

垃圾发电厂渗滤液 UASB 系统管路结垢特征及生成机制

戴蓝兰¹, 刘晓吉², 黄智², 谢巧勤¹, 陈天虎¹, 周跃飞¹, 孙岩松², 张莹莹²,
周阳², 张德家²

(1. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 中节能(肥西)环保能源有限公司, 安徽 合肥 231241)

摘要: 升流式厌氧污泥反应器(UASB)处理垃圾渗滤液过程中,微生物矿化产物会在循环管路、沼液排出管路沉积造成管路堵塞。频繁更换管路来清除堵塞的方法劳动强度大,而且影响系统稳定运行。本文利用矿物学表征方法研究UASB系统管路结垢的矿物学和微观结构特征,探讨管路结垢形成机制,为UASB反应器管路阻垢、抑垢以及管路结垢清洗提供理论依据。结果表明:管路结垢为微生物矿化产物夹杂有机物的复合体,基本为酸可溶物,主要结晶物相为单水方解石和鸟粪石,夹杂少量方解石;鸟粪石主要呈直径0.2~0.5 mm的柱状晶体,束状、放射状排列,单水方解石呈50~350 nm球形颗粒。垃圾渗滤液在厌氧产甲烷过程中同步消耗H⁺、生成大量的CO₂,提高了沼液的碳酸根浓度,同时完成有机氮氨化、有机磷磷酸盐化过程。沼液中磷、镁、铵结合结晶出鸟粪石,钙离子和碳酸根结合结晶出碳酸盐矿物。虽然沼液中离子浓度对磷灰石过饱和,但沼液中镁离子和高浓度有机物可能抑制了它的成核和结晶生长。UASB系统中鸟粪石首先在管路表面异相成核并生长成粗大柱状晶体,单水方解石与少量有机物填充鸟粪石间空隙,从而胶结形成了具有一定强度、耐流体冲刷的管壁结垢。考虑采用5%醋酸原位酸溶方法清除管路结垢,使酸洗管路的残液酸度尽可能低,不改变大型UASB反应器内液体的pH值,还可以作为产甲烷菌底物利用提高甲烷产量。

关键词: 管路结垢; 鸟粪石; 单水方解石; 垃圾渗滤液; 厌氧发酵

中图分类号: X799.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2025)02-0463-10

Characteristics and formation mechanism of pipeline scaling minerals in the UASB anaerobic fermentation system of leachate from waste-to-energy plants

DAI Lan-lan¹, LIU Xiao-ji², HUANG Zhi², XIE Qiao-qin¹, CHEN Tian-hu¹, ZHOU Yue-fei¹,
SUN Yan-song², ZHANG Ying-ying², ZHOU Yang² and ZHANG De-jia²

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. China Energy Conservation and Environmental Protection Group (CECEP) (Feixi) WTE Co., Ltd., Hefei 231241, China)

Abstract: In the process of treating landfill leachate using the upflow anaerobic sludge blanket (UASB), microbial mineralization products can deposit and block the circulation and effluent pipes. Repeatedly replacing pipes to remove blockages is a labor-intensive process and exerts a negative impact on the stable operation of the system. The mineralogy and microscopic structural features of scaling in UASB system pipelines were investigated by mineralogical characterization methods in this study. The mechanism of scaling formation was explored. It provides a theoretical foundation for the prevention, inhibition, and cleaning of scaling in UASB reactor pipelines. The results

收稿日期: 2024-03-27; 接受日期: 2024-12-04; 编辑: 尹淑萍

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1908600, 2020YFC1908602)

作者简介: 戴蓝兰(2000-), 女, 硕士研究生, 环境工程专业, E-mail: dailla@163.com; 通讯作者: 陈天虎, 博士, 教授, E-mail: chentianhu@hfut.edu.cn。

indicated that the pipe scaling constituted a complex mixture of microbial mineralization products and organic matter, primarily consisting of acid-soluble materials. The main crystalline phases were monohydrocalcite and struvite. Struvite presented columnar crystals with diameters ranging from 0.2 nm to 0.5 mm, and arranged in bundles or radiating patterns. Monohydrocalcite appeared as spherical particles with diameters ranging from 50 nm to 350 nm. The anaerobic process producing methane production of landfill leachate consumed H⁺ and generated a large amount of CO₂, which increased the carbonate alkalinity of the anaerobic digestate. Meanwhile, organic nitrogen was ammonified, and organic phosphorus was converted into phosphate. In the digestion, phosphate, magnesium, and ammonium ions combine to crystallize into struvite, while calcium ions and carbonate ions combine to crystallize into calcite. Although the ion concentrations in the anaerobic digestate were supersaturated for hydroxyapatite and calcite, the presence of magnesium ions and high concentrations of organic matter in the anaerobic digestate may inhibit their nucleation and crystal growth. In the UASB system, struvite undergoes heterogeneous nucleation on the pipeline surface, growing into large columnar crystals. Monohydrocalcite filled the gaps between struvite crystals, incorporating a small amount of organic matter. Then, struvite and calcium carbonate were cemented together, forming pipe scaling with a certain level of strength resisting to fluid flushing. Considering the use of an in-situ acid dissolution method with 5% acetic acid to remove pipe scale, the residual acidity of the acid wash solution will keep as low as possible without altering the pH of the liquid inside the large-scale UASB reactor. Additionally, Low concentration acetic acid can serve as a substrate for methane-producing bacteria to enhance methane production.

Key words: pipe scaling; struvite; monohydrocalcite; landfill leachate; anaerobic fermentation

Fund support: National Key Research and Development Program of China (2020YFC1908600, 2020YFC1908602)

中国城市生活垃圾具有厨余物多、含水率高及热值较低等特点,焚烧法处理垃圾时必须将新鲜垃圾在垃圾储坑中储存2~10 d进行发酵熟化,以达到滤出水分、提高热值的目的(陈正瑞等,2023)。垃圾焚烧厂渗滤液主要产生于垃圾储坑,其特点是污染物浓度高,成分复杂,可生化性好,氨氮、盐分含量高,水量与水质波动大,通常采用厌氧产沼气的处理方法,在处理废液的同时实现能量回收(高波等,2021)。升流式厌氧污泥床(UASB)工艺由于具有操作简单、抗冲击负荷能力强、颗粒污泥沉降性能好等优势被广泛采用(Rattier *et al.*, 2022)。反应器内有机物微生物分解过程包括水解酸化、产氢产乙酸、同型产乙酸、产甲烷4个反应阶段,分解后最终产物主要是CO₂、H₂O、CH₄及合成厌氧微生物菌体(Zhang *et al.*, 2014; He *et al.*, 2021; Zhao *et al.*, 2021)。生活垃圾经垃圾收集车运输到垃圾厂后集中堆放,堆积产生的垃圾渗滤液再经UASB处理系统厌氧发酵。系统包括4个厌氧发酵罐,罐体直径16 m,高18 m,采用中温厌氧发酵,罐内温度35~38℃,水力停留时间约为10 d。

为了保持UASB反应器内颗粒污泥良好的悬浮状态,反应器内液体循环需要保持足够的上升流速,为此UASB反应器内外均设置了沼液循环管和沼液

排出管。然而,在UASB反应器长期运行过程中,沼液循环管和沼液排出管均存在严重结垢现象,随着管壁结垢厚度增加,管路通水直径越来越小,这严重影响UASB反应器的稳定运行。由于管路结垢难以实现直接清除,目前的解决措施是定期进行结垢管路更换。在巨型UASB反应器上高中作业更换管路结构,不仅劳动强度大、费用高,而且也会影响UASB反应器运行。揭示UASB反应器管路结垢的矿物学特征,探讨其形成机制,有助于为UASB反应器管路阻垢、抑垢以及管路结垢清洗提供理论依据。

1 样品采集与分析方法

1.1 样品采集

管路结垢样品采集于UASB系统更换的出水管路,更换周期约200 d。观察表明结垢在管路中纵向分布比较均匀,横向则表现出圈层构造。为此截取一段结垢管路,经切割、剥离外部金属管后获得一段管内结垢(图1),基本保留其管内原始状态。结垢整体呈现中空圆柱状,可以观察到明显的大晶体颗粒,外径约20 cm,内径约5 cm,有明显环带状分层,外部主体土黄色,内部呈现黑色。同时连续3天采集UASB反应器进、出水样各500 mL监测分析。

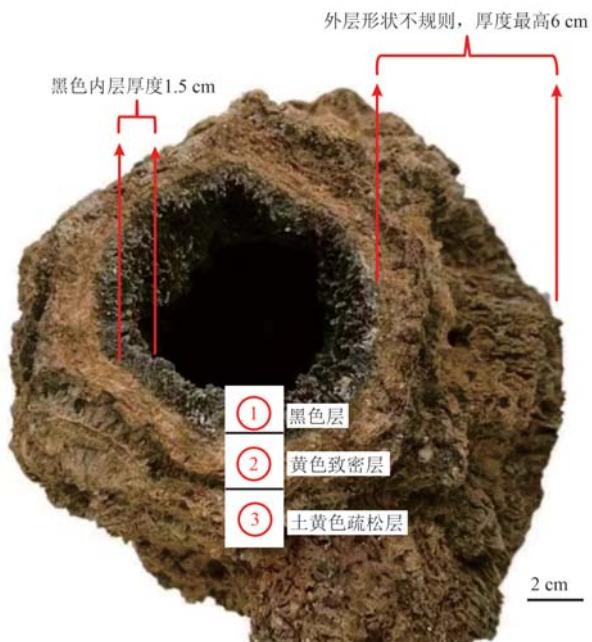


图 1 管路结垢样品

Fig. 1 Sample of the pipeline scaling

1.2 样品分析方法

中空圆柱状管路结垢样品在 40℃ 下干燥, 利用切割机横向切割两个 2 cm 厚的圆环, 其中一个用于分层取样, 取一部分分为黑色层、黄色致密层和土黄色疏松层(图 1), 再取一部分分离出粗大晶体和土状物两部分, 用于 XRD 分析, 部分制成薄片用于偏光显微镜研究; 另一个 2 cm 厚的圆环全部研磨过 100 目筛网, 代表管路结垢整体用于 XRF 分析、有机物元素分析、原子吸收分析。

全部测试在合肥工业大学分析测试中心完成。XRD 分析采用丹东浩元 2700 型 X 射线衍射仪, Cu 靶 $K\alpha$ 线, 步进扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速率 $2.4^\circ/\text{min}$, 采样步长 0.02; XRF 分析采用日本岛津 XRF-1800 型; 扫描电子显微镜(SEM)使用日立 SU8020; 场发射透射电子显微镜(TEM)使用日立 JEM-2100F 型; 火焰原子吸收光谱仪为皖仪 WYS-2200 型, 用于测定样品中 Ca、Mg; 有机元素分析仪为 Elementar Vario EL Cube 型; 总有机碳分析仪(TOC)型号为 Multi N/C 3100, 用于测定样品中无机碳含量; 利用纳氏试剂分光光度法测定水样中氨氮浓度; 钼酸铵分光光度法用于磷酸盐磷和总磷的测定。

2 结果及讨论

2.1 XRD 分析结果

由图 2a 结果可知, 黑色层、黄色致密层和土黄色疏松层主要物相基本相同, 皆为鸟粪石和单水方解石, 夹杂少量方解石。在地表环境中最常见的无水碳酸盐矿物为方解石, 少见的无水碳酸盐矿物为文石、球霰石, 更少见含水碳酸盐为单水方解石和六水碳酸钙。过去一般认为单水方解石是一种热力学亚稳定相, 在自然界非常少见, 其形成和产生需要一定的特殊条件(Chaka, 2018)。挑取土状物部分和粗大颗粒部分进行 XRD 分析, 结果显示土状物部分结晶物相基本为单水方解石, 粗晶部分包含鸟粪石和单水方解石(图 2b), 表明这部分结垢主要为鸟粪石和碳酸盐矿物的复合物。

2.2 微观结构和形貌特征

管路结垢样品的偏光显微镜研究结果显示, 土状物部分晶体颗粒细小, 仅夹杂很少量的鸟粪石细小晶体, 呈现近同心的复杂环带状, 大致呈现了结垢沿管壁表面向中心生长的特征(图 3a); 粗晶部分显示鸟粪石晶体呈现平行、放射状排列(图 3b), 细颗粒单水方解石充填鸟粪石柱状晶体粒间空隙, 并胶结成为整体。

图 3c 为管路结垢 SEM 图像, 图 3c 显示土状部分主体呈现球状、似球状和不规则状颗粒, 夹杂很少量的棒状颗粒。图 3d 为进一步放大图像, 整体呈现纳米圆球形貌, 球直径 $50 \sim 350 \text{ nm}$ 。扫描电镜元素面分布图像(图 4)可以看出, 钙和氧元素分布有很好的一致性, 镁和磷元素分布有很好的一致性。结合 XRD 分析结果, 钙和氧元素分布重叠的区域代表单水方解石; 镁和磷元素分布重叠的区域代表鸟粪石。有少量的钾、钠、氯以及钙、镁、磷呈现弥散状分布, 主要来自于沼液中溶解盐、微生物细胞内电解质脱水后留存。表明似球状颗粒总体为单水方解石, 其中夹杂少量微纳米尺度细小鸟粪石颗粒, 并与微生物残体等有机物构成复合体。

管路结垢土状样品 TEM 照片(图 5a、5b)显示, 单水方解石呈现 $50 \sim 300 \text{ nm}$ 近球形纳米晶体颗粒, 形貌特征与 SEM 观察结果类似, 也与文献(Rodriguez-Blanco *et al.*, 2014)报道的 TEM 观察结果完全一致。图 6 为土状样品 TEM 观察矿物形貌图像和元

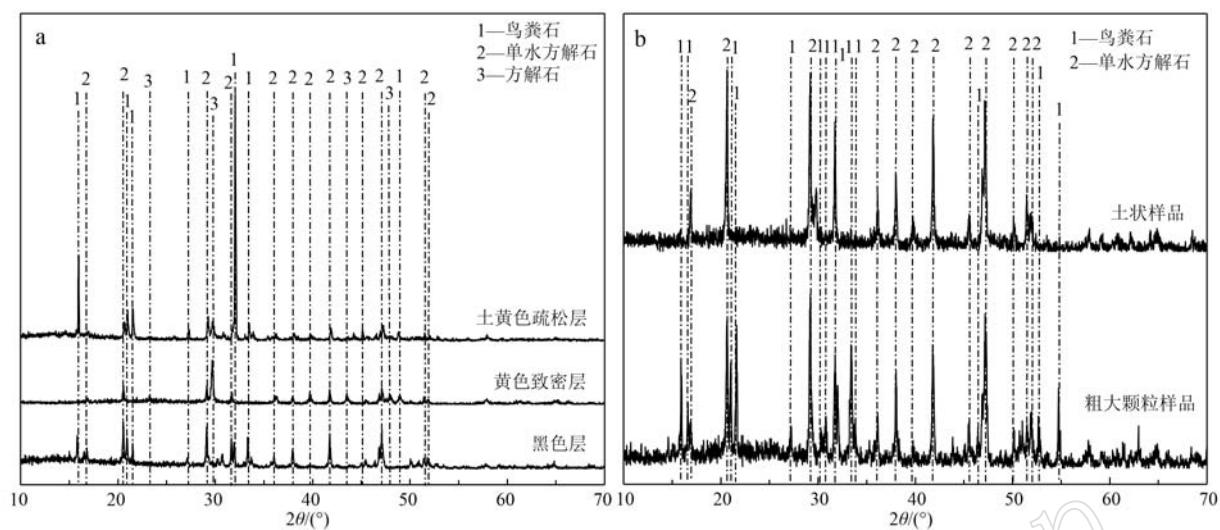


图 2 UASB 反应器出水管管路结垢 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of pipeline scaling in the effluent pipeline of UASB reactor

a—分层样品 XRD 谱图; b—两部分 XRD 谱图

a—XRD pattern of the stratified sample; b—XRD patterns of the two parts

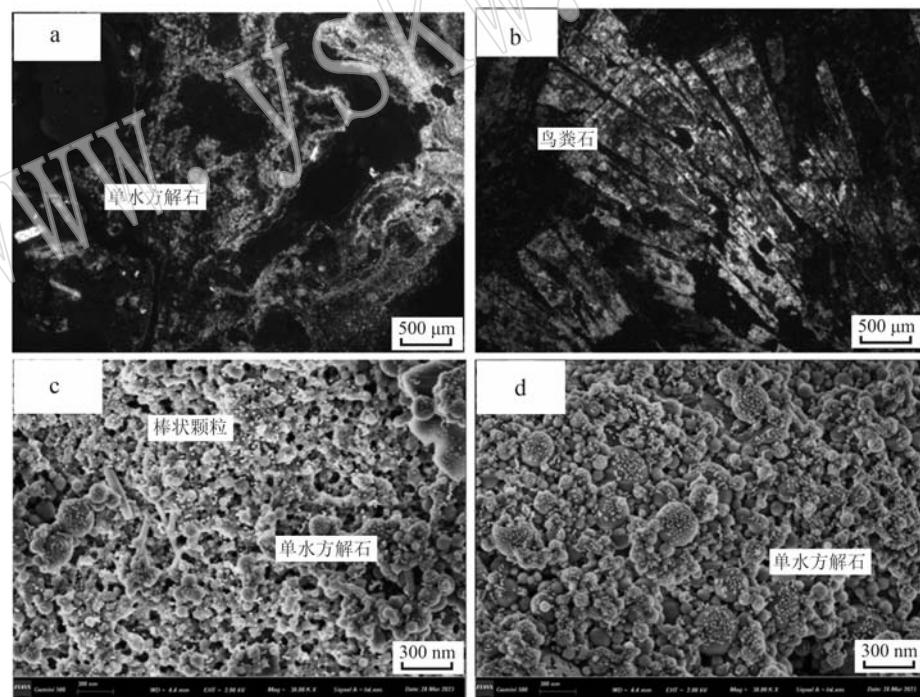


图 3 管路结垢偏光显微镜图及 SEM 图像

Fig. 3 Polarizing microscope images and SEM images of pipeline scaling

a—土状部分偏光显微镜下特征图; b—粗晶部分正交偏光显微镜下特征图; c—UASB 反应器出水管路结垢 SEM 图像;
d—单水方解石晶体 SEM 图像

a—characteristic image of the earthy part under polarizing microscope; b—characteristic image of the coarse crystal part under orthogonal polarizing microscope; c—SEM image of pipeline scaling in the effluent pipeline of UASB reactor; d—SEM image of single hydrated calcite crystal

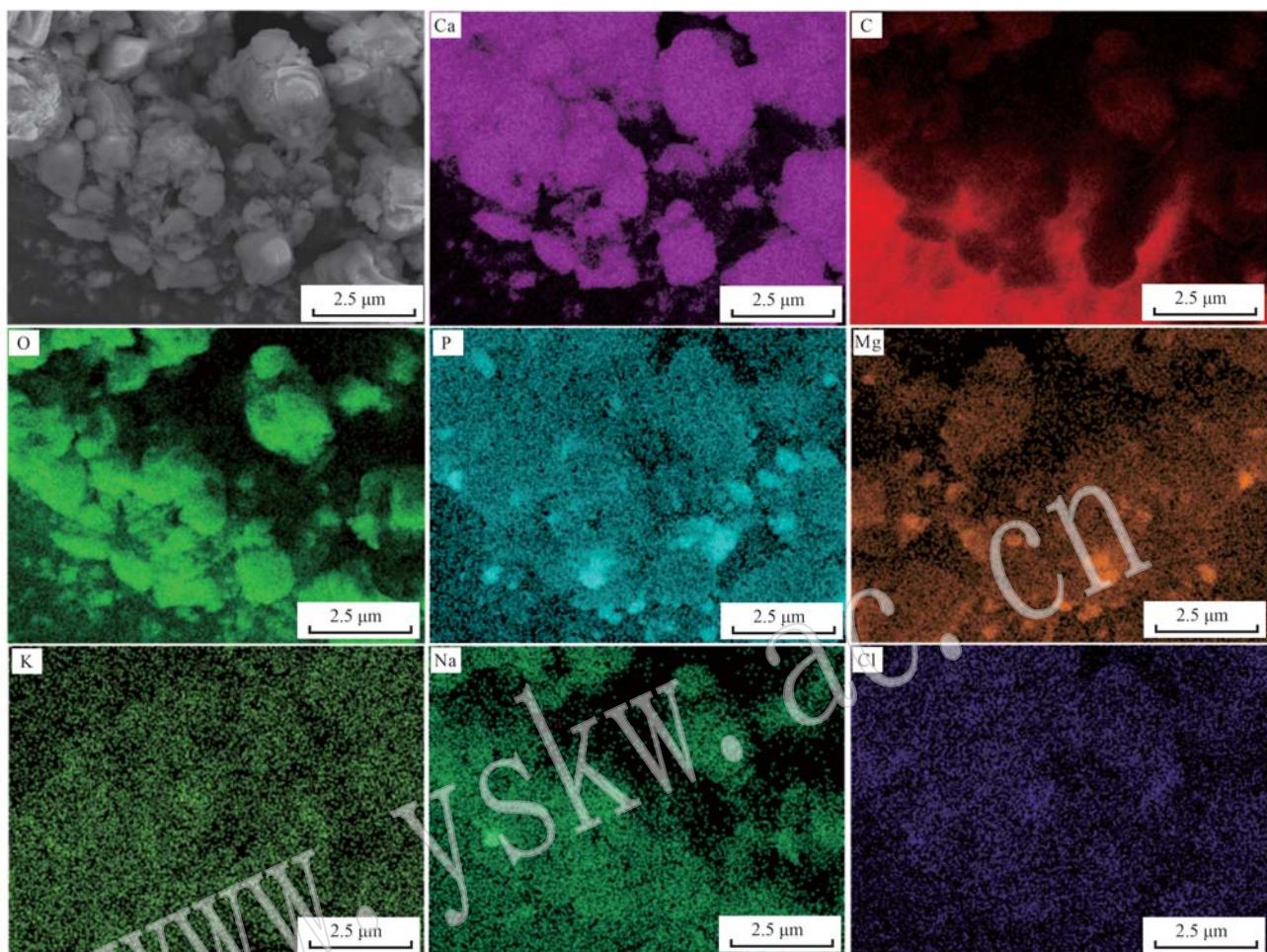


图 4 UASB 反应器出水管路结垢热场 SEM 元素扫描图

Fig. 4 Thermal SEM element scan image of pipeline scale from the effluent pipeline of the UASB reactor

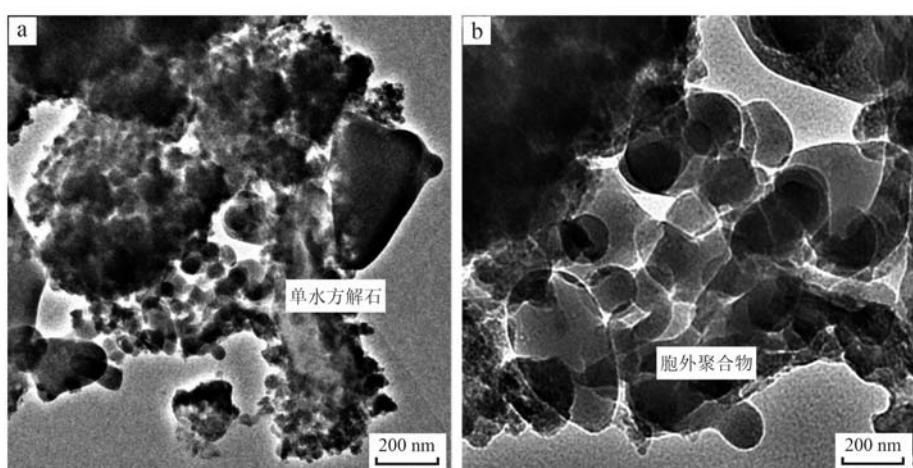


图 5 UASB 反应器出水管路结垢土状样品 TEM 图像

Fig. 5 TEM image of the soil-like sample of pipeline scale from the effluent pipeline of the UASB reactor

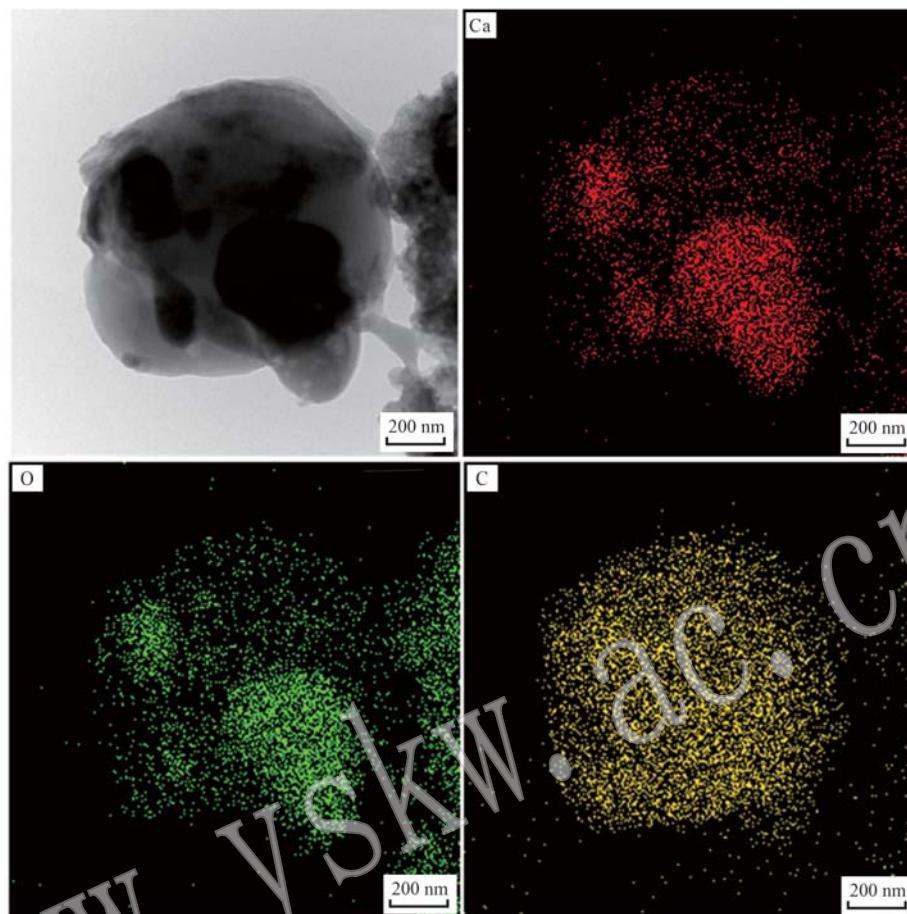


图 6 UASB 反应器出水管路结垢土状样品 TEM 元素扫描图

Fig. 6 TEM element scan image of the soil-like sample of pipeline scale from the effluent pipeline of the UASB reactor

素面分布图像,可以观察到纳米单水方解石颗粒包裹在有机碳化合物之中,呈现有机-无机矿物的复合体状态,显示单水方解石的形成和稳定与有机物存在非常密切的关系,其中的有机物可能是微生物胞外聚合物。

2.3 化学定量分析

重量法分析结垢含水率为 5.30%、水溶物含量为 8.14%、酸不溶物含量为 0.0016%。水溶物中 Ca^{2+} 0.02%、 Mg^{2+} 0.17%、 Na^+ 0.24%、 K^+ 0.07%、 Cl^- 0.19%, 其中溶解性有机物 0.45% (据总有机碳 TOC 计算)。酸不溶物含量很低, 主要为有机物。有机物元素组成为 C 28.00%、N 7.21%、H 5.2%。XRF 半定量分析结果显示, 结垢物质主要组分为: CaO 37.18%、 CO_2 26.43%、 P_2O_5 17.02%、 MgO 15.69%, 合计 96.32%; 次要组分 SO_3 1.59%、 Fe_2O_3 0.84%、 SiO_2 0.46%、 K_2O 0.33%、 Cl 0.17%、其他 0.29%, 合计 3.68%。酸溶滤液分析结果表明, Ca^{2+} 18.22%、

Mg^{2+} 2.98%、 $\text{PO}_4\text{-P}$ (正磷酸盐磷) 3.8%、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (氨氮) 1.75%, 有机物 1.66% (据 TOC 计算), 并且酸溶滤液中氨氮、镁离子、正磷酸盐摩尔比接近于 1:1:1, 表明磷酸盐基本以鸟粪石形式存在。结合 XRD 和 XRF 分析, 结垢中除少量有机质、铁硫化物、溶解盐外, 基本为鸟粪石和单水方解石。根据结垢中磷、镁、铵含量计算鸟粪石含量 30.79%, 钙含量计算出碳酸盐矿物含量 53.69%。

2.4 管路结垢生成机制

生活垃圾发电厂料仓中易腐废物在微生物作用下腐烂析出液体, 液体中有机物在微生物作用下发生水解酸化, 渗滤液具有较低的 pH 值和一定的腐蚀性, 可以溶解浸出垃圾中的无机物, 如碳酸盐矿物、磷酸盐、水泥中的水化硅酸钙等, 使得垃圾料仓中的渗滤液不仅具有很高的 TOC、TN(总氮)浓度, 而且具有较高的 TP(总磷)、Ca、Mg 含量(表 1 进水)(Mallick et al., 2024)。

垃圾发电厂渗滤液进入 UASB 反应器中后, 在兼性微生物和严格厌氧微生物协同作用下, 蛋白质类有机氮水解氨化转变为铵根离子形式, 磷脂类有机磷水解转变为正磷酸 (*Ochoa-Hernández et al.*, 2023)。由于微生物产氢、氢营养型和乙酸营养型产甲烷消耗溶液中的质子, 反应器进水 pH 值平均为 6.49, 出水的 pH 值升高到 8.07, 呈现弱碱性。有机质水解发酵产生大量 CO₂, 并部分溶解在弱碱性溶液中, 导致溶液中具有较高的溶解 CO₂, 进水溶解 CO₂ 平均值仅 308 mg/L, 出水中溶解 CO₂ 浓度达到了 2 313 mg/L。由于 UASB 反应器中液体同时具有较高的 NH₄⁺、CO₃²⁻、PO₄³⁻、Ca²⁺、Mg²⁺ 浓度以及偏碱性的 pH 值, 反应器中可能发生如下生物矿化作用:

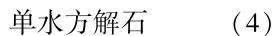
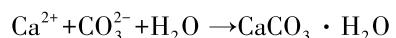
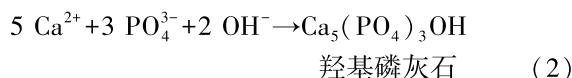
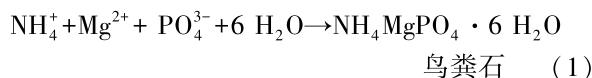


表 1 包括实测 UASB 反应器内溶液中溶解态 NH₄⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、PO₄-P、总无机碳 (Σ CO₃²⁻) 浓度。据 Visual MINTEQ 计算, 在 pH = 8.07 条件下, 总磷酸盐磷浓度为 5.16 mg/L 时, H₂PO₄⁻ 占比为 11.222%, 浓度为 0.579 mg/L, HPO₄²⁻ 占比为 88.773%, 浓度为 4.58 mg/L, PO₄³⁻ 浓度为 8.102 1 × 10⁻⁹ mol/L; 无机碳总浓度为 11 565 mg/L 时, CO₃²⁻ 占比为 1.123%, 浓度为 129.87 mg/L, HCO₃⁻ 占比为 97.451%, 浓度为 11 270 mg/L, H₂CO₃(aq) 占比为 1.426%, 浓度为 164.92 mg/L。由此计算方程式(1)~(4) 所生成物相的饱和指数, 结果表明 UASB 反应器内溶液组成对方程式(1)~(4) 的所有物相都达到过饱和(表 2)。但在 XRD 图谱、透射电镜、扫描电镜元素面分布图像中均显示主要物相为单水方解石和鸟粪石, 夹杂少量方解石, 没有发现磷灰石存在。

表 1 UASB 处理系统进水和出水水质指标

mg/L

Table 1 Influent and effluent water quality parameters of UASB treatment system

样品	进水样品 1	进水样品 2	进水样品 3	进水样品平均值	出水样品 1	出水样品 2	出水样品 3	出水样品平均值
pH 值	6.34	6.57	6.57	6.49	7.94	8.24	8.04	8.07
氨氮	2 980	3 310	3 095	3 128	2 230	2 082	2 128	2 147
TN	3 617	3 634	3 998	3 750	2 586	2 580	2 301	2 489
TOC	19 655	19 059	21 191	19 968	3 099	2 262	3 173	2 847
PO ₄ -P	16.02	16.02	20.47	17.50	4.24	3.50	7.75	5.16
TP	29.70	27.15	28.80	28.55	10.64	8.88	16.24	11.92
Ca	2 408	2 212	2 938	2 519	454.9	280.7	321.6	352.4
Mg	403.2	343.9	500.2	415.8	193.8	173.1	185.6	184.2
Σ CO ₃ ²⁻	1 282.5	2 214.5	1 122.5	1 540	11 500	11 440	11 755	11 565

表 2 物相溶度积常数及饱和指数数值

Table 2 Solubility product constants and saturation

index values

物相	溶度积常数(K _{sp})	饱和指数(SI)
NH ₄ MgPO ₄ · 6 H ₂ O	2.5 × 10 ⁻¹³	1.58
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	1 × 10 ⁻⁵⁸	17.52
CaCO ₃	3.36 × 10 ⁻⁹	4.45
CaCO ₃ · H ₂ O	1 × 10 ^{-7.6}	3.58

UASB 反应器内的钙、碳酸根离子浓度对方解石、单水方解石都达到了过饱和, 磷灰石虽然达到了过饱和(表 2), 但是在 UASB 结垢中基本缺失, 原因可能在于 UASB 系统内磷灰石晶体成核困难, 更受到有机物的抑制(*Chen et al.*, 2023)。在 UASB 这类反

应器中, 由于溶液中很高的 NH₄⁺、Mg²⁺ 离子浓度以及偏碱性的 pH 值, 提供了有利于鸟粪石沉淀的条件 (*Aguilar-Pozo et al.*, 2023)。鸟粪石属于微溶矿物, 易于成核, 生长速度快, 因此在 UASB 反应器内磷酸盐优先进入鸟粪石晶体, 而不是形成磷灰石结晶沉淀。

报道较多的单水方解石产物出现在盐湖中, 与镁方解石、文石、覆盖白云石、镁碳酸盐矿物共生 (*Stoffers and Fischbeck et al.*, 1974)。Li 等(2012)发现单水方解石在纳木错湖水黑色沉积物中存在, 并与方解石、锰白云石等自生矿物共生, 认为纳木错湖水较高的 pH 值(9.4)、Mg/Ca 摩尔比(10~15)、高矿化度(1.7 g/L)以及微生物(细菌、绿藻、蓝藻、硅藻和介形

类)介入是通过化学沉积形成单水方解石的直接原因,而碱性环境和低温则是该矿物保存的必要条件。施翰林(2020)模拟纳木错湖沉积单水方解石的实验研究发现,在4℃低温条件下当Mg/Ca>2时,单水方解石通过无定形碳酸钙转化形成(施翰林,2020)。Taylor等(1975)发现单水方解石室温下在无镁水溶液中经历数周即会转变为方解石。单水方解石形成了经历4个阶段,首先是含镁的非晶碳酸钙相,然后通过非晶相溶解-再成核方式转变为纳米单水方解石,之后进入缓慢生长阶段和反应二次生长阶段。水溶液镁离子存在对单水方解石的形成和稳定、形貌和状态都是关键控制因素(Nishiyama *et al.*, 2013),溶液中镁离子对方解石成核生长具有抑制作用(Bots *et al.*, 2011)。

单水方解石形成与微生物有着直接或间接的关系。在环境中有Ca²⁺、Mg²⁺等金属离子存在时,微生物通过自身代谢调节体系环境,诱导矿化形成碳酸盐晶体(Lowenstam and Weine, 1989; Dejong *et al.*, 2006)。微生物诱导矿化过程中,微生物和Mg²⁺是影响碳酸盐沉淀生成的重要因素。垃圾渗滤液在厌氧产甲烷过程同时消耗H⁺、生成大量的CO₂,提高了沼液的碳酸根碱度,同时完成有机氮氨化、有机磷磷酸盐化过程(表1),提高了环境中的碱度和矿物的饱和度,为细菌诱导单水方解石的形成提供了有利的条件。胞外聚合物在微生物成因矿物的形成过程中还可以作为成核位点,推动结晶过程(孙彬,2020)。Mg²⁺会调控单水方解石的形成过程,当生长环境中含有较高的镁离子时会形成“球形”或“孪生球形”的单水方解石微观形貌,大量Mg²⁺的存在还会阻碍单水方解石向更稳定的方解石转化(施翰林,2020)。

在UASB反应器内由于微生物代谢作用和生物矿化作用导致鸟粪石和碳酸盐矿物形成。反应器内

的有机物对晶体生长的抑制作用导致反应器内难以达到结晶平衡态,流体循环扰动又使得结晶成核细颗粒难以沉降完全,这就导致在UASB反应器的管路系统,尤其是出水管道中继续发生鸟粪石、单水方解石、少量方解石成核和生长,鸟粪石结晶生长快,垂直管道壁面附着生长,细颗粒单水方解石充填鸟粪石柱状晶体粒间空隙,并胶结成为整体。随着鸟粪石和单水方解石的不断产生和生长,管路内壁结垢不断变厚,进而堵塞管路,影响系统运行效率。

2.5 管路结垢清除方法

化学分析结果表明,管路结垢主要成分为鸟粪石和单水方解石,夹杂少量方解石。2M盐酸酸溶物含量为99.99%,显示管路结垢可以通过酸溶方法进行原位定期清洗,即在不拆卸管路的条件下通过加酸泵缓慢注入适量的酸进入管内溶解管路结垢。为了避免原位酸溶清洗结垢时残液高酸度对UASB反应器的影响,需要对酸的种类、浓度、添加量进行恰当的选择和控制。理论上溶解该类管路结垢可选用的酸包括硫酸、硝酸、盐酸和醋酸。若使用硝酸会产生硝酸盐进入UASB反应器,从而产生电子竞争抑制产甲烷;使用硫酸则形成硫酸盐,不仅会增加沼液和沼气中硫化氢产生量,还会抑制产甲烷。适量的盐酸和醋酸都可以完全溶解管路结垢,不会对UASB反应器产甲烷形成负面影响。用50mL不同浓度醋酸、盐酸溶解1g块状管路结垢,对比实验结果表明(表3):醋酸酸溶量略低于盐酸酸溶量,醋酸溶解后少量的不溶物在试管内呈悬浮状态(图7),悬浮状态细小颗粒物可以随流体进入UASB反应器内部而使管路结垢得到清除。实际操作中不需要用酸完全溶解结垢,只需要通过酸溶反应使结垢破碎、松散、脱落即可实现清洗。虽然醋酸溶解结垢速度远比盐酸溶解结垢反应速度慢,但5%醋酸溶解结垢后残液的

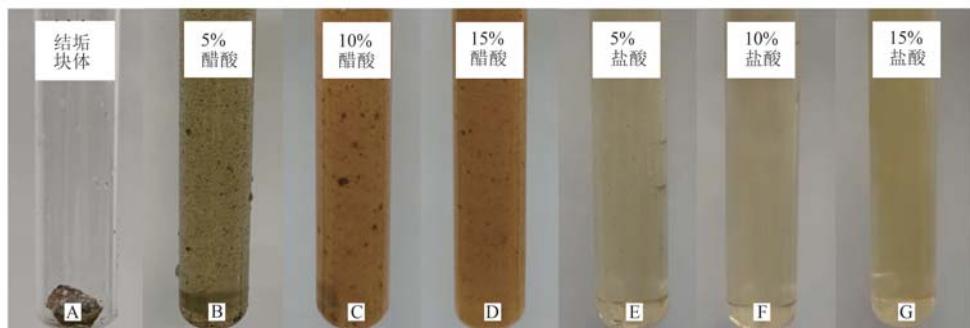


图7 不同浓度醋酸、盐酸溶解管路结垢块体后溶液状态

Fig. 7 Suspension state of pipe scale blocks after dissolution in different concentrations of acetic acid and hydrochloric acid

表 3 不同浓度醋酸、盐酸溶解管路结垢块体时间
Table 3 Time of dissolving pipeline scaling block with different concentrations of acetic acid or hydrochloric acid

酸类型及浓度	溶解时间/h	残液 pH 值	酸溶量/%
5% 醋酸	5.5	4.02	89.24
10% 醋酸	2.5	3.43	90.36
15% 醋酸	1.5	3.06	90.57
5% 盐酸	1.2	1.15	93.20
10% 盐酸	0.2	0.83	93.40
15% 盐酸	0.1	0.41	93.80

pH 值较高, 少量醋酸酸洗残液进入大型 UASB 反应器后不会改变体系的 pH 值, 并且醋酸作为 UASB 反应器内微生物产甲烷的底物, 可以转化为甲烷实现能源化利用。

3 结论

(1) 垃圾发电厂渗滤液 UASB 厌氧发酵系统管路结垢为微生物矿化产物碳酸盐矿物(53.69%)、鸟粪石(30.79%)及少量有机物的复合体, 缺少稳定物相磷灰石; 鸟粪石主要呈现直径 0.2~0.5 mm 柱状晶体束状、放射状排列, 单水方解石呈现 50~350 nm 球形颗粒。

(2) 垃圾渗滤液中存在较高的钙、镁离子浓度, 在厌氧产甲烷微生物代谢过程消耗 H⁺、生成大量的 CO₂, 提高了沼液的碳酸根碱度, 同时有机氮、有机磷的转化形成高浓度铵离子、磷酸根离子, 导致生物矿化产物鸟粪石首先在 UASB 管路表面异相成核并生长成粗大柱状晶体, 单水方解石与少量方解石、有机物填充鸟粪石间空隙, 从而胶结形成了具有一定强度、耐流体冲刷的管壁结垢。

(3) 管路结垢的 2M 盐酸酸溶物含量为 99.99%, 表明可以采用原位酸溶方法清除管路结垢, 5% 醋酸可用于管路结垢清洗, 既能溶解清除结垢, 又使酸洗管路的残液酸度尽可能低, 还可以作为产甲烷菌底物利用提高甲烷产量。

References

- Aguilar-Pozo V B, Chimenos J M, Elduayen-Echave B, et al. 2023. Struvite precipitation in wastewater treatment plants anaerobic digestion supernatants using a magnesium oxide by-product[J]. Science of the Total Environment, 890: 164~184.
- Bots P, Benning L G, Rickaby R E M, et al. 2011. The role of SO₄²⁻ in the switch from calcite to aragonite seas[J]. Geology, 39: 331~334.
- Chaka A M. 2018. Ab initio thermodynamics of hydrated calcium carbonates and calcium analogues of magnesium carbonates: Implications for carbonate crystallization pathways[J]. American Chemical Society Earth and Space Chemistry, 2(3): 210~224.
- Chen H W, Wang J L, Willaims-Jones A E, et al. 2023. Effects of carbonate species and chloride ions on calcium phosphate nucleation of biological apatite[J]. Science China (Materials), 66(7): 2 872~2 884.
- Chen Zhengrui, Zhang Shi, Yin Linlin, et al. 2023. Properties of organic matter in anaerobic fermentation leachate from a domestic waste incineration power plant in the cold region in northern China[J]. Environmental Engineering, 41(3): 97~102 (in Chinese with English abstract).
- Dejong J T, Feritzges M B and Nüsslein K. 2006. Microbially induced cementation to control sand response to undrained shear[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 132(11): 1 381~1 392.
- Gao Bo, Zhang Lei, Guo Xiuzhi, et al. 2021. Process of UASB+A/O+MBR+Two-stage RO for the treatment of leachate from waste incineration power plan[J]. China Water & Wastewater, 37(4): 67~70 (in Chinese with English abstract).
- He D D, Xiao J, Wang D B, et al. 2021. Digestion liquid based alkaline pretreatment of waste activated sludge promotes methane production from anaerobic digestion[J]. Water Research, 199: 117~198.
- Li M H, Wang J B, Zhu L P, et al. 2012. Distribution and formation of monohydrocalcite from surface sediments in Nam Co Lake, Tibet[J]. Quaternary International, 263: 85~92.
- Lowenstam H A and Weine R S. 1989. On Biomimicry [M]. Oxford: Oxford University Press.
- Mallick S P, Patel H V, Gawande S, et al. 2024. Using landfill leachate to indicate the chemical and biochemical activities in elevated temperature landfills[J]. Journal of Environmental Management, 351: 119~719.
- Nishiyama R, Munemoto T and Fukushi K. 2013. Formation condition of monohydrocalcite from CaCl₂-MgCl₂-Na₂CO₃ solutions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 100: 217~231.
- Ochoa-Hernández M E, Reynoso-Varela A, Martínez-Córdova L R, et al. 2023. Linking the shifts in the metabolically active microbiota in a UASB and hybrid anaerobic-aerobic bioreactor for swine wastewater

- treatment [J]. Journal of Environmental Management, 344: 118~435.
- Rattier M, Jimenez J A, Miller W M, et al. 2022. Long-term comparison of pilot UASB and an MBR systems treating domestic sewage at ambient temperatures [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 10(6): 108~489.
- Rodriguez-Blanco J D, Shaw S, Bots P, et al. 2014. The role of Mg in the crystallization of monohydrocalcite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 127(15): 204~220.
- Shi Hanlin. 2020. Experimental Mineralogy Study Based on Monohydrocalcite in Nam Co, Tibet [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 1~65 (in Chinese with English abstract).
- Stoffers P and Fischbeck R. 1974. Monohydrocalcite in the sediments of Lake Kivu (East Africa) [J]. Sedimentology, 21: 163~170.
- Sun Bin. 2020. Research on the Mechanism of Magnesium ion Affecting Mineralization Products Under the Action of Microorganisms [D]. Shandong: Shandong University of Science and Technology, 1~153 (in Chinese with English abstract).
- Taylor G F. 1975. The occurrence of monohydrocalcite in two small lakes in the southeast of South Australia [J]. American Mineralogist, 60: 690~697.
- Zhao D Y, Yan B H, Liu C, et al. 2021. Mitigation of acidogenic product inhibition and elevated mass transfer by biochar during anaerobic digestion of food waste [J]. Bioresource Technology, 338: 125~531.

附中文参考文献

- 陈正瑞, 张适, 尹琳琳, 等. 2023. 北方寒区焚烧发电厂垃圾发酵渗滤液中有机物变化规律 [J]. 环境工程, 41(3): 97~102.
- 高波, 张磊, 郭修智. 2021. UASB+A/O+MBR+两级 RO 处理垃圾焚烧发电厂渗滤液 [J]. 中国给水排水, 37(4): 67~70.
- 施翰林. 2020. 基于西藏纳木错单水方解石的实验矿物学研究 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 1~65.
- 孙彬. 2020. 微生物作用下镁离子影响矿化产物机制研究 [D]. 山东: 山东科技大学, 1~153.