

浅谈在线分析仪表在化工厂安全方面应用技术

石化企业如何利用在线分析仪表加强生产安全管理？——尽管国家关于安全生产的法规越来越严格，安全生产总局的检查督导也日益频繁，但还是事故频发。安全生产形势挑战仍然非常严峻。分析事故的根源，多数是由于泄漏造成的。泄漏监测是安全生产的最后一道防线。这一防线的最主要手段就是依靠在线分析仪表。而法规和标准的制定专家和执法人员一般都是工艺或仪电自控方面的专家，鲜有在线分析方面的详细专业背景。笔者从事一线在线分析仪表多年，从应用的角度，总结经验成文的目的是给在线分析从业人员及化工厂从业人员提供参考。

文 / 赵来幸

在线分析技术有多个分类方式，从应用功能上来说主要分为工艺控制、排放监测以及安全保护，本文着重讨论安全保护方面的典型应用。

泄漏监测功能可大体分为3类，如图1所示，本文仅针对前两种情形进行讨论。

1. 防止介质内漏到换热介质，一般是水中。这种主要是水质的

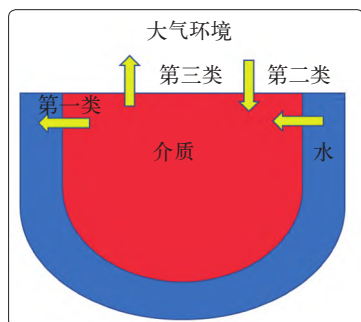


图1 泄漏监测环境

本文作者系科思创聚合物（中国）有限公司首席PAT（过程分析技术）工程师，Numar 中国3.6过程分析技术工作组核心成员。

监测。

2. 防止换热介质水或空气内漏到工艺介质中，这种主要是微量水或微量氧的监测。

3. 防止介质外漏到环境中。这种主要是各式的气体探头、GDS系统。

不论内漏还是外漏，对工厂来说都是危险的。由于泄漏是呈指数规律的，微小的针孔在泄漏发生后会展迅速扩大造成灾难性事故。因此泄漏的早期监测至关重要。针对早期泄漏，对于分析仪表有以下特殊要求：

1. 选择最灵敏和抗干扰能力最强的方法或分析技术。
2. 分析仪表和系统应当尽可能地简单。
3. 可靠性相对于准确度来说更为重要，对准确度要求相对较低。
4. 响应时间要达到秒级。
5. 分析仪表要有自诊断功能，一旦功能报警，要有故障信号送出。

6. 分析仪表要提供定期验证的功能或接口。

7. 测量量程和报警点的设置要合理。

换热器内漏监测

化学反应涉及吸热和放热，在生产中需要进行温度控制，因此工厂都有冷却水循环系统和加热蒸汽系统，如图2所示。类似于人体的血液循环系统，在工业生产中，一旦介质泄漏到水系统，就像癌细胞扩散到整个人体一样，会遍布每个装置和工厂，造成灾难性的后果。比如腐蚀性介质会使所有换热器腐蚀；可燃物会窜到凉水塔，而凉水塔通常为安全区域，可燃物会造成爆炸。因此水质分析作为安全措施是每个工厂的必配。通常需要根据风险评估在换热器出口，或工厂水的出口返回到公用工程处设置泄漏监测仪表。

根据化学介质和换热介质水

的不同列出以下方案，表 1 能够涵盖超过 90% 的换热器泄漏监测的应用。

无机物监测

当介质为酸碱时的首选，pH 是工厂最简单普遍的分析仪表。玻璃电极的工作原理，在此不多描述，实际应用中需要注意：为预防设备腐蚀，通常工厂里循环水、蒸汽凝液及冷冻水系统都控制为弱碱性。而 pH 响应是指数规律的，在中性的 7 附近才最灵敏，在碱性环境下，灵敏度会打一些折扣，对于早期极其痕量的泄漏监测还是有些局限，如图 3 所示。另一个是，pH 需要水有一定的电导率。通常要大于 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。如果纯水或蒸汽凝液，电导率太低的情况，读数会不太稳定会造成误报。

氧化还原电势，氧化还原电势的原理和 pH 计类似，其参比电极与 pH 计完全一样。当介质为强氧化或还原剂时的首选，市面上有厂商将 pH 和 ORP 功能集成在一支电极上，实际使用中可以降低增效，确保数据可靠性。

电导率是最简单的分析仪表。但是通常不推荐直接用于泄漏监测，除非介质为纯水，本身电导率极低。对于大的泄漏还是能够测得到的。但是对于蒸汽凝液系统有一个特殊应用非常适合，就是酸性电导，有的也叫氢电导。这个已经是蒸汽凝液系统的标准配置。锅炉水处理系统，为了防止设备腐蚀，要加药（通常为氨类）控制为弱碱性，还要加除氧剂。这样水的电导率会本底会比较高，

通常达几十 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。如果直接测量，难以测到微量的泄漏。酸性电导是用阳离子交换树脂将阳离子转换为氢离子。这个时候加药的氨离子会吸附在树脂上，置换出来的氢离子会和水中的氢氧根离子中和成水。因此在没有任何泄漏的情况下，经过阳离子交换树脂后的水会从弱碱性降到中性纯水。其电导率可接近 0.055 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。当有其他离子时，不管是阳离子还是阴离子，总是成对出现的。其中阳离子会被吸收，氢离子会释放出来，酸碱平衡会被打破，从中性变为酸性。这个用电导很容易测地到。笔者亲自做过对比测试，酸性电导可以测到 PPB (1/1000000000) 级别的泄漏。

有机物监测

1. 紫外光度计

其测量原理依靠不饱和烃具有紫外吸收这一特性。光度计是通过两个带通滤光片，测量两个波长的吸光度值差；这种应用对于纯水本底是没有问题的。但是，由于循环水系统需要加药，造成本底复杂，所以很难提供 100% 准确的样品应用数据表。而厂家只有确切知道这些数据才能选择合

表 1 换热器泄漏监测环境

	无机物			有机物		
化学 品水	酸碱	强氧化或还 原剂	盐	芳烃和不饱和 烃	挥发性有机碳或非 溶解的轻组分	重饱和和烃
冷却 水	pH	氧化还原电 势	电导 率	1. 紫外荧光 2. 紫外光谱 3. 紫外光度计	汽提 + 气体分析表	总有机碳
冷冻 水	pH	氧化还原电 势	电导 率	1. 紫外荧光 2. 紫外光谱 3. 紫外光度计	汽提 + 气体分析表	总有机碳
蒸汽 凝液	酸：酸性 碱：pH	酸性电导	酸性 电导	1. 紫外荧光 2. 紫外光谱 3. 紫外光度计	汽提 + 气体分析表	总有机碳

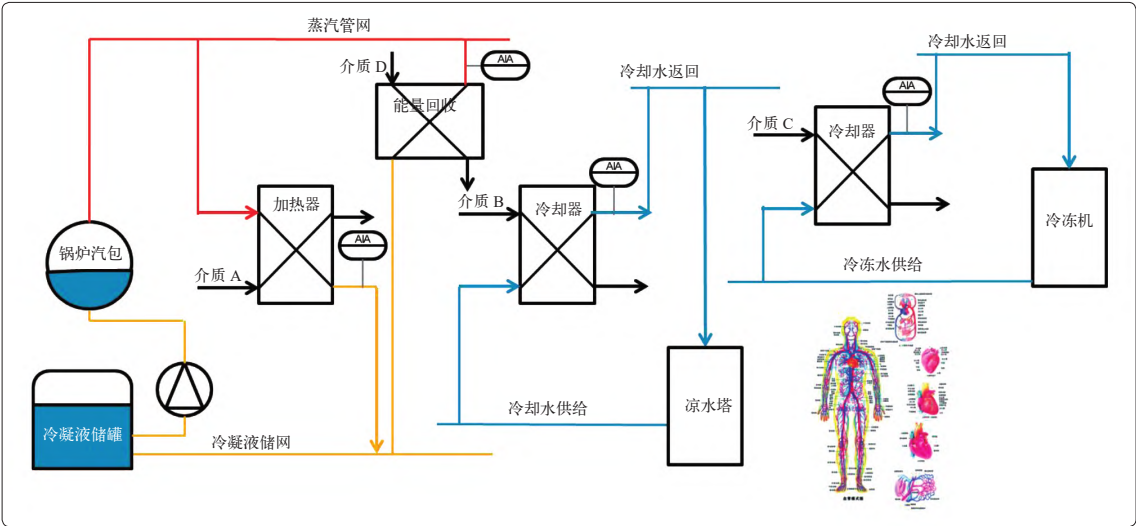


图 2 工厂换热水系统

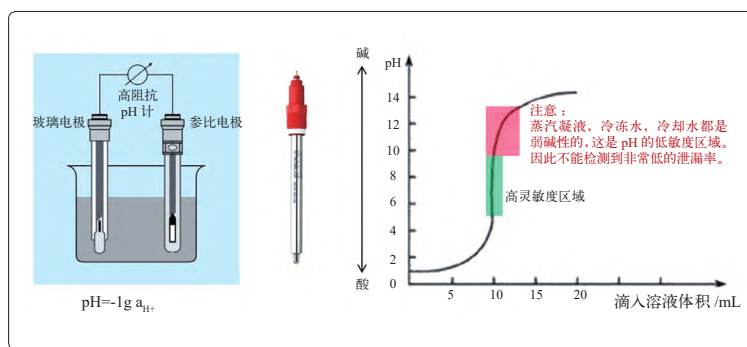


图3 pH 响应指数规律

适的滤光片进行补偿，因此交叉感应不可避免。

2. 紫外光谱

可以通过扫描全光谱，再用 PLS 高级算法建模，滤除背景干扰。但通常需要计算机，而基于 Windows 的 PC 参与会造成工作可靠性降低。笔者成功和国外某厂家合作，共同开发了简单仪表单片机实现了非 PC 高级算法测量复杂背景下的某污染物指标。其思路是首先导出一定浓度的谱图序列到 PC，再用 PLS 算法在电脑上建模，再将模型即矩阵导入仪表。仪表可以在非 Windows 系统的单片机下连续工作。

3. 紫外荧光

紫外荧光法的特点：相对于透射吸收法，工作在明背景下，而紫外荧光工作在暗背景下，这个可以用光电倍增管把信号放得很大。还有受窗口污染和样品浊度的影响小。因此可以比紫外吸收法高 2 ~ 3 个数量级。

灵敏度高：紫外吸收法，最低检测限为 10^{-7} g/mL，而紫外荧光法可达 $10^{-10} \sim 10^{-12}$ g/mL。

选择性高：有激发和发射两个滤光片，只有芳烃有响应。

线性范围宽：可以通过设置不同的延时时间来实现不同的测量灵敏度。

鲁棒性强：几乎不受样品浊度

和光窗污染的影响。

应用范围窄：仅对多数芳烃类的物质有响应。

4. 吹扫汽提加气体表

当介质为气体，或沸点较低，推荐用汽提法测量，用空气或氮气吹扫水样，再用气体探头，可以是 FID（氢火焰离子化）或者是 PID（光离子化）或者是紫外，甚至是电化学气体探头来测。

优点：灵敏度高，因为浓缩效应，同样体积的液体浓缩到同样体积的气体中，质量浓度要放大 1000 倍。选择性高，不受背景非挥发性物质的影响。连续测量，不受样品透光度和污染光窗的影响，可以通过调节气体和液体的比例来灵活实现不同的量程和灵敏度。

缺点：需要吹扫汽提系统（流量和温度控制，伴热保温等）。只对挥发的非溶于水的轻组份有响应。响应时间几分钟。

5. 总有机碳

TOC 总有机碳是当前广泛采用的水质检测仪表。通常由几部分组成，包含前处理系统、进样系统、氧化系统以及 CO_2 监测器等。注入方式各个厂家都不一样。氧化系统也有多种氧化方式，有高温燃烧、化学氧化等，如图 4 所示。

以常见的 TOC 为例，因其以下特征的存在，笔者不推荐将其

作为泄漏监测仪表使用：一般的总有机碳不是连续工作，周期时间或响应时间要 5 min 左右。是复杂的分析表，有很多的移动和磨损消耗部件，系统复杂，可靠性低。因为正常值为 0，不能区分是真为 0 还是表不工作。投资大，维护代价高。在蒸汽凝液处或纯水可以选择电导式 TOC。

微量水、微量氧监测

化学反应中，当有内泄漏到介质中是非常危险的。这个泄漏可能是换热器，也可能是空气。比如工艺介质是干的 HCl，而且是负压，一旦蒸汽加热器中的蒸汽进入，或者空气进入，会对设备造成严重的腐蚀。还有些过程反应对水和氧气是极其敏感的。有些反应，氧或者水达到一定浓度会发生爆炸危险。因此微量水和氧成为工厂安全的必备。

微量水监测技术

1. 三氧化二铝电容法

三氧化二铝电容法，其原理为在导电基体（通常为高纯铝棒）上沉积一层多孔的三氧化二铝材料，其上再涂覆一层金膜，导电基体与金膜形成电容器的电极，当样气流经该电容器时，样气中的水蒸汽可穿过金膜被多孔氧化铝材料所吸收，导致电容器的电容值发生变化，此电容值与水汽分压成一定比例，通过测量该电容值即可获得水汽分压。

三氧化二铝电容法水分仪的优点是：既可测气相，也可以测量液相，响应速度快；检测范围宽，测量结果相对稳定；对水分有较高的选择性，但是探头需要定期返厂标定。

2. 五氧化二磷电解法

五氧化二磷传感器利用电

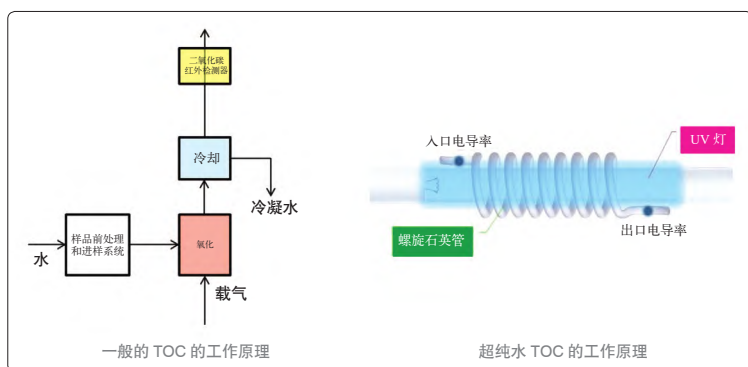


图 4 TOC 工作原理

解水分子为氢气与氧气原理。此传感器由一个玻璃材质的圆柱和两根并行的电极组成，并在两根电极之间涂有很薄的一层磷酸 H_3PO_4 ，在两电极之间出现的电解电流，使酸中的水分分解为 H_2 和 O_2 。此过程的终产物是五氧化二磷 (P_2O_5) 是高吸湿性物质，因此从样气中吸收水分，通过连续的电解过程，电极电流与样气中水分含量成正比。五氧化二磷电解法是一种绝对的方法，其电流符合法拉第定律，无需校正标定，在使用中要注意样品过滤、流量压力和压力控制。其响应与流量成正比，因此必须精确设定仪表需要的流量。在使用中要根据样品特性定期清理和重新再生涂敷探头。

3. 石英晶体振荡法

石英振荡法测水分的原理是利用石英天然的振荡频率，使用水感型石英制成振荡轮。当石英振荡轮置于携带有水分的样气中时，石英吸收水分子，使其振动频率降低后测量此时的振荡频率。随之转换气流，将石英置于准干燥“参比”气体中，待气体将石英中所吸收水汽吹干后再次测量石英振荡频率。两个振荡频率之间的差值，与被测样气中水分含量成正比，通过测量此频率差即可测得样气中的水分含量。

4. 光纤法

微量水传感器的表面为具有不同反射系数的氧化硅和氧化锆构成的层叠结构，通过先进的热固化技术，使传感器表面的孔径控制在 0.3 nm 、 0.28 nm 的水分子可以渗入。控制器发射出一束 $790 \sim 820\text{ nm}$ 的近红外光，通过光纤电缆传送给传感器，进入到传感器的水分子会引起光的折射，从而引起波长的变化，该变化量与介质的水分含量成相应的比例关系。通过测量接收到的光的波长，就可以得到介质的水分含量。其特点是既可以测量气相也可以测液相样品。

5. TDL 激光法

TDL 激光法频谱，如图 5 所示，这个是最新的测量方法，水在红外段有广泛的吸收谱，根据应用背景气体，选择合适的波段。这种 TDL 要注意在目标物为零的情况下要定期通入目标物，将峰锁

定。因为 TDL 的激光尽管是窄带光，但是从微观上来看也是一段频谱，其频率由温度粗调，电流细调扫描，如果目标峰出现不了，调制会失去目标，造成错误。目前，市场上有的 TDL 厂家可以通过参比测量池，永久封装标准目标物的方式实现锁目标峰，无需定期通入目标物。目前该方法已经逐渐成熟，不但维护量小还可以实现原位测量，最关键的是可以实现实时响应。有的厂家还可以做到 SIL2 认证，这一点最适合泄漏安全监测。

微量氧检测技术

1. 电化学式

电化学氧气分析仪是目前主流的微量氧检测技术，其核心元件是一个消耗型电化学氧气传感器。在此不多表述，需要注意通常电化学式氧传感器为抽出式，这在样品处理和响应速度方面有一些局限，有些厂家比如梅特勒的 6800 系列已经有在线直插式，可以将电化学探头通过可插拔护套直接插入工艺管道中，这大大方便了工程及维护。

2. TDL

激光测量微量氧已经非常成熟，通常各个厂家可以实现每米光程 0.01% 的分辨率。这个也基本

(下转第 27 页)

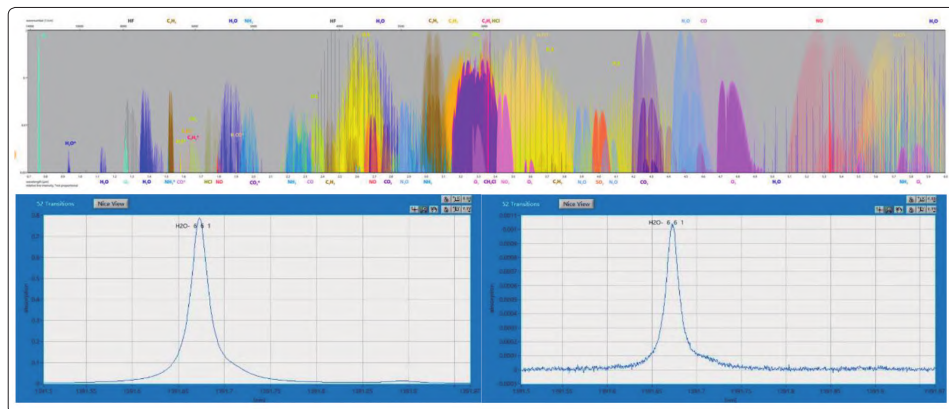


图 5 TDL 激光法频谱



图 4 恩德斯豪斯集团的社会责任

与社会和生态责任相关联，这也是我们与众不同之处。” Matthias Altendorf 表示，他相信，集团坚持走正确的路，做正确的事。

在对多个生产厂的走访过程中，笔者也多次深深地感受到恩德斯豪斯员工对工作的热忱和极高的企业认同感，正是这种凝聚力让已 70 年历史的老企业始终充满活力与希望。

“恩德斯豪斯的核心竞争力，首先便是我们的员工。” Matthias

Altendorf 始终强调，恩德斯豪斯重视构建可持续的人才培养体系，为员工提供开放的沟通平台，以人才战略实现企业与员工的可持续成长，因此，在产区见到工龄 20 年、30 年以上的老员工很是常见。“企业不仅要发展自身，还要回报当地社会，包括提供就业机会，创造收入，推动地区经济的发展等。”

如今，中国市场已经成为恩德斯豪斯集团最大的销售市场，

得益于恩德斯豪斯中国团队根据中国市场实际情况出发，制定包含产品、技术、服务等全方位的战略方针。坚持平衡的行业发展策略，投入资源快速响应高增长行业的需求，同时调整组织应对成熟行业的收缩周期。“我感觉中国市场与其他地区市场最大的区别是速度，不管是方案的沟通，还是解决方案的提供速度，确实体现了中国速度。目前，我们在中国有专门的生产、销售中心，积极响应中国客户的需求变化，如能源多元化、数字化、合规化及 Single Use 等，推动产品组合发展，布局服务业务，不断提升市场份额。”张运才表示。“恩德斯豪斯将继续加大对中国市场的投入，坚持‘在中国、为中国’的战略，优化供应链管理，制定和实施更适合中国市场的发展方案，推动业务增长和长期发展。”

(上接第 23 页)

能够满足一般泄漏监测的应用，关键是可以原位测量，极大地缩短了响应时间。还有些厂家还能够提供 SIL2 认证，这对于安全应用非常适合。市场上有 TDL 厂家通过探头反射式单法兰安装设计，实现无需对光，减少大量维护。

TDL 激光还可以采用抽出式设计，采用赫里奥特腔 (Herriottcell) 在两个球面镜中间进行多次反射，或者怀特池多次反射，可达数十米的光程，可以实现微量氧的应用。

结语

1. 对于无机物的泄漏监测：酸性电导是蒸汽凝液的首选。对于

冷却水、冷冻水，可根据介质的化学特性来选择 pH、氧化还原电势或电导。

2. 对于有机物的泄漏监测：如果是芳烃类的介质，紫外荧光法是首选。紫外光谱法是第一备选方案。对于挥发性的，且不溶于水的轻组份，有机物汽提 + 气体分析表是好的选择。随着紫外可见光谱仪的普及和价格降低，传统的紫外光度计已经过时了。尽量避免用总有机碳或复杂仪表作为泄漏监测仪表。即使应用，建议在蒸汽凝液选择电导式 TOC。选择超低量程，报警点设的也不宜过高。

3. 对于微量水微量氧的监测：介质中微量水微量氧是监测是工厂安全的重要保护手段，这个测

量技术并不仅是表本身。而是一个整体的概念。样品处理系统在各个应用中起到关键性的作用。选择原位安装还是抽出式要经过全方位的评估。要考虑的因素很多，如测量方法、样品特性、维护及以验证等。能够有条件实现原位的尽量实现，这个只有 TDL 才能够做到，已是一大趋势。需要注意需要选择好最恰当的安装点，不但符合表的安装条件，还要保证最大限度体现可能有风险泄漏点的测量，避免稀释效应，还要考虑有合适的维护方式，如可插拔探头和隔离阀等。选择抽出式，要全程采用金属管线，防止环境逆压渗透。做好过滤、稳压、稳流以及排放各环节。