食品含油廃水処理を目的とした粗レシチン/ 水エマルションの濾過特性の検討

川勝孝博*・中島雅達**・市川創作***・鍋谷浩志****・中嶋光敏****

Study on Filtration Characteristics of Crude Lecithin/Water Emulsion for Food Oily Waste Water Treatment

Takahiro KAWAKATSU*, Masamichi NAKAJIMA**, Sousaku ICHIKAWA***,
Hiroshi NABETANI**** and Mitsutoshi NAKAJIMA****

* *The Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aramaki Aza Aoba
07, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8579*

** *Department of Development, Kyowa Kako Co., Ltd., Nishigotanda
7-25-19, Shinagawa-ku, Tokyo 141-0031*

*** *Institute of Applied Biochemistry, University of Tsukuba, Tennodai
1-1-1, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8572*

**** *National Food Research Institute, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries,
Kannondai 2-1-2, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8642*

As for oily waste water treatment in food industries, the membrane technology has a large potential to reduce the operation time, equipment space and total costs. Using crude lecithin/water emulsion as a model of oily waste water, filtration characteristics on the flux and total organic carbon (TOC) rejection were investigated with a wide range of membranes in reverse osmosis, nanofiltration, ultrafiltration, and microfiltration. Constant flux and TOC rejection were obtained in crossflow filtration with hydrophilic membranes having smaller pores than the emulsion droplets (1~2 μ m). Free phospholipids were removed with reverse osmosis membranes or nanofiltration membranes having high NaCl rejection abilities. When microfiltration membranes having larger pores than the emulsion droplets were used, the membrane characteristics such as the pore structure and hydrophobicity largely affected the filtration characteristics: asymmetric membranes gave relatively high fluxes when its loose side was used against the feed emulsion as a depth filter, symmetric membranes having a spongoid pore structure and a pore size similar to the emulsion droplets brought about almost 0 flux owing to an extreme progress of pore blocking, hydrophobic membranes of adequate pore sizes showed a possibility to result in the negative TOC rejection.

(Received, Jul. 6, 1998 ; Accepted, Dec. 28, 1998)

地球環境への負荷の低減が叫ばれる中、廃水処理に要求される水準がますます高まってきており、例えば、廃水中の重油類の含有量は 5 ppm、動植物油脂類の含有量

は 30 ppm 以下に規制されている¹⁾。従来から、含油廃水の処理には生物処理法や曝気法が用いられているが、省スペース化、コスト削減、水質の改善、あるいは処理速

* 東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 07)

** 共和化工株式会社 (〒141-0031 東京都品川区西五反田 7-25-19)

*** 筑波大学応用生物化学系 (〒305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1)

**** 農林水産省食品総合研究所 (〒305-8642 茨城県つくば市観音台 2-1-2)

度の向上を目的として、膜分離法の適用が検討されはじめている²⁾。これまでに、精密濾過膜を用いた研究として、半導体のアルカリ洗浄水からの油分の除去（セラミック膜）³⁾、アルキルベンゼンプラント廃水からの芳香族やパラフィンの除去（セラミック膜）⁴⁾、ラウリル硫酸ナトリウム（SDS）で水中に分散させた灯油の除去（回転型セラミック膜）⁵⁾、水中に分散させたドデカンの除去（高分子膜とセラミック膜）⁶⁾などが挙げられる。また、限外濾過膜を用いた研究としては、切削油（高分子膜、攪拌セル）⁷⁾、切削油（高分子膜、流通式平膜セル）⁸⁾、イラニアン粗製油（管状のセラミック膜）⁹⁾を水中に分散させて除去を行ったものが報告されている。一般的に、含油排水はO/W（oil in water）エマルジョンの状態になっており、分散している油滴は液体であるが、多孔質ガラス精密濾過膜を用いた油滴の分画実験¹⁰⁾¹¹⁾や、シリコンマイクロチャネルを用いた濾過現象の顕微鏡観察¹²⁾などから、固体粒子に近い挙動を示すと考えられる。膜分離法は阻止対象とする粒子・物質のサイズの違いにより、逆浸透法、ナノ濾過法、限外濾過法、および精密濾過法に分類されるが、これらの膜で含油廃水を処理した場合の濾過特性に関する系統的な研究はほとんどなされておらず、また、食品産業関連の含油廃水の膜処理について検討を行った報告も少ない。例えば、大豆油を精製する際の脱ガム工程では、油に水や水蒸気を接触させて水相側にレシチンや樹脂状物質を抽出して除いている。水相中の主成分はレシチンであり、油（トリグリセリド）もO/Wエマルジョンの状態が存在する¹³⁾。レシチンは、

食品用乳化剤として有用であり、含レシチン廃水からも精製されているが、多くのエネルギーを必要とする減圧加熱法が用いられている¹³⁾。現状では、含レシチン廃水のほとんどは脱脂大豆かすに再吸収させて飼料にするなどの方法で処分されている¹³⁾。したがって、含レシチン廃水を省エネルギー的に処理し、レシチンの濃縮も可能な膜処理の適用可能性を検討することは意義深いと云える。

そこで本研究では、逆浸透膜、ナノ濾過膜、限外濾過膜、および精密濾過膜といった種々の細孔径、構造、材質の異なる膜を用いて、粗レシチン（トリグリセリド、リン脂質混合物）を水に分散させたO/Wエマルジョンを濾過処理した際の透過流速や油分の阻止率などの濾過特性に関する検討を行った。また、疎水性の精密濾過膜を用いて、O/Wエマルジョンの油滴を膜内に蓄積させ、解乳化させる試みも報告されていることから^{14)~16)}、精密濾過膜に関しては膜の親疎水性の影響についても検討を行った。

実験方法

1. 供試材料

(1) 粗レシチン/水エマルジョン

粗レシチン（リン脂質60~70%、トリグリセリド27~37%混合物）として和光純薬製の大豆レシチン（Lecithin, from Soybean）を用いた。水10 lに粗レシチンを4.6 wt%加え、図1に示す（株）日本精機製作所製の装置を用いて、一晚、弱攪拌して予備乳化を行った。その後、

Fig. 1 Apparatus for emulsification

同じ装置を用いて、水温 25℃、約 7 300 ppm で 20 分間攪拌することで、含油廃水モデル原液として粗レシチン/水エマルジョンを調製した。この時の原液の pH は 6.3 であった。エマルジョンの顕微鏡観察を行ったところ、1~2 μm の油滴が形成されていることが分かった。今回の条件では、レシチン濃度 4.6 wt% が、分相せずにエマルジョンの作製が可能な上限であった。阻止率を求めるため、原液と透過液の全有機炭素 (TOC) を島津製作所の TOC-5000 で測定した。原液エマルジョンの TOC 値は、約 10 000 ppm であった。

(2) 膜

使用した逆浸透膜およびナノ濾過膜を表 1、限外濾過膜を表 2 にそれぞれ示す。膜の緻密さを、逆浸透膜とナノ濾過膜の場合は NaCl の阻止率、限外濾過膜の場合は分画分子量で表している。使用した精密濾過膜を表 3 に示す。精密濾過膜の場合は、細孔径以外に、細孔構造、親疎水性の違いが透過流束や TOC 阻止率におよぼす影響を検討する。酢酸セルロース (CA) 非対称膜は、デプスフィルターであり、粗な面 (LS) と密な面 (TS) のどちらを原液側に用いるかによって、濾過特性が異なることが予測される¹⁷⁾¹⁸⁾。セルロース混合エステル (CE) 膜

とポリビニリデンフロライド (PVdF) 膜はスポンジ状の細孔を持つ対称膜である。ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 膜は、延伸によって細孔が形成されるため細長い形状の細孔を持つ。一般的には疎水性であるが、親水化処理したものも市販されており、細孔構造が同じ親水性膜として比較のため使用した。ポリカーボネート (PC) 膜は、トラックエッチング処理膜であり、均一な直円筒状の細孔を持つ膜である。

2. 濾過実験装置

図 2 に東レ(株)製の濾過実験装置を示す。膜モジュールは 3 連になっており、クロスフロー濾過方式で異なる 3 種の膜を同時に試験することが可能である。その際、膜の下側を原液が流れ、膜の上部から透過液を回収する。流量や操作圧力の調節はバイパスと各バルブの開閉で行う。今回は、原液量を 10 l として、原液濃度が一定となるように透過液を原液に戻す全循環方式で実験を行った。温度は 25℃、原液流量は 3 l・min⁻¹ とした。操作圧力は、逆浸透およびナノ濾過膜の場合は、(1~3) × 10⁶ Pa、限外濾過膜の場合は、(2~6) × 10⁵ Pa、精密濾過膜の場合は、5 × 10⁴ Pa とした。300 分間運転を行うことによって、透過流束はほぼ定常に達したため、この時の

表 1 実験に用いた逆浸透膜およびナノ濾過膜

名 称	NaCl 阻止率 [%]	材 質	メーカ
ES-10	99.5	ポリアミド系複合膜	日東電工
NTR-7250	60	ポリビニルアルコール系	
NTR-7450	50	スルホン化ポリエーテル	
NTR-7430	30	スルホン系	
HR-98	98	複合膜	DDS (三井東圧機工)
G 5	65	ポリアミド系複合膜	Desalination
G 10	30		(三晃商会)
G 20	10		

表 2 実験に用いた限外濾過膜

名 称	分画分子量	材 質	メーカ
GR-90 pp	2 000	ポリスルホン	DDS (三井東圧機工)
GR-81 pp	6 000		
GR-61 pp	20 000		
GR-60 pp	25 000		
GR-51 pp	50 000		
GR-40 pp	100 000		

表 3 実験に用いた精密濾過膜

特 徴	親 水 性					疎 水 性
	非対称	対 称			直円筒	対 称
材質	CA	CE	PVdF	PTFE	PC	PTFE
孔径 [μm]						
0.025		VSWP				
0.1		VCWP		JVWP		
0.2					GTTP	
0.22	FM-22*	GSWP				
0.45	FM-45*	HAWP	HVLP			
0.8	FM-80*	AAWP				
1				JAWP		FAWP
5	FM-500*	SMWP				LSWP
8		SCWP				
10				JCWP		LCWP

CA：酢酸セルロース，CE：セルロース混合エステル，PVdF：ポリビニリデンフロライド，PTFE：ポリテトラフッ化エチレン，PC：ポリカーボネート

*富士写真フィルム社製，その他の膜は Millipore 社製

Fig. 2 Apparatus for filtration experiment

透過流束を定常透過流束とした。膜モジュール内での原液の流れを図3に示す。原液は円形平膜の下側中央から流入し、外周部に向かって広がるように流れて流出す

る。膜面積は 0.003 m^2 ，流路長さ（有効膜面の半径）32 mm，平均流路幅（有効膜面の外周の1/2）100 mm，流路高さ 1.45 mm である。

Fig. 3 Feed flow in membrane module

実験結果および考察

1. 逆浸透膜およびナノ濾過膜

まず、逆浸透膜およびナノ濾過膜を用いて、粗レシチン/水エマルションの濾過を行った。実験の前後で、二相分離やエマルションの油滴径が大きくなるなどの原液の解乳化現象は観察されなかったが、これは、他の膜を用いた実験でも同様であった。

図4(上)に操作圧力と定常透過流束の関係を示す。原点を通る直線は、それぞれの膜の純水透過流束を表している。定常濾過流束は、純水透過流束とは大きく異なり、膜の種類や圧力によらずほぼ一定の値、 $(2\sim4) \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{S}^{-1}$ となっていることが分かる。運転時間にもなう透過流束の減少は、エマルションの油滴が粒子として機能し、膜面で抵抗(ケーキ)層を形成していることが原因と考えられる。クロスフロー濾過では、一般的に、透過液の流れによって膜面に運ばれる油滴の量が、原液の流れによってかき取られる量とバランスするまで透過流束が減少する¹⁹⁾。今回の実験では、原液流量を $3 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ と固定しているため、油滴のかき取り量

は一定である。膜の種類によらず同じ透過流束が得られたことは、この細孔領域では、細孔径や膜材質は透過流束に影響をおよぼさないことを意味している。

図4(中、下)に、各逆浸透膜、ナノ濾過膜における透過液中のTOC濃度とTOC阻止率を示す。原液濃度は $10\,000 \text{ ppm}$ であり、いずれの膜でも90%以上の阻止率が得られている。G5膜では 10 ppm の透過液濃度、99.9%の阻止率が得られているのに対し、G10膜では 700 ppm 、93%程度である。オリゴ糖の阻止率について検討を行った研究より、G5、G10膜の分画分子量は、それぞれ、600、1000付近であることが分かっている²⁰⁾。リン脂質の分子量は700程度であることから、G5膜とG10膜が、ちょうど遊離のリン脂質を阻止する境界領域の細孔を有する膜に当たると考えられる。トリグリセリドの主成分と考えられるトリオレインの分子量も900弱であるが、その大部分はリン脂質に囲まれ、より大きな油滴の状態が存在していると考えられる。すなわち、油滴の形成に使われているトリグリセリドやリン脂質は阻止されていると考えられる。リン脂質がミセルを形成している可能性については次の限外濾過膜で議論する。塩の

Fig. 4 Effects of the operating pressure on the steady state flux (top), TOC concentration in permeate (middle) and TOC rejection (bottom) in filtration of crude lecithin/water emulsion using reverse osmosis and nanofiltration membranes

Fig. 5 Effects of the operating pressure on the steady state flux (top), TOC concentration in permeate (middle) and TOC rejection (bottom) in filtration of crude lecithin/water emulsion using ultrafiltration membranes

阻止率が30%以下の膜で、圧力が高くなると阻止率が高くなる傾向が観察されたが、これは、膜面に堆積した油滴層が二次膜として機能し、圧力が高くなるほど厚く緻密になったためと考えられる。

2. 限外濾過膜

図5(上)に限外濾過膜を用いて、粗レシチン/水エマルションの濾過を行った際の操作圧力と定常透過流束の関係を示す。限外濾過膜でも、逆浸透膜やナノ濾過膜と同等の定常透過流束が得られている。逆浸透膜やナノ濾過膜を用いた実験と同様の機構で、油滴の堆積とかき取りがバランスしたところで透過流束が定常に達したものと推察される。

図5(中、下)に限外濾過膜における透過液中のTOC

濃度とTOC阻止率を示す。TOC濃度は600ppm前後、TOC阻止率は90~95%で、ともに膜による違いはなく、G10膜と同等の値を示している。限外濾過膜は、G10膜より分画分子量が大きく、遊離のリン脂質は阻止しないが、油滴に関しては完全に阻止していると考えられる。この結果から、遊離のリン脂質濃度は、数百ppm程度であり、その他のリン脂質は、分子量100,000以下のミセルの状態ではほとんど存在せず、それ以上の大きさの油滴の形成に使われていると考えられる。

3. 精密濾過膜

図6に親水性精密濾過膜を用いて、粗レシチン/水エマルションの濾過を行った際の膜細孔径と透過液中のTOC濃度の関係を示す。油滴の大きさが1~2 μ m、原液

Fig. 6 Effects of the membrane pore size on TOC concentration in permeate in filtration of crude lecithin/water emulsion using hydrophilic micro-filtration membranes

の TOC 濃度が 10 000 ppm であることから、細孔径が 1 μm 以上の膜では、油滴はほとんど阻止されないことが分かる。また逆に、細孔径が 0.22 μm 以下の膜では、限外濾過膜と同等の TOC 濃度となっており、遊離のリン脂質以外の油分である油滴は阻止していると推察される。

図 7 に細孔径 0.22 μm 以下の親水性精密濾過膜における透過流束と TOC 阻止率の経時変化を示す。細孔構造や材質の違いの影響はなく、いずれの場合も、逆浸透膜、ナノ濾過膜、限外濾過膜における定常透過流束と同等の透過流束に濾過初期から達しており、油滴ケーキ層の形成が速やかに起こっていることが分かる。TOC 阻止率も濾過初期から限外濾過膜で得られる値に達しており、油滴のもれはほとんど生じていないと考えられる。

図 8 に細孔径 0.45 μm 以上の親水性、疎水性精密濾過膜における TOC 阻止率と透過流束の時間による変化 (30~300 min) を示す。細孔径 0.45 μm の膜の場合は、0.22 μm 以下の膜とほぼ同等の透過流束とわずかに低い TOC 阻止率が得られている。それより孔径の大きい精密濾過膜の場合は、膜材質や膜構造の影響が顕著に現れている。

(1) 非対称構造を持つ CA 膜の場合

粗な面 (LS) を原液側に用いるデブスフィルターとしての使用の方が、密な面 (TS) を用いるスクリーンフィルターとしての使用より、初期透過流束が高くなっている。これは、TS を用いた場合は、膜表面における油滴の付着が直接的な細孔の閉塞と透過流束の減少をもたらすが、LS を用いた場合は、膜内で油滴が捕捉されても周りに透過液が流れる空間が確保され、細孔閉塞が起こりにくいためと考えられる。時間の経過とともに透過流束が減少し、TOC 阻止率が上昇しているのは、膜内で捕捉された油滴が透過抵抗の増加に寄与するとともに、他の油滴の透過を妨げるためと考えられる。ただし、FM 500 (TS) の場合は、密な面を原液側に使用しているため、膜内での油滴の捕捉性が不十分であり、細孔も大きいため、TOC 阻止率は上昇せず、細孔の部分的な閉塞による透過流束の単純な減少に止まっている。

(2) 対称構造を持つ CE 膜の場合

0.8 μm と 5 μm の膜では、透過流束が 0 近くまで減少した。この原因として、これらの膜は、油滴と同等、もしくはそれより若干大きく、膜厚方向に対称に存在している細孔を有しており、このため油滴によって、ほぼ完

Fig. 7 Time course of the flux and TOC rejection for hydrophilic microfiltration membranes having $0.22\mu\text{m}$ or smaller pores

全に閉塞されたことが考えられる。8 μm の膜になると非対称 CA 膜と同様の濾過特性を示している。これは、細孔が油滴と比較して充分大きくなり、閉塞が起りにくくなったことを示唆している。ポリメチルメタクリレート粒子を用いた実験では、細孔径が粒子径に近いところで高い定常透過流束が得られているが¹⁷⁾、これは緻密層の薄い非対称膜をデプスフィルターやスクリーンフィルターとして用いた結果である。また、粒子が完全な固体であり、変形によって細孔が完全に塞がれてしまうことがないことも要因である。今回のように変形可能な油滴を濾過する場合においては、細孔径が油滴の大きさに近い対称膜は、細孔閉塞による透過流束の低下を最も引き起こしやすい選択であると云える。

(3) 親水性・疎水性 PTFE 膜の場合

細孔径 1.0 μm の親水性 PTFE 膜の場合、非対称 CA 膜と同様の濾過特性を持つ。細孔径が油滴の大きさに近い対称膜であるにも関わらず、透過流束が 0 にならなかったのは、細孔が細長く、油滴が細孔内に捕捉されても間隙が残るためであると推察される。疎水性 PTFE 膜の場合は、孔径 1 μm 、5 μm の膜で、負の TOC 阻止率

が現れている。これは、O/W エマルションの濾過に疎水性膜を用いると、膜内で油滴が蓄積し、濃縮されて透過することを意味しており、既往の報告^{14)~16)}を支持する結果である。疎水性膜でも細孔径が 10 μm となると、素通りする油滴が増えるため、非対称 CA 膜と同様の濾過特性が現れた。

要 約

食品産業における含油廃水のモデルとして粗レシチン/水エマルションを用い、種々の膜を用いて、透過流束や TOC 阻止性能といった濾過特性の検討を行った。油滴の大きさより小さな孔径の親水性膜でクロスフロー濾過を行うことで、一定の透過流束と TOC 阻止率が得られることが明らかになった。これらの膜では、透過流束は原液流量によって決定されるため、細孔径や材質によらずほぼ同じ定常透過流束が得られた。TOC 阻止性能は、塩阻止性能 30% のナノ濾過膜、限外濾過膜、細孔径 0.22 μm の精密濾過膜まで、ほぼ同じであり、遊離のリン脂質の除去には逆浸透膜か NaCl の阻止率が高く緻密なナノ濾過膜を用いる必要があることが分かった。逆に

Fig. 8 Relationship between TOC rejection and the flux and TOC rejection with the passage of time for hydrophilic or hydrophobic microfiltration membranes having 0.45 μm or larger pores

90% 以上のリン脂質やトリグリセリドの除去濃縮を行うためには、0.22 μm 以下の細孔を持つ精密濾過膜であれば十分であると云える。油滴の大きさ以上の細孔径を持つ精密濾過膜を用いた場合は、細孔構造や親疎水性によって、様々な特異的な濾過特性が見られた。非対称膜はデプスフィルターとしての使用の方が高い透過流束が得られること、油滴の大きさと同等のスポンジ形状の細孔を持つ対称膜を用いると透過流束が 0 近くまで減少すること、疎水性膜を用いると負の TOC 阻止率が得られる場合があることが分かった。

文 献

- 1) 全国の水質規制値・平成 7 年, 8 年版, アイピー

- シー水質編集室編 (アイピーシー, 東京) p. 78 (1996).
- 2) 水リサイクル技術の親展開, 東レリサーチセンター調査研究部門編 (東レリサーチセンター, 東京) p. 83 (1995).
- 3) SCHWERING, H., GOLISCH, P. and KEMP, A.: *Plat. Surface Finish.*, 80, 56 (1993).
- 4) LAHIERE, R.J. and GOODBOY, K.P.: *Env. Prog.*, 12, 86 (1993).
- 5) MURASE, T., OHN, T. and KAMIMURA, K.: 化学工学論文集, 22, 120 (1996).
- 6) KOLTUNIEWICZ, A.B., FIELD, R.W. and ARNOT, T. C.: *J. Membrane Sci.*, 102, 193 (1995).
- 7) LEE, S., AURELLE, Y. and ROQUES, H.: *J. Membrane Sci.*, 19, 23 (1984).

- 8) BELKACEM, M., HADJIEV, D. and AURELLE, Y. : *Chem. Eng. J.*, **56**, 27 (1995).
 - 9) LÓPEZ, R.V., ELMALEH, S. and GHAFOR, N. : *J. Membrane Sci.*, **102**, 55 (1995).
 - 10) NAKASHIMA, T. and SHIMIZU, M. : 化学工学論文集, **15**, 645 (1989).
 - 11) NAKASHIMA, T. and SHIMIZU, M. : 化学工学論文集, **20**, 468 (1994).
 - 12) KAWAKATSU, T., KIKUCHI, Y. and NAKAJIMA, M. : *J. Chem. Eng. Japan*, **29**, 399 (1996).
 - 13) 青井暢之・南部宏暢：食品用乳化剤，戸田義郎・角田則昭・加藤知治編（光琳，東京）p. 67 (1997).
 - 14) FARNAND, B.A., SAWATZKY, H. and POIRIER, M.A. : *Sep. Sci. Technol.*, **20**, 193 (1985).
 - 15) DAIMINGER, U., NITSCH, W., PLUCINSKI, P. and HOFFMANN, S. : *J. Membrane Sci.*, **99**, 197 (1995).
 - 16) HLAVACEK, M. : *J. Membrane Sci.*, **102**, 1 (1995).
 - 17) KAWAKATSU, T., NAKAO, S. and KIMURA, S. : *J. Membrane Sci.*, **81**, 173 (1993).
 - 18) KAWAKATSU, T., NAKAO, S. and KIMURA, S. : *J. Chem. Eng. Japan*, **26**, 656 (1993).
 - 19) BELFORT, G., DAVIS, R.H. and ZYDNEY, A.L. : *J. Membrane Sci.*, **96**, 1 (1994).
 - 20) URANO, H., KAWAKATSU, T., NABETANI, H. and NAKAJIMA, M. : 食科工, **44**, 457 (1997).
- (平成 10 年 7 月 6 日受付, 平成 10 年 12 月 28 日受理)
-