



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 05 242 T2 2004.06.24**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 053 685 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 05 242.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 401 258.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **09.05.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.11.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **17.09.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.06.2004**

(51) Int Cl.⁷: **A23C 9/146**

A23C 9/144, A23C 9/142

(30) Unionspriorität:

9906217 17.05.1999 FR

(73) Patentinhaber:

Eurodia Industrie S.A., Wissous, FR

(74) Vertreter:

Schaumburg und Kollegen, 81679 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

Noel, Roland, 31240 L'Union, FR

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Demineralisierung von Molke**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Es wird darauf hingewiesen, daß Molke ein in der Milch- und Käseindustrie entstehendes Nebenprodukt ist, das zum einen hinsichtlich der Laktose und zum andern aufgrund der darin enthaltenen Serum-Proteine ein bedeutendes Verwertungspotential hat.

[0002] Das Problem bei der Verwertung liegt darin, daß eine beträchtliche Menge an Mineralsalzen vorhanden ist, die einerseits beseitigt werden müssen, um das Endprodukt konsumierbar zu machen, und die andererseits Faktoren darstellen, welche bei der Behandlung von Molke zu schwer beherrschbaren technischen und wirtschaftlichen Problemen führen.

[0003] Es gibt verschiedene Verfahren zum zumindest teilweisen Herauslösen von Mineralsalzen aus Molke. Darunter zählen beispielsweise Ionenaustausch-, Elektrodialyse- und Nanofiltrationsverfahren, usw.. All diese Verfahren wurden bereits industriell eingesetzt mit mehr oder weniger Erfolg hinsichtlich der erzielten Resultate und insbesondere hinsichtlich der zur Umsetzung notwendigen Kosten, d.h. der Investitions- und der Betriebskosten.

[0004] Es wurde ebenso versucht, die verschiedenen Verfahren miteinander zu kombinieren, um sie aneinander zu reihen und somit jeweils von deren maximaler Ausbeute zu profitieren. Dabei hat man jedoch festgestellt, daß die im einen Verfahren erzielten Ergebnisse oftmals die Ausbeute des darauffolgenden Verfahrens mindern, zumal die unterschiedlichen Verfahren nicht das gleiche Wissen voraussetzen. So fallen beispielsweise der Ionenaustausch und die Elektrodialyse in zwei verschiedene technische Bereiche, die für gewöhnlich nicht von denselben Personen beherrscht werden.

[0005] Die vorliegende Erfindung hat sich aus der Beobachtung des Verhaltens von Molke gegenüber Membranen ergeben, die entweder bei der Elektrodialyse oder in Nanofiltrationsvorrichtungen oder -einheiten eingesetzt werden. Es wurde festgestellt, daß divalente Ionen (Anionen oder Kationen) der Molke durch diese Membranen nur schwierig hindurch transportiert werden, so daß die wirtschaftlichen Bedingungen, um gute Ergebnisse zu erzielen, nicht tragbar sind. Es ist tatsächlich sehr kostspielig, bestimmte darin enthaltene Calcium- oder Magnesiumionen herauszulösen, wobei es ferner unabhängig von den wirtschaftlichen Umständen sehr schwierig ist, Phosphat- und Zitrationen herauszulösen.

[0006] Durch die vorliegende Erfindung wird eine optimale Organisation der verschiedenen Demineralisierungsverfahren vorgeschlagen, um bei möglichst geringen Kosten eine demineralisierte Molke zu erhalten, wobei möglichst wenig des verwertbaren Materials verloren geht und die inneren, insbesondere mikrobiologischen Eigenschaften des Produkts aufrechterhalten werden, indem beispielsweise das Zersetzen von Laktose in Milchsäure oder von Proteinen in Nichtproteinstickstoff (NPN) verhindert wird. Durch

diese Aufteilung wird die Leistungsfähigkeit der Separationsvorrichtungen wesentlich gesteigert, indem Membranen eingesetzt werden, wie beispielsweise Elektrodialysatoren oder Nanofiltrationsvorrichtungen, wodurch die Oberflächen der einzusetzenden Membranen wesentlich verringert werden können und somit auch die damit in Zusammenhang stehenden Kosten. Somit werden die Selbstkosten für die Demineralisierung der Molke unabhängig von der Behandlung im rohen unkonzentrierten oder im konzentrierten Zustand gesenkt.

[0007] Somit besteht die Aufgabe der Erfindung darin, ein Verfahren zur Demineralisierung von Molke anzugeben, umfassend eine Phase der Salzseparation mittels Transport durch Elektrodialyse- oder Nanofiltrationsmembranen hindurch, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß es stromaufwärts der Separationsphase und aufeinanderfolgend zumindest einen Schritt umfaßt, in dem divalente Kationen gegen Protonen ausgetauscht werden, und zumindest einen Schritt, in dem divalente Anionen gegen Chloridionen ausgetauscht werden.

[0008] Dieser Austausch von divalenten Kationen gegen Protonen und von Anionen gegen Chloridionen weist einerseits hinsichtlich der späteren Behandlung über Separationsmembranen und andererseits hinsichtlich des Produkts selbst mehrere Vorteile auf. Beispielsweise wird durch den Austausch von Kationen gegen Protonen der Einfluß von instabilen Proteinen verringert, die häufig mit den divalenten Kationen zusammenhängen und dazu tendierten, sich auf der Membranoberfläche niederzuschlagen, wodurch die Produktion zu Reinigungszwecken häufig angehalten werden mußte. Da beispielsweise der Schritt des Austausches von divalenten Anionen gegen Chloridionen im wesentlichen die Sulfate betrifft, wird das Produkt um den Nachteil erleichtert, daß diese Sulfate einerseits schwach ionisiert und damit schwer durch die Membranen eines Elektrodialysators hindurch zu transportieren waren, und daß sie andererseits die Membranen stark verschmutzten. Beispielsweise hat das Produkt, das aus den beiden Schritten des Ionenaustauschs resultiert, einen relativ geringen pH-Wert und der saure pH-Wert der Molke trägt dazu bei, den Transport von Zitrationen und Phosphationen durch die Nanofiltrationsmembranen hindurch zu ermöglichen. Ein derartiger Transport ist im Falle einer nicht angesäuerten Molke praktisch nicht vorhanden. Diese Wirkung ist von großer Bedeutung, da die Phosphationen unter den Salzen bekanntermaßen am schwersten herauszulösen sind.

[0009] Es wird ebenso auf den Vorteil hingewiesen, im Anschluß an die Schritte des Ionenaustauschs ein Produkt mit einem stark sauren pH-Wert vorliegen zu haben, dessen mikrobiologische Qualität kontrollierbar ist. Dieses Produkt eignet sich sehr für einen Pasteurisierungsvorgang bei 90°, 100° während einer Zeitspanne von einer oder mehreren Minuten, wobei das Pasteurisieren ermöglicht, die Bakterien zu beseitigen, die am schwersten zu zerstören sind, d.h. spo-

renbildende Bakterien, ohne dabei die Proteine zu verändern.

[0010] Bei einer bevorzugten und besonderen Ausführungsform der Erfindung umfaßt der Schritt des Austauschs der divalenten Kationen gegen Protonen ein Perkolieren des Produkts über eine Säule mit einem schwach kationischen Harz, auch Carboxylharz genannt. Ein Vorteil eines derartigen Harzes besteht in den Regenerationsmitteln, die es, wie im folgenden näher erläutert, braucht.

[0011] Die Extraktion von divalenten Kationen wird perfektioniert, indem das nach Durchlauf der ersten Säule mit Carboxylharz erhaltene Produkt über eine Säule mit einem stark kationischen Harz perkoliert wird. Während etwa 60 bis 65% der divalenten Calcium- und Magnesiumkationen durch Perkolieren über das Carboxylharz durch Protonen ersetzt wurden, werden die übrigen divalenten Kationen durch das stark kationische Harz gegen Protonen getauscht. Das stark kationische Harz ermöglicht es ferner, durch das Austauschen von Protonen gegen monovalente Kalium- und Natriumionen das Gleichgewicht des pH-Werts, vorzugsweise bei einem Wert unterhalb von 3, herzustellen.

[0012] Schließlich wird das Produkt über ein stark anionisches Harz transportiert, was vorzugsweise in einer Säule stattfindet, die in gemischten Schichten zum einen das stark kationische Harz und zum andern das oben genannte stark anionische Harz umfaßt, um den Austausch von divalenten Anionen gegen Chloridionen durchzuführen. Es ist festzustellen, daß dieser Austausch im wesentlichen die Sulfatanionen betrifft.

[0013] Diese Behandlung führt sowohl bei unkonzentrierter als auch bei konzentrierter Molke zu völlig übereinstimmenden Ergebnissen. Es versteht sich, daß die eingesetzten Harzmengen proportional zur Menge der zu behandelnden Salze sind.

[0014] Wenn die über den Harzen perkolierte Molke eine konzentrierte Molke ist, wird das Produkt nach den Ionenaustausch-Schritten erfindungsgemäß an den Eingang eines Elektrodialysators geführt. Wenn es sich tatsächlich um ein konzentriertes Produkt handelt, ist die elektrische Ladung pro Volumeneinheit weitaus größer als die in einer unkonzentrierten Molke enthaltene, was für die Verwendung eines Elektrodialysators spricht, der hinsichtlich seiner elektrischen Leitfähigkeit optimal wirksam ist. Da das Produkt ferner praktisch frei von divalenten Ionen ist, ist die Wirkungsweise auch hinsichtlich des Transports von Ionen durch kationische und anionische Membranen hindurch optimal. Es hat sich gezeigt, daß einerseits der so verwendete Elektrodialysator weitaus weniger häufiger gewartet werden muß, und daß andererseits die Lebensdauer der Membranen beträchtlich gesteigert wurde, und zwar in einem Verhältnis von 1 zu 2.

[0015] Im Falle einer milden unkonzentrierten Molke, d.h. für den Fall, daß die Trockenmaterial-Konzentration etwa drei mal geringer ist als die einer sü-

ßen konzentrierten Molke, wird die Demineralisierung vorzugsweise unter Verwendung einer Nanofiltrationseinheit durchgeführt. Da die Ionenaustausch-Schritte die meisten Nachteile der klassischen Nanofiltration einer Molke bereits aufgehoben haben, hat diese Behandlungsphase nun den ersten Vorteil, daß die Demineralisierung der Molke durch sie vervollständigt wird, da der Transport von Chloridanionen unproblematisch ist und, da ein sehr saures Milieu vorliegt, der Transport von Zitrat- und Phosphationen, die in den vorangegangenen Schritten nicht ausgetauscht wurden, stark verbessert wird. Ein zweiter Vorteil besteht darin, dem Produkt eine große Menge Wasser zu entziehen, was bei einer demineralisierten Molke zu einer starken Konzentration verwertbarer Produkte, nämlich Laktose und Serum-Proteinen, führt. Auch hier wurde festgestellt, daß die Ausbeute der Nanofiltration nicht mit der Ausbeute zu vergleichen ist, die normalerweise bei der Anwendung dieses Verfahrens auf eine rohe Molke erzielt wird.

[0016] Weitere Eigenschaften und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung zweier Ausführungsformen, die sich zum einen auf die Demineralisierung einer konzentrierten Molke und zum andern auf die Demineralisierung einer rohen (und damit flüssigen) Molke bezieht.

[0017] Es wird Bezug auf die beiliegenden Zeichnungen genommen. Darin zeigen:

[0018] **Fig. 1** eine schematisch dargestellte Anlage, durch welche das erfindungsgemäße Verfahren zur Demineralisierung einer konzentrierten Molke umgesetzt wird,

[0019] **Fig. 2** eine schematisch dargestellte Anlage, durch welche das erfindungsgemäße Verfahren zur Demineralisierung einer unkonzentrierten Molke umgesetzt wird.

[0020] Die durch die Anlage in **Fig. 1** dargestellte zu behandelnde Molke ist eine konzentrierte Molke mit beispielsweise einem ca. 22%igen Trockenmasseanteil. Diese konzentrierte Molke wird bei A in eine erste Ionenaustauscher-Säule **10** gegeben, die eine schwach kationische oder eine Carboxyl-Säule ist. In dieser Säule vollzieht sich ein Ionenaustausch zwischen den divalenten Kationen und den Protonen, wobei etwa 60 bis 70% der divalenten Kationen und 5 bis 15% monovalente Natrium- und Kaliumkationen gegen Protonen getauscht werden. Das von der Säule **10** abgegebene Produkt dringt in eine Säule **20** ein, die eine Mischung von zwei Harzen enthält, ein stark kationisches Harz und ein stark anionisches Harz. Diese Art von Säule bezeichnet man als an sich bekannte Mischbettsäule. In dieser Säule findet ein Austausch zwischen den noch bestehenden divalenten Calcium- und Magnesiumkationen und Protonen, zwischen den Natrium- und Kaliumionen und Protonen und schließlich zwischen den hauptsächlich sulfatischen Anionen und den Chloridanionen statt. Am Ende der Säule **20** enthält das Produkt eine Vielzahl von Protonen und ist somit stark sauer (der pH-Wert

liegt zwischen 2 und 2,5).

[0021] Nun dringt es in eine Pasteurisiereinheit **30** ein, die es ermöglicht, dem Produkt ein hohes Maß an mikrobiologischer Stabilität zu verleihen, was für die letzte Behandlungsphase von Bedeutung ist, bei der es sich um eine Elektrodialyse bei etwa 40° handelt. Es ist festzustellen, daß die pasteurisierte Molke trotz dieser Temperatur keine mikrobiologische zerstörende Flora bildet. In dem Elektrodialysator **40** wird die Molke von dem Großteil ihrer Chloridionen und Protonen befreit. Die Ausbeute dieses Elektrodialysators ist im Vergleich zu seiner Anwendung auf eine konzentrierte Molke, aus der die divalenten Ionen nicht entfernt wurden, deutlich besser, da das Kolmatieren der Membranen entfällt und es nicht nötig ist, diesen Elektrodialysator extremen Arbeitsbedingungen auszusetzen, die eine verringerte Lebensdauer der Membranen zur Folge haben.

[0022] Bei Verlassen des Elektrodialysators wird das Produkt über ein stark anionisches Harz einem erneuten Ionenaustausch unterzogen, wobei das Harz dieses Mal ermöglicht, Zitrone und Phosphate gegen Chlorid auszutauschen, d.h. divalente Anionen, die durch die vorigen Harze aufgrund der Existenz von Sulfationen und deren Konkurrenzverhalten gegenüber diesen Harzen mit ihren nur gering ionisierten Anionen nicht zurückgehalten werden konnten, und die andererseits nicht durch den Elektrodialysator herausgelöst werden konnten. In diesem Harz konkurrieren die divalenten Phosphat- und Zitratanionen nicht mehr mit labileren Anionen und das Harz kann sie leichter ersetzen. Das Produkt kann im Anschluß in einem Elektrodialysator **60** einer zweiten abschließenden Elektrodialyse unterzogen werden, um es sodann über ein mit Natron regeneriertes anionisches Harz **70** zu führen, wodurch es schließlich in den Normalzustand zurück versetzt wird.

[0023] Es wird darauf hingewiesen, daß diese Anlage sich zur ökonomischen Regenerierung von Harzen eignet. So ist die anionische Säule **50** mit Chlorwasserstoffsäure **53** regeneriert und der Regenerierabfluß **54** wird der Mischbettsäule **20** zugeführt, um dort einerseits im stark kationischen Harz Protonen zu regenerieren, und um andererseits im stark anionischen Harz Chloridionen zu regenerieren. Das Carboxylharz der obersten Säule **10** wird mit Chlorwasserstoffsäure **12** regeneriert. Da sich dieses Harz relativ leicht regeneriert (es gewinnt eine gegebene praktische Kapazität zurück mit einer Menge des Regeneranten von etwa 135% dieser Kapazität), wird der Verbrauch des "frischen" Regeneranten optimiert.

[0024] In **Fig. 2** entsprechen die Elemente **11**, **21** und **31** den Elementen **10**, **20** und **30** der Anlage der **Fig. 1**, und stellen somit eine oder mehrere Carboxylharz-Säulen **11**, eine oder mehrere Mischbettsäulen aus stark kationischem, stark anionischem Harz **21** und eine Pasteurisiereinheit **31** dar. Am Punkt B wird in diese Anlage oberhalb des Carboxylharzes **11** süße unkonzentrierte Molke eingeführt, deren Tro-

ckenmassegehalt bei 6% liegt. Die Behandlung dieser Molke stimmt bezüglich der Harze **11** und **21** völlig mit der bereits im Hinblick auf **Fig. 1** beschriebenen Behandlung überein. Dies trifft auch auf die Pasteurisierung zu.

[0025] Bei Verlassen der Pasteurisiereinheit **31** wird das Produkt jedoch an eine Nanofiltrationseinheit **41** anstelle des Elektrodialysators weitergeleitet. Die Leistung einer Nanofiltrationseinheit ist hinsichtlich der Demineralisierung weitaus größer als die eines Elektrodialysators, da die Mengen elektrischer Ladung pro Volumeneinheit bei einer unkonzentrierten Molke relativ gering sind und für die Leitfähigkeit in dem Elektrodialysator einen begrenzenden Faktor darstellen. Da es ferner darum geht, ein von seinem Wasser befreites Produkt, und damit entweder ein Pulver oder ein insbesondere bezüglich der Laktose sehr konzentriertes Produkt zu erhalten, ist die Nanofiltration von Vorteil, welche die Fähigkeit der Wasserextraktion hat und in diesem Fall vorteilhafterweise den vorausgehenden Arbeitsschritt der Wasserextraktion kompensiert, der nötig war, um die konzentrierte, mit der Anlage der **Fig. 1** behandelte Molke zu erhalten.

[0026] Wie oben erläutert, ist die Funktionsweise der Nanofiltrationseinheit optimal, da der Großteil der Ionen, die durch sie hindurch transportiert werden, entweder monovalente Anionen oder Protonen sind, und da aufgrund der hohen Acidität (der pH-Wert liegt zwischen 2 und 2,5) auch eine beträchtliche Übertragung von Zitrone- und Phosphationen festzustellen ist. Insbesondere wird durch die Nanofiltration ermöglicht, etwa 70% der Phosphat- und Zitrationen herauszulösen, wohingegen zuvor hier nur eine unbedeutende Extraktion festzustellen war.

[0027] Das Produkt kann wie beim Produkt der Anlage der **Fig. 1** verbessert werden, indem es über eine Säule eines mit Chloridionen **51** regenerierten anionischen Harzes, über einen Elektrodialysator **61** und schließlich über eine Säule eines mit Natron regenerierten anionischen Harz perkoliert wird, um schließlich wieder den normalen pH-Wert zu erhalten.

[0028] Was die Regenerierung von Harzen und insbesondere der Harze der Säulen **11** und **21** betrifft, so wird die Regenerierung der Säule **21** durch Chlorwasserstoffsäure **22** und mit dem Regenerierabfluß **23** die Regenerierung des Carboxylharzes **11** durchgeführt, wobei bekannt ist, daß für dieses Carboxylharz die Restladungen des Regenerierabflusses der Mischbettsäule vollkommen ausreichen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Demineralisierung von Molke, umfassend eine Phase der Salzseparation mittels Transport durch Elektrodialyse- oder Nanofiltrationsmembranen (**40**, **41**) hindurch, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verfahren stromaufwärts der Separationsphase und aufeinanderfolgend zumindest einen Schritt (10, 11) umfaßt, in dem divalente Katio-

nen gegen Protonen ausgetauscht werden, und zumindest einen Schritt (20, 21), in dem divalente Anionen gegen Chloridionen ausgetauscht werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt des Austauschs der divalenten Ionen gegen Protonen das Perkolieren des Produkts über eine Säule (**10, 11**) mit einem schwach kationischen Harz umfaßt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt des Austauschs der divalenten Anionen gegen Chloridanionen stromabwärts des schwach kationischen Harzes (**10, 11**) einen Schritt des Perkolierens des Produkts über eine Säule (**20, 21**) mit einem stark anionischen Harz umfaßt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt des Austauschs der divalenten Anionen gegen Chloridanionen stromabwärts des schwach kationischen Harzes zugleich mit dem zusätzlichen Austauschen von mono- und divalenten Kationen gegen Protonen durch das Perkolieren des Produkts über ein stark kationisches Harz erfolgt, das in zumindest einer Säule (**20, 21**) in Schichten angeordnet ist, die mit dem stark anionischen Harz gemischt sind.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß, wenn die zu behandelnde Molke roh und unkonzentriert ist, die Membranen einer Nanofiltrationseinheit (**41**) zugehörig sind.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß, wenn die zu behandelnde Molke konzentriert ist, die Membranen einer Elektrodialyseeinheit (**40**) zugehörig sind.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Produkt zwischen den Schritten des Ionenaustauschs (10, 20, 11, 21) und des Separierens durch die Membranen (**40, 41**) einem Pasteurisierungsprozess (**30, 31**) bei einem pH-Wert zwischen 2 und 3 unterzogen wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

