

《小特集》

中空糸膜を用いた物質分離法の基礎解析

森 茂*・汲田 幹夫*・榊原 三樹男**

ABSTRACT On a viewpoint of equipment designs for industrial and medical purposes, the characteristics of mass transfer in a membrane separator of double-tube type by using hollow fiber membrane is discussed on the basis of conjugation between transports in three regions: a flow to be treated, a membrane and the other flow of permeate or dialysate. To develop membrane separation modules with high performance, the superior mass-transfer characteristics in the entrance region of developing boundary layer is recommended to be applied effectively in the unit. Consequently, a compact and short module is preferable to a long one, because the entrance region takes a more important role in the whole length of the module. To elucidate the intrinsic behaviors of membrane transport, researches on the conjugate heat transfer with laminar flow are briefly reviewed and compared with those in the membrane separation due to the similarity.

1. はじめに

膜を分離精製の手段として利用することは、古くは1800年代の後半から天然半透性膜や初歩的な人工膜を素材として、主に透析による溶液の精製を目的として行われてきた。1950年代中ごろからは海水の脱塩を目指し、電気透析法や逆浸透法およびそれらに適した人工膜の開発に関する多くの研究が行われるようになってきた。これに刺激されて、塩類以外の多様な分子を分画透過する高性能な膜が次第に開発され、工業規模の海水淡水化のみならず、限外濾過による分離精製も実用化されるに至った。(膜内物質移動現象に関する研究の初期の歴史的進展についてはMasonの総説¹⁾がある)

近年の新素材開発における急速な展開は、特異な機能を有する様々な高機能性膜の開発につながり、現在では膜分離装置は化学工業や食品工業分野の分離、精製、濃縮プロセスにおいて確固たる地位を得ている。また、膜分離技術は高品質の製品の製造のみならず、工場廃液からの有価物の回収などによる資源の有効利用、発酵や水処理に利用された微生物や各種有害物質

のプロセス内への封じ込めに適用され、世界の大きな課題となっている環境問題の解決にも大きく貢献している。

医学分野への応用も重要である。腎臓機能障害者に対する尿毒症治療のため人工腎臓として1950年代より導入された血液透析法は、1992年には世界の患者の70%以上、約50万人に施されており、適用患者数はほぼ年8%の勢いで増加している²⁾。また、昨今の私達の日常的な話題となっている成分献血を支えているのが、限外濾過の延長上の技術ともいえる精密濾過による血漿分離の実用化である。さらに、バイオ技術との融合も試みられ、豚のランゲルハンス島を組み込んだ多管式膜モジュールによるハイブリッド人工膵臓の研究が開始されている³⁾。

このように、膜分離法は今や工学的にも医学的にも重要な技術として認識されるに至っており、今後も益々高機能性の膜素材開発に拍車が掛かることが見込まれている。それにつれて、従来はどちらかといえば膜自体の機能が装置性能を左右していた状況であったが、近年は装置のコンパクト化、より一層の高機能化に向けて、膜のみならず装置内の流れの状態にも着目した、装置特性のより詳細な解析検討が望まれている。

本稿では、多管式膜分離装置の基本型であり、また、膜の分離特性評価のためにも有用な二重管式膜分離装置の物質移動特性を、透析装置を例として解析、検討するとともに、装置的な観点からこれまでの研究

Mass Transfer Characteristics of Hollow-Fiber-Membrane Separation. By Shigeru Mori and Mikio Kumita (Dept. of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kanazawa Univ.) and Mikio Sakakibara (Dept. of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Fukui Univ.).

*金沢大学工学部物質化学工学科

**福井大学工学部生物化学工学科

を概観してみたい。

2. 膜分離装置の特徴と分類

膜分離装置は、原理的には二つの流れの間において溶質（あるいは混合成分）あるいは溶媒を膜を介して移行させ、特定の溶質を分離除去するものである。この操作を行なうためには、当然、この移行を駆動するなんらかの推進力が必要となる。その推進力としては、濃度差、電位差、圧力差、親和力差等々があげられる。いずれにしても、膜分離の現象は、一方の流体から膜面への移動、膜中の移動、他方の流体への移動と三段階の過程から成り立っている。したがって、装置としての性能向上を考えると、どれかの過程における移動速度が遅ければ、装置全体としての高性能化は望めない。

実用的な膜分離装置を形式上から分類すれば、平面状膜を積層（スパイラル状に巻く例も見られる）し、その間隙に交互に異なる流体を流す方式の装置（モジュール）と、太い管状の胴（シェル）内に多くの中空糸膜を設置して、中空糸内流体とシェル側流体との間で分離を行う多管式モジュールとに分けられる。ここで主に取り上げる二重管式膜モジュールは、前述のように多管式モジュールの基本であるとともに、流れの状態が厳密に規定し易いため研究・解析用に多く用いられ、当然理論的な研究も進んでいる。また、微量な試料を処理するにも最適であろう。

次に、膜分離装置をその機能に基づいて大まかに分類すれば、1) 透析装置、2) 電気透析装置、3) 逆浸透装置、4) 限外濾過装置に大別されよう。

2.1 透析装置の特徴

機能的な特徴としては、濃度差を推進力として分離精製を行うもので、比較的小さな分子の透過分離に用いられる。実用的には人工腎臓としての血液透析に多く用いられているほか、液々抽出装置としても注目されてきている。旧来は一般に溶媒の膜内透過は重要な影響を与えないとされていたが、近年はより速やかな処理を目指して高性能膜が開発され、後述の限外濾過特性を併せ持った膜が使用されてきている（透析濾過）。

2.2 電気透析装置の特徴

電位差を推進力として、陽イオンあるいは陰イオンを、膜を透過させて電極方向へ移動・分離させるもので、選択透過性を有するイオン交換膜の開発に伴って製塩に広く用いられるようになってきた。この種の膜は加圧による水の透過に対しては大きな抵抗を示す。

また、この装置では、イオンが膜を透過後に逆の電荷を持った膜から離れにくくなるため、イオン濃度が高まり（濃度分極という）、イオンの透過が阻害されることがある。また、タンパク質などの濃縮装置として電気泳動を利用したものもある。

2.3 逆浸透装置の特徴

次項の限外濾過装置とともに、圧力差を推進力として特定のサイズ以上の分子を膜により阻止し、それ以下のサイズの分子を溶媒と共に分離する装置である。通常、分子量数百程度以下の小さな分子を阻止する場合を逆浸透と称しており、低分子量の分子の濃厚溶液では著しく浸透圧が高まるため50気圧、100気圧といった高圧をかけてやる必要がある。海水の淡水化装置として、また、低分子の有用物質や有害物質の回収・除去などに広範に用いられている。この場合にも膜の透過を阻止された分子が膜面近傍に蓄積し、分離すべき小分子や溶媒が透過し難くなる（濃度分極）。

2.4 限外濾過装置の特徴

分子量が中程度の有機物質やタンパク質・多糖類、コロイド粒子から、上限としてはウィルス程度までを分離するために用いられる。分子量が大きいため浸透圧の影響が無視できる程度であるので、10気圧程度までの比較的低压で操作される。前項と同様に濃度分極を伴い、膜に阻止されたタンパク質などが膜面に蓄積しゲル層を形成することをどのように回避するかが問題となっている。

3. 各領域における物質の移動と流れ

Fig. 1には、膜を介した二流体の接触様式を模式的

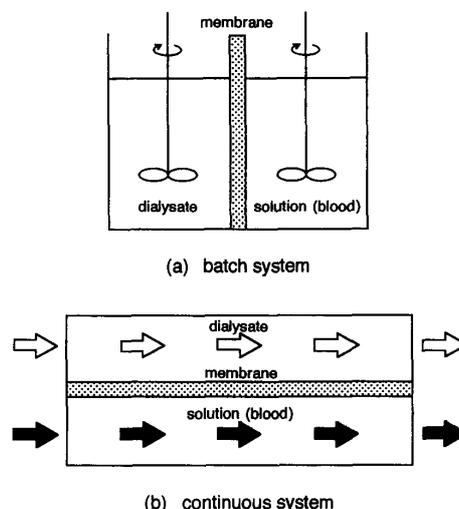


Fig. 1 Two-fluid contact systems for dialyzer.

に示した。

(a) のような回分式的分離装置では、装置に仕込まれた被処理液（血液）は攪拌されながら処理される。このことにより、被処理液中の対流による溶質の移動が促進され、濃度分極なども軽減される。他方の液体（透析液）は連続的に装置に通されることもある。攪拌した容器内における濃度は経時的には変化するが、膜のごく近傍を除いて位置的には変化しない。したがって、状況は一般に膜面全体において一様であり、液内の物質移動抵抗は一定となる（濃度分極を考えれば、経時的に変化するとして取り扱うべきである）。

(b) に示す連続式的分離装置では、一般に流れ方向に溶質濃度が変化する。そのため、工業装置の設計や装置性能の理論的あるいは実験的解析においては、流れ方向の各断面における濃度は一様であると近似して取り扱うことが多い。この取り扱い、流れが押し出し流れと見做せる乱流状態ではよい近似であり、また、機能が充分ではない膜においても、膜内部の移動抵抗が著しく大きく支配的な因子となるため、妥当な近似となる。しかし、近年の高性能膜では、流れ内の溶質移動抵抗がかなりの比率を占めるに至っている⁴⁾。特に中空糸膜を用いたコンパクトで高性能な多管式装置では、流路が狭く流速も遅いため流れは層流状態であり、流れ方向各断面において一様濃度とは近似できなくなる。さらに、濃度分布が徐々に発達して行くいわゆる入口領域の効果が現われるため、内部流体、シエル側流体共に流れに直交する方向の濃度分布が重要な影響を与える。この濃度境界層の入口領域においては溶質の対流物質移動抵抗がかなり小さいため、装置の高性能化には、この特徴を大いに活用することが望まれる。

膜自体の内部における溶質の移動現象に関しては、現在の高機能性膜の進歩に伴って膜の細孔内拡散や表面拡散のみならず、電荷の影響や親和力など様々な因子を取り入れて考える移動理論の構築やモデル化を行う必要がある。本稿では後に膜の特性値の評価について簡単に触れるが、詳細については他稿に譲る。van den Berg & Smolders⁵⁾による拡散現象を中心としたレビュー（1992）も発表されているので、参照されたい。

装置全体としての特性や性能は、上記の二つの流体領域における対流物質移動による抵抗（ $(1/k_1)$ と $(1/k_2)$ ：逆数の k_1, k_2 を物質移動係数という）と膜内移動抵抗（ $1/k_M$ ）の三者によって決定される。これらの移動抵抗は、界面濃度を一定に制御した理想的条

件下で個別に測定あるいは推定されている。各断面における物質の流束が等しいと近似する工業装置設計などにおける取り扱いでは、各移動抵抗の線形結合として、次式によって総括の移動抵抗（ $1/K$ ： K を総括物質移動係数という）を評価する。

$$1/K = 1/k_1 + 1/k_M + 1/k_2 \quad (1)$$

しかし、後述するように、原則的に壁界面濃度は各領域の移動速度の相互干渉の結果として定まるものであり、流れ方向に変化する。すると、下流へ流れて行くにつれて発達する濃度境界層は、当然壁界面濃度の変化に対応して変わる。すなわち、厳密に考えれば、三つの領域間における溶質の移動速度の解析は、各領域での現象を単独にはなく、共役的に連成して取り扱うべきであることが理解できよう。特に、限外濾過のように溶媒の膜透過を伴う場合には、溶質の移動のみではなく溶媒の移動（流れ）状態をも連成して解析しなければならないので、取り扱いはさらに難しくなる。

一般に、各流体側領域での定常状態（経時的に一定）を表現する諸方程式は、二次元直交座標系では下記のように表わされる。物性一定の非圧縮性ニュートン流体に対する層流流れの方程式は、 x, y をそれぞれ膜に平行、垂直な方向の座標として

（連続の式）

$$\partial u / \partial x + \partial v / \partial y = 0 \quad (2)$$

（ x 方向の運動量輸送方程式）

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad (3)$$

（ y 方向の運動量輸送方程式）

$$u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \nu \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \quad (4)$$

ここで、 u, v はそれぞれ x 方向、 y 方向の流速、 p は圧力、 ρ は密度、 ν は動粘度である。

希薄溶液中における溶質の移動については（対流による物質移動方程式）

$$u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (5)$$

上式中の c は溶質濃度、 D は溶液中の溶質の拡散係数である。

一方、膜内においては、前述のように膜の機能に応じて様々な移動機構が関与しており、現状は、それら

をどのようにモデル化し、数式として表現するかが検討されている。そこで、ここでは最も単純に膜内拡散だけに着目して表現すると

(膜内拡散方程式)

$$D_x \frac{\partial^2 c_M}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c_M}{\partial y^2} = 0 \quad (6)$$

ただし、 c_M は膜中の溶質濃度、 D_x, D_y はそれぞれ x, y 方向への有効拡散係数である。

限外濾過のように膜内にも溶媒の流れが存在すれば、(6)式に代わって(5)式と同様の式で表わされることになる。同時に膜内においても(2)~(4)式に対応した流れの諸方程式をも付加しなければならない。

以上の諸方程式を、膜境界面での流れの諸条件および溶質移動の諸条件の下で連立して解けば、流れの状態および濃度分布が得られ、装置性能を解析できることになる。これらの諸式を物性の変化等も考慮して一般的に解くのが理想的ではあるが、数値的な手法によっても解析は非常に困難であり、様々な仮定を導入して簡略化した理論解析が行われている。その代表的な近似例は、各流体領域における x 方向の流れを、断面で一様に混合されている押し出し流れ、断面で濃度が均一ではなく一様な流速を持った流れ、あるいは完全に速度分布が発達した流れとして取り扱うものである。

以下では二重管式の膜分離モジュールの物質(溶質)移動について主に議論を進める。

4. 二重管式膜分離モジュールの解析

これまで述べてきたことから明らかなように、膜分離装置は化学工業などで利用される熱交換器と極めて似た構造を持っており、少くとも物質移動に限っては境界条件の修正程度で相似的に取り扱い得る。そのため、膜分離モジュールの理論解析は、熱交換器の理論解析を拡張した形で展開されている。そこで、最初に、二重管式熱交換器を中心に両流体と壁との連成熱伝達の解析について述べ、その後、幾つかの膜分離装置における物質移動の理論解析結果などについて検討を加える。

4.1 熱交換器の連成的理論解析

工業的な熱交換器設計においては、流動状態を最も簡略化した取り扱いとして、前述の断面で一様に混合されている押し出し流れとする近似法が多く利用されている。双方の流れが並流接触する(同一方向へ流れる)場合には、その温度効率 E_H は次式で与えられる。

$$E_H = \frac{1 - \exp\{-N_H(1+Q)\}}{1+Q} \quad (7)$$

一方、双方の流れが向流接触する(逆方向へ対向して流れる)場合には、

$$E_H = \frac{1 - \exp\{N_H(1-Q)\}}{Q - \exp\{N_H(1-Q)\}} \quad (8)$$

ここで、 $N_H (= UA/G_1)$ は熱移動単位数、 $Q (= G_1/G_2)$ は熱容量流量比、 U は(1)式と同様にして与えられる総括熱移動抵抗の逆数(総括伝熱係数)、 A は熱が伝えられる壁の面積(伝熱面積)である。

これらの諸式は、溶質の移動を熱移動と相似的に考えれば、透析装置などを簡便に設計するのに有効な手段となり得る。

一方、流れに伴って温度分布が次第に発達して行く温度境界層の入口領域においては、(7),(8)式を導出したような簡単な取り扱いが行えない。流れが完全に発達した円管内層流を等温度の壁面によって徐々に加熱していく問題は古く、1800年代の終わり頃には既に *Graetz* によって理論解析が提出されている。

温度境界層の入口領域における伝熱特性の不均一は、壁を介して他の流体と組み合わせて熱交換器を構成した際には、当然装置の性能に影響を与える。このように、一流体内の対流伝熱と壁内熱伝導、二流体間の対流伝熱、さらには伝熱壁を介した二流体間の対流伝熱を相互干渉効果を考慮して解析する場合、これを連成(あるいは共役)伝熱問題と呼んでいる。一流体と壁との連成伝熱問題は *Davis* ら⁶⁾、*Luikov* ら⁷⁾ や筆者ら⁸⁾の研究に刺激されて1970年代に入って急速に研究が進展し、従来想定されてきたような流体・壁界面で一定温度あるいは一定熱流束という理想的状況が、どのような壁の条件において達成されるかが明らかとなってきている。

温度境界層の入口領域による相互干渉を考慮した二流体間の連成対流伝熱については、*Stein*⁹⁾(1964)や *Nunge* ら¹⁰⁾(1966)の二重管式熱交換器の研究が草分けであろう。その後、平行平板型熱交換器などの解析も相次いで報告され、入口領域の干渉効果を利用すれば熱交換器の性能が高め得ること、高 Pe 数(= $Re \cdot Pr$: Pe, Re, Pr はそれぞれペクレ数、レイノルズ数、プラントル数)の領域では、流れ内の流れ方向熱伝導の寄与は無視できることなどが示されている。しかし、これらの研究においては壁内の熱伝導は単純に流れに直交する方向の熱移動抵抗として考慮されているに過ぎなかった。

一方、壁内の流れ方向の熱伝導により熱交換器が性

能低下をきたすという報告もほぼ同時期に提出されている¹¹⁾。しかし、二流体間の相互干渉熱交換を、壁による二次元的な熱伝導をも考慮して解析した研究が発表されたのは比較的最近のことであり、多層の向流接触式平行平板型熱交換器の理論解析が1980年に発表されている¹²⁾。そこでは、伝熱特性の高い入口領域の効果が重要な状況においては、(8)式のような従来用いられてきた温度効率-移動単位数による性能の表現は不適切であると指摘されている。さらに、理論解析により得られた効率を、一方の流れの Gz 数 ($=dPe/L$ はグレイツ数、 d は流路の代表径、 L は熱交換器の長さ) に対して表示しており (Fig. 2 参照: ただし、 $E=E_H \cdot Q$)、その結果に基づいて、熱交換器の高性能化に際しては、壁内熱コンダクタンス $R_H (= \kappa_w d / \kappa \delta$, κ_w, κ は壁および流体の熱伝導率、 δ は壁の厚さ) を適切に考慮して設計する必要があることを示している。向流式二重管型熱交換器については、最近、両流体内の対流伝熱には解析解を、壁内熱伝導には有限要素法による数値解を求め、これらの解を界面における境界条件を満足するように重ね合わせる手法を導入して *Pagliari* らが解析を行い¹³⁾、流体平均温度、壁面熱流束や Nu 数 ($=hd/\kappa$ はヌッセルト数、 h は熱伝達率) の流れ方向変化を呈示している。さらに熱力学第二法則の観点から壁材質の最適性を議論している。これらの結果に基づき、短くコンパクトな熱交換器では、相対的に κ_w が大きい場合、両端付近における壁両側の熱流束は等しくなく、換言すれば、任意断面における両流体間のエネルギー収支は成立しなくなるの

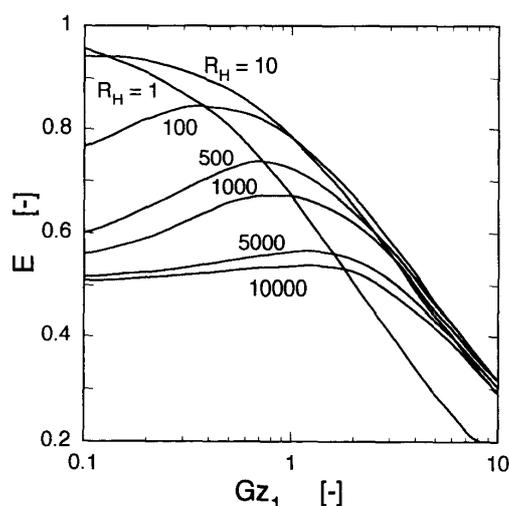


Fig. 2 Effectiveness of parallel-plate heat exchangers as a function of Gz_1 with parameter R_H .

で、(1)式のような関係は適用できないことを指摘している。

膜分離装置の場合には、一般に壁内の物質移動コンダクタンスが小さく、壁も必ずしも均質でないため、上記の熱交換器に関する知見がそのまま当てはまるわけではない。

4.2 膜分離装置の液々抽出への利用

従来化学工業や食品工業では、溶液に含まれる特定成分を、この溶液とは混和しない溶媒 (抽剤) へ溶解度の差を利用して溶出・分離する操作が広く行われており、これを液々抽出と称している。この操作では、どちらかの液を連続相として他方をその中に微粒として分散させ、成分が移行した後に両相を分離し、次に目的成分を抽出液から分離する。ところが、親水性(あるいは疎水性)の溶質透過膜を利用し、例えば、有機溶媒と水とを両液相として用いれば、一方を他方の連続相に分散させることなく、目的成分を他相へ移行、分離させることが可能となる。

Yoshizuka らは単一の疎水性中空糸膜を設置した並流式二重管型膜抽出器を用いて、*N*-8-キノリル-*p*-ドデシルベンゼンスルホンアミドとの反応を仲介とし、銅を抽出あるいは回収する操作を理論的・実験的に研究している¹⁴⁾。彼らは、両流体が完全に発達した層流とし、両側の濃度境界層の入口領域を考慮、膜内の溶質拡散は半径方向のみと近似して、差分法により数値的に理論解を求めている。これは、前述の連成熱交換問題の第二のグループに相当する解析であるが、理論予測は実測値とよく一致しており、このような二重管型中空糸膜抽出装置は金属抽出や回収の実験装置として有用であると結論づけている。しかし、装置性能に及ぼす各因子の検討は行ってはいない。

また、彼らは均一液相反応液からのパラジウム抽出にこの装置を適用し、Fig. 3 に示した理論計算結果から抽出速度が両液相の流れの状態に依存することを明らかにしている。図中の横軸 C_p は被処理液のパラジウム濃度、縦軸 J は単位膜面積当りのパラジウムの抽出速度である。この図より、双方の流れが層流とした場合の計算結果が最もよく実験値と一致すること、双方を押し出し流れと近似すると性能を最も過大評価することが分かる¹⁵⁾。

実用装置としての検討は、*Prasad* らにより多管式モジュールを用いて行われている^{16),17)}。彼らは疎水性中空糸を利用して、発酵生成物からの医薬成分の抽出、精製を実験的に解析したが、分散操作も要しないため処理中の乳濁液生成という固有の問題も回避で

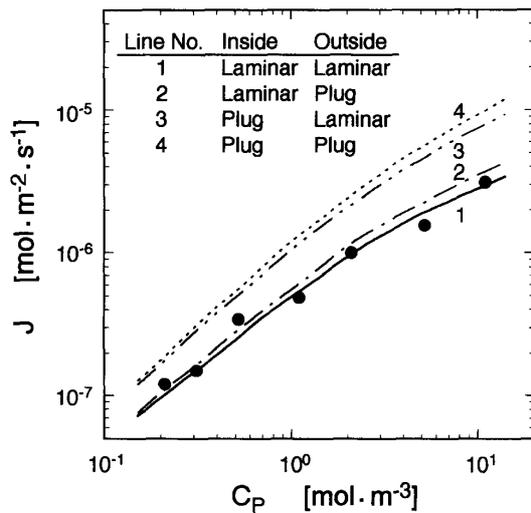


Fig. 3 Dependence of extraction mass flux on combination of flow patterns.

き、モジュールの配置構成を工夫すれば、コスト的にも従来の抽出法と競合できる優れた分離精製法であると述べている。また、系の pH をスウィングさせることにより抽出と逆抽出を行わせる興味深い操作法についても検討している。

4.3 膜分離装置の透析への利用

一般に透析装置では溶質の拡散が主たる関心事であるが、溶質透過性能のあまり高くない従来の膜では、膜内の拡散による移動が律速段階となる。その結果、(1)式の総括物質移動抵抗を小さくできないので、膜を中空糸のように細くし接触面積を増大させることにより、実用的性能を持たすことに対処してきた。例えば、血液透析の実用モジュールは、透析液や補充血液量の節約といった観点もあり、小さなシェルに多数の中空糸を高密度に充填して作成している。しかし、装置性能が中空糸の充填状況に著しく依存し、充填の不均一が性能を低下させたりすることは、多くの研究者により指摘されている^{18)~20)}。さらに、製造コストの面から考えれば、必要以上に中空糸を充填することは装置価格の上昇につながる。これらを考慮すれば、中空糸膜の機能がどのような状況において最大限に発揮できるのかを明らかにすることは極めて重要であろう。

連成熟交換問題の第二グループに対応する理論的な解析は、熱の問題に対する取り組みに少し遅れて始まっている。Cooneyらは、先述の Stein や Nunge らの熱交換問題の解析を拡張して、理論解を求め、透析器内の溶質濃度分布や Sh 数 ($=kd/D$ はジャーウッド数、

k は流れ中の物質移動係数) の分布を示し、入口領域での装置性能の高さを指摘している^{21),22)}。全節で述べた Yoshizuka らの研究は、これらの研究の発展として捉えられる。Gostoli ら²³⁾は多管式のモジュールを二重管モデルに還元し、環状路外側境界では一定速度を有すると近似した場合について、シェル側の物質移動特性を陰的差分法により明らかにしている。しかし、これは単一の流れのみを対象とした解析であり、連成問題への拡張が望まれる。

次に、ここでは、連成熟交換問題の第三のグループに相当する解析例を示し、その特徴と性能に及ぼす因子を検討しよう。

〈透析装置における連成物質移動問題の解析例²⁴⁾〉

解析モデルは Fig. 4 に示すように前節の Yoshizuka らのモデルと同様であるが、壁内を二次元的に溶質が拡散し得るとしている。双方の流れは完全に発達した層流で、物性はすべて一定、膜内有効拡散係数は一律に $D_M (=D_X = D_Y)$ と仮定している。

流れが(9),(10)式のように確定しているため、溶質の移動のみを考えればよいので、無次元表示した各領域の支配方程式、境界条件は、以下のようになる。

各流れの速度分布は

$$u_1 = 2u_{m1} \{1 - (r/r_1)^2\}, \quad (9)$$

$$u_2 = \frac{2u_{m2} \{r_2^2 - r^2 + 2r_{MAX}^2 \cdot \ln(r/r_2)\}}{r_2^2 + (r_1 + \delta)^2 - 2r_{MAX}^2} \quad (10)$$

ただし

$$r_{MAX}^2 = \frac{\{r_2^2 - (r_1 + \delta)^2\}}{\ln\{r_2/(r_1 + \delta)\}^2}$$

であり、 u_m は平均速度、下付き添え字 1, 2 はそれぞれ中空糸内の流れおよび環状部の流れを表わす。

流体 1 に対する物質移動の基礎方程式は

$$\frac{Gz_1 U_1(\zeta)}{4} \frac{\partial \psi_1}{\partial X} = \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{\zeta} \frac{\partial \psi_1}{\partial \zeta} \quad (11)$$

境界条件は

$$\text{at } X=0, \quad \psi_1 = 1 \quad (12)$$

$$\text{at } \zeta=0, \quad \partial \psi_1 / \partial \zeta = 0 \quad (13)$$

$$\text{at } \zeta=1, \quad \psi_1 = F(X). \quad (14)$$

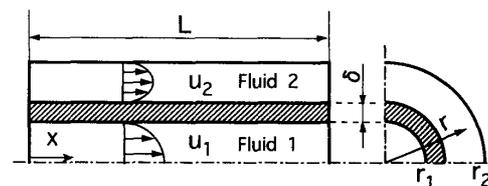


Fig. 4 Analytical model of membrane separation module.

中空糸膜内の物質移動の基礎方程式は

$$L^{*2} \frac{\partial^2 \psi_M}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \psi_M}{\partial \eta^2} + \frac{1}{\eta + \beta} \frac{\partial \psi_M}{\partial \eta} = 0 \quad (15)$$

境界条件は

$$\text{at } X=0 \text{ \& } 1, \quad \partial \psi_M / \partial X = 0 \quad (16)$$

$$\text{at } \eta=0, \quad \psi_M = F(X) \quad (17)$$

$$\text{at } \eta=1, \quad \psi_M = G(X) \quad (18)$$

環状路の流体 2 に対する物質移動の基礎方程式は

$$\frac{Gz_2 U_2(\xi)}{4} \frac{\partial \psi_2}{\partial X} = \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial \psi_2}{\partial \xi} \quad (19)$$

境界条件は

$$\text{at } X=0, \quad \psi_2 = 0 \quad (20)$$

$$\text{at } \xi = \xi_i, \quad \psi_2 = G(X) \quad (21)$$

$$\text{at } \xi = \xi_o, \quad \partial \psi_2 / \partial \xi = 0 \quad (22)$$

ここで、上記の諸式中の無次元項は以下のように定義されている。

$$\begin{aligned} \psi &= (c - c_{2E}) / (c_{1E} - c_{2E}), \quad \zeta = r / r_1, \\ \eta &= (r - r_1) / \delta, \quad \xi = r / \{r_2 - (r_1 + \delta)\}, \\ X &= x / L, \quad Gz_1 = 4r_1^2 u_{m1} / (D_1 L), \\ Gz_2 &= 4\{r_2 - (r_1 + \delta)\}^2 u_{m2} / (D_2 L), \\ R_1 &= D_M r_1 / (D_1 \delta), \\ R_2 &= D_M \{r_2 - (r_1 + \delta)\} / (D_2 \delta), \\ L^* &= \delta / L, \quad \beta = r_1 / \delta, \quad U_1 = u_1 / u_{m1}, \\ U_2 &= u_2 / u_{m2} \end{aligned}$$

なお、下付き添え字 E, M は、それぞれ各流れの入口状態および膜内の状態を表わす。

膜の両側界面における共役境界条件は

$$\text{at } \zeta = 1 \text{ (or } \eta = 0), \quad -\frac{\partial \psi_1}{\partial \zeta} = -R_1 \frac{\partial \psi_M}{\partial \eta} \quad (23)$$

$$\text{at } \eta = 1 \text{ (or } \zeta = \xi_i), \quad -R_2 \frac{\partial \psi_M}{\partial \eta} = -\frac{\partial \psi_2}{\partial \xi} \quad (24)$$

流体 1 側の解は

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \int_0^X F(\mu) \frac{\partial}{\partial X} \left[1 - \sum_{m=1}^{\infty} C_{1m} \Phi_{1m}(\zeta) \right. \\ &\quad \left. \times \exp \{-2\lambda_{1m}^2 (X - \mu) / Gz_1\} \right] d\mu \\ &\quad + \sum_{m=1}^{\infty} C_{1m} \Phi_{1m}(\zeta) \exp(-2\lambda_{1m}^2 X / Gz_1) \quad (25) \end{aligned}$$

流体 2 側の解は

$$\psi_2 = \int_0^X G(\mu) \frac{\partial}{\partial X} \left[1 - \sum_{m=1}^{\infty} C_{2m} \Phi_{2m}(\xi) \right.$$

$$\begin{aligned} &\left. \times \exp \{-2\lambda_{2m}^2 (X - \mu) / Gz_2\} \right] d\mu \\ &\quad + \sum_{m=1}^{\infty} C_{2m} \Phi_{2m}(\xi) \exp(-2\lambda_{2m}^2 X / Gz_2) \quad (26) \end{aligned}$$

ここで、 λ_{1m} , $\Phi_{1m}(\)$, C_{1m} は円管内 Graetz 問題の固有値、固有関数、固有係数であり、 λ_{2m} , $\Phi_{2m}(\)$, C_{2m} は環状路内 Graetz 問題の固有値、固有関数、固有係数である。

中空糸膜内の濃度は

$$\begin{aligned} \psi_M &= \frac{\ln \{(\eta + \beta) / (1 + \beta)\}}{\ln \{\beta / (1 + \beta)\}} \int_0^1 F(\mu) d\mu \\ &\quad + \frac{\ln \{(\eta + \beta) / \beta\}}{\ln \{(1 + \beta) / \beta\}} \int_0^1 G(\mu) d\mu \\ &\quad + 2 \sum_{n=1}^{\infty} [\{I_0[n\pi L^*(\eta + \beta)] K_0[n\pi L^*(1 + \beta)] \\ &\quad - I_0[n\pi L^*(1 + \beta)] K_0[n\pi L^*(\eta + \beta)]\} \\ &\quad \div \{I_0(n\pi L^* \beta) K_0[n\pi L^*(1 + \beta)] \\ &\quad - I_0[n\pi L^*(1 + \beta)] K_0(n\pi L^* \beta)\}] \\ &\quad \times \cos(n\pi X) \int_0^1 F(\mu) \cos(n\pi \mu) d\mu \\ &\quad + 2 \sum_{n=1}^{\infty} [\{I_0[n\pi L^*(\eta + \beta)] K_0(n\pi L^* \beta) \\ &\quad - I_0(n\pi L^* \beta) K_0[n\pi L^*(\eta + \beta)]\} \\ &\quad \div \{I_0[n\pi L^*(1 + \beta)] K_0(n\pi L^* \beta) \\ &\quad - I_0(n\pi L^* \beta) K_0[n\pi L^*(1 + \beta)]\}] \\ &\quad \times \cos(n\pi X) \int_0^1 G(\mu) \cos(n\pi \mu) d\mu \quad (27) \end{aligned}$$

上式中の $I_0(\)$, $K_0(\)$ はそれぞれ第 1 種、第 2 種の 0 次の変形ベッセル関数である。

(23), (24) 式の両辺に $\cos(j\pi X)$ を乗じて、 X について $[0, 1]$ で積分すれば、

$$\begin{aligned} &\int_0^1 \frac{\partial \psi_1}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=1} \cos(j\pi X) dX \\ &= R_1 \int_0^1 \frac{\partial \psi_M}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} \cos(j\pi X) dX \quad (28) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &R_2 \int_0^1 \frac{\partial \psi_M}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} \cos(j\pi X) dX \\ &= \int_0^1 \frac{\partial \psi_2}{\partial \xi} \Big|_{\xi=\xi_i} \cos(j\pi X) dX \quad (29) \end{aligned}$$

界面濃度分布 $F(X)$, $G(X)$ を未知係数を含むべき級数で表現して、(25)~(27)式を(28),(29)式に代入、 $j=0, 1, 2, \dots$ とおけば、未知係数に関する連立線形代数方程式を得る。これを解けば、すべての濃度場が決定される。

流れ内の対流による物質移動係数 k を, Sh で表現すれば, 本解析では, 両流体に対し, それぞれ次式となる. ただし, 流体 1 については $d=2r_1$, 流体 2 については $d=2\{r_2-(r_1+\delta)\}$ としている.

$$Sh_1 = \frac{-2 \frac{\partial \psi_1}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=1}}{\psi_{1m}(X) - F(X)} \quad (30)$$

$$Sh_2 = \frac{-2 \frac{\partial \psi_2}{\partial \xi} \Big|_{\xi=\xi_i}}{G(X) - \psi_{2m}(X)} \quad (31)$$

ここで, $\psi_{1m}(\)$, $\psi_{2m}(\)$ はそれぞれ流体 1, 流体 2 の X における無次元混合平均濃度である.

また, この装置の効率 E は次式で表わされる.

$$E = \frac{\psi_{1E} - \psi_{1m}(1)}{\psi_{1E} - \psi_{2E}} = 1 - \psi_{1m}(1) \quad (32)$$

上式の効率 E は, Q_B を流体 2 に対する流体 1 の流量比とすれば, 無次元クリアランス E_D とは $E = E_D \cdot Q_B$ なる関係がある.

本手法によって理論計算を行った結果の一例を以下に示し, 主なパラメータの値による依存性からその特徴を検討してみる.

Figs. 5 & 6 には, 様々な Gz_2 の値に対する, 膜界面の濃度分布および Sh 分布を示した. 計算条件は, $Gz_1=50$, $L^*=0.001$, $\beta=3$, $R(=R_1=R_2)=1$, $W=2$ と固定している. ここで, W は環状路の幾何形状比であり, $W=r_2/(r_1+\delta)$ と定義されている. 界面濃度分布図から明らかなように, 環状路の流れの状況が変化すれば, 必然的に膜外面での界面濃度が著しく変化

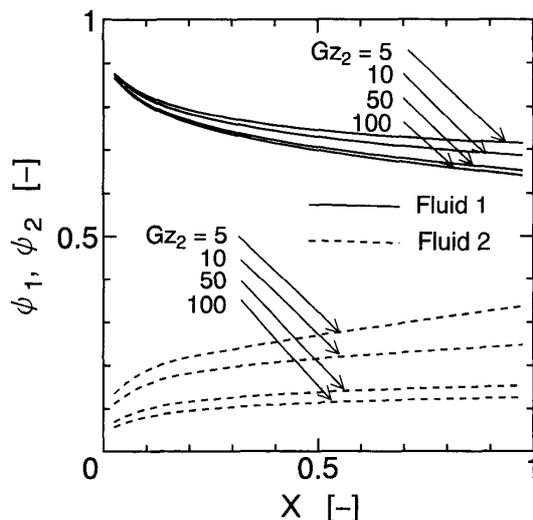


Fig. 5 Concentration distributions at both membrane interfaces for various Gz_2 values.

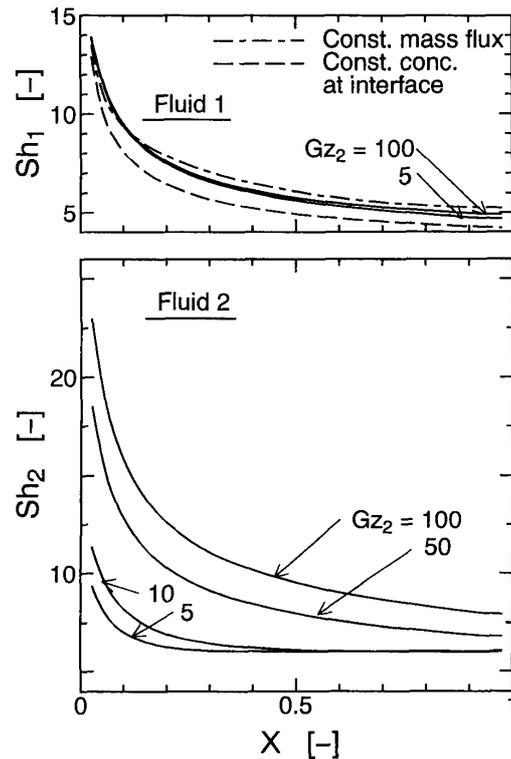


Fig. 6 Influence of Gz_2 to Sh number distribution.

し, 内面では膜によって影響が緩和され, その変化は小さくなるのが分かる. また, Gz_2 が小さいほどその影響は大きくなる傾向が見られる. Sh_2 分布は当然直接的に Gz_2 によって大きな影響を受けるが, Fig. 5 に示されたような界面濃度分布の X 方向の変化によって, 僅かながら Sh_1 分布にも影響が現われている.

Figs. 7 & 8 は, $Gz_2=50$ における膜界面の濃度分布および Sh 分布に及ぼす R の影響を表わしている. 他の計算条件は Figs. 5 & 6 と同一である. R の値は膜の物質移動抵抗を代表しており, R が界面濃度分布に大きな影響を及ぼすことが同図に明らかに現われている. Gz_2 の影響とは異なり, R の影響は Sh_1 , Sh_2 の双方に現われ, R の値によって 20% 程度の差異が生じている. 比較のため, Sh 分布図には, 界面一定濃度および界面一定物質流束と理想化した条件における分布をも示したが, 理論結果はこれらの理想的条件での値とは一般に一致していない. すなわち, (1) 式を基にした装置性能の推定にはかなりの誤差を伴う可能性があることがうかがえる.

分離効率の計算例を, Gz_2 および R をパラメータとしてそれぞれ Figs. 9 & 10 に示す. 計算条件は両図とも $L^*=0.001$, $\beta=3$, $W=2$ とし, Fig. 9 では $R=1$,

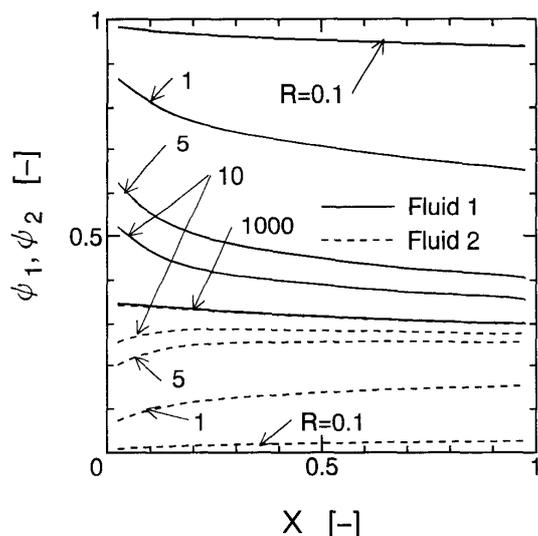


Fig. 7 Concentration distributions at both membrane interfaces for various R values.

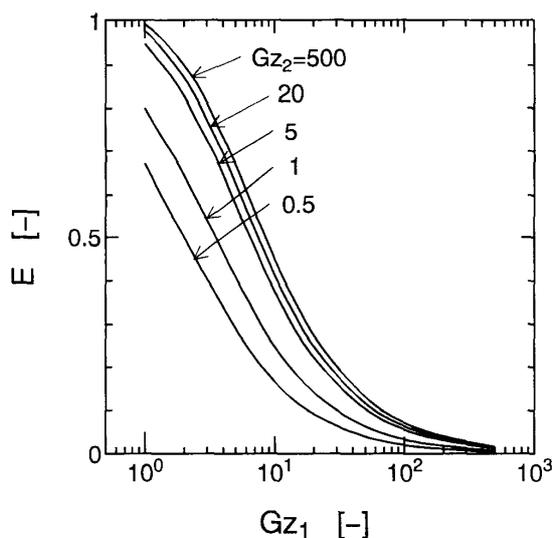


Fig. 9 Effectiveness of double-tube, parallel-flow membrane dialysers as a function of Gz_1 with parameter Gz_2 .

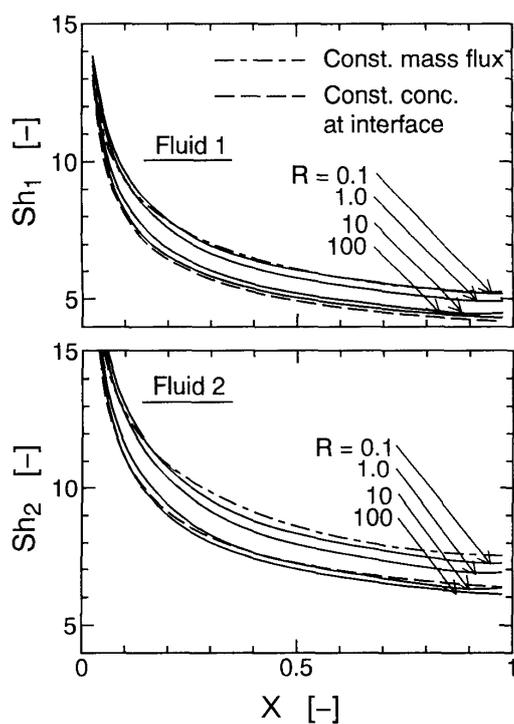


Fig. 8 Influence of R to Sh number distribution.

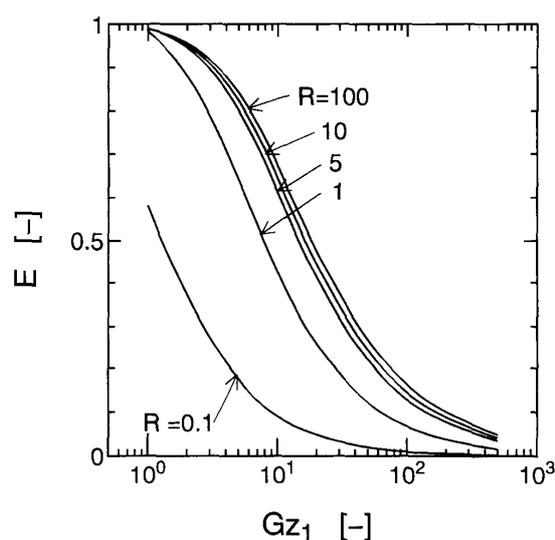


Fig. 10 Effectiveness of double-tube, parallel-flow membrane dialysers as a function of Gz_1 with parameter R .

Fig. 10では $Gz_2=50$ である。Fig. 9からは、低 Gz_2 領域では（すなわち、環状部の灌流量が少ない状態）、効率が著しく低いことが分かる。また、Fig. 10から、 $R \geq 10$ では R が効率に殆ど影響を与えないことが明らかである。

以上の例のように、高性能膜分離装置では、両流体

の流動状態と膜の物質移動特性が装置性能に顕著な影響を与えるので、連成物質移動問題としての解析が非常に重要となる。その解析結果に基づいて、濃度境界層の入口領域における優れた物質移動特性の効果をいかに利用するかという検討を行うことが、より高性能な膜の開発と並んで、装置の高性能化には不可欠であると考えられる。

ここで紹介した解析法では、流体側の解析に無限級数を用いており、また、膜内物質拡散の解析にフーリエ級数を用いているため、装置出入口の近傍では必然

的に計算の精度がやや劣る。しかし、溶質が膜に溶解して膜内を拡散するようなケースや、膜面にゲル層を形成する場合、逆浸透膜のように耐圧性を高めるために膜が支持基板に接している例²⁵⁾、複合膜のように多層で構成された膜を溶質が通過する場合^{26),27)}にも容易に拡張できる応用性の高い解析法である。筆者らも現在拡張した解析を試みている。

4.4 膜分離装置の限外濾過への利用

限外濾過あるいは逆浸透においては、溶媒自体を膜透過させることが本来の目的であるが、近年開発されている透過性の高い高性能膜においては、溶媒のみならず一部の溶質も膜を透過して移動する。ごく巨視的に見れば、この状況は次のように説明されている。加圧された被処理液が分離装置に流入すると、直ちに溶媒が低圧の透過液側へ移動し始める。その結果、被処理液に含まれている溶質は、一部は溶媒の透過速度に比例して膜を透過し、一部は膜に阻止され膜表面近傍に蓄積される(濃度分極の発生)。さらに、溶質は、膜両側の濃度の差に比例して膜内を拡散して透過する。(逆浸透においては、与圧に対する膜の機械的強度を補うため、多孔性基材に積層する形で膜を用いることも多い)

伝熱問題の設計式(7),(8)を導出したように、これらの状況を簡略にモデル化すれば、同様の関係式を導き得る。Changらは、溶媒透過流束は既知であると仮定して向流式の血液透析濾過に対する解析解を導出、それに基づいて、透析だけが起る場合のクリアランス C_{L0} に対して、限外濾過を伴う場合のクリアランス C_L がどの程度増加するかを検討し、次式を得ている²⁸⁾。

$$(C_L - C_{L0})/C_{L0} = \{1/3 + (2/3)S\} (Q_F/N_D) \quad (33)$$

ここで、 S は限外濾過に伴う分子ふるい係数、 Q_F は血液側流入量に対する限外濾過流量の比、 $N_D (=KA/Q_{Bi})$ は物質移動単位数、 Q_{Bi} は血液の体積流入量である。

なお、 C_{L0} は(8)式と同形の次式で与えられる。

$$E_D = \frac{C_{L0}}{c_{Bi} - c_{Di}} = \frac{1 - \exp\{N_D(1 - Q_B)\}}{Q_B - \exp\{N_D(1 - Q_B)\}} \quad (34)$$

上式中の E_D は無次元クリアランス、 c_{Bi} は流入血液の溶質濃度、 c_{Di} は流入透析液の溶質濃度、 Q_B は透析液流入量に対する血液側流入量の比である。

上記の二つの関係式は、双方の流れが断面で一様に混合されている押し出し流れとする近似のもとに、流

れ方向の任意断面において物質の収支が成立することを前提として導かれている。したがって、前節で示した連成問題のような流れ内の溶質濃度分布が速度分布に依存する入口領域では、これらの式は当然適用できない。

多管式モジュール側流れを *Gostoli*らと同様に同心環状流と近似した逆浸透に対する二重管モデルが、20年も前に *Gill*らによって摂動法を用いて解析されている²⁹⁾。彼らは向流接触と並流接触との性能の差異を検討し、向流式の方がやや性能が高いことを示している。

ところが、近年の限外濾過に関する研究では、透析や液々抽出におけるような装置性能の観点に立った連成問題としての取り扱いは見られず、進展は、装置性能を限定するゲル層や濃度分極による移動抵抗をどのように予測するかに集中している観がある。例えば、透過流束を予測するための表面更新説の導入³⁰⁾、タンパク質溶液の処理に中空糸膜を用いた際の、濃度分極およびファウリング形成のモデル化³¹⁾、ゲル層やファウリングのない理想的状況での限界透過流束推定³²⁾、濃度分極層における溶質濃度上昇に伴う粘度の上昇が惹き起こす物質移動係数の低下を考慮した理論モデルと実験データの比較³³⁾、物性の濃度依存性を加味した修正 $k-\epsilon$ 乱流モデルに基づく濃度分極境界層の数値シミュレーション³⁴⁾など、非常に多岐にわたる試みが行われている。*Rosen*ら³⁴⁾も指摘しているように、濃度分極を予測する困難性の大部分は、物性の濃度依存性にあることがほぼ明らかとなっている。したがって、今後分離装置としての性能推定や特性解析まで、この分野の研究を進展させるには、数値的理論解析に頼らざるを得ないと考えられる。

5. 中空糸膜の透過特性の評価

現在実用化されている膜には、実に様々な材質、構造のものがある。親和力などの問題はここでは触れないこととして、構造的には均質膜と不均質膜に分けられる。均質膜は製品となった膜の形状が平面状であっても中空糸であっても、製品の性質には大差がないと考えられるので、溶質や溶媒の透過特性を明らかにするためには、平面状の膜を用いた実験を行えば比較的容易にその解析が行える。

一方、不均質膜の構造は、一般にスキン層とよばれる膜表面の緻密な層と、殆どを空間が占めている細胞状のセルが集まった層が連なっている場合や、あるいは多孔質内の細孔分布を厚み方向に変化させた非対称

膜など、様々である。したがって、それらの透過特性を評価することは一般に容易ではない。例えば、限外濾過や複合膜においては濃度分極の影響と流体中の物質移動の影響をどのように補正するかが検討されている^{35),36)}。

さらに、これらの不均質膜を中空糸とした場合には、出来上がった膜の構造が平面状の膜とは同一にならないことは容易に想象される。そこで、中空糸膜は平面状膜とは別に透過特性を解析する必要が出てくる。一般に中空糸膜は非常に細いため、一本を単独に取り出して透過特性を実験的に解析することはかなり難しい。通例では中空糸の束を利用して平均的な値を求めることが多いが、外部の流れの影響を補正することが容易ではない。大矢らは中空糸限外濾過膜の特性評価法の標準化を目指し、濃度分極の影響および流体中の物質移動の影響を補正するための研究を行っている³⁷⁾。また、血液透析の分野で精力的な研究を行っている金森、酒井らは、中空糸内部に光ファイバを組み込んだ二重管式透析装置を開発して、吸光光度法により種々の膜の溶質透過係数を再評価している^{38),39)}。彼らは、得られたデータと、従来行われてきたウィルソン・プロット法（膜外部の流速を変化させた溶質透過実験データに基づき外挿によって透過係数を決定する方法）による結果との対比を種々の透析器に対して行い（Table 1 参照）、従来法による誤差発生の要因を検討している。

用途の広い中空糸膜ではあるが、このように、その膜特性の評価があまり容易ではないことが理解できるであろう。前節で紹介した連成物質移動問題としての二重管式透析装置の解析は、膜透過係数などの膜の諸

特性を評価するための基礎としても利用価値が高いと考えられる。

6. おわりに

限外濾過のように濃度分極やゲル層を形成する分離操作では、その移動抵抗を如何に低減させるかが重要な問題となる。したがって、現在は流れを脈動させたり、定期的に逆洗を行ったりして、その透過性を回復させる工夫がなされているが、このような操作のためには、装置の非定常的な挙動を明らかにする必要がある。他のアプローチとしては、処理液自体の前処理を行ってゲル層を形成し難くする方法や付着成分との馴染みを悪くするような膜の改良などもある。装置設計・運転の観点からも、いかにして操作条件を最適化し高効率の状態で運転するか、あるいはモジュールをどのように組み合わせて高効率の分離を行うかなど、解決を迫られている問題は極めて多い。

これまでの基礎的研究では、単一成分を溶質として含む理想的な系を扱っているのがほとんどである。工業的あるいは医学的には当然多成分の中から特定成分のみを分離したり、複数成分を同時に除去したい場合が多い。多成分系の膜分離では、各成分の移動現象間の干渉効果などの定量的検討が充分行われることが望まれる。

特殊な機能を有する種々の膜が、現在活発に開発されているが、中には生体内の機能を模して、化学反応などを組み合わせ利用した能動輸送や促進輸送の機能を有する膜も開発されており、そのモデル化も試みられている^{40),41)}。本稿では触れなかったが、これらの新しく開発される機能性膜のモデル化と機能評価法の確立は今後益々重要となるであろう。

近年の高性能分離膜を用いても、大きさにあまり差のない物質を精度よく分離することは難しい。分離精度を高めるには、これまで、特定成分に対する親和力を膜に持たせる方法と、分離成分自体に手を加えてその物質の大きさを変えてしまう方法とが考えられている。今後、特に医学分野からの要請が強まり、分離精度を向上させる方法の開発が急がれるであろう。

以上述べてきたように、膜分離装置の応用分野は将来非常に広範になると予想されるが、その開発においては実に多様な問題が山積しており、モデル化とシミュレーションが問題解決の重要なキーとなることが見込まれる。多くの研究者が膜分離工学の分野に興味を持たれ、今後の進展に寄与されることが期待される。

Table 1 Comparison of vitamin B₁₂ permeabilities for various hollow fiber membranes determined by two methods [T. Kanamori et al.³⁸⁾, 1994].

Dialyzer	Permeability [$\mu\text{m/s}$]	
	Photometrical method	Wilson-plot method
AM-SD-10M	0.78	0.70
AM-FP-15	1.5	1.3
AM-EP-18	5.1	4.3
CT-190GA	4.7	4.3
F-60	3.5	3.3
PAN-12CX2	3.9	5.5
PAN-13DX	2.7	5.3

参考文献

- 1) E. A. Mason: From Pig Bladders and Cracked Jars to Polysulfones, *J. Membrane Science*, **60**-2, 125/145 (1991)
- 2) J. Vienken, M. Adam and P. Chivari: 1992年の透析療法の一般状況 (最新の統計データ), *膜*, **18**-6, 342/346 (1993)
- 3) G. Catapano, G. Iorio, E. Drioli, et al.: Theoretical and Experimental Analysis of a Hybrid Bioartificial Membrane Pancreas, *J. Membrane Science*, **52**-3, 351/378 (1990)
- 4) 吉田文武, 酒井清孝: 化学工学と人工臓器, 191/218, 共立出版 (1993)
- 5) G. B. van den Berg and C. A. Smolders: Diffusional Phenomena in Membrane Separation Process, *J. Membrane Science*, **73**, 103/118 (1992)
- 6) E. J. Davis and W. N. Gill: The Effect of Axial Conduction in the Wall on Heat Transfer with Laminar Flow, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **13**, 459/470 (1970)
- 7) A. V. Luikov, V. A. Aleksashenko and A. A. Aleksashenko: Analytical Methods of Solution of Conjugated Problems in Convective Heat Transfer, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **14**, 1047 (1971)
- 8) 森 茂, 榊原三樹男, 谷本明: 円管内層流熱伝達に及ぼす壁面伝導の影響, *化学工学*, **38**-2, 144/150 (1974)
- 9) R. P. Stein: The Graetz Problem in Cocurrent-Flow, Double-Pipe Heat Exchangers, Argonne National Laboratory Report, 6889 (1964)
- 10) R. J. Nunge and W. N. Gill: An Analytical Study of Laminar Counterflow Double-Pipe Heat Exchangers, *AIChE J.*, **12**-2, 279/289 (1966)
- 11) P. G. Kroeger: Performance Deterioration in High Effectiveness Heat Exchangers due to Axial Heat Conduction, *Advances in Cryogenic Engineering*, **12**, 363/372 (1967)
- 12) S. Mori, M. Kataya and A. Tanimoto: Performance of Counterflow, Parallel Plate Heat Exchangers under Laminar Flow Conditions, *Heat Transfer Engineering*, **2**-1, 28/38 (1980)
- 13) G. Pagliarini and G. S. Barozzi: Thermal Coupling in Laminar Flow Double-Pipe Heat Exchangers, *Trans. ASME, J. Heat transfer*, **113**, 526/534 (1991)
- 14) K. Yoshizuka, K. Kondo and F. Nakashio: Effect of Interfacial Reaction on Rates of Extraction and Stripping in Membrane Extractor using a Hollow Fiber, *J. Chem. Eng. Japan*, **19**-4, 312/318 (1986)
- 15) K. Yoshizuka, R. Yasukawa, M. Koba and K. Inoue: Diffusion Model Accompanied with Aqueous Homogeneous Reaction in Hollow Fiber Membrane Extractor, *J. Chem. Eng. Japan*, **28**-1, 59/65 (1995)
- 16) R. Prasad and K. K. Sirkar: Hollow Fiber Solvent Extraction of Pharmaceutical Products, *J. Membrane Science*, **47**-3, 235/259 (1989)
- 17) R. Prasad and K. K. Sirkar: Hollow Fiber Solvent Extraction — Performances and Design, *J. Membrane Science*, **50**, 153/175 (1990)
- 18) S. Takesawa, M. Terasawa et al.: Nondestructive Evaluation by X-ray Computed Tomography of Dialysate Flow Patterns in Capillary Dialyzers, *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, **34**-3, 137/142 (1988)
- 19) M. J. Costello, A. G. Fane, P. A. Hogan and R. W. Schofield, The Effect of Shell Side Hydrodynamics on the Performance of Axial Flow Hollow Fiber Modules, *J. Membrane Science*, **80**, 1/11 (1993)
- 20) I. Noda, D. G. Brown-West and C. C. Gryte: Effect of Flow Maldistribution on Hollow Fiber Dialysis — Experimental Studies, *J. Membrane Science*, **5**, 209/225 (1979)
- 21) D. O. Cooney, S. Kim and E. J. Davis: Analyses of Mass Transfer in Hemodialyzers for Laminar Blood Flow and Homogeneous Dialysate, *Chem. Eng. Sci.*, **29**-8, 1731/1738 (1974)
- 22) D. O. Cooney, E. J. Davis and E. Kim: Mass Transfer in Parallel-Plate Dialyzers — A Conjugate Boundary Value Problem, *Chem. Eng. J.*, **8**, 213/222 (1974)
- 23) C. Gostoli and A. Gatta: Mass Transfer in a Hollow Fiber Dialyzer, *J. Membrane Science*, **6**, 133/148 (1980)
- 24) 森 茂, 汲田幹夫, 榊原三樹男: 未発表
- 25) M. T. de Vilhena: An Analytical Solution of the Steady State Convective-Diffusion Equation with Space Dependent Diffusion Coefficient, *J. Membrane Science*, **71**-1, 51/56 (1992)
- 26) K. Makino, H. Ohshima and T. Kondo: Kinetic Model for Membrane Transport of Solutes through a Composite Membrane, *膜*, **18**-5, 293/300 (1993)
- 27) S. Y. Huang and W. C. Ko: Reverse Osmosis of Ethyl Alcohol Aqueous Solution, *膜*, **9**-2, 113/120 (1984)
- 28) Y. Chang, and C. Lee: Solute Transport Characteristics in Hemodiafiltration, *J. Membrane Science*, **39**, 99/111 (1988)
- 29) W. N. Gill and B. Bansal: Hollow Fiber Reverse Osmosis Systems — Analysis and Design, *AIChE J.*, **19**-4, 823/831 (1973)
- 30) A. Koltuniewicz: Predicting Permeate Flux in Ultrafiltration on the Basis of Surface Renewal Concept, *J. Membrane Science*, **68**-1, 107/118 (1992)
- 31) P. Aimar, J. A. Howell, M. J. Clifton and V. Sanchez: Concentration Polarisation Built-Up in Hollow Fibers — A Method of Measurement and its Modelling in Ultrafiltration, *J. Membrane Science*, **59**-1, 81/99 (1991)
- 32) R. Field and P. Aimar: Ideal Limiting Fluxes in Ultrafiltration — Comparison of Various Theoretical Relationships, *J. Membrane Science*, **80**, 107/115 (1993)
- 33) O. F. von Meien and R. Nobrega: Ultrafiltration Model for Partial Solute Rejection in the Limiting Flux Region, *J. Membrane Science*, **95**, 277/287 (1994)
- 34) C. Rosen and C. Tragardh: Computer Simulations of Mass Transfer in the Concentration Boundary Layer over Ultrafiltration Membrane, *J. Membrane Science*, **85**, 139/156 (1993)
- 35) A. P. Peskin, M. K. Ko and J. P. Pellegrino: Three Layer Membrane Model for Characterizing Ultrafiltration Membrane, *J. Membrane Science*, **60**-2, 195/206 (1991)
- 36) G. Jonsson and J. Benavente: Determination of Some Transport Coefficients for the Skin and Pore Layer of a Composite Membrane, *J. Membrane Science*, **69**-1, 29/42 (1992)
- 37) 大矢晴彦, 佐藤弓子, 浦山豊, 根岸洋一: *膜*, **17**-3,

- 179/192 (1992)
- 38) T. Kanamori, K. Sakai, T. Awaka and M. Fukuda: An Improvement on the Method of Determining the Solute Permeability of Hollow-Fiber Membranes Photometrically using Optical Fibers and Comparison of the Method with Ordinary Techniques, *J. Membrane Science*, **88**, 159/165 (1994)
- 39) 金森敏幸, 福田誠, 酒井清孝: Highly Permeable Membrane の溶質透過性の検討, 膜, **17-1**, 19/26 (1992)
- 40) 杉浦正昭: 膜における反応と輸送, 膜, **7-1**, 20/28 (1982)
- 41) A. Dindi, R. D. Noble, J. Yu and C. A. Koval: Experimental and Modelling Studies of a Parasitic Binding Mechanism in Facilitated Membrane Transport, *J. Membrane Science*, **66**, 55/68 (1992)
-