石英・蛍石混合懸濁粒子の凝集・分散性（第1報）*

森 祐 行**・原 剛**

Flocculation and Dispersion Properties of Mixed Particles of
Quartz and Fluorite in Aqueous Suspension (1st Report)

Sukeyuki MORI and Tsuyoshi HARA

It is useful to clarify the mechanism of flocculation and dispersion phenomena of fine particles in aqueous suspension for mineral processing and other fine particle processing technologies. In order to investigate the flocculation and dispersion phenomena relating to the zeta potential of mineral particles, particle size distribution curves of suspended particles in aqueous suspensions of quartz, fluorite and mixtures of various proportions of both particles were determined by using a sedimentation balance. Whereas quartz and fluorite particles dispersed in separate acid suspensions of about pH 7 or less, mixtures of various proportions of quartz and fluorite particles flocculated in a third suspension of the same pH value. This phenomenon may possibly be explained by the heteroflocculation of quartz and fluorite particles which are negatively and positively charged respectively in the suspension of the same pH value.

We propose a possible model of heteroflocculation, and illustrate the model schematically (Figs. 5 and 7 in the text). In the case of a suspension composed of uniform particle size D_s of quartz and fluorite, the model is represented as follows. Assume the suspension is composed of a mixture particles of quartz N_q and fluorite N_f , where N represents the number of particles. Whereas the total number of particles of the mixture N_s is equal to $N_q + N_f$ in the case of simple mixing where there is no interaction between quartz and fluorite, the number N_i is smaller than $N_q + N_f$ in the state of heteroflocculation where there is interaction between quartz and fluorite. This is because some larger particles of size D_{LN} are built up by flocculation of smaller particles of size D_i (Fig. 5 in the text).

In the case of a suspension composed of large and small particles whose respective diameters are D_L and D_s , the model is represented as follows. Assume the suspension is composed of a mixture of large particles of quartz N_{qL} and fluorite N_{fL} . Whereas the total number of the large particles of the mixture N_L and that of small particles N_s are equal to $N_{qL} + N_{fL}$ and $N_{qS} + N_{fS}$, respectively, in the state of simple mixing where there is no interaction between quartz and fluorite, the numbers N_L and N_S are larger than $N_{qL} + N_{fL}$, and smaller than $N_{qS} + N_{fS}$, respectively. In the case of heteroflocculation where there is interaction between quartz and fluorite, some particles of size D_L are composed of smaller particles of size D_s (Fig. 7 in the text). The phenomena occurring in suspensions of mixtures of various proportions of quartz and fluorite may be explained by modifying the model.

1. は じ め に

選鉱・選炭プラントにおける排水処理をはじめ、懸濁液中で微細な固体粒子を扱う多くのプロセスにおいては懸濁粒子の凝集・分散現象を明確に把握することが重要である。この現象は、原理的には、DLVO 理論によって次のように理解することができる。即ち、粒子のゼータ電位が高くなると粒子同士の静電的反発力が支配的

となって、懸濁粒子は分散する。粒子のゼータ電位が低くなると粒子内部の分子間力に基づくロンドンファン・デル・ワールス引力（電荷の揺らぎによって誘起された双極子能率間の相互作用力）による粒子同士の引力が支配的となって、懸濁粒子は凝集する^{1~3)}。しかし、工学的には、ゼータ電位が何 mV のとき、粒子径何 μm の粒子が、凝集あるいは分散して、何 μm の粒子になるのかが分からねばならない。

この問題を解くためには、懸濁粒子のゼータ電位と粒子径を正確に求める必要がある。そこで、著者等は、ゼータ電位の測定装置として顕微鏡式電気泳動測定装置を、粒子径の測定装置として沈降天秤式粉体粒度分布測定装

* 1987年4月3日、日本鉱業会昭和62年度春季大会にて一部口頭発表。

** 九州大学工学部資源工学科
平成2年3月15日受理

図1 石英単独懸濁液における pH の影響 (各粒径区分毎の粒子の重量割合, 試料名 Q80)

置を採用し、それぞれについて、装置と方法の改良を行い、定量的解析に耐えうるデータが出せるようにした。次いで、石英 (SiO_2) と蛍石 (CaF_2) を使い、それぞれ単独の懸濁液および両者の等量混合懸濁液において、懸濁液の pH を変化させて懸濁粒子の粒度分布を測定し、ゼータ電位との関係から凝集・分散現象を考察した^{4)~20)}。そして、今回は一歩進めて、石英と蛍石の混合比を変えた実験を行い、その凝集・分散性を調べた。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

石英試料 (SiO_2 , 佐賀県杉山鉱山産, 密度 2.65 g/cm^3) は、塊状試料をジョウクラッシュで破碎し、ふるい分けを行い、 $350 \mu\text{m}$ (42 mesh) ふるい上産物から、磁石で着磁物 (鉄粉) を除いた後、磁製ボールミル (35 mm ボール80個, 5時間)、次いで、振動ミル (平工製作所製 TI-100 型, 外径 69 mm, 長さ 71 mm, 内部空間 78 cm^3 の円筒容器 2 個掛け) を用いて粉碎し、16および 42 mesh でふるい分けを行い、それぞれのふるい分け産物について、着磁物を除いた後、再度、振動ミル粉碎を行い、その産物を $37 \mu\text{m}$ (400 mesh) でふるい分けし、ふるい下産物を試料 (試料名 Q80) とした。

図2 蛍石単独懸濁液における pH の影響 (各粒径区分毎の粒子の重量割合, 試料名 F80, 粒度分析番号 F80-1)

蛍石試料 (CaF_2 , 愛知県不二鉱業提供, 密度 3.20 g/cm^3) は、塊状試料から手選で脈石を含まない塊を選び、それを花崗岩製の平板とロールで破碎した後、ふるい分けを行い、 $4.76 \sim 1.19 \text{ mm}$ (4.2~14 mesh) の整粒産物から、再度、手選で脈石を含まない粒子を選び出し、それを振動ミルで粉碎 (内部空間 78 cm^3 の円筒容器に 15 g 装入, 6分間粉碎) して試料 (試料名 F80) とした。

試料調製法として、塩酸で処理し鉄分を除く方法もあるが、その方法では、水や薬品の影響があるかもしれないので、その影響を考えなくてもいいように、上記のように乾式で試料を調製した。なお、両試料共、X 線回折分析および化学分析等で純度が高いことを確かめた。

2.2 粒度分析

凝集・分散の状態をどのような数値で表現するかということはこの研究の重要なポイントである。著者らはその数値として粒子の大きさ (粒子径) を用いることにした。つまり、同一試料について、各種の条件下で測定された粒子径分布を比較し、どの大きさの粒子がどのように増減したかを数値として表わそうというものである。このために、著者らは、感度がよく再現性の高い測定結果が得られる装置として、沈降天秤式粉体粒度分布測定

図3 懸濁液のpHと石英(Quartz)および蛍石(Fluorite)粒子のゼータ電位

装置（試作3号機）を開発した。方法としては、蒸留水1000 ml中に400 mgの試料（ $-37\mu\text{m}$ 以下に振動ミルにて粉碎）を懸濁させ、沈降距離24 cmにして粒度分析を行った。懸濁液のpHの調節にはHClとNaOHを用いた。測定方法等は前報までと同じである^{12~20)}。

2.3 粒子径の表現法

沈降天秤で直接測定される数値は沈降速度であり、正確には粒子径を直接測定しているわけではない。しかし概念的には粒子径で考えた方が理解しやすいので、データを粒子径分布として表現した。液体中における固体粒子の沈降速度は粒子径だけでなく密度にも関係するので、石英(SiO_2 , 密度 2.65 g/cm^3)と蛍石(CaF_2 , 密度 3.20 g/cm^3)、あるいはそれらのフロック（凝集体）のように密度の異なる懸濁粒子においては、同一の粒子径であっても、その沈降速度はそれぞれ異なる。例えば、石英と蛍石について、粒子径と沈降速度の関係（ストークスの式）を求めると、石英の $37\mu\text{m}$ と蛍石の $32\mu\text{m}$ が同じ沈降速度になる。本研究では、石英と同じ沈降速

図4 石英単独、蛍石単独および両者の等量混合懸濁液における $-2.31\mu\text{m}$ 粒子の重量割合

度を持つ粒子径、即ち、石英同等粒子径として粒子径を表現した。つまり、石英同等粒子径 $37\mu\text{m}$ という場合には、蛍石では $32\mu\text{m}$ になり、石英と蛍石と水が一体となったフロックの場合には、その密度がわからないので粒子径は特定できないが、沈降速度が石英の $37\mu\text{m}$ と同じであるという意味である²⁰⁾。

2.4 混合比の表現法

石英と蛍石のように密度の異なる粒子を混合して混合懸濁液を調製する時には、密度の差だけ浮力が違って来るので、その重量混合比は空気中と水中では違った値となる。石英の空気中重量混合比 Q_a (%) と水中重量混合比 Q_w (%) はそれぞれ次のように表わされる²⁰⁾。

$$Q_a = 100 W_q / (W_q + W_f) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$Q_w = 100 W_{wq} / (W_{wq} + W_{wf}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 W_q と W_f 及び W_{wq} と W_{wf} は各々、石英と蛍石の空気中重量 (g) 及び石英と蛍石の水中重量 (g) で、 ρ_q , ρ_f , ρ_w は各々、石英、蛍石、水の密度 (g/cm^3) である。

石英の水中重量 W_{wq} は石英の空気中重量 W_q から浮力に相当する重量を減じた値となり、次の関係式が成り立つ。

$$W_{wq} = W_q - (W_q / \rho_q) \rho_w = W_q (1 - \rho_w / \rho_q) \quad \dots\dots\dots (3)$$

(3) 式を (2) 式に代入して、 Q_w (%) は次のように表わされる。

$$Q_w = 100 W_q \rho_f (\rho_q - \rho_w) / \{ W_q \rho_f (\rho_q - \rho_w) + W_f \rho_q (\rho_f - \rho_w) \} \quad \dots\dots\dots (4)$$

一方、目的とする混合比 Q_w (%) の混合懸濁液をつくるための石英の空気中重量 W_q を求める式は、(4) 式を変形して

$$W_q = Q_w W_f \rho_q (\rho_f - \rho_w) / \{ (100 - Q_w) \rho_f (\rho_q - \rho_w) \} \quad \dots\dots\dots (5)$$

となる。今、石英と蛍石を加えた混合粒子の全部の空気中重量を W_t とすると、

$$W_t = W_q + W_f \quad \dots\dots\dots (6)$$

の関係から W_q は次のように表わされる。

$$W_q = Q_w W_t \rho_q (\rho_f - \rho_w) / \{ 100 \rho_f (\rho_q - \rho_w) + Q_w \rho_w (\rho_f - \rho_q) \} \quad \dots\dots\dots (7)$$

以後、本論文では混合比を石英の水中重量混合比 Q_w (%) で表わす。

図5 単一粒径の場合のヘテロ凝集モデル

3. 結果および考察

3.1 単独懸濁粒子の凝集・分散特性

石英単独の懸濁液について、pH を変化させたとき懸濁粒子の粒径分布がどのように変るかを第1図に示す。図は各位径区分毎の粒子の重量割合の変化を示したものであり、それぞれ +37.0, 37.0~26.2, ..., 3.27~2.31, -2.31 μm の粒径区分にある粒子の重量割合 (Weight%)

図6 混合懸濁液における pH の影響 ($Q_w=47.53\%$)

を示したものである。図で、最下段の Under 2.31 μm の粒径区分に着目すると、pH 2 における粒子の重量割合の値は pH 4 以上における値より小さくなっており、pH 2 の場合が pH 4 以上の場合より凝集している。

蛍石単独の懸濁液について、pH を変化させたとき、懸濁粒子の各粒径区分毎の粒子の重量割合の変化を第2図に示す。図において、2.3 μm 以下の粒径区分の粒子は酸性領域で多く、アルカリ領域で少ない。逆に 13.1~9.25 μm から 4.63~3.27 μm の粒径区分の粒子はアルカリ領域で多く、酸性領域で少ない。これは、アルカリ領域において、2.3 μm 以下の微粒子が凝集して 13.1~3.27 μm の大きな粒子になったことを示している。

これらの現象を粒子のゼータ電位と関連して考察するために石英と蛍石について求めた懸濁液の pH とゼータ電位の関係を第3図に示す^{4,6)}。図に示されるように、石英粒子が pH 2 以上の懸濁液中で負に帯電しているのに対し、蛍石粒子は pH 11 以下の懸濁液中で正に帯電している。また、懸濁液の pH が高くなるにつれて、石英粒子は負の電位が大きくなり、蛍石粒子は正の電位が小さくなる。

石英単独の懸濁液において、pH 2 の場合が pH 4 以上の場合より凝集している現象を第3図に示した石英のゼータ電位の傾向から考えると、pH 2 付近で負の電位がゼロに近ずいており、そのために電気的反発力が小さくなって凝集したと考えられる。また、pH の高い所では負の電位が大きくなっており、電気的反発力が大きくなって分散したと考えられる。

蛍石単独の懸濁液がアルカリ領域で凝集している現象を第3図の蛍石のゼータ電位から考えると、pH の高い領域で正の電位が小さくなってゼロに近ずいており、そのために電気的反発力が小さくなって凝集したと考えられる。また、pH の低い所では正の電位が大きいため、電気的反発力が大きくなって分散したと考えられる。

3.2 等量混合懸濁粒子の凝集・分散特性

石英と蛍石を混合した場合の凝集・分散特性を知るた

図7 複数粒径の場合のヘテロ凝集モデル

めに、石英と蛍石を等量（空气中重量で等量、水中重量比 $Q_w=47.53\%$ ）混合した懸濁液における懸濁液の pH と $2.31\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子の割合の関係を第4図に示す。図には、石英単独懸濁液および蛍石単独懸濁液の場合の結果を同時に示す。図の F が蛍石単独の場合の実測値、Q が石英単独の場合の実測値、FQ, EXP が混合懸濁液の場合の実測値であり、FQ, CAL は石英と蛍石の両者

に相互作用がなく、単なる混合状態と仮定して求めた F と Q の算術平均値である。図の pH 10 以下の領域で、FQ, EXP の線は FQ, CAL の線より下にあり、 $2.31\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子は実測値の方が少なくなったことを示している。この現象を第3図の石英と蛍石のゼータ電位に関連して考えると、負に帯電した石英と正に帯電した蛍石がヘテロ凝集を起した結果であると考えられる^{1,2)}。

この現象を説明するために、第5図に示すような単一粒径の場合のヘテロ凝集モデルを考えたい。いま、粒子径 D_S の粒子を N_q 個含む石英の懸濁液と粒子径 D_S の粒子を N_f 個含む蛍石の懸濁液を等量混合すると、両者の単なる混合 (Mixing) の場合には、粒子径 D_S の粒子の総数 N_S は $N_q + N_f$ となる。しかし、凝集 (Flocculation) が起こった場合には、粒子の総数 N_S は $N_q + N_f$ より少なくなり、粒子径 D_S より大きい幾種類かの粒子径 D_{LN} の凝集体（フロック）が新たに N_{LN} 個形成される。

一方、第4図において pH 11 以上では混合した場合の方が単独の場合より $2.31\ \mu\text{m}$ 以下の粒子は増加している。pH 11 以上では、pH の低いときに比べて、石英単独では分散し $2.31\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子は多くなる（第1図）が、蛍石単独では凝集して $2.31\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子が少なくなる（第2図）、従って、pH 11 以上で $2.31\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が増加しているという現象を考えてみると、蛍石単独では凝集して $2.31\ \mu\text{m}$ より大きな粒径になるべき蛍石の粒子のうちの幾らかの粒子が、凝集することなく、 $2.31\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子の状態で存在していると考えられる。

混合懸濁粒子の凝集・分散の状態をより詳しく見るために、 $2.31\ \mu\text{m}$ 以下の粒子だけでなく、各粒径区分毎の粒子の重量割合の変化を調べた。その結果を第6図に示す。実線 (FQ, EXP) が実測値である。破線 (FQ, CAL) は石英と蛍石の両者に相互作用のない単なる混合状態として求めた石英単独と蛍石単独の算術平均値である。pH 10 以下では、 $3.27\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が凝集して、 $26.2\sim 3.27\ \mu\text{m}$ の間の粒子になったと考えられる。

この現象を説明するために、第7図に示すような複数

図8 石英と蛍石の混合比の影響 (pH=6.10)

図9 石英と蛍石の混合比の影響 (pH=3.20)

図10 石英と蛍石の混合比の影響 (pH=9.87)

粒径の場合のヘテロ凝集モデルを考えた。いま、粒子径 D_L の粗粒子と D_S の微粒子を各々 N_{qL} , N_{qS} 個ずつ含む石英の懸濁液と粒子径 D_L , D_S の粗粒子と微粒子を各々 N_{rL} , N_{rS} 個ずつ含む蛍石の懸濁液を等量混合すると、両者の単なる混合 (Mixing) の場合には、粒子径 D_L の粒子の総数 N_L は $N_{qL} + N_{rL}$ となり、粒子径 D_S の粒子の総数 N_S は $N_{qS} + N_{rS}$ となる。しかし、凝集 (Flocculation) が起こった場合には、図の右端に示すように、石英 (白丸) と蛍石 (黒丸) の微粒子が凝集して粗粒子となり、もともと存在していた粗粒子と一緒に、粒子径 D_L の粗粒子の総数 N_L は $N_{qL} + N_{rL}$ より多くなり、粒子径 D_S の微粒子の総数 N_S は $N_{qS} + N_{rS}$ より少なくなる。

一方、pH 11 以上では 13.1~3.27 μm 間の粒子と 37.0 μm 以上の粒子が減少し、3.27 μm 以下の粒子と 26.2~13.1 μm 間の粒子が増加している。この現象は、蛍石単独では凝集して粗粒子になるべき蛍石の粒子のうちの幾らかの微粒子が、凝集することなく、微粒子の状

態で存在していると考えられる。

3.3 混合比を変えた場合の凝集・分散特性

懸濁液の pH を一定 (pH=6.10) にして石英と蛍石の混合比を変化させた場合の各粒径区分毎の粒子の重量割合の変化を第 8 図に示す。図の横軸が石英の水中重量混合比であり、実線 (FQ, EXP) が実測値である。破線 (FQ, CAL) は両者に相互作用のない単なる混合状態として求めた石英単独と蛍石単独の算術平均値である。図において、石英混合比 50% の近傍に着目すると、3.27~2.31 μm 粒径区分と Under 2.31 μm 粒径区分の粒子が減少し、26.2~18.5 μm 粒径区分から 4.63~3.27 μm 粒径区分間の粒子が増加している。これは 3.27 μm 以下の微粒子がヘテロ凝集によって 26.2~3.27 μm の大きい粒子になったと考えられる。また、3.27 μm 以下の微粒子の量は石英の混合比によって変化しており、石英混合比が 50% の近傍でその量が最も少なくなっている。

図11 石英と蛍石の混合比の影響 (pH=11.18)

懸濁液の pH が 3.20 の場合の混合比の影響を第9図に示す。この場合も第8図の pH=6.10 の場合と同じ傾向が見られるが、石英混合比75%の近傍で $3.27 \mu\text{m}$ 以下の微粒子の量が最も少なくなっている。

これらの現象も、第7図のモデルにおいて、混合比の変化を図の左端に描かれている石英と蛍石の面積比の変化に置き換えることによって説明できるであろう。

懸濁液の pH が9.87の場合の混合比の影響を第10図に示す。図では、 $4.63 \mu\text{m}$ 以下と $37.0 \mu\text{m}$ 以上の粒子が減少し、 $18.5 \sim 6.54 \mu\text{m}$ 間の粒子が増加している。この現象については、現在のところ、考察するまでには至っていない。

懸濁液の pH が11.18の場合の混合比の影響を第11図に示す。図の Qw が50%程度の所で、 $9.25 \sim 3.27 \mu\text{m}$ 間と $37.0 \mu\text{m}$ 以上の粒子が減少し、 $3.27 \mu\text{m}$ 以下と $26.2 \sim 13.1 \mu\text{m}$ 間の粒子が増加しており、石英が加わった場合の方が蛍石単独の場合よりも分散しているように見える。この現象については、 $3.27 \mu\text{m}$ 以下の微粒子が蛍石単独では凝集して $9.25 \sim 3.27 \mu\text{m}$ の大きな粒子にな

るべきなのに、粒子が凝集することなく、 $3.27 \mu\text{m}$ 以下の微粒子の状態で存在していると考えられるが、まだ、詳しく考察するには至っていない。

4. ま と め

微粒子の凝集・分散という現象は、液体中で固体の微粒子を扱うプロセスにおいては常に考慮しなければならない現象である。今回、まず、石英と蛍石について、それぞれ単独の懸濁液において、懸濁液の pH を変えたとき、懸濁粒子がどのような凝集・分散現象を示すかを調べ、それが粒子のゼータ電位と関係することを示した。

次いで、石英と蛍石の混合懸濁液において、石英と蛍石の混合比を一定（等量）にして懸濁液の pH を変えた場合の凝集・分散特性を調べ、pH 10 以下では石英と蛍石のヘテロ凝集が認められることを示した。この現象を説明するためのヘテロ凝集モデル（単一粒径および複数粒径の場合）を提示した。なお、pH 11 以上では混合した状態の方が蛍石単独の状態よりも分散しているように見受けられたが、これについては考察するまでに至っていない。

さらに、混合懸濁液において、懸濁液の pH は一定にして、石英と蛍石の混合比を変えた場合の混合懸濁粒子の凝集・分散特性を調べ、それが混合比によって変化することを示した。今回提示したヘテロ凝集モデルは数式による定量的表現までには至っていないが、このモデルを発展させることによって混合比を変えた場合の現象も説明できると思われる。

謝 辞

本研究に対し、ご指導いただいた九州大学名誉教授、麻生欣次郎博士、ご討論いただいた九州大学理学部物理学、岡本壽夫博士ならびにデータの整理にご協力いただいた1983および1986年度九州大学工学部資源工科学科生、田縁久則氏および田代浩茂氏に感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 北原文雄, 渡辺昌編: 界面電気現象—基礎・測定・応用—, 共立出版, 東京, pp. 50-101, 1972
- 2) G. D. Parfitt: "Dispersion of Powders in Liquids (3rd Ed.)", Applied Science Publishers, London, pp. 17-40, 1981
- 3) R. H. Hunter: "Zeta potential in Colloid Science, Principles and Application", Academic Press, London, pp. 239-246, 1981
- 4) S. Mori, H. Okamoto, T. Hara, K. Aso: An Improved Method of Determining the Zeta-Potential of Mineral Particles by Micro-Electrophoresis., "Fine Particles Processing", P. Somasundaran, ed., Society of Mining Engineers of AIME, New York, pp.

- 632-651, 1980
- 5) 森 祐行, 岡本寿夫: 顕微鏡電気泳動法における長方形セル内の流れの解析, 浮選, 27巻, 3号, pp. 117-126, 1980
 - 6) 森 祐行, 原 剛, 麻生欣次郎: 顕微鏡電気泳動法による鉱物粒子のゼータ電位測定, 浮選, 27巻, 4号, pp. 171-178, 1980
 - 7) 森 祐行, 岡本寿夫, 原 剛, 麻生欣次郎: 石炭粒子のゼータ電位, 浮選 (資源処理技術), 31巻, 2号, pp. 88-96, 1984
 - 8) S. Mori, T. Hara, K. Aso, H. Okamoto: Zeta-Potential of Coal Fine-Particles in Aqueous Suspension., Powder Technology, Vol. 40, pp. 161-165, 1984
 - 9) 森 祐行, 佐藤涼一, 原 剛, 麻生欣次郎: 顕微鏡電気泳動法による石英・蛍石混合懸濁粒子のゼータ電位測定, 資源処理技術, 35巻, 2号, pp. 53-57, 1988
 - 10) 張 徳威, 久保田健一, 原 剛, 森 祐行: 映像記録方式による顕微鏡電気泳動法の改良, 資源処理技術, 36巻, 2号, pp. 51-55, 1989
 - 11) S. Mori, H. Okamoto, T. Hara, K. Aso: Zeta Potential of Coal Fines in Aqueous Suspension., Proc. 1989 Int. Conf. Coal Science, New Energy and Industrial Technology Development Organization of Japan, Tokyo, pp. 1007-1010, 1989
 - 12) 森 祐行, 原 剛, 麻生欣次郎: くさり天秤による粉体粒度分布測定法の研究, 日本鉱業会誌, 91巻, 1052号, pp. 667-672, 1975
 - 13) 田村幸久, 原 剛, 森 祐行, 麻生欣次郎: くさり天秤を用いた粉体粒度分布測定法における測定の再現性について, 日本鉱業会誌, 96巻, 1108号, pp. 403-406, 1980
 - 14) S. Mori, T. Hara and K. Aso: Particle Size Distribution Analysis of Powder by the Chain System Sedimentation Balance., Proc. Fourth Joint Meeting MMIJ-AIME, 1980, Min. Metall. Inst. Japan, Tokyo, pp. (TS C-1) 47-60, 1980
 - 15) 森 祐行, 原 剛, 麻生欣次郎: 電磁天秤による粉体粒度分布測定法の研究, 日本鉱業会誌, 98巻, 1128号, pp. 99-104, 1982
 - 16) 森 祐行, 原 剛, 高木博志, 麻生欣次郎: 沈降天秤式粉体粒度分布測定装置の開発, 日本鉱業会誌, 102巻, 1180号, pp. 365-368, 1986
 - 17) 原 剛, 森 祐行: 沈降天秤による石灰石微粉碎産物の粒度分布測定, 資源処理技術, 37巻, 3号, pp. 138-146, 1990
 - 18) 森 祐行, 岡本寿夫, 原 剛, 麻生欣次郎: 懸濁粒子の凝集・分散現象におけるゼータ電位の役割—石英と蛍石のヘテロ凝集—, 浮選 (資源処理技術), 第31巻, 第2号, pp. 97-105, 1984
 - 19) S. Mori, H. Okamoto, T. Hara, K. Aso: Flocculation and Dispersion Properties of Quartz and Fluorite Particles in Suspension., Colloids and Surfaces, Vol. 14, No. 2, pp. 109-120, 1985
 - 20) 森 祐行: 凝集・分散現象におけるゼータ電位の役割 (その1) および (その2), 資源, 2巻, 6号, pp. 271-276, および 7号, pp. 325-333, 1990