

在线监测水中石油类含量的解决方案

李宝华



2014. 1



SIGRIST 中国总代理：
南行仪器有限公司

SIGRIST 中国技术服务：
北京市南行中仪器仪表有限公司

北京市南行中仪器仪表有限公司

摘要:

当前的工业生产和人民生活对于石油类产品有着很大需求，与此同时石油类物质也对水体和环境造成污染，得到国家环保部门的高度重视。石油类是国家规定实施水污染物总量控制的项目之一，成为环保部门评价水质状况、控制水体污染以及控制企业污水排放的重要指标。

国家环保行业标准 HJ/T 92-2002 《水污染物排放总量监测技术规范》在“8.5 监测方法”的表 2“水污染物排放总量监测项目和监测方法”中规定“石油类、动植物油 - 自动在线监测法（红外法和荧光法）”

SIGRIST 在线水中油监测仪，基于荧光原理，采用双光束方法和优化的波长配置，非接触测量，流通池有溢流式和闭路式，分辨率±0.5%，响应时间小于 2 秒。用对应 FLU 单位的硫酸奎宁来进行油的基本校准，校验/监测结果可对比国际上认可的实验室标准的重力法、红外法或气相色谱法。现场再标定和检查使用已标定的固态玻璃二级标准物。测量范围 0 -100FLU 或最大 0 -1000ppm，可根据油类型选择组态 8 个校准曲线。

关键词: 在线分析仪表；SIGRIST；在线水中油监测仪；紫外荧光法；解决方案

在线监测水中石油类含量的解决方案

一、引言

当前的工业生产和人民生活对于石油类产品有着很大需求，与此同时石油类物质也对水体和环境造成污染，得到国家环保部门的高度重视。石油类是国家规定实施水污染物总量控制的项目之一，成为环保部门评价水质状况、控制水体污染以及控制企业污水排放的重要指标。

国家环保行业标准 HJ/T 92-2002 《水污染物排放总量监测技术规范》在“8.5 监测方法”的表 2“水污染物排放总量监测项目和监测方法”中规定“石油类、动植物油 - 自动在线监测法（红外法和荧光法）” 红外法是指基于红外吸收的测量方法，并不包括基于浊度测定（Nephelometry）的红外折光法；荧光法是指基于石油类芳烃（碳氢化合物）荧光效应的测量方法。

在国家环境保护总局和《水和废水监测分析方法》编委会 2002 年修编的《水和废水监测分析方法》（第四版）的第三篇第五章“水质自动监测系统”的“二、污水自动监测系统”中对于石油类监测方法做了具体解释：红外法测定原理是采用有机溶液（四氯化碳、四氯乙烯等）萃取水样后，用三波长红外光度法或非分散红外法测定（笔者注：代替国标 GB/T 16488-1996 的国家环境保护标准 HJ 637-2012《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》中已经删去了非分散红外法内容）；荧光法主要测定水中含苯环的化合物，该方法采用直接测定水样的方法，不需要试剂，降低运行成本，采用与手工油类测定方法的比对实验，可间接得到水中的石油类浓度。

红外法主要分析步骤是样品采集、水样萃取（需有机溶液如四氯化碳、四氯乙烯等）、吸附分离、红外测定，在线实现起来比较复杂，而荧光法由紫外光激发荧光直接取样和测量比较简便，所以自动在线监测石油类的应用中，目前国外主要选用荧光法的在线水中油监测仪。

二、荧光法测量原理

荧光法测量原理基于石油类物质中的 PAH 芳烃（碳氢化合物）在紫外光激发下，于 353-415nm 有较强的荧光发射，从而可以定性定量。如图 1 所示，当分析仪光源的紫外线照射流经流通池的水样时，石油中的芳烃将发射可见光，即“荧光效应”。水中油的浓度越高，产生的荧光越强，由接受器产生检测电信号，因此可利用这一特性精确地监测水中矿物类油的含量。测定过程也不需溶剂、试剂，灵敏度也很高。

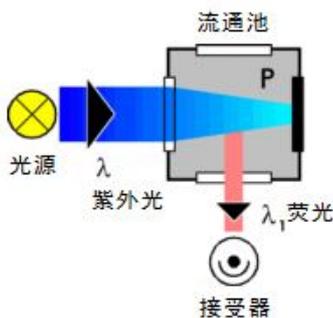


图 1 荧光法测量原理

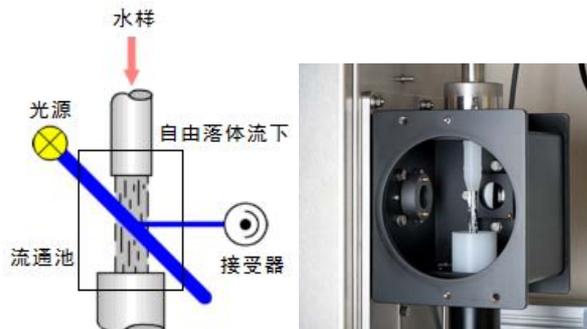


图 2 非接触测量解决方案

三、在线监测的难点和解决方案

在过程应用中，自动连续在线监测水中油也存在着一些难点问题：

1. 含有油污的水样容易弄脏仪表光学系统的窗口玻璃，影响连续测量和造成较大偏差，定期或不定期清洗以及自动清洗都无法解决根本问题；
2. 紫外光源随点亮时间延续必定出现一定程度的老化，这将使测量产生漂移；
3. 光源发热和环境温度变化也会对测量产生影响；

4.若在危险区域应用，需要防爆型的在线水中油监测仪，在用的多为隔爆型 Ex d。但是隔爆型壳体厚重密闭，不利于光源散热，影响稳定性和光源寿命。

5.用户关注在线监测仪表的再标定、维护和运行成本等问题。

市场需求和信息回馈使制造厂商不断研发和改进产品，以瑞士 SIGRIST 公司的 OilGuard 在线水中油监测仪为例，探析针对以上问题的解决方案。

参见图 2，OilGuard 使用溢流式（自由落体）流通池，水样自上而下自然流动（取样流量 0.5-2 升/分），光源发出的紫外光照射其上，水中的石油类芳烃（碳氢化合物）受激产生荧光，被光学接受器检测到。这是一种真正非接触的测量方法，水样与窗口玻璃不接触，从根本上避免了油污污染。还可向流通池内通入压缩空气或热介质进行窗口抗凝保护以及使水样中的油滴更加均匀。

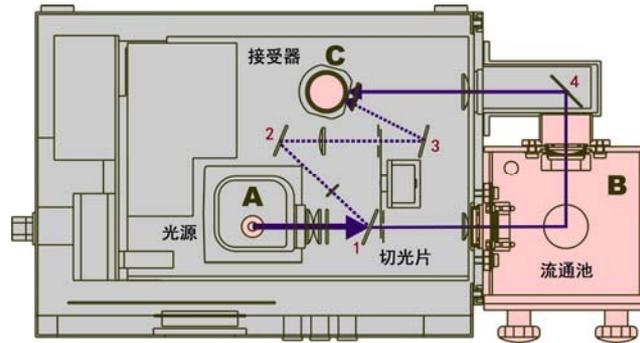


图 3 OilGuard 双光束测量光路

为了解决光源影响，OilGuard 创新设计了双光束检测方法，用紫外光束交替照射样品和参比标样，接受器则检测并加以比较，简捷地补偿了光源老化以及温度变化带来的影响，见图 3。图中 A 为光源、B 是流通池、C 是接受器；粗实线是光源，细实线为测量光路，细虚线为基准光路。仪表电机带动一个切光片旋转，用来切换光路。基准过程：切光片遮住去流通池 B 的光路，打开去接受器 C 的光路，光源 A 的光束经折射镜 1、2、透镜、切光片开口、折射镜 3，到达接受器 C，此时使接受器 C 记下光信号基准。检测过程：切光片遮住去接受器 C 的光路，打开去流通池 B 的光路，光源 A 的光束穿过镜片 1 和切光片开口，经透镜和流通池 B 窗口照射到水样上，样品中的石油类芳烃（碳氢化合物）受紫外光照射激发荧光，经 90° 窗口内的折射镜 4 到接受器 C，完成一次测量，并与光信号基准对比得出实时水中油监测结果。每次检测前都做一次基准校正，很好地解决了光源老化问题，也消除了温度影响，简单有效。

防爆型的 OilGuard 采用正压外壳 Ex p 防爆型式，机箱上配置了 THUBE 的 PS 850S 型防爆控制器（图 4，控制器防爆等级 Ex emib IIC T4/T6）和接入压缩空气（压力 150kPa，耗气 6 升/分），多个传感器检测机箱内压力和排气流量并由控制器驱动比例电磁阀控制充气，维持设定的正压，同时也解决了光源散热问题。此外，设计上考虑了防爆现场在维护流通池和标定检查时仪表不必停电。

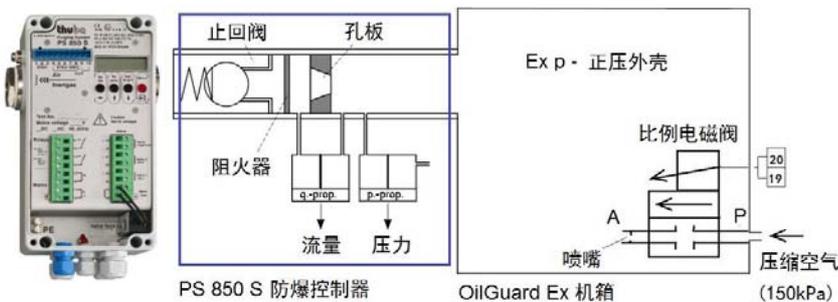


图 4 正压防爆和控制原理



图 5 OilGuard 配套的校准单元

荧光法在线检测过程中不需要溶剂和试剂，但离线检查和再标定时，多数在线水中油监测仪还是需要标准液的，而标准液配制或外购都增加运行成本。SIGRIST 为 OilGuard 配套提供了已经标定的固态玻璃二级标准物的校准单元。当用户需要再标定和检查时，只需暂时停止取样，取下流通池前盖，装上校准单元即可，操作用时很短，也不需要标准液，大大简化和便利了再标定工作。二级标准物（校准单元）见图 5。

四、OilGuard 技术数据和应用

SIGRIST 生产荧光法在线水中油监测仪始于 1968 年，之后不断研发和改进升级，从八十年代的 C 型到九十年代的 K 型，2003 年推出 OilGuard，2013 年又对现有产品固件升级，2014 年 2 月供货配备集成 5.7 英寸彩色触摸屏的新一代 OilGuard 2 和 OilGuard 2 Ex，参见图 6。



图 6 SIGRIST 的在线水中油监测仪

SIGRIST 在线水中油监测仪，基于荧光原理，采用双光束方法和优化的波长配置，非接触测量，流通池有溢流式（自由落体，流量 0.5-2 升/分）和用于干净水质的闭路式（流量 5-7 升/分），分辨率±0.5%，响应时间小于 2 秒。用对应 FLU 单位的硫酸奎宁来进行油的基本校准，1ppm 的硫酸奎宁对应一个荧光强度即等于 1 个 FLU。校验/监测结果可比对国际上认可的实验室标准的重力法、红外法或气相色谱法，参见图 7，现场测试结果参见图 8。现场再标定和检查使用已标定的固态玻璃二级标准物。测量范围 0 -100FLU 或最大 0 -1000ppm，可根据油类型选择组态 8 个校准曲线。机箱防护等级 IP 66，正压外壳防爆 Ex px IIC T4，仪表空气 6 升/分。OilGuard 2 和 OilGuard 2 Ex 的操作显示为 5.7 英寸彩色触摸屏，文本/图形/趋势/状态/信息显示，内部数据记录器存储 32 天的测量数据。输入输出：4 路 4 - 20mADC、7 路数字输出、5 路数字输入，数字接口为以太网、Modbus TCP、micro SD 卡，可选 HART、Profibus DP 以及 Modbus RTU。

OilGuard 2 非防爆型设计，测量范围 0-0.3-100FLU，应用于换热器后、分离器后、冷却水、过程水/废水、原水、石油采出水的水中油监测，用于石化、冶金、电厂、水厂等现场，中国用户有天津石化、洛阳石化、乌鲁木齐石化、辽阳化纤、鞍钢、大连泰山热电厂、澳门电厂、兰州环保局等。OilGuard 2 Ex 防爆型（Ex px IIC T4），测量范围 0-100 ppm 用于舷外排放舱底水的 ODME 和舷外排放泥浆罐的 ODME；测量范围 0-0.3-100FLU 用于换热器后、分离器后、冷凝水、过程水/废水、石油采出水的水中油监测；用

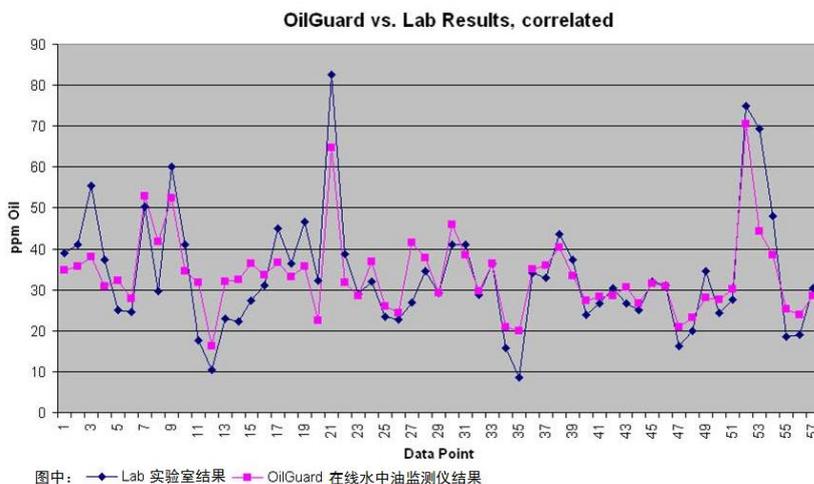


图 7 实验室与在线水中油监测仪测量对比

户包括埃克森、雪佛龙德士古、挪威国家石油、伍德赛德、埃索、壳牌、英国石油 BP 等。OilGuard Ex M 防爆型 (Ex px IIC T4)，应用在船舶 (FSO 浮式储油船/FPSO 浮式生产储卸油系统) 是海工特殊型，满足 IMO/USCG 规范的要求和认证，按照 MEPC.107(49)的 15 ppm 监测报警，测量范围 0-100 ppm 或 0-0.3-100FLU，用户包括 Blohm & Voss、FPSO。

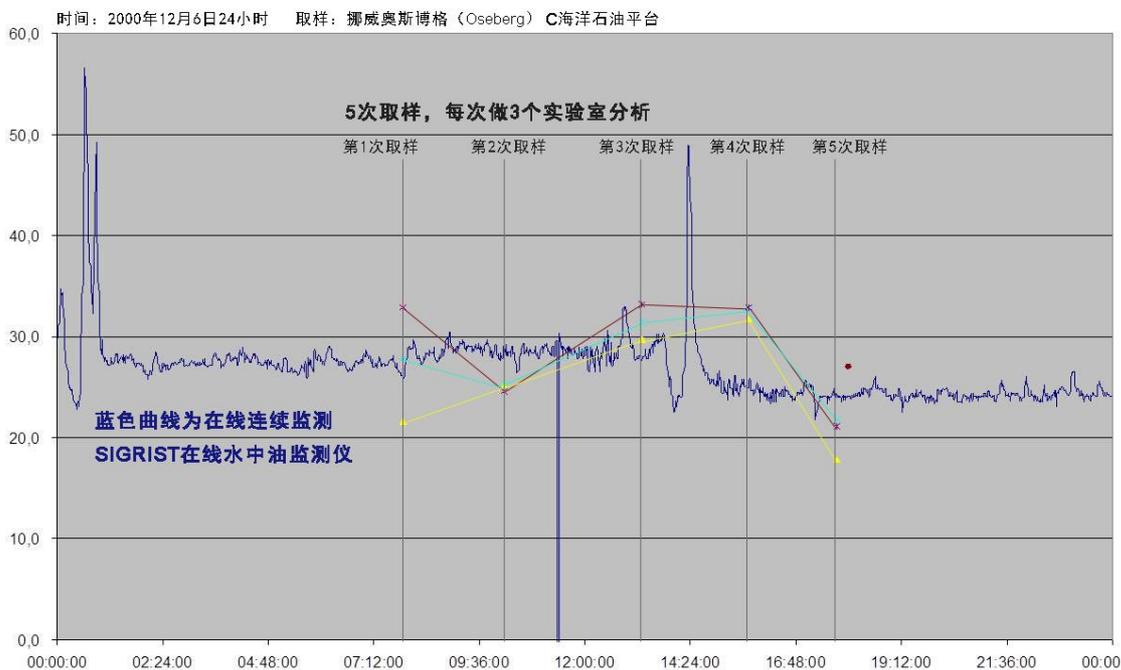


图 8 在线水中油监测仪现场测试结果



图 9 触摸屏显示画面

五、整体解决方案

考虑到在线水中油监测仪的现场安装、水样获取和返回以及水样沉淀、脱气等，SIGRIST 提供整体解决方案，见图 8。右侧图的蓝色部分为样品预处理（沉淀、脱气罐）、绿色部分为回流排出（包括现场取样阀门）、红色部分为取样和排出的气动隔膜泵系统（吸水 2 米，泵出口压力最大 600kPa）。OilGuaed 2 Ex 在线水中油监测仪和配套设备都装配在一个安装支架上，用户只需准备取样接口和返回接口以及安装连接，向在线水中油监测仪提供电源和气源即可。

所配置的气动隔膜泵是一种以压缩空气为动力由膜片往复动作变形造成容积变化的新型容积泵，没有防爆问题，适合带颗粒介质，具有自吸功能，可以空运行，启停控制简单，维护量小。

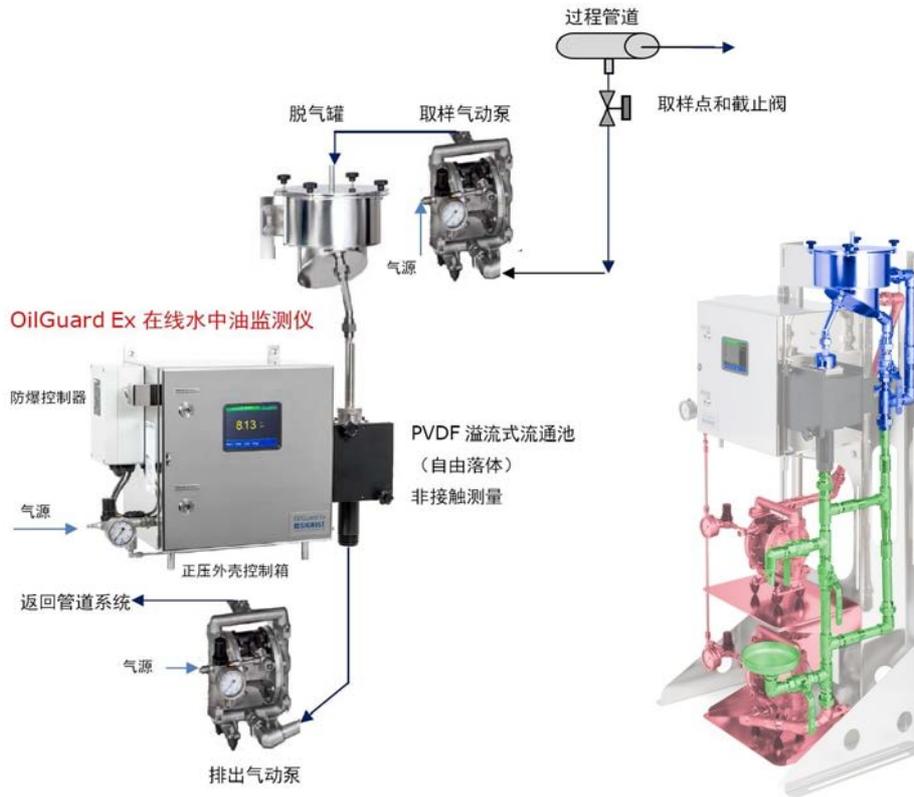


图 8 SIGRIST 整体解决方案

结束语

石油类物质位列我国危险废弃物名录 48 种的第八位，是环境质量和标准所要求的监测项目，同时也是环境重点工作涉及的污染物监测项目，在线水中油监测仪成为环保重点监测仪表。寻求在线监测水中石油类含量的解决方案包括 SIGRIST 的 OilGuard 2 Ex 的整体解决方案，了解更多的在线水中油监测仪技术和应用，推广在线水中石油类监测和提高工业企业对环保的重视和投入。

参考文献：

1. SIGRIST OilGuard 2 Ex 在线水中油监测仪数据表.12839E-1.2013.7
2. SIGRIST OilGuard 在线水中油监测仪数据表.10195E-3.2009.5
3. 国家环境保护总局和《水和废水监测分析方法》编委会.《水和废水监测分析方法》（第四版）429 页. 2002.12
4. 国家环境保护总局. HJ/T 92-2002《水污染物排放总量监测技术规范》.2002.12

南行仪器有限公司
北京市南行中仪器仪表有限公司
地址：北京市海淀区双泉堡 125 号竹溪园 D2-2-501（邮编 100192）
电话：010-62947177
传真：010-62954334
网址：www.nanhangchina.com