[*Nippon Nōgeikagaku Kaishi* Vol. 61, No. 6, pp. 677~681, 1987]

膜のファウリングの原因と洗浄による

透過流束の回復性[†]

神武正信, 内田幸生, 佐藤孝義*, 下田幸三*

渡辺敦夫**, 中尾真一***

(雪印乳業技術研究所, *雪印乳業分析センター,

**農林水産省食品総合研究所, ***東京大学生産技術研究所)

昭和 61 年 10 月 14 日 受 理

Filtration Membrane Fouling in Ultrafiltration of Skim Milk :

I. Causes and Cleaning

Masanobu KOUTAKE, Yukio UCHIDA, Takayoshi SATO*, Kousou SHIMODA*,

Atsuo WATANABE** and Shin-ichi NAKAO***

Technical Research Institute and *Central Analysis Institute,

Snow Brand Milk Products Co., Kawagoe, Saitama 350

**National Research Institute, Ministry of Agriculture, Forestry

and Fisheries, Yatabe, Ibaraki 305

***Institute of Industrial Science, University of Tokyo, 7-22-1,

Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106

Skim milk was ultrafiltrated to concentration factor (CF) 6 at 50°C, 3.0 kg/cm², and 2.4 m/sec. Module UFP 10 (Rhone-Poulenc Co.) equipped with a polyacrylonitrile (PAN) membrane or a polysulfone (PS) membrane was used.

Visible gels were observed on both membranes after ultrafiltration (UF) of reconstituted skim milk but not after UF concentration of fresh skim milk. Fluxes of both membranes were almost the same and were about 10 l/m² · hr at CF 6.

The fouled membranes were cleaned successively in three steps : (1) water cleaning, (2) hand cleaning with a soft sponge to remove deposits on the membrane surface and (3) alkali detergent cleaning. Fluxes were not restored by steps (1) and (2), but step (3) restored the membrane. The protein contents of the alkali-cleaning solution increased with cleaning time. These results suggested that membrane fouling here is probably due to the milk proteins in the membrane pores.

(Received October 14, 1986)

緒 言

世界の乳業における限外濾過プロセスの利用は, 神武⁽¹⁾が述べているように, 1970 年代初頭にホエーからの蛋白質回収に実用化されて以来, 着実に伸びてきている。また, 牛乳の UF 処理液からの製品化もなされてきている。しかし, 透過流束の低下をもたらすファウリング (膜面汚れ) は, 限外濾過における大きな問題であ

り, 乳業での利用においても例外ではない。

このファウリングについては, 一般に, ゲル分極モデル⁽²⁾で説明されているが, 木村と中尾⁽³⁾はこれを溶質の膜面付着による膜性能の劣化であると定義し, ゲル層, スケール層および目詰りなど, そのファウリング状態は処理液によりさまざまであることを述べている。

この処理液特有のファウリング現象を理解することは, ファウリング防止を図るうえからも, また, いったん低下した膜性能を回復させる洗浄においても重要である。しかしながら, 乳業での限外濾過の利用において,

[†] 脱脂乳の限外濾過処理におけるファウリングの研究 (第 1 報)

ファウリングと洗浄性について総合的に検討した報文はほとんどない。とくに脱脂乳については、ファウリングは蛋白質の膜面への付着またはゲル層の形成であるとする Gernedel と Kessler⁽⁴⁾、山村と加藤⁽⁵⁾、および Patel と Reuter⁽⁶⁾ の報文と、中西と Kessler⁽⁷⁾ によるファウリング膜の水洗浄実験の報文などがあるのみである。

本研究では、脱脂乳の限外濾過濃縮において生ずるファウリング現象を、透過流束と膜の水洗、手洗および薬剤洗浄との関係において検討し、さらに、薬剤洗浄における洗浄液中の汚れ成分の経時変化をも併せて検討した。

実験方法

1. 装置および膜 実験に用いた限外濾過装置のフローダイアグラムを Fig.1 に示す。限外濾過モジュールは平膜式の UFP 10 (ローズプーラン社製：流路、高さ 1.5 mm×幅 150 mm) を用いた。有効膜面積は 0.88 m² (16 枚×0.055 m²/枚) である。使用した膜は同じくローズプーラン社製の IRIS 3038 膜 (ポリアクリロニトリル膜：PAN) および三井石油化学工業社製の MPS 3400 膜 (ポリスルホン膜：PS) である。これらの膜仕様を Table I^(8,9) に示す。

2. 原料乳とその調製法 還元脱脂乳と生脱脂乳の 2 種類を用いた。いずれも牛乳用濾紙 (ミルバップ) で前濾過した後、限外濾過装置に供給した。

還元脱脂乳は、雪印乳業社製の脱脂粉乳を目標固形分 8.5% になるよう温水 (50°C) にて溶解し、1 時間保持後、実験温度に調温して実験に供した。

生脱脂乳は全酪連新東京工場より入手し、殺菌 (65°C, 30 分) 後、実験温度に冷却して用いた。

3. 濃縮実験と濃縮倍率 脱脂乳の限外濾過処理は、回分濃縮方式で行い、透過液の瞬間量 (透過流束) と積算量を測定した。濃縮倍率 (concentration factor : CF) は仕込量を濃縮液量 (= 仕込液量 - 積算透過液量) で除して求めた。

実験条件は、初期脱脂乳量 130 kg、運転温度 50°C、平均運転圧：(入口 3.5 kg/cm² + 出口 2.5 kg/cm²)/2 = 3 kg/cm²、膜面流速 2.4 m/sec である。限外濾過処理は、透過流束が急激に低下した後安定する時点、すなわち、濃縮倍率 6 にて終了した。その後、装置内の濃縮乳を回収し、水で白濁がなくなるまでゆっくりゆすぎ、この限外濾過膜をファウリング膜とした。

Fig.1. Flow Diagram of UF Pilot Plant. T, temperature indicator; AT, agitator; HV, hand valve; PI, pressure indicator; FCV, flow control valve; FI, flow indicator; PCV, pressure control valve; TIC, temperature indicator and controller.

4. ファウリング膜面のゲル確認 モジュールを分解して、ファウリング膜面の目視と触感にてゲル層の有無の確認を行った。

5. 膜洗浄テスト 生脱脂乳でファウリングが生じた限外濾過膜の洗浄性テストを Fig.4 に示した手順で行い、各洗浄ごとに透過流束の回復性を測定した。洗剤洗浄においては、ヘンケル白水社製の Ultrasil-25 (塩素化アルカリ洗剤) 1% 溶液 30 kg を用いて循環洗浄法を実施し、経時的に洗浄液のサンプリングを行った。

これらの洗浄テストに用いた水はすべて 0.8 μm 精密濾過膜にて濾過した水道水を用いた。

6. 分析方法 原料乳および濃縮乳は試料そのまま、洗浄液試料各 1 l は温浴上で濃縮後、分析に供した。一般成分は食品分析法⁽¹⁰⁾に従い、全固形分は常圧加熱法により、蛋白質はケールダール法 (係数：6.38)、脂肪はレーゼゴットリーブ法、乳糖はレインエイノン法、灰分は乾式灰化法にて分析した。

また、洗浄液の無機成分分析は、試料を濃硫酸と過酸化水素を用いて湿式分解後、原子吸光法にて、原子吸光

Table I. Specification of Membranes

Membrane	IRIS3038	MPS3400
Maker	Rhone-Poulenc	Mitsui Petro-chemical Industries
Material	Poly-acrylnitrile (PAN)	Polysulfone (PS)
Cut off value (MW)	15,000~20,000	30,000~40,000
pH allowance	1~10	1~13
Max. temp. (°C)	60	90

Table II. Composition of Skim Milk and Retentate of Ultrafiltration at Different Concentration Factors (%)

	Total solid	Protein	Fat	Lactose	Ash
Skim milk	8.74	3.08	0.19	4.52	0.76
Retentate					
CF 2	11.83	5.89	0.37	4.49	1.00
CF 3.5	17.33	10.18	0.65	4.50	1.43
CF 6	26.50	18.16	1.15	4.22	2.07

光度計 HITACHI 180-80 型を用いて行い, Na, K, Ca を測定した。P は灰化後, アレン法⁽¹⁾で測定した。

結果と考察

1. ゲル観察テスト

生脱脂乳および還元脱脂乳を6倍まで限外濾過濃縮したときの透過流束 (Flux) の変化を Fig. 2 に示す。透過流束はすでにこの PAN 膜について神武ら⁽¹²⁾が報告しているとおり, 高い値を示した。6倍までの所要時間は透過流束の高いほうから, それぞれ 127 分, 132 分, 142 分であった。濃縮乳の一般組成においては, すでに神武ら⁽¹²⁾が報告しているように, 生脱脂乳と還元脱脂乳との違いはほとんどなく, また, 膜による違いも認められなかった。原料乳から6倍濃縮までの成分変化の1例を Table II に示す。

透過流束は濃縮が進むにつれ減少し, 生脱脂乳と還元脱脂乳とはその低下率は多少異なるが, いずれの場合も3~4倍のところで急激な透過流束の低下が起きている。この低下は, 膜面にゲル層が発生したことによるものと推定した。そこで, 透過流束がほぼ平衡に達した6倍濃縮時で限外濾過濃縮を終了し, 水ゆすぎ後, 膜面観察を行った。還元脱脂乳では, Fig. 3 に示すようにゲルの存在が確認されたが, 生脱脂乳では認められなかった。この違いは, 還元脱脂乳の場合, 蛋白質が一度脱水されているため, 還元しても溶質として不安定で, 濃度分極により膜面上の濃度が上昇し, ゲル化したものと判断した。このゲルは, 還元脱脂乳の場合, いずれの膜でも観察された。しかし, このゲルの存在にもかかわらず, 還元脱脂乳の透過流束は, 濃縮倍率6の時点で, 生脱脂乳のそれとほぼ等しい値となっている。このことは, ゲルが透過流束にほとんど影響を及ぼしていないことを示唆している。また, 生脱脂乳の場合, たとえ目視や触感で感知できるゲルが存在したとしても, 透過流束

Fig. 2. Flux Changes in UF of Skim Milk at 50°C, 3.0 kg/cm² and 2.4 m/sec. ○, PS membrane, fresh skim milk; ●, PS membrane, re-constituted skim milk; △, PAN membrane, fresh skim milk.

Fig. 3. Gel Formed on the Membrane in UF Concentration of Reconstituted Skim Milk up to CF 6.

には影響を及ぼさないものと推測される。この点は, 後述するように, 膜面の手洗い前後の水透過流束がほとんど変化しないことから確認された。

膜種による透過流束の違いは, 生脱脂乳において, 濃縮倍率4以下では PAN 膜のほうが PS 膜より高い透過流束を示したが, 濃縮がさらに進むにつれ, 透過流束はいずれの膜でも低下していき, その傾向は同じであった。高濃度になるほど, 膜種による影響よりも濃縮分極およびファウリングによる透過流束低下のほうが優位となることを示している。

2. 洗浄テスト

(1) 水洗浄と手洗 洗浄による透過流束の回復性を Fig. 4 に示す。水洗浄1においては透過流束の回復はわずかに PS 膜にみられるが, ほとんど水洗浄の効果はなかった。また, 手洗2前後でみられる PS 膜の透過

流束の回復性も微々たるもので、手洗の効果はないといえる。手洗によって膜面の付着物（目視、触感では観察されなかったが）は除去されており、それでも、手洗の効果がなかったことは、①ファウリングが生じた膜の水の透過流束の低下は付着層、ゲル層によるものではなく、目詰りによること、および②このファウリングによる透過流束の低下は、水洗浄や、手洗では回復しないことを示している。なお、PS 膜が、水洗浄時、PAN 膜よりもやや高い透過流束を示しているが、これは神武らが報告している PAN 膜との孔径の違い⁽¹³⁾や、目詰り物質のおおの膜との親和性が異なるため、目詰り状態が違っていることによるものであろう。

中西と Kessler⁽⁷⁾ は脱脂乳の UF 処理でファウリングが生じた膜の水洗浄テストにおいて、30 分間で水の透過率の 70% まで回復したことを報告している。この結果は、本実験の結果と異なっているが、彼らの実験方法の場合は、透過液を再び濃縮液に戻す全循環運転を 1 時間行って膜をファウリングさせるもので、ファウリン

Fig. 4. Changes of Flux (J_v) of Fouled Membranes (—○—PS Membrane and —△—PAN Membrane) with Time during Cleaning with (1) Water, (2) by Hand with Soft Sponge, and (3) with Detergent, 1% Ultrasil-25 at 45°C, 1 kg/cm² and 2.8 m/sec :

Membrane cleaning steps	Other steps
1 Water cleaning	A Removing retentate and rinsing B 1st CIP of UF plant by-passed UF module
2 Hand cleaning of UF membrane with soft sponge to remove gels or deposits on membrane	C during 2nd CIP of UF plant D Rinsing
3 Alkali-cleaning, 1% Ultrasil-25	E Rinsing F Pure water flux measurement

グの程度は低いと推定され、また使用膜は酢酸セルロース膜で本実験の使用膜と材質が異なっておりこれらの要因が水洗浄効果を大きくしたものであろう。

(2) アルカリ洗浄 上記の水洗浄と手洗後に実施したアルカリ洗浄で、透過流束は早速に回復し、PS 膜で 30 分、PAN 膜では 40 分で定常に達した。

洗浄液中の無機質の経時変化を Table III に示す。無機質は経時的にほとんど変化なく、これらがファウリング物質になっているとはいえない。洗浄液の成分中、経時的に最も変化したものは蛋白質で、その様子を Fig. 5 に示す。この結果から蛋白質がファウリング物質であると結論した。

PAN 膜は、透過流束の回復曲線とほぼ並行して、蛋白質が増加しているが、長時間洗浄 (90 分) では再び減少しており、蛋白質の膜への再付着が示唆される。しかしながら、Fig. 4 に示すように透過流束の低下には大き

Table III. Change of Mineral Concentrations of Alkali Solution, 1% Ultrasil-25, with Time.

Sampling time (min)	Conc. (mg/l)							
	PS membrane				PAN membrane			
	Na	K	Ca	P	Na	K	Ca	P
0	1400	3.9	26	31	1150	4.5	34	29
1	1310	3.9	26	31	1180	4.5	36	30
15	1390	4.0	28	30	1110	4.5	36	30
30	1310	4.0	27	31	1110	4.5	36	29
60	1320	4.2	27	31	1110	4.5	35	28
90	1310	4.2	27	29	1150	4.5	35	29

Fig. 5. Change of Protein Content in the Detergent Solution, 1% Ultrasil-25, Used for PAN (—△—) and PS (—○—) Membranes with Time.

く現れていない。これは洗剤により蛋白質が変質していることにより、再付着しても目詰り効果が減少しているためであろう。

他方、PS 膜においては、透過流束の回復とは並行せずに、遅れて洗浄液中の蛋白質が増加している。これは PS 膜の孔径がふぞろい⁽¹²⁾であるため、径の大きな孔が早く洗浄され、この部分に占める透過流束の割合が大きくなり、早い透過流束の回復になったものと推察される。

PAN 膜と PS 膜、それぞれの洗浄液中の蛋白質量の違いは、膜に目詰りした蛋白質量の違いによるものであろう。PAN 膜、PS 膜への蛋白質のファウリング推定量はそれぞれ 0.11 mg/cm^2 、 0.04 mg/cm^2 であった。

アルカリ洗浄後の純水透過流束は、使用前のそれと比較して、PAN 膜で 100%、PS 膜で 75% の回復率であり、このアルカリ洗浄の有効性が確認された。

以上の結果は、透過流束の低下をもたらすファウリングは、蛋白質の膜面付によるものとする Gernede と Kessler⁽⁴⁾、山村と加藤⁽⁵⁾、Patel と Reuter⁽⁶⁾ の説と異なり、蛋白質の目詰りであることを示唆するものである。このファウリング現象について、さらに第 2 報で詳しく検討する。

要 約

生脱脂乳 (65°C, 30 分殺菌) および還元脱脂乳を 2 種の膜 (ポリアクリロニトリル膜: PAN 膜, ポリスルホン膜: PS 膜) で、限外濾過 (50°C, 3 kg/cm^2 , 2.4 m/sec) し、6 倍まで濃縮した。膜透過流束はファウリングにより低下したが、これらの膜表面のゲルの有無を、目視および触感で確認したところ、還元脱脂乳の場合のみ、膜種に関係なく、ゲルが確認された。しかし、透過流束は、ゲルの有無に関係なく、また膜種にも関係なく、6 倍濃縮付近で約 $10 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ に収束した。これは、ゲルは透過流束にあまり影響を及ぼさないことを示

唆するものである。

さらに、生脱脂乳でファウリングが生じた膜の洗浄テストを実施した。水洗浄でも、また膜面をスポンジで手洗しても、いずれの場合も、純水透過流束はほとんど回復しなかった。この後に実施したアルカリ (Ultrasil-25, 1%) 洗浄により、純水透過流束は 75% (PS 膜) ~ 100% (PAN 膜) 回復した。これらの洗浄液のファウリング物質成分中、蛋白質含量のみが経時的に増加した。

これらの結果は、脱脂乳の限外濾過濃縮時、透過流束の低下をもたらすファウリングは乳蛋白質の膜細孔への目詰りであることを示唆している。

本研究は、食品産業膜利用技術研究組合⁽¹⁴⁾の研究の一つとして行われたものである。

- (1) 神武正信: 膜, **10**, 87 (1985).
- (2) W. F. Blatt, A. Dravid, A. Michaels, and L. Nelson: "Membrane Science and Technology," ed. by J. E. Flinn, 1970, p. 47.
- (3) 木村尚史, 中尾真一: 「人工膜」, 星 猛, 木村尚史, 円沢宏共編, 化学同人, 1981, p. 65.
- (4) G. Gernedel and H. G. Kessler: *Verfahrenstechnik*, **15**, 646 (1981).
- (5) 山村健治, 加藤宏夫: 住友重機械技報, **29**, 86 (1981).
- (6) R. S. Patel and H. Reuter: *Milchwissenschaft*, **40**, 592 (1985).
- (7) 中西一弘, H. G. Kessler: 「食品化学工学」, 化学工学協会・食品化学工学研究会編, 化学工学協会, 1983, p. 37.
- (8) ローヌブーラン社カタログ.
- (9) 三井石油化学工業(株)カタログ.
- (10) 日本食品工業学会, 食品分析法編集委員会: 「食品分析法」, 光林, 1982.
- (11) R. J. L. Allen: *Biochem. J.*, **34**, 858 (1940).
- (12) 神武正信, 内田幸生, 佐藤孝義, 下田幸三: 雪印乳業技術研究所報告, 83 号, 67 (1986).
- (13) 神武正信, 内田幸生, 木村利昭, 相良康重, 渡辺敦夫, 中尾真一: 膜, **10**, 310 (1985).
- (14) 難波靖尚: 食品工業, 12 下, 28 (1983).