

规模化沼气工程总挥发酸与碳酸氢盐自动滴定装置*

吴树彪 陈新颖 刘良 郭建斌 董仁杰

(中国农业大学农业部可再生能源清洁化利用技术重点实验室, 北京 100083)

摘要: 为及时有效地监测和预警厌氧发酵系统的运行稳定性,根据 Nordmann 滴定法的原理,设计了一种沼气工程厌氧发酵液总挥发酸(VFA)质量浓度和碳酸氢盐(TIC)质量浓度自动滴定装置。本装置以 LabVIEW 为平台,可精确测定厌氧发酵液的 VFA 质量浓度和 TIC 质量浓度,并能够实现 pH 计自动标定、自动滴定与补液、生成实时滴定曲线、数据处理与存储等功能。利用该装置对人工配制的混合模拟样品溶液和实际沼气工程的猪粪厌氧发酵液进行滴定试验,结果表明:测定混合模拟样品溶液和实际厌氧发酵液 VFA 质量浓度和 TIC 质量浓度的相对标准偏差均在 5% 以内,结果重复性好,准确度和精密性均比手动滴定法高,可有效避免手动滴定人为误差,提高工作效率,降低劳动强度;装置在连续运行 15 h 条件下测定结果稳定,运行性能良好,该装置在沼气工程监测和预警方面具有推广价值。

关键词: 沼气工程 厌氧发酵 挥发性脂肪酸 碳酸氢盐 自动滴定

中图分类号: S24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2015)09-0217-06

Automatic Titrator for Measurement of Total Volatile Fatty Acids and Total Inorganic Carbon in Scaled Biogas Project

Wu Shubiao Chen Xinying Liu Liang Guo Jianbin Dong Renjie

(Key Laboratory of Clean Utilization of Renewable Energy, Ministry of Agriculture, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to monitor and early warn the operational stability of anaerobic fermentation system timely and effectively, an automatic titrator for monitoring total volatile fatty acids (VFA) and alkalinity in term of total inorganic carbon (TIC) concentration in scaled biogas project was designed following the principle of Nordmann titration method. The titrator was designed based on the LabVIEW software. It can not only accurately measure the concentration of VFA and bicarbonate alkalinity, but also achieve the functions of automatic pH meter calibration, automatic titration and rehydration, generating, displaying, storing titration data and curving in real-time, etc. with the support of the host application software. The titrator was tested for examining its properties by titrating the artificially prepared mixed analog sample solution and anaerobically digested pig manure slurry. The results showed that the achieved relative standard deviations of VFA and TIC concentration in both the mixed analog sample solution and the digested pig manure slurry were less than 5%, which were lower than those in manual titration and indicated a higher measurement accuracy. Additionally, it can effectively avoid man-made error in process of traditional manual titration, improve work efficiency and reduce labor intensity. Moreover, even in the continuous long run for 15 h, the titration results were stable, indicating titrator's operational stability and good performance. The results indicated that the automatic titrator would have an important practical application value for the biogas project.

Key words: Biogas project Anaerobic digestion Volatile fatty acids Total inorganic carbon Automatic titration

收稿日期: 2014-12-19 修回日期: 2015-01-27

* “十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAD47B02)和北京市科技计划资助项目(D141100001214001)

作者简介: 吴树彪, 讲师, 主要从事废弃物处理与生物质利用研究, E-mail: wushubiao@gmail.com

通讯作者: 郭建斌, 讲师, 主要从事废弃物处理与生物质利用研究, E-mail: jianbinguo@cau.edu.cn

引言

厌氧发酵在处理有机废弃物领域得到了广泛应用^[1-3],然而发酵过程的运行稳定性常常受到很多因素的影响,如原料性质^[4]、进水负荷^[5]、水力停留时间(HRT)^[6]等。这些因素发生变化时,发酵的水解酸化过程与产甲烷过程容易波动或失衡,引起酸败的发生。例如,当进水负荷过高时,有机物在短时间内被水解产酸菌降解,产生的有机酸不能及时被产甲烷菌分解,此时若系统缓冲能力过低,碱度不足以中和产生的有机酸,会导致酸抑制甚至酸败现象,最终导致厌氧发酵系统失稳。

目前沼气工程普遍采用监测 pH 值、甲烷产率等常规指标表征发酵稳定性^[7],虽然这些指标易于监测,但具有滞后性,风险预警性不足,当监测指标异常时往往系统已经失稳。挥发性脂肪酸(VFA)质量浓度^[8]、碳酸氢盐(TIC)质量浓度^[9]和两者的比值^[10-11]等可以更直接可靠地反映系统的稳定性。厌氧发酵系统中,常用的 VFA 测定方法有滴定法、蒸馏法、比色法和气相色谱法等,碳酸氢盐质量浓度的测定方法有滴定法和分光光度法等。这些方法多数只能对挥发性有机酸和碳酸氢盐质量浓度进行分别检测,且对仪器成本和操作人员的知识水平与操作规程要求较高,直接限制了实际沼气工程的推广应用。现有自动滴定装置滴定厌氧发酵液时除存在一次滴定不能同时检测挥发性脂肪酸和碳酸氢盐质量浓度的问题外,还存在其他一些缺陷,如赖明等^[12]基于伺服控制原理设计的 PLC 自动滴定控制系统,滴定结果准确度易受机构运动时产生的震动影响;徐昊等^[13]基于 LabVIEW 设计的智能光度滴定系统,样品需要复杂的前处理,且存在终点误判等问题。因此研发一种同时精确测定挥发性脂肪酸和碳酸氢盐质量浓度的自动化检测预警装置对沼气工程的稳定化运行具有重要意义。

本文以 Nordmann 滴定法^[14]作为总挥发酸和碳酸氢盐质量浓度测定的依据,设计一种基于 LabVIEW 的规模化沼气工程 VFA/TIC 全自动滴定装置。

1 自动滴定装置结构及工作原理

1.1 系统硬件构成与原理

系统硬件主要由 P8402 型工控机、PHG-203 型传感器、USB7360 型数据采集卡、运动驱动控制器、TSA50-C 型精密位移台、Flatspin 型磁力搅拌器、电磁换向阀系、滴定管等组成,如图 1 所示。

滴定时,P8402 型工控机发出电信号,经预先设

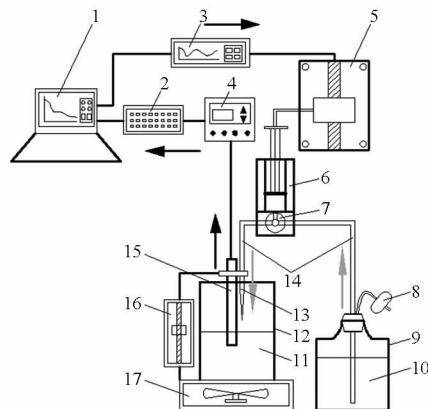


图1 TVFA/TIC 全自动滴定仪结构示意图

Fig.1 Structure of TVFA/TIC automatic titrator

1. 工控机
2. 数据采集卡
3. 运动控制器
4. 变送器
5. 精密位移台
6. 滴定管
7. 三通电磁阀
8. 透气管
9. 补液瓶
10. 稀硫酸溶液
11. 样品
12. 滴定池
13. 滴定头
14. 输液管
15. pH 电极
16. 电动升降机
17. 磁力搅拌器

定的控制程序,控制 TSA50-C 型精密位移台做纵向直线运动,进而转换为滴定管活塞的移动位移,实现对样品的滴定;在滴定过程中,样品的 pH 值由 PHG-203 型传感器实时监测,并以电信号的形式送至信号调理电路处理,然后由数据采集卡采集反馈回工控机,通过工控机上的应用程序判断是否达到滴定终点,进而控制滴定系统的运行、停止;当滴定管中滴定液不足时,控制滴定管上端三通电磁阀系,使滴定通路关闭,补液通路打开,改变位移台直线运动方向,带动滴定管活塞反向移动,实现从储液瓶中补液;当滴定结束后,滴定液的消耗体积、厌氧发酵液中碳酸盐、挥发性脂肪酸质量浓度等参数信息(数据、图线)自动显示并存入工控机。

1.2 仪器机箱结构设计

本自动滴定装置采用整体密闭式 304 不锈钢机箱,整体外形尺寸为 351 mm × 327 mm × 355 mm(长 × 宽 × 高)。为提高装置的耐酸碱腐蚀性能,机箱经折弯、钻孔、焊接、数铣等加工工艺后进行喷塑处理;为更好地将电器元件的热量带出箱体外,在机箱右侧开直径为 75 mm 的散热孔,安装散热风扇;为防止滴定管柱塞及传感器升降杆在直线运动中机构卡死,固定滴定管及 PHG-203 传感器的支架均采用 U 型夹板结构。各电子设备及机械零部件装配完成后如图 2 所示。

2 系统软件设计

滴定装置的软件基于 LabVIEW 开发设计,由用户操作面板和程序框图代码两部分组成。用户操作面板对应实际仪器的面板实现对仪器的控制和信号表达功能;程序框图代码类似于图形化流程图,以数

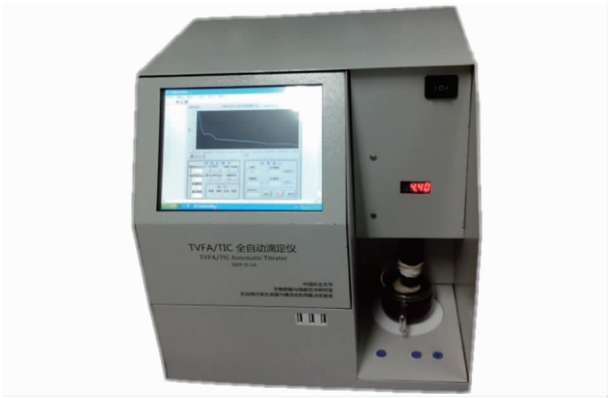


图2 TVFA/TIC 全自动滴定仪
Fig.2 TVFA/TIC automatic titrator

据流的形式响应和实现操作面板的各项功能。

2.1 主操作面板设计

本滴定装置的用户操作面板如图3所示,包括参数初始化模块、执行状态显示模块、数据显示模块、执行控制模块及滴定曲线实时显示模块5部分。

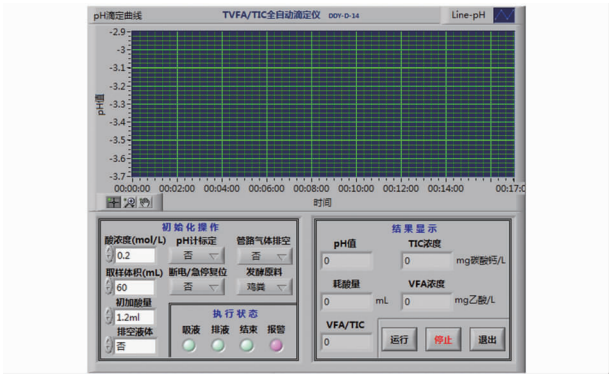


图3 TVFA/TIC 全自动滴定仪用户操作面板
Fig.3 Operation panel of TVFA/TIC automatic titrator

2.2 图形化程序框图设计

程序框图代码采用模块化程序设计方法,将系统分为设备初始化、断电复位、数据采集、pH 计标定、滴定控制、数据管理6大模块。当系统没有得到运行指令时,总是保留在等待状态,当初始化参数设置完成后发出运行指令,则按照初始化参数跳转到需要的状态,执行状态中的程序,流程如图4所示。

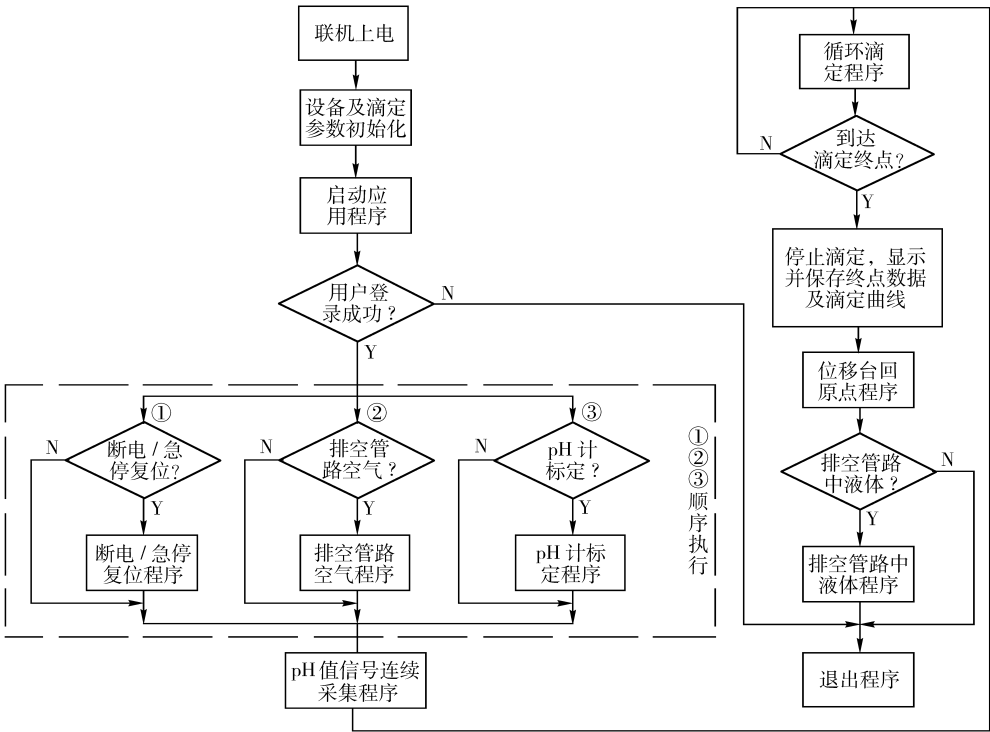


图4 系统功能实现程序流程图
Fig.4 Flow chart of system function realization

2.2.1 设备初始化及复位模块

本滴定装置在使用前若滴定管为空,需对滴定装置进行初始化操作,排出管路中的空气,防止因气体存在导致滴定结果错误。若仪器在运行过程中发生意外断电,需对其进行复位操作,防止运动控制机构未回原点而损坏设备。设备初始化及复位程序是在电动机控制子VI的基础上设计的,电动机控制子

VI图标及接线端子说明如图5所示。其中,初始化模块通过控制位移台正反向移动实现排空气体功能,断电复位模块通过读取实时存储在 Excel 表格中的位移台位置实现复位操作。

2.2.2 数据采集及pH计标定模块

本滴定装置的数据采集模块,采用调用库函数节点(Call library function node, CLF)方法调用硬件

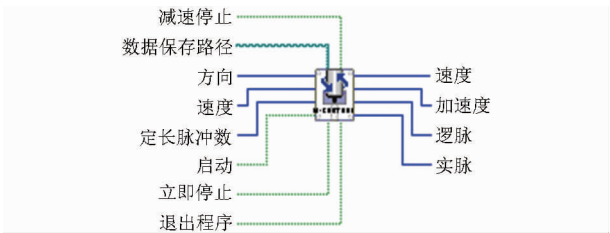


图5 电动机控制子VI图标及接线端子图

Fig. 5 Icons and terminal blocks of motor control sub-VI

生产商提供的动态链接库 (Dynamic link library, DLL) `usb7KChelper.dll` 和 `USB_32.dll` 实现与 LabVIEW 的通信,通过配置 DLL 文件的路径、函数名、线程、调用规范及输入输出参数等完成数据采集的相应功能。pH 值信号实时采集、显示和存储程序框图如图 6 所示。

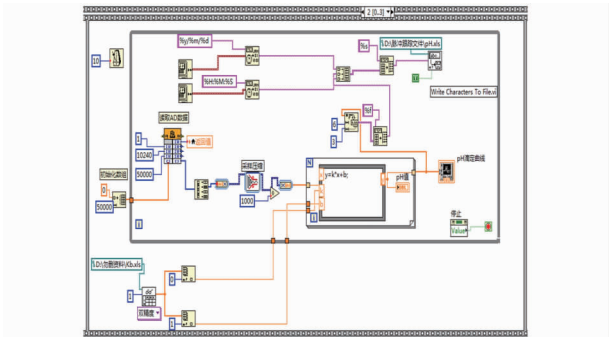


图6 pH 值实时采集、显示和存储程序框图

Fig. 6 Block panel of pH value real-time acquisition, display and storage program

pH 计标定模块的功能是将 USB7360 数据采集卡从 PHG-203 传感器中采集到的 4~20 mA 电流信号转换成对应的 pH 值。pH 计标定采用的是线性标定法,将 3 种标准溶液的 pH 值与对应传感器的电流 I 进行线性拟合,得到直线函数 $pH = kI + b$ (其中 k 、 b 分别为直线函数的斜率和截距),进而利用此函数将系统采集到的电流信号转换成对应的 pH 值。

2.2.3 自动吸排液滴定模块

利用 LabVIEW 提供的 CLF 方法调用 USB7360 数据采集卡动态链接库文件 `usb7KChelper.dll` 中的开关量输入输出函数,设置开关量的高低电平,控制电磁阀的通断,实现吸液与排液流路的切换。基于电动机控制子 VI,按照程序设定的电动机转向、速度和脉冲数等参数实现电动机的相应动作,再由传动机构转化为滴定管活塞的位移运动,实现滴定剂的滴定与补充。此外设定程序控制滴定管滴液速度,开始时快速滴定,中途中速滴定,接近终点微量慢速滴定,直至滴定结束,实现快速滴定功能。

自动滴定流程如图 7 所示。滴定前先检测样品的 pH 值,判断样品是否已酸化;滴定时,实时采集

显示样品的 pH 值,作为判断滴定终点的依据,每完成一次滴定循环,等待 T 时间让滴定液与样品充分反应后再进入下一次滴定循环;当 pH 值达到目标值时,滴定结束,退出滴定循环。

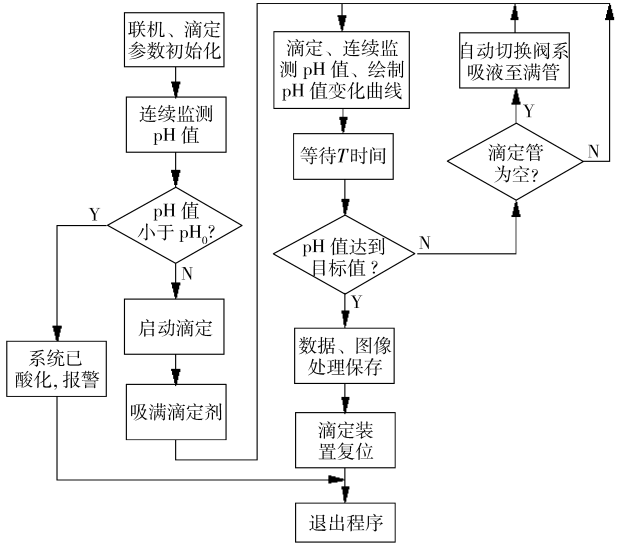


图7 自动滴定流程图

Fig. 7 Flow chart of automatic titration

2.2.4 数据处理、显示及存储模块

传感器本身的信号较弱,而且常夹杂着各种噪声信号,为了准确地获取表征被检测对象特征的定量信息,必须对传感器信号进行处理。本滴定装置中 PHG-203 传感器信号首先经变送器中的三运放精密放大电路进行硬件信号调理,再由 USB7360 数据采集卡中的 A/D 转换电路进行模数转换,最后通过上位机应用软件中的采样压缩子 VI 对动态信号求均值作为结果信号输出。

本滴定装置的数据显示模块包括滴定过程显示和滴定结果显示:滴定实时状态和滴定实时曲线反映滴定过程,分别通过用户操作面板上的指示灯和波形图表实时显示;滴定结果数据经 Formula Node VI 计算处理后通过用户操作面板上的数值显示控件显示。数据存储模块将滴定曲线图和滴定结果数据分别按照指定路径写入 PNG 和 Excel 文件。数据处理、显示及存储程序框图如图 8 所示。

3 验证试验

3.1 材料

3.1.1 原料及理化性质

以猪粪为原料的厌氧发酵液取自北京市顺义区某一沼气工程。发酵液取回后过滤除去大块杂质,测得其 pH 值为 7.83 ± 0.24 ,总固体 (TS) 质量分数为 $(0.77 \pm 0.01)\%$,挥发性固体 (VS) 质量分数为 $(0.38 \pm 0.01)\%$ 。人工配置 VFA 与碳酸氢盐质量

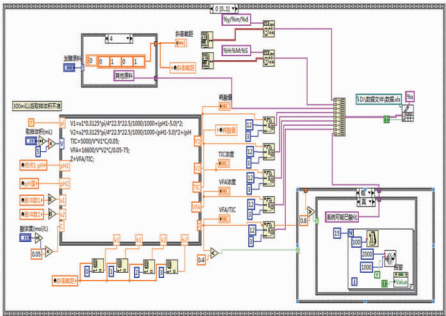


图8 数据处理、显示及存储程序框图

Fig.8 Block panel of data processing, display and storage program

浓度比值为2 500/250、3 500/1 050、6 500/3 250、9 500/6 650、12 500/11 250的混合模拟样品溶液,其中挥发性脂肪酸采用CH₃COONa溶液配置,碳酸氢盐溶液采用NaHCO₃溶液配置。

3.1.2 仪器与方法

本文自行设计的TVFA/TIC全自动滴定仪;气相色谱仪(岛津GC-2010型,日本岛津公司);总有机碳分析仪(TOC-VCPh/CPN型,日本岛津公司);实验室pH计(FE20型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)。

自动滴定法和手动滴定法均采用Nordmann联合滴定法,可实现对挥发性脂肪酸和碳酸氢盐质量浓度的同时测定^[14-15];精密仪器法采用气相色谱法

与TOC总有机碳分析法分别实现对挥发性脂肪酸与碳酸氢盐质量浓度的精确测定^[16-17]。

3.2 结果与讨论

3.2.1 仪器准确度和精密度实验

分别用本文研发的TVFA/TIC全自动滴定仪和传统手动滴定对各混合模拟样品溶液进行平行测定10次,并对仪器自动滴定值与手动滴定值进行比较分析(表1)可知,本文研发的全自动滴定仪滴定碳酸氢盐质量浓度的结果相对标准偏差在1.5%以内,精度在98.5%以上,滴定VFA质量浓度的结果相对标准偏差在5%以内,精度在95%以上,滴定精度较高。与手动滴定结果相比,自动滴定精度高于手动滴定。本文研发的TVFA/TIC全自动滴定仪与手动滴定结果吻合度较高,但与理论值相比,两种方法碳酸氢盐质量浓度滴定值均高于理论值,VFA质量浓度滴定值均低于理论值,其主要原因是Nordmann滴定法是基于厌氧发酵液得出的,混合模拟样品溶液与厌氧发酵液成分及性质存在差异,当pH值滴定到5.0时,并非只有HCO₃⁻与H⁺反应,也有一部分CH₃COO⁻与H⁺参与反应^[18],因此导致滴定值碳酸氢盐质量浓度偏高,VFA质量浓度偏低。基于该问题,下文采用实际的厌氧发酵液对本文研发的全自动滴定仪的准确度和精密度等进行验证。

表1 模拟样品溶液滴定结果

Tab.1 Titration results of simulation samples

质量浓度 理论比值	滴定方式	TIC 质量浓度(以碳酸钙计)			VFA 质量浓度(以乙酸计)		
		理论值	平均值	相对标准	理论值	平均值	相对标准
		/(mg·L ⁻¹)	/(mg·L ⁻¹)	偏差/%	/(mg·L ⁻¹)	/(mg·L ⁻¹)	偏差/%
0.1	手动	2 500	2 579. 000	0. 523	250	155. 740	21. 582
	自动		2 575. 620	0. 504		105. 022	4. 482
0.3	手动	3 500	3 780. 500	0. 563	1 050	811. 440	7. 034
	自动		3 800. 835	1. 328		914. 644	2. 261
0.5	手动	6 500	7 299. 500	0. 540	3 250	2 743. 680	3. 135
	自动		7 349. 544	0. 900		2 671. 008	3. 107
0.7	手动	9 500	11 091. 000	0. 445	6 650	5 691. 840	2. 026
	自动		11 372. 948	1. 260		5 715. 115	1. 947
0.9	手动	12 500	14 990. 500	0. 741	11 250	9 559. 640	2. 329
	自动		15 511. 909	1. 243		9 558. 476	2. 156

3.2.2 实际厌氧发酵液的准确度、精密度及连续运行稳定性试验

由于实际发酵液成分复杂,模拟样品溶液很难模拟实际厌氧发酵液,因此选择猪粪厌氧发酵液作为试样对其VFA质量浓度和碳酸氢盐质量浓度进行测定。

采用精密仪器法检测猪粪厌氧发酵液的VFA质量浓度与碳酸氢盐质量浓度作为理论真值,测得

VFA质量浓度理论真值为(399.7±23.1)mg/L(以乙酸计),碳酸氢盐碱度理论真值为(7 843.1±52.4)mg/L(以碳酸钙计)。分别用本文研发的TVFA/TIC全自动滴定仪和传统手动滴定法测定猪粪厌氧发酵液的VFA质量浓度与碳酸氢盐质量浓度,每隔0.5h测定1次,连续重复测定30次,并与理论真值进行比较,结果如图9所示。

图9数据中(TIC与VFA质量浓度分别以碳酸

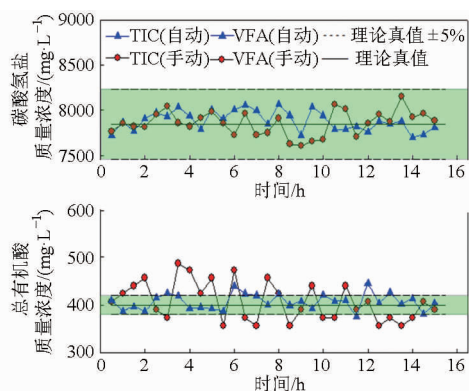


图9 猪粪厌氧发酵液滴定结果

Fig.9 Titration results of pig manure anaerobic fermentation slurry

钙和乙酸计),本文研发的自动滴定仪与手动滴定测得的VFA质量浓度相对标准偏差分别为4.64%和8.25%,碳酸氢盐质量浓度相对标准偏差分别为1.55%和1.73%。与手动滴定结果比较,自动滴定结果相对标准偏差均小于手动滴定,且精度均在95%以上;与精密仪器测定结果比较,VFA质量浓度与碳酸氢盐质量浓度自动滴定值均位于理论真值的 $\pm 5\%$ 以内,结果表明Nordmann滴定法测定实际厌氧发酵液中挥发性脂肪酸质量浓度与碳酸氢盐质量浓度时结果准确,不存在测定人工配样碳酸氢盐质量浓度滴定值偏高、VFA质量浓度偏低的现象,这可能是因为Nordmann滴定法本身就是基于实际厌氧发酵液得出的。碳酸氢盐质量浓度手动滴定值位于理论真值的 $\pm 5\%$ 以内,但VFA质量浓度手动滴定值位于理论真值的 $\pm 10\%$ 左右,表明TVFA/TIC全自动滴定仪准确度较手动滴定高。此外,仪

器连续运行15 h的条件下,测定结果稳定,表明本文研发的TVFA/TIC全自动滴定仪连续运行的稳定性较好。

本文研发的TVFA/TIC全自动滴定仪实现了滴定控制、搅拌和数据存读的自动化,减少了手动操作的人为因素带来的测量误差,提高了工作效率,降低了劳动强度,因此在沼气工程的监测预警方面具有较好的应用推广价值。但本文主要针对猪粪厌氧发酵液进行了验证,对其他不同原料(如鸡粪、牛粪、秸秆及混合原料等)的厌氧发酵液将在后续研究中进一步验证。

4 结论

(1)研发的基于LabVIEW的规模化沼气工程总有机酸和碳酸氢盐自动滴定装置采用常用元部件,结构简单、人机界面友好、操作简便、自动完成信号的分析处理,实时采集、显示、存储测试数据,避免了繁琐的人工测定和计算过程。

(2)该装置滴定过程采用快速、中速、慢速滴定,有效避免了手动滴定时出现的滴过和假终点问题。

(3)该装置滴定实际沼工程的猪粪厌氧发酵液结果表明:其测定发酵液VFA质量浓度和碳酸氢盐质量浓度的相对标准偏差均在5%以内,结果重复性好,准确度和精密度均比手动滴定法高;在连续运行15 h的条件下测定结果稳定,表明其连续稳定运行性能良好。该装置能够为沼气工程监测预警提供技术支持,具有一定的应用推广价值。

参 考 文 献

- 施翔星,梁玮.有机废弃物厌氧发酵产气研究进展及其车用燃料应用[J].天然气工业,2010,30(8):105-108,124.
Shi Xiangxing, Liang Wei. Progress of research on biogas generation by anaerobic digestion of organic wastes and its application as a vehicle fuel [J]. Natural Gas Industry, 2010, 30(8): 105-108, 124. (in Chinese)
- 程序,梁近光,郑恒受,等.中国“产业沼气”的开发及其应用前景[J].农业工程学报,2010,26(5):1-6.
Cheng Xu, Liang Jinguang, Zheng Hengshou, et al. Tapping of China's biogas industry and its perspective [J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(5): 1-6. (in Chinese)
- 任峰,刘应宗,牛东晓.农村生物质废弃物沼气化利用回收模式优化[J].农业工程学报,2012,28(1):190-195.
Ren Feng, Liu Yingzong, Niu Dongxiao. Optimization of rural biomass waste recycling patterns for biogas-oriented utilization [J]. Transactions of the CSAE, 2012, 28(1): 190-195. (in Chinese)
- Nain M Z, Jawed M. Performance of anaerobic reactors at low organic load subjected to sudden change in feed substrate types [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2006, 81(6): 958-965.
- Ward A J, Hobbs P J, Holliman P J, et al. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(17): 7928-7940.
- Converti A, Oliveira R P S, Torres B R, et al. Biogas production by means of a two-step biological process [J]. Bioresource Technology, 2008, 100(23): 5771-5776.
- 卢旭珍.动植物生产废弃物厌氧消化工艺研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2004.
Lu Xuzhen. Study on anaerobic digestion process of organic waste of animals and vegetation [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2004. (in Chinese)

2003. (in Chinese)

- 10 葛令行,魏正英,唐一平,等. 迷宫流道内沙粒-壁面碰撞模拟与 PIV 实验[J]. 农业机械学报,2009,40(9):46-50.
Ge Lingxing, Wei Zhengying, Tang Yiping, et al. Simulation and experimental analysis on sand-wall collisions in labyrinth channel emitter[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009,40(9):46-50. (in Chinese)
- 11 孙昊苏. 滴灌水器迷宫流道内水流及颗粒物运动特征测试[D]. 北京:中国农业大学,2012.
Sun Haosu. Visualizing flow characteristics in labyrinth path of drip irrigation emitters with DPIV and PDPA technology[D]. Beijing: China Agricultural University, 2012. (in Chinese)
- 12 DANTEC Measurement Technology[M]. PDA Installation & User's Guide. Denmark,1994.
- 13 李丹勋. 悬移质颗粒运动特性的研究[D]. 北京:清华大学,1999.
Li Danxun. Study on the motion characteristics of suspended particles[D]. Beijing: Tsinghua University, 1999. (in Chinese)
- 14 Reeks M W. On the dispersion of small particles suspended in an isotropic turbulent fluid[J]. Journal of Fluid Mechanics, 1977, 83(3): 529-546.
- 15 胡春宏. 关于泥沙运动基本概率的研究[J]. 水科学进展, 1998, 9(1): 15-21.
Hu Chunhong. Investigation on basic probability of grain motion[J]. Advances in Water Science, 1998, 9(1): 15-21. (in Chinese)
- 16 Ninto Y, Garcia M H. Experiments on particle-turbulence interactions in the near-wall region of an open channel flow: implications for sediment transport[J]. Journal of Fluid Mechanics, 1996, 326: 285-319.
- 17 Zhou B, Li Y, Pei Y, et al. Quantitative relationship between biofilms components and emitter dogging under reclaimed water drip irrigation[J]. Irrigation Science, 2013, 31(6): 1251-1263.
- 18 李云开, 宋鹏, 周博. 再生水滴灌系统灌水器堵塞的微生物学机理及控制方法研究[J]. 农业工程学报, 2013, 29(15): 98-107.
Li Yunkai, Song Peng, Zhou Bo. Microbiology mechanism and new controlling methods for emitter clogging in the reclaimed water drip irrigation system[J]. Transactions of the CSAE, 2013, 29(15): 98-107. (in Chinese)
- 19 杨培岭, 廖人宽, 任树梅, 等. 化学调控技术在旱地水肥利用中的应用进展[J]. 农业机械学报, 2013, 44(6): 100-109.
Yang Peiling, Liao Renkuan, Ren Shumei, et al. Application of chemical regulating technology for utilization of water and fertilizer in dry-land agriculture[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(6): 100-109. (in Chinese)

(上接第 222 页)

- 8 Pind P F, Angelidaki I, Ahring B K. Dynamics of the anaerobic process: effects of volatile fatty acids [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2003, 82(7): 791-801.
- 9 Martin C, Alriksson B, Sjode A, et al. Dilute sulfuric acid pretreatment of agricultural and agro-industrial residues for ethanol production [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2007, 137-140: 339-352.
- 10 Barampouti E M P, Mai S T, Vlyssides A G. Dynamic modelling of the ratio of volatile fatty acid/bicarbonate alkalinity in a UASB reactor for potato processing wastewater treatment [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2005, 110(1-3): 121-128.
- 11 Sánchez E, Borja R, Travieso L, et al. Effect of organic loading rate on the stability, operational parameters and performance of a secondary upflow anaerobic sludge bed reactor treating piggery waste [J]. Bioresource Technology, 2005, 96(3): 335-344.
- 12 赖明, 纪跃波. 基于 PLC 的自动滴液机精密滴定控制技术 [J]. 集美大学学报: 自然科学版, 2014, 19(2): 137-142.
Lai Ming, Ji Yuebo. The PLC-based control technology of titration precision for automatic dropping machine [J]. Journal of Jimei University: Natural Science, 2014, 19(2): 137-142. (in Chinese)
- 13 徐昊, 许根国. 基于 LabVIEW 的虚拟光度滴定系统 [J]. 现代仪器, 2012, 18(4): 47-51.
Xu Hao, Xu Genguo. The virtual photometric titration system on LabVIEW [J]. Modern Instruments, 2012, 18(4): 47-51. (in Chinese)
- 14 Rieger C, Weiland P. Prozessstörungen frühzeitig erkennen [J]. Biogas Journal, 2006(4): 18-20.
- 15 吴树彪, 顾雯雯, 庞昌乐, 等. 厌氧发酵碱度和有机酸在线监测系统设计与实验 [J]. 农业机械学报, 2013, 44(10): 172-176.
Wu Shubiao, Gu Wenwen, Pang Changle, et al. Design and test of Alkalinity and VFA online monitoring system in anaerobic fermentation [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(10): 172-176. (in Chinese)
- 16 刘芳, 张万钦, 吴树彪, 等. 厌氧发酵中挥发酸含量与碳酸氢盐碱度的滴定法修正 [J]. 农业机械学报, 2013, 44(9): 91-96.
Liu Fang, Zhang Wanqin, Wu Shubiao, et al. Titration method for total inorganic carbon and volatile fatty acids determination in anaerobic digestion [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(9): 91-96. (in Chinese)
- 17 Zoutberg G R, Eker Z. Anaerobic treatment of potato processing wastewater [J]. Water Science and Technology, 1999, 40(1): 297-304.
- 18 华东理工大学分析化学教研组, 成都科学技术大学分析化学教研组. 分析化学 [M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 1995.