



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Green Industrial Processes—Article

一种对工业过程复杂液体进行非接触原态在线实时监测方法

段宁*, 降林华, 徐夫元, 张歌

Center for Heavy Metal Cleaner Production Engineering Technology, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 December 2017

Revised 8 March 2018

Accepted 10 May 2018

Available online 21 May 2018

关键词

复杂液体
原态监测
在线实时
非接触识别

摘要

无法对工业过程大量存在的复杂液体进行在线实时监测导致资源消耗和污染产生过多的现象十分普遍。本文介绍一种对高强包裹性和高盐多组分液体中目标物质进行非接触原态在线实时监测的方法, 该方法的原理是建立液体中目标物质浓度 (C)、不同浓度目标物质色空间坐标 (L^* , a^* , b^*) 和最大吸收波长 (λ_{\max}) 三者之间的关系, 利用最佳波长 λ_T 下高精度扫描式检测系统表达的液体光强信息直接测定流动液体中目标物质的瞬时浓度。与传统分析方法和现有在线分析方法不同, 这种方法无需对样品进行任何预处理 (过滤、稀释、定容、氧化/还原、添加显色剂等), 可实现测试样品的原态化在线实时监测。对一家大型电解锰企业的陈化液 [Fe^{3+} 浓度为 $0.5\sim 18\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Mn^{2+} 浓度为 $35\sim 39\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度为 $90\sim 110\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$] 胶体化过程中 Fe^{3+} 浓度的实测结果与离线实验室测试结果进行对比, 二者相对误差小于 2%。

© 2018 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

有色冶金、石油化工、煤焦化等行业生产过程中普遍存在大量高黏、高盐、多组分共存的复杂液体, 在线实时监测其中目标物质的浓度对于工况实时调整和污染减排具有重大意义。以有色冶金行业湿法过程为例, 在电解新液净化、陈化以及电解液复配等过程中, 均需要对其中的目标金属离子及杂质进行严格控制, 以保证电解液质量, 然而由于电解液体系存在高盐强包裹、多离子和多相态共存等干扰问题, 目前的技术无法对其进行在线实时监测。

针对上述难题, 各国学者对复杂液体的在线实时监测进行了初步的探索[1,2]。在有机物在线监测研究方

面, Motteran等[3]研发了可同时检测洗衣废水和厌氧流化床反应器出水中不同阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂的在线液相色谱-串联质谱联用 (LC-MS/MS) 分析技术, Salazar-Beltrán等[4]将在线固相萃取 (SPE) 富集技术与液相色谱-紫外可见分光光度技术 (LC-UV) 耦合, 并通过流动注射技术实现了对3种邻苯二甲酸酯的自动化检测。在无机离子在线监测研究方面, Lv等[5]研发了可在线全自动监测水中重金属离子的电化学监测仪, Dadfarnia和Jafarzadeh[6]、Anthemidis等[7]分别研发了钴离子和铅、镉离子在线痕量富集及原子吸收光谱流动注射检测技术, Fasihi等[8]建立了用于在线实时监测硅颗粒表面聚合嫁接过程中铈酰离子的痕量富集电感耦合等离子体 (ICP) 发射光谱分析法, Kozak等建立了

* Corresponding author.

E-mail address: ningduan@craes.org.cn (N. Duan).

用于在线测定磷酸盐、硅酸盐[9]以及 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度[10]的两套反相流动注射分光光度法。

然而, 这些方法均需对待测样品进行不同程度和方式的预处理, 时效性差, 无法真正做到生产实际中需要的在线实时监测, 而且这些方法中分析仪器均需接触待测样, 易发生包裹、腐蚀和堵塞等问题。本文介绍了一种对高强包裹性和高盐多组分液体进行非接触原态在线实时监测的方法, 包括其原理、实例研究和企业规模应用。

2. 原理与实例

2.1. 原理

(1) 确定实际工况条件下目标物质浓度与其他物质的种类和浓度。利用ICP-MS、分光光度法等实验手段, 确定实际工况条件下待测液体样品中目标物质的浓度 C_1, \dots, C_m 及其他物质的种类与浓度范围。

(2) 建立与目标物质系列浓度对应的色空间。选取上述 C_1, \dots, C_m 浓度范围中的任一中间浓度值 $C_x (C_1 \leq C_x \leq C_m)$, 并配置相应浓度的标准溶液, 确定 C_x 在色空间的基本坐标位置(L^*, a^*, b^*) (图1)。

配制 $C_0, C_1, \dots, C_{x-1}, C_x, C_{x+1}, \dots, C_n (C_0 \leq C_1, C_m \leq C_n)$ 系列浓度的标准溶液, 建立不同浓度 $C_0 \sim C_n$ 与坐标位置(L^*, a^*, b^*)的对应关系, 获得对应的色空间。

(3) 选定对应色空间的最佳波长 λ_T 。 $C_0, \dots, C_x, \dots, C_n$ 确立了对应的色空间。因为光线中的颜色与能量具有对应的关系, 据此确定 $C_0, \dots, C_x, \dots, C_n$ 最大吸收波长 $\lambda_{0,\max}, \dots, \lambda_{x,\max}, \dots, \lambda_{n,\max}$, 通过比较($C_0, \lambda_{0,\max}$), \dots , ($C_x, \lambda_{x,\max}$),

$\dots, (C_n, \lambda_{n,\max})$, 从 $\lambda_{0,\max}, \dots, \lambda_{x,\max}, \dots, \lambda_{n,\max}$ 中选定最佳波长 λ_T 。

(4) 建立实际液体的 $C \rightarrow A$ 工作曲线。①利用分光光度原理, 根据朗伯-比尔定律 $A = abC$ (A 为吸光度, a 为吸光系数, b 为溶液层厚度, C 为溶液目标物质浓度), 通过已知浓度 $C_0, \dots, C_x, \dots, C_n$ 的标样获得 $A_0, \dots, A_x, \dots, A_n$, 建立 $C \rightarrow A$ 初步工作曲线; ②基于选定的 λ_T , 确定取自实际工况条件的待测样品中其他组分的吸光度 A' ; ③将溶液中其他组分对光的吸收 A' 扣除, 建立实际工作溶液的 $C \rightarrow A$ 校准工作曲线 $A^* = abC^* - A'$; ④利用加标回收实验, 对上述“ ab ”和“ A ”进行微调修正, 获得最终的 $C \rightarrow A$ 工作曲线 $A = abC - A'$ 。

(5) 通过液体入射/透射光强信息表达实际工况溶液的目标物质浓度。将实际工况溶液不间断地输入非接触识别装置。在液体连续流动过程中, 波长为 λ_T 的专用光学系统持续照射非接触识别系统的一侧, 在非接触识别系统的另一侧用高精度扫描检测系统连续表达液体动态输送过程光强的数字化信息。如图2所示。

上述高精度扫描检测系统将接收的大量实时信号传输至智能分析控制系统, 通过数学模型将吸光度转化为瞬时的目标物质浓度, 经过数据优化去除离散度高的值, 再进行均化获得平均值, 即获得目标物质的在线监测浓度, 如图3所示。

2.2. 实例

监测的目标物质是液体中的 Fe^{3+} , 经ICP-MS分析, 该液体含 $\text{Fe}^{3+} 0.5 \sim 18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Mn}^{2+} 35 \sim 39 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 及硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] 90 \sim 110 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 同时还含有接近饱和和状态的钙镁离子, 以及微量的钴、镍、铜等重金属离子。由此可见, 监测对象涉及高盐强包裹、多离子和多相态共存, 组成极为复杂。

配制 Fe^{3+} 浓度为0.1、0.5、1.0、5.0、20.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液, 测定各标准溶液的色空间坐标, 结果见表1及图4 (表中D65为氙灯)。

由表1可见, 当铁离子浓度在0.1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 至20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间变化时, 其对应的色空间值 L^* 变化很小, 偏移幅度为-0.04%; b^* 变化较大, 偏移幅度为-37.57%; a^* 变化最大, 往负方向(绿)偏移, 变化幅度为-823.93%。图4 (a)中红色斑块是5个 Fe^{3+} 浓度在色空间 L^* 轴上的坐标位置, (b)中红色斑块是5个 Fe^{3+} 浓度在色空间 a^* 轴和 b^* 轴平面上的坐标位置, (c)是图4 (b)的放大图。

针对表1中5种含不同 Fe^{3+} 浓度的标准溶液, 分别测

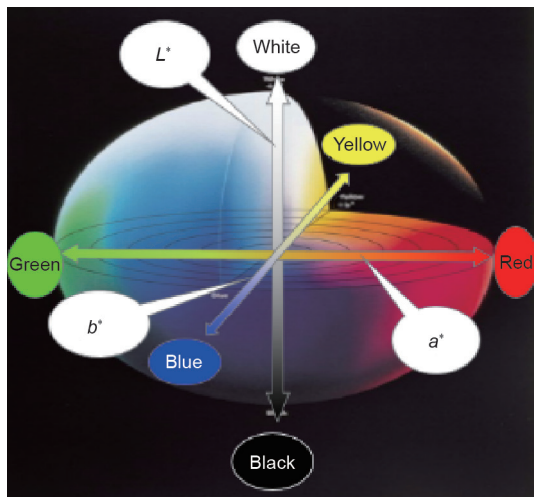


图1. 色空间球形图。

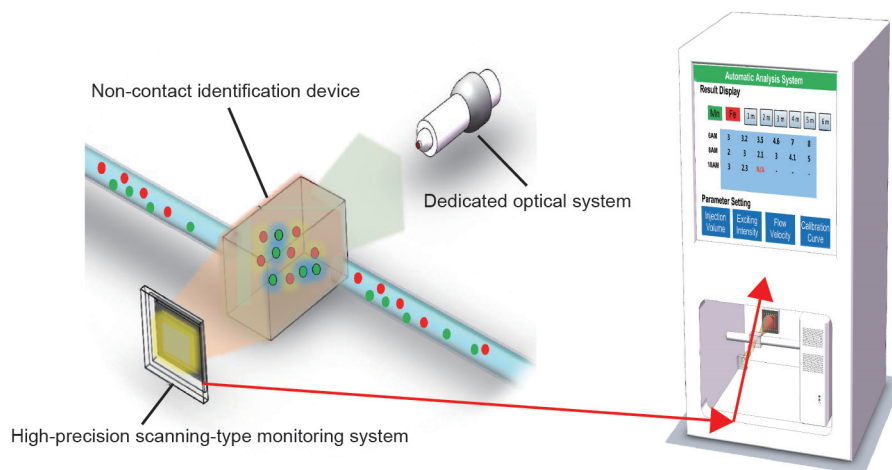


图2. 液体流动过程光强数字化信息表达的设备示意图。

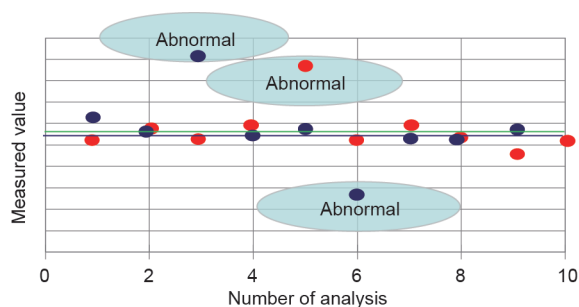


图3. 流动液体数字信息的示意图。

定对每一种标准溶液中对 Fe^{3+} 最敏感的波长 λ_{\max} 。可以看出实际测定时对这5种不同浓度 Fe^{3+} 溶液最敏感的波长不完全相同，但均在300 nm左右（图5），且300 nm最具代表性，故从中优选确定最佳光源波长为300 nm（ $\lambda_T = 300 \text{ nm}$ ）。

基于 $\lambda_T = 300 \text{ nm}$ ，利用朗伯-比尔定律获得与表1中5种浓度 Fe^{3+} 对应的吸光度，相应的 $C_{\text{Fe}^{3+}} \rightarrow A_{\text{Fe}^{3+}}$ 的初步工作曲线为：

$$A_{\text{Fe}^{3+}} = abC = 0.05474C_{\text{Fe}^{3+}} \quad (1)$$

基于 $\lambda_T = 300 \text{ nm}$ ，测得实际工况下液体中其他组

分（如锰离子、硫酸铵和杂质离子等）的吸光度 A' ： $A' = 0.00211$ 。

基于 $\lambda_T = 300 \text{ nm}$ ，对实际工况条件下液体进行检测，根据超高精度光谱检测获得吸光度 A_{total} ，从中减去溶液中其他组分对光的吸收 A' ，获得实际工况溶液 $C_{\text{Fe}^{3+}} \rightarrow A_{\text{Fe}^{3+}}$ 的校准工作曲线：

$$A_{\text{Fe}^{3+}}^* = 0.05474C_{\text{Fe}^{3+}}^* - 0.00211 \quad (2)$$

利用 Fe^{3+} 加标回收实验，对上式中的 ab 和 A 进行微调，获得 $C_{\text{Fe}^{3+}} \rightarrow A_{\text{Fe}^{3+}}$ 工作曲线：

$$A_{\text{Fe}^{3+}} = 0.05474C_{\text{Fe}^{3+}} - 0.00211 \quad (3)$$

利用图2所示装置和式（3）获得目标物质在线实时监测浓度。

3. 示范工程

3.1. 湿法电解过程陈化工艺存在的问题

电解锰、电解锌等行业生产工艺普遍采用硫酸盐水溶液电解，原矿中的铁随浸出工序进入电解液，按照式（4）至式（6）在电解过程的阴、阳极发生氧化还原反应，

表1 不同 Fe^{3+} 浓度的色空间坐标及其变化

Fe^{3+} concentration ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$L^*(\text{D65})$	$a^*(\text{D65})$	$b^*(\text{D65})$	$dL^*(\text{D65})(\%)$	$da^*(\text{D65})(\%)$	$db^*(\text{D65})(\%)$
0.1	100.0494	0.0117	-0.0535	0	0	0
0.5	100.0317	0.0066	-0.0507	-0.02	-43.59	-5.23
1.0	100.0475	0.0062	-0.0563	0	-47.01	5.23
5.0	100.0371	-0.0156	-0.0512	-0.01	-233.33	-4.30
20.0	100.0097	-0.0847	-0.0334	-0.04	-823.93	-37.57

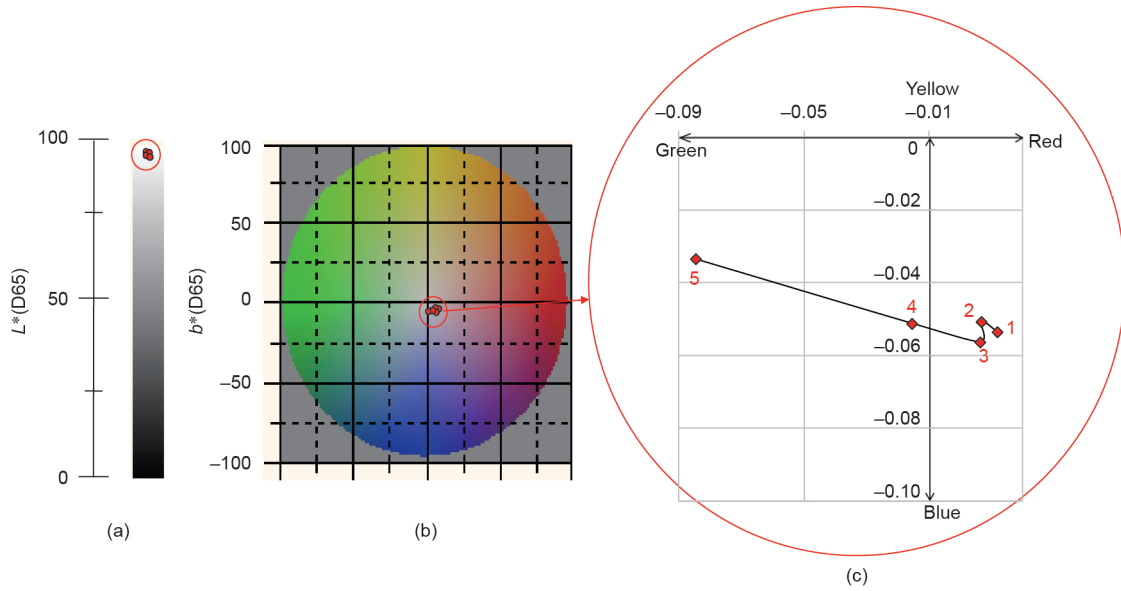


图4. Fe^{3+} 浓度变化对应的色空间坐标分布。(a) 色彩空间的 L^* 轴；(b) 色空间中的轴 a 和轴 b 的平面；(c) 扩大(b)。

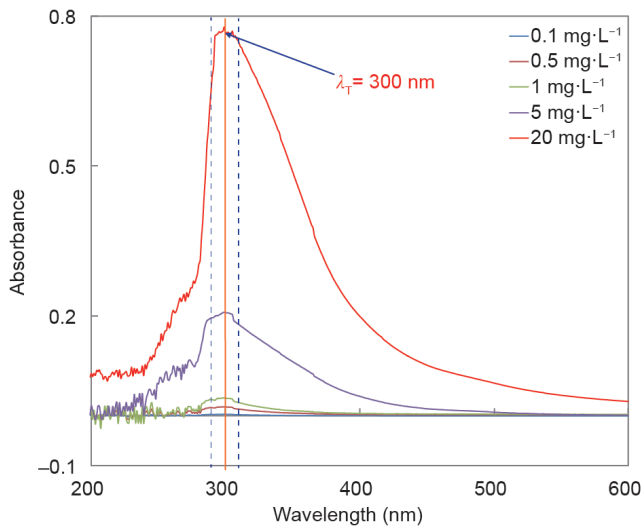
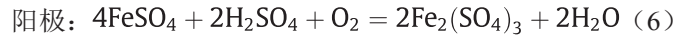
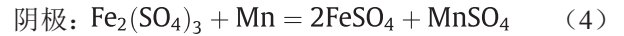


图5. Fe^{3+} 浓度变化对应的最优波长分析。

降低电流效率，降低目标产品纯度，因此其浓度必须严格控制。



静置陈化是电解过程铁离子的最后控制单元，陈化时间一般为4 ~ 72 h。主要功能是通过胶体化机制实现铁离子的深度净化。铁离子在陈化过程中随时间发生不可逆的结构变化，形成晶核不断长大的胶体粒子而被去除。陈化池在电解锰、电解锌等行业需求广泛，且设施大、数量多、成本高，典型企业陈化池见图6。陈化时

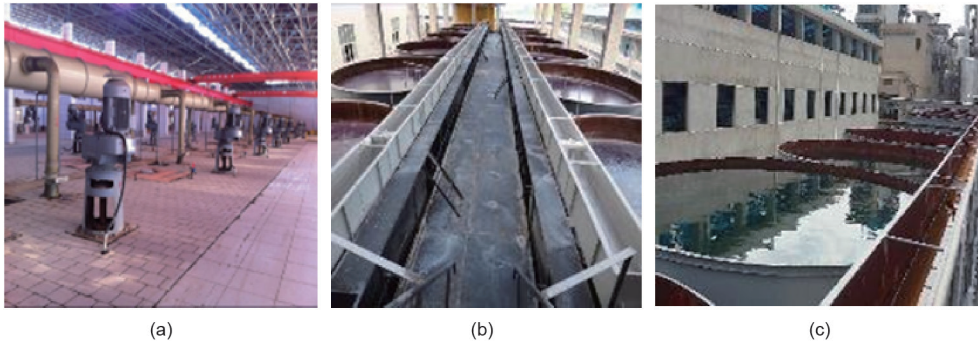


图6. 电解锰、锌行业陈化池。(a) 34 400 m^3 陈化池（示范企业与年产 3.0×10^5 t电解锰线配套）；(b) 3800 m^3 陈化池（某企业与年产 1.05×10^5 t电解锌线配套）；(c) 3500 m^3 陈化池（某企业与年产 1.05×10^5 t电解锌线配套）。

间过短将导致稳态铁离子浓度超标, 电解过程产品反溶量大, 电流效率降低, 电解能耗增高, 重金属清洗废水大幅增加。陈化时间过长将导致制液负荷过大, 处理成本过高, 企业难以承受。

企业一般采用传统的目视比色法进行定性分析, 采用化学滴定法进行定量分析, 部分企业采用分光光度计、原子吸收、ICP-MS等仪器设备进行检测。由于陈化液中各种共存重金属十分复杂, 严重干扰了络合萃取液的显色, 导致比色法定性判断结果失真。化学滴定法粗放不精准, 难以准确获取微量金属离子的浓度值。分光光度法涉及过滤、稀释、定容、氧化/还原、酸化、着色等多个预处理环节, 易导致较大分析误差, 且分析周期长, 难以满足工艺本身的要求。而ICP-MS法需要过滤、稀释(盐度 $<0.1\%$)、定容、酸化(2%硝酸), 对操作人员要求严格, 否则反算误差极大。且上述方法化验工数量多、药剂消耗大, 尤其是检测分析周期长, 获得结果时间严重滞后于生产需求, 不能及时反馈溶液中稳态铁离子浓度的变化幅度和稳定趋势。开发快速、精准的总溶解性铁离子在线分析技术成为湿法电解过程企业的急需。

3.2. 工艺流程和运行效果

示范工程建于某大型电解锰企业制液系统的陈化厂, 该厂现有86个陈化池, 每个陈化池体积为 448 m^3 ($8\text{ m}\times 8\text{ m}\times 7\text{ m}$), 有效容积为 $38\,528\text{ m}^3$ ($448\text{ m}^3\times$

86个)。陈化厂平面布置图如图7所示。示范工程与图7中的第4陈化车间第12号陈化池($6.5\times 10^4\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ 电解锰陈化液)相配套, 对池中陈化液6个水平面、每个水平面3个角度实行在线实时立体监测。

在线实时监测示范工程工艺流程见图8。基于所建立的不稀释无显色剂添加的铁离子快速非接触式光谱直测法, 示范工程开发了集样品在线采集、检测识别、实时分析、结果反馈、闭环控制等功能于一体的在线实时观测设备(图9)。在任意运行6个月期间随机抽取10次样品, 分别用在线实时观测设备和传统离线实验室分光光度法分析, 二者的结果相对误差在2%以内(图10)。

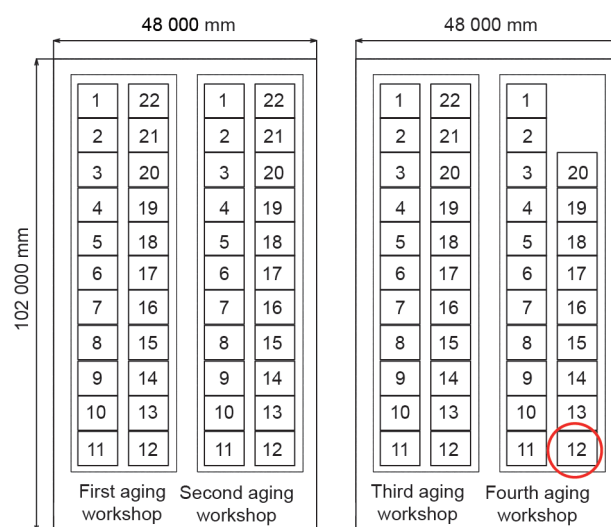


图7. 企业制液系统陈化厂平面布置图。

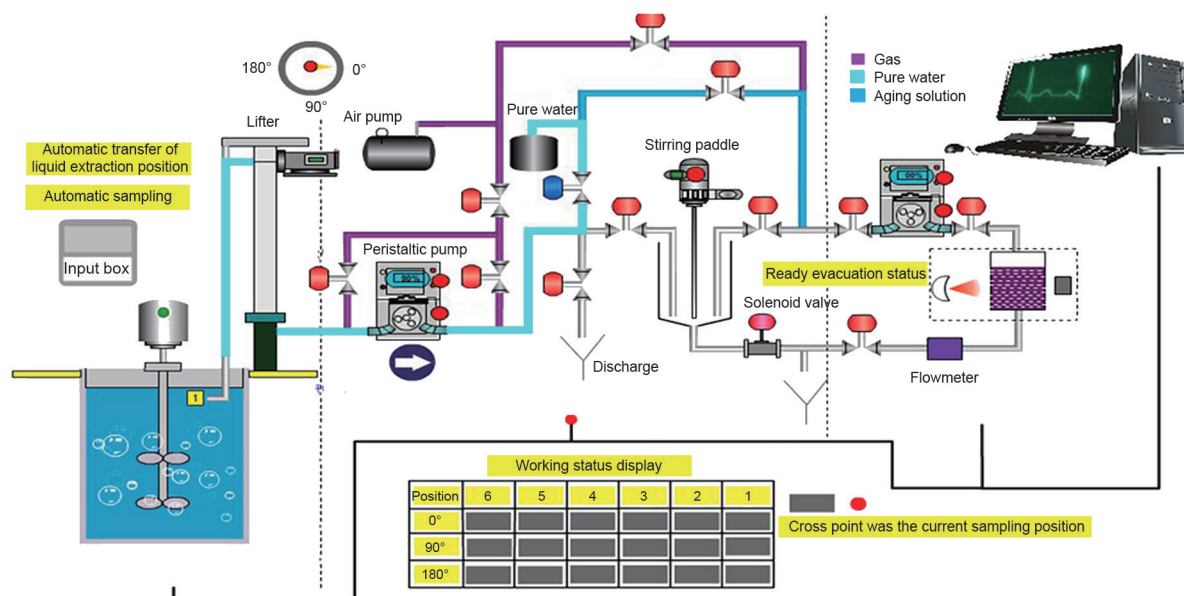


图8. 电解锰陈化液 Fe^{3+} 浓度智能化在线实时监测示范工程。

4. 讨论和结论

4.1. 讨论

(1) 传统分析方法无视和脱离待测对象的母体工艺过程和母体溶液，其设计原理为预先设置固定的和严格的分析条件，进行测试分析时改变待测对象，使其适应不变的分析条件，即通过一系列的改动将待测对象改变到符合预先设置的固定而严格的分析条件才能上机分析。从这一角度来看，传统分析方法是一种被动分析方法。与其相反，本文提出的分析方法是一种主动分析方法，从其原理可以看出，这种分析方法首先要了解待测对象的母体工艺过程，对母体溶液的化学成分进行分析，据此，建立针对性很强的光学分析系统。

(2) 传统分析方法（分光光度法、ICP-MS等）的被动设计原理决定了其对样品改变的复杂性，如改变样品的光学特性或改变样品的浓度、盐度和酸度等，因而需做复杂的预处理，由此决定了利用传统分析方法很难实现在线实时监测。本文提出的分析方法设计原理的主



图9. $6.5 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 电解锰陈化液胶体化过程中 Fe^{3+} 浓度智能化在线实时监测设备。

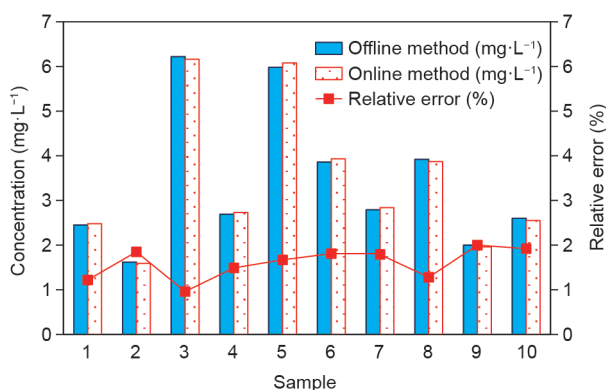


图10. 在线实时观测设备与传统离线实验室分光光度法分析结果对比。

动性，保证了其取样和样品分析的过程不接触、不改变样品，从样品采集到获得分析结果快速简便。

除了大量耗费时间和药剂外，传统分析方法还可能在分析过程中产生误差。如本文第2节实例中的液体，其锰离子浓度是目标物质铁离子浓度的数千倍，硫酸铵浓度甚至比锰离子浓度更高，如用传统分析方法，高倍数稀释可能带来的误差有时候不可忽略。

(3) 与传统分析方法相比，本文提出的在线实时监测方法不需要额外的资源。它确实需要改造现有的分光光度计。然而，并不需要太多时间。另外，在分析金属离子时，首先使用色度仪预先判断其光学响应区域（如紫外线区域、可见光区域或近红外线区域），然后使用改进的分光光度计来确定对应金属离子的光学参数。许多金属离子的光学参数仅使用分光光度计难以获得。因此，这种方法可以很容易地转移到其他金属离子系统。

4.2. 结论

本文提出的分析方法为主动设计，由高度针对性的光学系统和智能系统组成，可检测样品的化学性质；可以对工业过程中大量存在的高黏、高盐、多组分共存液体进行非接触原态在线实时监测，分析结果准确可靠。经过对理论、技术、材料和装置等的进一步研究和完善，本文的方法有望被普遍应用于钢铁、有色、化工、建材和轻工等工业行业的物质分析和环境质量分析。

此外，人工智能（AI）技术可与已建立的在线实时监控系统相结合，以便最佳地控制生产过程。例如，在上述电解锰工业液体制备过程的应用中，陈化时间的精确控制可以通过陈化液体中金属离子在线实时监测结果的反馈来实现。

致谢

本研究得到以下项目资助：水体污染控制与治理科技重大专项（2017ZX07402004）、国家科技支撑计划（2012BAF03B03）、中央级公益性科研院所基本科研业务专项（2016YSKY034、2016YSKY-015）、中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室自由探索课题（SKLECRA201754）。

Compliance with ethics guidelines

Ning Duan, Linhua Jiang, Fuyuan Xu, and Ge Zhang

declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Hansen EH, Miró M. How flow-injection analysis (FIA) over the past 25 years has changed our way of performing chemical analyses. *TrAC Trend Anal Chem* 2007;26(1):18–26.
- [2] Hansen EH, Ruzicka J. Retro-review of flow-injection analysis. *TrAC Trend Anal Chem* 2008;27(5):390–3.
- [3] Motteran F, Lima Gomes PC, Silva EL, Varesche MBA. Simultaneous determination of anionic and nonionic surfactants in commercial laundry wastewater and anaerobic fluidized bed reactor effluent by online column-switching liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Sci Total Environ* 2017;580:1120–8.
- [4] Salazar-Beltrán D, Hinojosa-Reyes L, Ruiz-Ruiz E, Hernández-Ramírez A, Guzmán-Mar JL. Determination of phthalates in bottled water by automated on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography with UV detection. *Talanta* 2017;168:291–7.
- [5] Lv ZL, Qi GM, Jiang TJ, Guo Z, Yu DY, Liu JH, et al. A simplified electrochemical instrument equipped with automated flow-injection system and network communication technology for remote online monitoring of heavy metal ions. *J Electroanal Chem* 2017;791:49–55.
- [6] Dadfarnia S, Jafarzadeh MH. Online trace enrichment and determination of cobalt ion as an anionic complex by flow injection atomic absorption spectrometry. *Microchem J* 1999;63(2):226–34.
- [7] Anthemidis A, Kazantzi V, Samanidou V, Kabir A, Furton KG. An automated flow injection system for metal determination by flame atomic absorption spectrometry involving on-line fabric disk sorptive extraction technique. *Talanta* 2016;156–157:64–70.
- [8] Fasihi J, Shamsipur M, Khanchi A, Mahani M, Ashtari K. Imprinted polymer grafted from silica particles for on-line trace enrichment and ICP-OES determination of uranyl ion. *Microchem J* 2016;126:316–21.
- [9] Kozak J, Latocha K, Kochana J, Wiczorek M, Kos'cielniak P. Simultaneous spectrophotometric flow injection determination of phosphate and silicate. *Talanta* 2015;133:150–4.
- [10] Kozak J, Jodłowska N, Kozak M, Kos'cielniak P. Simple flow injection method for simultaneous spectrophotometric determination of Fe(II) and Fe(III). *Anal Chim Acta* 2011;702(2):213–7.