

## 废水资源化处理过程在线监测方法\*

王顺利<sup>1</sup>, 尚丽平<sup>1</sup>, 李占锋<sup>2</sup>, 邓 琥<sup>1</sup>, 封居强<sup>1</sup>

(1.西南科技大学 信息工程学院, 四川 绵阳 621010;

2.西南科技大学 制造科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

**摘要:** 针对废水资源化处理过程, 基于偏最小二乘法提出了基于准三维荧光光谱的在线解析方法, 实现了废水资源化处理过程中荧光光谱的在线解析。研究表明, 该方法能够在少量数据的情况下对色氨酸、核黄素、辅酶进行有效区分, 预测浓度的准确率达到 85% 以上。基于算法研究的基础上提出了一种废水资源化处理过程在线监测方案, 设计并实现了在线监测系统。根据采集数据进行分析, 实验表明, 该方法具有体积小、精度高、采集速度快、数据可在线分析等优点, 实用性强, 易于推广和应用。

**关键词:** 废水资源化处理; 在线监测; PLS; 自动控制

中图分类号: S126A

文献标识码: A

文章编号: 1674-7720(2012)08-0067-04

### The recycling of the waste treatment process online monitoring method

Wang Shunli<sup>1</sup>, Shang Liping<sup>1</sup>, Li Zhanfeng<sup>2</sup>, Deng Hu<sup>1</sup>, Feng Juqiang<sup>1</sup>

(1.School of Information Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2.School of Manufacturing Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** According to the resources of waste water treatment process, based on the partial least squares method, online analysis method based on the quasi three-dimensional fluorescence spectrum is put forward, realizes the resources of waste water treatment process of fluorescence spectrum analytic. The results show that, the method can in a small amount of data make a effective distinction for tryptophan, riboflavin, coenzyme, to predict the concentration of accurate rate of more than 85%. Based on the algorithm, put forward a kind of wastewater reutilization process on-line monitoring scheme, design and implement an online monitoring system. Experimental results show that, the method has the advantages of small volume, high precision, fast acquisition speed, data can be used for on-line analysis advantages, strong practicality, easy popularization and application.

**Key words:** melting process; online monitoring; PLS; automatic control

厌氧废水资源化处理具有高效、简单、费用低廉的优点且适合我国国情, 实时监测厌氧废水处理过程能大大提高废水处理效率及资源化水平。因此, 研究废水资源化处理过程在线检测方法, 对环境保护和工业生产具有非常重要的意义。

在废水资源化处理过程中, 由于辅酶、色氨酸及核黄素等各种过程产物<sup>[1]</sup>具有较高的荧光特性, 为使用荧光检测方法进行在线监测提供了条件。废水资源化处理现场需对现场状况进行在线监测和分析, 三维荧光光谱解析能够很好地达到这一目标<sup>[2-3]</sup>, 但信息量、快速性、低

成本间的尖锐矛盾限制了其现场应用。针对上述问题, 本文基于偏最小二乘法(PLS)<sup>[4]</sup>, 考虑现场应用条件, 提出了基于准三维荧光光谱的在线解析方法, 使用 3×3 组合滤波片组实现荧光监测与在线解析。

本文首先研究了国内外关于废水资源化处理过程产物的检测技术和荧光光谱分析方法的现状<sup>[5]</sup>, 在深入分析了过程产物色氨酸、核黄素荧光检测原理的基础上, 对荧光检测数据进行了分析<sup>[6]</sup>, 综合现场在线解析的特点, 选取优势波长进行小样本量数据分析尝试, 提出了基于准三维荧光光谱的在线解析方法, 并用于工业现场,

\* 基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2009AA063002); 研究生创新基金(11ycj37)

## 技术与方法 Technique and Method

实现了废水资源化处理过程中荧光谱的在线解析。

### 1 材料与方方法

废水资源化处理过程中会生成很多以色氨酸、核黄素和辅酶为主的产物。它们的种类和浓度与微生物的反应过程、资源化处理运行状态及资源化处理效率有着密切的联系<sup>[7]</sup>。通过实时监测生物反应器中这些有机物的浓度,判断反应器运行状态,可提高生物反应器的效率。

通过对废水资源化处理过程中的主要产物色氨酸、核黄素、辅酶的荧光特性的研究,分析、讨论荧光谱的特点及其影响因素。在实验室用常规方法离线解析光谱数据,研究混合光谱特性。在研究常规荧光检测方法的基础上研究在线解析的特点,基于三维转二维思想和偏最小二乘法提出废水资源化处理过程产物荧光谱在线解析方法并应用于监测系统。

#### 1.1 在线解析算法研究

偏最小二乘法通过最小化误差的平方和找到一组数据的最佳函数匹配,是一种比较好的二维数据解析方法。本文基于偏最小二乘法与三转二思想提出了准三维光谱在线解析方法,构架如图 1 所示。

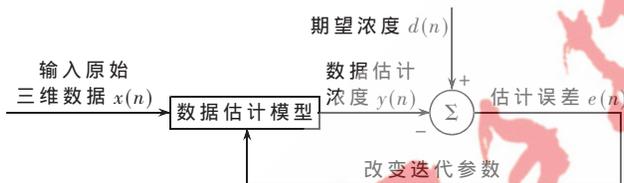


图 1 构架模型图

把准三维数据转化为激发发射波长为一个横向向量的二维数据,使用偏最小二乘法建立混合溶液的相互影响模型,对混合溶液进行解析,基本流程如图 2 所示。

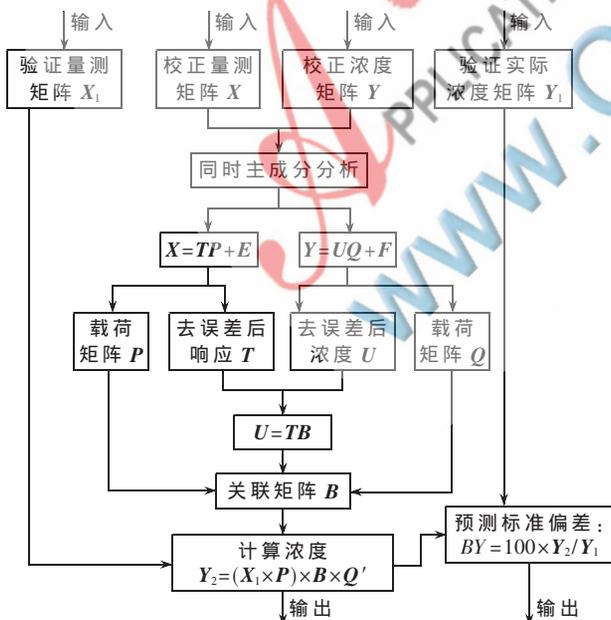


图 2 原理流程图

#### 1.2 系统整体方案

本系统采用荧光光谱分析方法<sup>[8-9]</sup>对过程产物进行

在线监测,结合其他相关参数的检测,实现对废水降解过程的监测和控制。本系统采用步进电机控制滤波轮的定位,实时控制氙灯,应用热电偶温度传感器采集温度,光电转换器进行光电信号的转换。整合上述在线分析仪硬件和定性定量分析算法,研发基于最小系统的系统控制程序(控制光源、驱动电路、控制电路和数据采集),分析算法和浓度与反应器状况间的关系。模型的一体化软件总体结构如图 3 所示。



图 3 系统总体结构图

#### 1.3 在线解析的实现

基于 Matcom 的接口设计,使用 Matlab 程序的分析程序,建立基于 PLS 的准三维荧光数据的分析模型,进而对数据进行分析,得出相应的分析结果。数据分析来源于两个方面:首先是标准数据,采用标准数据存储数据库对其进行存储;然后是实测数据,通过实测现场数据,存入数据库中,提取分析对应的记录,对数据进行分析。

其中,标准数据库中数据主要分为两部分,首先是 D11, D12, D13, ..., D31, D32, D33 为一组的测量相对荧光强度,然后是辅酶、色氨酸、核黄素为一组的浓度值。通过数据表中的一一对应关系,基于 PLS 模型下建立其解析模型,然后提取后面对应的记录对数据进行分析,解析出对应的浓度,给出提示并存入数据库。数据分析功能如图 4 所示。

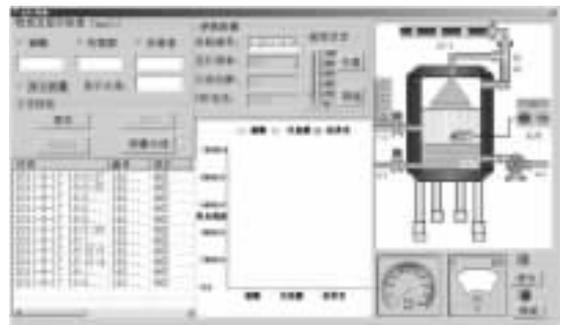


图 4 数据分析功能

## 2 结果与分析

### 2.1 研制监控系统

通过不断改进与完善,研制便携式废水资源化处理

## 技术与方法 Technique and Method

过程在线监控系统,如图5所示。



图5 系统仪器图

研制系统运行过程中,系统运行良好,能够很好地实现各种参数的在线检测、光路控制和测量,同时可以进行各种数据处理与分析操作,并根据结果进行相应的控制。

### 2.2 实验测试与结果分析

#### (1) 实验样品

本实验所需原料和试剂包括:色氨酸、核黄素、辅酶、无水乙醇(分析纯AR)(以上由成都市科龙化工试剂厂提供);KNO<sub>3</sub>(AR试剂);色氨酸(BR试剂)和二次蒸馏水。

配制如表1所示的样本溶液。用二次蒸馏水溶解色氨酸、核黄素样品,配置100 mg/L的样本母液,然后逐级稀释至所需浓度。考虑到色氨酸微溶于水,进行30 min的超声波振荡。将配制好的样本装入10 mm×12.5 mm×45 mm的比色皿。

表1 实验样本浓度表

样本编号	辅酶/(mg/L)	色氨酸/(mg/L)	核黄素/(mg/L)
1	1	0.1	0.2
2	2	0.1	0.2
3	1	0.1	0.4
4	2	0.1	0.4
5	1	0.2	0.2
6	2	0.2	0.2
7	1	0.2	0.4
8	2	0.2	0.4

#### (2) 实验仪器和条件

本实验所需仪器包括:自制在线检测仪、移液器(德国Eppendorf公司)、酸度计(KL2602)、JP-C50A型号超声波振荡器。激发滤波轮中的滤波片激发波长分别为270、280、290,发射滤波轮中的滤波片波长分别为350、360、370。

#### (3) 实验步骤

①取部分储备液,用无水乙醇分别将储备液(100 mg/L)逐级稀释;将配置好的溶液分别盛于1 cm×1 cm石英比色皿中,密封。

②设置荧光激发-发射波长,辅酶、色氨酸、核黄素顺序最佳激发和发射波长分别为(360、284、440)和(452、360、532)。

③获得荧光强度(3×3矩阵)。

④选取单个样本作为校验集,其余作为校正集,进行预测和结果解析。

#### (4) 数据分析

系统首先对准三维数据进行降维,把激发波长(270、280、290)和发射波长(350、360、370)统一成一个行向量,形成二维矩阵(激发发射波长-相对荧光强度),然后使用偏最小二乘法建立样本相对荧光强度和样本浓度之间的相关性模型。

根据偏最小二乘法建立模型如式(1)所示,回收率求取如式(2)所示。

$$Y_2 = (X_1 \times P) \times B \times Q' \quad (1)$$

$$BY = 100 \times Y_2 / Y_1 \quad (2)$$

其中, $X_1$ 为待测样本激发-发射相对荧光强度矩阵, $Y_2$ 为待测样本预测浓度矩阵, $P$ 为校正样本 $X$ 的载荷矩阵, $B$ 为回归系数矩阵, $Q$ 为校正样本 $Y$ 的载荷矩阵, $Y_1$ 为待测样本实际浓度矩阵, $BY$ 为回收率。

把每个实验样本的相对荧光强度及浓度矩阵分别作为验证集,其余样本作为校正集,建立模型并应用去一法进行校验,验证结果如表2所示。

表2 验证结果表

校验样本	类别	辅酶	色氨酸	核黄素
1	预测浓度/(mg/L)	1.11	0.12	0.22
	回收率/%	111.00	120.00	110.00
2	预测浓度/(mg/L)	1.98	0.09	0.24
	回收率/%	99.00	90.00	120.00
3	预测浓度/(mg/L)	1.07	0.08	0.43
	回收率/%	107.00	80.00	107.50
4	预测浓度/(mg/L)	1.85	0.09	0.36
	回收率/%	92.50	90.00	90.00
5	预测浓度/(mg/L)	0.86	0.19	0.19
	回收率/%	86.00	95.00	95.00
6	预测浓度/(mg/L)	1.84	0.18	0.16
	回收率/%	92.00	90.00	80.00
7	预测浓度/(mg/L)	0.92	0.21	0.42
	回收率/%	92.00	105.00	105.00
8	预测浓度/(mg/L)	1.83	0.22	0.41
	回收率/%	91.50	110.00	102.50

由验证结果可知,基于有限数量荧光光谱数据(3×3×3)的准三维荧光光谱,通过偏最小二乘法建立其预测模型,可以有效对待测样本进行预测,回收率在85%~120%之间,能够很好地预测废水中这几种主要过程产物的含量,对废水处理过程进行有效监测,满足现场监测的要求,研制的检测系统可以用于现场荧光光谱的在线解析。

本文提出的基于PLS数据分析模型的废水资源化处理在线监测方法,实现了便携式废水资源化处理过程在线监控的需求。系统实际运行表明,系统稳定可靠,控制效果较好,各项指标都达到了设计要求。本在线监测方案适用于废水处理过程自动测量与在线分析研究,有助于建立废水降解模型,实现废水在线监测。

## 技术与方法 Technique and Method

### 参考文献

- [1] MIYATA J, NAKAHARA K. On-site water quality monitoring technology for wastewater treatment plants[J]. JFE Technical Report, 2007(9): 31-36.
- [2] 李卫华, 盛国平, 王志刚, 等. 废水生物处理反应器出水的三维荧光光谱解析[J]. 中国科学技术大学学报, 2008, 38(6): 601-608.
- [3] WENTZELL P D, NAIR S S, GUY R D. Three-way analysis of fluorescence spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons with quenching by nitromethane[J]. Analytical Chemistry, 2001(73): 1408-1415.
- [4] 许禄. 化学计量学方法[M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [5] KUZNIZ T, HALOT D, MIGNANI A G, et al. Instrumentation for the monitoring of toxic pollutants in water resources by means of neural network analysis of absorption and fluorescence spectra[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 121(1): 231-237.
- [6] JONES K, BEGLEITER H, PORJESZ B, et al. Complexity measures of event related potential surface laplacian data calculated using the wavelet packet transform[J]. Brain Topogr, 2002, 14(4): 333-344.
- [7] MEYERS S. More effective C++: 35 new ways to improve your programs and designs[M]. Addison-Wesley Professional, 2006: 479-506.
- [8] SPEECE R E. 工业废水的厌氧生物技术[M]. 李亚新, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 2001: 348-354.
- [9] MALEKI M R, MOUAZEN A M, RAMON H, et al. Multiplicative scatter correction during on-line measurement with near infrared spectroscopy[J]. Biosystems Engineering, 2007, 96(3): 427-433.

(收稿日期: 2011-11-22)

### 作者简介:

王顺利, 男, 1985年生, 硕士研究生, 主要研究方向: 光谱数据分析。