

餐厨厌氧沼渣热解特性及氯迁移转化的研究

张子龙¹, 张健¹, 张瑞娜^{2,3}, 葛天骄⁴, 袁国安^{2,3}, 张正龙¹, 郭玉乾¹

(1. 上海理工大学环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 上海环境卫生工程设计院有限公司, 上海 200232;
3. 上海市环境工程设计科学研究院有限公司, 上海 200232; 4. 上海市松江区生态环境局, 上海 201613)

摘要: 随着垃圾分类与餐厨垃圾厌氧消化技术的发展, 副产物沼渣的无害化处理技术受到学术关注, 本文研究了餐厨垃圾沼渣的热解过程, 提出了氯与有机热解气的有效分离技术. 通过热重-质谱联用仪 (TG-MS), X 射线光电子能谱仪 (XPS) 等, 系统研究了不同温度下上海地区沼渣的热解特性与氯释放特性. 主要结论有: 沼渣热解气与焦油释放集中在 450 °C 以内, 升温至 600 ~ 700 °C 生物炭会因自身含氧官能团裂解, 释放出 CO, 进一步失重. 沼渣干基的氯含量为 0.40%, 在 600 °C、800 °C 和 1000 °C 分别释放了总氯含量的 16.9%、34.2% 及 62.5%, 低温热解时 Cl 主要以 HCl 释放, 在 440 ~ 480 °C 时, 出现了 CH₃Cl, C₂H₅Cl 的热解释放峰. 在 400 °C 时焦样中有机氯与无机氯的比例约为 3 : 7. 随着温度增加, 有机氯的含量不断减少, 600 °C、800 °C 和 1000 °C 下焦样中有机氯的占比分别是 22.77%、9.22% 和 4.91%. 上述机理实验表明: 对沼渣进行低温热解处理, 可以实现有机衍生物与富含氯的焦炭残渣有效分离, 有利于提升热解气的品质.

关键词: 餐厨沼渣; 热解; 生物炭; 氯迁移; 焚烧

中图分类号: X705; TK16

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740 (2026) 01-0087-08

Characteristic Study of Pyrolysis and Chlorine Migration of Anaerobic Digestate from Kitchen Waste

Zhang Zilong¹, Zhang Jian¹, Zhang Ruina^{2,3}, Ge Tianjiao⁴, Yuan Guoan^{2,3},
Zhang Zhenglong¹, Guo Yuqian¹

(1. University of Shanghai for Science and Technology, School of Environment and Architecture, Shanghai 200093, China; 2. Shanghai Institute for Design and Research on Environmental Engineering, Shanghai 200232, China;
3. Shanghai Institute of Environmental Engineering Design and Research, Shanghai 200232, China;
4. Ecological Environment Bureau of Songjiang District, Shanghai 201613, China)

Abstract: With the development of waste classification and anaerobic digestion technology of kitchen waste, the suitable and harmless treatment of the by-product solid waste, digestate, has attached much attention. In this paper, the separation technology of chlorine and organic pyrolysis gas was investigated in the pyrolysis process of digestate. Regarding the digestate collected in Shanghai, the pyrolysis and chlorine release characteristics were tested using thermogravimetric-mass spectrometry (TG-MS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The main conclusions include: the releasing of gas and tar occurs in the temperature range less than 450 °C, while the mass reduction of bio-char happens above 600—700 °C, in which CO is emitted due to the cracking of O func-

收稿日期: 2025-01-05.

基金项目: 上海市科委技术带头人项目 (23XD1433500); 上海环境集团股份有限公司项目 (AHJ-HJY2-0016-2024).

作者简介: 张子龙 (2000—), 男, 硕士研究生, 729520768@qq.com.

通信作者: 张健, 男, 博士, 副教授, jzhang66@163.com.

tional groups. The chlorine content is 0.40% in the dried digestate sample. The total releasing ratio of Cl content is 16.9%, 34.2% and 62.5% corresponding to 600, 800 and 1 000 °C, respectively. The main type of Cl is HCl at lower temperature. When the temperature increases to 440—480 °C, CH₃Cl and C₂H₅Cl are released at the DTG peak. The ratio of organic chlorine to inorganic chlorine is about 3:7 within the solid char samples captured at 400 °C. With the rise of temperature, the content of organic chlorine in the char sample is reduced, which is 22.77%, 9.22% and 4.91% corresponding to 600, 800 and 1 000 °C, respectively. In conclusion, the low-temperature pyrolysis treatment of digestate could be used to achieve more chlorine fixed in char particles and much cleaner organic bio-gas with lower chlorine content.

Keywords: kitchen digestate; pyrolysis; biochar; chlorine migration; incineration

随着社会经济的快速发展,我国餐厨垃圾的产量大幅增加。据统计,2022 年我国每年产生的餐厨垃圾超过 9 000 万吨,妥善处理这些餐厨垃圾(包括泔水、地沟油)至关重要。在现代餐厨垃圾处理中,厌氧消化技术被认为是将餐厨垃圾转化为沼气能源的有效方案^[1-2],但是其副产物沼渣的处理仍然是一个迫切需要解决的问题。

对于沼渣的处理存在多种方法,但很难实现完全“清洁”。沼渣作为餐厨垃圾的副产物,不仅含有有机化合物、盐分,还含有可以在人类、动物和植物之间传播的病原体^[3],对生态系统有很大的污染风险^[4]。对餐厨沼渣的传统处理方式包括填埋、好氧堆肥、焚烧^[5]。填埋和好氧堆肥具有土地占用广、环境污染风险大、场地复垦困难等挑战,并且有重金属超标的风险。将富含氯的沼渣进行焚烧会使得氯进入焚烧炉,烟气中含有的氯化物会在管道上形成沉积物,从而引起氯腐蚀^[6],还会对大气造成污染^[7]。特别是氯化物和碳氢化合物聚合生成的具有毒性的物质,例如二噁英类化合物^[8-9]。在餐厨沼渣燃烧前进行热解处理,可将原料转化为功能性生物炭,附带生成的热解气和生物油具有作为高价值燃料的潜力^[10]。对阻止或减少氯进入焚烧炉、控制氯腐蚀起着至关重要的作用。

目前有许多研究人员对沼渣热解进行了研究。张陶陶等^[11]利用热重与热裂解-气相色谱质谱联用分析了厌氧沼渣的热解规律,发现沼渣热解产物中,烃、酸的热解主要发生在低温下,醇的热解主要在中温下进行,含 N 有机物的充分释放发生在高温下。Zhao 等^[12]通过实验和动力学分析揭示了餐厨沼渣的热解机理,发现餐厨沼渣衍生的热解油和生物炭作为燃料表现出更好的品质。

生物质低温热解工艺可以将 Cl 固存在生物焦炭中,有效较少 Cl 进入气相。Zhang 等^[13]通过对小麦秸秆热解中 Cl 释放速率进行表征分析,结果表明,将热解温度控制在 700 °C 可以将大部分 Cl 保留在生

物炭中,同时挥发分被完全释放。Lin 等^[14]通过对污泥热解油和气进行研究,发现热解有效地抑制二噁英的形成,并且对解决热解产品中含氯污染物做出了展望:一是将氯稳定在固体残留物中,二是将含氯大分子裂解为氯化氢(HCl)。

本研究旨在分析餐厨沼渣的热解规律以及氯的释放迁移特性,为沼渣清洁热解-燃烧联用技术的发展提供理论支持。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验样品取自上海市餐厨垃圾厌氧消化后的残余沼渣,将其在 105 °C 氛围下烘干 24 h。使用元素分析仪测定干基原料中碳、氢、氮的含量,使用差减法计算得出原料中的氧(O)含量。依据国标 GB/28731—2012《固体生物质燃料工业分析方法》,参考煤炭工业分析测试方法,测定样品挥发分、灰分及可燃成分的含量,并计算生物固定碳的含量。表 1 为沼渣样品工业分析和元素分析数据。

表 1 沼渣的工业分析及元素分析

Tab.1 Proximate and elemental analysis of biogas residue

工业分析/%			元素分析/%			
水分(ar)	灰分(db)	可燃成分(db)	W _{C,db}	W _{H,db}	W _{O,db}	W _{N,db}
77.53	37.52	62.48	25.76	4.05	28.15	3.73

通过表 1 可以看出:餐厨沼渣经历了长时间的封存发酵,收到基中的水分含量较高,占 77.53%。其样品干燥基的灰分含量为 37.52%;可燃成分的含量为 62.48%。

1.2 样品的 TG-MS 测试

在热解气的研究中:采用 TG-DSC(Mettler Toledo)型热天平对样品进行热重实验。称取(6.5 ± 0.5)mg 样品,以氮气为载气,加热程序设定升温速率分别为 10 °C/min、20 °C/min、30 °C/min、40 °C/min,

升温到 800 °C, 在线对析出有机物进行质谱分析。

1.3 沉降炉热解实验

使用图 1 所示的沉降炉, 在 400 °C、600 °C、800 °C 和 1 000 °C 下分别对样品进行恒温热解。高纯氮气 (99.99%) 以 10 L/min 的流速进入 (样品投入质量速率为 0.5 g/min) 并在出口激冷收集热解后的焦样。对应上述不同温度, 在沉降炉中的气流 (悬浮颗粒) 停留时间分别为 9.23 s、7.12 s、5.79 s、4.88 s。对收集的焦样, 采用 X 射线光电子能谱仪 (ThermoFischer, ESCALAB 250Xi X, 美国) 测定焦样表面氯的组成分布, 分析有机氯与无机氯的占比。

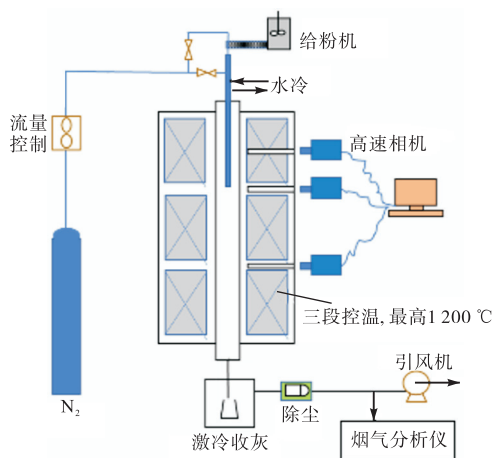


图 1 沉降炉实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of the settling furnace experimental setup

2 餐厨沼渣热解特性分析

图 2 显示了 TG-MS 在不同升温速率下得到的沼渣样品的失重 TG 曲线和 DTG 曲线, 可以将沼渣热解过程分为 5 个阶段来进行描述。第 1 阶段在 30 ~ 150 °C 之间, 该阶段的失重原因为沼渣样品的干燥。当温度升温到 80 °C 左右时, 第 1 阶段的失重速率达到最高, 并且随着升温速率的增加, 失重速率有明显的升高。第 1 阶段中以不同速率升温的沼渣样品最大失重速率分别为 0.64%、1.55%、2.31% 和 3.24%。沼渣样品已经进行了干燥处理, 该阶段的失重是外部水与结晶水的损失导致的, 因此 DTG 曲线出现了相对较小的失重峰。

第 2 阶段在 150 ~ 230 °C 之间, 表现为沼渣样品的快速热解, 不同升温速率的最大失重速率分别为 2.77%、3.94%、5.34% 和 5.91%。该阶段下沼渣热解主要进行的是小分子有机物的热解释放。

第 3 阶段在 230 ~ 460 °C 之间, 不同升温速率的

最大失重速率分别为 2.82%、3.61%、5.13%、6.15%。在该阶段下, 沼渣样品热解速率达到峰值。Wang 等^[15]通过对富含脂类、蛋白质和碳水化合物的微藻进行热解实验, 发现其主要成分的主要分解温度区间为 200 ~ 450 °C。沼渣作为餐厨垃圾厌氧发酵的产物, 其含有较高的有机质以及少量且稳定性高的腐殖质^[16], 热解主要发生在 200 ~ 400 °C 的低温阶段。

第 4 阶段在 460 ~ 560 °C 之间, 相较于第 2、3 阶段, 该阶段的失重速率有了明显的下降。这是因为在前两个阶段中, 沼渣样品中的有机物已经基本热解完成, 残留的样品中主要是难以热解的大分子有机物, 该阶段中样品的失重速率在较低的水平。

第 5 阶段在 560 ~ 800 °C 之间。升温速率在 10 °C/min 时, 700 °C 左右失重结束。更高的升温速率使得热解环境更快速地达到高温, 热解失重结束出现在较高温度。即控制较低的升温速率, 可以使沼渣在 600 ~ 700 °C 实现焦炭气化完成。

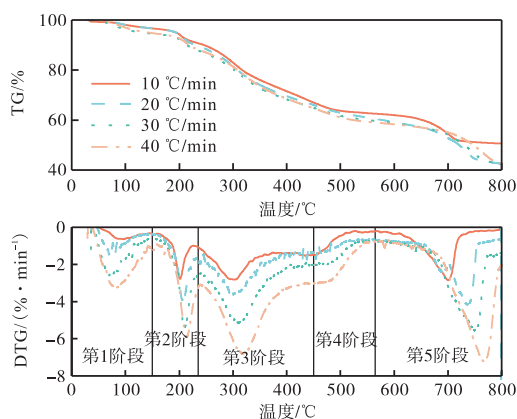


图 2 沼渣在不同升温速率下热解的 TG-DTG 曲线

Fig.2 The TG-DTG curves of biogas residue pyrolysis at different heating rates

图 3 为 10 °C/min 升温速率下热解的特征离子逸出曲线图。H₂、CH₄ 和 H₂O 在 400 °C 以下的析出符合沼渣的 DTG 曲线, 在低温热解阶段样品中残留水分挥发的同时, 还伴随着部分 H₂ 和 CH₄ 的析出, 说明在此时已经有部分碳氢化合物进行了热解。CO₂ 在 700 °C 出现了小的析出峰, CO 的析出峰主要出现在 700 °C 的温度下, 在 290 °C 和 470 °C 也出现了较小的析出峰。CO₂ 在 300 °C 和 700 °C 出现了远远小于 CO 的析出峰。

本文所研究的沼渣具有较高的灰分含量, 并且在灰中含有一定量的 CaO 和 CaCO₃^[11]。本课题组在之前对沼渣热解的研究中认为: CaCO₃ 的煅烧温度区间为 550 ~ 800 °C^[17], 沼渣在 600 ~ 800 °C 时出现的热解峰主要发生的是 CaCO₃ 的热解。但是在高温热解的

TG-MS 测试中,发现在 700 °C 附近,有一个较大的 CO 释放峰,然而 CO₂ 的释放量相比较少. 一般, CaCO₃ 的高温煅烧反应产物是 CO₂. 所以,高温下沼渣失重并不主要源于样品中 CaCO₃ 的热分解. 这里发生的主要反应是沼渣生物焦炭的有机物裂解过程. CO 的主要来源于生物炭的裂解^[18]. 醛基是一种活性官能团,在低温下可裂解生成 CO. 羧基的热稳定性较差,发生脱羧反应,生成 CO 和 CO₂ 气体^[19]. 醚氧、酰氧、杂正氧基等官能团具有较好的热稳定性,它们在更高温度热解释放. 随着温度升高,甲氧基断裂并与 H 自由基反应生成 CH₄ 和 CO. 较活泼的醛官能团发生裂解,释放出大量的 H 自由基. 随着温度升高,甲氧基断裂并与 H 自由基反应生成 CH₄ 和 CO.

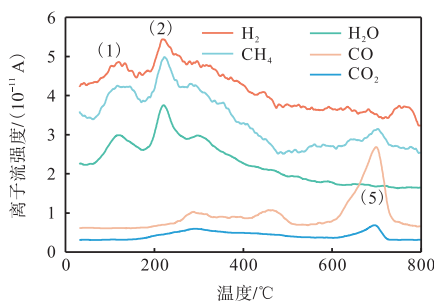


图 3 沼渣在 10 °C/min 升温速率下热解的特征离子逸出曲线(质荷比 2, 16, 18, 28 和 44 分别对应 H₂, CH₄, H₂O, CO 和 CO₂)

Fig.3 The characteristic ion effusion curve of biogas residue pyrolysis at a heating rate of 10 °C/min (mass-to-charge ratios of 2, 16, 18, 28, and 44 corresponding to H₂, CH₄, H₂O, CO, and CO₂ respectively)

图 4 为沼渣在 10 °C/min 升温速率下热解的部分特征离子的逸出曲线. 甲醇在干燥阶段便出现了较小的析出峰,并且主峰在 230 °C,对应了沼渣热解的 DTG 曲线中的失重峰. 两种酸类物质的析出在随着温度升高有着先上升后下降的趋势. 餐厨垃圾中淀粉以及油脂的含量比较高,在低温热解时淀粉分解生成了醇类物质,而油脂在中高温段裂解形成酸性化合物.

图 5 是热解中质谱检测的部分含氯物质的释放过程. 沼渣热解时,氯的释放以 HCl 为主^[20]. 随着温度升高,Cl 的释放形态逐渐由 HCl 转化为有机氯的释放形态^[21]. 沼渣热解时 HCl 的释放集中在 400 °C 以下; CH₃Cl 和 C₂H₅Cl 释放峰集中在 300 ~ 600 °C 之间,对应热解失重的第 3 个阶段. 当热解温度超过 300 °C 时, HCl 释放量逐渐减少,而 CH₃Cl、C₂H₅Cl 逐渐升高并且在 480 °C 左右达到峰值,进一步说明了在

此温度段沼渣的热解伴随着无机氯和有机氯的动态转化,在这个过程中氯的释放方向为无机氯向有机氯转化. 而在达到峰值后,3 种气体的释放均开始下降. 表明沼渣的热解在 500 °C 之后氯会以更复杂的形式释放,因此对沼渣进行低温热解可以将热解气控制在相对简单的程度.

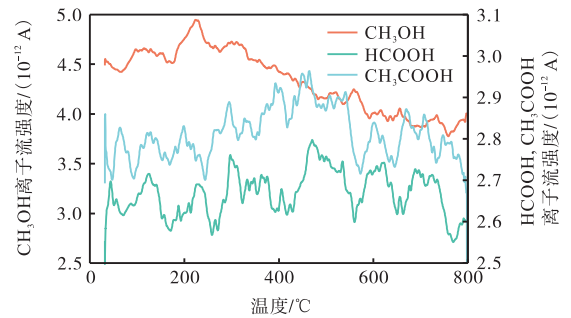


图 4 沼渣在 10 °C/min 升温速率下热解的特征离子逸出曲线(质荷比 32, 45 和 60 分别对应 CH₃OH, HCOOH 和 CH₃COOH)

Fig.4 The characteristic ion effusion curves of biogas residue during pyrolysis at a heating rate of 10 °C/min (with mass-to-charge ratios of 32, 45, and 60 corresponding to CH₃OH, HCOOH, and CH₃COOH, respectively)

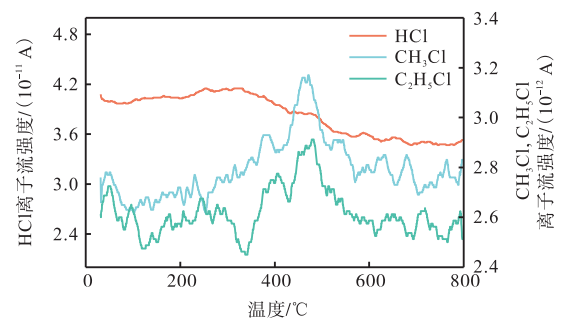


图 5 沼渣热解中含 Cl 化合物的释放

Fig.5 Release of chlorine-containing compounds during biogas residue pyrolysis

3 焦炭中氯的含量及其形态转化特性

为了更好地研究沼渣热解焦样中氯的存在形态与转化规律. 使用沉降炉对沼渣样品进行烧样后,在下层出口收集焦炭样品,测试焦炭样品中的 Cl 的含量. 采用国标 GB/T 30729—2014《固体生物质燃料中氯的测定方法》中的高温燃烧水解-离子色谱法,测定焦样中氯的含量.

无机氯和有机氯的结合能分别相差约 1.2 eV 和 2.05 eV. 由于自旋轨道耦合作用, Cl 2p 谱由 Cl 2p_{3/2} 和 Cl 2p_{1/2} 区域组成. 实验将 Cl 2p XPS 谱分解为 4 个峰. 位于 199.8 ~ 201 eV 的峰归属于 Cl 2p_{1/2} 和 Cl 2p_{3/2}, 对应于有机氯. 此外,位于 198 ~ 199 eV 的峰

归属于无机 Cl^[22-25]. 使用 Avantage 对 XPS 图谱数据进行整理, 进行半定量分析. 在 X 射线光电子能谱仪上对原样以及各个温度下热解焦样的氯的固存形式进行分析. 根据峰面积与总氯的比值可以计算出有机氯与无机氯的比例.

图 6 显示了样品在 400 ~ 1000 °C 范围内热解后焦样中 Cl 的含量. 沼渣热解氯的释放可以分为 3 个阶段^[26], 分别是在低温段 (400 °C 以下)、中温阶段 (400 ~ 600 °C) 以及高温阶段 (600 ~ 1000 °C). 较高温度条件下氯的释放加剧^[27], 并且在热转化过程中, 燃料中的氯主要以 HCl、Cl₂ 或碱性氯的形式释放^[28]. 沼渣热解初始时氯的质量分数为 0.403 5%, 当热解温度为 400 °C 时焦样中氯的质量分数为 0.336 2%, 对应了 DTG 图中沼渣在 400 °C 以下的热解峰. 沼渣的热解主要发生在该阶段, 而此阶段氯也有少部分的释放.

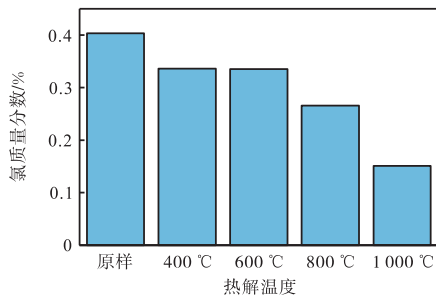


图 6 沼渣在各个温度热解后焦样中的氯含量

Fig.6 Chlorine content in the coke samples obtained from biogas residue pyrolysis at various temperatures

在 400 ~ 600 °C 段中, DTG 的图像中没有出现明显的有机氯热解峰. 所以当热解温度升高到 600 °C 时, 热解焦样中氯的含量为 0.335 4%, 与 400 °C 时相比几乎没有发生变化. 当温度升高到 800 °C 时, 焦样中氯的含量为 0.265 6%, 有了大幅度的降低. 此部分氯的释放与 700 °C 左右的热解峰相关. 当热解温度为 1000 °C 时, 焦样中氯的含量为 0.151 1%, 与原样中相比, 焦样中的氯减少了 62.55%, 沼渣样品在较高温度下热解时氯大量的释放.

用 XPS 分析原料和焦样中氯的形态, 并利用 Advantage 软件对其矫正拟合, 计算不同峰值的面积, 得出沼渣样品热解后焦样中氯的形式. 具体图谱与分析数据分别见图 7 和图 8. 这有助于探讨厌氧餐厨沼渣热解过程中氯的封存与释放规律.

沼渣原样以及热解后的焦样中的氯都以无机氯为主. 沼渣原样中无机氯的比例为 76.1%. 热解温度为 400 °C 时, 焦样中的无机氯有小幅度下降, 比例为

69.85%. 从 600 °C 开始, 随着温度的升高, 沼渣焦样中无机氯的比例总体上呈现出上升的趋势. 对应 600 °C、800 °C 和 1000 °C, 无机氯的比例分别为 77.23%、90.78% 和 95.09%. 尤其是在 600 °C 以上, 焦样中的无机氯有了大幅度的升高.

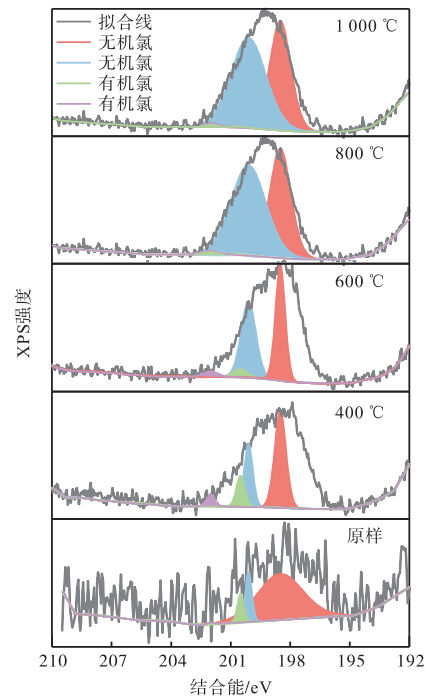


图 7 沼渣焦样中 Cl 含量的 XPS 分峰拟合曲线

Fig.7 XPS peak-fitting curve of chlorine content in the coke samples of biogas residue

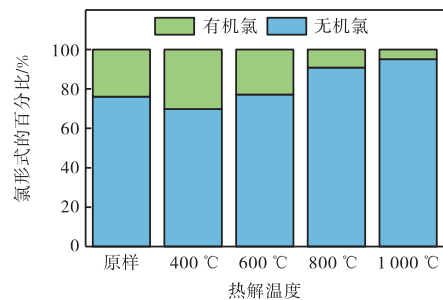


图 8 热解后焦样中 Cl 的形态含量比例 (XPS)

Fig.8 Proportion of chlorine species content in coke samples after pyrolysis (XPS)

沼渣的热解主要发生在中低温阶段, 这是由于餐厨垃圾经过了长时间的厌氧发酵, 其在厌氧消化过程中会将长链有机物进行部分分解, 使得大量有机物热分解过程中部分氯被一同释放到气相中. 厌氧餐厨沼渣中的氯主要来源之一是食物残渣中的氯 (NaCl). 在热解过程中原料中的无机氯可以部分转化为有机氯, 并且释放离开颗粒. 在 400 °C 左右, 部分无机氯会转化为有机氯. 在 400 ~ 600 °C, 焦样中氯的含量几乎没有发生变化, 而无机氯的含量有一些

升高,说明有机氯、无机氯的分布组成会发生变化.当热解温度达到 1 000 °C 时,焦样中残留的氯主要以无机氯的形态存在.这进一步证明了,沼渣热解过程中氯的转化是一个动态过程,既存在着向外界释放氯,在焦样中的部分氯之间也可以一定程度地发生相互转化^[29].

通过上述关于焦样中氯的形态分布的分析,得出沼渣热解中氯的迁移特性:①较低温度(<400 °C)氯释放在较低温度下,氯的释放与 DTG 热解峰是一致的,HCl 与 H₂ 有较多的释放,也有一定量的小分子有机氯.从焦样中氯的含量数据中可以看出:氯在较低温度下的释放量比较少.并且在该温度中,Cl 的释放主要以无机氯为主.②中等温度(400 ~ 600 °C)氯释放在热解过程中,氯与小分子有机基团发生置换反应,生成 CH₃Cl、C₂H₅Cl.此外,以 HCl 形式释放的氯进入烟气之后,会被环境中灰颗粒再次捕获.即 Cl 会与生物质基体中的活性碱金属与碱土金属(即 Na, K, Ca, Mg)发生二次反应,形成碱金属氯化物沉积在生物质基体上^[30].③较高温(600 ~ 1 000 °C)氯释放较高温度下,焦炭裂解实现了炭的气化释放.该阶段释放的有机氯较少,更多是焦炭与灰中的无机氯.采用较低温度热解,可以实现有机物热解释放、无机氯被热解焦炭残渣封存的目标.

4 餐厨沼渣处理处置的新路径讨论

沼渣的失重主要发生在 600 °C 以下,而沼渣热解中氯的释放主要发生在较高温度下.控制热解温度小于 600 °C,可以促进挥发性有机物的有效释放,此时仍有大量的无机氯残留在焦炭中.所以使用低温热解工艺与焚烧工艺协同,可实现沼渣热解衍生物的获取利用,从而控制焦炭中氯的封存,减少二噁英在焚烧炉中的生成.将沼渣的热解温度控制在低温条件下,可以有效地实现沼渣热解,同时限制焦样中氯的释放.

图 9 为设计出的一整套沼渣的热解-焚烧协同的工艺思路.高水分的沼渣可以先通过余热蒸汽或高温烟气进行吸热脱水.在较低温热解中释放热解气与焦油.将热解气与焦油,送入高温焚烧炉中.热解过程实现氯在焦炭残渣中的封存,即可使燃烧衍生物中氯的含量得到降低.采用旋风除尘器,让大颗粒分流,排除富含氯的焦炭.该过程可以有效地提升热解气衍生物的品质,减少焚烧炉烟气内二噁英生成.此外,焚烧炉中固废衍生物燃烧,得到一定热量,也可以将部分高温烟气与一定余热蒸汽一起通到沼渣初

进口槽内,帮助沼渣烘干,从而实现了整套系统的合理运行.该工艺产生高氯焦炭中,有机氯含量较少,无机氯含量有 95.09%,即以 NaCl、KCl 和 CaCl 等氯化物为主.可以将该焦炭用于生物填埋处置,改良土壤.

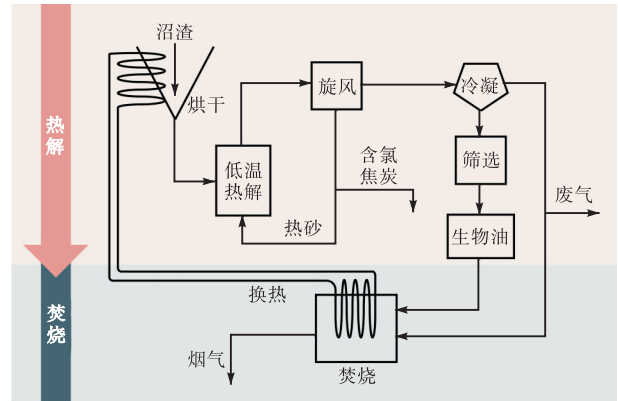


图 9 沼渣的低温热解工艺与焚烧工艺协同耦合
Fig.9 Synergistic coupling of low-temperature pyrolysis process and incineration process for biogas residue

5 结论

(1)沼渣原样中水分含量较高,干基沼渣中可燃成分含量为 62.48%.样品的工业分析说明在 815 °C 时焦样中生物炭为 0.45%,生物炭在 ~700 °C 之前已经发生了热分解、气化生成 CO 和 CO₂.

(2)沼渣的热解存在 5 个热解峰.其中,200 °C 是主要发生的小分子有机物的释放,在该阶段下小分子有机物主要有 H₂、CH₄、H₂O 以及 CH₃OH.大于 300 °C 后大分子醇和酸类开始分解释放,热解气包括 CO、CO₂ 以及 C₂H₅OH、CH₃COOH.700 °C 的热解峰主要是生物炭的分解和气化.

(3)沼渣中氯的释放主要分为 3 个阶段.小于 400 °C,主要以 HCl 释放为主.400 ~ 600 °C 之间,部分有机氯得到释放.CH₃Cl、C₂H₅Cl 的热解释放峰在 ~480 °C.并且该温度下释放的 HCl 还会被飞灰中的碱金属捕获,形成无机氯灰分.大于 600 °C 有机氯释放较少,主要以无机氯释放为主.

参考文献

- [1] Morero B, Gropelli E, Campanella E A. Life cycle assessment of biomethane use in Argentina[J]. *Biore-source Technology*, 2015, 182: 208-216.
- [2] Woon K S, Lo I M C, Chiu S L H, et al. Environmental assessment of food waste valorization in producing biogas for various types of energy use based on LCA

- approach[J]. *Waste Management*, 2016, 50: 290-299.
- [3] Sahlström L. A review of survival of pathogenic bacteria in organic waste used in biogas plants[J]. *Bioresource Technology*, 2003, 87(2): 161-166.
- [4] Arthurson V. Closing the global energy and nutrient cycles through application of biogas residue to agricultural land – potential benefits and drawback[J]. *Energies*, 2009, 2(2): 226-242.
- [5] Elif Gulsen Akbay H. Anaerobic mono and co-digestion of agro-industrial waste and municipal sewage sludge: Biogas production potential, kinetic modelling, and digestate characteristics[J]. *Fuel*, 2024, 355: 129468.
- [6] Ma W, Wenga T, Frandsen F J, et al. The fate of chlorine during MSW incineration: Vaporization, transformation, deposition, corrosion and remedies[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2020, 76: 100789.
- [7] Lu P, Huang Q X, Bourtsalas A C, et al. Review on fate of chlorine during thermal processing of solid wastes[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 78: 13-28.
- [8] Behnisch P A, Hosoe K, Sakai S I. Combinatorial bio/chemical analysis of dioxin and dioxin-like compounds in waste recycling, feed/food, humans/wildlife and the environment[J]. *Environment International*, 2001, 27(6): 495-519.
- [9] Engwall M, Schnürer A. Fate of Ah-receptor agonists in organic household waste during anaerobic degradation—estimation of levels using EROD induction in organ cultures of chick embryo livers[J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 297(1): 105-108.
- [10] Svennevik O K, Solheim O E, Beck G, et al. Effects of post anaerobic digestion thermal hydrolysis on de-waterability and moisture distribution in digestates[J]. *Water Science & Technology*, 2019, 80(7): 1338-1346.
- [11] 张陶陶, 张健, 郇俊. 餐厨垃圾厌氧沼渣在不同温度下的热解特性[J]. *燃烧科学与技术*, 2023, 29(3): 347-354.
- Zhang Taotao, Zhang Jian, Tai Jun, et al. Pyrolysis characteristics of anaerobic biogas residue of food waste at different temperatures[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2023, 29(3): 347-354(in Chinese).
- [12] Zhao J, Wang Z, Li J, et al. Pyrolysis of food waste and food waste solid digestate: A comparative investigation[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 354: 127191.
- [13] Zhang S, Min G, Wang J. Release characteristics of potassium and chlorine for torrefied wheat straw during a combined pyrolysis-combustion system[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 312: 123591.
- [14] Lin F, Xiang L, Sun B, et al. Migration of chlorinated compounds on products quality and dioxins releasing during pyrolysis of oily sludge with high chlorine content[J]. *Fuel*, 2021, 306: 121744.
- [15] Wang X, Sheng L, Yang X. Pyrolysis characteristics and pathways of protein, lipid and carbohydrate isolated from microalgae *Nannochloropsis* sp[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 229: 119-125.
- [16] 李刚, 卢明, 吴春强, 等. 上海湿垃圾沼渣特性及资源化利用探索[J]. *园林*, 2020(6): 25-29.
- Li Gang, Lu Ming, Wu Chunqiang, et al. Research on the characteristics and resource utilization of food waste in Shanghai[J]. *Landscape Architecture Academic Journal*, 2020(6): 25-29(in Chinese).
- [17] Zhang Jian, Zhang Taotao, Zhang Ruina, et al. Pyrolysis characteristics of anaerobic biogas solid residue from kitchen waste[J]. *Waste Biomass Valorization*, 2024, 15: 1141-1153.
- [18] Van Lith S C, Alonso-Ramírez V, Jensen P A, et al. Release to the gas phase of inorganic elements during wood combustion (Part 1): Development and evaluation of quantification methods[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(3): 964-978.
- [19] Gusta E, Dalai A K, Uddin Md A, et al. Catalytic decomposition of biomass tars with dolomites[J]. *Energy Fuels*, 2009, 23(4): 2264-2272.
- [20] Fstehi H, Costa M, Bai X S. Numerical study on K/S/Cl release during devolatilization of pulverized biomass at high temperature[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38(3): 3909-3917.
- [21] Johansen J M, Aho M, Paakinen K, et al. Release of K, Cl, and S during combustion and co-combustion with wood of high-chlorine biomass in bench and pilot scale fuel beds[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, 34(2): 2363-2372.
- [22] Lefebvre G, Trcera N, Paris M, et al. Spectroscopic approach to chlorine local environment in aluminoborosilicate glasses[J]. *Materials Letters*, 2025, 378: 137618.
- [23] Gao P, Hu Z, Sheng Y, et al. Migration characteristics of chlorine during pyrolysis of municipal solid waste pellets[J]. *Waste Management*, 2023, 172: 208-215.
- [24] Ding Z, Zhu R, Xie Q, et al. Effects of iron oxide

- minerals on the pyrolysis of polyvinyl chloride : Catalytic dechlorination, chlorine capture, and carbon sequestration[J]. *Journal of Cleaner Production* , 2024, 483: 144283.
- [25] Ma D, Li R, Wang X, et al. Chlorine evolution and char characteristics during pyrolysis upgrading of Xinjiang high chlorine coal[J]. *Fuel*, 2025, 379: 133120.
- [26] 王婉丽, 孙 锴, 黄群星, 等. 无机灰分对餐厨沼渣中有机质热解特性的影响[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2021, 55(9): 1652-1659.
- Wang Wanli, Sun Kai, Huang Qunxing, et al. Effect of inorganic ash on pyrolysis characteristics of organic matter of biogas residue from food waste[J]. *Journal of Zhejiang University(Engineering Science)* , 2021 , 55(9): 1652-1659(in Chinese).
- [27] Knudsen J N, Jensen P A, Dam-Johansen K. Transformation and release to the gas phase of Cl, K, and S during combustion of annual biomass[J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(5): 1385-1399.
- [28] Huang H, Liu J, Eveendilek F, et al. Bottom slag-to-flue gas controls on S and Cl from co-combustion of textile dyeing sludge and waste biochar: Their interactions with temperature, atmosphere, and blend ratio[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 435: 129007.
- [29] Wang Y, Wu K, Liu Q, et al. Low chlorine oil production through fast pyrolysis of mixed plastics combined with hydrothermal dechlorination pretreatment[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 149: 105-114.
- [30] Shimada N, Kawamoto H, Saka S. Different action of alkali/alkaline earth metal chlorides on cellulose pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 81(1): 80-87.