ゼータ電位の理論と応用*

日本製紙株式会社 中央研究所 宮 西 孝 則

Theory and Application of Zeta Potential in Papermaking

Takanori Miyanishi

Central Research Laboratory,
Nippon Paper Industries, Co., Ltd.

A laboratory system has been developed to measure simultaneously the zeta potential, flocculation, and drainage of pulp and filler suspensions under hydrodynamic shear flow. The magnitude and trend of on-line streaming potential measurements correlated well with off-line electrophoresis measurements. The slight deviation between two measurements showed the absorptivity difference of cationic chemicals with furnish components. The instrument was used to optimize flocculation and drainage for single retention systems and microparticle retention systems in a laboratory. Flocculation and drainage were affected by the order of chemicals, and the type of furnish. Drainage increases that occurred with the addition of bentonite were strongly influenced by charge neutralization.

1. はじめに

抄紙機のワイヤーパートでの紙層形成は、コロイド化学と流体力学とのバランスにより決定される。抄紙機の高速度化、ツイン化、紙の軽量化、古紙の配合増などに伴い機械設備だけでは解決できない問題も増えている。ウェットエンド研究の重要性が高まってきているが、ウェットエンドは白水循環系による時間遅れがあり大変複雑である。

図1に抄紙機のワイヤーパート回りのフローシートを示す。ミキシングチェストから抄紙機のリールまでをモデル化した。パルプは回収チェストからミキシングチェストに移送され、ミキシングチェストで填料とブロークが混合される。混合された原料はミキシングチェストからマシンチェストを経由し、白水で希釈されて抄紙機のヘッドボックスに送られる。ファースト

パスリテンションは重要なパラメーターで、填料とパルプそれぞれ定義される。湿紙の一部はトリムされウェットブロックとしてブロックチェストに回収される。枠替毎にリールの芯際の紙が少量残るので、これらはドライブロックとしてバルパーに回収される。新原料

Fig.1 Flow diagram of the model. $F \times$ flow, m^3/min ; $V \times$ volume, m^3 , $C \times$ consistency (weight/volume), $\%$ ⁽¹⁾

*第4回製紙技術セミナー講演

Fig.2 Simulated filler material balance after 30 min on a paper machine with (a) first-pass retention $\times 10\%$ and (b) first-pass retention $\times 30\%$ ¹⁾

に切り替わるまでの中間製品もドライブロックになり、抄紙機の運転状況によりドライブロック発生量は変化する。静的シミュレーションで抄き替えの初期の物質収支を計算し、それから動的シミュレーションで抄き替えに伴う系内の物質置換の経時変化を計算した。動的シミュレーションはシステムダイナミクスの原理に基づいている。システムダイナミクスはストックとフローの2種類のパラメーターを用いてシステムの動的解析を行うものであり、フィードバック系を持つ社会科学の分野で数多くのシステムが開発されている。填料のファーストパスリテンションが10%と30%の場合の、30分後の填料の物質収支を図2-aと図2-bに示した。フローシートの白抜き部分は古い原料で、黒い部分は新しい原料である。あるフローにおいて黒い部分と白い部分の幅の比率は、新しい原料と古い原料の比率を表わしている。ファーストパスリテンションが10%の場合は、第一白水循環系を循環する量が多く、白水が新しい填料に切り替わる割合が小さく、紙の切り替わりも遅くなっている。

このようにファーストパスリテンションが低いと、白水を循環するファイン成分が多くなり、抄き替え時間、濾水性、フェルト詰まり、スライム、ピッチなどの問題が発生しやすくなる。また微細繊維は繊維間結合を補強して、紙の表面強度を保持するので、ファーストパスリテンションが低下して紙に含まれる微細繊維量が減少すると紙粉トラブルが起こる。

低速長網抄紙機では、ファーストパスリテンションと地合いとは負の相関があり、ファーストパスリテンションが高くなると地合いが悪くなり、ファーストパスリテンションが低くなると地合いが良くなる傾向を示す(図3)。ファーストパスリテンションに強い影

Fig.3 Formation index and first-pass retention of a low-speed fourdrinier paper machine³⁾

Fig.4 Zeta potential vs. first-pass retention of a low-speed fourdrinier paper machine³⁾

響を与えている操業因子はゼータ電位であった(図4)。ゼータ電位が等電点に近づくと、コロイド粒子間の電気化学的反発力が減少して、微細繊維と長繊維、填料と長繊維の間にマイクロブロックが生成する。低速

長網抄紙機のワイヤーパート上ではマイクロタービュランスが穏やかなので、マイクロフロクは容易に集合してマクロフロクを形成する。マイクロフロクは地合いに悪影響を与えないが、マクロフロクは地合いを悪化させる。

高速ギャップフォーマーは、ワイヤー上の強いマイクロタービュランスにより、マイクロフロクが分散した状態で紙層を形成するので地合いは良いが、ファーストパスリテンションは低い(図5)。図6にベルベIIのフォーミングシューでの脱水モデルの概念を示す。2枚のワイヤーに挟まれた原料には、ワイヤー張力による内向きの力と遠心力による外向きの力が働いている。ワイヤーとパルプマットの濾過抵抗、濾過圧力、水の粘度などから計算したフォーミングシューの脱水水量プロファイルは、パイロット抄紙機の実測値と良く一致した(図7)。脱水初期にはワイヤー上にパルプマットが十分形成されていないので脱水水量が多く、ファーストパスリテンションの低下要因になっていることがわかる。このように抄紙機械設備の進歩により、

Fig.5 Retention vs. formation³⁾

Fig.6 Drainage forces²⁾

Fig.7 Observed and calculated drainage rate through inside wire²⁾

ファーストパスリテンションはますます低下する傾向にある。

2. 研究の目的

ファーストパスリテンションをコロイド化学により改善する方法として、歩留まり剤がある。カチオン性ポリマーを添加した後、アニオン性のマイクロパーティクルを添加するシステムは、高速抄紙でも地合いを悪化させることなく高歩留まりを達成できると言われている。しかし、アニオントラッシュの多い系では効果が充分に発揮されないようである。薬品添加の指標となる抄紙原料のコロイド表面電荷を迅速に正確に測定する手段もない。そこで、ゼータ電位、濾水度、凝集度のオンライン測定装置を試作し、コロイド表面電荷をコントロールして、リテンションと濾水効果を最大に発揮する条件を探索したので紹介させて戴きたい。

3. 理論

3.1 ゼータ電位計

製紙原料の主体であるパルプ繊維及び填料の表面は、水中でマイナスに帯電している。これら固体表面の負の電荷は、反対の正の電荷を持つイオンを吸着し、いわゆる界面二重層を形成している。スターン層と拡散層の境界面の電位と、そこから十分離れたパルプ懸濁液との電位の差をゼータ電位と呼んでいる。同じ負の

電荷を持つ粒子どうしは電氣的に反発し、その絶対値が大きいほど凝結しにくい分散系になり、反対に粒子表面の電荷を中和すると粒子間の反発力が減少し凝集系になる。詳しくは本セミナーの九州大学田中教授の論文を参照して載きたい。

電気泳動法は、試料を一旦濾過して分別した微細成分を測定セルに入れ、セルに電場を与えて荷電したコロイド粒子が移動する速度を計測する方法である。電気泳動法は簡便で有効ではあるが、オフライン測定なのでサンプリングして測定するまでに時間と人手を要し、測定頻度が限られるため、操業変化に対応できないことがある。

オンライン測定装置は流動電位の原理に基づいている。最初にワイヤー上で試料のパルプマットを形成し、次に圧力を加えてパルプマットを通じて白水を流し、パルプマットの両端に発生する流動電位を計測し、ヘルムホルツ、スモールコフスキーの計算式に代入してゼータ電位を求める。粘度、誘電率は温度の関数として得られる。

$$\xi = 4 \pi \eta \lambda E / (\epsilon P)$$

ξ : ゼータ電位, λ : 電導度, ϵ : 誘電率

η : 粘度, E : 流動電位, P : 圧力

オンラインゼータ電位計の事例が幾つか文献に発表されているが、それらの測定値は電気泳動法の測定値と著しく異なり、ゼータ電位の変動は観測できるが、測定値そのものの解釈は困難である。またパルプマット形成のためのフィルターが目詰まりを起こしやすく、保守に人手を要して、長期連続使用ができない。そこで、目詰まりを防ぐために洗浄装置を工夫し、濾液排出バルブを取り付け、電極のキャリブレーション方法を考案し、従来の欠陥を改良した装置を試作した(図8)。

Fig. 8 ゼータ電位と濾水度測定装置

3.2 濾水度計

ゼータ電位測定装置の上部セルの液レベルを CCD カメラで検出し、単位時間内にフィルターマットを通じて濾過された濾液量を計算し濾水度とした(図8)。

3.3 凝集度計

糖、セルロース繊維などの結晶性物質は平面偏光を透過させた際、偏光面を変化させる性質を有し、これらを光学活性物質と呼んでいる。この性質を利用してオンラインでの凝集測定を試みた。セルの汚れ、光源の劣化などを補正するために、透過光の内、偏光面の変化した光(旋光: depolarized light)と変化しなかった光(透過光: reference light)の強度の比を計算して出力値(output)とした。

$$\text{出力値} = \text{旋光強度} \times 10 / \text{透過光強度}$$

化学パルプは光学活性物質である結晶性のセルロース繊維を機械パルプよりも多く含んでいるので、同一濃度での出力値は、化学パルプの方が機械パルプよりも高くなった(図9)。次に図10にLBKPに炭酸カルシウムを20%配合して0.5%濃度に調成したパルプ懸濁液にカチオン性PAMを添加した時の凝集センサー出力値の変化を示した。旋光強度は変化しなかったが透過光強度は増加し、結果としてそれらの比である

Fig. 9 Sensor output vs. consistency

Fig. 10 Effects of retention aid on flocculation
LBKP 100% CaCO₃ 20% C PAM 300 ppm⁶⁾

Fig. 11 Depolarized light vs. reference light⁽⁶⁾

出力値が減少した。図 11 に透過光強度と旋光強度の関係を示した。旋光強度と透過光強度は直線関係にあるが、凝集によって透過光強度が上昇していることがわかる。その原理は、水中に分散して光を散乱させていた填料が繊維に歩留まって光の散乱が減少したことで、フロックが生成して懸濁液にムラが発生し、濃度の薄い部分で光が透過しやすくなったことによると推定される。この測定方法の利点はファインを分別することなく、繊維、ファイン、填料、溶解物を含む実機の原料の凝集状態を、剪断力を加えた状態で連続測定できることである。

4. 応 用

4.1 電気泳動法と流動電位法の比較

種箱に入る各パルプを所定の割合に配合して試料とした。試料に苛性ソーダを添加して pH を 6 にしてから、硫酸バンドを少しずつ添加して、ゼータ電位の変化を電気泳動法と流動電位法の 2 つの方法で測定した。流動電位法はオンライン連続測定である。試料の一部を 10～15 分毎にサンプリングして電気泳動法で測定した(図 12)。硫酸バンドが無添加の状態では(時間軸 = 0 の時)、電気泳動法のゼータ電位は流動電位法のゼータ電位よりも低かった。それは、微細繊維は長繊維よりも強くマイナスに荷電していることを示して

Fig. 12 ゼータ電位の比較実験装置

Fig. 13 Effect of alum addition on charge of model newsprint furnish (pH 6)⁽⁵⁾

いる(図 13)。硫酸バンドを添加していくと、両方のゼータ電位はマイナスからプラス方向に変化した。ゼータ電位は、硫酸バンド添加率が 3 % 以下では電気泳動法の方が流動電位法よりも小さく、3 % 以上添加すると両方の測定値は一致した。

次に硫酸バンドの代わりに PEI (Poly-Ethylene Imine) を添加して同様の実験を行った(図 14)。PEI は強カチオンであり添加率は硫酸バンドの約 1/10 にした。ゼータ電位は、添加率が 0.3 % 以下では電気泳動法の方が流動電位法よりも小さく、0.3 % 以上では両方の測定値は一致した。同様に、PAM (Poly Acryl Amide) の添加実験も行った。それから、実機の抄紙機のヘッドボックス原料を採取し、それに硫酸バンド、PEI、PAM などのカチオン性薬品を添加する実験も行った。実機のヘッドボックス原料には既に硫酸バンドが添加されているので、カチオン性薬品を添加する前のゼータ電位は、種箱パルプを配合して調製した試料よりも高かった。

図 15 にこれらの全ての測定値を纏めて X 軸に電気泳動法のゼータ電位(ファイン成分)を Y 軸に流動電位法のゼータ電位(ホールパルプ)をとってプロットした。電気泳動法と流動電位法のゼータ電位は -10

Fig. 14 Effect of PEI addition on charge of model newsprint furnish (pH 6)⁽⁵⁾

Fig. 15 Zeta potential measured by streaming potential and electrophoresis instruments⁵⁾

mV以上の領域では一致し、-10 mV以下の領域では、電気泳動法が流動電位法よりも小さく、強いマイナス電荷を示した。

カチオン性内添薬品は最初にアニオン性溶存物、次にファイン、そして最後に繊維に吸着する。従って最初に添加した薬品は繊維よりも主としてファインに定着するので、ファインだけを測定している電気泳動法のゼータ電位は大きく変化する。一方、流動電位法ではホールパルプを測定し、ファイン、長繊維など全成分の電荷の平均値がゼータ電位として計算される。薬品添加初期に於いては、薬品はアニオン性溶存物とファインに主に定着し、まだ繊維にはそれ程多くは定着していないので、ホールパルプのゼータ電位は大きく変化しない。薬品添加率を増やしていくと薬品は繊維に吸着し始め、ファインと共に繊維の表面電荷も変化する。電気泳動法と流動電位法のゼータ電位は一致すると考えられる。図15のグラフの変曲点から、この原料系ではアニオン性溶存物とファインへのカチオン性薬品の定着はゼータ電位が-10 mVの点ではほぼ完了していたと思われる。

カチオン要求量は紙料中の利用できる電荷サイト量の測定であり、コロイド滴定により求められる。電荷の総量なので、電荷の強さを表すゼータ電位とは異なっている。ゼータ電位は電荷の強さを与え、カチオン要求量は粒子の負電荷を等電点まで中和するのに必要なカチオン性薬品の量を表している。図16に、硫酸バンドを添加していった際のカチオン要求量と流動電位法のゼータ電位の変化を示した。硫酸バンドの添加に伴ってゼータ電位は上昇し、カチオン要求量は減少した。ゼータ電位が-10 mV以上になるとカチオン要求量は平衡点に達した。これは、アニオン性溶存物とファインへの硫酸バンドの定着が-10 mV付近で完了したことを示しており、図5で考察した電気泳

Fig. 16 Effect of alum on cationic demand of newsprint model furnish (pH 6)⁵⁾

Fig. 17 Zeta potential vs. First pass retention

動法と流動電位法の実験結果と一致した。

次にDDJを用いてファインの歩留まりを測定した。ゼータ電位が-10 mV～-5 mVの範囲でファインリテンションは最大になった(図17)。ゼータ電位が-5 mV以上になるとファインリテンションは低下した。それは、コロイド表面電荷が完全に中和されると、カチオン性PAMの投锚点がなくなるためである。従って、機械パルプを配合した原料で高分子歩留まり剤の効果を発揮させるためには、あらかじめゼータ電位を-10 mV～-5 mV付近にコントロールしておくことが望ましい。

4.2 パルプのカチオン要求量

新聞原料の電荷に影響を与えている因子を調べるために、各種のパルプに硫酸バンドを添加してゼータ電位を電気泳動法で測定した。ゼータ電位が等電点に達するまでに必要な硫酸バンド量はTMPが最も多く、SBKPが最も少なく、DIPがその中間であった(図18)。即ち、カチオン要求量はTMP>DIP>SBKPの順であった。化学パルプにはリグニンとヘミセルロースの含有量が少ないが、機械パルプにはヘミセルロースが残留している。また機械パルプは、磨砕の際に樹脂酸、脂肪酸が溶出し、また微細繊維が多いので比表面積が

Fig. 18 Effect of alum on zeta potential changes of TMP, SBKP and DIP⁵⁾

Fig. 19 Effect of beating on zeta potential changes of LBKP⁵⁾

Fig. 20 Effect of beating on zeta potential changes of NBKP⁵⁾

多い。化学パルプも叩解すると、繊維のフィブリル化、切断が起こり、比表面積が増大するので、ゼータ電位が等電点に達するまでに必要なカチオン性薬品量は増加する(図 19, 20)。コロイド滴定でカチオン要求量を測定した結果も同様であった(図 21)。TMP を篩い分けして、長繊維と微細繊維とを分別し、それらを再配合して微細繊維含有量が異なる試料を調成し、カチオン性薬品を添加した時のゼータ電位の変化を測定した。微細繊維配合率が多くなるほど比表面積が増大し、カチオン要求量は増加した(図 22)。

Fig. 21 Effect of beating on cationic demand of LBKP and NBKP⁵⁾

Fig. 22 Effect of fiber length on zeta potential changes of TMP⁵⁾

4.3 ゼータ電位の凝集への影響

抄紙機のウェットエンドに於いて歩留まり、濾水度、地合のコントロールが最も重要である。実機での凝集は、ポンプ、スクリーン、ワイヤーパートの脱水エレメントなどの流体力学的力の影響を受けるので、従来の静的実験では実機のウェットエンドの挙動を予測することは難しい。そこで、ポンプで試料を循環させて流体力学的力を加えながら、順次薬品を添加して、ゼータ電位、凝集をオンライン測定し、ゼータ電位が凝集に及ぼす影響を考察した。

ベントナイトを使ったマイクロパーティクル歩留りシステムの実験結果を紹介する。上質モデルとして LBKP に沈降性軽質炭酸カルシウム (PCC) を 20% 配合し、0.5% に稀釈して試料とした。ポンプで試料をタンクとセンサーの間を循環させながら、カチオン性澱粉が無添加 (ケース 13)、添加 (ケース 14) の条件で、カチオン性 PAM とベントナイトを順次試料タンクに添加した。図 23 にゼータ電位の変化を示した。図 24 は凝集センサーの出力値で下方のピークが凝集を示している。カチオン性澱粉無添加 (ケース 13) では、試料のゼータ電位は -12 mV で、カチオン性 PAM とベントナイトを加えても弱い凝集しか起こら

Fig. 23 Zeta Potential of Woodfree 13 & 14 :
(C.Starch)+C.PAM+Bentonite⁽⁶⁾

Fig. 24 Flocculation of Woodfree 13 & 14 :
(C.Starch)+C.PAM+Bentonite⁽⁶⁾

なかった。それに対してカチオン性澱粉を予め添加してゼータ電位を -3 mV にしておくと、カチオン性PAMを添加しても弱い凝集しか起こらなかったが、ベントナイトによって強い凝集が起こった（ケース14）。

4.4 ゼータ電位コントロールによる凝集と濾水の最適化

次にゼータ電位と凝集の他に濾水度も同時に計測し、ゼータ電位が凝集と濾水度に及ぼす影響を調べた。図25～28に凝集の強さと濾水度向上効果を纏めた。

上質条件では、凝集と濾水度は必ずしも一致しなかった。例えばアニオン性PAM単独添加では凝集効果がなく、濾水度が悪化した（ケース1）。試料の電荷がマイナスなのでアニオン性PAMは分散剤として作用したことが推定されたが、poly-DADMACで電荷を中和してからアニオン性PAMを添加しても、凝集は起こったものの、濾水度は悪くなったことから、電荷以外の要因もあると思われる（ケース2）。

マイナス電荷を持つ繊維表面のフィブリルは同じくマイナスに帯電した繊維と反発し、繊維表面から白水中に突き出して濾過抵抗を増加させる作用がある。上質原料には微細繊維は少なく、強カチオン性の高分子電解質は繊維表面に吸着し、プラスのパッチを形成する。そしてそのパッチにアニオン性PAMが投錨して、

Fig. 25 Flocculation of wood free grade⁷⁾
LBKP 100%, PCC 20%, pH=7.8

Fig. 26 Drainage of wood free grade⁷⁾
LBKP 100%, PCC 20%, pH=7.8

フロックを作る（図30）。繊維との電荷の反発によりアニオン性PAM分子の再配置は起こりにくく、繊維表面のフィブリルはPAMに影響されることなく、そのまま水中に突き出ている。このようにアニオン性PAMは濾水度向上効果がないばかりか、繊維表面から離れている分子のテールが白水の粘度を上昇させて濾過作用に悪影響を及ぼすと考えられる。Poly-DADMAC、アニオン性PAM、マイクロパーティクルを組み合わせても凝集は起きるが、濾水度は向上しなかった（ケース4）。それに対してカチオン性PAMを添加すると凝集、濾水度も増加した（ケース5, 6）。カチオン性PAMはマイナス電荷を持つ繊維に直接架橋し、電荷の引力によって再配置しやすく繊維表面上のフィブリルの突出を押さえる働きがあるものと思われる。

次にマイクロパーティクルシステムについて考察する。図29に上質原料のゼータ電位、凝集、濾水度の変化を示した。ゼータ電位が -15 mV 付近では、シングルシステム（ケース5）でもマイクロパーティクルシステム（ケース7）でも濾水度は向上しなかった。

Fig. 27 Flocculation of wood containing grade⁷⁾
LBKP 60%, GP 40%, talc 15%

Fig. 28 Drainage of wood containing grade⁷⁾
LBKP 60%, GP 40%, talc 15%

Fig. 30 Changes of fibrils on the fiber surface, illustrating (top) anionic and (bottom) cationic polyacrylamide adsorption⁷⁾

Fig. 29 In the groundwood-free grade, cationic PAM was added for Cases 5, 7, and 8. In Case 7, bentonite was added after cationic PAM. In Case 8, DADMAC was added first, followed by cationic PAM and then bentonite. (100% LBK-P, 20% PCC added, pH 7.8)⁷⁾

電荷を -11 mV まで中和してから、カチオン性PAMとベントナイトを添加すると凝集、濾水度向上に大きな効果があった（ケース8）。各薬品の添加における濾水度向上効果を見てみると、電荷中和、カチオン性PAMそれ自体では効果がなかったが、ベントナイトで濾水度が大きく向上していることがわかる。

図31に中質原料の結果を示した。中質原料では上質原料と異なり、電荷を中和する段階で既に濾水度向上が見られた。中質原料は機械パルプの微細繊維を多く含み、微細繊維は比表面積が大きく、繊維に比べて

Fig. 31 In the groundwood-containing grade, bentonite plus A-PAM made up Case 12. The sequence for Case 14 was DADMAC, bentonite, and A-PAM. For Case 15, the sequence was DADMAC, APAM, and bentonite. (60% LBKP and 40% groundwood, 15% talc, pH 6.8)⁷⁾

2～3倍の水を保持し膨潤して、濾水度に強く影響を与えている。電解質は比表面積の大きな微細繊維に選択的に吸着し、電荷が中和された微細繊維が繊維表面に定着する。その結果、繊維マット中の多孔構造の目詰まりが減少し、濾過抵抗が減って、濾水度が増加すると考えられる。中質原料のマイクロパーテイクルシステムでは、カチオン性PAMよりもアニオン性PAMのほうが濾水度向上に効果があった。薬品添加順序が大切で、電荷を中和しても、ベントナイトをアニオン性PAMより先に添加すると効果が小さく

Fig. 32 Proposed drainage models illustrating (top) the bridge model and (bottom) the patch-bridge model⁷⁾

(ケース 14)、アニオン性PAM+ベントナイトの順に添加した方が最も効果があった(ケース 15)。中質原料のフロック架橋モデルでは、アニオン性PAMを使った方が、フロックとフロックの間隔が長くなり、微細繊維による目詰まりの影響が少なくなることが考えられる(図 32)。

以上のことから中質原料と上質原料では、最適薬品の種類と添加順序は異なるが、何れの条件でも、歩留まりと濾水度を安定的に向上させるには、ゼータ電位のコントロールが重要である。

5. おわりに

製紙会社の研究所におけるウェットエンド化学の役割は、大学の基礎研究と工場の生産とを橋渡しする生産技術の開発である。近年、センサー、コンピューターシミュレーション、熱分解ガスクロマトグラフィーなどの分析機器の進歩により、抄紙機のウェットエンドの変化が紙品質と操業に与える影響を定量的に把握でき、理論を実機に適用できるようになってきた。その経済的効果は非常に大きく、今後の展開が期待されている。

引用文献

- 1) Miyanishi, T., Iida, K., and Iwatsu, T.: "Dynamic Simulation for Efficient Paper Machine Grade Change", TAPPI J. 71(1): 49(1988).
- 2) Miyanishi, T., Iida, K., and Iwatsu, T.: "Drainage Analysis of Curved Forming Shoes

- on Twin-wire Formers”, TAPPI J. 72(7): 81(1988).
- 3) Miyanishi, T., Imamura, K. and Hata, K.: "A New Wet-end Control System with On-line Sensors", TAPPI J. 73(7): 128(1990).
- 4) Miyanishi, T. and Miyagi, M.: "Effects of Fines on Offset Newsprint Linting", TAPPI J. 75(5): 75(1992).
- 5) Miyanishi, T.: "On-line Zeta Potential Analysis of a Fine Paper Machine and a Newsprint Paper Machine", TAPPI J. 78(3): 85(1995).
- 6) Miyanishi, T.: "Effects of Zeta Potential on Dynamic Flocculation in Microparticle Systems", TAPPI J. 78(11): 136(1995).
- 7) Miyanishi, T., and Motegi, S.: "Optimization of Flocculation and Drainage for Microparticle Systems by Zeta Potential Control", TAPPI J. 80(1): 262(1997).
- 8) 田中浩雄 “概論”，第4回製紙技術セミナー，平成10.9.17，北とびあ
-