動電学的手法による土壌・地下水汚染 修復モデルの検討

ELECTRO-KINETIC REMEDIATION MODEL FOR CONTAMINATED SOIL AND GROUNDWATER

中川 啓¹・山中 明²・久保田富次郎³・齋藤雅彦⁴・朝倉 宏⁵
Kei NAKAGAWA, Akira YAMANAKA, Tomijiro KUBOTA,
Masahiko SAITO and Hiroshi ASAKURA

¹正会員 博(工) 長崎大学教授 大学院水産・環境科学総合研究科(〒852-8521 長崎市文教町1-14)

²長崎大学大学院水産・環境科学総合研究科(〒852-8521 長崎市文教町1-14)

³農業・食品産業技術総合研究機構 農村工学研究所 上席研究員(〒305-8609 茨城県つくば市観音台2-1-6)

⁴正会員 博(工) 神戸大学助教 大学院工学研究科(〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1)

⁵正会員 博(工) 長崎大学准教授 大学院水産・環境科学総合研究科(〒852-8521 長崎市文教町1-14)

Electrokinetic remediation is recognized one of the effective technology to remediate contaminated soils and groundwater. A lot of field applications have been implemented in the world. Before conducting it in the actual field, numerical simulations are indispensable to optimize running conditions. The purpose of our research is to investigate imperative processes that have to be incorporated into numerical simulation. Three kinds of numerical models were compared in terms of reproductively electrochemical phenomenon. The results showed that most adequate model was the ion migration code with chemical equilibrium for ion exchange reaction and surface complexation. Simplification of the model may lead incorrect estimate for the effect of the electrokinetic remediation.

Key Words: *electrokinetic remediation, electro migration, reactive solute transport, numerical simulation*

1. はじめに

国際的な食品安全基準の見直しや東日本大震災による放射能汚染を背景として、食品や生産者の安全確保が求められる中で、農用地における汚染土壌・地下水の浄化が大きな課題となっている。

汚染土壌・地下水の浄化技術は原位置浄化と掘削除去に分けられる。原位置浄化については、土壌洗浄や地下水揚水などの物理化学的分離・分解手法、ファイトレメディエーションなどの生物学的分解手法など様々であるが、農用地土壌汚染対策の従来法である客土法は高コストであり、良質な客土資材の入手が困難などといった問題があるため、比較的新しい原位置浄化技術である動電学的手法の農用地への適用性の検討が求められている。動電学的手法は、主に重金属で汚染された工場跡地を対象に、欧米において1980年代から本格的に開発がすすめられた土壌・地下水汚染浄化手法の一つである。その原理を図-1に示す。汚染された土壌・地下水に電極を挿

入し、通電することで生じる電気泳動と電気浸透流を利用する。電気泳動とは陽イオンが陰極側へ、陰イオンが陽極側へ移動する現象であり、電気浸透流は、一般に負に帯電している土粒子の表面で形成される電気二重層内の陽イオンが陰極に向かって移動することに伴い、間隙水も陰極に向かって移動する現象である。一般に重金属は陽イオンで存在するため、この両方の現象により陰極側へ移動することになる。本手法は、陰極近くに集積した陽イオンを回収することで汚染土壌・地下水を修復するものである。

動電学的手法についての数値シミュレーションモデルは、一次元解析¹⁾³⁾や、二次元解析⁴⁾など、これまでも数多く提案されてきた。国内においても、いくつかのモデルが提案されているが⁵⁾⁷⁾、いずれのモデルも、多くの仮定が導入されるなどのため、現実的な現象を十分に考慮できているのかが不明である。また著者ら⁸⁾も、電気泳動と拡散のみを考慮したモデルを示したものの、その後、土壌中における吸脱着反応とのカップリングを行っていない。本研究では、土壌・地下水汚染に対して

図-1 動電学的手法の概要

動電学的手法を適用する際に用いる数値シミュレーションモデルにおいて考慮すべき現象について調べることを目的として、一次元モデルを用いて検討した。このモデルでは動電学的手法において主要な輸送過程^{9),10)}として電氣泳動のみを考慮し、輸送過程のみによるもの、輸送過程とpHにもとづく対象とする汚染物質(ここでは鉛)の溶解沈殿反応を考慮するもの、および輸送過程と陽イオン交換反応と表面錯形成反応を考慮するものの3つのモデルを比較・検討した。

2. 数値計算モデル

(1) 輸送方程式¹⁰⁾

動電学的手法の数値シミュレーションモデルは主要な輸送過程であることが確認されている電氣泳動のみを考慮し、次式(1)のように表される。

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -\nabla \cdot (-C_k u_k \nabla V) + R_k \quad (1)$$

ここで C_k : 化学種 k の濃度(mol m⁻³)、 u_k : 化学種 k のイオンの移動度(m² V⁻¹ s⁻¹)、 V : 電位(V)、 R_k : 化学種 k の化学反応項、 t : 時間(s)である。本研究では輸送過程と化学反応項を分離して解く方法を適用する。式(1)において化学反応項を無視した式を、要素体積内の物質収支式として次式(2)のように離散化した。なお化学反応項の解法の詳細は後節で説明する。

$$(\Delta x A \omega) \frac{dC_{i,k}}{dt} = n_{i,k} - n_{i-1,k} \quad (2)$$

ここで i : 要素番号、 Δx : 要素幅(m)、 A : 要素の断面積(m²)、 ω : 間隙率(-)であり、 $n_{i,k}$: k イオンが $i+1$ 要素側から i 要素内部へ入るモルフロー(mol s⁻¹)と定義し、これは次式(3)のように表される。

$$n_{i,k} = \frac{-I}{z_k F} \frac{\lambda_k [C_{i,k} S(z_k) + C_{i+1,k} S(-z_k)]}{\kappa_i} \quad (3)$$

ここで I : 電流(A)、 z : 電荷数(-)、 F : ファラデー定数(C mol⁻¹)、 λ : k イオンのモル伝導度(S m² mol⁻¹)、 κ : i 要素の総伝導度(S m⁻¹)である。 $S(\cdot)$ 内が負の時 0 を、 $(\cdot)$ 内が正の時 1 をとるダミー変数である。電流密度 I は、電極間に与えた電位差と逐次計算される抵抗から算定する。また両端の電極を含む要素においては水の電氣分解によるH⁺

およびOH⁻の生成を考慮した物質収支式を用いた。

(2) 化学反応

本研究では、数値シミュレーションモデルで考慮すべき現象の検討のため、輸送過程のみを考慮したモデルⅠ、輸送過程にpHにもとづく対象とする汚染物質(ここでは鉛)の溶解沈殿反応を考慮したモデルⅡ、輸送過程に陽イオン交換反応と表面錯形成反応を考慮したモデルⅢを比較検討した。考慮する化学反応としては、モデルⅡにおける沈殿溶解反応と、モデルⅢにおける陽イオン交換反応と表面錯形成反応である。

まず、モデルⅡにおいて、本研究で検討する汚染物質である鉛の沈殿・吸着量とpHの関係は次式(4)のように表される¹¹⁾。

$$Q/Q_{\max} = \frac{\exp(2.2(pH - pH_{1/2}))}{1 + \exp(2.2(pH - pH_{1/2}))} \quad (4)$$

ここで $pH_{1/2} = 2.5 \times 150^{0.15}$ 、 $Q_{\max}$: 液相中および固相上のトータル量で、 Q : 沈殿・吸着量である。これによりpHに依存した鉛の吸着量を算定することができる。

次にモデルⅢにおける検討では、陽イオン交換¹²⁾に参加する陽イオンをH⁺、Ca²⁺、Pb²⁺とした。液相中のCa²⁺と交換体X(固相)上のH⁺、Pb²⁺が陽イオン交換するときの反応は、

となる。したがって、これらの選択係数は質量作用の法則により、

$$k_{\text{Ca/H}} = \frac{E_{\text{Ca}}(\text{H}^+)^2}{E_{\text{H}}^2(\text{Ca}^{2+})}, \quad k_{\text{Ca/Pb}} = \frac{E_{\text{Ca}}(\text{Pb}^{2+})}{E_{\text{Pb}}(\text{Ca}^{2+})} \quad (6)$$

と表される。ここで E は交換体(固相)上における吸着イオン濃度を表す変数としての電荷分率である。 $(\cdot)$ は間隙水中のイオンの活量を表す。トータル量を与えて吸着イオンの電荷分率と間隙水中の陽イオン濃度を計算するためには、この他に、

$$E_{\text{H}} + E_{\text{Ca}} + E_{\text{Pb}} + E_{\text{Cl}} = 1 \quad (7)$$

という条件が必要である。固相上の陽イオンの量は陽イオン交換容量に $\rho_b E_i/z_i$ を乗ずることで求められる。ここで ρ_b : 乾燥密度、 z_i : i イオンの価数である。

また表面錯形成反応については、まず酸化物鉱物や腐植物質の表面など、土壤中に存在する様々な表面官能基をすべてまとめてSOHと表す。Pb²⁺の表面錯体として2種類、表面官能基が両性であることからCl⁻の吸着を考慮すると、

図-2 解法のフローチャート（モデルⅠ～Ⅲ）

となる。これらの反応平衡定数は、

$$k_{\text{SOPbCl}} N_t = \frac{\{\text{SOPbCl}\}(\text{H}^+)}{(\text{Pb}^{2+})(\text{Cl}^-)} \exp[b_{\text{Pb}}\sigma],$$

$$k_{\text{SOPbOH}} N_t = \frac{\{\text{SOPbOH}\}(\text{H}^+)^2}{(\text{Pb}^{2+})}, \quad (9)$$

$$k_{\text{SOH}_2\text{Cl}} N_t = \frac{\{\text{SOH}_2\text{Cl}\}}{(\text{H}^+)(\text{Cl}^-)} \exp[b_{\text{Cl}}\sigma]$$

と表される。ここで、 N_t : 表面官能基量 $\{\text{SOH}\}$ 、 b_{Cl} 、 b_{Pb} : Cl^- と Pb^{2+} それぞれの吸着位置などに関するパラメータ、 σ : 表面電荷密度 ($\text{mol}_e \text{ kg}^{-1}$) であり、今回の場合は、

$$\sigma = \{\text{SOH}_2\text{Cl}\} + \{\text{SOPbCl}\} \quad (10)$$

となる。水の解離反応は次式のようになる。

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (11)$$

(3) 求解の手順

モデルⅠ～Ⅲの求解の手順を図-2に示す。まず初期濃度分布をトータル量で与えれば、化学平衡計算により濃度の固相上と液相中の初期分布が得られる。次に得られた H^+ の液相中の初期濃度より OH^- の初期濃度を算出し、液相中のすべてのイオンに対して電気泳動による輸送過程を解く。Wilson¹³⁾らを参考に輸送過程の計算により得られた H^+ 、 OH^- の液相中濃度より水の解離定数を考慮し、pHの分布を計算する。本研究で検討する3つのモデルの計算手順はここで分岐する。モデルⅠは輸送過程のみの

図-3 シミュレーションの概要

表-1 各化学種の当量伝導度¹⁴⁾

H^+	Ca^{2+}	Pb^{2+}	Cl^-	OH^-
$(\text{S m}^2 \text{ mol}_e^{-1})$				
349.8	59.5	69.5	76.3	198.5

モデルであり、pHの計算の後、次のステップの計算のために得られた新値と初期値の入れ替えを行う。モデルⅡはpHの計算の後、溶解沈殿反応により固相上と液相中の濃度を分配計算する。モデルⅢは OH^- を除く全ての化学種の液相中および固相上濃度より化学平衡計算を行い、液相中濃度と固相上濃度の新値を算定する。 OH^- は化学平衡計算により得られた H^+ の液相中濃度より水の解離定数を用いて計算する。その後、新値を初期値と入れ替え、この過程を所定の時間まで計算する。なお化学平衡計算前後で、トータル量の誤差が十分小さくなるように収束させている。

3. 動電学的手法による汚染修復シミュレーション

(1) 計算条件

本研究で検討する事例では、図-3のように鉛(Pb)、 1000 mg kg^{-1} で汚染された土壌を、断面積 3.2 cm^2 、長さ 19.5 cm のカラムに充填し、そのカラムの両端に電極を挿入する電極槽を接続して、動電学的手法を適用した場合のシミュレーションを実施した。電極間の電位差は 2.0 V の一定電圧とし、通電した場合の化学種の挙動を調べた。ここでは H^+ 、 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cl^- 、 OH^- の5種類の化学種を取り扱った。表-1に各化学種の当量伝導度¹⁴⁾を示す。式(3)中のモル伝導度は当量伝導度に電荷数をかけることで得られる。当量伝導度以外の数値シミュレーションに用いた諸定数を表-2に示す。また充填した鉛汚染土壌の初期トータル量を表-3に示す。モデルⅡについては、pHにより沈殿・溶解量が決定されるため、液相中、固相上の Pb^{2+} の初期濃度がモデルⅠ、Ⅲと同じになるように、初期の H^+ のトータル量を $4.3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ とした。差分格子間隔は $\Delta x = 0.5 \text{ cm}$ 、差分時間間隔は $\Delta t = 2.5 \text{ s}$ とした。水の解離定数を $k_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$ とした。

(2) 結果と考察

以下の結果では、それぞれのモデルにおいて両極から

表-2 数値シミュレーションに用いた諸定数

パラメータ	単位	値
乾燥密度	kg m^{-3}	1.0×10^3
陽イオン交換容量	mol kg^{-1}	0.02
陽イオン交換反応モデル定数		
k_{CaH}	mol L^{-1}	3
k_{CaPb}	—	1
表面錯形成反応モデル定数		
$k_{\text{SOH}_2\text{Cl}} \cdot N_t$	L kg^{-1}	1.0×10^3
$k_{\text{SOPbCl}} \cdot N_t$	$\text{mol}^2 \text{L}^{-1} \text{kg}^{-1}$	0.2
$k_{\text{SOPbOH}} \cdot N_t$	$\text{mol}^{-1} \text{L}^{-1} \text{kg}^{-1}$	2.0×10^{-8}
b_{Cl}	kg mol_c^{-1}	50
b_{Pb}	kg mol_c^{-1}	300

表-3 初期トータル量

H^+	Ca^{2+}	Cl^-	Pb^{2+}
(mol L^{-1})			
1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	1.966×10^{-2}	1.0×10^{-3}

図-4 モデル I における液相中Pb分布

図-5 モデル I におけるpH分布

の変化がカラム中央付近に伝わるまでについて考察を加える。図-4に電気泳動のみを考慮したモデル I における液相中の Pb^{2+} 濃度の8時間後までの分布を示す。また図-5にはモデル I におけるpHの分布を示す。 Pb^{2+} は陽極からの距離13cm付近までは初期値より濃度が低下しており、それより陰極側では徐々に濃度が高くなる様子が分かる。pHジャンプの位置では、両極側の総伝導度の違いから陽極側からの Pb イオンの供給に比べ、陰極側への Pb イオンの移動が大きくなり、濃度低下を生じている。モデル I では電気泳動のみを考慮したため、 Pb^{2+} は自らの電気泳動速度で陰極側に移動し集積するが、他のイオンやpHの結果により、計算される伝導度や電流値の影

(a)

(b)

図-6 モデル II における(a)液相中Pbおよび(b)固相上Pb分布

図-7 モデル II におけるpH分布

響を受けた分布を示す。固相からの溶出や固相への吸着などが考慮されていないため、実際とはかなり様相が異なっていると考えられる。

図-6には電気泳動および Pb^{2+} の溶解・沈殿反応を考慮したモデル II における液相中と固相上の Pb^{2+} の4時間後までの濃度分布を示す。また図-7にはモデル II におけるpHの分布を示す。液相中の Pb^{2+} は、陽極で生成した H^+ によりpHが低下し、固相上から脱着していることが分かる。また、液相中 Pb^{2+} の濃度フロントが徐々に陰極側に移動する様子が分かる。本モデルでは、pHの分布に従い、液相中と固相上の Pb^{2+} の分配が決定されるため、pHの分布と対応している。4時間後には、陽極からの距離10cm付近にpHジャンプを形成し、その部分では陽極側から移動してきた Pb^{2+} が固相上に多く沈殿し、山型の分布が形成された。陽極近傍では、固液ともに Pb^{2+} 濃度は低下している。

図-8には電気泳動および陽イオン交換反応と表面錯形成反応を考慮したモデル III における液相中と固相上の Pb^{2+} の10時間後までの濃度分布を示す。図-9にはモデル III におけるpHの分布を示す。モデル II と比べ、pHジャンプ

図-8 モデルⅢにおける(a)液相中Pbおよび(b)固相上Pb分布

ンプの位置が陰極側に近く、土壌カラム中央部に移動してくるまでに時間がかかっている。これは陽イオン交換反応や表面錯形成反応に H^+ も参加しているためである。陽極側の液相中 Pb^{2+} は、モデルⅡと同様、固相上から脱着し、ピークを形成しているが、液相中でも濃度を低下させており、陰極側に速く移動していると考えられる。

液相中に溶出したPbは、電気泳動により陰極側の電極槽に運ばれ、土壌カラム部から除去される。計算開始4時間後の Pb^{2+} のカラム全体に対する除去率を比較するとモデルⅠは2.29%、モデルⅡは19.6%、モデルⅢは12.5%であった。カラム中央から陽極側半分における除去率は4時間後において、モデルⅠは11.2%、モデルⅡは2.89%、モデルⅢは14.9%とモデルⅡとⅢでは結果がかなり異なる。対象領域を限定せず、カラム全体の除去速度を調べたところ、モデルⅠが0.38%/h、モデルⅡははじめ1時間が20.0%/hでそのあとは除去が進まない。モデルⅢは2.46%/hであった。ここでもモデルⅡとⅢでは結果が大きく異なる。4時間後における電流の値は、モデルⅠで、0.00079A、モデルⅡで0.00081Aに対し、モデルⅢでは0.0024Aであったことから移動の速さが分かる。一方、陰極側では、液相中で濃度低下している部分において固相上に山型のピークを形成しているが、この位置はpHジャンプの位置と対応している。土壌・地下水汚染の修復の評価においては、モデルⅡとⅢといった土壌との反応を考慮したモデルとすべきであるが、モデルの選択により、除去率の評価が大きく異なるので、対象とする土壌で起こりうる反応を事前に十分検討しておくことが重要であろう。モデルⅠは、固相との反応を考慮していないため、対象とする汚染物質が液相中に溶存している場合には適用可能である。モデルⅡは、pHに依存する反応

図-9 モデルⅢにおけるpH分布

図-10 モデルⅢにおける(a)液相中Clおよび(b)固相上Cl分布

によって、対象汚染物質の固液相間の移動を表現できる場合に、比較的簡便なモデルとして適用可能である。モデルⅢは、モデルⅡよりも複雑であり、反応を規定するパラメータを事前によく検討しておく必要があるが、pHの計算が独立ではないので、より現実的なモデルといえる。なお、今回のモデルⅡとモデルⅢは、反応に関わるパラメータが等価では無いが、モデルⅢで扱うような反応を包括的に表現可能なpH依存反応曲線が得られ、pHの挙動が独立であると仮定できる場合は、モデルⅡが簡便で使いやすいと考えることもできよう。

モデルⅢでは、 Pb^{2+} だけでなく、陽イオン交換および表面錯形成反応に参加するその他のイオンの計算も行っている。図-10には、Clの液相中と固相上の分布を示す。Clの場合、液相中と固相上ともに、陽極付近では濃度が高く、陰極付近では濃度が低くなっている。陽極付近では電気泳動により移動してきたものが集積し、吸着したからと考えられる。一方、陰極付近では固相上から脱着したClが陽極側へ移動したため、濃度が低くなったと考えられる。図-11には Ca^{2+} の液相中と固相上の分布を示す。 Ca^{2+} の濃度分布は、濃度の値や陰極近傍の固相上の

図-11 モデルⅢにおける(a)液相中Caおよび(b)固相上Ca分布

分布が若干異なるものの、液相中、固相上ともに Pb^{2+} とほぼ同じような概形であった。これは同じ二価の陽イオンであったためだと考えられる。このような非汚染物質の挙動も同時に検討することは、汚染の修復対象が農用地である場合、栄養塩の挙動がどのようなものであるか、また栄養塩が流出してしまうことをどのように防ぐかの対策を検討するためにも重要であろう。

4. おわりに

本研究では、動電学的手法による土壌・地下水汚染の修復についての数値シミュレーションモデルにおいて考慮すべき現象を検討することを目的として3種類の数値シミュレーションを行い、結果を比較・検討した。その結果、次のようなことが分かった。まず、数値シミュレーション結果によると、いずれのモデルにおいてもpHジャンプが起きた部分で固相上に重金属の集積が起こり、山型の分布を示した。また、それぞれのモデルの除去率を比較したところ、大きく異なっており、動電学的手法による汚染修復の評価においては、対象土壌で起こる反応を事前に十分検討し、適切なモデルを適用することが重要であると考えられる。

モデルⅢは、対象とする重金属である Pb^{2+} 以外の化学種の挙動も同時に計算しているので、非汚染物質である化学種の分布がどのように変化するかを調べることができる。本論の計算例では、動電学的手法適用の場合の陽イオンとして Ca^{2+} 、陰イオンとして Cl^- の挙動を示した。 Ca^{2+} は2価の陽イオンであるから、表面錯形成反応に参加しないものの、基本的には Pb^{2+} と同様の変化を示した。一方、 Cl^- は、液相中と固相上で類似した分布を示した。

すなわち、陰極側で濃度を低下させ、陽極側に集積して濃度が高くなる分布を示した。

本論で示した計算例は、仮想的な条件下のものであるから、今後室内実験を行い、結果の比較を行う必要がある。また、検討したものは一次元モデルであるので、電極配置などの検討のためには二次元モデルに拡張する必要がある。これらの点は、今後の検討課題としたい。

謝辞：本研究は、JSPS科研費24380134の助成を受けたものである。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) Alshawabkeh, A.N. and Y.B. Acar: Removal of contaminants from soils by electrokinetics: A theoretical treatise, *Journal of Environmental Science and Health*, Vol.A27, No.7, pp.1835-1861, 1997.
- 2) Yu, J.-W. and I. Neretnieks: Theoretical evaluation of a technique for electrokinetic decontamination of soils, *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol.26, pp.291-199, 1997.
- 3) Shapiro, A.P., P.C. Renaud and R.F. Probstein: Preliminary studies on the removal of chemical species from saturated porous media by electroosmosis, *Physico Chemical Hydrodynamics*, Vol.11, No.5/6, pp.785-802, 1989.
- 4) Jacobs, R.A. and R.F. Probstein: Two-dimensional modeling of electroremediation, *AIChE Journal*, Vol.42, No.6, pp.1685-1696, 1996.
- 5) 瀬野忠愛, 平田雄志: 原位置動電土壌浄化法, 資源処理技術, Vol.44, No.4, pp.206-212, 1997.
- 6) 福村一成: 電気泳動利用による多孔体からの NO_3^- 除去の可能性, 土壌の物理性, No.76, pp.47-58, 1997.
- 7) 新苗正和, 青木謙治: 動電学的手法による汚染土壌の浄化修復, 資源と素材, Vol.119, pp.142-148, 2003.
- 8) 中川 啓, 和田信一郎, 靱井和朗: 電場における溶液中化学種の輸送に関する数値計算, 水工学論文集, Vol.45, pp.175-180, 2001.
- 9) 中川 啓, 磯山真宏, 和田信一郎, 靱井和朗: 電位勾配下における土壌の水理化学特性についての実験的考察, 水工学論文集, Vol.47, pp.325-330, 2003.
- 10) Rodregues-Maroto, J.M. and C. Vereda-Alonso: Electrokinetic Modeling of Heavy Metal, *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*, Edited by Reddy, K.R. and C. Cameselle, John Wiley & Sons, Inc., pp.539-562, 2009.
- 11) 瀬野忠愛: エクセルによる電場土壌中の移流分散シミュレーション, <http://www.sys.eng.shizuoka.ac.jp/~seno/x-excel.htm> (2014/7/30参照)
- 12) 中川 啓, 和田信一郎, 靱井和朗: CIP法と化学平衡計算による飽和土壌中の多成分溶質反応輸送解析, 土木学会論文集, Vol.761, No. II-67, pp.81-89, 2004.
- 13) Wilson, D.J., J.M. Rodriguez-Maroto and C. Gomez-Lahoz: Electrokinetic remediation, I. Modeling of simple systems, *Separation Science and Technology*, Vol.30, No.16, pp.3111-3125, 1995.
- 14) 花井哲也: 膜とイオン-物質移動の理論と計算-, 化学同人, 301p., 1978.

(2014. 9. 30受付)