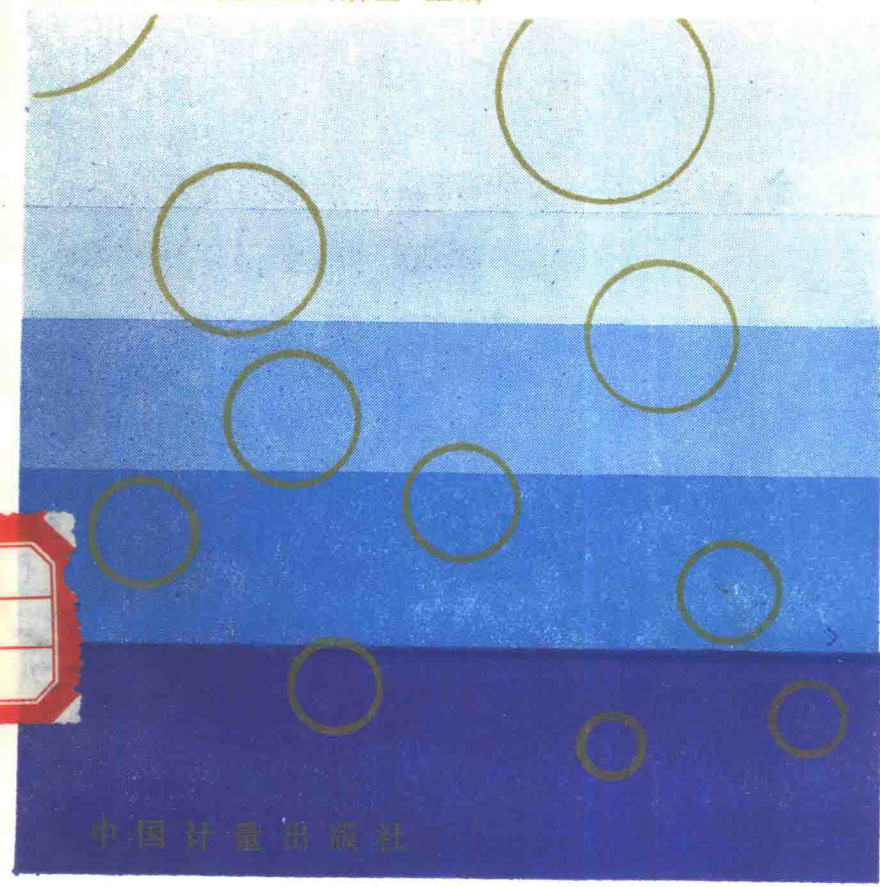


水分检测的原理与装置

[苏] E. C. 克里切夫斯基 主编



中国计量出版社

水分检测的原理与装置

〔苏〕 E.C.克里切夫斯基 主编

李福彬 译

李英干 宋增福 校

中国计量出版社

1986·北京

内 容 提 要

本书介绍了各种散状材料、固体材料和液体材料（主要是石油）的水分测量原理、测量方法、测量装置以及有关仪器结构、安装和使用的必要知识。主要内容：高频法湿度测量原理和测量仪器；超高频法的湿度测量；核磁共振法湿度测量原理和测量仪器；中子法湿度测量原理和测量仪器；测量固体材料含水量的热物理方法和热物理湿度仪。

本书可供研制湿度测量仪器的工程技术人员和湿度检测人员使用，也可供高等院校有关师生参考。

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ЭКСПРЕССНОГО КОНТРОЛЯ ВЛАЖНОСТИ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ МАТЕРИАЛОВ

Е.С.Кричевский

Издательство «Энергия», 1980

水分检测的原理与装置

〔苏〕Е.С.克里切夫斯基 主编

李福彬 译

李英千 宋增福 校

责任编辑 杨庚生

*

中国计量出版社出版

（北京和平里11区7号）

煤炭部出版社印刷厂排版

河北省承德县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

开本 787×1092 1/32 印张 8¹/₂

字数 189千字 印数 1—8000

1986年10月第一版 1986年10月第一次印刷

统一书号 15210·489

定价 2.00 元

译 者 序

固体、液体水分检测之重要，有目共睹，毋庸赘述。特别是在电子技术飞速发展的今天，随着自动化程度的提高，人们对检测技术和装置提出了越来越高的要求。自然，这就迫切须要能有一本专著，全面完整地从事理论到实践系统地阐述出水分检测技术的全貌。译者将苏联Е.С.克里切夫斯基教授主编的这本书翻译过来，奉献给从事这方面工作的广大读者。

本书原名为，《Теория и практика экспрессного контроля влажности твердых и жидких материалов》（《固体、液体材料湿度快速检测的理论和实践》）。根据书中的实际内容，译者将原书名缩译为《水分检测的原理与装置》。

译者在本书的翻译过程中，得到中国计量科学研究院陆文俊同志和湖南大学周义武老师的多处指教。在此，译者谨向他们致以衷心的感谢。

由于译者水平有限，译文中难免错误和不妥之处，恳求读者批评指教。

湖南大学仪表教研室 李福彬

1984.6.4

前 言

目前，快速检测气体、液体和固体材料湿度的仪器，是国民经济众多部门所使用的各种信息测量控制系统的不可分割的一部分。在科学研究工作中也广泛地使用着这些仪器。但是，测量液体、固体材料湿度和测量气体湿度所用的一些方法，有着本质的差别。

根据这种观点，液体、固体材料的湿度测量与气体的湿度测量，可以被看作湿度测量中的两个独立分支，它们分别解决不同类型的问题。经验和实践证明了这种分法是正确的。因为，目前在湿度测量领域内工作的大量专家，要么就只从事液体和固体材料的湿度测量工作，要么就只从事气体湿度测量工作。

本书介绍了液体和固体材料湿度检测中的一些方法和仪器。作者希望通过本书能反映湿度测量这个领域中的最新状况。本书讲述了国民经济各个部门所使用的一些仪器，并给出了作为仪器研制基础的一些简单理论原理。

绪 论

工业各部门中开采、加工和合成着无数的液体和固体材料，而决定它们质量的基本工艺参数之一就是湿度。

为了检测和调节，经常须要对湿度这个参数的大小进行选择确定，这是因为大多数工艺过程中都有一些操作，而这些操作（增湿和除湿）都与加工中的产品所含水分的变化有关。如果没有能迅速可靠地提供被加工产品湿度信息的测量系统，这些工艺过程的自动化是不可能实现的。可以说，假若被加工产品的湿度不保持在预先给定的一个较窄的范围内，许多工艺过程的正常进行将是不可能的（例如铁矿石的烧结、磷灰石制成磷肥、各种裂解过程、食品工业的许多工艺过程、农业产品贮存前的加工、矿物肥料的生产等等）。

产品处于长距离铁路或水路运输时的湿度状况更为重要。因为，在苏联国民经济目前的生产力水平下，每运输大约1%这无用的水分，国家就不得不花费几亿卢布。而且冬季运输时，还必须考虑到高湿材料会冻住，以至于到达目的地时不用专门的设备根本无法卸货。

这些远不是湿度测量仪器应该解决的全部问题。湿度测量仪器是专门的信息测量系统，它的意义、所起的作用以及对它的需求，近几年来迅速地增长。一方面，这是因为企业在工艺过程中开始广泛地应用自动化控制系统；另一方面，正象上面所说的，开始特别注意产品的质量。

开始试图制造快速检测固体、液体材料湿度的仪器的时

间，大约要追溯到70年以前。但是，在前35年中，由于科学技术上存在一些关键性的难题，从而使这些从事湿度测量的学者和工程师收效甚微。而湿度的理论和实践取得重要的突破仅仅是近25~30年间的事。由于湿度理论和实践取得了进展才得以制造出少量间断式和连续式湿度计，并应用于多个工业部门之中，而且成功地使用了许多年。

应当指出，由实验室中能满意地工作的样机到在生产条件下能稳定、可靠地工作的仪器，这中间还有很长的路，这是因为仪表所处的生产条件和运行条件通常都是十分恶劣的，乃至于仪表使用的复杂程度并不亚于研究它、制造它的复杂程度。

解决湿度测量问题的有关理论和实践方面的报道，基本上散见于一些杂志的文章中，寻找十分困难。本书系统地叙述了湿度检测的方法和仪器，而这方面的资料无论是在苏联还是在其它国家，数量都是很有限的，而且其中大部分纯属评论性质。

作者认为，向读者提供此书，应该说在一定程度上填补了这个空白，因为书中已涉及到绝大多数现代湿度测量方法中的一些理论和实践问题。

目 录

前 言 绪 论

第一章 高频湿度测量的理论基础

§ 1—1	电场中的潮湿材料	1
§ 1—2	潮湿材料的等效电路	8
§ 1—3	高频湿度测量用的变换器——电容测量头	13
§ 1—4	非参数调制式的测量线路	21
§ 1—5	参数调制式的测量线路	32
§ 1—6	液体高频湿度测量的理论基础	41

第二章 高频湿度测量仪器

§ 2—1	高频湿度计的一次变换器	65
§ 2—2	高频一次变换器设计中的一些特殊问题	70
§ 2—3	选矿工业和矿山化学工业中使用的湿度测量系统	86
§ 2—4	农业及建筑工业中使用的湿度计	91
§ 2—5	液体湿度计	95

第三章 超高频法的湿度测量

§ 3—1	超高频场中的潮湿材料	107
§ 3—2	湿度与超高频场参数之间的解析关系	111
§ 3—3	在自由空间测量湿度的方法	113
§ 3—4	谐振法和波导法	121
§ 3—5	超高频湿度测量方法的对比分析	123

§ 3—6	断续式超高频湿度计·····	128
§ 3—7	测量运动中材料的湿度·····	130

第四章 核磁共振法湿度测量的理论基础

§ 4—1	最简单的核磁共振湿度计的工作原理·····	133
§ 4—2	磁场中孤立的核·····	135
§ 4—3	核磁共振稳态法的基础·····	140
§ 4—4	核磁共振脉冲法的基础·····	148
§ 4—5	用核磁共振法测湿度·····	152

第五章 核磁共振法湿度测量用仪器

§ 5—1	用稳态法分离信号的核磁共振湿度计·····	161
§ 5—2	脉冲法核磁共振分析仪·····	167
§ 5—3	核磁共振湿度测量方法和仪器在科学研究以及 工艺检测中的应用·····	169

第六章 中子法湿度测量

§ 6—1	中子法测量材料湿度的理论基础·····	175
§ 6—2	影响中子湿度计示值与材料湿度间关系的因素·····	179

第七章 中子法湿度测量用仪器

§ 7—1	中子湿度计的主要元件·····	184
§ 7—2	几种类型的中子湿度计·····	187
§ 7—3	中子湿度测量法的应用范围和发展前景·····	192

第八章 测量固体材料含水量的热物理方法

§ 8—1	测量含水量的热物理方法·····	196
§ 8—2	测量含水量的质量转移法·····	207

第九章 热物理湿度计

§ 9—1 热真空湿度计的一次变换器.....	224
§ 9—2 热真空湿度计的测量线路.....	227
§ 9—3 热真空湿度计的误差及其减小的办法.....	235
§ 9—4 热脉冲法湿度计.....	239
结束语	244
参考文献	245

第一章 高频湿度测量的理论基础

§ 1—1 电场中的潮湿材料

作为湿度检测对象的固体材料和散状材料，无论是按其化学成分来分类，还是按其电物理性质来分类，都是十分复杂的事情。同一种材料在最后阶段的脱水加工过程中，常常由一类物质转化成了另一类物质，或者从同一类的一个极端转到另一个极端。在磷灰石的加工过程中可充分地看到这一点。由真空过滤器进入干燥鼓的原料成湿砂（滤渣）状，湿度在18~20%左右时，其电阻率 $\rho_1 = 1 \sim 10 \Omega \cdot m$ ，而从干燥鼓出来的最后产品——精磷矿砂湿度为1%左右，其电阻率 $\rho_2 = 10^5 \sim 10^8 \Omega \cdot m$ 。按А.Ф.约费（А.Ф.Иоффе）院士的分类，上述的两种材料都属于半导体一类。但在这范围很宽的一类材料中，它们处的位置却不同。精矿砂接近于电介质（ $\rho \geq 10^8 \Omega \cdot m$ ），而滤渣却接近于导体。

由于精矿砂就是脱了水的滤渣，所以，导纳以及其它一些电物理参数的变化只与材料中所含的水分多少有关。根据这个情况，在分析材料电物理性质时，可以试用叠加原理分别来研究干燥材料和水分，而最后再进行相应的数学综合。然而，在这方面所进行的所有尝试实际上都没有成功。其原因是，多种成分潮湿材料的介电常数，无论是按电介质理论中著名的利希特涅克尔-比赫纳（Лихтенекер-Бюхнер）对数原理^[1-1, 1-2]来计算，还是按В.М.奥杰列夫斯基（В.М.

Оделевский) 所提出的理论^[1-3]来计算都不行。若用 В.М. 奥杰列夫斯基理论则应把富集了的矿物看做是一个不均匀系统, 系统呈静态混合物的形式存在, 其颗粒分布是杂乱无章的。

但是, 应当指出一种常见的湿度测量情况——乳浊液的湿度测量。乳浊液, 是由两种不相混合的液体所组成的弥散系统, 如掺水的石油或油。Р. 西拉尔斯 (Р. Силлерс) 对以各种形式人工地向石蜡掺水这一问题进行了研究^[1-4]。И. Ю. 克卢格曼 (И. Ю. Клугман) 解决了石油乳浊液的湿度测量问题。这些都表明可以建立和整理出介电常数与湿度的关系^①。

研究人员试图采用上述理论来计算多种成分潮湿材料的电物理性质, 但失败了。这是因为, 干燥物质-水这一系统中所发生的相互作用很复杂。这个系统完全不是纯干物质和水的混合物。物质吸水后发生了一系列的复杂变化, 这些变化是由化学反应以及水化物分子的形成所造成的。水化物的物理性质既不同于干燥物质的性质, 也不同于水的性质。一些研究, 例如列鲁阿 (Леруа) 所进行的研究^[1-6], 已证实了这种说法。高频湿度测量文献, 例如^[1-1, 1-8], 常常使用术语“相对介电测量”、“相对介电仪”。根据上面的观点来看, 将上述术语用于固体材料和散状材料是有问题的。其实, 介电常数本身并不是测量对象, 一般测量的是视在电容 (在 § 1—4 再讲述它)。此外, 所谓相对介电湿度计的工作原理就是基于干燥材料的相对介电常数 ($\epsilon_r \approx 2 \sim 5$) 与水的相对介电常数 ($\epsilon_r \approx 80$) 两者不同, 这一说法也是不正确的。事实上, 过程是非常复杂的, 例如, 铁素体型 (60~70% 的

① 液体高频湿度计理论在 § 1—6 节讲述。

Fe_2O_3) 材料中吸入2~3%的水分, 其相对介电常数就由5~15变到了 $10^3 \sim 2 \times 10^4$ 。

湿度的高频测量方法应被看作是一大类方法, 其工作频率在 $5 \times 10^3 \text{Hz}$ 到 $5 \times 10^7 \text{Hz}$ 范围内。这类方法采用电容原理, 或是用能分开有用信号和混频信号的相位~频率分离原理。这些方法, 无论是在苏联, 还是在外国都得到广泛的普及, 这是因为它们有十分明显的优点, 其中主要有:

1. 可用它们检测多种类型材料的湿度, 材料无水部分的电物理参数不随时间变化;

2. 这些方法使用比较简单、经济, 易于维护, 用在电子仪器中可靠性高;

3. 能满足苏联国家标准ГОСТ的精度要求;

4. 利用这些方法不仅可以实现湿度断续检测, 而且还可以实现湿度的连续检测;

5. 使用时无须采用任何生物防护措施, 因为这些方法对工作人员没有任何损害;

6. 容易在输出端得到统一的输出信号, 因此将它接到遥测装置或自动控制系统中不会有什么大问题。

高频湿度检测中预先考虑到了交变电磁场对被检测材料的作用, 对材料在这电磁场中的特性及变化进行了相应的分析。不进行这样的分析, 就不可能得到一些合理的湿度测量方法。

用现代电介质物理学可以分析这些复杂过程, 并确定出各个因素的影响。而这方面的一些权威专家[1-9, 1-10, 1-11, 1-12]把电介质看作是“所有非金属, 甚至于在一定情况下的金属”。

这里还应该指出, 高频湿度测量所用的频率范围为 $5 \times$

$10^3 \sim 5 \times 10^7$ Hz, 这样可以用集总参数电路进行过程模拟, 因为放有被测材料的测量头极板间距离不超过 $1/4$ 波长的 $10 \sim 20\%$ 。例如, 频率为 30MHz 时, 电磁波在水中的波长为 1m 左右, 极板间的极限距离应是 2.5~5cm, 这实际上已经是允许的。

利用电介质理论方法可以证明^[1-13], 高频电场下的被检测材料中所流过的电流由下式确定:

$$\begin{aligned} I(t) &= \omega \varepsilon_0 E \operatorname{Re}[(\varepsilon' - j\varepsilon'') j e^{j\omega t}] \\ &= \omega \varepsilon_0 E (\varepsilon'' \cos \omega t - \varepsilon' \sin \omega t) \end{aligned} \quad (1-1)$$

式中: ω ——工作频率;

E ——被检测材料中高频电场的场强;

ε_0 ——真空介电常数;

ε' ——材料介电常数的实部分量;

ε'' ——介电常数的虚部分量。

式 (1-1) 表明, 介电常数虚部 ε'' 决定了与所加电场同相的电流分量, 而介电常数的实部 ε' 决定了相对所加电场的相移动了 90° 的电流分量。正如电工理论所指出的, 后一个电流分量不产生任何能量消耗, 而含有 ε'' 的电流分量却吸收能量。众所周知, 1m^3 的介质所吸收的能量瞬时值由 $I(t)E(t)$ 的乘积来决定。 1m^3 的材料在 1s 中所吸收的能量为:

$$a(t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} I(t)E(t) d(\omega t) \quad (1-2)$$

将式 (1-1) 中 $I(t)$ 的值代入到式 (1-2) 中得:

$$a(t) = \frac{\omega}{2} \varepsilon_0 \varepsilon'' E^2 \quad (1-3)$$

由此得出结论, 材料中的介电损耗与复数介电常数的虚部成正比。

在我们所感兴趣的频率范围内，材料中的介电损耗，一般与偶极子的转动或离子由一个平衡位置到另一平衡位置的跃迁有关。但是，材料中产生介电损耗的同时，还发生与欧姆电导相联系的损耗。大多数情况下，固体材料和散状材料都是离子型半导体，其欧姆电导损耗可能很大。

固体中的离子被固定在晶格上，或者被固定在分子中，处于自由能量最小的位置。只有消耗一些所谓游离能 A_n 才能迫使这些离子在电场的方向上移动，这些能量可以通过热运动的波动得到。这个波动的概率 p 由下面的关系式确定^[1-14]：

$$p = f_0 \exp\left[-\frac{A_n}{kT}\right] \quad (1-4)$$

式中： f_0 ——离子振荡频率；

k ——波耳兹曼常数；

T ——绝对温度。

假若 1 m^3 材料中的离子总数为 n ，那么，温度为 T 时 1 秒钟内获得的能量等于或大于 A_n 的离子数为：

$$\nu = np = nf_0 \exp\left[-\frac{A_n}{kT}\right] \quad (1-5)$$

与此同时，部分早已游离出来的离子又不再游离。这是由两个不同的原因所造成的，一是由于离子被固定到其能级处于平均值以下的物体的任何一部分位置上（结构的缺陷，裂痕），再者是离子返回到释放了游离离子的晶格中的一个结点上（复合）。

落在缺陷部分的离子数由概率 p_1 来确定，可表示为：

$$n_1 = p_1 \xi^2 \quad (1-6)$$

式中： ξ ——参加导电的离子数目。

复合离子的数目 n_2 ，由概率 p_2 以及 ξ 个自由离子中每一个离子同晶格中 ξ 个空位置中的一个相复合这一情况共同来决定：

$$n_2 = p_2 \xi^2 \quad (1-7)$$

游离离子的数目和停止参加导电的离子数目相等时，即 $n = n_1$ 或 $n_1 = n_2$ 时，则达到稳定状态。

对于第一种情况，我们得：

$$\xi = \sqrt{\frac{p}{p_1} n_1 \exp\left[-\frac{A_n}{kT}\right]} \quad (1-8)$$

对于第二种情况得：

$$\xi = \sqrt{\frac{p}{p_2} n_2 \exp\left[-\frac{A_n}{2kT}\right]} \quad (1-9)$$

被游离出的离子，由自由能量最小的状态跃迁到新的、位能较前提高了 ΔA 的状态，这个跃迁可用图 1-1 来解释（根据 Я. И. 弗伦克尔 (Я. И. Френкель) 观点）。离子也能够相邻单元中占有相似的位置，但参加导电的每一个离子必须克服附加的能量位垒 ΔA ，以使之能穿过物体的结构元素。这一附加能量，同样可以通过离子热运动的波动而得到。离

子获得能量的概率

$$p_{\Delta A} = f_0 \exp\left[-\frac{\Delta A}{kT}\right]$$

$$(1-10)$$

离子沿电场 E 移动的速度 v ，取决于离子在晶胞之间的跃迁概率 $p_{\Delta A}$ 、在电场方向上反

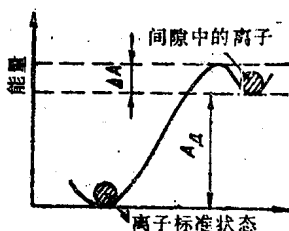


图 1-1 游离离子的跃迁
(按 Я. И. 弗伦克尔的观点)

跃迁的概率 p_x 和场强 E ;

$$v = p_{\Delta A} p_x E = p_x E f_0 \exp\left[-\frac{\Delta A}{kT}\right] \quad (1-11)$$

离子的迁移性 U 定义为沿 $E = 1$ 的电场移动时的平均速度, U 由下面方程确定:

$$U = p_{\Delta A} f_0 \exp\left[-\frac{\Delta A}{kT}\right] \quad (1-12)$$

这时, 离子导体的电导率取决于离子脱离自由状态的过程,

$$\gamma = \frac{p_{\Delta A}}{p_1} f_0 n \exp\left[-\frac{A_n + \Delta A}{kT}\right] \quad (1-13)$$

$$\gamma = p_{\Delta A} f_0 \sqrt{\frac{p}{p_2} n} \exp\left[-\frac{A_n + 2\Delta A}{2kT}\right] \quad (1-14)$$

决定自由电荷浓度 n 的过程与决定它们迁移率 U 的过程, 通常区分不开。因此, 电导率 γ 可表示成通式:

$$\gamma = \gamma_0 \exp\left[-\frac{A_x}{kT}\right] \quad (1-15)$$

这个表达式建立了离子导体电导的总的关系, 但却没有能对我们感兴趣的湿度对电导的影响给以明确的回答。我们还没有得到能分析关系式 $\gamma = F(W)$ 的著作, 也没有得到能解释固体材料和散状材料这关系式规律的著作。至于杰巴伊-许克利、杰巴伊-翁扎格尔 (Дебай-Хюккель, Дебай-Онзагер) 的著作和一些其它人的著作, 其结论都带有一些苛刻的附加条件才能使用。这些结论只能局限在物质含量极低的稀水溶液中使用, 而我们的研究对象却是含水量不太高的物质。