

油脂的导电特性与新型水分快速检测方法*

滕召胜 郁文贤 夏胜平

(国防科技大学 ATR 国防重点实验室 长沙 410073)

摘要 研究了油脂在无线电频率范围内的导电特性,发现了油脂的导电浴盆效应,提出了一种新的油脂水分快速检测方法,研制了相应的仪器。仪器已在我国粮油行业推广使用,解决了长期以来油脂现场水分快速、准确测量的难题。

关键词 油脂, 导电浴盆效应, 水分快速检测

分类号 TH71

Electric Conductivity of Oils and Its New Method of Quickly Measuring Moisture Content

Teng Zhaosheng Yu Wenxian Xia Shengping

(ATR Lab, NUDT, Changsha 410073)

Abstract In this paper, we study the theory of the electric conductivity of oils and find the electric conductivity bathtub effect throughout the radio frequency range. We advance a new method of quickly measuring moisture content and design new apparatuses to measure the moisture content of oils. They have been widely used in oil trade of China. Thus solve the difficult problem of measuring moisture content of oil.

Key words oils, electric conductivity bathtub effect, quickly measuring moisture content.

长期以来,油脂水分测定的方法一致采用标准方法(GB5528-1995),即真空烘箱法、空气烘箱法和电热板法。这些方法尽管测量准确,但耗时费电,只适宜于实验室使用,不能满足油脂收购、生产、贸易现场的快速检测需要,更不可能组成自动检测与控制系统。现有的利用“差动电荷转移技术”与电容式探头结合的油类水分测定仪和微波法油类水分测定仪,测量速度快,但测量误差均大于0.10%。而且,电容式探头在测量过程中存在取样后残余油脂多、不便于清除的问题,微波法则不可能做成便携式油脂水分快速测定仪。随着油脂生产技术的进步,油脂纯度大大提高,水分含量可控制在0.20%~0.50%以内,测量误差大于0.10%的仪器已经不能满足油脂水分快速检测的需要。国外精度为0.05%的油脂水分快速测定仪,每台价在1万美元以上,难以普及使用。为此,作者研究了油脂在无线电频率范围内的导电特性,发现了油脂的导电浴盆效应,据此提出了新的油脂水分检测方法,研制了利于油脂水分检测的智能插杆式水分快速测定仪,仪器的测量误差0.05%,重复性优于0.02%。

1 油脂的交流导电特性

纯油脂是绝缘体,其直流电阻趋于无穷大。水分含量在0.5%以内的各种油脂,直流电阻均在 $10\text{GW}/\text{cm}^3$ 以上。因此,依据油脂的水分——直流电阻特性检测油脂的水分含量存在检测信号微弱、受干扰因素多,测量误差大等问题。本文研究油脂在无线电频率范围内的交流导电特性。由于水化物的形成使被测介质的电容非线性影响十分复杂^[1],为减少电容的非线性影响,实验电极应尽量减少电容分量。

1.1 交流导电理论分析

油脂的导电离子与水分含量成正比,在外施交变电场作用下会产生下列导电电流^[2]:

(1) 充电电流 包括真空位移电流和瞬时位移极化电流。它取决于油脂的几何尺寸、形状和成分。

* 国家火炬计划项目资助
1998年11月13日收稿
第一作者:滕召胜,男,1963年生,博士后,高级工程师

(2) 吸收电流 因油脂在外施电场激励下发生松弛极化而产生的电流;

(3) 电导电流 因油脂体积阻抗而产生的电流;

当测量电极间加上交流激励信号时, 被测样品的外施电场 $e(t)$ 是连续变化的, 可以应用 Duhamel 积分求出总电流随时间的变化。

设外施电场 $e(t)$ 如图 1 所示, 可用一系列在时间 t 上依次延迟出现的阶跃函数序列来逼近 $e(t)$, 延迟间隔为 $\Delta\xi$, 如图 1 所示。

设 $e(0) = 0$, 外施电场 $e(t)$ 可近似写为

$$e(t) = \Delta E_1(t - \Delta\xi) + \Delta E_2(t - 2\Delta\xi) + \dots + \Delta E_k(t - k\Delta\xi) + \dots + \Delta E_n(t - n\Delta\xi) \quad (1)$$

式中, $\Delta E_k(t - k\Delta\xi)$ 为时间 $t = k\Delta\xi$ 时出现的延迟阶跃函数。

设给定的阶跃响应为 $s(t)$, 对每一延迟阶跃函数 $\Delta E_k(t = k\Delta\xi)$, 其响应将是 $\Delta E_k s(t - k\Delta\xi)$ 。这样, 对于 $e(t)$ 的响应 $r(t)$ 可写成

$$\begin{aligned} r(t) &= \Delta E_1 s(t - \Delta\xi) + \Delta E_2 s(t - 2\Delta\xi) + \dots + \Delta E_k s(t - k\Delta\xi) + \dots + \Delta E_n s(t - n\Delta\xi) \\ &= \frac{\Delta E_1}{\Delta\xi} s(t - \Delta\xi) \Delta\xi + \frac{\Delta E_2}{\Delta\xi} s(t - 2\Delta\xi) \Delta\xi + \dots \\ &\quad + \frac{\Delta E_k}{\Delta\xi} s(t - k\Delta\xi) \Delta\xi + \dots + \frac{\Delta E_n}{\Delta\xi} s(t - n\Delta\xi) \Delta\xi \\ &= \sum_{k=1}^n \frac{\Delta E_k}{\Delta\xi} s(t - k\Delta\xi) \Delta\xi \end{aligned} \quad (2)$$

当 $n \rightarrow \infty$ 时, 式 (2) 可写成

$$r(t) = \lim_{\Delta\xi \rightarrow 0} \sum_{k=1}^n \frac{\Delta E_k}{\Delta\xi} s(t - k\Delta\xi) \Delta\xi \quad (3)$$

式中, $k\Delta\xi$ 已变成连续变量 ξ , $\Delta\xi$ 变成 $d\xi$, $\frac{\Delta E_k}{\Delta\xi}$ 变成 $\frac{de(\xi)}{d\xi}$, 和变为积分, 所以有

$$r(t) = \int_0^t \frac{de(\xi)}{d\xi} s(t - \xi) d\xi \quad (4)$$

设正弦交变电场为 $E^\circ = E e^{j\omega\xi}$, $j = \sqrt{-1}$, 则正弦交变电场下吸收电流的复数形式为^[2]

$$I_a^\circ = \int_0^t K_c B \frac{dE^\circ}{d\xi} e^{-\frac{t-\xi}{\tau}} d\xi \quad (5)$$

式中, K_c 为常数; $B = \frac{\epsilon_0(\epsilon_r - \epsilon_r)}{\tau}$, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ 为油脂相应于瞬时位移极化的相对介电常数; ϵ_r 为介质的静态 (恒定电场下) 相对介电常数; τ 为松弛时间。

由式 (5) 得

$$\begin{aligned} I_a^\circ &= j\omega K_c B E e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^t e^{\left(\frac{1+j\omega\tau}{\tau}\right)\xi} d\xi = \frac{j\omega B}{1 + j\omega\tau} K_c E e^{-\frac{t}{\tau}} \frac{1 + j\omega\tau}{\tau} \\ &= \frac{\omega^2 \tau^2 B}{1 + \omega^2 \tau^2} K_c E e^{j\omega t} + j \frac{\omega B}{1 + \omega^2 \tau^2} K_c E e^{j\omega t} \end{aligned} \quad (6)$$

令

$$I_{ap} = \frac{\omega^2 \tau^2 B}{1 + \omega^2 \tau^2} K_c E \quad (7)$$

$$I_{ap} = \frac{\omega B}{1 + \omega^2 \tau^2} K_c E \quad (8)$$

则

$$I_a^\circ = I_{ap} e^{j\omega t} + j I_{ap} e^{j\omega t} \quad (9)$$

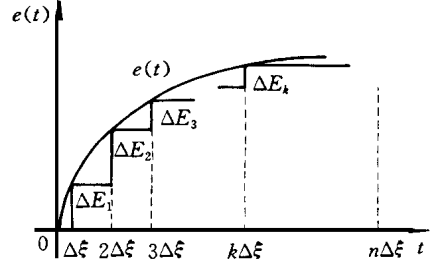


图 1 外施电场 $e(t)$ 的阶梯函数逼近
Fig. 1 Close in on the function of $e(t)$

式中, I_{ap} 为吸收电流的有功分量有效值; I_{aq} 为吸收电流的无功分量有效值。

由式 (9) 可知, 交变电场作用下油脂的吸收电流也是交变的, 它的大小和相位均与外施电场的频率和温度有关。吸收电流的有功分量的存在, 表明油脂有能量损耗, 这是交变电场作用下油脂松弛极化引起的介质损耗, 与油脂电导的存在无关。

油脂中电导电流与交变电场的变化同相, 而瞬时充电电流超前 90° 。其复数形式分别为

$$\hat{I}_R = K_c \mathcal{Y} \hat{E} = K_c \mathcal{Y} E e^{j\omega t} \tag{10}$$

$$\hat{I}_d = K_c \epsilon_0 \epsilon \frac{d\hat{E}}{dt} = j \omega \epsilon_0 \epsilon K_c E e^{j\omega t} \tag{11}$$

式 (10) 中, \mathcal{Y} 为油脂的离子电导率。

通过油脂的总电流的复数形式为

$$\hat{I} = \hat{I}_a + \hat{I}_R + \hat{I}_d = (\mathcal{Y} + \frac{\omega^2 \tau^2 B}{1 + \omega^2 \tau^2}) K_c E e^{j\omega t} + j \omega \epsilon_0 (\epsilon + \frac{\epsilon_r - \epsilon}{1 + \omega^2 \tau^2}) K_c E e^{j\omega t} \tag{12}$$

令

$$I_p = (\mathcal{Y} + \frac{\omega^2 \tau^2 B}{1 + \omega^2 \tau^2}) K_c E = (\mathcal{Y} + g) K_c E \tag{13}$$

$$I_q = \omega \epsilon_0 (\epsilon + \frac{\epsilon_r - \epsilon}{1 + \omega^2 \tau^2}) K_c E \tag{14}$$

则

$$\hat{I} = I_p e^{j\omega t} + j I_q e^{j\omega t} \tag{15}$$

式中, I_p 为交变电场下油脂总电流的有功分量有效值; I_q 为交变电场下油脂总电流的无功分量有效值;

g 为油脂松弛极化损耗的等效电导率, 且 $g = \frac{\omega(\epsilon_r - \epsilon)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$ 。

电极间的油脂有位移极化、松弛极化和贯穿电导。在交变电场作用下, 由式 (12) 可得油脂的动态相对介电常数为

$$\epsilon = \epsilon + \frac{\epsilon_r - \epsilon}{1 + \omega^2 \tau^2} \tag{16}$$

式中, ϵ 是位移极化的贡献, 为常数; $\frac{\epsilon_r - \epsilon}{1 + \omega^2 \tau^2}$ 是松弛极化的贡献, 与频率、温度相关。

对于无线电频率范围内的激励信号, 松弛极化建立的时间较长 ($> 10^{-8}$ s), 它包含转向极化、热离子极化和界面极化等非线性影响。此时油脂导电特性的影响因素也非常复杂。

1.2 油脂导电特性实验

图 2 是在在无线电频率范围内, 对油脂施加幅值不变的各种频率信号, 得出的油脂导电浴盆效应曲线。由图 2 可见, 菜籽油、花生油、芝麻油、大豆油、蓖麻油、菜籽油、蓖麻籽油、棕榈油等有类似曲线。

随频率 (ω) 的增加迅速降低; 在某一频带, 阻抗随频率的变化较小; 之后, 随着频率的再增加, 阻抗值缓慢增加。

不同油脂在 100 kHz ~ 250 kHz 信号激励下基本呈最小阻抗状态, 这一频带为油脂水分的敏感频带。施加这一频带的激励信号, 油脂水分有最灵敏的反应。图 3 为油脂在敏感频带外施电场激励下的阻抗—水分特性曲线。试料为菜籽油。其它油脂均有类似特性。

由图 3 可见: 在敏感频带的外施电场激励下, 油脂的阻抗—水分呈非线性关系。在油脂的主要水分含量范围 (0.05 ~ 0.50%), 阻抗—水分特性基本呈对数关系, 即

$$Z_x = a + \log^b M \tag{17}$$

式中, a 、 b 均为常数, 且 $0 < b < 1$ 。

另一方面, 油脂的阻抗—水分特性受温度影响, 油脂阻抗具有负温度系数特性。

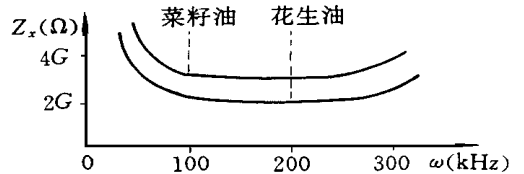


图 2 油脂的导电浴盆曲线

Fig. 2 Electric conductivity bathtub effect of oils

2 新型油脂水分检测技术应用实践

由式 (17) 有

$$M = b^{Z_x^{-a}} \quad (18)$$

由式 (18) 可见, 施加油脂水分敏感频带的激励信号, 通过检测由油脂阻抗 Z_x 决定的油脂导通电流, 就可以间接测量出油脂的水分含量。

依据油脂的导电浴盆效应, 作者研制了智能插杆式油脂水分快速测定仪, 其原理框图如图 4 所示。仪器由信号发生器、插杆传感器、放大电路、整流滤波、线性化电路、温度补偿及单片机系统等单元构成。单片机系统由 A/D 转换、CPU、LCD 显示和操作键组成。

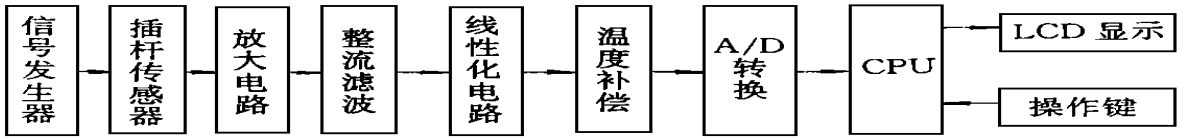


图 4 油脂水分快速测定仪原理框图

Fig. 4 Composition of instrument for quickly measuring moisture content of oils

图 4 中, 信号发生器产生的标准信号经插杆周围的油脂衰减, 变成与被测油脂水分含量成正比的电流检测信号。检测信号经放大后, 整流滤波成为直流信号。由于水分含量与阻抗的非线性关系, 仪器采用了线性化电路对检测信号进行线性化处理, 再将线性化信号送单片机系统。温度补偿可以自动消除环境温度影响。

取样传感器设计成插杆式, 二环形电极为同轴等径结构, 置于插杆头部, 分别作为标准信号发送和测量信号接收。油脂的流动性避免了被测样品与传感器电极的接触影响, 因而插杆式传感器具有极好的测量重复性。

3 结束语

在研究油脂导电特性的基础上提出的新型油脂水分快速检测方法, 具有良好的实用价值, 据此研制的智能插杆式油脂水分快速测定仪小巧轻便, 操作简单, 稳定性好, 准确度高, 能够满足我国油脂行业水分快速检测的要求。仪器还可用于石油的水分快速检测。

参考文献

- [苏] 克里切夫斯基. 水分检测的原理与装置. 李福彬译. 北京: 计量出版社, 1986: 41 ~ 50
- 滕召胜. 水分检测技术及其智能信息处理方法的研究. 湖南大学博士学位论文, 1998

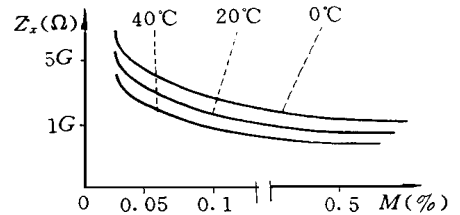


图 3 油脂的阻抗—水分特性

Fig. 3 The characteristic of impedance-moisture content of oils