

Sauermolkenvergärung

Anaerobe Monovergärung von Molke

CHRISTIAN KOLL

INSTITUT FÜR VERFAHRENSTECHNIK, ENERGIETECHNIK UND KLIMASCHUTZ,
HOCHSCHULE HANNOVER

Acid whey is a dairy byproduct that is suitable for anaerobic conversion to valuable biogas. Treating raw acid whey in a two-stage anaerobic digester unfortunately results in mineral precipitates that inhibit the active biomass. To prevent this, we used a precipitation reactor between stages, after adjusting temperature and pH. We achieved an average reduction of 95.3 percent of chemical oxygen demand and produced the equivalent of 21.6 liters of fossil fuel energy in biogas (192 kWh) for one cubic meter of acid whey.

DOI: 10.1007/s12268-018-0921-x
© Springer-Verlag 2018

■ Bei der Herstellung von Quark und Käse fallen große Mengen organisch hochbelasteter Molke an. Im Jahr 2016 betrug der Molkeanfall in Deutschland 12,5 Millionen Tonnen [1]. Molke, auch als Milchserum bezeichnet, entsteht als flüssiges, gelbgrünes Produkt bei der Gerinnung von Milch, Magermilch oder Rahm. Eine Unterscheidung erfolgt nach Art der Gerinnung (Kaseinfällung) in Süßmolke (Käseherstellung, Labenzym), Kasein- oder technische Molke (technisches Kasein, Mineralsäure) und Sauermolke (Quark und Frischkäse, Milchsäurebakterien).

Ein zunehmendes Problem stellt die Entsorgung der Sauermolke dar. Sauermolke weist sich mit einem durchschnittlichen chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) von 55–65 Gramm O₂ pro Liter aus. Lactose (70–82 %) und Milchsäure (bis 21 %) sind hauptsächlich verantwortlich für den CSB der Sauermolke. Als Entsorgungswege stehen neben der landwirtschaftlichen Nutzung mit der Abgabe an Mastbetriebe (Transportwürdigkeit ist begrenzt gegeben), biologische Behandlungen ohne Aufwertung (aerobe Prozesse) sowie mit Aufwertung (z. B. anaerobe Gärung, Fermentation zu Wasserstoff oder zu Ethanol) zur Verfügung. Da eine aerobe Behandlung sehr kostenintensiv ist, bietet sich in Kombination eine anaerobe Vorbehandlung der Sauermolke an, da hierbei der CSB stark reduziert werden kann (81–99 %) [2].

Für den anaeroben Abbau ist das CSB/N/P-Verhältnis in der Sauermolke mit durchschnittlich 800:9–11:10–12 günstig. Das Mindestnährstoffverhältnis für den anaeroben Abbau wird mit 800:5:1 angegeben [3]. Das hierbei entstehende methanreiche Biogas kann weiterhin als Sekundärbrennstoff einen Beitrag zur Eigenstrom- und Dampferzeugung einer Molkerei liefern.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Bedingungen, unter denen eine Monovergärung von Sauermolke möglich ist. Auf weitere Abwasser(teil)ströme eines Molkereibetriebes wird nicht zurückgegriffen, da diese stark mit dem Produktportfolio der einzelnen Molkereien variieren. Hierdurch soll eine Übertragbarkeit des gewählten Ansatzes gewährleistet werden.

Zusammensetzung der Sauermolke

Sauermolke weist sich durch einen pH-Wert kleiner als 5 (typisch: pH 4–4,7) bei einem Wasseranteil von ca. 94–95 % aus. Als mittlere Zusammensetzung werden Lactose (3,8–4,2 %), Eiweiß (0,9 %), Milchsäure (bis 0,8 %), Mineralstoffe (0,7–0,8 %) und Spuren von Fett angegeben [4]. Je nach Produktionscharge variieren in der Sauermolke die Verhältnisse von Calcium zu Phosphor. Die Konzentrationen schwanken im Bereich von 1,4–1,8 Gramm pro Liter für Calcium, welches primär als Phosphat vorliegt, und im Bereich

von 0,65–0,82 Gramm pro Liter für Phosphor.

Vergärung von Sauermolke

Sauermolke weist sich durch eine geringe Pufferkapazität und eine starke Versäuerungsneigung aus. Diese führen bei einer einstufigen Prozessführung (saure Gärung und Umsetzung der Zwischenprodukte zu Methan) zu einem instabilen Verhalten. In den 1990er-Jahren wurde der Vorteil einer zweistufigen Prozessführung mit einer Trennung der Versäuerung von der Methanisierung erkannt [5].

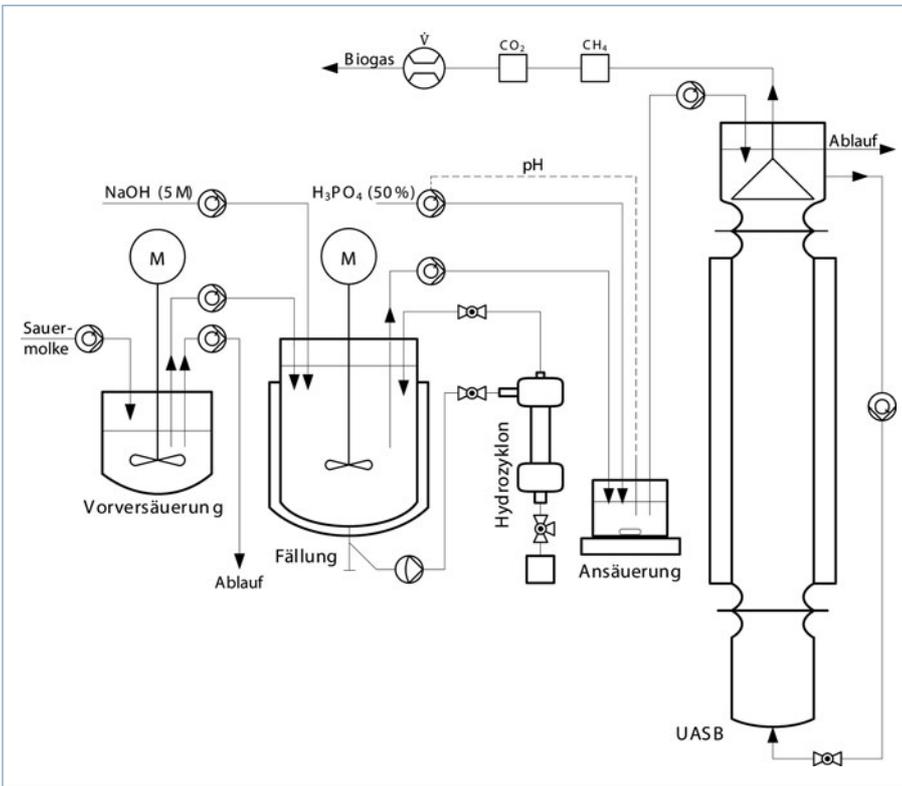
Hierbei arbeitet die erste Stufe als Vorversäuerungsreaktor bei einem pH-Wert von ca. 4. Die CSB-Reduktion bei dieser Umwandlung zu organischen Säuren ist gering. In der zweiten Stufe werden bei einer größeren Verweilzeit die organischen Säuren zu Biogas umgesetzt. Für Lactose ergibt sich stöchiometrisch durch diesen anaeroben Abbau ein Biogas mit 50%igem Methananteil.

Calciumproblematik

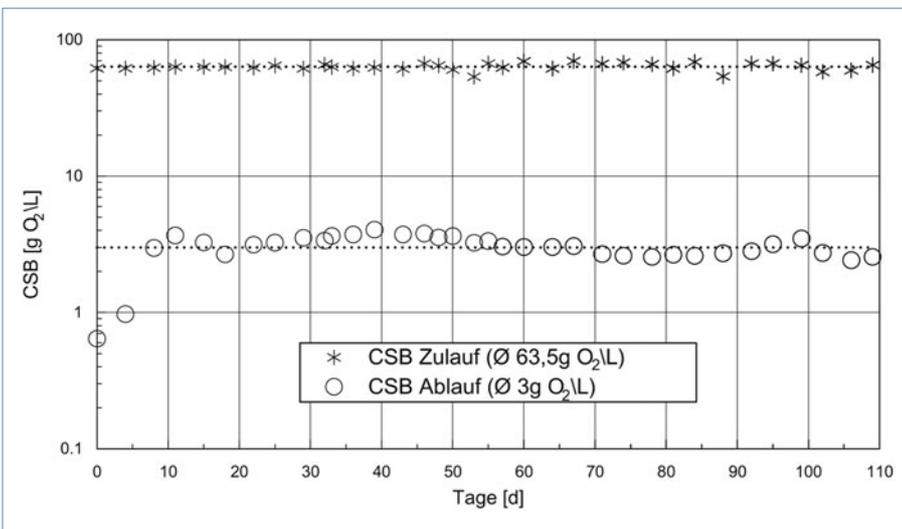
Die in dieser Arbeit verwendete Sauermolke entstammt dem Thermo-Quark-Verfahren. Bei diesem Verfahren werden für ein Kilogramm Produkt vier Kilogramm Magermilch mit einer Calciumkonzentration von ca. 1,2 Gramm pro Liter eingesetzt. Drei Kilogramm Sauermolke entstehen als Nebenprodukt. Durch die säureinduzierte Koagulation, resultiert der geringe pH-Wert der Sauermolke, welcher für die Kaseinfällung nötig ist. Bei diesem geringen pH-Wert wird das kolloidale Calcium aus der Kasein-Micelle der



▲ Abb. 1: Pelletierte Biomasse ohne (links) und mit mineralischen Ausfällungen (rechts).



▲ **Abb. 2:** Die Versuchsanlage zur Untersuchung der Fällung und Vergärung besteht aus vier nacheinander angeordneten Reaktionsgefäßen. Sauermolke wird initial vorversäuert. Die Ausfällung von Calcium mit Natronlauge (NaOH) erfolgt im zweiten Reaktor. Ein Hydrozyklon dient der Ausschleusung entstehender Fällprodukte. Vor der anaeroben Umsetzung zu Biogas im UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*)-Reaktor kann der pH-Wert optional in der Ansäuerung mit Phosphorsäure abgesenkt werden.



▲ **Abb. 3:** Konzentrationen des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Zu- und Ablauf.

Milch gelöst und geht in die Sauermolke über [6]. Die Sauermolke ist mit Calcium angereichert (1,4–1,8 Gramm Ca pro Liter). Der geringere Calciumanteil verbleibt im Produkt.

Soll Sauermolke nun in zwei Stufen anaerob behandelt werden, kommt es zu mas-

siven mineralischen Ausfällungen. Durch die Veränderung des pH-Wertes zwischen den beiden Prozessstufen (Vorversäuerung bei pH 4 und Methanreaktor bei pH 6,8–7) wird die Löslichkeit der Calciumverbindungen stark herabgesetzt. Hierdurch reichern sich

mineralische Ausfällungen mit vielfältigen Folgen im Methanreaktor an. Dieses inerte Material reduziert das Reaktionsvolumen, führt zu Verblockungen und verkürzt das Schlammalter. Durch die Ausfällungen wird die aktive Biomasse inaktiviert. Die Abbauleistung und die Prozessstabilität verringern sich. Es findet kein Substrattransport in die aktiven Zentren statt. In letzter Konsequenz kommt der Abbauprozess durch eine Übersäuerung zum Erliegen. Die Ausfällungen an der pelletierten Biomasse sind deutlich durch die schleichende Farbveränderung (schwarz nach grau) über die Versuchsdauer zu beobachten (**Abb. 1**). Diese Farbveränderung, einhergehend mit einer Phosphatentfernung, wird auch in [7] beschrieben.

Für die Ausbildung von granulierter Biomasse wird Calcium benötigt. Calcium beeinflusst positiv die Flockung und die mechanische Festigkeit der Biomasse [8]. Für den optimalen Bereich der Calciumkonzentration werden 150–300 Milligramm pro Liter angegeben [9].

Vorgeschaltete Calciumfällung als Schutz der Biologie

Um den negativen Folgen der mineralischen Ausfällungen auf den anaeroben Prozess zu begegnen, wird in Fällungsversuchen (Batch, Drei-Liter-Maßstab) untersucht, wie sich pH-Anhebungen und Prozesstemperatur auf die Ausfällung auswirken. In einem Versuch wird dabei Natronlauge in verschiedenen Mengen bei unterschiedlichen Prozesstemperaturen der Sauermolke zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden erfolgte keine weitere Änderung des pH-Wertes. Die Calciumkonzentration in der Sauermolke (vorher/nachher) wurde komplexometrisch mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) bestimmt.

Die Calciumelimination aus der Flüssigphase steigt mit der Temperatur. Bei gleichem Laugeneinsatz (0,15 mol NaOH pro Liter Sauermolke) werden bei 45 °C 13,4 %, bei 80 °C 60,7 % des Calciums aus der Sauermolke kristallisiert. Mit höherem Laugeneinsatz steigt ebenfalls die Elimination: So steigert sich bei 80 °C die Calciumelimination von 58,4 % auf 93,4 % (mit 0,15 bzw. 0,2 mol NaOH pro Liter Sauermolke). Das entstehende Fällprodukt wird mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, D2 Phaser von Bruker) als Hydroxylapatit identifiziert.

Diese Fällungsversuche geben eine Richtung für die Prozessparameter der kontinuierlichen Fällung im weiteren Laborversuch vor. Für einen großtechnischen Betrieb ist

hier nach Wirtschaftlichkeitskriterien zu beurteilen, welche Kombination aus Temperatur und Laugeneinsatz zielführend ist.

Kontinuierlicher Versuch

Zur Untersuchung der Vergärung und Fällung wurde ein Laborversuchsstand aufgebaut (**Abb. 2**). Frische Sauermolke mit einem CSB von ca. 63,5 Gramm O₂ pro Liter einer lokalen Molkerei wird eingefroren und für die Beschickung der Vorversäuerung bei 6 °C aufgetaut und vorgehalten. In einem gerührten Kessel ($V_{\text{netto}} = 1,4$ Liter) erfolgt bei 40 °C die kontinuierliche Vorversäuerung bei einer durchschnittlichen hydraulischen Verweilzeit von neun Stunden. Der pH-Wert sinkt hierbei von 4,5 auf 4,0.

Zur Calciumfällung wird nun der pH-Wert mit Natronlauge (0,35 mol NaOH pro Liter Molke) bei 62 °C im System Fällungsreaktor/Hydrozyklon ($V_{\text{netto}} = 7,5$ Liter) angehoben. Die gebildeten Fällprodukte werden über den in Reihe angeordneten Hydrozyklon aus der Flüssigphase abgetrennt. Die Calciumkonzentration in der Flüssigphase reduziert sich hierdurch auf 0,25–0,35 Gramm pro Liter. Zur optionalen pH-Anpassung wird die teilweise vom Calcium befreite Sauermolke über eine gerührte Vorlage ($V_{\text{netto}} = 1,3$ Liter) geführt. Bedarfsweise wird hier der pH-Wert mit H₃PO₄ (50 %) auf einen pH-Wert von 5,7 abgesenkt. In einem UASB-Reaktor (*upflow anaerobic sludge blanket*) mit $V_{\text{netto}} = 12,4$ Liter wird die CSB-Fracht der Sauermolke anaerob abgebaut. Die pelletierte Biomasse setzt bei mesophilen Bedingungen (30 °C) die Zwischenprodukte der Vorversäuerung zu Methan und CO₂ um. Der UASB-Reaktor arbeitet hier durchschnittlich mit einer Raumbelastung von $B_R = 6,4$ kg CSB/(m³·d) und einer Schlammbelastung von $B_{\text{OTR}} = 0,365$ kg CSB/(kg oTR·d).

Ergebnisse

Im kontinuierlichen Versuch konnte ein CSB-Abbau von durchschnittlich 95,28 % erreicht werden (**Abb. 3**). Das entstandene Biogas setzt sich zu jeweils 50 % aus CH₄ und CO₂ zusammen. Für einen Kubikmeter behandelte Sauermolke lässt sich das Energiepotenzial des entstandenen Biogases zu 192 kWh berechnen. Dieses entspricht einem Benzinäquivalent von 21,6 Litern.

Im Fällungssystem werden 78 % des sich in Lösung befindlichen Calciums kristallisiert. Die Festausschleusung beträgt 47,4 %, welche durch einen zu geringen Fördervolumenstrom zum Hydrozyklon begründet ist. Durch die Verschleppung der Feststoffe steigt der mineralische Anteil im UASB. Eine Farbveränderung der schwarzen Biomasse durch mineralische Ausfällungen, einhergehend mit einem Leistungseinbruch, wurde nicht beobachtet. ■

Literatur

- [1] EU Milk Market Observatory (2017) Annual Production Series of Dairy products, https://ec.europa.eu/agriculture/sites/agriculture/files/market-observatory/milk/pdf/eu-historical-production-stocks-series_en.pdf
- [2] Carvalho F, Prazeres AR, Rivas J (2013) Cheese whey wastewater: characterization and treatment. *Sci Total Environ* 445–446:385–396
- [3] Rosenwinkel K-H, Kroiss H, Dichtel N et al. (2015) *Anaerobtechnik*. Springer Vieweg, Berlin
- [4] Demmler G (1968) Milcheiweiß- und Molkenprodukte. In: Acker L, Bergner K-G, Diemair W et al. (Hrsg) *Handbuch der Lebensmittelchemie*, III. Bd., Teil 1, Tierische Lebensmittel. Springer, Berlin, S 863–874
- [5] García PA, Rico JL, Fdz-Polanco F (1991) Anaerobic treatment of cheese whey in a two-phase UASB reactor. *Environ Technol* 12:355–362
- [6] Panesar PS, Kennedy JF, Gandhi DN et al. (2007) Bioutilisation of whey for lactic acid production. *Food Chem* 105:1–14
- [7] Mohr J-C (2011) *Optimized Utilization of Quarg Production Residuals*. Dissertation, University of Glamorgan, Wales, UK
- [8] Clark JN (1988) Anaerobic digestion of whey in a pilot-scale upflow anaerobic sludge blanket digester. *Proceedings of the 5th International Symposium on Anaerobic Digestion*, Bologna, Italien, 22.–26. Mai 1988, S 489–493
- [9] Yu HQ, Tay JH, Hang HHP (2001) The roles of calcium in sludge granulation during UASB reactor start-up. *Water Res* 35:1052–1060



Korrespondenzadresse:

Christian Koll
Institut für Verfahrenstechnik, Energietechnik und Klimaschutz (IVEK)
Hochschule Hannover
Ricklinger Stadtweg 120
D-30459 Hannover
Tel.: 0511-9296-1653
Fax: 0511-9296-991371
Christian.Koll@hs-hannover.de