

污水油分与悬浮物光学在线检测方法

李宸阳, 段发阶, 许飞, 蒋佳佳

(天津大学 精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072)

摘要: 油田生产过程中排出的超标污水既污染土壤环境又危及水生资源, 必须对油田污水进行在线水质监测, 实时反映污染物指标, 减小对环境的威胁。基于近红外光的吸收透射和散射原理, 设计了能同时检测出油田污水中油分和悬浮物含量两个参数的测算模型; 选择合适波长, 利用三波长法进行光电检测; 搭建了插入式污水油分和悬浮物在线检测系统。实验结果表明: 该测算模型准确、可靠, 可同时检测出待测液中的水中油分和悬浮物的含量, 相对于常规的水中油分红外光度检测法和水中悬浮物重量检测法, 提出方法的检测误差小于 6%, 该方法对实际应用有较大参考的价值。

关键词: 光电检测; 水中油; 悬浮物; 透射; 后向散射

中图分类号: TN29 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)11-3431-06

Optical online detection method of oil and suspended matters in sewage

Li Chenyang, Duan Fajie, Xu Fei, Jiang Jiajia

(State Key Lab of Precision Measuring Technology & Instruments, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The pollution of excessive sewage of oil production is harmful to the soil environment and aquatic resources. It is necessary to monitor the water quality of oilfield, indentify the pollutant index and reduce the pollution of environment simultaneously. Based on transmission and scattering theory of near-infrared light, a measurement model was proposed to test oil and suspended matter concentration in sewage at the same time. An appropriate light wavelength was selected, which was employed to realize the photoelectric detection using three-wavelength method. Furthermore, a plug-in online monitoring system was developed to carry out the experiments. The experimental results show that the proposed method has the advantages of high accuracy and reliability, and the developed system can simultaneously detect the components of oil and suspended matter in the sewage, and the deviation error of the system is less than 6% in comparison with the conventional method of infrared luminosity to detect the components of oil and the weighting method to detect the suspended matter in sewage. Therefore, the proposed method provides great reference for application in practice.

Key words: photoelectric detection; oil in water; suspended matters; transmission; back scattering

收稿日期: 2014-07-21; 修订日期: 2015-04-20

基金项目: 国家自然科学基金(51275349); 国家 863 计划(2013AA102402)

作者简介: 李宸阳(1990-), 男, 硕士生, 主要从事光电检测方面的研究。Email: sunlichenyang@163.com

导师简介: 段发阶(1968-), 男, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事激光及光电测试技术、计算机视觉方面的研究。

Email: fjduan@tju.edu.cn

0 引言

油污水处理一直是油田生产中的关键步骤,其目的主要是除去水中的油、悬浮物等不利成分,降低有害物质含量,防止土壤和水资源污染。油污水处理需测定指定待测组分的含量,客观反映污染物指标。因此,发展一种油田污水在线检测技术,是油田水环境预警中必不可少的部分。

水中矿物油含量检测的传统方法有:重量法、气相色谱法和红外分光光度法等。这些方法均需现场取样,然后将样品进行实验室分析得出测量结果,其难以满足水中油分的现场实时连续监测要求。近年来,在国内外相继提出的水中油分在线检测技术中,红外光透射法和紫外荧光法无需化学试剂,可实现在线检测,成为研究的热点^[1-2]。

针对液体中悬浮颗粒浓度的检测,目前应用较广泛的是光散射法,它具有实时、非接触测量等优点。参考文献[3]提出,常规水体的后向散射主要由无机悬浮物引起,其次是石油类物质,有机悬浮物对后向散射几乎无影响;参考文献[4]指出,在待测溶液浓度较低条件下,后向散射系数和无机悬浮物浓度有很好的相关性;参考文献[5]分析了 Mie 散射原理,并证明了利用可见光后向散射测量空气中悬浮颗粒浓度的可行性。

目前国内外已有一些水中油分和悬浮物含量的检测产品问世,但大都只能对这两个参数分别检测,尚难以通过一套系统同时测得水中油分和悬浮物浓度,且无法适应复杂环境下的多数据测量要求,存在仪器体积大、操作复杂和测量误差大等问题。针对以上问题,文中提出了一种可同时检测出油田污水中油分和悬浮物浓度的方法;首先选择了最佳波长,分析了近红外光吸收散射的原理,建立了水中油分和悬浮物浓度的测算模型,并对整个检测系统的设计进行了阐述,最后,通过实验对所提出的方法进行了验证。

1 基本原理

利用给定波长的近红外光经过待测液时发生的吸收透射和散射,同时在线检测油分和悬浮物的含量。一方面,因为含油污水中石油类物质对近红外光的吸收作用较强,故利用透射光路对水中油分浓度

进行检测;另一方面,由于后向散射主要由悬浮颗粒引起,故通过近红外光的后向散射,选取合适角度来检测悬浮物的浓度。系统同时综合两套光路,每套光路检测时均充分考虑污水中油分和悬浮物之间的相互影响。利用吸收透射模型测算得到准确的水中油分浓度,同时利用散射模型测算得到准确的悬浮物浓度。系统工作时,三个波长的近红外光分别射入待测液,利用三波长各自的检测结果综合解算出油分和悬浮物浓度两个参数值,其原理如图 1 所示。

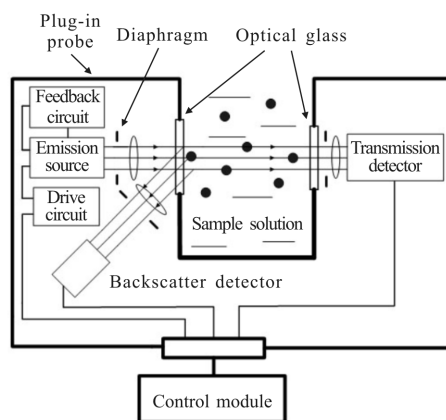


图 1 油田污水在线检测原理图

Fig.1 Oil-bearing sewage online detection principle

2 波长选择

由于近红外光具有不易受水中色度影响的特性,文中选用近红外光进行检测。系统须同时检测出两个参数,因此每套光路至少需要使用两个波长的光分别进行探测,得出油分和悬浮物的浓度值。文中在双波长的基础上新增一参考波长,利用三个不同的光源波长进行检测。此方法能克服常规检测方法只选用单一波长检测时,易受待测液中其他物质干扰而影响检测结果的问题。

在石油类物质的红外吸收光谱中,CH₂基团中 C-H 键、CH₃基团中 C-H 键和 Ar-H 芳香烃中的 C-H 键分别在 3 413 nm、3 378 nm 和 3 300 nm 处存在伸缩振动^[6],因此在检测水中油分时,一般的红外分光光度法选用石油类物质 3 400 nm 处的吸光度进行计算。考虑到 3 400 nm 左右的红外区段处于水的吸收峰且此区段的红外光源成本较高,文中最终选择上述三基团第一泛频吸收带中 λ₁=1 700 nm 的波长作为第一个入射光波长。

悬浮物测量波长的选择需考虑以下三个因素:第一,待测液中的有机物会对无机悬浮物测量产生干扰,有机物对波长小于 500 nm 的光有明显的吸收作用,其吸收峰在 260~300 nm 波段。第二,有色油污水的色度对光的吸收有较大影响,特别是在 400 nm 波长附近,而在入射光波长大于 800 nm 时,可最大限度地减小该影响。第三,由于浊度能很好地反映水中悬浮物的浓度,二者相互关联,所以可参考国际通用的浊度检测标准^[7]采用的光源波长进行悬浮物检测。综上,选用波长 $\lambda_2=860\text{ nm}$ 的近红外光进行待测液的后向散射检测,得到悬浮物含量。

选择第三个测量波长(参考波长)时要求:不可与上述两波长重合;不可靠近液态水的红外吸收峰(1.440 μm , 1.940 μm , 2.450 μm , 2.920 μm),以防引入新的变化参量。待测液中颗粒直径 d 在 0.5 μm 和 2.5 μm 之间,与探测波长相当,所以可依据 Mie 散射理论进行分析,进行微粒浓度检测时,颗粒粒径参数 α 和颗粒周围分散介质的折射率 m 是影响散射光分布的两个主要因素,油污水折射率 $m \approx 1.3$,其关系如下:

$$\alpha = m\pi d / \lambda \quad (1)$$

式中: λ 为入射光在真空中的波长; d 为球形颗粒直径^[8]。随着 α 的增大,前向散射光相对于后向散射光越来越强;根据不同 α 下的散射强度曲线可知,当 $\alpha < 6$ 时,可得到较为明显的后向散射光。通过计算,光源波长须满足 $\lambda > 1.25\ \mu\text{m}$,第 3 个测量波长选择 $\lambda_3 = 1\ 300\ \text{nm}$ 。

3 测算模型的建立

3.1 水中油分检测的透射模型

当光源发出波长为 λ , 强度为 I_λ 的光透过油污水时,由于油分和悬浮物的吸收作用,透射光强度减弱,光强度衰减符合 Lambert-Beer 定律:

$$I_T = I_\lambda e^{-\tau L} \quad (2)$$

式中: I_T 为透射光强度; τ 为与光强度无关的透射衰减系数; c 为待测液浓度; L 为透射光程。

当光束穿过悬浮物 and 水中油含量分别为 $N\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $H\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的油污水时,有如下关系:

$$dI = -\beta_\lambda N I_\lambda dL - \gamma_\lambda H I_\lambda dL - \eta_\lambda I_\lambda dL \quad (3)$$

式中: β_λ 、 γ_λ 和 η_λ 分别为波长为 λ 近红外光下对应的悬浮物、水中油分 and 水的吸收透射系数。光束穿过整个样液后得:

$$P_T = \frac{I_T}{I_\lambda} = e^{-(\beta_\lambda N + \gamma_\lambda H + \eta_\lambda)L} \quad (4)$$

由于透射部分光强衰减主要由水中油分产生,因此透射模型更容易体现出水中油分的变化趋势,此模型可在有悬浮物影响的情况下,准确测出油分和悬浮物混合液中的油分含量。

3.2 悬浮物检测的后向散射模型

根据 Mie 散射理论,当波长为 λ , 强度为 I_0 的平行光束入射到颗粒粒径为 D 的球形粒子上时,空间中距离粒子 r 处的散射光强 I_s 为:

$$I_s = \frac{I_0}{r^2} \sigma = \frac{I_0 \lambda^2}{8\pi^2 r^2} [i_1(\theta) + i_2(\theta)] \quad (5)$$

式中: θ 为散射角; $i_1(\theta)$ 和 $i_2(\theta)$ 分别表示平行与垂直于散射面的强度分量,它们是折射率 m 和颗粒粒径参数 α 的函数^[9]。

由公式(5)可知,在入射光 I_0 已知的情况下,油污水散射光的空间分布与 α 、 θ 和 m 有关。文中通过仿真,得到散射光强 I_s 随颗粒粒径参数 α 和散射角 θ 的变化趋势;选取后向散射较强的 130°角作为光电探测器的散射光接收角。

如图 2 所示,当一束波长为 λ 、强度为 I_λ 的近红外光入射到待测液中时,光束在 $0 \rightarrow x_1$ (探测器的实际接收范围)范围内发生后向散射,由于探测器接收范围较小,故可忽略光程 S 内产生的透射衰减。130°方向上的后向散射光强为:

$$I_s = (a_\lambda N + b_\lambda H + c_\lambda) I_\lambda e^{-(\beta_\lambda N + \gamma_\lambda H + \eta_\lambda)x} \quad (6)$$

式中: a_λ 、 b_λ 和 c_λ 分别为悬浮物、水中油分 and 水的散射系数。

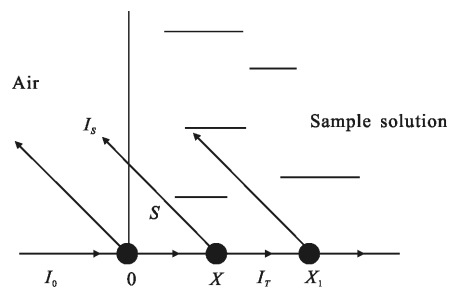


图 2 待测液散射示意图

Fig.2 Scattering model of testing solution

散射光路中,只有经过平行光束内部的颗粒产生的散射光才能到达光电探测器,因此须对发生散射的体积为 V 的光束进行积分,以获得探测器实际接收到的散射光强。由于平行光束的横截面积为定值,文中将体积积分化为一维长度积分,故在 $0 \sim x_1$

内的散射总光强 I_s 可表示为:

$$I_s = k_\lambda \cdot A \int_0^{x_1} [(a_\lambda N + b_\lambda H + c_\lambda) I_\lambda e^{-(\beta_\lambda N + \gamma_\lambda H + \eta_\lambda)x}] dx \quad (7)$$

式中: A 为光束的横截面积; k_λ 为校正参数。针对文中的检测方法和系统, 三个不同波长的入射光分别对应不同的 k_λ , 加入校正参数的测算模型检测时可减小光束二次散射、外界杂散光和检测系统中电路噪声等因素对结果的影响。文中综合考虑以上 k_λ 的影响因素, 利用 4.2 中的系数确定方法将 k_λ 值同其他各系数 $\beta_\lambda, \gamma_\lambda, \eta_\lambda, a_\lambda, b_\lambda, c_\lambda$ 在标准液实验中共同测定得出。将公式(7)展开, 得到后向散射的检测模型:

$$P_s = \frac{I_s}{I_\lambda} = A(k_\lambda \cdot a_\lambda N + k_\lambda \cdot b_\lambda H + k_\lambda \cdot c_\lambda) \frac{1 - e^{-(\beta_\lambda N + \gamma_\lambda H + \eta_\lambda)x_1}}{\beta_\lambda N + \gamma_\lambda H + \eta_\lambda} \quad (8)$$

测量时, 利用 λ_1, λ_2 和 λ_3 三个波长分别检测, 得到由三个式子联立的方程组, 利用最小二乘寻优法, 最终获得待测悬浮物浓度的含量; 即在存在油分影响的情况下, 测出混合液中的悬浮物浓度。

4 系统搭建与实验

4.1 系统搭建

文中搭建了油污水在线检测实验系统。该系统主要由 ARM 控制模块、光电收发模块、信号处理模块和人机接口模块组成。设计发射光源时, 将三个波长的近红外光通过光纤耦合至同一带尾纤的 LED 中, 测量时分时输出各波长的光, 这种分时复用方法可消除不同波长的光源因位置不同对测量准确度产生的影响。工作时, 透射检测器和后向散射检测器将接收光强转换成电信号后送入信号处理电路和主控 ARM 芯片进行处理。由于光电探测部分对杂散光和外界干扰较敏感, 光路部分通过暗盒进行屏蔽。实验系统框图如图 3 所示。

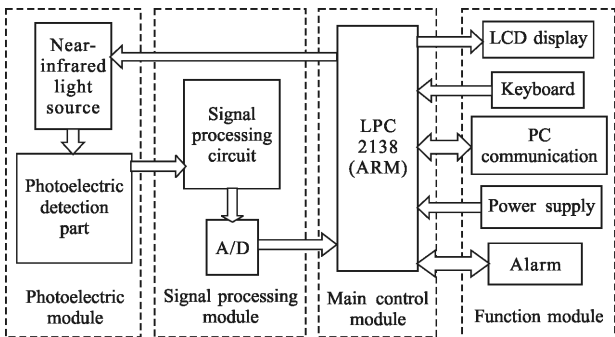


图 3 油田污水在线检测系统框图

Fig.3 Oil-bearing sewage online detecting system

4.2 实验方法与结果

首先确定模型中各系数值, 步骤如下:(1) 系统检测纯水中的透射光强, 得到 η_λ ; (2) 利用等间隔配置的不同油分浓度溶液(不含悬浮物), 检测不同波长的透射光强度, 得到 γ_λ ; (3) 利用等间隔配置的不同悬浮物(SiO_2)浓度样液(不含油分), 进行透射检测, 得到 β_λ ; (4) 将确定的 $\beta_\lambda, \gamma_\lambda$ 和 η_λ 带入公式(8), 在纯水中利用系统检测后向散射光强, 得到 $k_\lambda \cdot c_\lambda$; (5) 重复步骤(2)和(3), 进行不同波长下的后向散射检测, 得到 $k_\lambda \cdot a_\lambda$ 和 $k_\lambda \cdot b_\lambda$ 。模型系数如表 1 所示。

表 1 模型系数表

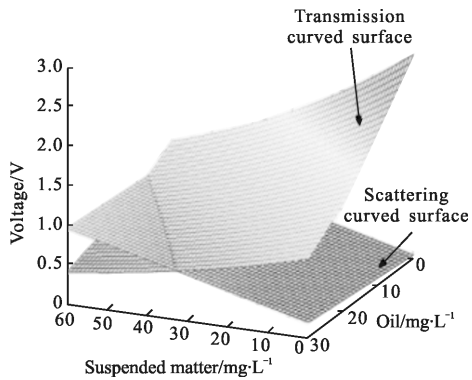
Tab.1 Coefficients of the model

	λ_1/nm	λ_2/nm	λ_3/nm
$\beta_\lambda/L \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	0.075	0.132	0.085
$\gamma_\lambda/L \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	0.156	0.077	0.112
$\eta_\lambda/\text{m}^{-1}$	0.754	0.105	0.527
$k_\lambda \cdot a_\lambda/L \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	52 627	101 376	69 981
$k_\lambda \cdot b_\lambda/L \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	20 374	38 892	27 388
$k_\lambda \cdot c_\lambda/\text{m}^{-2}$	201 728	237 657	228 643

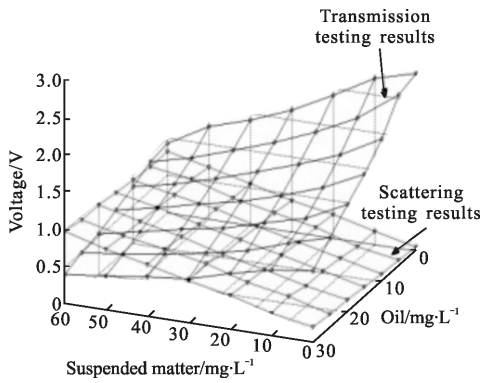
随后进行评价该模型的实验, 油分浓度的测量范围为 $0 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 测量间隔为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 悬浮物含量测量范围为 $0 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 测量间隔为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。利用万分之一分析天平定量称取原料, 通过滴定器向纯水中加入已计算好的油量, 将油滴乳化, 形成均匀的乳浊液; 在油含量固定的乳浊液中, 等间隔加入事先计算好质量的悬浮物(SiO_2), 配置好各标准液, 并利用常规的水中油分红外光度法和水中悬浮物重量法测定浓度; 利用后向散射测量不同浓度标准液的散射光强; 同样, 在悬浮物含量固定的溶液中, 等间隔加入油滴, 测量不同浓度标准液的透射光强。最终, 将测量模型的仿真结果与不同浓度标准液的光强检测结果进行比较, 判断文中所提出检测方法的可靠性和准确性。

依据确定的系数 $\beta_\lambda, \gamma_\lambda, \eta_\lambda, a_\lambda, b_\lambda, c_\lambda$, 利用提出的测算模型, 得到的仿真结果如图 4(a)、(c)和(e)所示。采用图 1 中所示的在线检测原理, 通过测量已知浓度的各标准液, 得到的实测结果如图 4(b)、(d)和(f)所示; 各图中纵坐标表示系统输出的透射和散射光信号所对应的电压值。通过对比每组图中的仿真与实测结果可知, 各波长条件下的测算模型仿真结果与标准液实测结果较好地吻合, 选取实验中偏差最

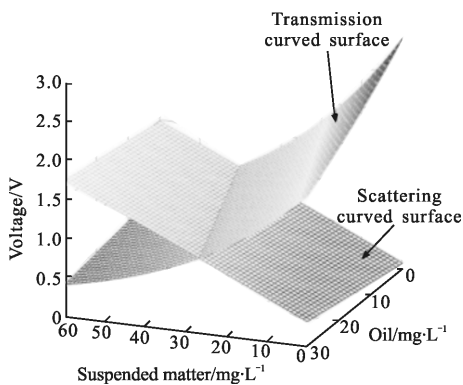
大的几个点进行分析计算后知,文中所提出方法相对于常规的水中油分红外光度检测法和水中悬浮物重量检测法,其检测误差小于 6%。仿真与实测结果的对比说明,文中的测算模型能很好地用于油田污水中油分和悬浮物浓度的同时在线检测。



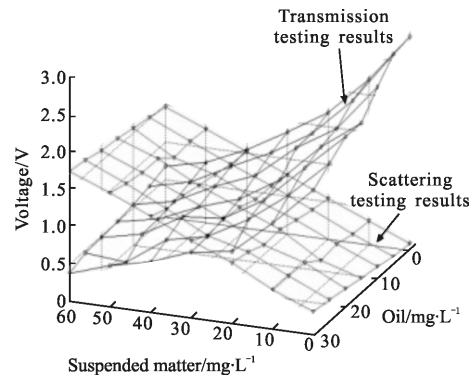
(a) $\lambda_1=1700\text{ nm}$ 时的测算模型
(a) Calculation model when $\lambda_1=1700\text{ nm}$



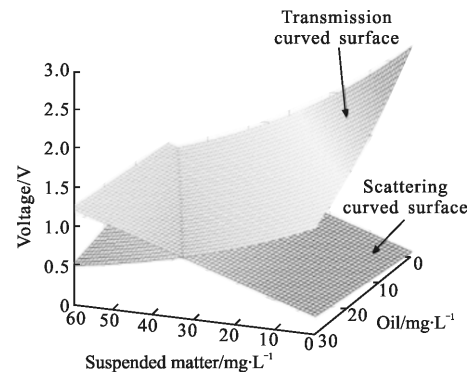
(b) $\lambda_1=1700\text{ nm}$ 时的实测结果
(b) Measured results when $\lambda_1=1700\text{ nm}$



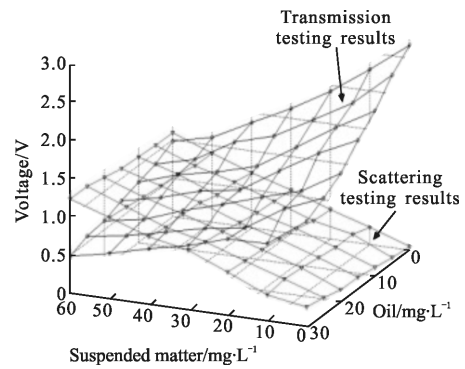
(c) $\lambda_2=860\text{ nm}$ 时的测算模型
(c) Calculation model when $\lambda_2=860\text{ nm}$



(d) $\lambda_2=860\text{ nm}$ 时的实测结果
(d) Measured results when $\lambda_2=860\text{ nm}$



(e) $\lambda_3=1300\text{ nm}$ 时的测算模型
(e) Calculation model when $\lambda_3=1300\text{ nm}$



(f) $\lambda_3=1300\text{ nm}$ 时的实测结果
(f) Measured results when $\lambda_3=1300\text{ nm}$

图 4 测算模型与实测结果对比图

Fig.4 Comparison of calculation model and the measured results

5 结论

文中利用近红外光的吸收透射和散射原理,提出了油田污水中油分和悬浮物含量的在线检测方法。设计了检测油分浓度和悬浮物含量的测算模型,

分析了透射光和后向散射光与水中油分和悬浮物浓度之间的对应关系,保证了油分和悬浮物混合溶液中两个参数测量的准确性。最后,搭建了一个油田污水在线检测系统,并通过仿真与实测实验验证了所提出方法的可靠性与准确性,该方法对油田污水的水质监测具有较大的参考价值。

参考文献:

- [1] Gyeongdong B, Jaewoo C, MoonHo C, et al. Online monitoring of oil in water using transmitted-scattered lights and clustering-based hierarchical TSK fuzzy systems [C]// 2010 IEEE World Congress on Computational Intelligence, 2010.
- [2] Wang Shutao, Cui Yanyan. Detecting oil concentration in water with optical fiber fluorescence [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 40(3): 780-783. (in Chinese)
王书涛, 崔彦彦. 光纤荧光式测水中矿物油浓度 [J]. 红外与激光工程, 2012, 40(3): 780-783.
- [3] Huang Miaofen, Song Qingjun, Tang Junwu, et al. Analysis of backscattering properties of petroleum polluted water: a case study at the Liaohu River and the Raoyang River in Laoning Province, China [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2009, 31(3): 12-20. (in Chinese)
黄妙芬, 宋庆君, 唐军武, 等. 石油类污染水体后向散射特性分析——以辽宁省盘锦市双台子河和绕阳河为例[J]. 海洋学报, 2009, 31(3): 12-20.
- [4] Le Chengfeng, Li Yunmei, Zha Yong, et al. Simulation of backscattering properties of Taihu Lake [J]. *Advances in Water Science*, 2009, 20(5): 707-713. (in Chinese)
乐成峰, 李云梅, 查勇, 等. 太湖水体后向散射特性模拟 [J]. 水科学进展, 2009, 20(5): 707-713.
- [5] Xu Jinning, Cheng Mingxiao, Meng Fanqun, et al. Application research and design of smoke detection system based on backward scattering of light [J]. *Instrument Technique and Sensor* 2011, 06: 29-31, 35. (in Chinese)
许晋宁, 程明霄, 孟凡群, 等. 基于光后向散射法的测尘仪的应用研究与设计[J]. 仪表技术与传感器, 2011, 06: 29-31, 35.
- [6] Feng Xinlu, Shi Yonggang. Near Infrared Spectroscopy and its Application in Petroleum Product Analysis [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2002: 22-28. (in Chinese)
冯新淦, 史永刚. 近红外光谱及其在石油产品分析中的应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2002: 22-28.
- [7] Mike S, Cheng Li, Yang Jiajian, et al. Accurate Detection of Water Turbidity [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2008: 11-12. (in Chinese)
Mike S, 程立, 杨家建, 等. 水浊度精确检测技术 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2008: 11-12.
- [8] Qian Xin. Study on dust concentration measurement technique based on optical back-scattering [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008. (in Chinese)
钱鑫. 后向散射式烟尘浓度测量技术的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [9] Tishkovets V P. Multiple scattering of light by a layer of discrete random medium: backscattering [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2002, 72 (2): 123-137.