

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.10.027

厌氧发酵碱度和有机酸在线监测系统设计与实验*

吴树彪¹ 顾雯雯¹ 庞昌乐¹ 董仁杰¹ 邓媛方²

(1. 中国农业大学工学院, 北京 100083; 2. 江苏省生物质能与酶技术重点实验室, 淮安 223300)

摘要: 厌氧发酵过程中发酵液缓冲能力不足容易导致系统酸化, 碱度是衡量发酵液缓冲能力的重要指标, 其在线监测成为控制厌氧发酵过程稳定运行的重要手段。设计了一种基于碱度和有机酸(VFA)联合滴定的在线监测系统, 详细介绍了基于 LabVIEW 的软件系统设计。该系统能够同时测定碱度和 VFA, 实现了 pH 值标定、微量液体自动滴定和补充、实时生成滴定曲线、自动分析计算等功能。实验验证结果表明: 该系统具有快速测定发酵液碱度和 VFA 的能力, 相对标准偏差基本在 5% 左右, 低于手动滴定值, 测定的准确度和精度较高。

关键词: 厌氧发酵液 碱度 有机酸 在线监测 滴定 实验

中图分类号: S216.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)10-0172-05

Design and Test of Alkalinity and VFA Online Monitoring System in Anaerobic Fermentation

Wu Shubiao¹ Gu Wenwen¹ Pang Changle¹ Dong Renjie¹ Deng Yuanfang²

(1. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. Jiangsu Key Laboratory for Biomass-based Energy and Enzyme Technology, Huaian 223300, China)

Abstract: Lack of buffering capacity of fermentation substrate in anaerobic digestion may easily lead to acidification. Alkalinity is a key indicator for measuring buffering capacity of the fermentation substrate, so its online monitoring should be enhanced to keep the anaerobic fermentation process stable automatically. An online monitoring system based on joint titration of alkalinity and VFA was designed. The software system was introduced in detail. The system could determine alkalinity and VFA simultaneously, which achieved real-time curve display and pH meter calibration. Moreover, automatic analysis could be realized. The experiment results showed that the system had the ability of the rapid determination of alkalinity and VFA in the fermentation process. The relative standard deviation was less than 5%, which was lower than the manual titration and indicated a high measurement accuracy of the proposed system.

Key words: Anaerobic fermentation substrate Alkalinity Volatile fatty acid Online monitoring Titration Test

引言

厌氧发酵过程是一个复杂的微生物代谢过程, 既具有高效的生物处理能力, 同时可以产生生物能源沼气, 因此获得广泛的研究和应用^[1-2]。在厌氧发酵过程的产酸和产甲烷阶段, 若系统缓冲能力过

低, 碱度不足以中和产生的有机酸(VFA)会导致厌氧消化系统有机酸的积累^[3-4], 因此准确直接地测定碱度具有重要意义, 碱度参数的在线监测已成为现代发酵工程的一种趋势。采用计算机对碱度进行在线监测和控制不仅能提高工作效率, 还能降低工人劳动强度, 提高自动化水平。采用自动电位滴定

收稿日期: 2013-03-29 修回日期: 2013-05-06

*“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAD47B00、2011BAD15B04)和江苏省生物质能与酶技术重点实验室开放课题资助项目(JSBEET1221)

作者简介: 吴树彪, 讲师, 主要从事生物质能工程与低碳技术研究, E-mail: wushubiao@gmail.com

通讯作者: 庞昌乐, 副教授, 博士生导师, 主要从事生物质能工程与低碳技术研究, E-mail: pangcl@cau.edu.cn

仪测定碱度时,可较好地实现滴定过程自动化^[5],但是对于不同的碱度采用不同的滴定方法和不同的计算模型^[6-7],数据分析过程不够完善。马东晨等^[8]虽然通过对瑞士万通电位滴定仪的滴定程序中的“电位评估”和“计算”进行编辑,仅采用一种方法就适用于所有水中碱度的测量,但是采用常规酸碱滴定法测定发酵液碱度时容易受 VFA 盐的影响,使碱度测定值偏高^[9]。还有许多学者对于碱度的自动测定做了研究,赵全宝^[10]设计的在线测定 VFA 和碱度的自动滴定系统只是实现了滴定过程的自动化,并未将计算模型与计算机集成,所构建的 6 点滴定法滴定准确,但操作繁琐、计算复杂。目前商品化的碱度在线分析仪等系统,多用于工业锅炉水、循环水总碱度测量,测量范围较窄,不能满足发酵液浓度范围要求。

本文基于 2 点联合滴定方法^[11]设计一种在线监测系统,该系统能够同时精确测定碱度和 VFA,还能够实现 pH 计 2 点校准、液体微量滴定和吸收、生成滴定曲线和数据处理与存储等功能。

1 系统组成及工作原理

系统硬件组成主要包括计算机、pH 计、USB7360D 数据采集卡(中泰研创科技公司)、TSA50-C 平移台及控制模块(北京卓立汉光公司)和电磁阀等,如图 1 所示。

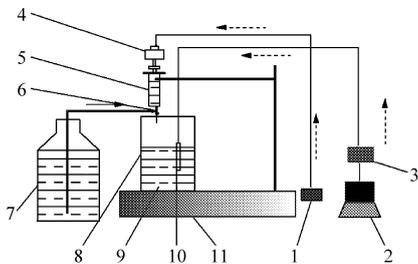


图 1 碱度和 VFA 在线监测系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of alkalinity and VFA online monitoring system

1. 控制箱
2. 计算机
3. DAQ
4. 精密平移台
5. 滴定管
6. 电磁阀
7. 储液瓶
8. 滴定池
9. 搅拌子
10. pH 计
11. 磁力搅拌器

平移台、步进电动机与针筒式滴定管组成滴定驱动装置,平移台由步进电动机控制,将电动机的转动转换成平移台的直线运动;电磁阀是本系统的执行器,由电控信号控制开启或关闭,实现对管道中流体介质的通断控制和流路切换^[12-13]。上位机 LabVIEW 程序和控制箱模块构成滴定程序控制单元,通过 RS232 进行电信号传递。上位机运行程序,通过数据采集卡将 pH 计的电流信号输入到计算机中处理、显示和保存,并发送指令给控制箱控制

模块,使平移台向下运动,然后根据采集到的 pH 值进行滴定终点判断,进而决定系统是吸液还是滴液。图中实线箭头为液流,虚线箭头为电信号流。

2 系统软件功能设计

碱度在线监测系统以 LabVIEW 为软件开发平台。系统软件功能主要包括 pH 值信号采集与标定、液体自动进样与滴定、数据自动保存与查询、实时生成滴定曲线等。图 2 为系统主操作控制界面,在此界面上,用户可以设置参数,查看系统的运行状态等。在 LabVIEW 中,一个 VI 代表一个应用程序,整个程序则是由很多个子 VI 组成。因此可以采用模块化程序设计方法,将系统分为不同功能的几个模块,然后对每个模块分别进行设计做成子 VI 以供调用。本文设计的碱度在线监测系统主要包括数据采集、数据管理和控制输出 3 个模块。

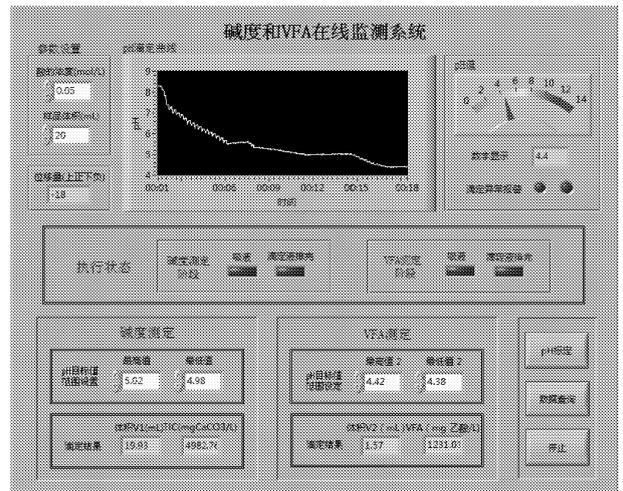


图 2 操作面板

Fig. 2 Operation panel

2.1 数据采集模块

数据采集是指将传感器的模拟信号转换成数字量传递到计算机并以原物理参数形式显示出来的过程。LabVIEW 只提供 NI 公司生产的硬件设备驱动程序,无法直接调用其他公司生产的硬件设备,但通过设备自带的动态链接库文件(Dynamic link library, DLL)^[14-16]可以实现与 LabVIEW 的通信。动态链接库起到接口作用,上层应用程序通过调用动态链接库中的接口函数对数据采集设备进行控制。在 USB7360D 自带的文件 USB7kc.dll 中封装了采集卡涉及到的所有函数,利用库函数节点(Call library function node, CLN),通过调用相应的函数,并设置 DLL 文件的路径、函数名、参数输入和输出等可以完成数据采集,调用过程为“互连接口—库与可执行程序—调用库函数节点”。图 3 为数据采集程序流程图,以 while 循环为主,辅以平铺式、层

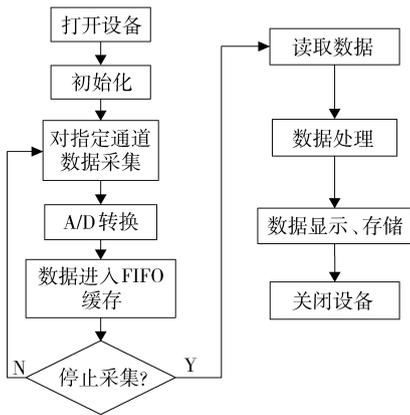


图3 数据采集程序流程图

Fig. 3 Flow chart of data collection program

叠式顺序结构完成。

数据采集卡从传感器中采集到的是电流信号,还需要将数据转换成相应的 pH 值。数据转换采用的是 2 点校准法,将 2 种标准溶液的 pH 值和采集到的电流通过线性拟合得到直线函数,并利用此函数将系统采集到的电流信号转换成 pH 值。

2.2 数据管理模块

2.2.1 数据处理

数据处理是监测系统中非常重要的环节。信号采集过程中,不可避免地会受到外界噪声影响,为了消除这些干扰,提高采集信号的精确性,需要对采集到的信号作一些处理。滤波是软件信号处理的重要手段。比较常用的软件滤波方法有限幅滤波法、中位值滤波法、算术平均滤波法和递推平均滤波法。根据实际情况,本系统选择算术平均滤波法。这种方法的优点是能够避免一般随机性干扰信号的影响。方法是连续取 N 个采样值进行算术平均运算。

碱度 R_{TIC} 和挥发酸 R_{VFA} 的实际值分别为

$$R_{TIC} = 5000V_1/V \quad (1)$$

$$R_{VFA} = 16600(V_1 - V_2)/V - 75 \quad (2)$$

式中 V ——样品体积, mL

V_1 ——pH 值从初始值滴定到 5.0 时消耗酸的体积, mL

V_2 ——pH 值从 5.0 滴定到 4.4 时消耗酸的体积, mL

模型在 pH 值滴定到 5.0 时,质量分数接近 95% 的 HCO_3^- 转化成 H_2CO_3 ,继续滴定 pH 值到 4.4,此时质量分数近 80% 的 VFA 被滴定,该方法能克服常规滴定法(pH 值滴定到 3.6 或 3.8)中碱度和 VFA 相互干扰的问题,与联合滴定法^[9]相比,不需要蒸馏煮沸,测定过程简单、方便、快速且成本低。

滴定过程采用 0.05 mol/L 的稀硫酸滴定样品。

2.2.2 数据显示

数据动态实时显示是仪器的必备功能,通过显

示功能可以实时查看滴定系统的运行状态,常见的有数字仪表显示、指示灯和图形显示等形式。数字仪表显示主要是为了增强系统的可视化功能,采用数值显示控件实现。本系统设置了终点 pH 值的上、下限,当滴定酸过量使 pH 值超过下限值时,指示灯变亮提醒操作人员注意。另外,为了使操作人员准确地判断程序执行进程,还设置了方形指示灯用于指示运行状态。图形显示控件的功能是为了查看滴定曲线,了解滴定趋势,有波形图表和波形图 2 种方式。本系统采用波形图表实时显示采集的数据。

2.2.3 数据存储查询

实验过程中会产生大量数据,为了方便高效地对这些数据进行记录和管理,利用数据库设计了数据自动存储、查询功能,具体实现方法是:通过建立 LabSQL 工具包与数据库之间的 ODBC (Open database connectivity) 连接^[17-19],将采集的数据和计算结果保存在 Access 数据库中,再通过 SQL 语句执行查询操作^[12]实现存储数据在屏幕上的再现。采用数据库存储数据存储量大、效率高,可以对数据进行集中控制和管理,实现方法简单。

2.3 控制输出模块

控制输出主要包括电磁阀控制和滴定控制 2 部分。电磁阀控制的功能是进行溶液流路切换,由采集卡的开关量实现,在 LabVIEW 中调用 DOBit 函数设置开关量的高低电平输出状态,1 表示高电平,控制电磁阀通电,0 表示低电平,控制电磁阀断电,从而控制电磁阀开关。

滴定控制是实现滴定剂的滴定与补充,可以根据溶液的 pH 值决定滴定速度的范围。开始滴定时,pH 值远远大于设定范围上限值,选择较快的速度进行滴定,快接近滴定目标值时,自动转换到低速滴定。滴定控制通过控制箱提供的 ActiveX 控件 ZolixSC300.ocx 实现对平移台速度、加速度及位移的控制。

滴定流程如图 4 所示。在滴定样品时,程序实

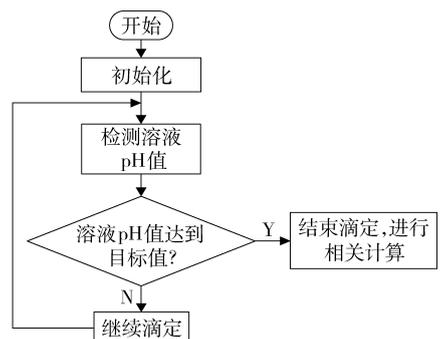


图4 滴定流程图

Fig. 4 Flow chart of titration

时采集显示样品 pH 值,作为滴定终点判断的依据。随着酸溶液的添加,样品 pH 值逐渐降低,根据显示的值判断是否在设定范围内。当 pH 值到达设定目标值范围时,结束滴定程序并进行酸溶液消耗体积的计算;反之,继续滴定,直到 pH 值达到目标值为止。酸溶液的输出由平移台控制,酸溶液消耗体积由滴定管截面积与平移台移动位移相乘计算得到。

3 验证实验

3.1 仪器及试剂

自行设计的自动滴定系统、78-2 型磁力加热搅拌器、0.05 mol/L 稀硫酸、无水乙酸钠、碳酸氢钠。

3.2 实验方法

厌氧发酵的原料多种多样,为了使系统更有普适性,根据实验室条件,本文采用模拟样品溶液和多种实际样品溶液对系统分别进行验证实验。

模拟样品溶液配置方法是分别在理论质量浓度 2 000、4 000、5 000、6 000、8 000、10 000、12 000 mg/L 的醋酸钠溶液(以 CH_3COOH 计)中分别加入质量浓度为 6 000、8 000、10 000、12 000、15 000、17 000、20 000 mg/L 的碳酸氢钠溶液(以 CaCO_3 计)。对这几组溶液分别进行滴定。实际样品采用的是以鸡粪、餐厨和蔬菜为原料的厌氧发酵液。实验分实验组和对照组,以本文自动滴定系统滴定为实验组,以

手动控制滴定为对照组,取发酵液进行滴定实验。

3.3 实验结果与讨论

表 1 为模拟样品溶液滴定结果。

表 1 模拟样品溶液滴定结果

Tab.1 Titration results of simulated samples

理论值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	R_{TIC}		理论值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	R_{VFA}	
	平均值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	相对标准 偏差/%		平均值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	相对标准 偏差/%
6 000	6 687.32	0.66	2 000	2 198.42	3.81
8 000	8 741.68	3.39	5 000	5 245.77	1.59
10 000	10 708.60	1.73	4 000	4 151.38	5.77
12 000	13 276.45	1.73	6 000	6 561.35	3.79
15 000	16 259.55	2.28	8 000	8 740.55	4.15
17 000	18 969.45	2.93	10 000	10 445.65	0.98
20 000	22 422.40	3.58	12 000	13 855.75	2.96

注:相对标准偏差为标准偏差与平均值之比。

由表 1 可以看出,本文设计的碱度在线监测系统滴定结果的相对标准偏差在 5% 左右,精度在 95%,精度较高;与理论值相比,滴定值的相对误差在允许的范围。由模拟的样品实验验证结果可知本系统基本上能够满足发酵液中碱度和 VFA 测定的要求。

表 2 为鸡粪、餐厨和蔬菜为原料的发酵液实验组和对照组的滴定结果。

由表 2 可得出,各厌氧发酵液实验组的碱度和

表 2 实际样品滴定结果

Tab.2 Titration results of actual samples

原料	序号	R_{TIC}			相对标准 偏差/%	R_{VFA}			相对标准 偏差/%	
		实测值 $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	平均值 $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	标准偏差 $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		实测值 $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	平均值 $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	标准偏差 $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		
鸡粪	1	34 638.90				8 268.93				
	实验组	2	34 748.20	34 493.29	351.29	1.02	8 631.70	8 631.71	431.95	4.20
	3	34 092.50				8 994.49				
	对照组	1	34 000.00				8 847.50			
	2	32 750.00	33 479.17	650.52	1.94	8 640.00	8 985.83	362.78	4.18	
	3	33 687.50				9 470.00				
餐厨	1	9 572.14				2 246.28				
	实验组	2	9 353.60	9 630.42	310.09	3.41	2 246.28	2 294.82	84.08	3.66
	3	9 965.51				2 391.91				
	对照组	1	9 255.00				1 950.20			
	2	9 900.00	9 553.33	325.21	3.22	2 166.00	2 204.73	275.95	12.50	
	3	9 505.00				2 391.90				
蔬菜	1	5 092.03				6 455.03				
	实验组	2	5 070.17	5 099.31	33.39	0.66	6 455.03	6 479.22	41.89	0.64
	3	5 135.74				6 527.59				
	对照组	1	5 250.00				6 233.00			
	2	5 362.50	5 320.83	61.66	1.16	6 357.55	6 329.83	86.39	1.36	
	3	5 350.00				6 399.00				

VFA 的测定值相对标准偏差均在 5% 以下,符合要求,且小于对照组的相对标准偏差,表明采用自动滴定系统的精度要好于对照组手动滴定。

自动滴定和手动滴定测得值之间的差异主要是由所用 pH 计、滴定控制方式和样品溶液搅拌方式等方面造成的。自动滴定由于实现了滴定和搅拌自动控制,减少了手动操作由视觉差异和操作熟练程度带来的测量误差。此外,厌氧发酵原料不同,对滴定结果也产生一定的影响。

4 结束语

基于碱度和 VFA 联合滴定方法开发了一种厌氧发酵过程在线监测系统。通过监测发酵液 pH 值和滴定 VFA,实现了对厌氧发酵过程的自动监控。实验验证结果表明:该系统具有快速、准确的特点,测定发酵液碱度和 VFA 产生的相对标准偏差在 5% 左右,高于手动滴定准确度和精度,具有一定的实用价值。

参 考 文 献

- 1 Yu Liang, Zhao Quanbao, Ma Jingwei, et al. Experimental and modeling study of a two-stage pilot scale high solid anaerobic digester system[J]. *Bioresource Technology*, 2012,124: 8 ~ 17.
- 2 褚华宁,张仁志,韩恩山. 碱度在厌氧中的影响及有效控制方法[J]. *环境研究与监测*,2006,19(3):50 ~ 52.
- 3 Raghid Lepisto. Extreme thermophilic (70), VFA-Fed UASB reactor: performance, temperature response, load potential and comparison with 35 and 55 °C UASB reactors[J]. *Water Research*,1999,33(14): 3 162 ~ 3 170.
- 4 Beo K. Online monitoring and control of the biogas process [D]. Lyngby: Technical University of Denmark, 2006.
- 5 朱明华. 仪器分析[M]. 2 版. 北京:高等教育出版社,1990.
- 6 姚小红,张涤,柳莉,等. 用电位滴定法测定工业用氢氧化钠中氢氧化钠和碳酸钠的含量[J]. *现代科学仪器*, 2006, 16(4):96 ~ 97.
Yao Xiaohong, Zhang Di, Liu Li, et al. Determination of sodium hydroxide and sodium carbonate of industrial sodium hydroxide by potentiometric titration[J]. *Modern Scientific Instruments*,2006,16(4):96 ~ 97. (in Chinese)
- 7 冯俊贤,王秀卿,郗文娟,等. 极弱酸碱的直接电位滴定[J]. *理化检验:化学分册*, 2004,40(2):77 ~ 79.
Feng Junxian, Wang Xiuqing, Qie Wenjuan, et al. Direct potentiometric titration of very weak acid and very weak base [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part b: Chemincal Analysis*, 2004, 40(2): 77 ~ 79. (in Chinese)
- 8 马东晨,蒋齐光,栗元文,等. 自动电位滴定法在测定水中的碱度的应用[J]. *中国卫生检验杂志*,2007(10):1 797 ~ 1 798.
Ma Dongchen, Jiang Qiguang, Li Yuanwen, et al. Application of measuring alkalinity in water by automatic potentiometric titration [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2007(10): 1 797 ~ 1 798. (in Chinese)
- 9 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.
- 10 赵全宝. 厌氧反应器的运行与在线监测[D]. 合肥:中国科学技术大学,2008.
- 11 Peter Weiland, Christa Rieger. Prozessstörungen frühzeitig erkennen[J]. *Biogas Journal*, 2006(4):18 ~ 20.
- 12 胡小蒙. 一种工业用自动在线滴定装置的研制[D]. 北京:北京有色金属研究总院,2006.
- 13 卫威. 基于 MSP430 单片机的自动滴定仪的研制[D]. 长春:吉林大学,2008.
- 14 潘海彬,周哲,李伯全. LabVIEW 下使用普通数据采集卡方法研究[J]. *微计算机信息*,2007,23(28):74 ~ 76.
Pan Haibin, Zhou Zhe, Li Boquan. Study on normal data acquisition card's application method in LabVIEW [J]. *Micro Computer Information*,2007,23(28):74 ~ 76. (in Chinese)
- 15 丁红胜,白世武,孙景春,等. 利用 LabVIEW 和国产模入卡实现信号的采集与分析[J]. *测试技术学报*,2005, 19(2): 217 ~ 221.
Ding Hongsheng, Bai Shiwu, Sun Jingchun, et al. Data acquisition and signal analysis based on LabVIEW and homemade A/D board [J]. *Journal of Test and Measurement Technology*, 2005, 19(2): 217 ~ 221. (in Chinese)
- 16 刘登峰,邵天章. 基于 LabVIEW 的发动机性能参数的实时采集分析系统的设计[J]. *移动电源与车辆*,2009(4): 33 ~ 35, 42.
Liu Dengfeng, Shao Tianzhang. The design of analyzing system of real time acquisition for the engine performance parameter based on LabVIEW[J]. *Movable Power Station & Vehicle*, 2009(4):33 ~ 35,42. (in Chinese)
- 17 吴松涛,龚家伟. 在 LabVIEW 中利用 LabSQL 实现数据库访问[J]. *国外电子测量技术*, 2006, 25(4): 53 ~ 56.
Wu Songtao, Gong Jiawei. Using LabSQL tools to access database in LabVIEW[J]. *Foreign Electronic Measurement Technology*, 2006, 25(4):53 ~ 56. (in Chinese)
- 18 金星,巢勇,王盛慧. LabSQL 数据库访问工具包的设计与实现[J]. *长春工业大学学报:自然科学版*, 2010, 31(3): 324 ~ 328.
Jin Xing, Chao Yong, Wang Shenghui. Design and application of database visit kit LabSQL[J]. *Journal of Changchun University of Technology: Natural Science Edition*, 2010, 31(3):324 ~ 328. (in Chinese)
- 19 冉宝春,郭庆吉. 应用 LabVIEW 构建和访问数据库的方法[J]. *工业仪表与自动化装置*, 2005(5): 48 ~ 50.
Ran Baochun, Guo Qingji. Building a database and accessing an interface in LabVIEW by using LabSQL [J]. *Industrial Instrumentation and Automation Device*, 2005(5):48 ~ 50. (in Chinese)