



Title	用廃水処理に関する基礎的研究. I : 活性珪酸について
Author(s)	大蔵, 武; Ōkura, Takeshi; 後藤, 克巳 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 17, 119-130
Issue Date	1957-12-20
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40622">https://hdl.handle.net/2115/40622</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	17_119-130.pdf



# 用廃水処理に関する基礎的研究 (I)

## 活性珪酸について

大 蔵 武  
後 藤 克 巳  
小 松 剛

(昭和32年9月30日 受理)

### Fundamental Studies on the Treatment of Water and Waste (I) On Activated Silica

Takeshi ŌKURA  
Katsumi GOTO  
Tsuyoshi KOMATSU

#### Abstract

The nature of colloidal silica was investigated to establish a method for the preparation of activated silica. The reactivity of colloidal silica with hydrofluoric acid was studied by measuring the depolymerization time. The aging of silicic acid solutions at higher pH values resulted in the formation of colloidal silica consisting of larger primary particles. The aging for a long period also yields larger particles of colloidal silica.

The effect of colloidal silica on the rate of flocculation of aluminum hydroxide was investigated by measuring the size of the flocs formed. The activity may be accounted for the electrical charges, since rapid flocculation is obtained at a certain critical concentration of colloidal silica. It decreases as the particle size of colloidal silica increases. The effectiveness of smaller sizes of colloidal silica may be referred to the greater surface area.

#### 目 次

1. 緒 言 .....	2
2. 活性珪酸の生成条件とその形態 .....	2
I. 活性珪酸の生成条件 .....	2
II. 珪酸の定量分析法 .....	3
III. コロイド珪酸粒子の粒度測定法 .....	4
IV. 生成条件と粒度 .....	4
V. 総 括 .....	6
3. コロイド珪酸の生成条件と水酸化アルミニウムフロック生成促進効果 .....	7
I. 水酸化アルミニウムフロックの粒度測定法 .....	7
II. 水酸アルミニウムの定量分析法 .....	7
III. 水酸アルミニウムフロックの生成条件とコロイド珪酸の効果 .....	7
IV. 総 括 .....	11

## 1. 緒 言

工業用水，飲料水，各種廃水等の処理には凝集補助剤として活性珪酸が屢々使用される様になった。この活性珪酸は 1937 年 Baylis<sup>1)</sup> がその製法を初めて報告して以来各種の製法が報ぜられている。そして詳細な条件は各々の製法で幾分異なっているが，最も大きい相異は活性

第 1 表 活性珪酸の製法

活性化剤	SiO <sub>2</sub> 濃度 (%)	pH	アルカリ度	熟成時間 (時)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.5	9.0	1200	1-2
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	11	8850	1-2
Cl <sub>2</sub> (gas)	1.2	—	0-850	1/4-1/3
CO <sub>2</sub> (gas)	1.5	8.4	7400	1/4

化剤である。これを第 1 表に示す<sup>2),3)</sup>。従来主として経済的見地から硫酸法が採用されていたが，これは長い熟成時間を要し，保存のために稀釈する事により大きな貯槽を必要とする等の欠点があり，必ずしも最適の生成条件とは考えられない。

活性珪酸の作用機構は次の如くであろう。すなわち負電荷を有するコロイド珪酸ミセルが正電荷を有する水酸化アルミニウムコロイド粒子の電荷を中和する事により大型で丈夫なフロックが生成すると考えられる。然しながら従来の報告は活性珪酸の生成条件とその性質との関係及びその効果の測定が不正確である。そこでこれらの基礎的な性質について研究し，作用機構を明らかにし，従来の製造法において問題となっていたゲル化あるいは熟成時間と活性との関係について検討してより活性度の高い凝集補助剤の製造法を確立する事がこの研究の目的である。

## 2. 活性珪酸の生成条件とその形態

### I. 活性珪酸の生成条件

珪酸には pH，温度，圧力等によつて定まる一定の溶解度<sup>4),5)</sup> すなわち分子分散状態で存在しうる最大濃度の値があり，この濃度以上の珪酸はコロイド珪酸として存在している。従つて適当な条件になれば分子分散状珪酸は重合してコロイド珪酸となる。

活性珪酸は主として JIS 3 号珪酸ソーダ（無水珪酸 SiO<sub>2</sub> として 30%，アルカリ Na<sub>2</sub>O 10%，水 60% 程度を含む）を活性化剤により中和し，pH を低くする事により溶解度を減少させ，大部分の分子分散状珪酸をコロイド珪酸に変える事により製造される。この際コロイド珪酸の生成には 2 種類の機構が関係し，特に pH が重要な因子である。

分子分散状珪酸がコロイド化する場合に珪酸濃度が高ければ pH 6-7 附近において最も急速にゲルを生成するが<sup>6),7)</sup>，その前後の pH 範囲においてはゲル化がおそくなる。このゲル化はコロイド珪酸の成長によるものと考えられるが，ゲル化した活性珪酸はもはや分散し得ない状

態となり凝集促進効果を失なっている。この様なコロイド珪酸の成長過程を沸化水素酸による溶解反応時間の測定により粒度を求めて検討した<sup>7),8)</sup>。

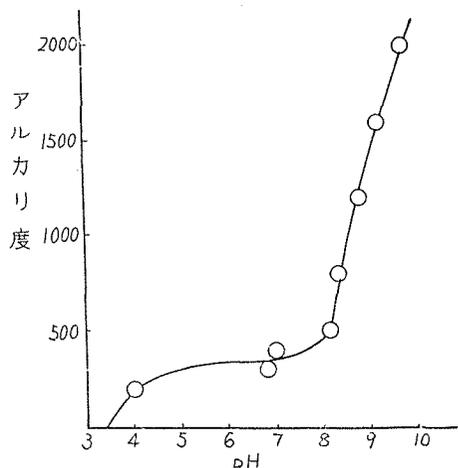
コロイド珪酸の試料は工業的な高濃度すなわち 1.5%  $\text{SiO}_2$  溶液の場合とゲル化が極めておそい稀薄溶液 3.65 g  $\text{SiO}_2/\ell$  のものと 2 種を作成したのでこの作成法について述べる。

#### (A) 稀薄溶液

精製したメタ珪酸ソーダ結晶を水溶液とし、濃度を 3.65 g  $\text{SiO}_2/\ell$  とした。次にこの溶液を陽イオン交換樹脂筒に通してアルカリを除去し珪酸を生成させ、この溶液に一定量の原液を加え急速に混合して pH を調節した。同様な方法により同濃度の溶液を pH が各々 9.8, 9.0, 8.4, 7.7 のものについて作成した。

#### (B) 濃厚溶液

JIS 3 号珪酸ソーダの 100 g/l ( $\text{SiO}_2$  32 g/l) 溶液を等容の稀硫酸溶液 (約 0.2 N 程度) と急速に混合し、pH 及び濃度 1.6% に調整した。なお



第1図 活性珪酸の pH とアルカリ度

pH はガラス電極 pH メーターを使用して測定した。熟成 pH とアルカリ度の関係を第1図に示す。pH 4-8 の範囲においてはわずかな酸濃度の変化によつて pH が著しく変るため酸濃度を厳密に調整した。

## II. 珪酸の定量分析法

珪酸には条件によつて分子分散状珪酸コロイド珪酸の 2 種の形態が存在するが<sup>9)</sup>、前者はモリブデン酸と反応し黄色の珪モリブデン酸を生成するが、後者は反応しないので何らかの方法により分子分散状に変えなければ分析し得ない。この性質を利用する事により両者を分離定量分析する事が出来る。

#### (A) 分子分散状珪酸の定量分析法<sup>9)</sup>

試料 20 ml をポリエチレンビーカーに採り、これに 1 ml の 10% モリブデン酸アンモン溶液、次いで 1 ml の 3 N 塩酸を加え約 5 分後に生成した珪モリブデン酸の黄色を、光電比色計 (伊藤超短波製) を使用し、波長 430 m $\mu$ 、1 cm セルにより比色定量分析を行つた。

#### (B) コロイド珪酸の定量分析法<sup>10)</sup>

後に述べる様に沸化水素酸によりコロイド珪酸をポリエチレン容器内で溶解し、珪沸化水素酸イオン  $\text{SiF}_6^-$  に変える。この溶液 10 ml を 10 ml の塩化アルミニウム溶液 (3 g Al/l) に加え  $\text{SiF}_6^-$  を  $\text{AlF}_6^-$  に変え、生成した分子分散状珪酸に 2 ml の 5% モリブデン酸アンモン溶液を加えて発色させ、(A) と同様にして比色定量分析を行つた。この場合全珪酸濃度を求めておき、この様にして得た値を差引いてコロイド珪酸濃度を求めた。

### III. 沸化水素酸によるコロイド珪酸の粒度測定法

コロイド珪酸は球形粒子又は球形粒子の集合体と考えられる。コロイド珪酸粒子の表面状態が同じであるとすれば、沸化水素酸による溶解反応はコロイド珪酸粒子の比表面積すなわち一定量に対する粒子数と粒子の表面積に比例して起ると考えられる。コロイド珪酸濃度  $C$ 、粒子の半径  $r$ 、初めの半径  $r_0$ 、反応時間  $t$  とすればコロイド珪酸が反応により消失する速度は (1) 及び (2) 式で表わされる<sup>7),8)</sup>。

$$-\frac{dC}{dt} = K_1 \frac{r^2}{r_0^3} \quad (1)$$

$$-\frac{dC}{dt} = -K_2 \frac{(r+dr)^3 - r^3}{r_0^3 \cdot dt} = -3K_2 \frac{r^2}{r_0^3} \cdot \frac{dr}{dt} \quad (2)$$

従つて

$$K_1 = -3K_2 \frac{dr}{dt} \quad (3)$$

すなわち

$$dr = -\frac{K_1}{3K_2} dt \equiv -K dt \quad (4)$$

これを積分すれば

$$r = K(\tau - t) \quad (5)$$

ただし

$$r_0 = K\tau \quad (6)$$

ここに  $\tau$  はコロイド珪酸が溶解して消失する時間であり、溶解時間と呼ぶ。

(6) 式より溶解時間  $\tau$  の測定によりコロイド珪酸粒子の相対的な大きさを知る事が出来る。

(2) 式を積分すれば

$$C = K_2 \frac{r^3}{r_0^3} \quad (7)$$

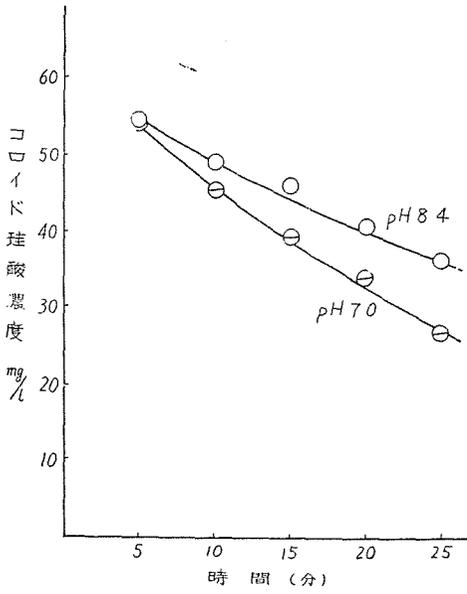
(7) 式から粒径はコロイド珪酸濃度の 1/3 乗に比例するので、コロイド珪酸濃度の 1/3 乗を反応時間に対してプロットすれば直線関係が得られる。この直線のコロイド珪酸濃度 0 の点における反応時間が  $\tau$  に等しくなるはずであるが、実際には沸素イオンの減少等により反応速度が低下して直線からはずれるので、反応の初期の値を外挿して  $\tau$  の値を求めた。

### IV. コロイド珪酸の生成条件と粒度

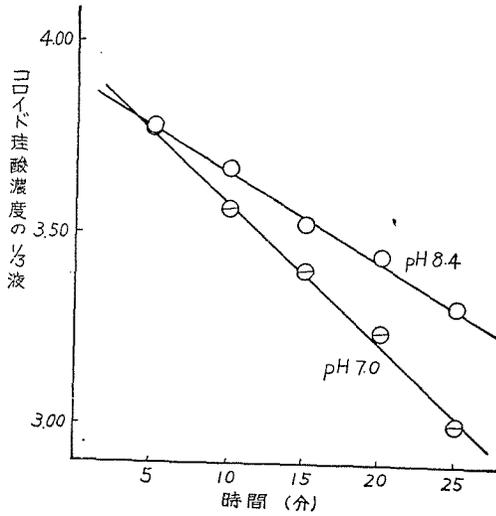
ゲル化が急速に起る濃厚溶液と、ゲル化のおそい稀薄溶液との 2 種の場合について研究した。

#### (A) 稀薄溶液

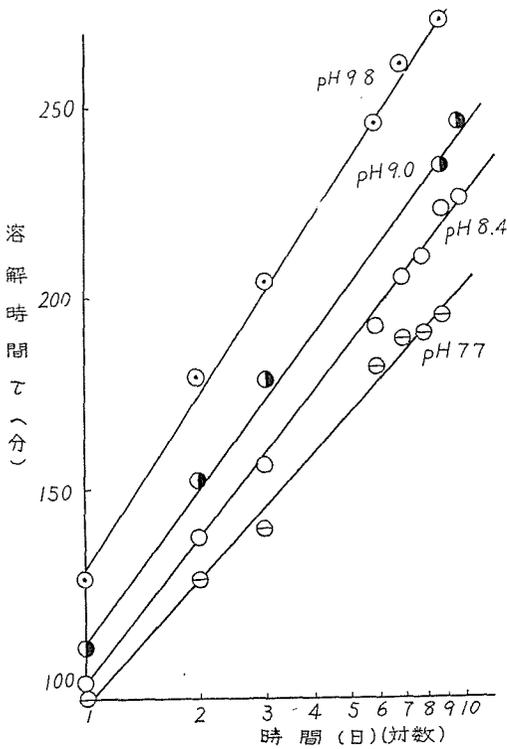
(I) の (A) に記した条件のもとで生成したコロイド珪酸に対し、全珪酸濃度 73 mg SiO<sub>2</sub>/ℓ、塩酸酸性 pH 2.5、沸化ソーダ 7.9 mM/ℓ (150 mg F<sup>-</sup>/ℓ)、25°C の条件において溶解反応を行なわせ、反応開始後 5 分毎に試料 10 ml を採取し、(II) の (B) において述べた如く直ちに塩化アル



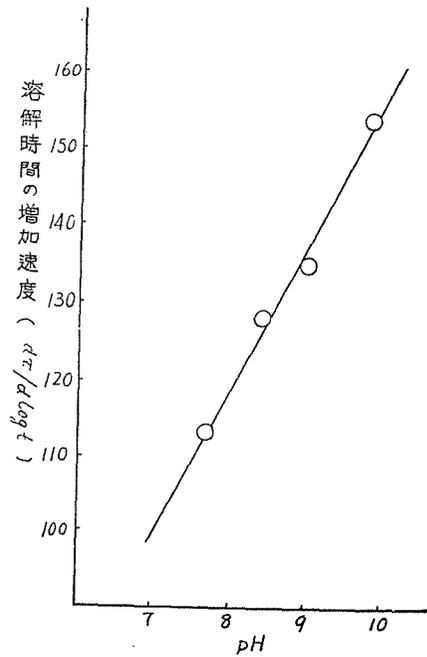
第2図 溶解時間の測定法 (1)



第3図 溶解時間の測定法 (2)



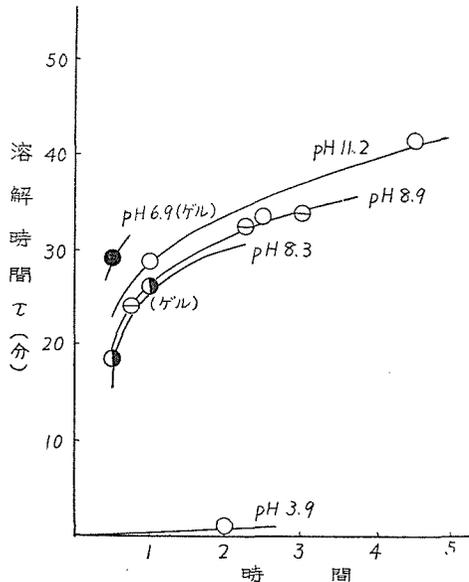
第4図 溶解時間の変化



第5図 溶解時間の変化割合

ミニウム溶液 10 ml に加え反応を停止させ、生成した分子分散状珪酸を分析し残存するコロイド珪酸濃度の変化を追跡した。この一例を、熟成時間 2 日のものについて第 2 図に示す。残存するコロイド珪酸濃度の 1/3 乗を反応時間に対してプロットすると第 3 図の如くなる。

同様な方法により各熟成 pH のものにつき 10 日間の熟成期間において  $\tau$  の値を求めたものが第 4 図である。この図より  $\tau$  の増加速度を求めると、熟成 pH が高い程大きな値を示す事が第 5 図から明らかである。すなわち pH が高い程、又熟成期間が長い程大きなコロイド珪酸



第 6 図 溶解時間の変化

粒子を生成する事を結論しうる。

#### (B) 濃厚溶液

(I) の (B) に述べた条件で生成したコロイド珪酸について全珪酸濃度 40 mg SiO<sub>2</sub>/ℓ, 0.1 N 塩酸酸性, 8 mM/ℓ 沸化ソーダ, 25°C の条件において溶解反応を行なわせ  $\tau$  を求めたものが第 6 図である。この実験から急速にゲル化する様な条件においても、コロイド珪酸粒子の成長は高い pH ほど速く、熟成時間の増大と共に進行する事が明らかである。なおゲル化した場合の  $\tau$  の測定はゲルを攪拌する事により破壊して懸濁液として溶解反応を行なわせる方法によつたので幾分誤差を生じたものと思われる。しかしながら他の場合と大差のない値が得られた事はゲル

がコロイド珪酸の小粒子の集合体である事を示すと考えられる。

### V. 総 括

コロイド珪酸の生成条件、特に pH 及び熟成時間とその粒度との関係について基礎的実験を行なつたが、以上の実験結果よりコロイド珪酸は基本的には微小粒子から構成されており、この粒子(一次粒子と各付ける)は溶液の pH が高い場合成長速度が大きく、又熟成時間の増大と共に粒径が大きくなると考えられる。この事は分子分散状珪酸がコロイド珪酸に重合する反応が水酸イオンによつて促進される事を示すと考えられる。

珪酸濃度が高い場合には pH 6-7 の附近において急速にゲル化するが、この事はこの附近の pH 条件においてコロイド珪酸の電荷が消失するために粒子相互の接近が容易となり、その結果コロイド珪酸粒子の重合が起り、小粒子の集合体としてゲルが生成するためと考えられる。

これらを総合すれば、コロイド珪酸は pH が高い場合には大きな又 pH が低い場合には小さな一次粒子からなり、あまり集合しておらず、pH が 6-7 附近の範囲では中程度の粒子が集合した状態にあると考えられる。

### 3. コロイド珪酸の生成条件と水酸化アルミニウムフロック生成促進効果

#### I. 水酸化アルミニウムフロックの粒度測定法

水酸化アルミニウムフロック生成に対する活性珪酸の影響として、フロック生成速度の増大、フロックの大型化あるいは緻密で機械的強度の大きいフロックの生成等が従来述べられているが、これらの表現は肉眼観察による定性的なものであつて定量的なものではない。

水酸化アルミニウムフロックの生成の程度を測定する事自体が極めて難しく、従来は単に生成したフロックの見かけの大きさを測定したり、あるいはフロックが沈降する速さを上澄液の分析により測定したり、又フロックが生成し始める時間を暗視野におけるフロックの散乱光を観察する事により求めたり<sup>11)</sup>、濁度物質を有する水中でフロックを生成させて沈降させた後上澄液の濁度を測定する等<sup>12)</sup>の方法が採られていたが、これらはかなり誤差も大きく、難しい方法である。著者等はより定量的な新方法を採用して水酸化アルミニウムフロック生成に対する活性珪酸の活性度を明確にした。

種々の条件において生成したコロイド珪酸をビーカー中の蒸溜水 500 ml に適当な濃度に溶解し、これをジャーテスターを用いて 160 r.p.m. で攪拌しながら 2 mg Al/l の濃度となる様に硫酸アルミニウム溶液 (0.7 g Al/l) 1.5 ml を加え、次いで 0.2 N 苛性ソーダ溶液約 1 ml を加えて pH を調整し水酸化アルミニウムフロックを生成させた。これらの操作は急速に行い、pH はガラス電極 pH メーターを用いて測定した。同時に 4 組の測定を行つたが、反応温度を均一にするために水道水 (北大地下水約 10°C) によりビーカーの外側より冷却したが、反応温度の詳細は各々の測定について記す。

中和後一定時間後にビーカー中より 10 ml の試料を採取し、これを東洋濾紙 No. 5A (平均孔径 15  $\mu$  とされている) を用いて濾過し、濾液中の残留アルミニウム濃度を求め、この値の反応時間による変化を追跡し、この関係より活性珪酸の効果を測定した。

#### II. 水酸化アルミニウムの定量分析法<sup>13)</sup>

アルミニウムの分析法としていくつかの方法が知られているが、最も精度の高いオキシソ法を採用した。

すでに述べた如くに採取した 10 ml の試料をビーカーに移し、これに 0.1 N 塩酸 1 ml を加え加熱煮沸して水酸化アルミニウムをアルミニウムイオンとし、冷却後 10g オキシソ/l の稀酢酸溶液 1.5 ml を加え、次いで 3 ml の 3% 酢酸ソーダ溶液を加え、生成したオキシソ塩を分液ロートを使用して 10 ml のクロロホルムに抽出し、この溶液を無水硫酸ソーダ結晶により脱水した後光電比色計により波長 420 m $\mu$ 、5 mm セルで比色定量分析した。

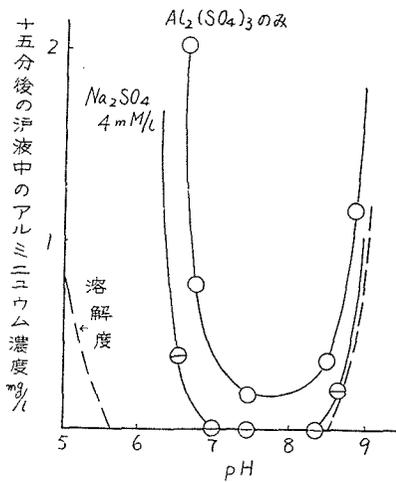
#### III. 水酸化アルミニウムフロックの生成条件とコロイド珪酸の効果

(A) 水酸化アルミニウムフロックの生成条件

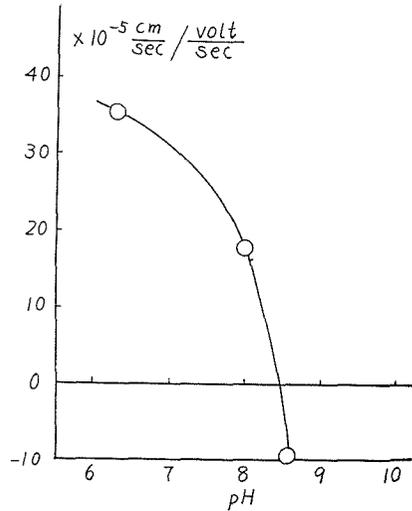
水酸化アルミニウムフロックが生成し易い条件はアルミニウム濃度、温度、pH、共存するイオンあるいはコロイド物質等によつて定まるが、一般に濃度が高く、ある程度迄温度が高く、共存物質が多い程フロックが生成し易い事が知られている。pH については 5.5 附近あるいは 7 附近が最適である等、必ずしも一定していない<sup>14)</sup>。水酸化アルミニウムには一定の溶解度があり、これは pH 5.5-8.5 の範囲において 0 であり、pH 5 以下では Al として 1 mg/l 以上となつて急激に増大し又 pH 9 以上においてはアルミン酸イオンを生ずるために急激に大きくなつてゐる。しかしながら pH 5.5-8.5 の範囲において必ずしも直ちに水酸化アルミニウムフロックを生成する訳ではなく、共存イオンが少ない場合には第 7 図に示す如くに pH 8 附近において最も急速にフロックを生成する。これは前に述べた方法により 15 分後の濾液について得られた結果である。同時に示した曲線は 4 m M/l の硫酸ソーダを共存させた場合の結果であり、フロック生成促進効果が認められる。なお両側に示した折線は溶解度曲線である。

この様にフロックを生成し易い pH が 8 附近にあり、溶解度曲線に対して偏つてゐる事は水酸化アルミニウムの等電点が pH 8 附近にあるためと考えられる。すなわち水酸化アルミニウムの電荷を電気泳動法により測定した結果は第 8 図の如くである。

11°C, 160 r.p.m.



第 7 図 コロイド珪酸が共存しない場合



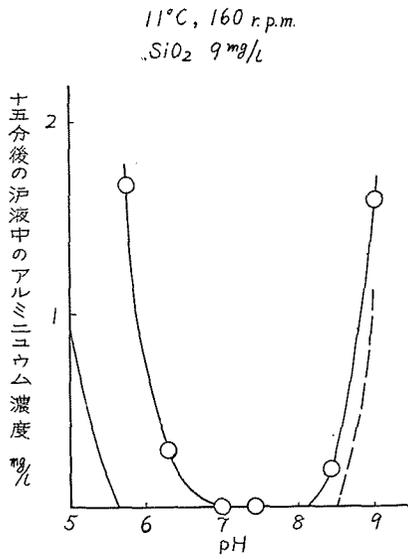
第 8 図 水酸化アルミニウムの電気泳動

(B) 水酸化アルミニウムフロック生成条件とコロイド珪酸の効果

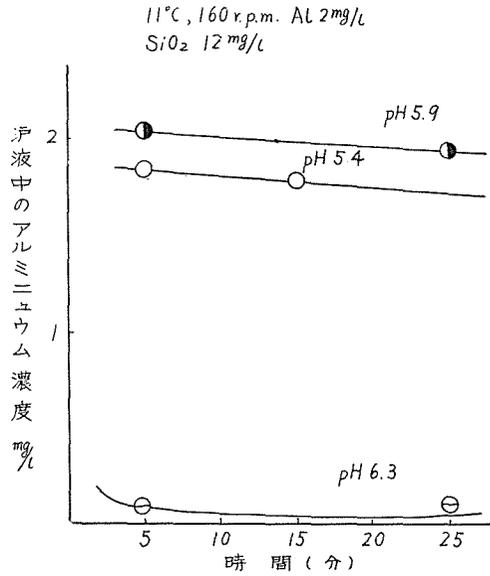
コロイド珪酸が共存する場合にはフロック生成速度が増大し、従つてフロックを生成し易い pH 範囲も酸性側に拡大する事が認められる。

3.3 g SiO<sub>2</sub>/l, pH 10.1 の条件で 4 日間熟成したコロイド珪酸 9 mg/l を共存させた場合に 15 分後の濾液について得られた結果を第 9 図に示す。

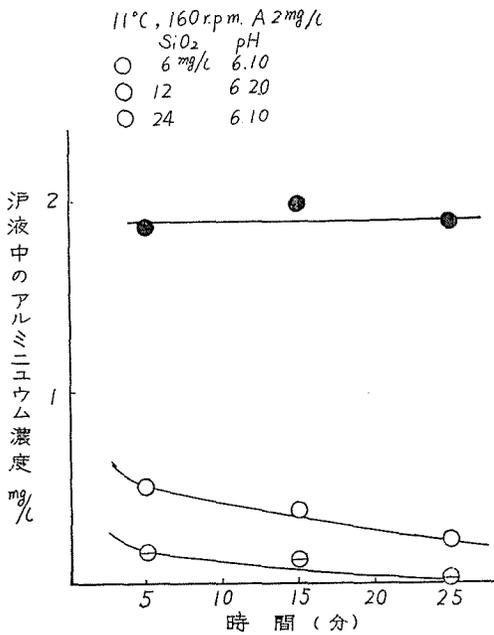
pH 5.4-6.3 の範囲にわたつて、フロックの粒度の時間的变化を測定した結果は、3.3 g SiO<sub>2</sub>/l,



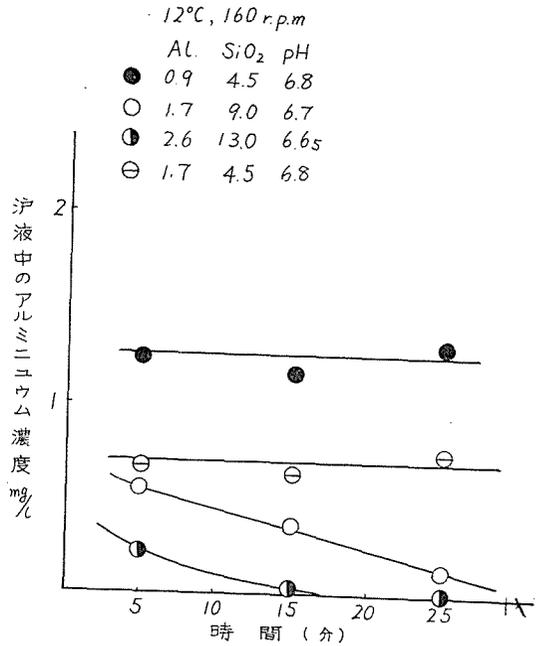
第9図 コロイド珪酸の効果



第10図 pHの影響



第11図 S:O<sub>2</sub> 濃度の影響



第12図 Al:SiO<sub>2</sub> 比の影響

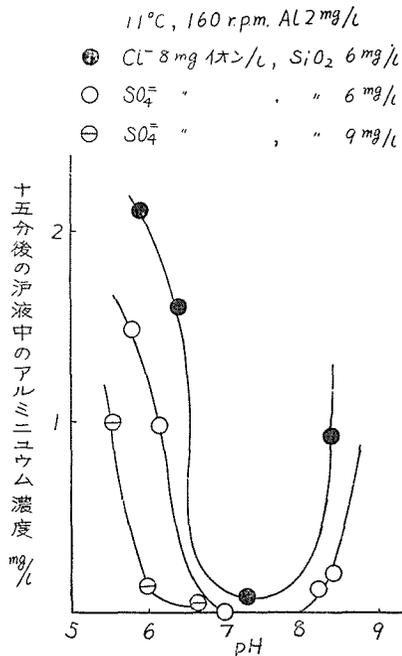
pH 7.2, 24 日間熟成したコロイド珪酸について第 10 図の如くに得られた。この測定からある一定の pH 値以下ではフロックの生成が急激に起らなくなる事、すなわちフロック生成に対する pH の臨界値が存在する事が認められる。

フロックが一定の pH 条件において生成する場合には、共存するコロイド珪酸の濃度も問題となる。コロイド珪酸濃度が低ければフロックの生成は極めておそく、ある一定濃度以上になると急速なフロック生成が行われる。これを 3.3 g SiO<sub>2</sub>/ℓ, pH 7.2 の条件で 26 日間熟成したコロイド珪酸を用いた場合について見ると第 11 図の如くになり、コロイド珪酸濃度が 6 mg/ℓ

ではフロックが生成せず、12 mg/ℓ の場合においてフロックを生成し始めている事が認められる。

pH 条件を等しくしてコロイド珪酸濃度とアルミニウム濃度の比を一定にした場合のフロック生成の様子は第 12 図の如くに示される。この場合のコロイド珪酸は 3.3 g SiO<sub>2</sub>/ℓ, pH 7.2 で 26 日間熟成したものである。この結果より急速なフロック生成の条件としてアルミニウム濃度の一定値に対して一定値以上のコロイド珪酸濃度が必要である事が知られたが、アルミニウム濃度の低下と共にフロック生成速度が低下する事が認められた。

次にコロイド珪酸が共存する場合における共存イオンのフロック生成に対する効果を塩素イオン及び硫酸イオンについて検討した。すなわち塩化ナトリウム及び硫酸ソーダを SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 及び Cl<sup>-</sup> として 8 mg イオン/ℓ を共存させ、3.3 g SiO<sub>2</sub>/ℓ, pH 10.1 の条件により



第 13 図 共存イオンの効果

10 日間熟成したコロイド珪酸 6 mg/ℓ を用いた場合の効果を比較すれば第 13 図の如くである。塩素イオンは硫酸イオンに比べてほとんど効果が認められないが、これはコロイド化学における Hardy-Schultz の則律に一致しており、フロック生成がコロイドの電荷に関係している事を示している。

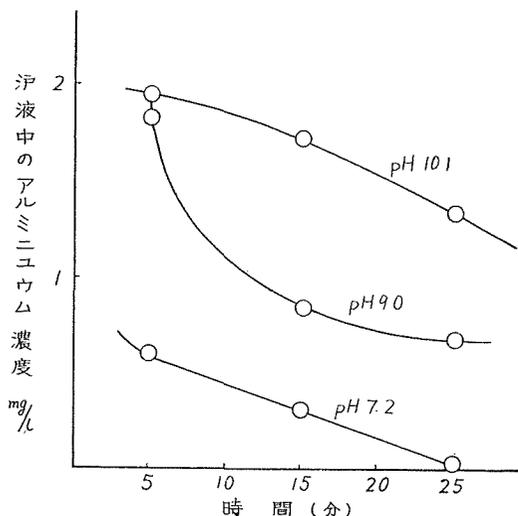
### (C) コロイド珪酸の形態とその効果

コロイド珪酸の形態とその効果すなわちコロイド珪酸の生成条件と効果との関係は活性珪酸の製造法に関連した重要な問題であるのでこれについて検討した。

分子分散状珪酸は同濃度のコロイド珪酸に比べフロック生成促進効果は極めて小さく、低濃度では実際上効果が認められない。

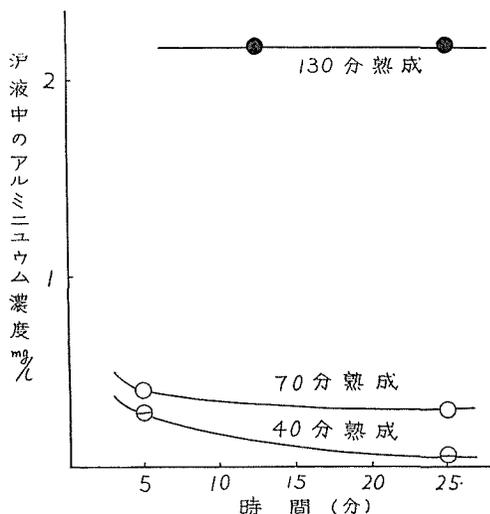
熟成 pH 条件のみが異なるコロイド珪酸の効果を 3.3 g SiO<sub>2</sub>/ℓ, 12 日間, pH 各々 7.2, 9.0, 10.1 の条件で熟成したものについて比較したものが第 14 図である。水酸化アルミニウムフ

11°C, 160 rpm, Al 2mg/l  
SiO<sub>2</sub> 6mg/l, pH 6.5 (溶液)



第14図 熟成 pH の効果

Al 2mg/l, 10°→12°C, pH 6.4, 160 rpm  
SiO<sub>2</sub> 6mg/l (1.6g/l, pH 9.5 熟成)



第15図 熟成時間の影響

ロックの生成条件は pH 6.4-6.6, 温度 11°C, Al 2 mg/l である。すなわち熟成 pH が低いものほど大きな効果を示している。熟成時間の増大はフロック生成促進効果の減少を招くが、この事は珪酸濃度が高くゲル化し易い条件において著しい、しかしながら pH 3 程度の場合にはコロイド珪酸粒子の成長が極めておそくなるため、長期にわたつて安定に活性を保持する事が出来る。16 g SiO<sub>2</sub>/l, pH 9.5 の条件で熟成したコロイド珪酸について、熟成時間による効果の変化を第 15 図に示す。

#### IV. 総括

従来活性珪酸の製造法は経験的に得られたものであつたが、筆者等は活性珪酸すなわちコロイド珪酸の生成条件とその形態との関係を明らかにした。

すなわち熟成 pH が高い程大きな一次粒子を生成するが、pH 6-7 附近において一次粒子の凝集が急速に起り、珪酸の濃度が高い場合にはゲルを生成する。

水酸化アルミニウムフロック生成促進効果はコロイド珪酸の一次粒子の成長又はゲル化の進行により減少する事を明らかにした。

pH あるいはコロイド珪酸濃度とアルミニウム濃度との比率が、フロック生成促進効果に対して臨界値を有する事から、活性珪酸の作用機構はコロイド珪酸と水酸化アルミニウムコロイドとの表面電荷の中和である事を推定した。

又一次粒子の小なるコロイド珪酸が大きなフロック生成促進効果を有する事は比表面積が大きい事により反応速度が大きくなるためと考えられる。

従来製の法では活性珪酸のゲル化を防止するために、一定時間熟成した後数倍に稀釈して

保存する事が行なわれていたが、これは保存量の増大をきたして不便である。短期間ならば、pH 9-10 程度に、又長期間ならば pH 3 程度に調節する事により安定に活性珪酸の保存が可能である。又中性附近に於いてゲル化が急速に起るので、この条件を利用する事により従来硫酸法の欠点であつた長い熟成時間を短縮して連続的生成添加や装置を小型化する事も可能である。

#### 文 献

- 1) J. R. Baylis: J. Am. Wat. Wor. Assoc. **29**, 1335 (1937).
- 2) J. G. Vail: Soluble silicates II 524 (1952).
- 3) R. C. Merrill: I. E. C. **30**, 1355 (1948).
- 4) 後藤克巳: 日化. **76**, 1364 (1955).
- 5) R. K. Iller: Colloid chemistry of silica and silicates (1955).
- 6) R. W. Spencer, A. B. Middleton and R. C. Merrill: I. E. C. **1129** (1951).
- 7) 後藤克巳: 日化. **77**, 958 (1956).
- 8) K. Goto: J. Phys. Chem. **60**, 1007 (1956).
- 9) 大藏 武・後藤克巳: 分析化学. **4**, 175 (1955).
- 10) 大藏 武・後藤克巳・鈴木英友: 分析化学会北海道支部大会講演 (1956).
- 11) A. P. Black, Owen Rice and Edward Bartow: I. E. C. **25**, 811 (1933).
- 12) 佐藤威夫・神保国光: 工業用水. **5**, 321 (1956).
- 13) 大藏 武・後藤克巳・鈴木英友: 工業用水. **2**, 338 (1956).
- 14) Hopkins: I. E. C. **32**, 263 (1940).

昭和 32 年 4 月 日本化学第 10 年会及び

昭和 32 年 7 月 地球化学討論会にて講演