水中における微粒子の凝集, 分散*

広 末 英 晴**・安 部 英 一**
山 田 則 行**

The Coagulation and Dispersion of Fine Particles in Water

Hideharu HIROSUE, Eiichi ABE and Noriyuki YAMADA

The influence of pH and the concentration of dispersants on the coagulation and dispersion of fine particles in water is mainly dealt with in this paper.

By using the Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) theory and the bulk zeta potentials at pH values, the coagulation values are obtained. The analytical results are compared with the experimental ones obtained using red mud, roseki and talc as well as with data in the literature. As a result, the calculated and experimental values are found to be nearly coincident except for clays like kaolinite and it is proposed in the case of kaolinite that the heterocoagulation between the face and edge of the clay must be taken into account in the acidic region. By using the coagulation phenomenon, red mud is also shown to be removed from suspensions by means of the deep bed filtration.

An experimental method of finding the optimum concentration of a dispersant is proposed. Then, the influence of pH and the concentration of dispersants on the dispersion of fine particles in water is analyzed by using the DLVO theory. As a result, it is found that the optimum concentration of a dispersant determined experimentally is approximately in accordance with the concentration of the dispersant showing the maximum total potential energy calculated from the DLVO theory.

1. は じ め に

電解質溶液中におけるコロイド粒子 (0.1 μm 以下) の凝集, 分散現象は, Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) の理論によって, よく説明されることが知られている。

ここでは, この理論を, 水溶液中における赤泥をはじめ種々の微粒子 (0.1~数 μm) の凝集, 分散現象へ適用した結果を述べ, DLVO 理論が, これらの微粒子の凝集濃度および分散剤の最適添加濃度の決定にもおおよそ使用できることを示す^{1~4)}。

2. 理 論

2.1 凝集濃度

対称 z - z 型電解質溶液中における同一種類のコロイド粒子間の反発エネルギー V_R は, 粒子が球形であること, κr が1.0に比べて非常に大きいことを仮定すれば,

次式によって与えられる⁵⁾。

$$V_R = \frac{8\epsilon k^2 T^2}{e^2} \frac{r\psi^2}{z^2} \exp(-\kappa r \bar{h}) \quad (1)$$

ただし,

$$\bar{h} = 2h_0/r, \\ \psi = \frac{\exp(ze\psi_s/2kT) - 1}{\exp(ze\psi_s/2kT) + 1}$$

上式における ψ_s は界面電位であるが, 通常 $\psi_s \approx \zeta$ 電位とされる。

二粒子間に作用する引力エネルギー V_A は次式によって与えられる⁵⁾。

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{\bar{h}(\bar{h}+4)} + \frac{2}{(\bar{h}+2)^2} + \ln \left\{ \frac{\bar{h}(\bar{h}+4)}{(\bar{h}+2)^2} \right\} \right] \quad (2)$$

ここで, A は Hamaker 定数であり, 文献^{5,6)}を参照して $5 \times 10^{-13} \sim 10^{-12}$ erg を用いた。

$\bar{h}$ が1.0より非常に小さいと仮定すれば, 上式は次式によって近似される。

$$V_A = -A/(12\bar{h}) \quad (3)$$

* 昭和59年6月13日本会第72回例会において発表

** 九州工業技術試験所

昭和59年4月12日受理

全ポテンシャルエネルギー V は、(1)式と(2)または(3)式の和によって与えられる。

$$V = (V_R + V_A)/kT \quad (4)$$

ここで、急速凝集の条件、 $dV/d\bar{h}=0$, $V=0$ と(1)、(3)式を用いれば、凝集濃度 C_c (mol/cm³) を表す次式がえられる^{2,5)}。

$$C_c = \frac{144 \times \exp(-2) \left(\frac{8\epsilon k^2 T^2}{e^2} \right)^2 \left(\frac{\psi^4 \epsilon T R}{z^6 e^2 N^2 A^2} \right)}{8\pi} \quad (5)$$

具体的には、凝集濃度 C_c は、(5)式を用いて、つぎのように求められる。まず、(5)式へ水の誘電率 ϵ 、Hamaker 定数 A 、水溶液の絶対温度 T 、対イオンの原子価 z を代入して、 ζ 電位 (ζ_{cal}) と凝集濃度 C_c との関係を求める。そして、これを実測される ζ 電位 (ζ_{exp}) と電解質濃度 C の関係と比較して、 $\zeta_{cal} = \zeta_{exp}$ となる C を見い出せば、この C が凝集濃度 C_c となり、 $|\zeta_{cal}| \geq |\zeta_{exp}|$ において、急速凝集が行われる。

本報においては、HCl, H₂SO₄ (赤泥に対してのみ)* および NaOH を用いて pH を変化させ、これと各微粒子の凝集、分散との関係を調べた。そして、後述のように、pH 6.3 以下における赤泥の場合を除いて、各微粒子の ζ 電位は“－”であったので、対イオンとしては、酸性域では H⁺ (ただし、赤泥の場合のみ SO₄²⁻)、アルカリ域では Na⁺ とした。したがって、電解質濃度 C (mol/cm³) と pH との関係は、酸性域では $\text{pH} = -\log(10^3 \times C)$ (ただし、赤泥の場合のみ $\text{pH} = -\log(10^3 \times 2C)$)、アルカリ域では $\text{pH} = 14 + \log(10^3 \times C)$ となる。

2.2 分散のための最適添加濃度

(4)式による計算値、すなわち V と $\bar{h}$ の関係を pH をパラメータとして計算した一例を Fig.1 に示す。同図に示すように、 ζ 電位が大きく、かつ C が小さい時、 V は極大値 V_{max} をもつ。そして、 V_{max} が大きい程、ポテンシャル障壁が大きくなるので、van der Waals 引力が作用する位置にまで、二粒子が接近しにくくなり、分散しやすくなる。

これは、速度論的にもつぎのように導かれている⁸⁾。急速凝集と緩慢凝集の速度比 W (分散系の安定度因子^{5,8)}) を定義することによって、緩慢凝集の度合いが次式から定量的に求められる。

$$W = 2 \int_0^\infty \exp(V) \frac{d\bar{h}}{(\bar{h} + 2)^2} \quad (6)$$

* この場合は、対称 z - z 型電解質ではないが、微粒子と同符号のイオン成分は、拡散電気二重層の性質にあまり影響を与えないといわれているので⁵⁾、SO₄²⁻ を対イオンと考え、対称 z - z 型電解質を仮定して導びかれた本文中の式をそのまま用いた。後述の種々のリン酸塩からなる分散剤を用いた場合も各微粒子は“－”に帯電することから Na⁺ を対イオンと考え、同様の取扱を行った⁷⁾。

Fig. 1 Theoretical potential energy curves (Red mud)

Reerink ら⁸⁾によると、上式は近似的に次式となる。

$$W \propto \exp(V_{max}) \quad (7)$$

したがって、 V_{max} が最大となる電解質濃度において最大の分散状態がえられることが予想される。

3. 実験結果との比較

3.1 ζ 電位

(4)、(5)式を用いて V および C_c を計算するためには、 ζ 電位と C の関係を予め知る必要がある。これを顕微鏡電気泳動法^{5,9)}によって求めた^{1,3,4)}。著者らが用いた微粒子の諸性質を Table 1 に示し、これらの ζ 電位と pH との関係を Fig.2 に示す。赤泥 (Fe₂O₃ が主成分) の場合は、他の酸化物¹⁰⁾と同様に H⁺ または OH⁻ がみかけ上電位決定イオンのような作用をするために、pH ≈ 6.3 で $\zeta = 0$ (等電点) となり、これより pH 小で正、

Fig. 2 Effect of pH on zeta potential of fine particles

Table 1 Chemical composition and physical properties of fine particles

Sample	Loss on ignition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
Red mud	8.72	7.52	19.19	47.30	8.32	3.81	0.32	4.32	0.32	99.82
Roseki	2.51	84.77	12.05	0.11	0.28	0.18	0.09	0.07	0.20	100.26
Talc	17.70	40.69	3.03	5.72	0.05	1.12	31.36	0.24	0.15	100.06

Sample	Density (g/cm ³)	Diameter (μm)	pH	Electric conductivity (Ω/m)
Red mud	3.47	0.1	9.8*	0.141*
Roseki	2.71	3.6	5.6**	0.0013**
Talc	2.82	5.2 or 7.6	9.1**	0.012**

* ** : values measured on slurries at 27.1 and 10% w/w solids concentrations, respectively

pH 大で負となる。一方、タルク、ろう石のような粘土状粒子は、他の粘土鉱物と同様に^{9,11)} 測定された全 pH 域において同質置換¹²⁾に基因すると考えられる負の値を示した。

3.2 凝集濃度

赤泥希薄懸濁液の凝集、分散と pH の関係の実験結果を Fig. 3 に示す¹⁾。これより、赤泥は pH 4 以下、等電点近傍 (pH 6.3) そして pH 12 以上において凝集することが認められる。一方、2.1 において述べた方法によって計算した ζ 電位 (ζ_{cal}) と pH の関係と Fig. 2 から読みとられる ζ 電位 (ζ_{exp}) と pH の関係を Table 2 に示す。これより、pH 4 以下、等電点近傍および pH 12 以上において、|ζ_{cal}| ≥ |ζ_{exp}| となり、赤泥は急速凝集をすることが予想され、ここは Fig. 3 の実験結果とよく一致することが認められる。

つぎに、pH 12 以上において、赤泥が急速凝集することを利用して、希薄懸濁液中の赤泥を深層ろ過 (4 cm^φ × 10.5 または 11.5 cm) によって除去を試みた。この実験結果を Fig. 4 に示す²⁾。これより、砂 (0.5 ~ 1.0 mm) を捕捉粒子として用いた場合は、pH 12 の希薄懸濁液中の赤泥は除去できるが、pH 8 のそれは除去できないことが分かる。後者の懸濁液を用いた場合でも、捕捉粒子として 0.5 ~ 2 mm のセメントモルタル破砕粒子 (この飽和溶液は pH 13.5 となる) を用い、かつろ液の pH を 12 以上に保てば、赤泥粒子はよく除

去されることがみられる。これらの現象は、前出の Fig. 3, Table 2 に示される赤泥の凝集、分散現象と定性的に一致する。

赤泥以外の微粒子鉱物の凝集、分散と pH との関係は、麻生ら¹¹⁾および著者ら⁴⁾ によって測定されており、前者の結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 中の縦軸 *F_D* は分散度であり、*F_D* ≈ 1 は分散状態を意味し、*F_D* ≈ 0 は凝集状態を意味する。同図では、石英、長石、カオリン (これは、ζ 電位対 pH の測定値からみて^{9,11)}、カオリナイトよりなるとみなした)、石灰石およびベントナイトに関

Fig. 3 Relationship between transmittance of light due to spectrophotometer and pH of red mud suspension

Table 2 Composition of experimental values with zeta potentials calculated from Eq. (5) at each pH value

pH	3	4	5	6	6.3	8	9	10	11	12
ζ _{exp} (mV)	5	13	14	7.5	0	18	24	30	36	37
ζ _{cal} (mV)	30	16	8.7	4.9	4.1	4.1	7.3	13	23	43
Flocculation rate	R.	R.			R.					R.

R. : Rapid

Key	Initial value of pH	pH of filtrate	Filter medium	Height of bed (cm)
•	8.0	8.0	sand	11.5
□	12.0	12.0	sand	10.5
○	8.0	see figure	crushed mortar	10.5
△	8.0	see figure	crushed mortar	10.5

Fig. 4 Removal of red mud in suspensions due to deep bed filtration (Filtration velocity: 100 m/d, initial solids concentration: 10 ppm)

する実験的に求められた凝集濃度が、前述の方法からえられた計算値と比較されている。これより、石英、長石の凝集濃度の実験値と計算値とはかなりよく一致していることがわかる。石灰石は、全 pH 領域において凝集していることが、理論的にも実験的にも示されている。しかし、カオリンは、予測される pH より高い pH において凝集することが認められる。ベントナイトは、理論的には、pH 2.6 以下、12.3 以上において凝集状態となるが、酸性領域における理論値 pH 2.6 は実験値 pH 3.5¹⁴⁾ よりやや低い。ろう石についても同様な傾向がえられた⁴⁾。このように粘土鉱物であるカオリン、ベントナイトおよびろう石の凝集濃度が、酸性領域において理論値と一致しない一因は、上記の解析においては、酸性領域における粘土粒子の層面と端面の電位の違い^{12,13)}を無視したことによると考えられる。この中、カオリナイトについては、層面と端面の各々の ζ 電位が検討されている^{14,16)}。Williams ら¹⁶⁾ は、端面の ζ 電位は pH 7.2 以下において正となり、pH が減少するにつれて増加すると推算した。よって、実測値を用いて解析した Flegmann ら¹⁴⁾ とは別に、著者ら⁴⁾ も Williams らの推算値とヘテロ凝集理論^{5,17,18)} を用いてつぎのように解析した。

半径 r_1 で界面電位が ψ_{s1} の粒子と、半径 r_2 で界面電位が ψ_{s2} である粒子との反発エネルギー V_R は次式によって表わされる¹⁷⁾。

$$V_R = \frac{\epsilon r_1 r_2 (\psi_{s1}^2 + \psi_{s2}^2)}{4(r_1 + r_2)} \left[\frac{2\psi_{s1}\psi_{s2}}{(\psi_{s1}^2 + \psi_{s2}^2)} \right]$$

Key	Samples	Theoretical pH range for rapid coagulation
□	Quartz	Less than 2.2
△	Feldspar	Less than 2.5
•	Kaolin	Less than 5.1 or more than 12.8
○	Limestone	More than 8
□	Bentonite	Less than 2.6 or more than 12.3

Fig. 5 Effect of pH on coagulation and dispersion of fine particles (Solid lines: Theoretical, Dotted lines: Experimental)

$$\times \ln \left\{ \frac{1 + \exp(-2\kappa h_0)}{1 - \exp(-2\kappa h_0)} \right\} + \ln \{1 - \exp(-4\kappa h_0)\} \quad (8)$$

ここで、 ψ_{s1} , ψ_{s2} は、各粒子の ζ 電位に等しいと近似する¹⁴⁾。いま、 $r_2 \gg r_1$ とし、層面を r_2 の半径をもつ粒子表面とみなすと、一方の粒子の ζ 電位が負であり、他方のそれが 0 または正であれば、(8)式より求まる V_R は、 $2h_0$ が ∞ の時に 0 となり、これ以外では負となる。

一方、この場合の引力エネルギー V_A ⁵⁾ は

$$V_A = -r_1 A / (12h_0) \quad (9)$$

上式中の A の値は、一般に正といわれているので、 V_A は負となり、(4)式から求められる全ポテンシャルエネルギーは常に負 ($2h_0 = \infty$ の時のみ 0) となり、両粘土の層面と端面とはヘテロ凝集をすることが分かる。同様のことが、両粒子の界面電位を一定と仮定する代わりに、一方の粒子の電荷密度と他方の粒子の界面電位とを一定¹⁸⁾と考えてもえられる。

さらに、両粒子端面の ζ 電位が等しく、かつこれが 0 または非常に小さい場合 (pH 7.2 近傍に相当する) には、(5)式と Williams らの推算値¹⁶⁾ から凝集濃度の範囲が求められ、この場合 pH 7.1~7.4 となる。よって、カオリナイトの場合は、pH 7.2 近傍において端面の凝集がおり、pH 7.2 以下の酸性域においてはヘテロ凝

集がおこなることが予測される。この結果は、pH 5.1~7 近傍におけるカオリンの凝集を説明することができる。

3.3 分散剤の最適添加濃度

3.3.1 実験的

ここでは、凝集と全く逆の現象である微粒子の分散について述べる。特に、分散剤の最適添加濃度を求める簡便法³⁾ および DLVO 理論に基づく解析について述べる⁴⁾。

最適の分散剤濃度を定める方法としては、沈積物の最小比容を与える分散剤濃度を求める方法^{13,19,20)}、最小の粒度分布を与える分散剤濃度を求める方法^{11,19,21)}などが報告されている。前者は、分散状態にある希薄懸濁系における沈積物の容積を測定する際の誤差が問題であり、後者は数多くの条件のもとで粒度分布を測定しなければならない煩雑さがある。そこで、各濃度の分散剤を含む一定固体濃度の希薄懸濁液中において、一定時間後の沈積量を一定温度場で測定し、その最小値をみつけることによって、分散剤の最適濃度を決定する方法を開発した³⁾。

実験結果を Fig. 6 に示す。この図はろう石の沈積質量および ζ 電位対分散剤であるヘキサメタリン酸ソーダ(Na-HMP)の濃度の関係を示している。図中には比較のために沈積比容対分散剤濃度の関係も示している。同図より、0.005~0.01 wt% Na-HMP において、比容、沈積量とも最小値を示し、この濃度付近においてろう石粒子端面への Na-HMP の吸着によって、 ζ 電位も大きな値をとり¹³⁾、最もよく分散することがわかる。そこで、最小の比容と沈積量を示す 0.005 wt% Na-HMP の場合と、比容はおおよそ等しいが沈積量は異なる 0 wt% と 0.15 wt% Na-HMP の場合とにおいて、アンドレアゼン・ピペット法によって粒度分布を測定した結果が Fig. 7 である。同図より、0.005 wt% Na-HMP の場合の粒度分布が最も小さく、0 wt% の場合がこれより若干大きく、0.15 wt% の場合は前二者より粒度分布は大き

Fig. 7 Effect of concentration of Na-HMP on particle size distribution

くなっていることがわかる。全く同じ結果がタルクを用いた場合にもえられた³⁾。このことより、著者らの提案した方法は、従来の方法と同様、最適分散剤濃度を決定する方法として使用できると考えられる。また、粒子が分散すれば、沈降質量がより小さくなることは理論的にも妥当であることも示した³⁾。

3.3.2 理論的

ここでは、微粒子の分散におよぼす pH および分散剤(リン酸塩)濃度の影響を半定量的に解析する。

まず、微粒子の分散度と pH との関係は、麻生ら¹¹⁾によって測定された Fig. 5 からみられる。すなわち、石英、長石およびカオリンは pH の増加とともにますます分散し、ベントナイトは pH 4~12 強の全領域を通して分散状態にある。一方、微粒子の分散度と分散剤の種類と濃度との関係は、Fig. 8 に示す森本²⁰⁾による測定結果および前出の Fig. 6 からみることができる。いずれも最適の分散剤濃度が存在することが認められる。

Fig. 6 Effect of concentration of Na-HMP on zeta potential, specific volume and mass of sediment

Fig. 8 Effect of concentration of dispersants on dispersion of PbCrO_4 and BaSO_4 (Solid lines: Theoretical, Dotted lines: Experimental)

まず pH の影響について検討を加える。この場合の全ポテンシャルエネルギー V は、(1)、(2)式を(4)式へ代入することによって計算される。ただし、 V の計算においては、便宜上、コロイド粒子の最大径といわれる値の1/2 ($0.05 \mu\text{m}$) が、(1)式の r へ代入され、さらに各鉱物毎に測定された ζ 電位と pH の関係が用いられた^{9,10}。このような計算から、各 pH 値における全ポテンシャルエネルギー中の最大値（以下では MTPE と略記する）が決定された。この MTPE を結ぶことによって、Fig. 5 中に示される各鉱物毎の計算線がえられた。同図より、石英、長石の MTPE は、実験値と同様に pH が増すにつれて増加すること、そして pH 11 近傍において最大値に到達することがみられる*。また、カオリンの MTPE は、pH 6.8 以上において、コロイド粒子が分散し始めるといわれる⁹ 15以上であること、および pH が増すにつれて増加し、pH 10 近傍において最大となる。さらに、ベントナイトの MTPE は、pH 4~12 において15以上となり、pH 7 近傍において最大となることも認められる。以上のように DLVO 理論による計算値は、同図中の実測値といくつかの特徴に関しては一致する。

つぎに、分散剤濃度の影響について検討する。Fig. 8 中に示される各実線は、上記と同じ方法によって求められた MTPE と分散剤濃度との関係である。いずれも MTPE が最大となる分散剤濃度付近において、ある分散剤と微粒子とからなる系における最高の分散状態がえられることがわかる。同様のことがろう石-Na-HMP 系、ZnS-Na₄P₂O₇·10 H₂O 系において確認されたが⁹、タルク-Na-HMP 系においては両者は異なることが認められた⁹。このように、タルク-Na-HMP 系を除いては、分散剤は対称電解質ではないが2.2で述べたように最大の全ポテンシャルエネルギーを与える分散剤濃度において、微粒子は十分に分散することが確認された。また、この濃度は、Fig. 8 中に示されるように最大の ζ 電位を示す分散剤濃度と一致するか、またはこれよりやや低い濃度であることが認められた⁹。さらに、Fig. 8 において、PbCrO₄ の分散は、KOH、Na₂HPO₄、Na₅P₃O₁₀ と MTPE が大きくなるにつれて良くなることも認められる。

4. ま と め

以上、種々の微粒子の凝集、分散におよぼす pH および分散剤濃度の影響を実験的に求め、これを DLVO 理論を用いて定量的に解析することを試みた。その結果、つぎの点が明らかになった。

* (7)式より、対称電解質においては、この濃度において最大の分散状態がえられることが予想される。

pH の影響：赤泥が凝集する pH 領域を実験的に求め、これと DLVO 理論にもとづく凝集領域とが一致することを認めた。さらに、深層ろ過法によって希薄懸濁液中の赤泥を除去することを試み、凝集領域においては赤泥は除去できることを明らかにした。また、石英、長石、石灰石およびタルクに関する凝集濃度の計算値と実験値とはおよそ一致するが、代表的な粘土鉱物であるカオリン、ベントナイトおよびろう石についての両者は、酸性領域において、若干異なることが認められた。この一因としては、カオリン（カオリナイト）の場合は酸性領域において、層面と端面とが反対の電位をもち、ヘテロ凝集を行うためであると考えられた。また、各粒子の分散度合と pH との関係についても、DLVO 理論に基づく解析結果は、実験値の示すいくつかの特徴と一致した。

分散剤の影響：希薄懸濁液中において微粒子を十分に分散させるための分散剤の最適添加濃度を見出す簡便法を提案した。つぎに、微粒子の分散度合におよぼす分散剤濃度の影響についても、DLVO 理論によって半定量的に説明されることがわかった。特に、ある分散剤が微粒子を最も分散させる濃度は、多くの場合、DLVO 理論より求められる最高の全ポテンシャルエネルギーを示す濃度とおよそ一致した。このことは、 ζ 電位と分散剤濃度との関係を予め測定すれば、最適添加濃度が予知できることを示していると思われる。

使 用 記 号

A :	Hamaker 定数	(erg)
C :	対イオン濃度	(mol/cm ³)
C_c :	凝集濃度	(mol/cm ³)
e :	電荷 ($=4.8 \times 10^{-10}$)	(esu)
h_0 :	二粒子表面間の最短距離の半分	(cm)
k :	Boltzman 定数 ($=1.38 \times 10^{-16}$)	(erg/K)
N :	Avogadro 数	(mol ⁻¹)
R :	気体常数 ($=8.31 \times 10^7$)	(erg/mol·K)
r :	粒子の半径	(cm)
T :	絶対温度	(K)
V :	全エネルギー	(-)
V_A :	引力エネルギー	(erg)
V_R :	反発エネルギー	(erg)
W :	安定度因子	(-)
z :	イオンの原子価	(-)
ϵ :	水の誘電率 (≈ 80)	(-)
ζ :	ゼータ電位	(mV, esu)
κ :	電気二重層の厚さの逆数	

$$\left(= \sqrt{\frac{8\pi CN z^2 e^2}{\epsilon k T}} \right) \quad (\text{cm}^{-1})$$

$$\psi_s: \text{界面電位} \quad (\text{mV, esu})$$

引 用 文 献

- 1) Hirosue, H., E. Abe, N. Yamada and H. Ihara: Powder Technology, 27, 197 (1980)
- 2) Hirosue, H., N. Yamada and E. Abe: Powder Technology, 31, 115 (1982)
- 3) 広末英晴, 谷井正晴, 井原潤: 粉体工学会誌, 20, 28 (1983)
- 4) 広末英晴, 谷井正晴, 山田則行, 安部英一: 粉体工学会誌, 21, 74 (1984)
- 5) 北原文雄, 渡辺昌: “界面電気現象”, 第2章~第4章, 共立出版 (1972)
- 6) Fowkes, F. M.: Ind. Eng. Chem., 56, 40 (1964)
- 7) 西野操, 荒川正文: 材料, 19, 560 (1970)
- 8) Reerink, H. and J. Th. G. Overbeek: Disc. Faraday Soc., 18, 74 (1954)
- 9) Mori, S., H. Okamoto, T. Hara and K. Aso: Proceedings of the International Symposium on Fine Particles Processing, Las Vegas, U.S.A., 632 (1980)
- 10) 北原文雄: 化学工学, 47, 93 (1983)
- 11) 麻生欣次郎, 森祐行, 原 剛: 九州大学工学集報, 45, 215 (1972)
- 12) 奥田進: 表面, 4, 2 (1966)
- 13) van Olphen, H.: “An Introduction to Clay Colloid Chemistry”, John Wiley & Sons. Inc. (1963)
- 14) Flegmann, A. W., J. W. Goodwin and R. H. Ottewill: Proc. Brit. Ceram. Soc., No.13, 31 (1969)
- 15) Schofield, R. K. and H. R. Samson: Disc. Faraday Soc., 18, 135 (1954)
- 16) Williams, D. J. A. and K. P. Williams: J. Coll. Interface Sci., 65, 79 (1978)
- 17) Hogg, R., T. W. Healy and D. W. Fuerstenau: Trans. Faraday Soc., 62, 1638 (1966)
- 18) Kar, G., S. Chander and T. S. Mika: J. Coll. Interface Sci., 44, 347 (1973)
- 19) 水渡英二, 荒川正文, 馬場靖夫: 工業化学雑誌, 59, 303 (1956)
- 20) 森本哲雄: 日本化学雑誌, 81, 239 (1960)
- 21) 沢島恭, 大山義年: 理化学研究所報告, 38, 401 (1962)