

機関番号：32682

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23658194

研究課題名(和文)粘性土壌における熱的特性の塩類濃度依存性解明

研究課題名(英文)Dependency of thermal properties of clayey soils on salt concentration

研究代表者

登尾 浩助(Noborio, Kosuke)

明治大学・農学部・教授

研究者番号：60311544

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：異なる粘土鉱物(モンモリロナイト、カオリナイト、アロフェン)を含む土壌と対照として豊浦砂に様々な濃度に調整したNaClまたはCaCl₂溶液を既知の割合で混合して、DPHP法(双子極熱パルス法)をつかって熱的性質(熱伝導率、体積熱容量、熱拡散係数)を測定した。特にNaCl溶液0.05mol/L付近で全ての土壌の熱伝導率と熱拡散係数が急激に減少した。この現象は、粘土鉱物の配向が変化することによって生じたと考えられた。それ以外の濃度では、塩分濃度の上昇に伴って熱伝導率と体積熱容量が減少した。粘土鉱物の配向の違いによる熱伝導の変化具合は、2次元有限要素法によるシミュレーションでも再現した。

研究成果の概要(英文)：Thermal properties, thermal conductivity, volumetric heat capacity, and thermal diffusivity, were measured for soils containing different clay minerals, montmorillonite, kaolinite, and allophone, moistened with several concentrations of NaCl or CaCl₂ solutions using a dual-probe heat-pulse, DPHP, technique. Thermal conductivity and thermal diffusivity for all soils moistened with NaCl solution showed a dip decrease at 0.05 mol/L. This may be resulted from altering arrangement of clay minerals due to salt solutions. For soils moistened with other concentrations of NaCl or CaCl₂ solution, thermal properties decrease with increases in concentrations. A 2-D F.E.M. model revealed that alternation of clay mineral arrangement hindered heat flow.

研究分野：農業工学

科研費の分科・細目：農業土木学・農村計画学

キーワード：粘土鉱物 DPHP法 熱的性質 熱伝導率 体積熱容量 熱拡散係数 NaCl溶液濃度 CaCl₂溶液濃度

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、塩類濃度の上昇に伴って砂質土壌の熱伝導率は理論値と同程度低下するが、粘性土壌のそれは理論値の2倍以上低下することを発見した (Noborio and McInnes, 1993). その後, Abu-Hamdeh and Reeder (2000)は粘性土壌において同様の現象が起こることを再確認した. 一方, 望月ら (1998, 2003)は、膨潤性粘土では熱伝導率の低下がなかったが、非膨潤性粘土と砂では低下したことを報告した. このように現在においても粘性土壌熱伝導率の塩類依存性に対する一致した見解は得られていない. しかもこれら従来の研究では、適切な測定法が無かったこともあり、体積熱容量は測定されてこなかった.

ところが、(1) 体積熱容量は水分子の水素結合の長さや角度に依存するので、水に塩分が混入することで水素結合の長さが長くなって体積熱容量が低下することが報告されている (Sharp and Madan, 1997). また、(2) 粘性土壌が塩水と反応すると、粘土鉱物の種類およびイオン種と濃度によって粘土鉱物が箱形構造になったり、積み上げ構造になったりする (McBride, 1994) ので、水素結合の長さや角度は塩水の場合とは大きく異なる可能性が考えられる. さらに、(3) 土粒子に吸着されている水の誘電率は、バルク水に比べて小さいので、誘電緩和特性を測定することで粘土鉱物の構造を推定することが可能である (Ishida and Makino, 1999).

研究代表者は、同一体積内で土壌の熱的性質と誘電率が測定可能なサーモ TDR プロブを開発し (Noborio ら, 1996), 様々な用途に使われている (Ren ら, 2005). このサーモ TDR プロブを使えば、上記(1)-(3)が測定可能であるので、粘性土壌熱伝導率の塩類依存性を解明できると考えた.

2. 研究の目的

粘土鉱物の種類 (カオリナイト系とモンモリロナイト系) と塩分 (NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄) および塩分濃度に依存する粘土鉱物の構造化機構と構造化に伴って発生する水素結合距離の変化によって引き起こされる体積熱容量の変化と熱伝導率および誘電緩和特性を定量的に測定し、数値モデルを援用して粘性土壌の熱的性質の塩分濃度依存性メカニズムを解明することを目的とする.

3. 研究の方法

DPHP 法は無限長の線熱源から短時間の熱パルスが放射状に伝導する際の熱伝導理論に基づいており、ある時刻におけるある地点での温度変化は次式で表される (Bristow et al., 1994).

$$\Delta T(r,t) = \frac{q}{4pac} \left[Ei \left(\frac{-r^2}{4a(t-t_0)} \right) - Ei \left(\frac{-r^2}{4at} \right) \right] \quad (1)$$

ここで、 ΔT =温度変化 (), q =ヒーターへ

の入力熱量 (W/m), α =熱拡散係数 (m²/s), ρc =体積熱容量 (J/m³/K), r =線熱源からの放射状方向距離 (m), t_0 =熱パルスの時間 (s), $-Ei(-x)$ =指数積分関数である. この理論から、無限長線熱源からある一定距離のところでの温度変化を測定することにより、熱拡散係数 α (m²/s) と体積熱容量 ρc (J/m³/K) を式 (2), (3) から推定した (Bristow et al., 1994).

$$a = \frac{r^2}{4} \left(\frac{1}{t_m - t_0} - \frac{1}{t_m} \right) / \ln \left(\frac{t_m}{t_m - t_0} \right) \quad (2)$$

$$rc = \frac{q}{4pa\Delta T_m} \left[Ei \left(\frac{-r^2}{4a(t_m - t_0)} \right) - Ei \left(\frac{-r^2}{4at_m} \right) \right] \quad (3)$$

ここで、 t_m = 最高温度に達する時間 (s), ΔT = 最高温度変化 () を表す.

本実験の供試土には、膨潤性のあるモンモリロナイト系土壌 (以下、モンモリロナイト), アロフェン系関東ローム (以下、アロフェン), 非膨潤性のカオリナイト系土壌 (以下、カオリナイト), そして対照として豊浦砂を使用した. モンモリロナイトは石川県, アロフェンは神奈川県, カオリナイトは福岡県, 豊浦砂は山口県でそれぞれ採取した. 供試土は風乾後, 1.7 mm ふりを通過させ, 110 °C の炉乾庫で 24 時間炉乾燥し, デシケーター内で室温まで冷ました. 塩類は塩化カルシウム (CaCl₂), 塩化ナトリウム (NaCl) を使用し, 0~1.0 mol/L 間で濃度を変えて調整した. その後, それぞれの供試土に目的の体積含液率になるよう塩水を添加し, 密封式プラスチック袋中で攪拌して調整した. これらを 24 時間以上, 20 °C に設定したインキュベーター内で平衡に達しさせた. 平衡に達した試料をアクリル製のサンプリング (体積 140 cm³) に乾燥密度が一定となるように充填し, 試料からの蒸発を防ぐためにポリエチレンラップで土壌表面を被覆した. 乾燥密度は, それぞれ豊浦砂=1.4 Mg/m³, モンモリロナイト=0.95 Mg/m³, カオリナイト=1.0 Mg/m³, アロフェン=0.7 Mg/m³ とした. その後, 温度が 20 °C に保たれたインキュベーター内で, DPHP プロブを土壌表面から鉛直に挿入して, DPHP 法により熱拡散係数, 体積熱容量, 熱伝導率を求めた. 温度の測定を開始して 5 秒後からヒーターに 13 秒間電圧をかけて熱を発生させ, 温度変化を両端の熱電対によって 3 分間測定した. この測定作業を 30 分間隔で 5 回繰り返し, それぞれの測定値の平均をデータとした. 測定後に土壌試料を 105 °C の炉乾器内に 24h 以上放置した後, 体積含水率 を決定した.

4. 研究成果

熱拡散係数

NaCl, CaCl₂ 溶液を体積含液率 =0.1 m³/m³ でアロフェン, 豊浦砂, カオリナイト, モンモリロナイトと混合した際の溶液濃度

における熱拡散係数の変化を Fig. 1 に示した。NaCl, CaCl₂ 溶液どちらの塩類でも熱拡散係

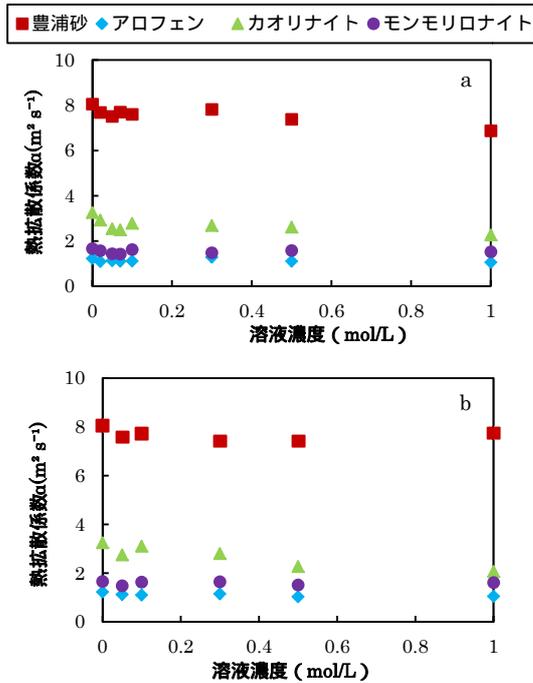


Fig. 1 塩類溶液を体積含液率 =0.1m³/m³ で加えた各土壌の溶液濃度に対する熱拡散係数の変化(a は NaCl 溶液を加えたときの熱拡散係数, b は CaCl₂ 溶液を加えたときの熱拡散係数)

数の変化の傾向は同様であった。

豊浦砂の熱拡散係数はどちらの塩類でも溶液濃度が高くなるにつれて減少傾向を示した。豊浦砂は他の供試土の 2~4 倍の値となった。

カオリナイトはどちらの塩類でも溶液濃度が高くなるにつれて減少傾向を示した。また、熱拡散係数が溶液濃度 0.05 mol/L まで減少した後、0.1 mol/L まで増加する変化を示した。

カオリナイトは溶液濃度に従って粘土鉱物が分散や凝集といった微小構造を変化させる (McBride, 1994) ので、カオリナイトは微小構造の変化を受けて熱的性質が変化したのではないかと考えられる。したがって、溶液濃度 0.05 mol/L 付近でカオリナイトの粘土鉱物が微小構造の変化が起こり、熱拡散係数の変化を引き起こしたと推察される。

モンモリロナイトはどちらの塩類でも溶液濃度が高くなるにつれて減少傾向を示した。また、低溶液濃度 (0.05~0.1 mol/L) でカオリナイトと同じ変化を示した。この変化は、先に述べたように微小構造の変化に起因するものと思われる。また、溶液濃度に伴う熱拡散率の減少率はカオリナイトよりも小さかったため、カオリナイトよりも微小構造の変化による影響が小さいと推察される。

アロフェンはどちらの塩類でも溶液濃度が高くなるにつれて減少傾向を示した。しか

し、カオリナイトやモンモリロナイトで見られた低溶液濃度 (0.05~0.1 mol/L) での変化は観察されなかった。

体積熱容量

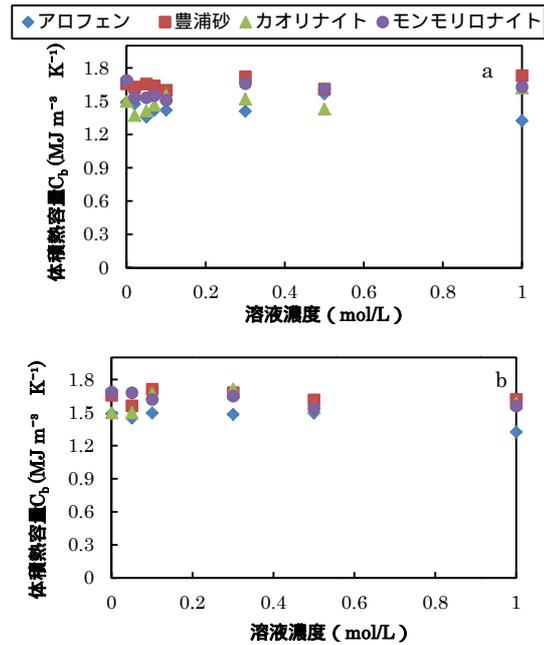


Fig. 2 NaCl と CaCl₂ 溶液を体積含液率 =0.1m³/m³ で各土壌の溶液濃度に対する体積熱容量の変化 (a は NaCl 溶液を加えたときの体積熱容量, b は CaCl₂ 溶液を加えたときの体積熱容量)

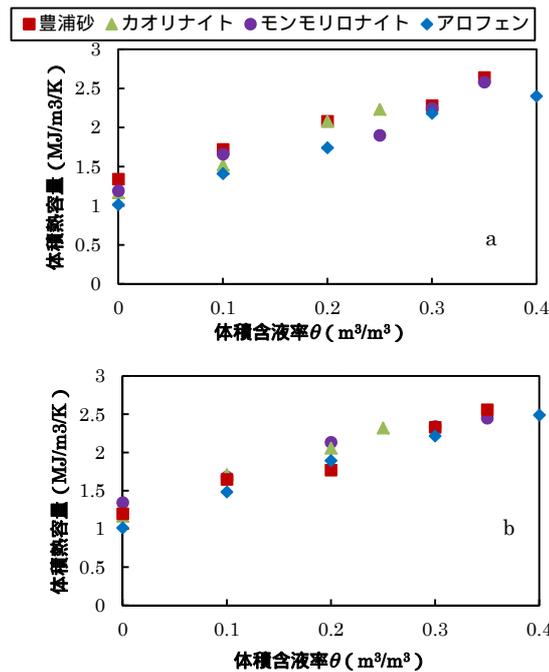


Fig. 3 NaCl と CaCl₂ 溶液を溶液濃度 0.3 mol/L で加えた各土壌の体積含液率 に対する体積熱容量の変化 (a は NaCl 溶液を加えたときの体積熱容量, b は CaCl₂ 溶液を加えたときの体積熱容量)

NaCl, CaCl₂ 溶液を体積含液率 =0.1 m³/m³ で、豊浦砂、カオリナイト、モンモリロナイト、アロフェンと混合した際の溶液濃度における体積熱容量の変化 Fig. 2 に示した。体積熱容量では、溶液濃度が増加するにつれ

て減少する熱拡散係数のような傾向を示さなかった．供試土間での大きな差は見られず，ほぼ一定の傾向を示した．

また，NaCl，CaCl₂溶液を溶液濃度 0.3 mol/L で加えた各土壌の体積含液率における体積熱容量の変化を Fig.3 に示した．体積含液率の増加による変化でも各土壌間に大きな差はほとんどなく，全ての供試土で体積含液率が増加するにつれて体積熱容量は直線的に増加した．体積熱容量は物質の単位体積当たりの温度を 1 上げるのに必要な熱量と定義されるので (William ら, 2004)，微小構造の変化が起きても体積は変化しないため，体積熱容量は一定の傾向であったと考えられる．

熱伝導率

NaCl，CaCl₂溶液を体積含液率 =0.1 m³/m³ で，豊浦砂，カオリナイト，モンモリロナイト，アロフェンと混合した際の溶液濃度における熱伝導率の変化を Fig. 4 に示した．熱拡散係数が減少傾向，体積熱容量はほぼ一定であったため，熱伝導率λは全ての供試土で減少傾向を示した．粘土では，カオリナイト > モンモリロナイト > アロフェンの順で大きかった．乾燥程度の等しい土における熱伝導率の差は，間隙率によって決まる．

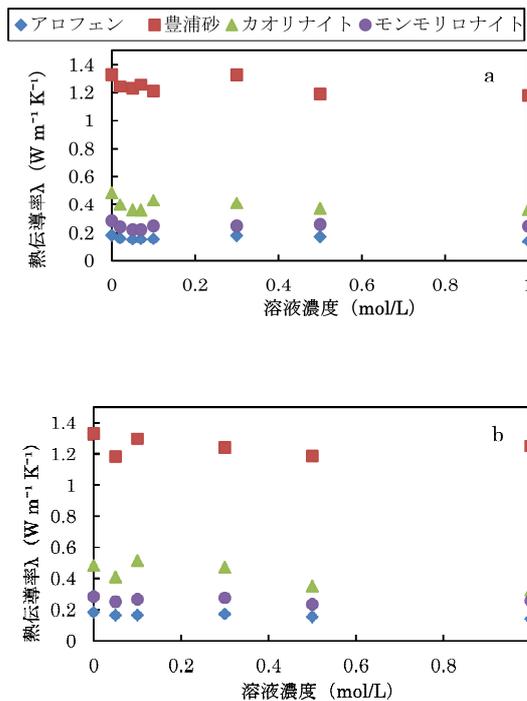


Fig. 4 NaCl と CaCl₂溶液を体積含液率 =0.1m³/m³ で加えた各土壌の溶液濃度に対する熱伝導率の変化 (a は NaCl 溶液を加えたときの熱伝導率、b は CaCl₂溶液を加えたときの熱伝導率)

間隙率はアロフェン > モンモリロナイト > 豊浦砂 > カオリナイトの順に大きかった．間隙率が小さく，熱伝導率の低い空気

の体積が減少するため，粘土であるアロフェン，モンモリロナイト，カオリナイトの中ではカオリナイトが最も熱伝導率が高くなったと考えられる．また，豊浦砂の熱伝導率は他の 3 つの供試土よりも 2~4 倍の数値を取った．粒径が小さくなると熱伝導率は減少する (Patten, 1909)．このため，粒径が粘土よりも大きい砂である豊浦砂が他の供試土よりも高い数値を取ったと考えた．全ての供試土で低溶液濃度 (0.05~0.1mol/L) での減少と増加の変化が観察された．これは，先に述べたように微小構造の変化に起因するものと思われる．3 つの粘土の内溶液濃度に伴う熱伝導率の減少率はカオリナイトが最も大きかった．これは，カオリナイトで最も大きな微小構造の変化が起きていることや，微小構造の変化に最も影響を受けやすいことが推察される．また，膨潤性であるモンモリロナイトとアロフェンは，水分を含み膨潤することで微小構造の変化を抑えたのではないかと推察される．

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

1. Noborio, K., and S. Aoki. 2012. Does Clay Structure Affect Heat Transfer in Salt-Affected Soil? 4th International Conference on Porous Media & Annual Meeting of the International Society for Porous Media. May 14-16, 2012, Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA
2. Aoki, S., S. Shibuya, and K. Noborio. 2014. Effects of salts solutions on thermal conductivity of clayey soils. ASA-CSSA-SSSA annual international meetings. Nov. 2-Nov. 5, 2014, Long Beach, CA, USA.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：

番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

登尾浩助 (Noborio, Kosuke)

研究者番号：60311544

(2) 研究分担者

佐藤道夫 (Sato, Michio)

研究者番号：00588775

(3) 連携研究者

なし ()

研究者番号：