

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.07.012

基于物联网的电镀铬镍混合废水浓度监控系统

马连志¹, 李凯勇^{2*}(1. 河南轻工职业学院, 河南 郑州 450052; 2. 青海民族大学 物理与电子信息工程学院,
青海 西宁 810007)

摘要: 监测废水中的铬和镍浓度有助于早期发现和处理潜在的问题, 减少对自然环境和水资源的污染风险。为此, 设计了基于物联网架构的电镀铬镍混合废水浓度监控系统。在指挥层中使用 LoRaWAN 通信方式连接电化学传感器和监控系统, 监控系统可以实时采集废水中的铬和镍浓度数据。在网络层中使用箱线图对指挥层中采集的数据进行异常值识别, 并去除这些异常值。为保证数据的安全性和稳定性, 通过物联网技术中的监控系统软件协议代码将数据传输至云平台。在云平台中利用孤独森林算法对传输到云平台的数据进行模式识别和监测, 通过感知层将废水浓度数据以可视化的形式展示出来, 使用户能够直观地了解混合废水的浓度情况。实验结果表明, 本文系统的监测准确度保持在 95% 以上, 且数据传输效率保持在 96% 以上, 具有较高监测准确度的同时具有良好的运行性能。

关键词: 电镀铬镍; 物联网; 浓度数据; 混合废水; 监控系统

中图分类号: X832

文献标识码: A

Concentration monitoring system for electroplating chromium and nickel mixed wastewater based on internet of things

Ma Lianzhi¹, Li Kaiyong^{2*}(1. Henan Light Industry Vocational College, Zhengzhou 450005, China; 2. School of Physics and
Electronic Information Engineering, Qinghai University for Nationalities, Xining 810007, China)

Abstract: Monitoring the concentration of chromium and nickel in wastewater can help identify and treat potential problems in the early stages, reducing the risk of pollution to the natural environment and water resources. Therefore, a concentration monitoring system for electroplating chromium nickel mixed wastewater based on the Internet of Things architecture is designed. In the command layer, LoRaWAN communication is used to connect electrochemical sensors and monitoring systems. The monitoring system can collect real-time data on the concentration of chromium and nickel in wastewater; In the network layer, boxplot is used to identify outliers in the data collected in the command layer and remove these outliers. To ensure the security and stability of data, data is transmitted to the cloud platform through the monitoring system software protocol code in IoT technology. Utilizing the Lonely Forest algorithm in the cloud platform for pattern recognition and monitoring of data transmitted to the cloud platform, the wastewater concentration data is visualized through the perception layer, allowing users to intuitively understand the concentration of mixed wastewater. The experimental results

收稿日期: 2023-08-18

修回日期: 2023-09-06

作者简介: 马连志(1981—), 男, 本科, 高级讲师, 研究方向为计算机网络, email: 71025253@qq.com

通讯著者: 李凯勇(1969—), 男, 硕士, 教授, 研究方向为计算机技术应用, email: Waz132345@163.com

基金项目: 青海省重点研发与转化计划项目(编号: 2022-QY-205)

show that the monitoring accuracy of the system in this paper remains above 95%, and the data transmission efficiency remains above 96%. It has high monitoring accuracy and good operational performance.

Keywords: electroplating chromium nickel; internet of things; concentration data; mixed wastewater; monitoring system

电镀行业在现代社会中扮演着重要角色,对于提供高质量的金属表面处理具有重要意义。然而,电镀过程中产生的废水却成为了一个严重的环境问题。其中,电镀铬/镍混合废水的浓度监控尤为重要,因为这种混合废水含有大量有害物质,对人类健康和环境造成潜在威胁。因此,众多学者针对废水监控展开了研究。

冯文谦等^[1]为实现养殖废水处理设施的自动化智能化运营与管控,以一个日产废水量为 250 m³的某规模化养殖场的废水处理设施为例,通过配置视频监控系统和在线监控设备,并设置预警预报功能,展示自动化智能化运营与管控的效果。杨宗政^[2]采用膜生物反应器处理模拟焦化废水的同时,可以通过驯化活性污泥并考察水力停留时间和溶解氧浓度等工艺参数来观察对污染物去除效果的影响。此外,还可以构建互联网监控系统,用于监测和控制工艺装置的运行。根据互联网监测数据显示,出水化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)与氧化还原电位(oxidation-reduction potential, ORP)具有较强的相关性。为了管理该工艺运行过程,可以采用多元线性回归方法提出氧化还原电位预测模型。该模型准确度高、稳定性好,能实现远程控制。

重金属离子直接或间接排放到周围环境中,严重危害着居民的健康和环境^[3-4],现阶段针对重金属废水监控的研究较少^[5-6]。因此,本文设计一种基于物联网架构的电镀铬镍混合废水浓度监控系统。物联网是新一代信息技术的重要表现形式,也是互联网发展的新阶段。将物联网技术与电镀镍铬废水监控相结合,有助于实现对废水中重金属离子的实时监控。

1 电镀铬镍混合废水浓度监控系统设计

物联网技术是通过物联网实现物物联通。基于物联网的电镀铬镍混合废水监控系统,要依据电镀铬镍实验提取的数据进行参数的设定和布局。本文

基于物联网技术设计的混合废水监控系统的硬件组合,主要包括:指挥层、网络层和感知层 3 个部分,如图 1 所示:

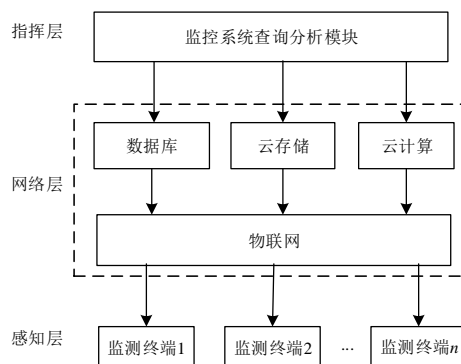


图 1 基于物联网的混合废水监控系统

Fig. 1 Mixed wastewater monitoring system based on the internet of things

如图 1 所示,电镀铬镍混合废水监控系统的感知层由多个监控废水浓度的监控终端和电化学传感器组成。设置多个监控终端能够提高采样的精度和样本的可信度。采集后的信息传输至网络层中进行数据交互。

网络层由云服务平台、数据库和物联网组成^[7],保证系统具有良好的适应性和扩展性,通过网络层将提取的电镀铬镍废水浓度信息进行传递、分析和归类处理,通过感知层显示出废水中各个重金属粒子的浓度水平。

1.1 指挥层中的 LoRaWAN 连接与远程数据采集

在指挥层中根据监测需求,选择电化学传感器测量废水中铬和镍等元素浓度,并将其浓度转换为电信号。与监控系统通过物联网技术以 LoRaWAN 方式进行连接,使得废水中的铬和镍浓度数据可以实时采集。

电化学传感器表面通常涂覆有特定的材料^[8]。当废水中的金属离子与传感器表面的材料发生氧化还原反应时,会引起电流的变化,且电流变化与金属离子浓度呈正比,根据该结果可以推导出废水中金

属离子的浓度。检测原理如图2所示。

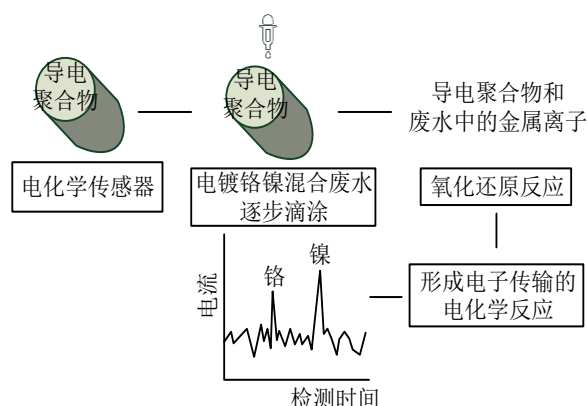


图2 电化学传感器的检测原理

Fig. 2 Detection principle of electrochemical sensors

将电流传感器检测到的电流变化通过LoRaWAN方式传输到监控系统中,对其进行监测。如图3所示,通过LoRaWAN网络完成电化学传感器与监控系统之间的通信。

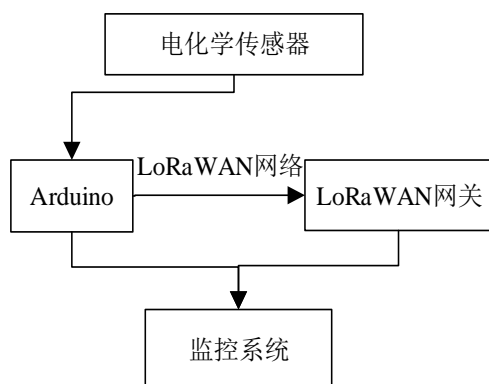


图3 电化学传感器与监控系统连接示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the connection between electrochemical sensors and monitoring system

如图3所示,通过信号接口将电化学传感器与Arduino进行连接,可以将传感器的电流信号转换为数字信号,然后通过Arduino的模拟输入通道读取这些数据。使用LoRaWAN通信模块与Arduino相连,通过连接LoRaWAN通信模块,Arduino可以将采集到的废水中铬和镍浓度数据封装为LoRaWAN格式的数据包,并通过LoRaWAN网络^[9]传输到预定的LoRaWAN网关。

当数据到达LoRaWAN网关后,再由监控系统进行数据接收、存储、处理和展示。

1.2 网络层中的异常值识别与数据安全传输

将指挥层中采集到的废水中的铬和镍浓度数据传输至网络层中。指挥层中采集到的浓度会由于传感器故障或其它异常情况产生异常值,因此,在网络层中采用箱线图对采集到的数据进行异常值识别并去除。

箱线图通常由一个矩形箱体和两条称为触须的线组成。绘制箱线图的具体步骤为:

(1)计算铬和镍浓度数据的第一四分位数 Q_1 和第三四分位数 Q_3 ;

第一四分位数指数据中25%位置处的值,第三四分位数指数据中75%位置处的值。

(2)计算内限范围(IQR);

内限范围是 Q_3 和 Q_1 之间的差值,即 I_{QR} :

$$I_{QR} = Q_3 - Q_1 \quad (1)$$

(3)计算上限 U_w 和下限 L_w ;

$$U_w = Q_3 + 1.5I_{QR} \quad (2)$$

$$L_w = Q_1 - 1.5I_{QR} \quad (3)$$

(4)在箱体中绘制内限范围,这个箱体代表了数据集中的中间50%数据;

(5)在箱体的上方和下方绘制触须,这些触须代表了数据集中的非异常值的范围。触须的长度为 $1.5I_{QR}$ 。

由此,观察箱线图,如果数据值超过上限或低于下限,则将其标记为异常值并去除。箱线图示意图如图4所示。

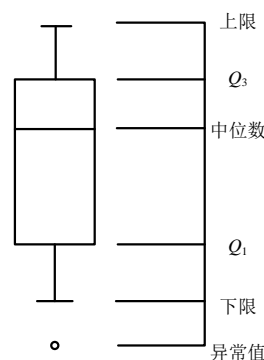


图4 箱线图

Fig. 4 diagram of box line

为保证数据的安全性和稳定性,将处理后的浓度数据选用适当的加密机制和认证方法进行传输。系统网络层各终端使用的数据格式和网络协议有所差别,因此在传输控制协议(TCP, transmission con-

trol protocol)的基础上,需要对数据通信协议进行自定义。服务器与终端之间的格式如表 1 所示。

表 1 监控系统软件协议代码

Tab. 1 Protocol codes for monitoring system software

关键字	字节数	代码含义
F	4	发送端
T	4	接收端
M	变化	内容
#	1	数据信息的开始和终止
*	1	分隔符

使用表 1 中的协议代码^[10],通过物联网技术,将这些数据无线传输到云平台中,以确保远程监测和实时数据更新。

1.3 监控方法的设计

在云平台中利用孤独森林算法^[11]对废水中铬和镍浓度数据进行模式识别和监测,帮助发现异常情况、预测未来趋势和识别相关因素。

假设现在的浓度数据中包含 N 个样本,使用 70% 的数据作为训练集,剩余 30% 的数据作为测试集。

当样本中铬的浓度小于 10 mg/L、镍的浓度小于 5 mg/L 时属于左子树;废水中铬的浓度大于 10 mg/L、镍的浓度大于 5 mg/L 时,属于右子树;递归地将数据划分到左子树和右子树,构建多棵树来形成孤立森林。

计算每个样本在孤立森林中的路径长度。路径长度越短,则样本越可能是异常值。

对于每棵树,计算数据样本 $n, n \in N$ 到叶节点的平均深度 $d(n)$,然后通过 $d(n)$ 计算路径长度 $h(n)$:

$$h(n) = 2^{\frac{-d(n)}{c}} \quad (4)$$

式中: c 表示平均深度的调整系数。

基于公式(4)可以得到 n 在每棵树上的路径长度的平均值 $\bar{h}(n)$,和每棵树上的路径长度的标准差 $h_s(n)$ 。

由此,得到异常值阈值 $Y(n)$ 为:

$$Y(n) = 2^{\frac{-\bar{h}(n)}{h_s(n)}} \quad (5)$$

通过感知层将电镀铬镍废水浓度数据以可视化形式展示出来,当输出的电镀铬镍废水浓度大于异常值阈值 $Y(n)$ 时,则表示浓度超标,属于右子树;反之,属于左子树。

通过上述判断,以便操作人员可以实时监测废水中的铬和镍浓度变化,实现对废水处理过程中铬和镍浓度的准确监测。

电镀铬镍混合废水浓度监控系统中感知层的工作流程如图 5 所示^[12]。

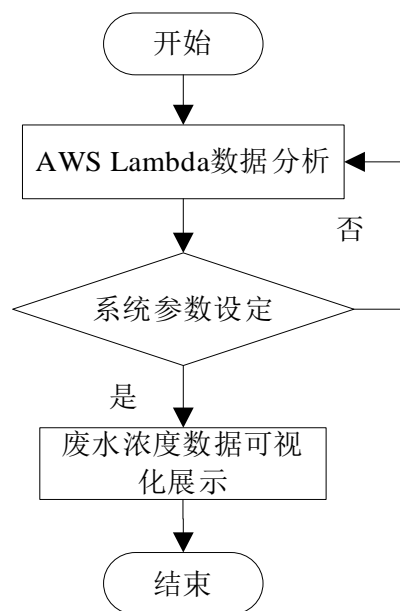


图 5 感知层的工作流程

Fig. 5 Workflow of perception layer

由此实现电镀铬镍混合废水浓度监控。

2 实验结果与分析

2.1 实验设置

本文基于物联网的电镀铬镍混合废水浓度监控系统能够充分利用物联网的联通性,提高废水浓度监控的效率和准确性。电镀铬镍混合废水可能含有重金属离子等有毒有害物质。在实际监控过程中,直接接触或暴露于未处理的废水可能对人员造成伤害或环境造成污染。因此,为了确保安全,在实验中首先制备电镀铬镍混合废水,然后使用设计系统进行监控,来验证提出系统设计的有效性。

在电镀铬镍实验过程中选取较为合理的镀液配方,使镀后废水中的 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cr^{6+} 等多种重金属离子含量能够达到最低的水平。电镀铬/镍实验的完整工艺流程如图 6 所示。

除锈、去油能够增强镀层结合紧密度,防止镀层脱落,污染镀液。镀件除锈使用 1:85 的盐酸溶液,时间为 10 min,不易过长,以免腐蚀金属镀件表层。

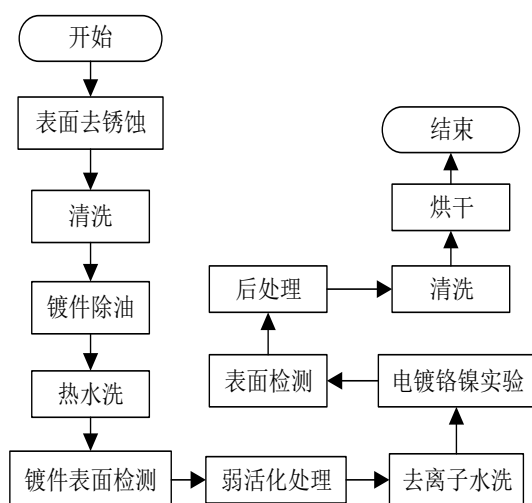


图 6 电镀铬镍实验工艺流程图

Fig. 6 Process flow chart of chromium nickel electroplating experiment

表 2 电镀铬镍实验镀液配方

Tab. 2 Electroplating chromium nickel experimental plating solution formula

配方	溶质含量及电镀参数					
	NiSO ₄ ·6H ₂ O/ (mg·L ⁻¹)	NiCl ₂ ·4H ₂ O/ (mg·L ⁻¹)	CrCl ₃ ·6H ₂ O/ (mg·L ⁻¹)	CrO ₃ / (mg·L ⁻¹)	镀液温度/ °C	电流密度/ (A·dm ⁻²)
配方 A	105	85	75	130	85	45
配方 B	115	90	80	140	85	45
配方 C	115	85	70	130	85	45

电镀处理完的镀件还要进行表面检测、钝化处理和清洗烘干。如果在 3 种不同配方的镀液情况下,镀件表面质量均能满足要求,对 3 种镀液中的 Ni²⁺、Cr³⁺、Cr⁶⁺等多种重金属离子浓度进行检测,确定电镀铬镍废水浓度的变化范围,如表 3 所示。

表 3 各种电镀铬/镍废水中重金属离子浓度含量对比

Tab. 3 Comparison of heavy metal ion concentrations in various electroplating chromium and nickel wastewater

镀液种类	离子	浓度/(mg·L ⁻¹)
配方 A	Ni ²⁺	35.6
	Cr ³⁺	24.3
	Cr ⁶⁺	9.53
配方 B	Ni ²⁺	36.7
	Cr ³⁺	34.6
	Cr ⁶⁺	10.14
配方 C	Ni ²⁺	34.9
	Cr ³⁺	8.45
	Cr ⁶⁺	4.56

去油使用磷酸钠和氢氧化钠的混合溶液完全彻底的清洗。清洗完毕后,再使用热水清洗 2 遍。如果没有达到表面检测的要求,会导致镀层与零件结合的牢固度下降、增加掉铬的风险,因此需重复进行该步骤,直至检测达标。

检测达标后,称取 NH₄Cl 晶体 10 g,亚硫酸氨晶体 10 g,加入去离子水 1 L 溶解,搅拌均匀,配制成活化液。将达标的零件置于活化液渡槽中进行活化处理,以提高镀层表面的牢固性,活化时间为 20 min。选定 3 种镀液配方进行电镀实验,测量镀液中 Ni²⁺、Cr³⁺、Cr⁶⁺等多种重金属离子含量范围。电镀阳极采用镍板,镀层金属分别来源于 NiSO₄·6H₂O、NiCl₂·4H₂O、CrCl₃·6H₂O 及 CrO₃,在第 3 种镀液配方中添加使用硫酸锰作为稳定剂,分析稳定剂对金属离子含量的影响。3 种镀液配方如表 2 所示。

从表 3 中得到的电镀铬镍混合废水监控结果可以看出,加入稳定剂的配方 3 能够降低金属离子,特别是毒性较大的 Cr⁶⁺离子。

2.2 实验分析

为了进一步验证本文方法的有效性,将检出限设置为 10 mg/L,噪音设置为 0.5 mg/L,采用文献[1]系统和文献[2]系统作为对比进行实验。分别利用 3 种系统对配方 C 进行监控,得到废水浓度监控结果如表 4 所示。

分析表 4 可知,本文系统监控得到的废水浓度与实际结果一致;文献[1]系统在进行废水监控时,对铬浓度的监控效果较好,镍浓度的监控效果较低

表 4 废水浓度监控结果

Tab. 4 Monitoring results of wastewater concentration

测试内容	Cr 浓度/(mg·L ⁻¹)	Ni 浓度/(mg·L ⁻¹)
实际结果	50	10
本文系统	50	10
文献[1]系统	45	2

于实际结果;文献[2]系统在进行废水监控时,对镍浓度的监控效果较好,铬浓度的监控效果较低于实际废水浓度。表明本文系统可以有效监控废水的变化,且监测值与实际值一致。

电镀铬镍混合废水浓度监控准确度是指监控系统对电镀铬镍混合废水中铬和镍的浓度进行准确测量的能力。对比不同监测方法的监测准确度,可以评估数据的准确性和可靠性。监测准确度 A 公式表示为:

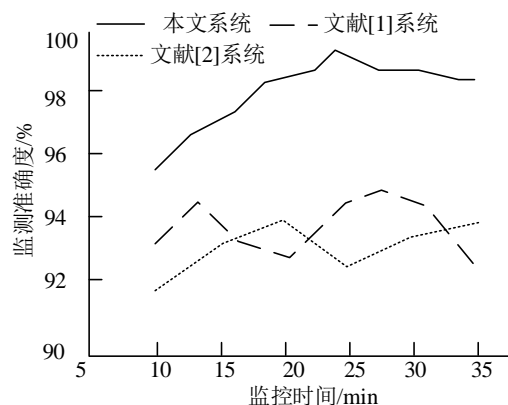
$$A = \frac{a_1 - a_2}{a_2} \times 100\% \quad (6)$$

式中: a_1 表示电镀铬镍混合废水中铬和镍的浓度测量值,即不同系统监测到的浓度数值; a_2 表示电镀铬镍混合废水中铬和镍的浓度真实值,即电镀铬镍混合废水中铬和镍的实际浓度数值。较高的监测准确度通常表示更准确、更可靠的废水浓度数据,提高决策的可信度。电镀废水监控准确度如图7所示。

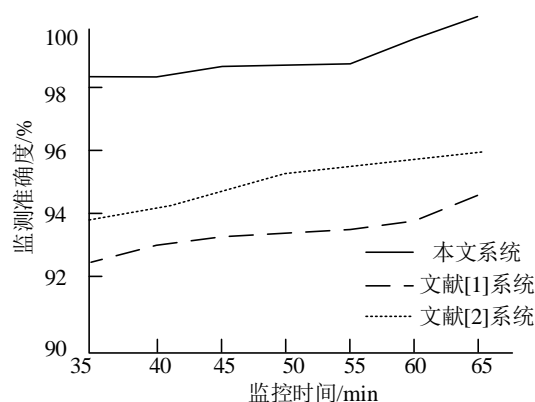
如图7所示,在较短时间内的电镀废水监控准确度对比中,本文系统随着监控时间的增加监测准确度逐渐升高,监控时间在25 min后,监测准确度有所下降,其主要原因是在最初的几分钟内,本文系统进行校正和调整,以提高电镀废水监控的准确度。随着时间的推移,系统逐渐趋于稳定,并达到了一个较高的准确度水平。然而,在25 min后,由于监测条件的变化或其它因素的影响,系统出现漂移和误差累积,从而导致监测准确度下降。此时本文系统通过利用孤独森林算法对废水中铬和镍浓度数据进行模式识别和监测,对监控结果进行重新校准,以维持系统的准确性,以保证整体监测准确度一直保持在95%以上;文献[1]系统的监测准确度保持在92%以上;文献[2]系统的监测准确度保持在91%以上。在较长时间内的电镀废水监控准确度对比中,随着监测时间的增加,本文系统、文献[1]系统和文献[2]系统监测准确度逐渐提高,且本文系统的准确度高于两种对比系统。综合上述结果可知,本文系统可以获得更准确、更可靠的废水浓度数据。

电镀铬镍混合废水浓度监控数据传输效率是指监测系统将采集到的数据准确、及时地传输给监控中心或数据系统的能力。数据传输效率 V 公式表示为:

$$V = \frac{v}{v_{\text{sum}}} \times 100\% \quad (7)$$



(a) 较短时间内的电镀废水监控准确度曲线对比



(b) 较长时间内的电镀废水监控准确度曲线对比

图7 不同方法下电镀废水监控准确度曲线对比

Fig. 7 Comparison of accuracy curves for electroplating wastewater monitoring by different methods

式中: v 表示有效数据的传输量; v_{sum} 表示传输总数据量。3种方法均采用计算机系统进行废水监控,因此,通过对比3种方法的数据传输效率,判断本文系统的运行性能。实验结果如8所示。

分析图8可知,3种系统的输出传输效率存在一定的波动情况,其主要原因是废水排放点的位置导致的监控数据传输的不稳定。即如果监控设备与数据接收点之间的距离较远,造成信号传输过程中受到干扰,引起衰减,从而影响传输效率的波动。在相同的废水量下,本文系统的数据传输效率较高于文献[1]系统和文献[2]系统的数据传输效率,且一直保持在96%以上。虽然在本文系统监控数据传输过程中,随着废水量增加,监控数据的传输量相应增加时引起了网络拥塞,导致传输效率出现不同程度的下降,但是本文系统通过监控系统软件协议代码

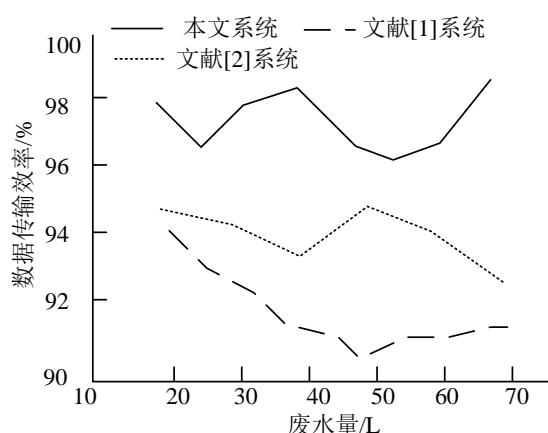


图8 不同方法下数据传输效率对比

Fig. 8 Comparison of data transmission efficiency by different methods

以最快的速度对系统进行了调整,从而保证了数据传输效率始终较高。

上述实验结果说明,本文系统能够在保持较高的监测准确率的同时还可以保持较高的数据传输效率,具有较好的运行性能。

3 结语

电镀铬镍混合废水是工业生产中常见的废水之一,其含有重金属离子等有毒有害物质和化学物质。本文充分利用了物联网的联通性,将其应用于电镀铬镍的废水监控。实验结果表明,本文系统的数据传输效率保持在96%以上,并具有较高监测准确度,同时具有良好的运行性能。本文系统应用后可以及时发现和解决潜在的环境问题,减少对自然环境的损害,保护土壤、水体和大气的质量。

参考文献

[1] 冯文谦,史金才,练植婵,等. 养殖废水处理设施自动化智能化运营与管控[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(11): 2355-2360.

[2] 杨宗政,张天宇,王元培,等. 基于互联网监控的焦化废水处理研究[J]. 中国给水排水, 2021, 37(19): 98-105.

[3] 周爱玲,贾爱忠,赵新强,等. 污水重金属离子选择性吸附的研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(9): 46-55.

[4] 池姝妍,王博涵,黄丹丹,等. 赤泥基吸附剂对废水中重金属离子吸附机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(1): 86-91.

[5] 刘维盛,王晓鹏,王赓,等. 双循环厌氧工艺在印染高浓废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2023, 43(7): 217-222.

[6] 吴启悦,李泓宣,张凤山,等. 基于GPS-X的造纸废水处理过程动态仿真研究[J]. 中华纸业, 2021, 42(22): 16-21.

[7] 曹守启,葛照瑞,张铮. 基于物联网的浮标水质监测系统与溶解氧浓度预测模型[J]. 农业机械学报, 2021, 52(11): 210-218.

[8] 施高凡,林祥德,柳华杰,等. 层层自组装薄膜改性的电化学传感器应用[J]. 中国生物医学工程学报, 2023, 42(3): 370-384.

[9] 侯卫民,马骁,栗海宁,等. 基于NS-3的城市场景LoRaWAN网络性能研究[J]. 计算机仿真, 2022, 39(1): 348-352.

[10] 葛艺,黄文超,熊焰. 基于安全协议代码的形式化辅助建模研究[J]. 计算机应用研究, 2023, 40(4): 1189-1193, 1202.

[11] Al-Sabana O, Abdellatif S O. Optoelectronic devices informatics: optimizing DSSC performance using random-forest machine learning algorithm[J]. Optoelectronics Letters, 2022, 18(3): 148-151.

[12] Lin S, Zhang T, Liang Z. Wet treatment of Ni-containing electroplating wastewater doped with Fe and Co as a hydrogen evolution catalyst[J]. Energy & Fuels, 2022, 36(7): 4107-4117.