermischen Trennverfahren, können aber alleine durch einen Druckgradienten getrieben so auch bei tiefen Temperaturen ihre Trennaufgaben erfüllen.

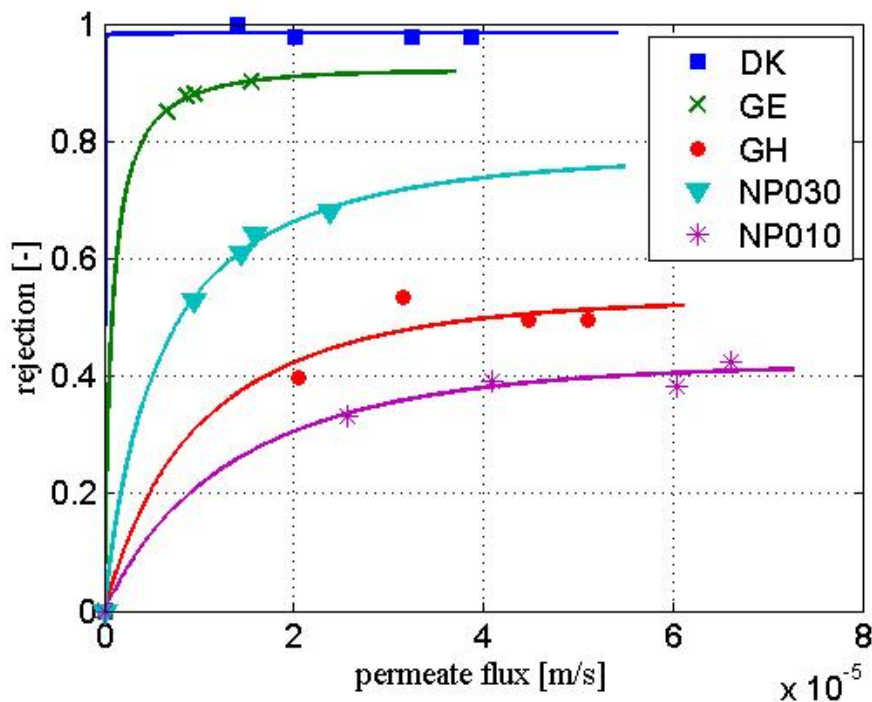


Bild 1: Laktose-Rückhalt verschiedener NF-Membranen

Die in Membranen vorhandene molekulare Selektivität, die auch bei UF-Membranen als molekularer Trennschnitt bezeichnet wird, erhöht sich mit der Verfeinerung der inneren porösen Struktur der aktiven Trennschicht und erreicht bei jenen Membranen, die aufgrund der bereits im Nanobereich liegenden Porengröße als nichtporöse Membranen bezeichnet werden, die höchsten Permselectivitäten. Derartige Membranen bezeichnet man seit Mitte der 80er Jahre als Nanofiltrationsmembranen oder auch NF-Membranen. Als willkürlicher Trennschnittbereich kann hier ein Molmassenbereich zwischen 100 und 1000 kg/kmol betrachtet werden, wobei dieser für die Charakterisierung nur untergeordnete Bedeutung besitzt. Eine genauere Beschreibung der Trenneigenschaften bei NF-Membranen findet auf Basis von Salzurückhalten ein- und mehrwertiger Ionen für geladene Stoffe statt. Für ungeladene Stoffe können Membranen über ihre hypothetische Porengröße und halbempirischen Modellen charakterisiert werden. Für verschiedene NF-Membrane sind in Bild 1 die Reflexionskoeffizienten in Funktion der Molekülgröße ungeladener gelöster Komponenten dargestellt [1]

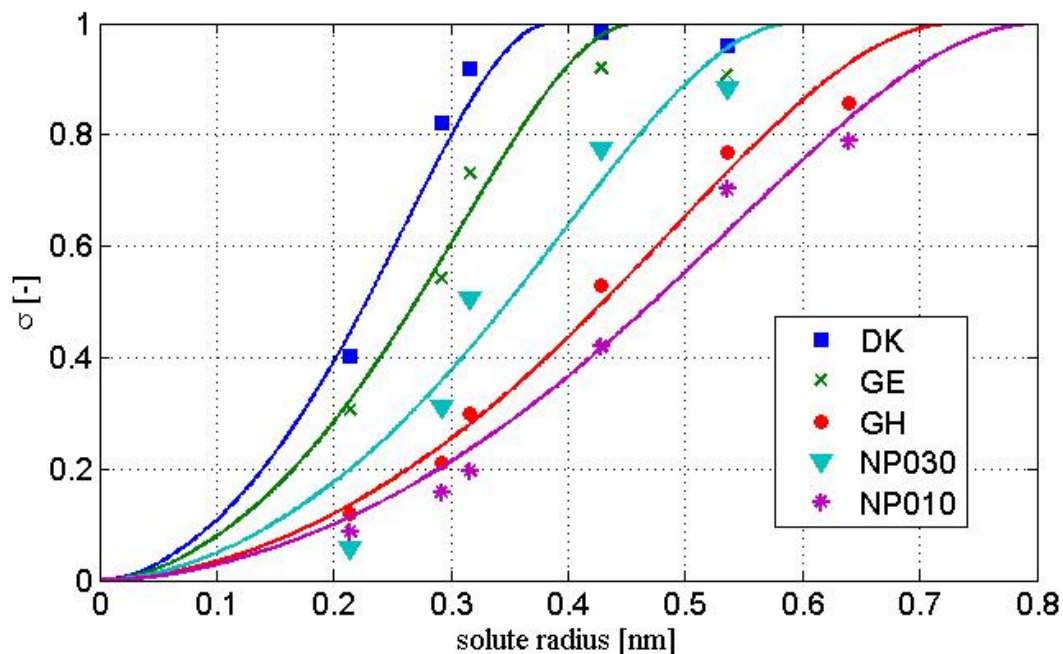


Bild 2: Radius gelöster Moleküle und daraus resultierender Reflexionskoeffizient ungelöster Stoffe bei verschiedenen NF-Membranen

Mit diesen niedermolekular trennenden NF-Membranen werden nun zum Beispiel Aufgabenstellungen möglich, in denen geklärte Extrakte oder beispielsweise enzymatisch aufgeschlossene Systeme weitergehend fraktioniert werden können, als dies mittels eng schneidender UF-Membranen möglich war.

2 Aufgabenstellung der Nanofiltration

Die Nanofiltration als hochselektives Trennverfahren im Bereich der Herstellung von Lebensmitteln bzw. Komponenten für Lebensmittelprodukte ist sicherlich ein Gebiet, das sich für betriebliche Einsätze in der Lebensmittelindustrie noch im Anfangsstadium der Verfahrensentwicklung befindet. In einigen Anwendungen zählen diese Verfahren aber auch bereits zur industriellen Praxis.

Als Beispiel sei an dieser Stelle nur auf Anwendungen im Bereich der Aufarbeitung von Molke hingewiesen, in denen die Nanofiltration für ein eher noch weniger bekanntes und genutztes Verfahren gilt. Für NF-Membranen finden sich so unterschiedliche Einsatzmöglichkeiten in den verschiedenen Sparten der Lebensmittel- und Getränkeindustrie, die an anderen Stellen zusammenfassende Behandlung fanden [2]. Der potenzielle Einsatz in der Zucker und Hefeindustrie wird in der Folge näher betrachtet.

3 Zuckerindustrie

NF-Membranen können im Bereich der Zuckerherstellung, ob nun der Rohsaft aus Zuckerrohr, Zuckerrüben oder anderen Rohstoffen gewonnen wird, in Aufbereitungsprozessen zur Reinigung und Entfärbung der Rohzuckerlösungen vorteilhaft eingesetzt werden. Insbesondere ist hier die hohe Entfärbungsleistung, die generell im Einsatz dieser Membranen erreicht werden kann, zu sehen. Wegen der hohen Anforderungen an die Qualität des Zuckersaftes was in hohem Masse auch die Klarheit betrifft, ist die Anwendung dieser Technik wesentlich aufgrund dieses Arguments in der Vorbehandlung der Ausgangsprodukte und insbesondere in der Aufbereitung der Melasse für die Hefefermentation zu sehen. Neben der Klärung und Entfärbung der Rohsäfte können sehr eng schneidende NF- und auch RO-Membranen zur Vorkonzentrierung von Zuckerlösungen vor dem Eindampf- bzw. Kristallisationsschritt [4], wie dies auch bei der Molkekonzentrierung bereits in einigen Anwendungen durchgeführt wird, ökonomische Vorteile bieten. Bei dieser Konzentrierung lassen sich bis zu 2/3 des Wassers aus den einzudampfenden Zuckerlösungen vorgängig entfernen, wobei die 10 bis 15%igen Zuckerlösungen bis über 30% konzentriert werden können. Diese Anwendungen sind jedoch nur zu empfehlen, sofern die Vorreinigungsschritte zumindest durch MF- oder UF-Membranen [5] ausgeführt worden sind. Ein großes Problem beim Einsatz von Membranen in diesen Produktionsbereichen besteht in den Trübstoffen und anderen kolloidalen und feindispersen Inhaltsstoffen, die ebenso über den Löseprozess mit dem Zucker aus den Rohstoffen in den Rohsaft gelangen. Die Kontrolle des Membranfoulings in diesen Anwendungen ist hierbei die größte Herausforderung, wird aber durch die Vorteile der Zuckerreinigung ohne Chemikalieneinsatz bei gleichzeitiger Verbesserung der Zuckerausbeute und Qualität diese Entwicklung in der Zuckerindustrie weiter vorantreiben [9].

4 Aufbereitung von Melasse

Melasse ist ein sehr komplexes Produkt, das aus der Zuckerherstellung stammt und das als Rohstoff für die Backhefeproduktion weltweit Einsatz findet. Die Schwankungen in der Zusammensetzung der Melasse sind die Herausforderungen bei der Aufbereitung von Melasse für den automatisierten Verarbeitungsprozess. Die Erreichung eines definierten und gleichmäßigen Ausgangsproduktes wird durch Vorbehandlungsverfahren angestrebt. Betrachtete man nun das Potenzial der Nanofiltration für diese Aufgabenstellung, so erscheinen dafür Membranen am besten geeignet, die in der Trennung über eine hohe Durchlässigkeit für Mono- und Disaccharide bei gleichzeitig steigendem Rückhalt für Komponenten mit über 500 bis 600 kg/kmol verfügen. Die gereinigte Melasse wird dabei als Permeat gewonnen, das Retentat stellt in diesen Prozess einen Rückstand dar, der einer anderen Verwendung zuzuführen sein wird.

Werden unterschiedliche Membranen für diese Aufgabenstellung ausgewählt bzw. untersucht, so wird sich das Augenmerk auf die Rückhaltedaten für Einfach- und Mehrfachzucker richten

müssen, deren Potenzial im weiteren noch hinsichtlich der Entfärbungsleistung zu prüfen sein wird. Letztendlich wird sich der Erfolg einer durch Nanofiltration erfolgten Aufbereitung im nachfolgenden Prozess der Hefefermentation mit den herkömmlichen Verfahren messen müssen.

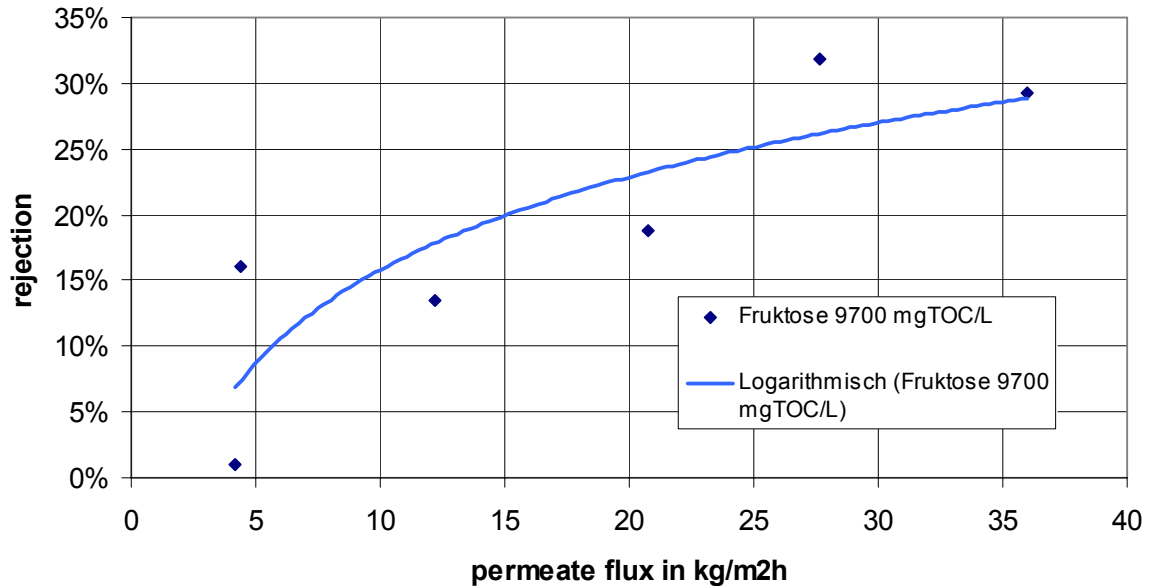


Bild 3: Fructose-Rückhalt der GK-Membrane bei einem Gehalt von ca. 2,5 %

Im Bild 3 ist der Fructose-Rückhalt einer GK-Membrane mittels einer Fructoselösung bei einer Konzentration von 24,3 g/L bei einer Temperatur von 30 °C empirisch bestimmt. Im Bild 4 sind diese Rückhalteraten für Raffinose dargestellt, die bei verschiedenen Konzentrationen und jeweils bei 30 °C bestimmt wurden.

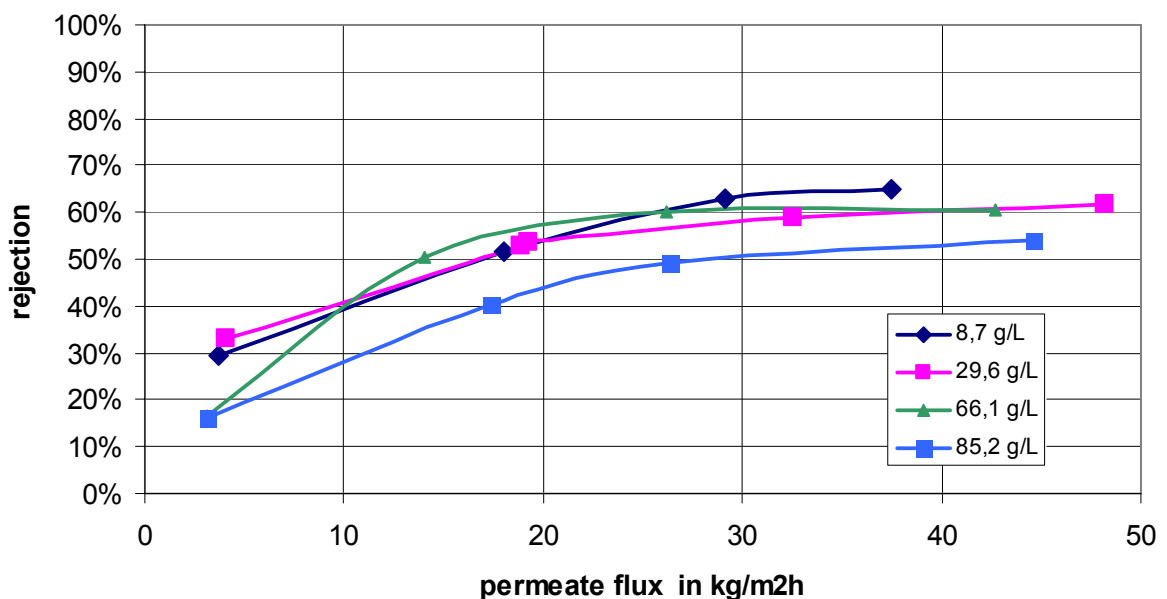


Bild 4: Raffinose-Rückhalt der GK-Membrane bei einem Gehalt von ca. 2,5 %

Die Betrachtung dieser Membrane hinsichtlich ihres Entfärbungsvermögens kann hier als weiteres Kriterium bei der Auswahl und Vergleich mit Trennleistungen anderer NF-Membranen herangezogen werden. Als Ausgangssystem diente hier eine übliche Melasse.

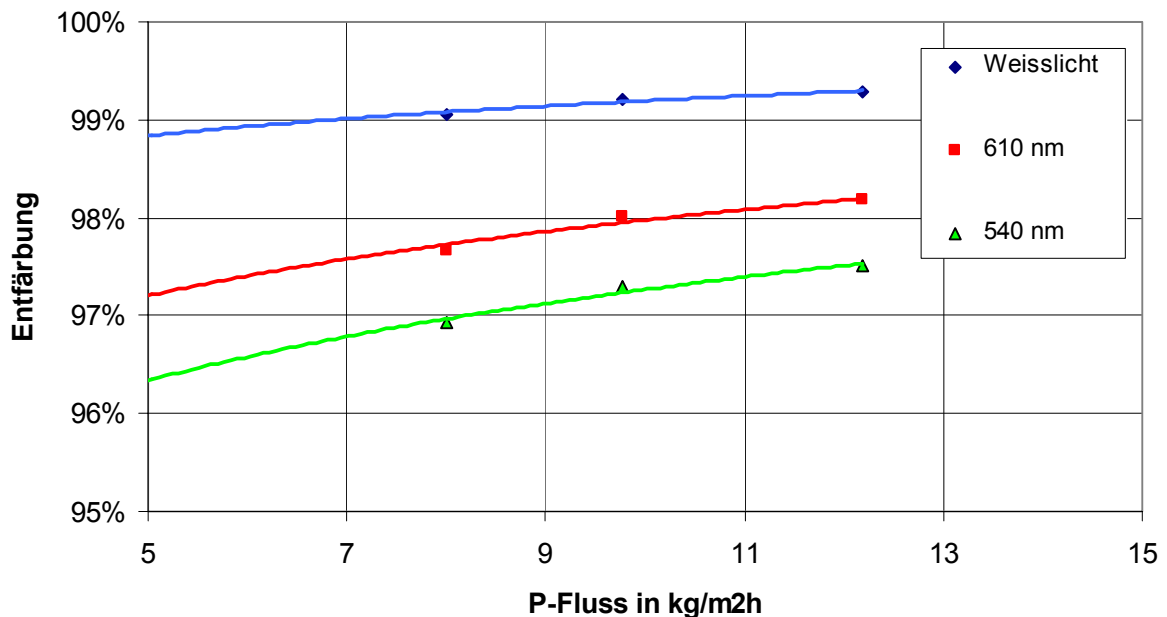


Bild 5: Melasseentfärbung: Rückhalt der GK-Membrane bei einer Melassekonzentration von ca. 31 °Brix

Diese Untersuchungen vermögen hier nur Möglichkeiten und Potenziale aufzuzeigen. Die Beurteilung der Einsatzmöglichkeiten für ein Produktionsverfahren ist einmal an die grundsätzliche Anwendbarkeit eines Membrantrennprozesses gebunden, die von der Regenerierbarkeit bzw. vom Membranreinigungsverhalten bestimmt wird. Zum anderen ist die Trennleistung der Membrane im Aufbereitungsprozess und die dabei erzielbare Ausbeute für die Kosten des Verfahrens im Wesentlichen verantwortlich. Derart komplexe Stoffsysteme sind für eine technische Anwendung nicht alleine über Prozessmodellierung zu lösen. Hier sind im Vorfeld umfangreiche Laboruntersuchungen hinsichtlich der erreichbaren Qualitäten notwendig und zur Prüfung, ob ein technischer Einsatz möglich ist, werden halbertechnische Untersuchungen kaum zu umgehen sein.

10 Schluss und Ausblick

Auch wenn die Nanofiltration in der Zuckerindustrie ein noch eher weniger genutztes Trennverfahren ist, werden diese Trennverfahren in der Vorbehandlung und in der Aufarbeitung niedermolekularer Stoffsysteme an Bedeutung gewinnen. Dies ist schon aus dem Umstand abzuleiten, dass zu Anwendungen der Nanofiltration in diesen Produktbereichen diverse Patentanmeldungen in jüngster Zeit erfolgt sind [z.B.: 4, 6, 9], was wiederum auf das Potenzial und das Interesse, das diesen Trennverfahren gewidmet wird, in Richtung neuer Verfahrenswege hinweist. Nicht zuletzt werden die damit verbundenen Qualitäts- und Ausbeuteverbesserungen die zukünftige Entwicklung und den Einsatz dieser Technik fördern.

Literatur und Patente

- [1] Z. Kovács and W. Samhaber „Characterization of Nanofiltration membranes with uncharged solutes”: (2008) in preparation
- [2] W. M. Samhaber “Anwendungen und Aufgabenstellungen der Nanofiltration in der Lebensmittelindustrie”, *Chem.-Ing. Techn.* 77 (2005) 583-588
- [3] M. Hamachi, et. al. “Ultrafiltration: a means for decolorization of cane sugar solution”: *Separation and Purification Techn.* 30 (2003) 229-239
- [4] M., Donovan, R. P. Jansen, R. C. Reising, M. Hlavacek, G. Walker, J. C. Williams, *US Patent 6,440,222*, 2000.
- [5] J. Gyura, Z. Šereš, G. Vatai, E. Bekássy-Molnár, *Desalination* 2002, 148, 49.
- [6] M. P. Carter. et. al “A process for the preparation of white and brown sugars from sugar beets”: EP 1 419 278 B1 (24.08.2001)
- [7] A. Hinkova, et. al. “Potentials of separation membranes in the sugar industry”: *Separation and Purification Techn.* 26 (2002) 1001-110
- [8] J. Gyura, Z. Seres and M. Eszterle, “Influence of operationg parameters on separation of green syrup colored matter from sugar beet by ultra- and nanofiltration: *J.Food Engng.* 66 (2005) 89 – 96
- [9] M.-A. Theoleyre, S. Baudoin, *US patent 5,865,899*, 1996