

一种基于水活性的油中微量水分测量方法

常天海 吴贤凯 吴淑玲 魏晓群

(电子与信息学院 华南理工大学 广州 510640)

摘要: 工业生产中使用的矿物质油的品质和性能与油中的微量水分含量密切相关。过量的水汽污染会导致油品降解、加剧设备的腐蚀和磨损。因此水分是工业油品常规检测项目之一,无论是使用前还是使用过程中,对油品中水分含量进行精确在线监测都显得尤为重要。根据相平衡热力学的有关原理,类比食品中水活性的定义,推导出了油中水活性的定义,建立了水活性和相对湿度之间的联系,将水活性的测量转换为相对湿度的测量。并引用饱和裕度的概念说明了用水活性表征微水含量的科学性和合理性。提出一种基于水活性的油中微量水分的测量方法。测量结果表明该测量方法具有较好的测量精度,能有效地描述油中微量水分的变化情况。

关键词: 水活性;微量水分;相对湿度;饱和裕度

中图分类号: TD056.1 TP212.1 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 460.40

Trace moisture measurement in oil base on water activity

Chang Tianhai Wu Xiankai Wu Shuling Wei Xiaoqun

(College of electronics and information, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The quality and performance of mineral oil used in the industrial production is closely related to oil trace moisture content. Excess moisture contamination would lead to Oil degradation and aggravating the corrosion and wear of the equipment. So moisture content is one of the routine testing of industrial oil. Accurate on-line monitoring of moisture content in oil is particularly important whether before using or in using. Analog the definition of water activity in food, This paper deduced the definition of water activity in oil according to related principles of equilibrium thermodynamics. This paper established a link between water activity and relative humidity and convert the measurement of water activity to the relative humidity measurement. This paper expounded the science and rationality of using water activity to describe the moisture content in oil by quoting the concept of saturation margin. And proposed a trace moisture measurement in oil base on water activity. The result shows that this measurement method has good has good precision and can describe the changes of moisture content in oil effectively.

Keywords: water activity; trace moisture; relative humidity; saturation margin

1 引言

工业生产中使用的变压器油、润滑油、液压油等矿物质油易极受污染,影响其品质和性能。在油品所有的污染物中,水分是除固体颗粒物以外最有害的。水分的存在是导致设备故障的主要原因,过量的水汽污染会导致油品降解、加剧设备的腐蚀和磨损。

由于运行环境和技术工艺等方面的原因,在变压器油、润滑油、液压油等工业油品的生产、储存、运输及使用过程中,极易造成水分的残留和侵入。因此水分是工业油品常规检测项目之一,无论是使用前还是使用过程中,对油品中水分含量进行精确在线监测都显得尤为重要。

目前国内外对于油中含水量的在线测量方法主要有射频法、微波法、红外光谱检测法、阻容法^[1-2]。射频法是基于射频阻抗理论,这种方法测量的准确度与油液中含水量的多少有关,含水量越低,测量误差越大。因此对于油中微量水分的测量并不准确。微波法的机理是当微波信号辐射油液时,油中的水分子产生的感生电流与油液的导电率成正比,在微波辐射功率恒定情况下,含水量越高,导电率越高,吸收的微波能量就越多,只要能测出物体吸收微波能量的有关信息就能测出物体的含水量。微波法虽然测量比较精确,但现场使用成本较高,不利于集成。红外光谱检测法是采用红外技术与色谱技术结合的新方法,它是依据水分和油分对红外光的吸收不同,判断油中水分的存在与含

量^[3-4]。利用傅里叶变换红外光谱仪来获得油液光谱数据。光谱的积分数值与油液中含水量的百分比具有二次函数关系,且该二次函数曲线较好反映两者之间的数学关系^[5]。但由于在测量过程中油样的光谱会随着时间发生变化,结果的准确性无法得到保证。阻容法的原理是油液通过两个电极时,油中的水分被吸湿材料吸附,使两极间的电抗值发生改变,然后根据油样中水分含量与电阻值或电容值的定量关系,将电阻值或电容值转换成可测量,通过对电量的测量得出被测油样中的水分值。具有测量范围宽、灵敏度高、耐腐蚀性强、动态响应时间短等优点。提出油中微量水分的测量方法就是基于阻容法。

本文根据相平衡热力学的有关原理,类比食品中水活性的定义,推导出了油中水活性的定义,建立了水活性和相对湿度之间的联系,将水活性的测量转换为相对湿度的测量^[6]。引用饱和和裕度的概念说明了用水活性表征微量水含量的科学性和合理性。并提出了一种使用基于水活性的油中微量水分测量方法。

2 油中水活性

水活性是指物质中水分的存在状态,即水分与物质的结合程度或者游离程度。结合程度越高,水活性越低;反之水活性越高。换句话说,水活性所度量的是物质中的自由水分子。

2.1 油中水活性的表征

水活性的概念在食品工业中使用比较多,食品科学中水活性定义为食品中水的饱和蒸气压与相同温度下纯水的饱和蒸气压的比值,即:

$$A_w = \frac{P_p}{P_w} \quad (1)$$

式中: A_w 表示水活性, P_p 表示食品中水的饱和蒸气压, P_w 表示相同温度下纯水的饱和蒸气压。 A_w 的值是以 0~1 表示, $A_w = 0$ 代表食物中没有自由水; $A_w = 1$ 代表纯水。

用于油中水活性的概念可以从食品中水活性的概念引入,根据相平衡热力学原理,以图 1 所示密闭容器内的油平衡状态推导含有微量水分的油中水活性的定义。

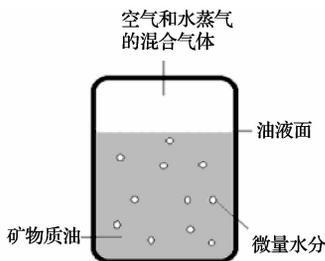


图 1 密闭容器内的油平衡

如图 1 所示,在密闭容器内,含有微量水分的油与其蒸气平衡共存,该系统属于相平衡系统,容器内油液面上层混

合气体中水分的化学势等于油中微量水分的化学势,即:

$$\mu_{\text{水蒸气}} = \mu_{\text{油微量}} \quad (2)$$

式中: $\mu_{\text{水蒸气}}$ 表示油液面上层混合气体中水蒸气的化学势, $\mu_{\text{油微量}}$ 表示油中微量水分的化学势。

根据化学势的定义,化学势是指在等温、等压、其他组分物质的量不变情况下吉布斯函数对某一组分物质的量的偏微分。对于纯组分离理想气体,其化学势 μ 就等于它的摩尔吉布斯函数 G_m , 即:

$$\mu = G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} \quad (3)$$

由热力学基本关系式:

$$dG = -SdT + VdP \quad (4)$$

可得:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right]_{T,P} = \left[\frac{\partial V}{\partial n} \right]_{T,P} = V_m \quad (5)$$

等式右边的 V_m 为气体摩尔体积,其值可以根据理想气体状态方程 $PV = nRT$ 得到:

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} \quad (6)$$

在标准压力 P^s 和任意压力 P 之间对式(5)进行积分运算,结合式(6)的关系可得:

$$\int_{P^s}^P d\mu = \int_{P^s}^P V_m dP = \int_{P^s}^P \frac{RT}{P} dP \quad (7)$$

$$\mu(T,P) - \mu(T,P^s) = RT \ln \frac{P}{P^s} \quad (8)$$

式(8)可以简写为:

$$\mu = \mu^s + RT \ln \frac{P}{P^s} \quad (9)$$

式中: μ 就表示在一定温度和压力下,纯组分离理想气体的化学势。等式右边第一项是标准压力下理想气体的化学势。该式也可以表述为理想气体在压力为 P 时的化学势与标准态的化学势的差值等于 $RT \ln \frac{P}{P^s}$ 。

对于混合理想气体,某一气体组分的化学势表达式与该气体在纯态时的化学势表达式相同。假设混合理想气体是由 A、B、C、... 种成分组成,则组分 A 的化学势可以表示为:

$$\mu_A = \mu_A^s + RT \ln \frac{P_A}{P^s} \quad (10)$$

式中: μ_A 是理想混合气体中组分 A 的化学势, μ_A^s 是理想混合气体中 A 组分的分压等于标准压力时组分 A 的化学势。式(10)也可以看作理想气体混合物的定义。根据道尔顿分压定律,在组分间不发生化学反应的前提下,理想气体混合物的总压力等于各组分的分压力之和。可表示为:

$$P_A = x_A P \quad (11)$$

式中: P_A 表示混合理想气体中组分 A 的分压, x_A 表示混合理想气体中组分 A 的物质的量分数。将式(11)代入式

(10)中可得:

$$\mu_A = \mu_A^s + RT \ln \frac{P_A}{P^s} + RT \ln x_A = \mu_A^{s*} + RT \ln x_A \quad (12)$$

μ_A^{s*} 是纯净气体 A 在指定的温度和压力下的化学势,显然式(12)表示的混合理想气体状态不是标准态。

非理想气体的状态方程可用海克·卡末林·昂内斯公式表示如下:

$$PV_m = RT + BP + CP^2 + \dots \quad (13)$$

则有:

$$\mu = \int V_m dP = \int \left(\frac{RT}{P} + B + CP + \dots \right) dP = RT \ln P + BP + \frac{1}{2} CP^2 + \dots + C(T) \quad (14)$$

式中: $C(T)$ 为积分常数,可以通过下面的边界条件求得。

当 P 值很小时:

$$\mu = RT \ln P + C(T) \quad (15)$$

当 $P \rightarrow 0$ 时,即为理想气体:

$$\mu = \mu^s(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^s} \right) \quad (16)$$

比较式(15)和式(16)可得:

$$C(T) = \mu^s(T) - RT \ln(P^s) \quad (17)$$

将式(17)代入式(14)可得:

$$\mu = \mu^s(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^s} \right) + BP + \frac{1}{2} CP^2 \quad (18)$$

令 $BP + \frac{1}{2} CP^2 + \dots = RT \ln \gamma$, 则:

$$\mu = \mu^s(T) + RT \ln \left(\frac{P\gamma}{P^s} \right) = \mu^s(T) + RT \ln \left(\frac{f}{P^s} \right) \quad (19)$$

由式(19)可得:

$$f = P\gamma \quad (20)$$

式中: f 称为逸度,可看作是非理想混合气体中某组分的有效压力, γ 为逸度系数。当 $P \rightarrow 0$, $\gamma \rightarrow 1$, 则 $f = P$, 就是理想气体。通常在 100°C 以内和低压条件下,认为 γ 等于 1。通过以上分析可得一定温度和压力下油液上方混合气体中水蒸气的化学势 $\mu_{\text{水蒸气}}$:

$$\mu_{\text{水蒸气}} = \mu^s + RT \ln \left(\frac{P}{P^s} \right) \quad (21)$$

根据拉乌尔定律,在某一温度下稀溶液的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压乘以溶剂的摩尔分数。则溶剂的化学势可以表示为:

$$\mu = \mu^s + RT \ln X \quad (22)$$

式中: μ^s 是纯溶剂在一定压力和温度下的化学势, X 为溶剂的摩尔浓度。

对于含有微量水分的油液,把油看作溶质,水看作溶剂,类比式(22)可以得到油中微量水分的化学势为:

$$\mu_{\text{油微水}} = \mu^s + RT \ln A_w \quad (23)$$

式中: A_w 即为油中微量水分的水活性,它是实际油液中水分摩尔浓度的修正值。联立式(2)、式(21)和式(23)可得:

$$A_w = \frac{P_w}{P_w^s} \quad (24)$$

式中: P_w 为油液中微量水分的蒸气压力, P_w^s 为纯水的蒸气压力。

2.2 水活性在油中微水的测量意义

矿物质油都有一定的水分溶解能力,油液所能溶解的最大含水量称为油液的饱和点,即溶解度。一旦达到饱和点,水分就极易以游离水状态析出。

由于绝对水含量直观的表征了油中实际含水量的大小,并且工业油品的使用中也都是把绝对水含量作为油品合格率的检测项目之一,因此传统的油中微水测量只把绝对水分含量作为检测指标。但绝对水分含量值并不能反映出油液饱和点的变化,最重要的反映不出油中实际水分含量与油液饱和点之间的裕度,换句话说就是根据绝对水分含量值并不能确定油液中水分含量与油液饱和点的接近程度。当油液中水分含量逼近饱和点的值时,这种不确定性带来的后果是致命的。如图 2 所示,在温度分别为 70°C 和 30°C 下齿轮箱润滑油饱和点裕度的变化。

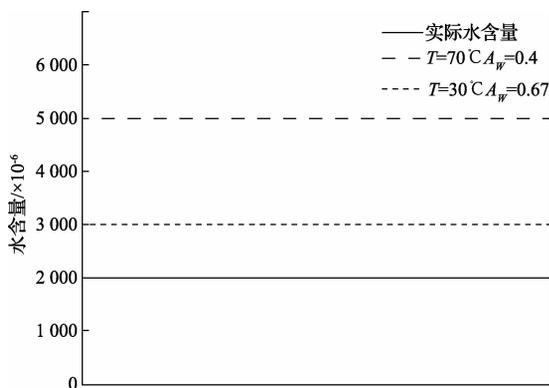


图 2 不同温度下油液饱和点裕度

由上图看到,温度为 70°C 时油液的饱和点为 5000×10^{-6} ,油液中微水含量为 2000×10^{-6} ,饱和点裕度为 3000×10^{-6} ,也就是说再容纳 3000×10^{-6} 的水分油液才会达到饱和。而温度下降到 30°C 时,尽管油液中微水含量没有发生变化,但油液的饱和点下降到了 3000×10^{-6} ,油液只需再容纳 1000×10^{-6} 水分就达到饱和。随着油液的老化,饱和点仍会继续降低。当饱和点下降到 2000×10^{-6} 以下时,齿轮箱中就会出现游离水,而测量得到的含水量还是 2000×10^{-6} ,这种情况会对现场监测人员造成误导,也就失去了在线监测的意义。所以用绝对水分含量作为油品污染程度的判断依据不科学。

注意到水活性参数,温度为 70°C 时油液的水活性为 0.4,温度为 30°C 时油液的水活性为 0.67。由理论推导可知水活性始终提供饱和点裕度的精确值,很好的反映了油液中水分含量占整个饱和点范围的比重,也给维护人员提供了可靠精确的数据依据。因此在线测量油中水活性有如下优点:

1)水活性能精确反映油液中出现游离水的风险程度,而不用关心油液饱和点的变化。

2)随着油液饱和点的变化,水活性始终能精确反映出新的饱和点裕度。

3)水活性与被测油品无关,可以在不考虑化学成分或物理特性的情况下用于各种油液。

3 油中微量水分测量

3.1 水活性的测量

由第2节分析可知,通过对水活性的测量,可以较好地表征油中的微量水分。水活性有多种测量方法,如平衡相对湿度法,双热平衡法、压力测量法、冰点下降法、等压传递法、气相色谱法、溶剂萃取法等。这几种测量方法都是基于直接或者间接测量蒸气压实现的。平衡相对湿度法是目前工业在线测量中最常用的水活性测量方法。本文采取该方法进行水活性测量。

平衡相对湿度指吸湿物质与周围环境水汽交换达到平衡时的相对湿度,用0~100% RH表示。根据相对湿度的定义,当物质与它周围环境达到水汽交换平衡时,水活性与其周围环境平衡相对湿度的百分数在数值上相等。

$$A_w = \frac{ERH}{100} \% \quad (25)$$

平衡相对湿度原理是将被测含水物质置于一个很小的密闭容器内,待含水物质与密闭容器周围空间中的水分交换达到平衡后,通过测定密闭容器内的压力计算出相对湿度或者直接用量表测量出相对湿度。因此可以通过测量密闭容器内油液的相对湿度间接测量油中微量水分的水活性。

3.2 相对湿度测量

将传感器浸在油水混合溶液中,由于不同比例的油水混合溶液的电容值不同,经计算就可以得到其介电常数值的变化^[7]。随着当前在线测量日趋成为设备状态监测的主流,基于测量油液介电常数的方法被用于机械油液的含水量测量的研究中^[8-9]。

采用湿敏电容进行相对湿度的测量。聚酰亚胺薄膜构成的湿敏电容元件浸入油液中稳定后,薄膜与油液之间存在一个水分的动态平衡,当油液中的水分含量发生变化时,吸附在聚酰亚胺薄膜上的水分子数量也会随之改变,从而引起湿敏元件介电常数的变化,最终表现为电容值的改变。

湿敏元件的电容量与环境中水蒸气相对压力(P/P_0)关系可表示为:

$$C_{pu} = \epsilon_0 \epsilon_u \frac{S}{d} \quad (26)$$

式中: ϵ_0 为真空介电常数; ϵ_u 表示相对湿度为 U (%RH)时感湿材料的介电常数; S 为湿敏元件的有效电极面积, d 为

感湿薄膜厚度。其中:

$$\epsilon_u = \epsilon_r + aW_u \epsilon_{H_2O} \quad (27)$$

$$W_u = b \frac{P}{P_0} = b \frac{U}{100} \quad (28)$$

式中: ϵ_r 为相对湿度0%RH时的介电常数; a 、 b 为结构常数; W_u 为相对湿度 U (%RH)时高分子薄膜单位质量吸附水分子的质量; ϵ_{H_2O} 为吸附水的介电常数。

由湿敏电容的工作原理可知,环境相对湿度的改变反映在电容值的变化上,只要测得湿敏元件的电容值就能根据元件的特定电容-湿度关系曲线计算出相应时刻的相对湿度值。湿度频率转换原理如图3所示。

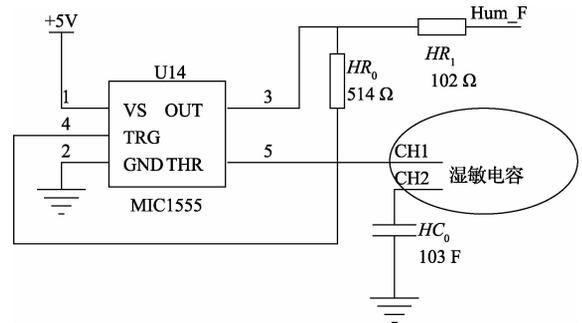


图3 湿度频率转换原理

通过对电容不断的充放电产生振荡周期与电容值成正比的方波信号,方波信号便于进行数字化处理。湿度频率输出方波如图4所示。

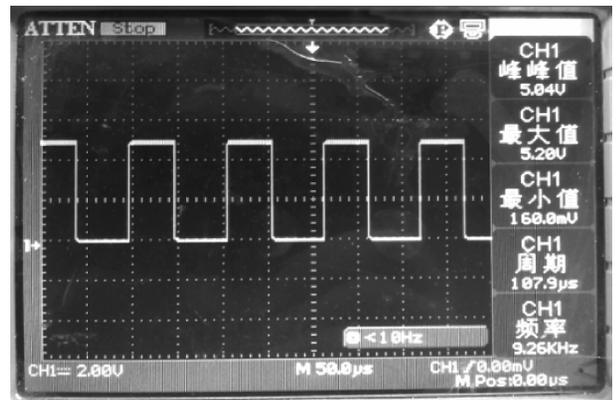


图4 湿度频率输出方波

3.3 温度补偿与校准

由湿度的定义可知,湿度不仅与环境中的水蒸气含量有关,还与环境温度有关。由于温度影响湿敏材料的介电常数,湿敏电容元件都有一定的温漂特性,湿敏电容元件的温漂特性可以用温度系数表征,温度系数一般有两种表示方法,特征量温度系数和湿度温度系数。特征量温度系数用电容值随温度的变化率表示,湿度温度系数用相对湿度值随温度的变化率表示。由于湿度温度系数比较直观,所以常被用作湿度温度

补偿的依据。湿敏电容的湿度温度系数 k_T 可通过式 (29) 得到^[10]：

$$k_T = \frac{C(T) - C(T_0)}{|(T - T_0)S|} \quad (29)$$

式中： T_0 表示参考温度为 25℃， T 为实际的温度， $C(T_0)$ 表示参考温度为 25℃时的电容值， S 表示电容的灵敏度，可由元件的特性曲线得到。

采用饱和盐溶液湿度固定点方法进行校准。当容器内

的盐溶液温度与空气温度达到平衡时，盐溶液上方的水气分压就等于容器内空气中的水蒸气压。此水蒸气压值因盐溶液的不同而不同，因而不同的盐溶液会产生不同的相对湿度。根据饱和盐溶液相对湿度表，本设计选取溴化锂 (LiBr)、氯化锂 (LiCl)、氯化镁 (MgCl₂)、碳酸钾 (K₂CO₃)、氯化钠 (NaCl) 和硫酸钾 (K₂SO₄) 6 种在 25℃ 附近其饱和盐溶液的相对湿度值比较稳定的试剂配置饱和盐溶液，这 6 种试剂的饱和溶液在 25℃ 下的平衡相对湿度值如表 1 所示。

表 1 6 种饱和盐溶液在 25℃ 下的相对湿度

饱和盐溶液	溴化锂 (LiBr)	氯化锂 (LiCl)	氯化镁 (MgCl ₂)	碳酸钾 (K ₂ CO ₃)	氯化钠 (NaCl)	硫酸钾 (K ₂ SO ₄)
相对湿度 (%)	6.4 ± 0.6	11.3 ± 0.3	32.8 ± 0.2	43.2 ± 0.4	75.3 ± 0.2	97.3 ± 0.5

将试剂溶解在 50℃ 左右的去离子的蒸馏水中，然后降温至 25℃，这样得到的饱和盐溶液符合三相热力学平衡条件。最终在锥形瓶中饱和盐溶液占盐和水总体积的 10%~20%，未溶解的盐占总体积的 80%~90%。

如果相对湿度测量值和饱和盐溶液的相对湿度值偏差在允许的范围，则不需要校准。如果 6 个点的偏差值具有一致性，可用在程软件序中直接校准。如果偏差值分布在标准湿度直线的两侧，则需要对 6 个湿度点的频率值进行校准。

4 结果分析

图 5 是相对湿度测量值与标准值得比较，在不同的实验条件和实验环境下进行了 50 次测试。可以看出相对湿度偏差最大在 3 个点以内，满足在线测量的精度要求。

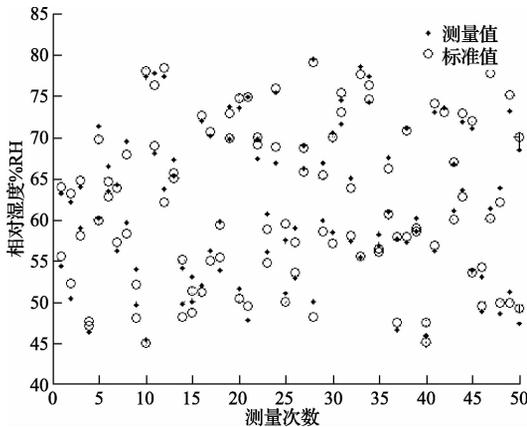


图 5 相对湿度测量值与标准值的比较

取容量为 1 L 左右的变压器油置于干燥洁净的锥形瓶中。通过不断向锥形瓶内加入少量无水氯化钙固体，从而改变油中的微量水分，利用本文提出的基于水活性的油中微量水分测量方法进行测量，观察水活性的变化。图 6 是水活

性的变化曲线。

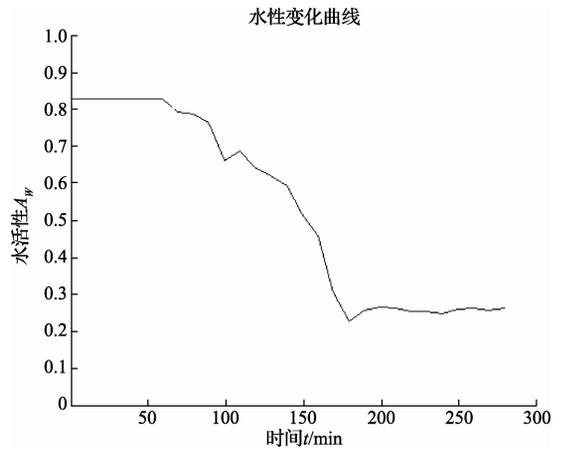


图 6 水活性变化曲线

从图 6 可以看到，随着无水氯化钙固体的添加，在油中慢慢溶解。油中的含水率逐渐下降，而水活性曲线也表现出递减的过程，当停止添加无水氯化钙固体后 (150 min 的时候)，水活性趋于稳定。

5 结论

首先根据相平衡热力学的有关原理，类比食品中水活性的定义，推导出了油中水活性的定义，建立了水活性和相对湿度之间的联系，将水活性的测量转换为相对湿度的测量。

引用饱和裕度的概念说明了用水活性表征微量含量的科学性和合理性。并提出了一种使用基于水活性的油中微量水分测量方法。

结果分析表明，基于水活性测量的表征油中微量水分的方法可以有效反映油中微量水分的变化情况，其精度要求也达到相关的测量要求。

(下转第 88 页)