

氏名	Wu Mingyu			
学位の種類	博 士 ( 農 学 )			
学位記番号	博 甲 第 7 9 3 9 号			
学位授与年月日	平成 2 8 年 9 月 2 3 日			
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当			
審査研究科	生命環境科学研究科			
学位論文題目	Sedimentation Behavior of Coagulated Suspension of Sodium Montmorillonite in the Semi-dilute Regime (凝集したナトリウム型モンモリロナイト懸濁液の準希薄状態における沈降挙動)			
主査	筑波大学 教授	農学博士	足立 泰久	
副査	筑波大学 准教授	博士 (農学)	小林 幹佳	
副査	筑波大学 教授	工学博士	京藤 敏達	
副査	筑波大学 教授 (連携大学院)	博士 (農学)	樽屋 啓之	
副査	筑波大学助教	博士 (農学)	山下 祐司	

## 論 文 の 要 旨

水中に懸濁させた粘土粒子間のミクロな相互作用から系のマクロな力学特性を考えることは、土壌のレオロジーの基本的課題とされている。特に改良剤として用いられるベントナイトの主成分であるモンモリロナイト懸濁液は、顕著な非ニュートン性、チキソトロピー挙動、止水特性を示すことから、地盤改良、掘削泥水、滑らかな鋳型の成型など実用面で注目されると同時に、その特異な挙動は科学的にも多くの注目を集めてきた。本論文の著者はこれら課題のうち、特に凝集状態にある準希薄な濃度領域の懸濁液の沈降分離特性について、そのマクロな移動現象をミクロな粒子間相互作用の化学的変化に立脚して解析することを意図し、本論文では両者をつなぐ現象論的モデルの有効性をあわせ検討している。

沈降現象における準希薄な濃度領域の粘土懸濁液の挙動の重用性と有効性は、凝集する性質を有する港湾の浚渫土の沈降圧密特性として今井により指摘され、懸濁質の濃度の上昇に伴い、自由沈降から圧密沈降へ遷移するが、その中間領域に凝集、干渉沈降、圧密の三段階から構成される準希薄濃度領域が存在することが示された。一方、Michael - Bolger らは、今井の指摘した第二ステージの沈降挙動について、流動層や干渉沈降に適用する Richardoson-Zaki の式に基づいて評価する方法 (以下 MB 法) を提案している。しかし、このような方向の土木材料、汚泥の沈降現象のモデル化は十分理解されていない。

水中におけるモンモリロナイトの単位は厚さが約 1 nm 層状粒子であり、層方向の面の長さは数百 nm に達する。層内には鉱物結晶の格子欠陥に由来する負電荷、端面には破壊原子価に由来する pH に依存する荷電源を持つ。特に面内に発生する負荷電量は大きく、通常モンモリロナイト粒子を純水中に分散すると、その作用が支配的となって粒子の周囲に電気二重層が顕著に発達することが知られ、粘土コロイドの高い分散性の原因として認識されている。一方、層の端面の破壊原子価は pH 依存性の解離基として作用するため、高い pH 領域では負に、また低い pH 領域では正に帯電することが知られている。pH 依存性の荷電の存在は粘土懸濁液が分散状態から凝集状態へ移行する遷移点付近の化学的条件において重要となる。事実、Tombacz らはモンモリロナイト懸濁液の安定度比を解析し、pH の上昇に伴い臨界凝集濃度が上昇すること、即ち凝集しにくくなることを明らかにしている。モンモリロナイト懸濁液の流動特性については、実用上の重用性

から非常に多くの研究が報告されているものの、これらの粘土粒子の形状、荷電特性、さらには凝集分散特性が具体的にどのようにしてマクロな沈降特性に関わるのかについては、系統立てて明らかにされていない。

以上の事実と経緯を背景に、著者は最も代表的な対イオンであるナトリウムで飽和したモンモリロナイトについて、今井によって指摘された準希薄な濃度領域の凝集状態に照準を合わせ、メスシリンダを用いた沈降実験を行ない、その際の懸濁液の凝集沈降分離過程を解析している。まず、第1章では、関係する研究について研究史を整理し、本研究の背景と目的が明らかにされている。特に、懸濁液における粒子間のミクロな相互作用と系のマクロな力学特性との関係はこれまで主として粘度や降伏値などのレオメータで測定される物性が中心であったが、準希薄状態の沈降挙動に注目することによって、初期過程の凝集時間ならびにその後生じる急速沈降時の沈降速度が、評価項目として注目すべき因子であることが明らかにされている。

第2章では、今井により指摘された準希薄状態の懸濁液が凝集する際に示す初期の凝集時間の解析が試みられている。作業仮説として初期に観測される凝集時間の長さが凝集速度を反映するパラメータで遅い凝集速度の系が長い凝集時間を示すことを仮定し、初期の凝集実験は直径 5.0cm、高さ 15.8 cmのメスシリンダを用いて行われ、観測される凝集時間が pH とイオン強度の関数で整理されている。実験の結果、凝集時間はイオン強度が低い程長く、臨界凝集濃度附近のイオン強度下では、pH の高いほど長くなることが判明した。この結果は、Tombacz らが報告した安定度比の結果から予測される凝集速度の大小と一致していることが確認されたことから、低い pH 領域では、反対符号に帯電している面一端面間の相互作用が、初期の凝集に重要な役割を果たしていることが明らかになった。最近このような凝集から沈降への遷移は、ソフトマター物理学の分野においてゲルの重力破壊として注目されているが、本研究はその現象が急速凝集領域でも確認されたこと、臨界凝集濃度近傍のイオン強度下では、凝集時間が粘土粒子間のミクロな相互作用を明瞭に反映することを示した点においてオリジナリティを有する。

第3章では、粒子の凝集の結果誘発される沈降現象をゲル領域と上澄みの境界面の移動速度に着目して測定が行われ、その速度の最大値を MB 法に基づいて解析している。Lagaley らは、ナトリウム型モンモリロナイトの相挙動がイオン強度の上昇に対し、反発ゲル (Repulsive gel)、引力ゲル (attractive gel)、沈降体 (Sediment) へと3段階で推移することを述べている。著者らは、特に引力ゲル、沈降体の領域に質、量ともにこれまでにない精度のデータを得ることに成功している。特に、得られた実験結果からはその両者を区別することの重要性が示されている。MB 法における解析結果では、引力ゲル、沈降体では、懸濁質の濃度依存性に定性的に異なる現象の存在を示唆する係数が見出された。また、MB 法については、その適用から得られる膨潤比、代表的ブロック径など、定性的には重要な情報になるものの、イオン強度を凝集体が観察されるすべての領域に普遍的に広げて適用することは難しく、明瞭な沈降体が形成され、特に容器の直径、高さなどが同一である場合のみ比較検討できる指標を与えているという結論に至った。本研究ではさらに条件の違いにおける差異を明確にし、それぞれを定量化していくことが今後に残された大きな課題があることが明らかにされている。

第4章では、以上得られた総ての実験データから研究を総括し、本研究において明らかにされた点と今後の課題が整理されている。

## 審 査 の 要 旨

粘土懸濁液の力学挙動は応用面と物理化学的な基礎課題の両面から研究されてきたが、沈降挙動についての解析が十分なされていない。本研究では、これまであまり試みられていなかった凝集状態にある準希薄な懸濁液について、メスシリンダを用いた単純な分離実験を繰り返すことによって、異なる pH 領域についてイオン強度に対する体系的なデータを取得することに成功している。特に凝集領域に引力ゲルと沈降体の2類型があることを強調し、前者に対する pH の違いによる結果から、モンモリロナイト粒子のミクロな相互作用とマクロな物性とを関連づけたことは、今後の研究展開の道を切り開くものであり、その学術性を高く評価することができる。

平成28年7月27日、学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもとに論文の審査及び最終試験を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判定された。

よって、著者は博士（農学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものとして認める。