動電学的手法による難透水性土壌からの亜鉛の除去特性

Removal Properties of Zn from Soil with Extremely Low Hydraulic Permeability by Electrokinetic Method

林 一彦, 片桐 誠之, 入谷 英司

Kazuhiko Hayashi, Nobuyuki Katagiri, Eiji Iritani

Received 20 June 2005 ; Accepted 5 September 2005

An electrokinetic method with ion exchange reactions was investigated for the remediation of heavy metal contaminated soils which have an extremely low hydraulic permeability. Various consolidated bentonite cakes contaminated with Zn, having different permeation properties, were prepared by a mechanical expression method, and the removal of Zn^{2+} from the cake was carried out by the electrokinetic method with the addition of Na^+ . Under the condition of a constant current density, an increase in Na^+ concentration led to a higher rejection ratio of Zn^{2+} . However, the permeation rate of the liquid through the cake was decreased with Na^+ concentration. Therefore, it is important to select an appropriate concentration of Na^+ for the effective removal of Zn^{2+} from the contaminated soil. Also, the rejection performance was little influenced by the permeability of the cake. Consequently, the electrokinetic method developed in this work was found to be useful for the remediation of contaminated soils with extremely low hydraulic permeability.

Keywords : Electrokinetic remediation, Heavy metal, Contaminated soil, Ion exchange reaction, Hydraulic permeability

1. 緒 言

近年、重金属等による土壌汚染が大きな社会問題となっており、バイオレメディエーション、ファイトレメディエーション、地下水揚水法、動電学的浄化法など、汚染された土壌に対する原位置浄化技術の研究開発が活発に行われている¹⁾。中でも、土壌中に直流電流を流すことにより生ずる電気浸透流を利用して重金属の脱着・除去を行う動電学的浄化法^{2~5)}は、粘土層のような微細な粒子で構成された透水性の低い土壌にも適用できることから注目されている。様々な重金属汚染土壌について、動電学的浄化法の適用が検討され、その効果が確認されつつあるが、操作条件の最適化による重金属の除去性能の向上や、処理効果に及ぼす土壌特性の影響など、解明すべき課題は多い。

前報⁶⁾では、ベントナイトをモデル土壌に用いて動電学的浄化を検討し、イオンを注入して行う動電学的浄化法を提案した。このイオン交換反応を伴う浄化手法は、多量のイオンを土壌内に流入させるため、従来のイオンを注入しない動電学的浄化法の適用が困難とされる緩衝性を示す物質を含有した土壌⁵⁾についての適用が期待される。本浄化法では、注入するイオン種やイオン濃度の選択が操作条件の最適化において重要な因子となり、重金属の除去性能のみならず、土壌へのイオンの吸着による浄化後の土壌特性にも影響を及ぼすことから⁷⁾、その点も考慮して検討を行う必要がある。特に、注入イオンの濃度については、土壌粒子に対する重金属の吸・脱着挙動が、溶液中のイオン濃度に依存するので^{7~10)}、除去性能に及ぼす影響が大きいと推測される。また、本浄化法の適用限界を明らかにすることも大変重要であり、より透水性の低い土壌での検討を行い、土壌の透水性の影響を把握することが、実用化のためには必要となる。

そこで本報では、土壌にナトリウム型ベントナイ

名古屋大学大学院工学研究科化学・生物工学専攻
(〒464-8603 名古屋市千種区不老町) TEL 052-789-3374
Department of Chemical Engineering, Nagoya University
(Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan)

ト、重金属に亜鉛、注入イオンには Na^+ を用い、機械的圧搾法¹⁾により荷重圧力を種々に変化させて作製した透過特性の異なる難透水性モデル汚染土壌に対して、注入イオン濃度を種々に変化させてイオン交換反応を伴う動電学的浄化実験を行い、亜鉛の除去性能に及ぼす注入イオン濃度や土壌の透水性の影響について検討を試みた。

2. 実験

実験試料には、土壌粒子としてナトリウム型ベントナイト（豊順鉱業（株）製）を、汚染物質の重金属として亜鉛（ ZnCl_2 、和光純薬工業（株）製）を用いた。ベントナイト粒子の面積平均径は $1.80\text{ }\mu\text{m}$ であり、レーザー回折式粒度分布測定装置（（株）堀場製作所製、LA-920）を用い、湿式測定で得た粒度分布から求めた。ピクノメーターにより測定した粒子の真密度は 2610 kg/m^3 である。また、注入する塩には、 NaCl （和光純薬工業（株）製）を用いた。試料調製のための溶媒には、すべて Milli-Q SP 超純水装置（ミリポア（株）製）で製造した超純水を使用した。

動電学的浄化実験には、Fig. 1 に示すように、アクリル製のピストンとシリンダで構成され、一對の金網状電極（田中貴金属工業（株）製、Ti-Pt エキスパンダー）が設置された圧搾セル（濾材面積 78.5 cm^2 ）を用いた。図中のベントナイトケーキは、重金属で汚染されたモデル土壌であり、ケーキの上部と下部には保留粒子径 $1\text{ }\mu\text{m}$ の濾紙（アドバンテック東洋（株）製、No. 5C）と支持多孔板が、また、濾紙から支持多孔板を挟んで 15 mm の位置には電極が置かれている。電極を濾紙から離し、排気口を設けることで、電流を印加した際に電極反応により発生する気体が除去できるように工夫した。

モデル汚染土壌を作製するため、ベントナイトスラリーと ZnCl_2 水溶液とを等量ずつ混合し、 500 rpm で 24 時間攪拌して、添加亜鉛濃度が 15.3 mmol/l 、固体質量分率 s が 0.03 で HCl 添加により $\text{pH}6.0$ の試料懸濁液を調製した。なお、前報⁶⁾では添加亜鉛濃度の影響を検討したので、本報では実際の汚染土壌について報告されている汚染亜鉛濃度の範囲内で濃度を一定値に設定した⁵⁾。この試料液の 700 g を圧搾セル内に注入した後、ピストンを設置してその上部から荷重をかけて、種々の圧力（ $p = 49, 98, 196\text{ kPa}$ ）で定圧圧搾を行った。ピストンの変位に追従するダイヤルゲージの値がほぼ一定値を示す圧密平衡に達するまで荷重をかけ続け、モデル汚染土壌として、均質な構造をも

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for electrokinetic remediation

つ圧縮ケーキを得た。

その後、動電学的浄化実験において、ケーキ内に流入した Na^+ と、ベントナイトに吸着している Zn^{2+} とのイオン交換反応を生じさせて、亜鉛を脱着し、圧搾セルの下部から排出される透過液として除去するため⁶⁾、圧搾によりピストン内に搾出された搾液をピストン上部の排気口からピペットで取り出し、そこに種々の濃度の NaCl 水溶液を 0.5 l 注入した。また、圧搾セルに設置されている電極をケーキ上部が陽極、下部が陰極となるように直流電源に接続し、電流密度 i が 12.7 A/m^2 の定電流条件下で動電学的浄化実験を行い、圧搾セルの下部から排出される透過液の質量と液中の亜鉛濃度の時間的変化を測定した。透過液中の亜鉛濃度は、原子吸光度計（（株）島津製作所製、AA-6400F）を用いて原子吸光分析法により測定した。なお、透過液中に沈殿が認められる場合には、 1 mol/l HCl 水溶液（和光純薬工業（株）製）で溶解させた後に測定を行った。

Na^+ による亜鉛の脱着実験では、動電学的浄化実験の場合と同様に、ベントナイトスラリーにこれと等量の ZnCl_2 水溶液を加えて、あらかじめ亜鉛を吸着させたベントナイトスラリー（ $s = 0.03$ 、添加亜鉛濃度

Fig. 2 Variation over time of permeate volume per unit cross sectional area for various concentrations of injected Na^+

15.3mmol/l) を調製した後、このスラリーに種々の濃度の NaCl 水溶液を等量加えてベントナイト濃度 s を 0.015, HCl 添加により pH6.0 に調整し、298K, 120rpm で 24 時間振とうさせた。その後、試料液を 3000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄液中の溶存亜鉛濃度から、単位ベントナイト質量あたりの亜鉛残留平衡吸着量 q を求めた。

3. 結果と考察

3.1 注入 Na^+ 濃度の影響

注入する Na^+ の濃度 C を種々に変化させて、亜鉛を吸着させたモデル汚染土壌（厚さ $L=4.68\text{mm}$ ）の動電学的浄化実験を行い、結果を単位面積ごとの積算透過液量 v 対 電流印加時間 θ として Fig. 2 にプロットした。いずれの条件においても、透過液量 v は初期に急激に増加する傾向を示したが、やがてその増加の仕方は緩やかになり、時間に対してほぼ直線的に増加するようになり、この時の透過速度 $u_E (= (dv/d\theta)_s)$ は一定となった。なお、透過液の温度変化はほとんど見られなかった。本浄化法では、初期には、ピストン内に注入された Na^+ がベントナイトの圧縮ケーキ内に流入する過渡状態にあり、その後も電流を印加し続けることによってケーキ内が注入した Na^+ で満たされるようになると考えられるので、このことが透過挙動に影響しているものと推察される。定常状態では、 Na^+ 濃度 C の増加とともにプロットの直線勾配が小さくなっており、注入する Na^+ の濃度が透過速度 u_E に大きな影響を及ぼすことが分かった。なお、電流を印加しないと透過液がほとんど得られないことを確認

Fig. 3 Dependence of concentration of injected Na^+ on permeation rate at steady state

しており、透過液は電気浸透現象によって得られるものと考えられる。一般に、毛管径に比べて電気二重層の厚さがかなり小さい場合には、毛細管内の電気浸透速度 u_E は、次の Helmholtz-Smoluchowski 式¹²⁾ で記述される。

$$u_E = \frac{D\zeta\rho_E i}{\mu} \quad (1)$$

ここに、 D は流体の誘電率、 ζ はゼータ電位、 ρ_E は流体の電気比抵抗、 i は電流密度、 μ は流体の粘度である。定常状態では、上式の右辺に含まれる各量の時間的な変化は小さく、したがって、 u_E は各実験条件ごとに一定値を示したものと考えられる。

Fig. 3 には、Fig. 2 の初期を除いた定常状態での透過速度 u_E と Na^+ 濃度 C との関係を示した。 C の増加とともに u_E は顕著に減少するが、 C が大きくなると、その減少の仕方は緩やかになった。実験は定電流条件で行ったため、電流密度 i は一定であるが、電気比抵抗 ρ_E と ζ 電位が特に Na^+ 濃度 C の影響を大きく受けるものと予想され、Eq. (1) に示されるように、電解質濃度の増加による電気比抵抗 ρ_E と ζ 電位の減少^{13, 14)} が透過速度 u_E の減少の主な要因となっているものと推察される。このため、 ζ 電位を実測することは重要であるが、電解質濃度が比較的高いため、困難であった。

Fig. 4 には、ベントナイトケーキからの亜鉛の除去率 R （電流印加開始時におけるケーキに吸着した亜鉛とケーキ内間隙に溶存する亜鉛の和として示される全亜鉛量に対する、透過液中に含まれる亜鉛の積算量の比）を単位面積ごとの積算透過液量 v に対してプロットした。図中の破線は、亜鉛の脱着がまったく起こら

Fig. 4 Effect of Na^+ concentration on rejection ratio of Zn^{2+}

ず、電流印加開始時に圧密ケーキの粒子間隙に溶存している亜鉛がすべて透過液として排出された場合の除去率を示す。 Na^+ 濃度 C が 0.2mol/l の場合を除いて、 R は初期に緩やかに増加するが、やがてその増加の仕方は急激となり、 v に対してほぼ直線的に増加する傾向を示した。電流を印加すると陰極付近の pH が 8~10 程度に増加し、 Zn^{2+} が $\text{Zn}(\text{OH})_2$ として沈殿する現象が観察されたので、このことが初期の段階で除去率の増加を抑制させた要因の一つと考えられる。しかしながら、時間が経過すると、電流の印加により陰極付近の pH は更に増加して 13 程度となり、 Zn^{2+} は HZnO_2^- として存在するようになり、沈殿生成が抑制される。また、ケーキ内に流入した Na^+ はやがてケーキ内に一様に存在するようになるため、 Na^+ とのイオン交換反応によりベントナイトケーキに吸着している Zn^{2+} が脱着され、除去率 R が向上したと考えられる。なお、 Na^+ 濃度 C が 0.2mol/l の場合には、処理中に R の増加挙動の変化は認められず、 v が 4cm に達しても R は破線の値をわずかに上回る程度であり、この濃度では Zn^{2+} の脱着があまり生じないものと推察された。

Na^+ によるベントナイト粒子からの Zn^{2+} の脱着効果を確認するため、亜鉛を吸着させたベントナイトスラリーに種々の濃度の Na^+ を添加してバッチ式で脱着実験を行い、充分吸着平衡となっている 24 時間経過したときの亜鉛の残留平衡吸着量 q を、スラリー中の添加 Na^+ 濃度 C に対して Fig. 5 にプロットした。 $C=0$ における q の値は、亜鉛の初期吸着量に一致しており、 C の増大に伴い q が減少することから、 Na^+

Fig. 5 Desorption properties of Zn^{2+} by addition of Na^+

と Zn^{2+} とのイオン交換反応によって亜鉛が効果的に脱着されることが確認された。また、残留平衡吸着量 q の減少の仕方は C の増大とともに次第に緩やかになり、 C が 1.0mol/l 程度以上ではほとんど変化しないという結果が得られ、亜鉛の脱着の観点から、対象となる系に対して効率の良い脱着を行うための最適な Na^+ 濃度が存在することが分かった。この脱着特性が Fig. 4 に示した除去率 R の挙動にも反映している。一方では、Fig. 2 の結果より、 Na^+ 濃度 C が小さいほど、ある一定透過液量を得るのに要する時間が短縮され、有利になることから、脱着された亜鉛の輸送の観点も考慮して、対象となる系に最適な Na^+ 濃度 C を決定する必要があるものと考えられる。

3. 2 土壌の透水性の影響

動電学的浄化における汚染土壌の透水性の影響を明らかにするため、添加亜鉛濃度 15.3mmol/l 、 $\text{pH}6.0$ で調製した亜鉛を吸着させたベントナイトスラリーを種々の荷重圧力で圧搾して、圧密度の異なる圧縮ケーキを作製し、浄化実験を行った。透水性の指標となるケーキの透過比抵抗 α と、 α に大きく影響する空隙率 ε は、圧縮透過セルを用いて種々の荷重圧力のもとで作製した圧縮ケーキの厚さ L とケーキ中の純水の透過速度 u_p の測定を行う圧縮透過試験¹⁵⁾ の結果に基づき、次式により求めた。

$$\alpha = \frac{A p_p}{\mu u_p W} \quad (2)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{W}{\rho_s A L} \quad (3)$$

ここに、 A はケーキの断面積、 p_p は透水圧力、 W は

Fig. 6 Dependence of specific flow resistance and porosity on applied expression pressure

乾燥ベントナイト質量、 ρ_s はベントナイト粒子の真密度である。Fig. 6 には、ベントナイトケーキの透過比抵抗 α および空隙率 ϵ を、ケーキ作製時に作用させた荷重圧力 p に対して両対数紙上にプロットした。透過比抵抗 α は難透水性として区分されるかなり大きな値を示した。圧搾圧力 p を増加させると、 α は増加し、一方 ϵ は減少して、より緻密で難透水性のケーキが得られ、圧力 p が与えられると、 α 、 ϵ および L が決まることが分かる。また、ケーキの圧縮性の度合いを表す圧縮性指数 $n(\alpha = \alpha_1 p^n)$ は 0.87 となり、ベントナイトケーキの圧縮性は高く、荷重圧力の増加に伴い、より緻密な構造を示すことが分かる。

Fig. 7 には、圧搾圧力 p を種々に変化させて作製した透過特性の異なるモデル汚染土壌に対して動電学的

Fig. 7 Variation over time of permeate volume per unit cross sectional area for various cakes prepared under different applied expression pressure

Fig. 8 Effect of specific flow resistance on permeation rate at steady state

浄化を行った結果を、単位面積ごとの積算透過液量 v 対 電流印加時間 θ として示した。いずれのケーキについても、Fig. 2 の結果と同様に、 v は電流印加初期に急激に増加し、やがて時間に対してほぼ直線的に増加した。初期における v の急激な増加は、圧搾圧力 p が小さいほど顕著であり、Fig. 6 の結果も併せて考察すると、初期における透過速度はケーキの透水性に影響されることが分かった。一方、図の直線部分の傾きに相当する定常状態での透過速度 u_E は、Fig. 8 に示すように、ケーキの透水性の指標となるケーキの透過比抵抗 α によってそれほど影響を受けず、電気浸透速度 u_E が毛管径に依存しないと考える Helmholtz-Smoluchowski 式¹²⁾ (Eq. (1)) に従う。

Fig. 9 には、亜鉛除去率 R と単位面積ごとの積算透

Fig. 9 Effect of permeation property of cake on rejection ratio of Zn^{2+}

Fig. 10 Variation over time of rejection ratio of Zn^{2+} for various cakes prepared under different applied expression pressure

過液量 v の関係を示した。図中の破線は、Fig. 4 の破線と同様に、亜鉛の脱着がまったく起こらず、電流印加開始時に圧密ケーキの粒子間隙に溶存している亜鉛がすべて排出された場合の除去率であり、Fig. 6 に示すようにケーキの空隙率 ε が圧搾圧力 p に依存するため、圧力条件によって異なった値を示す。Fig. 4 の場合と同様に、いずれの条件下でも、 R は初期には緩やかに増加するが、やがて v に対してほぼ直線的に増加する傾向を示した。透過液量 v の増加とともに、 R は破線を上回って、なおも増大し続け、本実験の範囲内では、ケーキの透過性の難易によらず効果的な亜鉛の脱着・除去が可能であることが確認された。また、条件によって R が緩やかに増加する初期期間に得られる透過液量の値が異なるという結果が得られた。これは、亜鉛の脱着挙動がケーキの空隙率の影響を受けていることを示唆している。また、ケーキを構成するベントナイトの量は同じであるが、圧搾圧力 p が小さいほどケーキの空隙率 ε が大きくなるため、 Na^+ がケーキ内に一様に分布するまでに得られる透過

液量 v が大きくなることも要因の一つであると考えられる。一方、プロットの直線部分の勾配は、圧搾圧力 p によらずほぼ一定となった。注入した Na^+ の濃度は同じであり、Fig. 7 の結果から、この期間では透過速度もほぼ一定となっていることから、定常状態では除去性能に対するケーキの透水性や空隙率の影響はほとんど見られないものと考えられる。

Fig. 10 には、亜鉛除去率 R を電流印加時間 θ に対してプロットした。図中の破線は、Fig. 9 に示した破線と同一の R 値を示す。すべての条件において除去率 R の挙動はほぼ一致しており、全処理期間を通して R は時間 θ に対してほぼ一本の直線関係で表せることが明らかとなった。Fig. 9 から明らかなように、圧力が小さいほど R が緩やかに増加する初期期間に得られる透過液量が增大するが、その期間では、Fig. 7 に示されるように、圧力が小さいほど透過速度が大きくなることから、両者の影響が相殺され、すべての期間にわたって、ほぼ一本の直線で近似できるものと考えられる。

4. 結 言

ナトリウム型ベントナイトに亜鉛を吸着させ、機械的圧搾法によりモデル汚染土壌を作製し、 Na^+ を注入する動電学的浄化実験を行った。亜鉛の除去性能は、注入する Na^+ の濃度を増加させることにより向上したが、過剰に濃度を増加させても除去性能の大幅な向上は望めず、透過速度が小さくなって処理時間が長くなるという欠点があることを示した。したがって、効率的な浄化を行うためには、 Na^+ 濃度の設定が重要になるものと考えられる。また、本浄化法は、定常状態における除去性能が土壌の透過性の影響をほとんど受けないという特徴を有していることが明らかとなった。以上のことから、提案するイオン交換反応を伴う動電学的浄化法が、難透水性土壌に対して特に有効であることが示された。

Nomenclature

A : cross sectional area of consolidated cake	(m^2)	q : mass of adsorbed Zn^{2+} per unit bentonite mass,	
C : concentration of Na^+	(mol/l)	remaining in desorption	(mol/kg)
D : dielectric constant of liquid	(F/m)	R : rejection ratio of Zn^{2+}	($-$)
i : current density	(A/m^2)	s : mass fraction of bentonite in test slurry	($-$)
L : thickness of consolidated cake	(m)	u_E : permeation rate of liquid under steady state	
n : compressibility coefficient	($-$)	at electrokinetic remediation test	(m/s)
p : applied expression pressure	(Pa)	u_p : permeation rate of liquid at compression-	
p_p : permeation pressure of liquid at compression-		permeability test	(m/s)
permeability test	(Pa)	v : cumulative permeate volume per cross sectional	

area	(m^3/m^2)	ζ : zeta potential	(V)
W : mass of bentonite	(kg)	θ : time	(s)
α : specific flow resistance of consolidated cake	(m/kg)	μ : viscosity of liquid	($\text{Pa} \cdot \text{s}$)
α_1 : experimental constant regarding specific flow resistance	($\text{m}^{n+1} \cdot \text{s}^{2n}/\text{kg}^{n+1}$)	ρ_E : specific electric resistance	($\Omega \cdot \text{m}$)
ε : porosity of consolidated cake	(-)	ρ_s : density of bentonite	(kg/m^3)
		Subscript	
		s : steady state	

References

- 1) Shiratori, T.: "Contaminated Soil Remediation", *Sigen-to-Sozai*, **119**, 441-450 (2003)
- 2) Acar, Y. B. and A. N. Alshawabkeh: "Electrokinetic Remediation Technology Has Recently Made Significant Strides", *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2638-2647 (1993)
- 3) Tanaka, S. and A. Sawada: "Effect on Humic Substances and Their Precursors on Removal of Hexavalent Chromium in Soil by Electroremediation", *J. Environ. Chem.*, **9**, 391-398 (1999)
- 4) Page, M. M. and C. L. Page: "Electroremediation of Contaminated Soils", *J. Environ. Eng.*, **128**, 208-219 (2002)
- 5) Niinae, M. and K. Aoki: "Electrokinetic Remediation of Contaminated Soils", *Sigen-to-Sozai*, **119**, 142-148 (2003)
- 6) Hayashi, K., N. Katagiri, E. Iritani and M. Iwata: "Removal of Contaminated Zn from Consolidated Soil by Electrokinetic Method Employing Ion-Exchange Reaction", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **30**, 598-603 (2004)
- 7) Hayashi, K., N. Katagiri and E. Iritani: "Adsorption/Desorption Properties of Zn for Bentonite and Microfiltration Properties of Resulting Slurry", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **42**, 694-700 (2005)
- 8) Kraepiel, A. M. L., K. Keller and F. M. M. Morel: "A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite", *J. Colloid Interface Sci.*, **210**, 43-54 (1999)
- 9) Abollino, O., M. Aceto, M. Malandrino, C. Sarzanini and E. Mentasti: "Adsorption of Heavy Metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and Organic Substances", *Water Res.*, **37**, 1619-1627 (2003)
- 10) Sheta, A. S., A. M. Falatah, M. S. Al-Sewailam, E. M. Khaled and A. S. H. Sallam: "Sorption Characteristics of Zinc and Iron by Natural Zeolite and Bentonite", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **61**, 127-136 (2003)
- 11) Shirato, M., T. Murase, H. Kato and S. Fukaya: "Studies on Expression of Slurries under Constant Pressure", *Kagaku Kogaku*, **31**, 97-103 (1967)
- 12) Hachisu, S.: "Electrokinetic Phenomena", *Electrical Phenomena at Surface (Kaimen Denki Gensho)*, A. Kitahara and A. Watanabe eds., pp.102-116, Kyoritsu Shuppan, Tokyo, Japan (1972)
- 13) Vane, L. M. and G. M. Zang: "Effect of Aqueous Phase Properties on Clay Particle Zeta Potential and Electro-Osmotic Permeability: Implications for Electro-Kinetic Soil Remediation Processes", *J. Hazard. Mater.*, **55**, 1-22 (1997)
- 14) Delgado, A., F. G. Caballero and J. M. Bruque: "On the Zeta Potential and Surface Charge Density of Montmorillonite in Aqueous Electrolyte Solutions", *J. Colloid Interface Sci.*, **113**, 203-211 (1986)
- 15) Okamura, S. and M. Shirato: " p_x -Distribution within Cakes in the Compression-Permeability Experiments (about Ignition-Plug Slurry)", *Kagaku Kogaku*, **19**, 111-118 (1955)