


Herausforderungen in der Membranentwicklung für die Fruchtsaftklarfiltration – vom Labor in die Produktion

Alexander Haupt*

DOI: 10.1002/cite.202300086

 This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Für die Schönungs/Klarfiltration von Apfelsäften wird seit vielen Jahren eine Ultrafiltrations-Polyethersulfon-Rohrmembran erfolgreich verwendet. Diese findet bei der Filtration dunkler Fruchtsäfte keine Anwendung, da teilweise auch charakteristische Farbstoffe zurückgehalten werden. Um diesen Markt erschließen zu können, soll eine Rohrhülsenmembran auf PVDF-Basis entwickelt werden, die dunkle Säfte nicht entfärbt, aber Trübstoffe zurückhält. Dabei werden die Schritte vom allgemeinen Verständnis der Fruchtsaftklarfiltration über Labortests, bis zu ersten Feldtests fertiger Membranmodule kurz beschrieben.

Schlagwörter: Fruchtsaftfiltration, Polymermembranen, Polyvinylidenfluorid, Rohrhülsenmembranen

Eingegangen: 04. Mai 2023; *akzeptiert:* 06. Juli 2023

Challenges in Membrane Development for Fruit Juice Clarification – from the Lab-Scale to Production

For fining/clarification of apple juices, an ultrafiltration polyethersulfone tubular membrane has been used successfully for many years. However, this membrane is not suitable for filtration of dark fruit juices, as some natural dyes are also rejected. In order to be able to open up a new market, a tubular membrane based on polyvinylidene fluoride has to be developed that does not discolor dark juices but retains turbidity. The steps from the general understanding of fruit juice clarification, through laboratory tests, to field-testing's of finished membrane modules are briefly described.

Keywords: Clarification, Polymeric membranes, Polyvinylidene fluoride, Tubular membranes

1 Einleitung

Fruchtsäfte werden durch das Auspressen von Früchten hergestellt. Das ist die allgemeine Vorstellung, was ein Fruchtsaft ist, beziehungsweise wie er hergestellt wird. Der Codex Alimentarius (eine Sammlung von Normen für die Lebensmittelsicherheit und Produktqualität der Vereinten Nationen) definiert einen Fruchtsaft als einen unvergorenen wohlschmeckenden Saft, der zum direkten Verzehr bestimmt ist. Dieser ist ferner die Flüssigkeit von frischen, oder geeignet behandelten, gesunden, reifen Früchten, der durch mechanische Verarbeitung gewonnen und ausschließlich durch physikalische Mittel haltbar gemacht wird [1]. Da es sich bei Früchten um ein Naturprodukt handelt, haben viele Faktoren einen starken Einfluss auf die Zusammensetzung und sensorischen Charakteristika des Fruchtsafts. Diese wären zum Beispiel: Die Frucht, der Reifegrad, das Klima, die Lagerung der Früchte, aber auch die (indus-

trielle) Verarbeitung, Nachbehandlung und Lagerung des Safts.

2 Industrielle Fruchtsaftproduktion

Die Produktion von Fruchtsäften beginnt mit der Ernte der jeweiligen Frucht. Teilweise wird zwar ein speziell für die Fruchtsaftproduktion gezüchtetes Most-Obst verwendet, oftmals ist die allgemeine Qualität der Früchte für die Saftproduktion aber eher schlecht. Das liegt daran, dass A-Ware zumeist für den direkten Verkauf an den Endkunden verwendet wird. Damit bleibt für die Saftproduktion oft nur

¹Alexander Haupt (alexander.haupt@cut-membrane.com)

¹CUT Membrane Technology GmbH, Feldheider Straße 42, 40699 Erkrath, Germany.

die B-Ware aus den jeweiligen Ernten. Diese Qualitätsminderung kann sich gegebenenfalls negativ auf die Saftqualität auswirken. Allgemein ist der Reifegrad der Früchte für die Saftproduktion höher als im Handel, um einen kräftigeren Geschmack und einen höheren Zuckeranteil des späteren Produktes zu erreichen. Überreife Früchte sollten aber aufgrund von niedrigeren Saftausbeuten und höherer mikrobieller Belastung vermieden werden.

Je nach Frucht müssen verschiedene Lagerungsbedingungen, wie z. B. die Temperatur, eingehalten und angepasst werden. Die gelagerten Früchte werden dann zuerst gewaschen und gereinigt, um chemische und physikalische Fremdkörper zu entfernen. Neben Wasser und Bürsten werden sowohl organische Säuren, wie Benzoesäure oder Essigsäure, als auch Tenside, Chlor, Chlordioxid, Hypochlorid und weiteren Chemikalien verwendet.

Anschließend wird die Frucht zerkleinert, um die Saftextraktion zu beschleunigen. Dies kann mittels Mahlwerken, Messern oder Hämmern geschehen und ist abhängig von der jeweiligen Fruchtsorte. Eine zu feine Zerkleinerung wirkt sich negativ auf Filtrations- und Sedimentationsprozesse aus. Verantwortlich sind vor allem Hydrokolloide und lösliche kolloidale Bestandteile zwischen 5000 und 10 000 Da [3], meist bestehend aus Polysacchariden wie Pektin oder Cellulose. Der so entstandene stückige Brei wird Fruchtpulpe genannt. Eine enzymatische Behandlung der Pulpe ist in der Industrie keine Seltenheit, dabei wird Pektin durch die Pektinase abgebaut, die Viskosität reduziert und die Menge an löslichen kolloidalen Bestandteilen gesenkt. So kann die Ausbeute speziell bei Pektin-haltigen Früchten erhöht werden.

Die Extraktion des Saftes aus der Pulpe wird durch Pressen erreicht. Je nach Frucht werden Hydraulische-, Schrauben-, Band- oder Spiralfilterpressen verwendet. Der trockene Rückstand wird als Trester bezeichnet. Dieser wird für die Pektin-Gewinnung oder Futtermittelherstellung weiterverarbeitet. Der extrahierte Saft, der als Muttersaft bezeichnet wird, wird anschließend in der Schönung weiterverarbeitet. Diese sollte direkt nach der Pressung erfolgen, um den Sedimentanteil schnell zu reduzieren.

Die Schönung und darauffolgende Filtration des Muttersaftes werden durchgeführt, um eine reproduzierbare, länger haltbare, stabile und bakterienfreie Qualität zu gewährleisten. Dies erfolgt mit unterschiedlichen Verfahren wie Zentrifugation, Koagulation, Dekantierung oder Fällung. Es

ist üblich mehrere Prozesse hintereinander zu schalten und mit Filtrierhilfsmitteln wie Bentonit, Gelatine oder Aktivkohle zu beschleunigen.

Die angeschlossene Klarfiltration kann mittels herkömmlicher Filter geschehen. Crossflow-Membranfiltration mit polymeren oder keramischen Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen haben die Dead-End-Filtration aber weitestgehend abgelöst. In diesem Prozessschritt werden verbleibende Enzyme, Schönungsmittel, Restsedimente und vor allem gelöste kolloidale Bestandteile der jeweiligen Frucht abgetrennt.

Falls der Fruchtsaft zu Konzentrat weiterverarbeitet werden soll, kann ihm im nachfolgenden Schritt das Wasser entzogen werden, dabei steigt die Trockensubstanz auf bis zu 70 % (Großteil Zucker). Der so haltbar gemachte Fruchtsaft kann bis zur Abfüllung in großen gekühlten, dunklen und sauerstofffreien Lagertanks zwischengelagert werden.

Eine schematische Darstellung einer industriellen Fruchtsaftfiltration kann Abb. 1 entnommen werden.

3 Trennproblematik unterschiedlicher Fruchtsäfte

Eine allgemeine Einteilung von typischen Fruchtsaft Bestandteilen und deren Größe ist in Abb. 2 gezeigt. Dabei

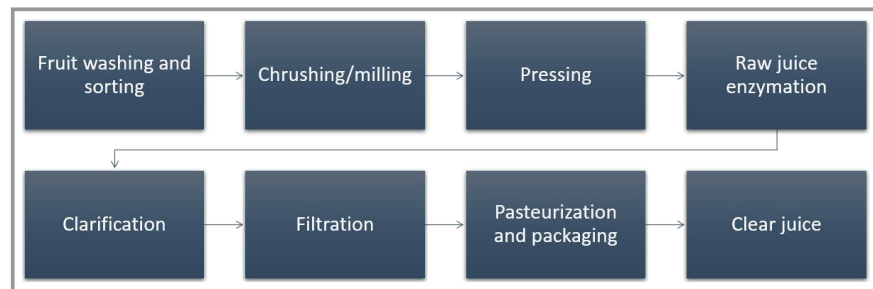


Abbildung 1. Schematische Darstellung einer industriellen Fruchtsaftproduktion nach [2].

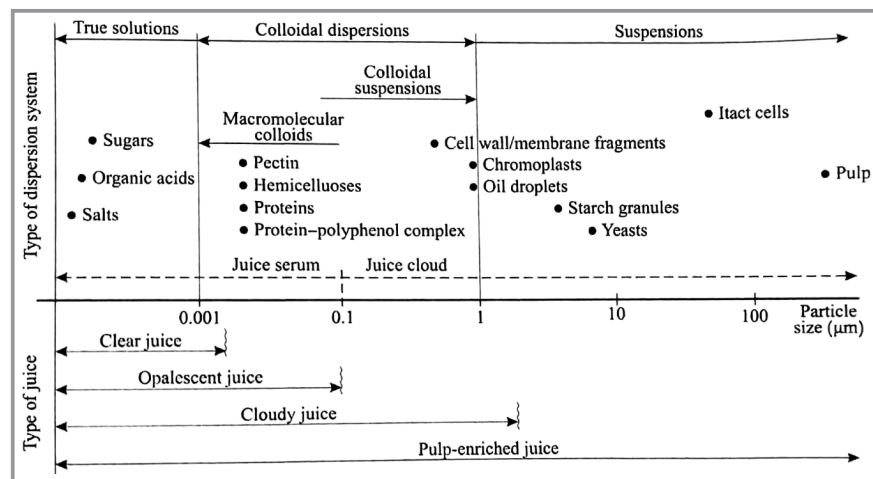


Abbildung 2. Allgemeine Inhaltsstoffe in Früchten und deren Größe [2].

wird ersichtlich, dass Naturtrübe Säfte Partikel von mehreren Mikrometer Größe beinhalten können, die mit der Zeit weiter agglomerieren können und zu gewissen Teilen sedimentieren. Diese enthalten noch Zellwandfragmente, Öltropfen, Chromoplasten (Plastide, die Farbstoffe wie Carotinoide oder Xanthophylle enthalten). Teiltrübe oder geklärte Säfte, die nur aus dem Fruchtsaftserum bestehen enthalten wenige noch sichtbare Trübstoffe.

Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung verschiedener Fruchtsäfte muss der in Abschn. 2 beschriebene Prozess auf die jeweilige Frucht angepasst werden, um die resultierende Trennproblematik zuverlässig zu bearbeiten. Neben den schon erwähnten löslichen Kolloiden stellen besonders Anthocyanidine (oder deren Fehlen) den Prozess vor Herausforderungen. Als Anthocyanidine wird eine Stoffgruppe von farbgebenden Molekülen zusammengefasst (neben Chlorophyll auch Carotinoide), die zu den sekundären pflanzlichen Inhaltsstoffen zählen, s. Abb. 3.

Grundstruktur dieser ist ein Phenolring (phenolische Pflanzeninhaltsstoffe) der einen Flavangrundkörper (Flavonoide), bildet. Die farbigen Anthocyanidine liegen meist glycosidisch gebunden vor und werden dann Anthocyane genannt. Die Farbigkeit dieser Verbindungen lässt sich durch Substituenten und den pH-Wert einstellen.

Besonders während der Schönung und der anschließenden Filtration können somit auch für den jeweiligen Saft wichtige Inhaltsstoffe reduziert werden. In Tab. 1 ist zu erkennen, dass besonders dunkle Säfte einen erhöhten Anteil

Tabelle 1. Angaben zur Zusammensetzung unterschiedlicher Früchte, die einen Einfluss auf deren Filtrierbarkeit haben [3].

Frucht	Apfel	Kirsche	Erdbeere	Rote Traube	Schwarze Johannisbeere
Faseranteil [g kg ⁻¹]	18–25	15	15–20	8–14	40–70
Pektin Gehalt [g kg ⁻¹]	5–9	2–3	5	3–4	17
Anthocyanine [g L ⁻¹]	Spuren	≤ 4,5	≤ 1	≤ 7,5	≤ 8
Lösliche Kolloide vor Enzymierung [g L ⁻¹]	0,2–1,6	–	–	–	5–15
Lösliche Kolloide nach Enzymierung [g L ⁻¹]	0,1–0,7	0,3	≥ 6	≤ 1	2,7–10
Sedimentanteil	gering	gering	sehr hoch	mittel	mittel

von Anthocyanen aufweisen. Hier kann die Wahl einer zu dichten Membran während der Saftfiltration für eine Entfärbung sorgen.

Die Filtration von Apfelsäften wird als eher unkritisch angesehen. Faseranteil, lösliche Kolloide und der Pektin Gehalt liegen im mittleren Bereich im Vergleich mit anderen Fruchtsäften. Dies liegt an der starken Zellwandstruktur von Äpfeln und dem daraus resultierenden geringen Sedimentanteil bei einer geeigneten Fruchtpressung. Es liegen nur wenig Anthocyane vor, daher wird der optische Eindruck während des Filtrationsprozesses kaum beeinflusst.

Kirschen unterscheiden sich von Äpfeln nur gering, einzig der Anthocyananteil ist signifikant erhöht. Dies führt zu der charakteristischen roten Färbung des Saftes, kann aber bei Wahl der falschen Membran bei der Filtration zu einer Entfärbung des Endprodukts führen.

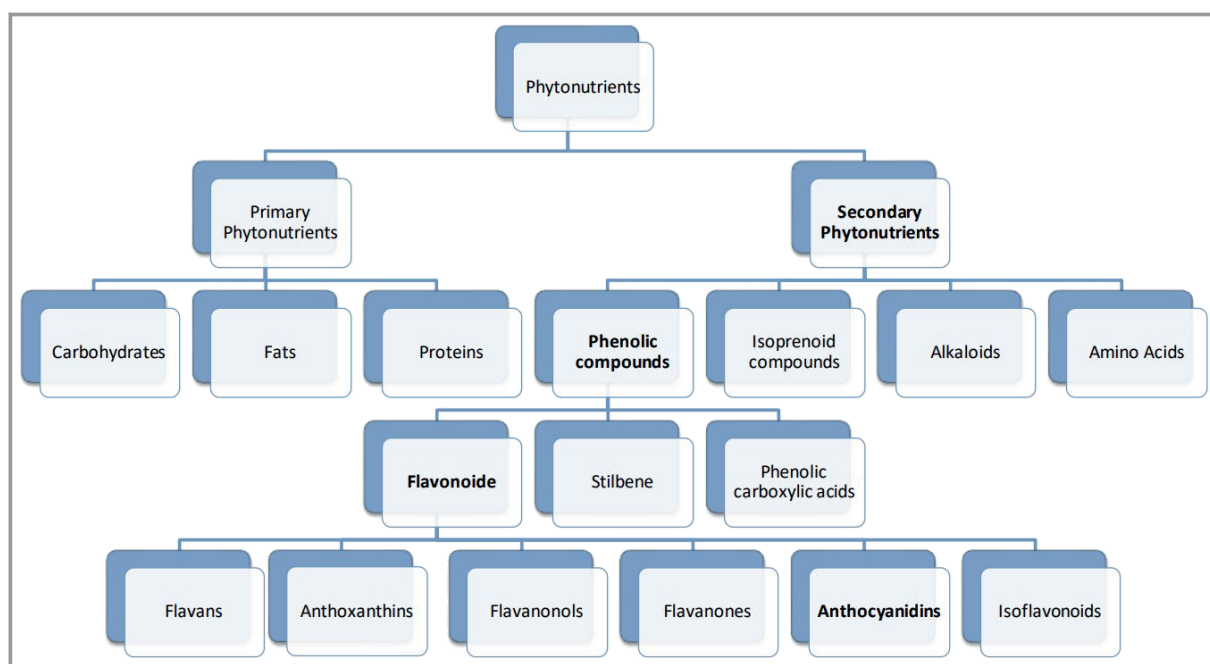


Abbildung 3. Unterteilung der Pflanzennährstoffe.

Fragile Zellwände, wie bei Erd- und Johannisbeeren, führen trotz schonender Pressung zu signifikanten Sediment- und Kolloidanteilen. Diese können durch eine vorgeschaltete Zentrifugation und anschließender Zugabe von Schönungsmitteln reduziert werden. Ebenfalls muss aber während der Filtration auf eine ausreichende Menge an Anthocyanen im Endprodukt geachtet werden.

4 Rohrhülsenmembrane und Rohrmodule

Rohrhülsenmembranen werden vor allem im Bereich der Mikro- und Ultrafiltration eingesetzt. Dabei handelt es sich um Membranen, die auf ein Trägervliesrohr (meist Polyethylenterephthalat PET oder Polypropylen PP) im Inneren aufgetragen wurden. Die einzelnen Rohrhülsenmembranen werden im Anschluss in einer Gussform mit einem Epoxidharz an den Enden gebündelt und beidseitig verklebt. Dieser Kern wird in ein entsprechendes Modul eingesetzt. Abb. 4 zeigt ein solches Modul, das zur besseren Veranschaulichung aufgeschnitten wurde.

Der große Vorteil dieser Membranen ist die Fouling-Resistenz. Diese wird zum einen durch die *Cross-flow*-Betriebsweise und dem großen Innendurchmesser generiert. Bei ausreichenden Querströmen können so schneller turbulente Strömungen erzeugt werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass der größere Durchmesser der Rohrhülsenmembranen neben einer chemischen auch eine mechanische Reinigung zulässt, zum Beispiel mit Gummibällen oder Schaumstoffkugeln, die der Reinigungslösung zugegeben werden. So zeichnen sich Rohrmodule durch eine hohe Stabilität und lange Standzeiten aus. Sie eignen sich außerdem dazu, viskose, hochkonzentrierte, oder partikelhaltige Medien zu filtrieren, bei denen Spiralwickelmodule oder Kapillarmodule augenblicklich verstopfen. Nachteilig ist neben der geringen Membranoberfläche auch der hohe Energiebedarf,

der aufgewendet werden muss, um sowohl den *cross-flow*, als auch die erforderlichen Drücke zu gewährleisten. Es müssen leistungsstarke Pumpen, die hohe Drücke und gleichzeitig hohe Flüsse erzeugen, angeschafft werden. Um den Nachteil der geringen Oberfläche entgegenzuwirken werden mehrere Rohrhülsenmembranen in einem Rohrmodul zusammengelegt und von einem Stützrohr stabilisiert. Dabei ist es möglich, die einzelnen Membranen in einem Modul parallel, als auch durch spezielle Endkappen in Reihe geschaltet zu betreiben. Rohrmodule sind aufgrund der hohen Energiekosten immer noch ein Nischenprodukt auf dem Markt. Weltweit existieren nur wenige Hersteller, die Rohrmodule erfolgreich vertreiben. Zu diesen gehören Koch, PCI, Memos, Berghof, Pentair (X Flow) und CUT Membrane Technology.

4 Zielsetzung

Ziel ist die Entwicklung einer Membran für die Fruchtsaftfiltration, die Trübstoffe abfiltriert, aber Farbstoffe durchlässt. Sie muss lebensmittelkonform sein und darf den Fruchtsaft sensorisch nicht verändern, eine hohe Filtrationsleistung besitzen, abrasionsstabil und chemikalienbeständig sein.

5 Membranentwicklung

Alle Membranen wurden mit Hilfe des *non solvent induced phase separation* (NIPS)-Prozesses hergestellt, bei der ein Membranpolymer in einem aprotisch-polarem, hochsiedendem Lösemittel gelöst wird und nach einem Rundakelprozess mit einem Nichtlösemittel gefällt wird [5]. Neben der Wahl eines geeigneten Membranpolymers, des Lösemittels, etwaiger Additive spielen ebenfalls die Parameter des Fällprozesses eine essenzielle Rolle für die entstehende Membran. Der Abb. 5 können einige Parameter entnommen werden, mit denen eine gezielte Einstellung der Membranperformance und Morphologie vorgenommen werden kann.

Da diese Arbeit den Fokus auf eine Membran setzt, die industriell hergestellt werden muss und in der Lebensmittelindustrie eingesetzt werden soll, müssen in vielen Bereichen Einschränkungen vorgenommen werden. Im Labor ist es üblich poröse/offene Membranen durch Zugabe von Lösemitteln in das Fällbad herzustellen, um den Fällungsprozess zu verlangsamen [6]. Dies ist aber bei einem mehreren Kubikmeter großem Fällbecken nicht nur eine Kostenfrage, sondern bringt auch ganz andere produktionssicherheitstechnische Aspekte mit sich.

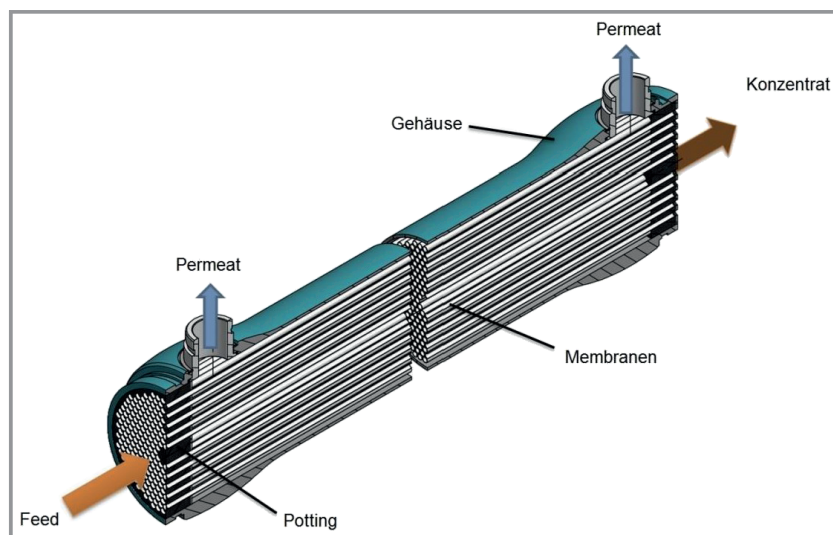


Abbildung 4. Rohrhülsenmembran in einem aufgeschnittenem Rohrmodul [4].

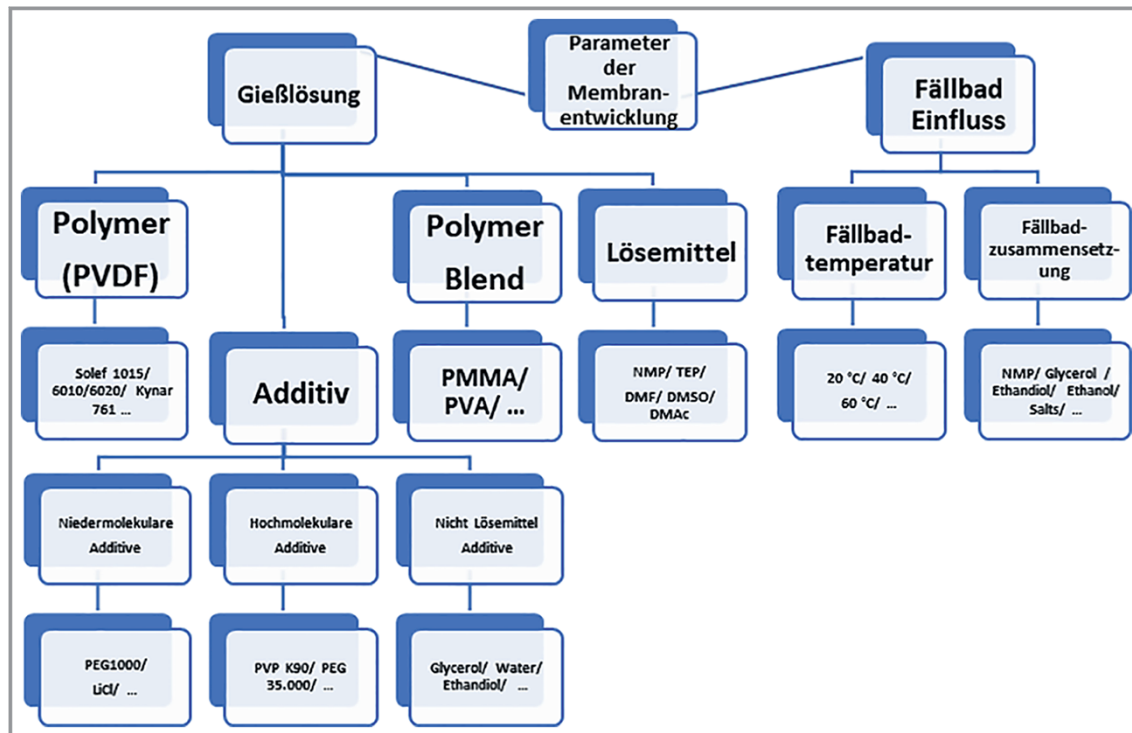


Abbildung 5. Beispiele für veränderliche Parameter bei der Membranentwicklung.

Die Zugabe von Lithiumchlorid als porenbildender Zusatz mag im Labor kein Problem darstellen, aber die Produktionsanlage muss dafür ausgelegt worden sein, da sonst Korrosionsschäden auftreten. Ein weiteres Beispiel ist, dass die Viskosität und Stabilität der Gießlösung in einem sinnvollen Bereich liegen muss, sodass die Produktion nicht durch Verstopfungen der Leitungssysteme oder zu hohe Drücke Schaden nimmt.

Die Membranentwicklung wurde in drei Iterationsschritten unterteilt, um eine der Zielsetzung entsprechende Rohrmembran zu entwickeln:

- 1) Iteration Flachmembrantests
- 2) Iteration Übertragung auf die tubuläre Geometrie
- 3) Iteration Scale-up auf eine industrielle Produktion

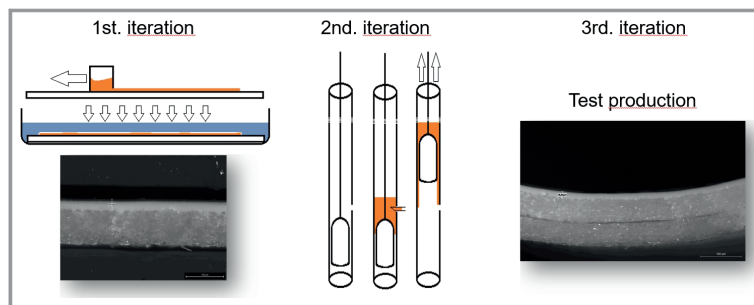


Abbildung 6. Schematische Darstellung der Membranproduktion in unterschiedlichen Teststadien.

Die Abb.6 zeigt diese 3 iterativen Schritte schematisch. Zwischen den einzelnen Iterationen mussten Benchmarks erreicht werden, um weiter voranzuschreiten.

5.1 Erste Iteration: Flachmembrantests

In der ersten Iteration wurden viele unterschiedliche Polymerlösungen produziert, als Flachmembran auf einem PET-Support gerakelt und in Wasser gefällt. Zuerst wurden einzelne Gruppen der in Abb. 5 beschriebenen Parameter einzeln getestet. Vielversprechende Trends dieser Untersuchungen wurden für eine zielgerichtete Membranentwicklung kombiniert. Im Folgenden werden Teile der Ergebnisse der Einflüsse des Lösemittels, des Membranpolymers und der Fällbadtemperatur näher beschrieben.

5.2 Einflüsse und Wahl eines geeigneten des Lösemittels

Das verwendete Lösemittel hat einen starken Einfluss auf die Membrangeometrie (Abb.7). N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Dimethylformamid (DMF) und Dimethylacetamid (DMAc) gehören zu den starken, hochsiedenden Lösemitteln. Triethylphosphat (TEP) hingegen wird eher als schwaches Lösemittel mit einer ebenfalls geringen Affinität zu Wasser eingestuft. Es reicht

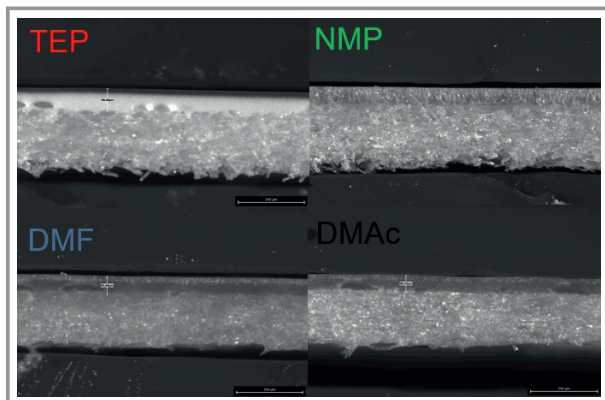


Abbildung 7. Einflüsse der unterschiedlichen Lösemittel auf die Querschnittsmorphologie der Membran (Flachmembran auf Polyethylenterephthalat-Support).

ein kleiner Anteil eines Nichtlösemittels wie Wasser, um den Fällungsprozess schnell einzuleiten und die geringe Affinität zu Wasser verhindert ein schnelles Eindringen von Wasser. Dies führt in der Regel zur Ausbildung von Makrovoids. So können mit TEP selbst bei sehr harschen Fällungsbedingungen (Wasser als Nichtlösemittel) dichte, symmetrische Membranen produziert werden [6]. Allerdings neigen Polymerlösungen auf TEP-Basis schnell zu gelieren, was eine langzeitstabile Produktion erschwert. DMF und DMAc werden aufgrund ihrer chronischen Toxizität (leberschädigend) [7,8] für weitere Entwicklungen verworfen. Daher wird der Fokus auf NMP als Lösemittel gelegt, ein ebenfalls starkes Lösemittel, das vergleichsweise günstig ist, nicht leberschädigend, aber ebenfalls wie DMAc und DMF als reproduktionstoxisch der Kategorie 1B [9] eingestuft ist.

5.3 Einflüsse unterschiedlich erhältlicher PVDF-Sorten

Die verwendeten kommerziell erhältlichen PVDF-Sorten werden aufgrund von Geheimhaltungsgründen nicht explizit benannt. Polymere mit einem hohen mittleren Molekulargewicht zeichnen sich bei demselben Massenanteil in der Gießlösung durch stark erhöhte Viskositäten aus. Dies führt, wie in Abb. 8 zu sehen ist, vorzugsweise zu symmetri-

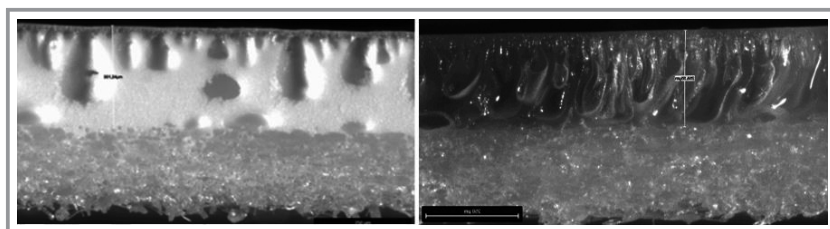


Abbildung 8. Einflüsse auf die Morphologie des Membranquerschnitts zweier unterschiedlicher kommerziell erhältlichen PVDF-Sorten. Links hochmolekular (Viskosität der Polymerlösung 11 500 mPa s), rechts niedermolekulares PVDF (Viskosität der Polymerlösung 725 mPa s).

scheren Membranstrukturen, da eine Entmischung und Trennung in Polymerreiche- und Polymerarme-Phase aufgrund der niedrigeren Diffusionskoeffizienten verlangsamt wird. Dem entgegen stehen niedermolekulare PVDF-Sorten, bei denen der Membranquerschnitt eine starke Asymmetrie mit vielen Makrovoids aufweist. Niedermolekulare PVDF-Polymerlösungen dringen aufgrund ihrer niedrigeren Viskosität stärker in den Support ein. Für die weitere Membranentwicklung wurden kommerzielle PVDF-Sorten mit einem hohen mittleren Molekulargewicht bevorzugt verwendet, da diese auch mit geringen Polymeranteilen in der Polymerlösung (offenere Membran) noch symmetrische Membranquerschnitte erzeugten.

5.4 Einflüsse der Fällbad Temperatur auf die Membranmorphologie und die Membranperformance

Einen großen Einfluss auf die Membran Performance und Querschnittsgeometrie hat die Temperatur des Fällbades. In der Literatur werden vor allem zwei unterschiedliche Mechanismen beschrieben. Bei niedrigen Temperaturen wird die Gelbildung bevorzugt. Dabei entsteht eine dichte Membranoberfläche, die den darunterliegenden Stoffaustausch einschränkt und die Phasentrennung verlangsamt. Bei erhöhten Temperaturen werden diffusive/ kinetische-Trennmechanismen beschleunigt. Gelbildungs- und Kristallisationsprozesse werden unterdrückt, der Flüssig/flüssig-Austausch ist der dominierende Mechanismus. Die Raten des Lösemittel-Austritts und des Nichtlösemittel-Eintritts bestimmen die Morphologie des Membran-Querschnitts. Ist der Nichtlösemittel-Eintritt wesentlich größer als der Lösemittel-Austritt, kommt es vermehrt zur Bildung von Markovoids. Die beschriebenen Effekte der Literatur [6], decken sich sehr gut mit den experimentell gefundenen Ergebnissen. Die Membranen werden bei höheren Temperaturen offener (s. Abb. 9) und der Querschnitt symmetrischer (s. Abb. 10). Aufgrund der porösen Membranoberfläche ist der allgemeine Stoffaustausch beschleunigt. Daher werden erhöhte Fällbad-Temperaturen für eine offene, makrovoidfreie Ultrafiltrationsmembran verwendet.

Das Hauptaugenmerk liegt darauf, dass Flüsse- und Rückhalte im gewünschten Bereich liegen. Ebenfalls soll der Membranquerschnitt keine Makrovoids aufweisen. Als erster Benchmarktest wurde ein bereits filtrierter dunkler Saft (Apfel/Kirsch) nochmals im Labor mit der entwickelten Membran filtriert und auf den Farbstoffrückhalt untersucht. Mit dieser Methode sollten Rezepturen, die zu dichten Membranen führen, schon in diesem Schritt ausgeschlossen werden.

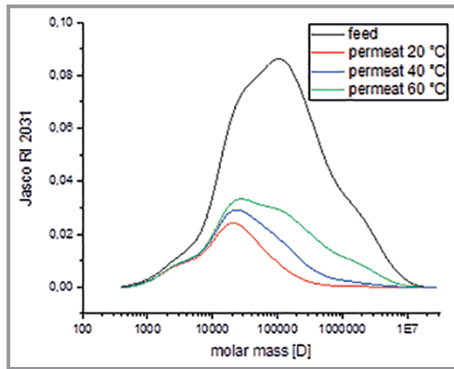


Abbildung 9. Verschiebung des Cut-offs zu höheren molekularen Massen aufgrund erhöhter Fällbad-Temperaturen.

5.5 Zweite Iteration: Übertragung auf die tubulare Geometrie

In der zweiten Iteration wurden vielversprechende Membranen manuell auf eine tubulare Geometrie gezogen und die Rezeptur gegebenenfalls hingehend Handling und Performance optimiert. Als Benchmarktest wurde ein naturtrüber un behandelter Apfelsaft verwendet, um die Schönungsleistung der Membran einzuschätzen. Dies war Corona-bedingt der einzige Saft, der für Tests zur Verfügung stand. Ausschnitte des Versuch Aufbaus der Feed und Permeatseite werden in Abb. 11 gezeigt.

Als Direktvergleich wurde die PES-Ultrafiltrations-Membran der Firma CUT Membrane Technology und zwei Ultrafiltrations-Membranen von Mitbewerbern getestet (100 000 Da Apfelsaftmembran/500 000 Da Saftmembran). Da Apfelsaft ein Naturprodukt ist, schwankte die Qualität der zu filtrierenden Saftchargen teilweise stark. In Tab. 2, aus der die Ergebnisse des Benchmarktests entnommen

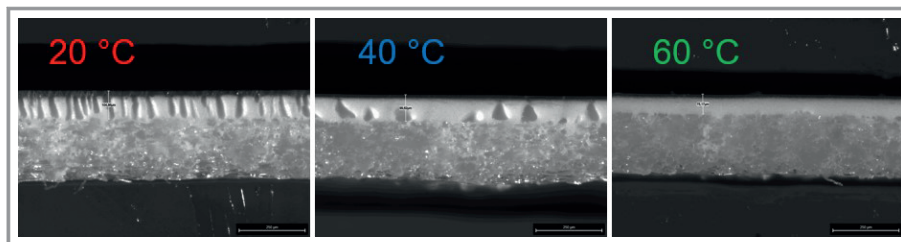


Abbildung 10. Unterdrückung der Makrovoid-Bildung durch erhöhte Fällbad-Temperaturen.

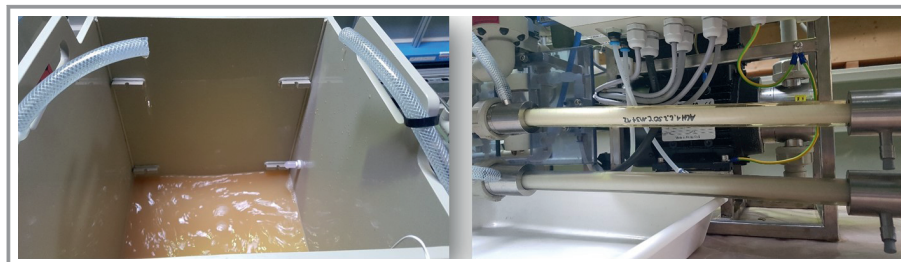


Abbildung 11. Feed- und Permeatraum einer Apfelsaftklarfiltration.

werden können, sind daher für zwei Membrantypen, die mit zwei unterschiedlichen Saftchargen vermessen wurden, gesonderte Messergebnisse angegeben.

Es zeigt sich, dass 100 000 Da Ultrafiltrationsmembranen (sowohl CUT PES als auch Mitbewerber PVDF) eine reduzierte Saftpermeabilität aufweisen. Desweiteren weist die PES-Membran einen schnelleren Leistungsabfall auf. Aromatische Polyphenole können mit den aromatischen Gruppen des Polyethersulfons wechselwirken, was zu Adsorptionen (Fouling) an der Membranoberfläche führt. Der im Vergleich zur PVDF-Membran stärkere Leistungsabfall wird aber durch die höheren Startflüsse kompensiert und resultiert in einer größeren Apfelsaftpermeabilität zum Ende der Filtration.

Die „Offene UF2“-Membrane zeigt Schwächen bei dem Rückhalt von Trübstoffen. Diese hat damit den Benchmarktest nicht bestanden und wurde verworfen. Die manuell produzierte „Offene UF1“-Membrane zeigt allgemein gute Filtrationseigenschaften und liegt flusstechnisch leicht über der Benchmark „Mitbewerber 500 kDa“. Die entwickelte Mikrofiltrationsmembrane Membrane „MF1“ erzielte in den Tests die besten Ergebnisse. Dies zeigt, dass eine präzise obere Trenngrenze nicht zwingend notwendig ist, da eine Deckschichtfiltration vorliegt. Allerdings wird dieser vielversprechende Ansatz für weitere Tests zurückgestellt, da die Membrane keinen symmetrischen Membranquerschnitt aufweist, was bei abrasiven Filtrationsmedien erforderlich ist.

5.6 Dritte Iteration: Scale-up auf eine industrielle Produktion

In der dritten Iteration wurden ausgewählte Membranen wie zum Beispiel die „Offene UF1“ testweise auf einer Produktionsanlage produziert. Für eine kontinuierliche Produktion mussten die folgenden Parameter angepasst und optimiert werden: Temperatur der Polymerlösung, Volumenstrom der Polymerlösung, Dicke des Rundrakels (Durchmesser der Rohrhülse), Spaltbreite des Rundrakels, Produktionsgeschwindigkeit, Verweilzeiten und Temperaturen in Fäll-/Wasch-/Imprägnierungs-Bekken und die anschließende Trocknung der produzierten Rohrhülsmembranen.

Anschließend wurden neben den Leistungstests auch Stabilitätstests (mechanisch und chemisch) durchgeführt. Auch das allgemeine Handling der Polymerlösungen wurde bewertet und optimiert. Die Membranmorpho-

Tabelle 2. Ergebnisse der Apfelsaftklarfiltration.

	Reinstwasserfluss [Lm ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹]	Apfelsaft-Permeabilität [Lm ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹]	Permeabilitäts-Verlust [%]	Apfelsafttrübung [NTU]			Apfelsaftfarbe Permeat (EXT 420 nm)
				Feed		Permeat	
				30 min	3 h	3 h	
Offene UF1	350	51	4.2	740	3.2	0.264	
		57	6.5	530	1.7	0.173	
Offene UF2	360	46	0	900	8,1	0,271	
		57	4,2	530	6,3	0,188	
MF1	1100	56	2.1	980	0.19	0.221	
Mitbewerber 100 kDa	100	24	4.9	780	1.1	0.219	
Mitbewerber 500 kDa	600	43	5.1	980	0.57	0.204	
PES UF-CUT 100 kDa	150	30	28	760	3,2	0,207	

logie des Querschnitts kann Abb. 12 entnommen werden. Wie beabsichtigt, wurde ein makrovoidfreier, schwammartiger Querschnitt entwickelt, der abrasionsbeständig und gleichzeitig gut am Trägervlies haftet.

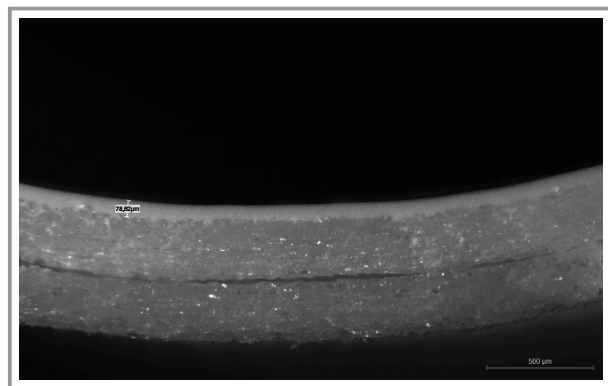


Abbildung 12. Querschnitt der entwickelten offenen PVDF-Ultrafiltrationsmembran für die Filtration farbiger Säfte.

Nach diesen Optimierungsschritten und einer stabilen Testproduktionswoche wurden Pilotmodule angefertigt und anschließend bei ausgewählten Kunden getestet. Erste Rückmeldungen der Kunden sind dabei als vielversprechend zu bewerten, müssen aber noch einer Langzeit-Erprobung standhalten. Die Leistungsdaten der entwickelten offenen Ultrafiltrationsmembran für Säfte können Tab. 3 entnommen werden.

6 Zusammenfassung

Ausgehend von einem bereits etablierten, aber nicht für diese spezielle Anwendung geeigneten Produktes, musste zunächst der Prozess und die daraus resultierende Trennproblematik verstanden werden. Die ersten Versuche konzentrierten sich darauf, die Einflüsse des NIPS-Fällprozesses nachzuvollziehen, zu reproduzieren und durch Kombination auf die Trennproblematik anzupassen. Die Abstraktion der Membrangeometrie auf Flachmembrane wurde für diesen Schritt bewusst gewählt, um die Reproduzierbarkeit zu erhöhen, aber vor allem die Testzeit zu verkürzen. Vielversprechende Membranprototypen, die den ersten Benchmarktest bestanden, wurden

in der nächsten Iteration auf die tubulare Geometrie übertragen, charakterisiert und weiteroptimiert. Die Membranprototypen, die den zweiten Benchmarktest bestanden, wurden teilweise in einer dritten Iteration auf der Produktionsanlage produziert, charakterisiert, optimiert und in Testmodule für Feldtest verbaut. Positive erste Rückmeldungen von Kunden zeigen, dass die entwickelte Membran erfolgreich für die Filtration eingesetzt werden kann und nach erfolgreichen Langzeittests in das bestehende Produktportfolio integriert wird.

Danksagung

Ich möchte mich bei der CUT Membrane Technology GmbH und Ihren Mitarbeitern bedanken, die es mir ermöglicht haben, meine Promotion bei Ihnen zu schreiben, stets mit der Unterstützung des Arbeitskreises der technischen Chemie II unter Leitung von Prof. Dr. Ulbricht an der Universität Duisburg-Essen. Ferner geht mein Dank an Arkema und Solvay, die mich mit Materialproben und Expertise unterstützt haben. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Tabelle 3. Leistungsdaten der entwickelten offenen PVDF-Ultrafiltrationsmembran für die Filtration farbiger Säfte.

Material (Membran/Support)	PVDF/PET
Querschnittsstruktur	Schwamm
Trenngrenze [kDa]	500
PWP [Lm ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹]	900
Hülsendurchmesser [mm]	12,5

Abkürzungen

DMAc	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
EXT	Extinktion
MF	Microfiltration
NIPS	<i>nonsolvent induced phase separation</i>
NMP	N-2-Methyl-Pyrrolidon
NTU	Neophelometric Turbidity Units
PES	Polyethersulfon
PET	Polyethylenterephthalat
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PWP	<i>pure water permeability</i> – Reinstwasserpermeabilität
TEP	Triethylphosphat
UF	Ultrafiltration

Literatur

- [1] Codex Alimentarius Commission, *Codex alimentarius*, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rom. www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/home/en/
- [2] *Fruit Juices, Extraction; Composition; Quality and Analysis* (Eds: G. Rajauria, B. Tiwari), Academic Press, San Diego, CA **2017**, Ch. 8–11.
- [3] E. Zimmer, Membrane Filtration: Practical experience with juice pre-treatment and filtration of colored juices, *Fruit Process*. **2007**, 05/06, 153–158.
- [4] S. Behnke, *Ein langer Weg! Von der Theorie der Membranformierung bis hin zum fertigen Membranmodul*, Hall in Tirol **2016**.
- [5] G.-d. Kang, Y.-m. Cao, Application and modification of poly(vinylidene fluoride)(PVDF) membranes – A review, *J. Membr. Sci.* **2014**, 463, 145–165. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.055>
- [6] F. Liu, N. Awanis Hashim, Y. Liu, M. R. Moghareh Aded, K. Li, Progress in the production and modification of PVDF membranes, *J. Membr. Sci.* **2011**, 375, 1–27. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.014>
- [7] GESTIS-Stoffdatenbank, *Datenblatt N,N-Dimethylformamid*, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Berlin. <https://gestis.dguv.de/data?name=012220>
- [8] GESTIS-Stoffdatenbank, *Datenblatt N,N-Dimethylacetamid*, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Berlin. <https://gestis.dguv.de/data?name=026970>
- [9] GESTIS-Stoffdatenbank, *Datenblatt N-Methyl-2-pyrrolidon*, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Berlin. <https://gestis.dguv.de/data?name=013700>