

C.E.T.センサーによる

ソーラーポンド塩水溶液の濃度, 温度の同時測定

SIMULTANEOUS MEASUREMENT OF SALINITY AND TEMPERATURE OF
SALT WATER-SOLUTION FOR SOLAR POND BY MEANS OF C.E.T. SENSOR李 相一*¹ 金山公夫*² 馬場 弘*² 遠藤 登*²
Xiang Yi Li Kimio KANAYAMA Hiromu BABA Noboru ENDOH

Abstract

In order to measure the salinity and temperature of working fluid for a solar pond, on the basis of electroconductivity-temperature measurement method, a salt concentration measurement technique was developed, by which the salinity and temperature of salt-water solution could be measured quickly at any experimental site. The concentric cylindrical electrode adapted to a C.E.T. (Cylindrical-Electroconductivity-Temperature) sensor with a shield plate on the top makes the influence on the measurement due to a side wall effect and the other effects to be minimum. Using V/I data obtained by simultaneous measurement of voltage V and current I when detecting the signal as a parameter, error of the measurement caused by variation of electric potential on the signal source could be cancelled. Some correlation equations were derived from the data of concentration C , temperature T and the V/I . By means of this method, the concentration and the temperature were measured in the range of 0-25W% and 20-80°C of standard salt water solution. Consequently, the reliability of the measurement method would be verified.

Key words ; Solar pond, Salt water-solution, C.E.T. sensor, Measurement of concentration and temperature

1. まえがき

ソーラポンドの性能は、ポンド塩水の透明度と濃度勾配層を如何に維持するかにかかっていると言っても過言でない⁽¹⁻³⁾。前者に関しては金山ら⁽⁴⁾の塩水透過率の詳細な測定によるデータがあるが、後者に関しては塩水の濃度を簡便にかつ精度よく直接測定する技術の開発が必要である。

ソーラポンドに用いられる塩水はその濃度と温度の範囲が広いので、これまで現地で直接測定することは困難で、サンプル液を採取してきて実験室(常温)で電気伝導度を測定して濃度に換算する方法が多く行われてきた。一般に塩水などの電解質溶液の濃度測定は電気伝導法のほか、屈折率法⁽⁵⁾、比重法^(6,7)、重量法^(8,9)および超音波法⁽¹⁰⁾などがあるが、これらの測定法は超音波法を除いていずれも採取されたサンプルについて適応されるもので、直接測定には不向きである。直接測定の例には、電気伝導セルと熱電対からなるセンサーと試料液を送る小型ポンプを一体に組み

込んで大げさな装置にしたプロファイル計⁽⁸⁾があるが、精度、使い勝手等の性能の詳細は不明である。

また塩分の薄い食塩水や海水の濃度測定には電気伝導法による塩分計が市販されており、精度はともかくこれを用いて容易に測定を行うことができる。

本研究ではソーラポンドNaCl塩水溶液を対象に、重量濃度0~25W%、温度20~80°Cの広範囲の食塩水濃度を現地で精度よく直接測定することを目的として、この測定条件に十分対応できるC.E.T.(Cylindrical Electroconductivity-Temperature)センサーを試作し、これに特別に設計された計測回路を組み合わせて小型で簡便な測定器を開発した。この測定器について食塩水の標準濃度溶液を用意して指示値の較正と精度の検定を行い、それを用いてアクリル容器で製作したソーラポンドモデル内に充填した食塩水濃度-温度勾配層の測定を行って性能の確認を行った。

主な記号

A : 電極面積 cm²

*1 会員 北見工業大学大学院
*2 会員 北見工業大学工学部 (〒090-8507北見市公園町165)
(原稿受付 平成10年3月21日)

Doctoral Course, System Engineering
Department of Mechanical Engineering
Kitami Institute of Technology

- C : 溶液の濃度 $W\%$
 C_0 : 濃度・温度間の媒介変数
 D : 電極の総合形状係数
 F : 信号周波数($=1000$) Hz
 k : 溶液の比電気伝導度 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$
 I_0 : 電極1, 4間を流れる電流 ($=V_0/R$) mA
 I_i : 電極1, 4間の任意の経路を流れる分電流
 $(i=1 \sim \infty)$ mA
 L : 電極1, 4間の距離 cm
 R : 精密抵抗の電気抵抗 (許容誤差0.05%) Ω
 R_0 : 電極1, 4間の溶液の見かけ抵抗 Ω
 R_i : 電極1, 4間の任意の経路の溶液の見かけ抵抗
 $(i=1 \sim \infty)$ Ω
 K : ($=V_r/V_s$)
 T : 溶液の温度 $^{\circ}C$
 V : 信号源出力電圧($0 \sim 1000$) mV
 V_0 : 電極1, 4間に印加される電圧 mV
 V_s : 電極2, 3間の検出電圧 mV
 V_{s0} : 固体面から遠いところの V_s mV
 ΔV_s : 検出電圧の誤差 ($=V_s - V_{s0}$) mV
 V_r : 信号の標準抵抗に対する電位差 mV
 V_t : 電極位置の熱電対による温度測定信号 mV
 $\alpha \sim \gamma$: $C_0 = f(T, K)$ の係数および指数
 $\delta \sim \theta$: $C = f'(C_0)$ の定数および指数

2. 測定原理

塩水溶液は電解質溶液である。ゆえに、図1(a)に示す様に塩水溶液の中に置かれた二つの電極1と4の間に電圧 V_0 が印加された場合、二電極の間には電場が形成され、電流 I_0 が流れる。オームの法則により電解質溶液を流れる電流 I_0 は式(1)で示される。

$$I_0 = k \frac{A}{L} V_0 = \frac{V_0}{R_0} \quad (1)$$

式中、 R_0 は見かけの抵抗で、電解質の種類、溶液濃度、温度、電極の形状および寸法によって定められる。一方、両電極は電解質溶液を介した電解コンデンサーでもある。ゆえに、もし電極間に交流電圧が印加された場合、 R_0 は交流の周波数 F にも関係する。

ある電解質溶液に対して、電極間の任意の電位差、例えば図1の(a)で示す電極2と3の間の電位差 V_s を考える場合、 V_s は電流 $I_0 (=V_0/R)$ によって決められる。つまり、

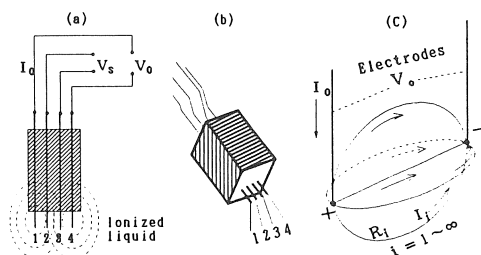


図1 (a)四つの電極のまわりの電場、(b)直列電極型センサー及び、(c)2電極間の仮想電導体

Fig. 1 (a) Electric field around 4 poles, (b) series electrode-type sensor and (c) virtual conductors between 2 electrodes.

$$V_s = f(C, T, F, V_0, D) \quad (2)$$

式中、 D は電極の総合形状係数である。ゆえに、電極の形状、電源の電圧および周波数が一定の場合、 V_s は溶液の濃度 C と温度 T のみの関数となり、 V_s と T の測定によって間接的に濃度 C を知ることができる。

3. センサー

センサーの電極は最も簡単な例として図1の(b)で示すような二組の電極が直線に並んだ直列型電極⁽⁹⁾、⁽¹¹⁾が考えられる。直列型電極は構造が簡単で製作が容易であるが、濃度測定位置が壁面など固体面に近づく場合、その影響を受けて測定誤差(近壁効果)をとまう。近壁効果の大小は液体の種類、濃度、温度のみならず、容器とセンサーの寸法、形状およびセンサーと容器壁面(底面)との接近距離に関係があつて、それらの条件をパラメータとした定量的な評価は難しいが、測定結果の一例を図2に示す。

実験は、一定の温度(室温)のもとで、一定の濃度(5w%)のNaCl溶液を用いて、電極を移動させながら壁面との距離を変化させてセンサー検出電圧 V_s を測定し、近壁効果のない容器中心点における V_{s0} に対する V_s の変化率 $\Delta V_s/V_{s0}$ を算出した。図より明らかに、直列型電極の近壁効果はセンサーと壁面との距離の指数関数で変化し、壁面(底面)との接触時に最大値を示す。

ゆえに、直列型電極のセンサーにより濃度を測定するに際しては、このような近壁効果を考慮しなければならず、したがって実用ソーラーポンドの塩水濃度を現

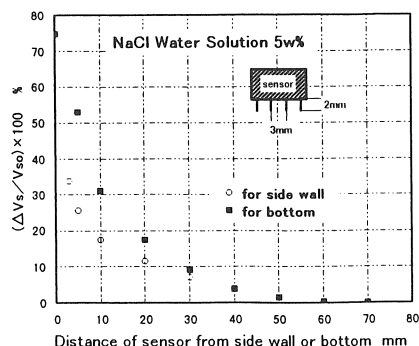


図2 直列型電気伝導度温度センサーの出力信号 V_s の変化

Fig.2 The change of output signal V_s of the series type electroconductivity temperature sensor

地で直接測定するときも、ポンド底面、側面のほか、他の固体面と接近すれば同様な誤差が生じることが考えられる。

近壁効果の発生原因としては次のように考えられる。

電解液の中に置かれた両電極は、図1の(c)で示すように三次元的に任意の経路で両電極を結ぶ無数のイオン伝導体(ionic conductor)が存在し、それによる無数の導線がパラレルにつながっていると考えることができる。経路の長さによって電気抵抗 R_i が違い、流れる電流 I_i も異なる。ゆえに、見かけ抵抗 R_0 と電流 I_0 は次のように表すことができる。

$$R_0 = \frac{1}{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{R_i}} \quad (3)$$

$$I_0 = \sum_{i=1}^{\infty} I_i = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{V_0}{R_i} \quad (4)$$

イオン伝導体の電気伝導現象は金属のように電子の移動によるのではなく、電解質イオンの移動によるので、もし、電極が壁に接近した場合、一部のイオン伝導体が壁(金属、非金属にかかわらず)によってイオンの移動が制限され、 $R_i \rightarrow \infty$ となり、 $I_i \rightarrow 0$ となる。ゆえに、式(4)で示す V_0 、 I_0 が変わり、さらに式(2)の V_s が変わることになる。

そこで、本研究ではその影響を防ぐために、図3のような先端部に遮蔽板がある同心円筒型電極のC.E.T.センサー(Cylindrical Electroconductivity-Temper-

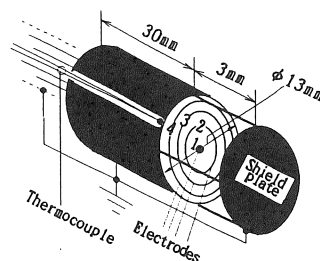


図3 C.E.T.センサーの構造

Fig. 3 The structure of C.E.T. sensor

ature)を開発した。C.E.T.センサーの等価回路は図1の(a)と同様である。

V_0 が形成する電場は外側電極の円周および遮蔽板により形成される極く狭い空間範囲に制限され、電極が側壁および底面に近づいてもその影響を受けず、安定した V_s の値を得ることができる。遮蔽板を電極の先端と一定の距離を保つのは溶液が容易に通過できる様にするためである。温度測定のためには図3で示すようにT型熱電対をセンサー側面に取り付け、樹脂で固定した。

C.E.T.センサーの近壁効果は、側壁で+0.01%、底面(接触)で+0.1%でほとんど無視できる範囲であった。

センサーの製造には、種々の材料および寸法が適応可能であるが、原則としては次のようなことが要求される。①センサーの形状は安定な幾何形であること、②電極は防食性であること、③センサーが媒体内を移動する時でも容易に溶液に接触出来ること、④スケールが付着した場合、センサーの幾何形を変化せずに取り除けること。

4. 測定回路および校正

C.E.T.センサーにより濃度を測定するには先ず、濃度 C 、温度 T 、出力信号 V_s の間の相関関係を知る必要があり、そのためにセンサーの校正を行わなければならない。

センサーの校正は攪拌器つき恒温槽内に、実際のソーラポンドでよく見られる操作条件(濃度0~25W%、温度20~80℃)の塩水溶液を作って標準溶液とし、その中にセンサーを浸して実験を行った。なお、測定は図4で示すような回路を用い、分極現象⁽¹²⁾による測定誤差を防ぐために電導率測定で通常使われる1KHzの交流電源を信号源とした。信号の測定にはケーブル

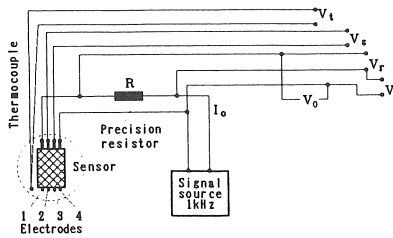


図4 測定器電気回路

Fig. 4 Electric circuit for measurement

長さによる誤差の発生を防ぐため、内部抵抗の大きいデジタルメーターを用いて行った。

5. 検定結果および相関

図5に実験データより得られた定温、定濃度の標準溶液における検出信号 V_s と V_r の間の関係を示す。図よりわかるように、 V_s と V_r は直線関係を示しており、その勾配 $1/K (= V_s/V_r)$ は一定の温度と濃度のもとでは信号源電圧 V の値によらず定数であることがわかる。ゆえに、本研究では K を測定パラメータの一つとした。 K の値が信号源電圧 V の値によらない原因として次のように考えられる。

図4からわかるように、 V_r は溶液を流れる電流に比例して変化し、 V_s は電極1,4間の電圧に比例して変化するので、 V_s/V_r は溶液の電気抵抗に比例することになる。つまり、 V_s/V_r は溶液の物性値（電気抵抗の大小）を表すので、電源電圧とは無関係である。当然、その逆数である K （電気伝導度に比例する）も同じく V とは無関係である。

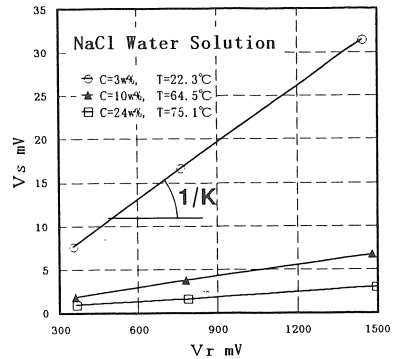
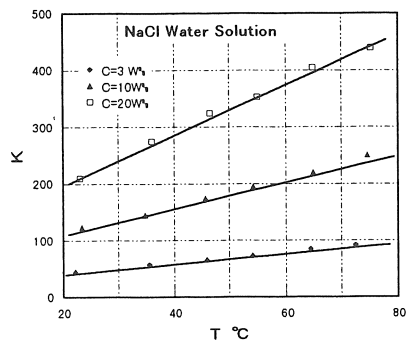
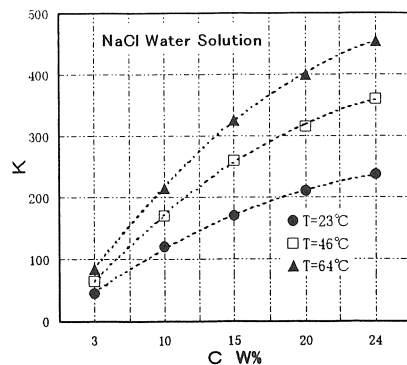
図6および図7にそれぞれ K の温度 T および濃度 C により変化する様子を濃度および温度をパラメータとして示す。両図よりわかるように、 K の温度 T による変化は直線関係を示し、 K の濃度 C による変化は多項式により相関されることがわかる。

以上の実験データの解析より、式(5)～(7)に示すような濃度の検出信号の相関式にまとめられる。

$$C = \delta + C_0 \{ 1 + \varepsilon + C_0 [\xi + C_0 (\eta + C_0 \theta)] \} \quad (5)$$

$$C_0 = \alpha T^\beta K^\gamma \quad (6)$$

$$K = V_r/V_s \quad (7)$$

図5 V_s 対 V_r の関係Fig. 5 Relation between V_s and V_r 図6 K 対 T の関係Fig. 6 Relation between K and T 図7 K 対 C の関係Fig. 7 Relation between K and C

ここで C_0 は濃度・温度間の媒介変数である。

本実験において相関式中の $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \xi, \eta, \theta$ は、それぞれ0.326, -0.763, 1.22, -2.76,

1.41, -0.192, 0.00951, -0.000155であった。

本実験では、濃度0～2.0W%，温度20～80℃の範囲で、 $\Delta C = 5W\%$ 、 $\Delta T = 5^\circ C$ の間隔で実験を行い、測定値の解析によって、重相関係数は0.998となり、式(5)は高い精度で相関されることがわかった。なお、同一溶液に対する多重測定を行った結果、再現性の誤差率は $\pm 1 \sim 2\%$ であった。

次にC.E.T.センサーの現場での適応性を検証するために、図8に示すような透明アクリル板で作られた実験ポンドに0～2.0W%の濃度勾配層を作り、下部からは板状加熱器により加熱して温度勾配を形成して、実際のソーラポンドのモデルを実現させた。これにC.E.T.センサーを投入して直接測定を行い、センサーの指示値の検出、応答時間、センサー移動による勾配層への影響などセンサーの適応性について測定と観察を行った。

濃度勾配層は所定の濃度の塩水層を一層づつ積み上げて階段状の濃度勾配層を作成し、これを標準濃度とした。同時に濃度勾配層を下部より加熱して温度勾配をもたせて一定時間放置した。これについてC.E.T.センサーで測定した濃度分布を図9(a)に、また温度分布を同(b)に示した。測定は勾配層形成後、2.4時間および5.5時間経過した時点で2回行った。各測定点での応答時間は約60～90秒で、安定した値を得ることができる。なお、センサーの移動による近隣層間の攪乱は若干あるが、センサーは直径わずか $\phi 13$ mmの円柱形であり、ポンド表面積 190×440 mmに

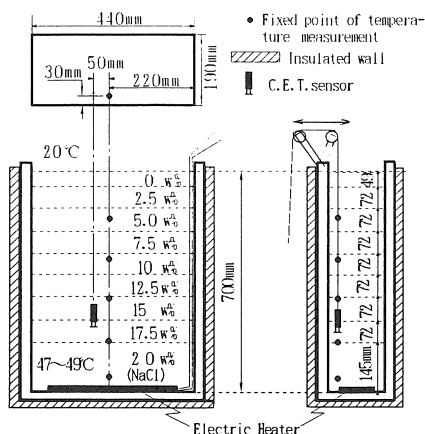


図8 ソーラポンドの模型でのC.E.T.センサーによる測定

Fig. 8 Measurement by C.E.T. sensor in solar pond model

比べると無視しうる程度である。

階段状濃度分布は塩の拡散により次第に角がとれて円味を帯び、2.4時間経過するとかなり平滑化される様子が図9(a)よりうかがわれる。また、一番下の層はヒータにより47～49℃に加熱され、実際のソーラポンドの下部対流層(蓄熱層)に相当し、その対流は一つ上の層にも及び、ほぼその範囲で濃度、温度ともに一様になっていることが同図(a)，(b)からわかる。さらに、(b)において温度分布はポンド深さの上向き方向に指数関数的に低下するのは、ポンド厚さが薄く、断熱は施してあるが、なお周囲への放熱によってフィン効果が表われた結果である。しかし、いずれにしても本C.E.T.センサーによる濃度および温

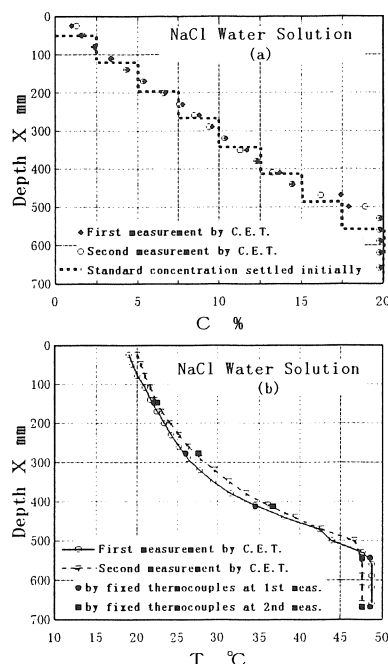


図9 (a)標準濃度と測定値の比較、及び(b)ソーラポンド模型中の温度プロファイル

(1回目測定：塩水勾配層設定後24時間，2回目測定：塩水勾配層設定後55時間)

Fig. 9 (a) Comparison between measurements and standard concentration, and (b) profiles of temperature in the solar pond model.

(First measurement: at 24h after setting salt gradient, Second measurement: at 55h after setting of salt gradient)

度の同時直接測定はよい精度で行えることが明らかになった。

6. むすび

電気伝導度-温度測定法を応用したNaCl塩水溶液の濃度測定センサーとそのための計測回路を開発し、実験室内で種々の条件で検定および測定を行った結果次のような結論を得た。

(1) C.E.T.センサーについて、濃度0~25W%，温度20~80℃の広範囲にわたる検定を行って、測定器として相対誤差率が±1~2%で再現性が得られ、安定した濃度の測定が可能になった。

(2) 本測定法は、測定結果への壁面および底面の影響とノイズの影響が防止でき、ソーラポンド塩水濃度の現地での直接測定に適していると思われる。

(3) 作成されたソーラポンドモデルについて実験室内で濃度および温度勾配層に関する直接測定を行い、C.E.T.センサーの測定精度、応答時間、センサー移動による勾配層への影響などの適応性は予期した通りの良い結果が得られた。

参考文献

- (1) Shah, S. A., Short, T. H. and Fynn, R. P., Modeling and Testing a Salt Gradient Solar Pond in Northeast Ohio, *Solar Energy*, 27-5 (1981), 393-401.
- (2) 稲葉英男ほか1名, 寒冷地における塩水太陽池の熱特性評価, 日本機械学会論文集B, 56-523 (1990), 788-795.
- (3) Kanayama K., et al.; Experiment and Analysis of Practical-Scale Solar Pond Stabilized with Salt Gradient, *Solar Energy*, 46-6 (1991), 353-360.
- (4) 金山公夫, 馬場 弘, 遠藤 登, 根本 勉, 日本機械学会論文集B, 62-601 (1996), 3399-3405.
- (5) 木ノ瀬紘一, 桜井喜十郎, 塩類の濃度勾配を利用したSolar-Pondの吸熱・蓄熱に関する研究 (I), 農業土木試験場報告, 19 (1980), 65-84.
- (6) Schell, D. and Leboeuf, C. M., The Behavior of Nine Solar Pond Candidate Salts, SERI/TR-253-1512, (1983).
- (7) Atkinson, J. F., Munic, J. and Harlman, D. R., A note on Gradient Maintenance in a Salt Gradient Solar Pond, *Solar Energy*, 34-2 (1985), 163-169.
- (8) Fynn, R. P. and Short, H., Solar Pond, A Basic Manual, The Ohio State University, Special Circulation, 106 (1983).
- (9) He, X., Laboratory Studies on Dynamical Processes in Salinity-Gradient Solar Pond, Dissert., The Ohio State University, (1990).
- (10) 稲葉英男, 堀部明彦, 尾崎公一, 超音波を利用した水溶液の温度と濃度測定, 第18回日本熱物性シンポジウム講演論集, (1997), 137-140.
- (11) Pak, H. Y., Lim, K. B.; Trans. Korean Soc. Mech. Eng., 11-2 (1987), 304.
- (12) 松田好晴, 岩倉千秋, 「電気化学概論」12頁 (丸善, 1996)