



Research  
Green Chemical Engineering—Article

## 城市固体废弃物气化的热力学分析

徐鹏程, 金涌, 程易\*

Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 1 December 2016

Revised 12 March 2017

Accepted 26 March 2017

Available online 11 May 2017

#### 关键词

气化

废弃物处理

城市固体废弃物

热力学分析

气化介质

### 摘要

本文的目的是用热力学分析方法研究城市固体废弃物的气化特性。该热力学分析方法假设气化反应均达到热力学平衡条件,而不考虑反应器和过程特点。首先,我们选取了7种城市固体废弃物(包括厨余垃圾、木材、纸张、纺织品、橡胶、无氯塑料和聚氯乙烯),作为水蒸气气化过程的原料,水蒸气温度为973~2273 K,水气比为1~5。研究发现,水气比对气化性质的影响与水蒸气温度对气化性质的影响基本相同。7种城市固体废弃物之间的不同主要是由它们的组成不同引起的。接下来,我们用该热力学平衡模型对实际城市固体废弃物的气化进行了分析。研究发现,由于无机物主要影响反应器温度,因此可以将城市固体废弃物中的无机物当作 $\text{SiO}_2$ 或者 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 进行简化处理。我们采用水蒸气、氢气和空气作为气化介质,详细考察了其气体产物的组成,以便根据需要选取处理城市固体废弃物的气化介质。

© 2017 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of the Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

近些年来,城市固体废弃物已经成为全世界所面临的主要环境问题[1,2]。在美国,2013年城市固体废弃物产量为 $2.54 \times 10^8$  t,其中,只有34.3%被回收利用[3]。在中国,2014年城市固体废弃物产量接近 $1.8 \times 10^8$  t,到2020年预计达到 $2 \times 10^8$  t[4]。因其巨大的占地面积和严重的环境污染,城市固体废弃物处理已经成为全世界非常重要和紧迫的问题之一。

传统的城市固体废弃物处理方法有填埋法,但是其占地面积大,而且会造成严重的空气污染、水污染和土壤污染,因此不是长远处理城市固体废弃物的方法[5]。相比于填埋法,焚烧法能够对城市固体废弃物进行减重和减

容,而且能够以热能和电能的形式回收能量,是一种较优的处理方法[6]。但是,焚烧法会产生酸性气体、二噁英和重金属等有害物质,对环境和人体健康产生严重的影响[7]。城市固体废弃物的气化受到越来越多的重视,这是一条更加高效、环保和经济的方法[8]。

气化法是在缺氧条件下,通过气化反应,用热化学方法将含碳物质转化为合成气,所用的气化介质包括空气、氢气、水蒸气及其混合物[9,10]。城市固体废弃物的气化由于其温度较高,而且是还原性环境,因此可以有效地减少二噁英的产生和酸性气体的排放[11]。城市固体废弃物的气化产物包括灰渣、液态油和气体,气体主要包括一氧化碳、氢气、二氧化碳和烃类[9]。很多研究者对该过程进行了研究,考察了操作条件(包括温度、水气比、停留时间、

\* Corresponding author.

E-mail address: [yicheng@tsinghua.edu.cn](mailto:yicheng@tsinghua.edu.cn)

原料粒径、催化剂等)、原料种类和气化介质对城市固体废物气化特性的影响[12–20]。为开发一个高效和经济的城市固体废物气化的工艺,了解这些过程因素如何影响气化反应是非常重要的,可以为后续城市固体废物气化的工艺设计提供重要信息。热力学分析能够给出在给定条件下目标产物的组分和浓度;这种分析方法对城市固体废物等不知道其准确化学组分和反应机理的物质特别适用[21,22]。本文中,我们选取了不同类型的城市固体废物,在不同温度和水气比条件下,对城市固体废物的气化进行了热力学分析。同时进一步考察了不同气化介质的影响,包括空气、水蒸气和氢气。本文的目的是,通过热力学分析,对影响城市固体废物气化的关键因素进行考察,更加深入地理解其气化过程,为实际过程中气化条件的选择提供理论指导。

## 2. 研究方法

### 2.1. 模型假设

为了研究城市固体废物的气化特性,我们建立了一套热力学平衡模型,该模型假设:

- 所有的气化反应均在热力学平衡条件下发生。
- 该系统中,整个过程完全绝热,没有热损失。反应器温度没有直接给定,而是根据能量平衡由气化介质的温度和用量决定。
- 除了城市固体废物中的有机组分,如碳、氢、氧、氮、硫和氯等,也考虑其他无机组分,因为无机组分影响能量平衡和反应器温度,从而对气体产物产生明显的影响。
- 考虑固定碳,主要的气体产物包括氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、硫化氢和氯化氢。其他高碳烃类的量非常小,可以忽略不计。

### 2.2. 热力学平衡模型

根据以上假设,我们用热力学平衡模型[23]来计算城市固体废物气化的平衡。

首先,根据质量守恒,总的原子数是恒定的。因此,我们可以得到:

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^s n_{ij} \bar{N} x_j = p_i, i=1, 2, \dots, c \\ \sum_{j=1}^s x_j = 1 \end{cases} \quad (1)$$

其中,  $\bar{N}$  是所有物质的总摩尔数;  $x_j$  是物质  $j$  的摩尔分

数;  $n_{ij}$  是每个物质  $j$  中所含有的  $i$  原子数;  $p_i$  是  $i$  原子的总摩尔数;  $s$  是物质的种数;  $c$  是原子的种数。另外,  $x_j$  必须是非负数,即:

$$x_j \geq 0, j=1, 2, \dots, s \quad (2)$$

其次,总的吉布斯自由能可以表示为:

$$G = \sum_{j=1}^s \bar{g}_j \bar{N} x_j \quad (3)$$

其中,  $G$  是总的吉布斯自由能;  $\bar{g}_j$  是物质  $j$  的偏摩尔吉布斯自由能。偏摩尔吉布斯自由能可以表示为:

$$\bar{g}_j = g_j(T, P) + RT \ln x_j \quad (4)$$

其中,  $g_j(T, P)$  是纯物质  $j$  在反应器温度  $T$  和压力  $P$  下的吉布斯自由能;  $R$  是摩尔气体常量,为  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

由于我们只知道城市固体废弃物的初始温度 ( $T_0$ ) 和 气化介质的温度 ( $T_1$ ), 反应器温度  $T$  可以根据能量守恒得到:

$$G(\text{product}, T) = G(\text{MSW}, T_0) + G(\text{gasifying agent}, T_1) \quad (5)$$

最后,通过求解上述方程可以得到所有物质平衡时的摩尔分数和反应器温度。

### 2.3. 模型化合物

城市固体废物由很多不均匀的物质组成,其组成非常复杂,而且受很多因素的影响,如时间、地区和种类。如Zhou等[24]的研究,我们可以将城市固体废物分成两类:有机物,包括厨余垃圾、木材、纸张、纺织品、橡胶和塑料(无氯塑料和聚氯乙烯)等;无机物,包括灰分、瓷砖、玻璃、金属和其他惰性物质。

为了更好地理解城市固体废物的气化,我们选取了7种典型的物质作为我们的模型化合物:厨余垃圾、木材、纸张、纺织品、橡胶、无氯塑料和聚氯乙烯(PVC)。表1给出了这7种物质的工业分析和元素分析数据[24]。由于气体产物主要由有机物产生,因此我们根据表2中列出的7种模型化合物来分析这些物质。

### 2.4. 模型参数

首先,我们分析城市固体废物水蒸气的气化。城市固体废弃物的初始温度为300 K,质量流率为  $1000 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 。表3给出的是这7种城市固体废弃物的详细物流数据,其中,  $\text{H}_2\text{O}$  指的是水分,  $\text{SiO}_2$  指的是灰分,模型化合物如表2所示。

给出的温度特指水蒸气温度。水气比指的是水蒸气和含水城市固体废弃物的质量比。气体产物收率指的是

表1 7种城市固体废弃物的工业分析和元素分析

Model components	Proximate analysis (wt%)				Ultimate analysis (wt%)						HHV <sub>daf</sub> (MJ·kg <sup>-1</sup> )
	M <sub>w</sub>	A <sub>d</sub>	V <sub>d</sub>	FC <sub>d</sub>	C <sub>daf</sub>	H <sub>daf</sub>	O <sub>daf</sub>	N <sub>daf</sub>	S <sub>daf</sub>	Cl <sub>daf</sub>	
Food	69.85	20.98	66.79	12.23	47.22	7.04	41.15	3.86	0.49	1.06	15.39
Green wastes	42.95	6.84	75.87	17.29	51.35	6.39	40.50	1.59	0.18	0.29	19.46
Paper	13.15	12.20	76.14	11.66	45.62	6.01	47.78	0.34	0.22	0.28	15.89
Textiles	13.75	3.56	82.69	13.75	54.08	5.84	38.09	1.70	0.22	0.36	20.16
Rubber	0.89	15.64	64.70	19.67	84.52	8.62	4.31	0.86	1.56	1.62	43.45
Chlorine-free plastic	0.13	0.48	99.44	0.08	86.22	12.97	0.73	0.08	0.05	0.00	29.79
PVC	0.21	4.18	85.94	9.87	40.59	5.00	0.59	0.08	0.20	53.53	21.17

HHV<sub>daf</sub>: higher heating value of MSW on a dry, ash-free basis; M<sub>w</sub>: moisture content on a wet basis; A<sub>d</sub>: ash content on a dry basis; V<sub>d</sub>: volatile content on a dry basis; FC<sub>d</sub>: fixed carbon content on a dry basis; C<sub>daf</sub>: carbon content on a dry, ash-free basis; H<sub>daf</sub>: hydrogen content on a dry, ash-free basis; O<sub>daf</sub>: oxygen content on a dry, ash-free basis; N<sub>daf</sub>: nitrogen content on a dry, ash-free basis; S<sub>daf</sub>: sulfur content on a dry, ash-free basis; and Cl<sub>daf</sub>: chlorine content on a dry, ash-free basis.

表2 7种模型化合物的化学式和摩尔质量

Model components	Chemical formula	Molar mass (g·mol <sup>-1</sup> )
Food	CH <sub>1.79</sub> O <sub>0.65</sub> N <sub>0.07</sub> S <sub>0.004</sub> Cl <sub>0.008</sub>	25.62
Green wastes	CH <sub>1.49</sub> O <sub>0.59</sub> N <sub>0.03</sub> S <sub>0.001</sub> Cl <sub>0.002</sub>	23.44
Paper	CH <sub>1.58</sub> O <sub>0.79</sub> N <sub>0.006</sub> S <sub>0.002</sub> Cl <sub>0.002</sub>	26.37
Textiles	CH <sub>1.30</sub> O <sub>0.53</sub> N <sub>0.03</sub> S <sub>0.002</sub> Cl <sub>0.002</sub>	22.25
Rubber	CH <sub>1.81</sub> O <sub>0.006</sub> N <sub>0.001</sub> S <sub>0.0002</sub>	13.92
Chlorine-free plastic	CH <sub>1.22</sub> O <sub>0.04</sub> N <sub>0.009</sub> S <sub>0.007</sub> Cl <sub>0.007</sub>	14.41
PVC	CH <sub>1.48</sub> O <sub>0.01</sub> N <sub>0.002</sub> S <sub>0.002</sub> Cl <sub>0.45</sub>	29.56

每千克城市固体废弃物所产生的气体体积。固定碳转化率可以表示为:

$$\alpha_{\text{fixed carbon}} = \frac{\text{Total carbon of the gaseous products}}{\text{Total carbon of MSW}} \quad (6)$$

由于气体产物是多种气体的混合物, 因此只要根据热力学分析得到气体组分, 便可以根据方程(7)得到气体产物的热值[25]:

$$\text{LHV} = (\text{CO}\% \times 126.36 + \text{H}_2\% \times 107.98 + \text{CH}_4\% \times 358.18) / 1000 \quad (7)$$

其中, CO%、H<sub>2</sub>%和CH<sub>4</sub>%分别表示气体产物中CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>的体积分数。

### 3. 结果和讨论

我们根据前面建立的热力学平衡模型对城市固体废

弃物的水蒸气气化进行了计算。实验条件为: 水蒸气温度为973~2273 K, 水气比为1~5。

#### 3.1. 温度的影响

图1给出的是对于厨余垃圾, 水蒸气温度对气体产物(CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>)收率、反应器温度和低位热值(LHV)的影响。实验条件为: 水蒸气温度为973~2273 K, 水气比为2。

如图1所示, 对于厨余垃圾, 水蒸气温度对气体产物收率的影响可以分为两个不同的区域。当水蒸气温度低于1650 K时, 随着温度的升高, H<sub>2</sub>的收率从0升高到0.45 Nm<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>的收率从0.09 Nm<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup>升高到0.19 Nm<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup>。对于CH<sub>4</sub>来说, 趋势正好相反, 从0.12 Nm<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup>降低到0。CO的收率保持不变, 几乎没有CO产生。但是, 当温度高于1650 K时, H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>的收率急剧下降, CO的收率急剧升高。反应器温度随着水蒸气温度的升高呈线性增加。低位热值从一个很大的值降低到7.5 MJ·m<sup>-3</sup>左右, 最后保持稳定。

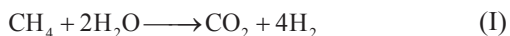
反应器温度随着水蒸气温度的增加而增加是很容易理解的。如方程(5)所示, 反应器温度由能量平衡得到。当水蒸气温度更高时, 通过水蒸气带入的能量就更多。因此, 反应器温度随着水蒸气温度的增加而呈线性增加。当水蒸气温度为1650 K时, 反应器温度约为750 K。

对于厨余垃圾的水蒸气气化, 由于其水分含量很高, 因此CO收率始终非常小。当氧充足时, CO<sub>2</sub>比CO更加稳定。当反应器温度低于750 K时, 发生反应(I), 使得

表3 7种城市固体废弃物的详细物流数据(kg·h<sup>-1</sup>)

	Food	Green wastes	Paper	Textiles	Rubber	Chlorine-free plastic	PVC
H <sub>2</sub> O	698.5	429.5	131.5	137.5	8.9	1.3	2.1
Model component	238.3	531.6	762.6	831.7	836.2	993.9	956.1
SiO <sub>2</sub>	63.3	39.0	106.0	30.7	155.0	4.8	41.7

CH<sub>4</sub>减少、H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>增加。当反应器温度高于750 K时，CH<sub>4</sub>完全转化为CO<sub>2</sub>，发生反应(II)。因此，在第二阶段，H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>的收率稍微降低，CO的收率稍微增加。



低位热值受CO、H<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>体积分数的影响。当水蒸气温度高于1650 K时，主要气体产物是H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>，而H<sub>2</sub>的体积分数基本保持不变。上文提到的数值7.5 MJ·m<sup>-3</sup>是由厨余垃圾的组成而决定的。

### 3.2. 水气比的影响

对于厨余垃圾，水气比对主要气体产物收率、反应器温度和低位热值的影响如图2所示，其中，水蒸气温度为1273 K，水气比为1~5。如图2所示，水气比的影响和水蒸气的影响非常相似。

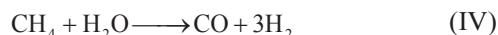
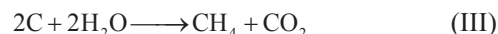
如前面讨论的，对于厨余垃圾的水蒸气气化，水是过量的，因此，水气比的增加主要影响反应器的温度，而不影响气体产物的组成。由于能量平衡，反应器温度随着水气比的增加而线性增加，因此，气体产物的收率和低位热值随水气比的变化与随水蒸气温度的变化几乎相同。

### 3.3. 城市固体废弃物种类的影响

我们选取了7种城市固体废弃物进行热力学分析，它们的组成如表1和表2所示。因为水蒸气温度的影响与水气比的影响几乎相同，所以图3中只给出主要气体产物收率、反应器温度和低位热值随水气比变化的不同。

首先，如图3(a)所示，对于厨余垃圾、木材、纸张

和纺织品，当水气比增加到5左右时，CH<sub>4</sub>的收率下降到0。如表2所示，它们的组分几乎相同，因此产物几乎相同。但是，对于无氯塑料和橡胶，CH<sub>4</sub>的收率呈现不同的趋势：先增加，随后直线降低。从表2中我们可以看到，无氯塑料和橡胶的氧含量分别只有0.04和0.006，比厨余垃圾、木材、纸张和纺织品的氧含量低很多。对于氧含量很低的城市固体废弃物，在低水气比的条件下，固定碳转化率不能达到100%。因此，当水气比增加时，首先发生反应(III)，导致CH<sub>4</sub>的收率增加。一旦固定碳完全转化，发生反应(IV)和(I)，CH<sub>4</sub>的收率直线降低，如图3中的厨余垃圾等。PVC的氧含量几乎与橡胶和无氯塑料相同，但是PVC的气体产物更与厨余垃圾等相似，而与橡胶和无氯塑料不同，原因是PVC的氯含量很高，达到0.45。氯很容易消耗氢而形成氯化氢，当氢含量较低时，碳更容易形成CO，而不是CH<sub>4</sub>。总的来说，CH<sub>4</sub>的收率与氧含量和氯含量相关，氧含量和氯含量越高，则CH<sub>4</sub>的收率越低。



从图3(b)中可以看出，对于所有7种城市固体废弃物，CO的收率都低于0.15 Nm<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup>。特别的，对于厨余垃圾气化，几乎没有CO产生，原因是厨余垃圾中的水过量，CO<sub>2</sub>比CO更加稳定。对于厨余垃圾、木材、纸张、纺织品和PVC，随着水气比的增加，CO的收率先增加，然后保持不变。但是，对于无氯塑料和橡胶，CO的收率一直增加。CO主要是由反应(IV)产生。对于厨余垃圾等，当水气比增加到5时，CH<sub>4</sub>几乎完全转化为CO。对于无氯塑料和橡胶，即使水气比增加到10，CH<sub>4</sub>也仍然

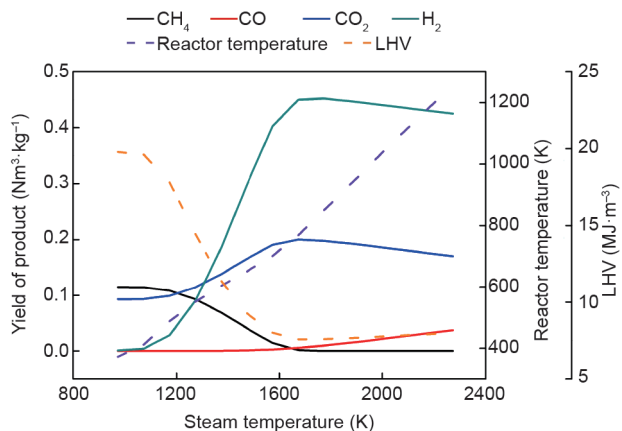


图1. 水蒸气温度对主要气体产物收率、反应器温度和低位热值的影响(厨余垃圾，水气比为2)。

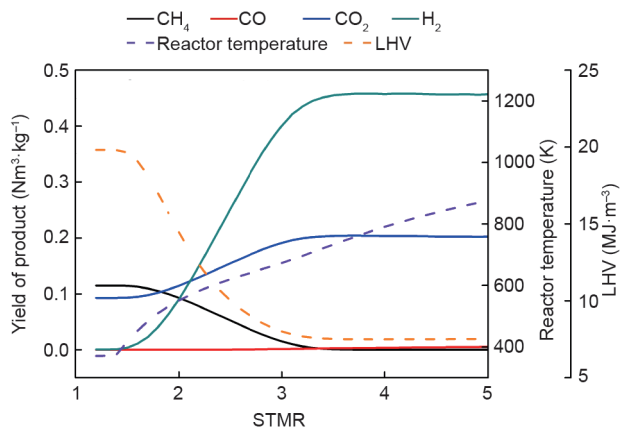


图2. 水气比对主要气体产物收率、反应器温度和低位热值的影响(厨余垃圾，水蒸气温度为1273 K)。



产生，导致CO的收率一直增加。

由图3(c)可以看出，对于厨余垃圾、木材、纸张、纺织品和PVC，随着水气比的增加，CO<sub>2</sub>的收率先增加，后保持不变。但是，对于无氯塑料和橡胶，CO<sub>2</sub>的收率先急剧增加，后缓慢增加。两者最主要的不同是因为，对于无氯塑料和橡胶，固定碳没有完全转化。当固定碳存在时，反应(III)和(I)同时发生。当没有固定碳时，只发生反应(I)。因此，对于无氯塑料和橡胶，CO<sub>2</sub>的收率先急剧增加，同时消耗的水蒸气越多，产生的CO<sub>2</sub>就越多。

由图3(d)可以看到，H<sub>2</sub>的收率和CO的收率趋势相同，因为同样都是发生反应(IV)。在图3(e)中，随着水

气比的增加，反应器温度也增加，最终的反应器温度主要由城市固体废弃物的组分决定。图3(f)显示，对于厨余垃圾等，低位热值降低到7.5 MJ·m<sup>-3</sup>左右，然后保持不变。

综上所述，通过热力学分析，我们可以知道对于不同种类的城市固体废弃物，主要气体产物的收率、反应器温度和低位热值随水蒸气温度和水气比变化的情况。因此，我们可以通过热力学分析，预测城市固体废弃物的气化特性，主要是气体产物、反应器温度和低位热值，而不需要进行大量的实验。更进一步，虽然城市固体废弃物气化时发生了大量复杂反应和竞争反应，但是通过热力学分析我们可以推测反应是如何发生的。换句

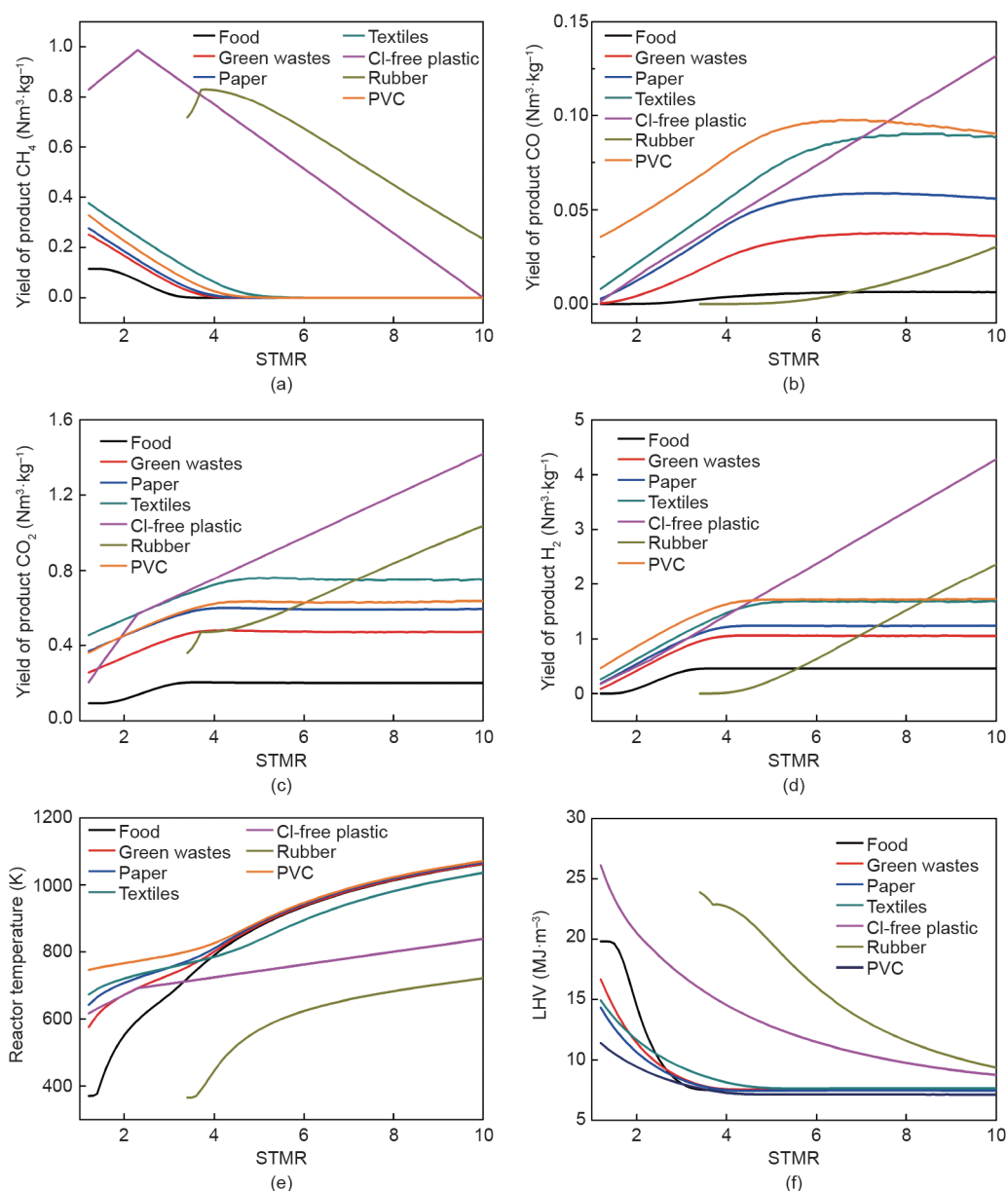


图3. 不同城市固体废弃物的主要气体产物收率、反应器温度和低位热值随水气比的变化(水蒸气温度为1273 K)。

话说，我们所研究的7种城市固体废弃物的气化性质之所以不同，是由它们组分的差异引起的。

实际的城市固体废弃物组分非常复杂，而且受很多因素的影响。当城市固体废弃物组分发生变化时，就需要调整操作条件。这在实际操作中非常困难，而且会消耗大量的时间和经费。但是，只要知道了城市固体废弃物的组分，通过热力学分析，我们便可以预测其水蒸气气化特性。这对于城市固体废弃物气化过程中操作条件的选取有很大帮助。

### 3.4. 城市固体废弃物

城市固体废弃物是由很多不均匀的物质组成的，包括前面已经讨论过的有机物和如灰分、瓷砖、玻璃、金属等的无机物。表4给出的是江苏省南京市雨天收集的城城市固体废弃物的组分。表5给出的是实际城市固体废弃物的工业分析和元素分析数据。

#### 3.4.1. 无机物

城市固体废弃物的无机物主要包括三类物质：沙土、玻璃和金属。沙土、玻璃和金属的组分分别是 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}\cdot\text{Cu}$ 。为了分析无机物对气化性质的影响，我们比较了4种情况，如图4所示。在情况1中，详细考虑了每个组分；在情况2和3中，分别将无机物当作 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；在情况4中，未考虑无机物。实际城市固体废弃物的质量流率为 $1000\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 。我们使用水蒸气作为气化介质，质量流率为 $459\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

如图4所示，情况1、2和3中气体产物( $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ )的摩尔分数和反应器温度几乎相同。众所周知， $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比焓相差不大。因此，当升高到同样的反应器温度时，它们消耗几乎相同的能量。气体产物的摩尔分数主要受温度的影响，因此其也几乎相同。

但是，在情况4中，反应器温度比情况1、2和3中要高 $50\text{ K}$ 。情况4中气体产物的组分与其他三种情况也稍微不同。实际城市固体废弃物中的无机物由于升温时需要吸收能量，因此它们主要影响反应器温度。但是，反应器温度细小的变化对气体产物的组分影响不大。因此，为了简化，可以将所有无机物当作 $\text{SiO}_2$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 考虑，如情况2和3。

#### 3.4.2. 气化介质

在本文中，我们考虑了三种气化介质：水蒸气、氢气和空气。实际城市固体废弃物的质量流率仍然是 $1000\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ，我们将无机物全部当作 $\text{SiO}_2$ 进行简化。为了更好地比较三种气化介质的不同，我们将反应器温度设定为 $1273\text{ K}$ 。图5和图6给出了比较结果。情况2、5和6中的气化介质分别是水蒸气、氢气和空气。

如图5所示，采用氢气作为气化介质时，其质量流率最小，为 $45.4\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ；采用空气作为气化介质时，其质量流率最大，为 $890\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 。这个结果说明，为了达到相同的反应器温度，采用氢气作为气化介质时所需要的质量流率最小。原因是氢气的温度是最高的，并且其能量密度最大。我们也比较了这三种气化介质所需要输入的能量。水蒸气和氢气所需要输入的能量几乎相同。但是，采用空气作为气化介质时，其所需要输入的能量要小很多，不足水蒸气和氢气的一半。原因是采用空气作为气化介质时，会发生很多燃烧反应，从而释放出大量的能量。

图6给出的是不同气化介质的气体产物的摩尔分数。采用氢气作为气化介质时， $\text{CO}$ 和 $\text{H}_2$ 的摩尔分数最大， $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔分数最小。采用水蒸气作为气化介质时， $\text{H}_2$ 和 $\text{CO}_2$ 的摩尔分数比空气的稍大， $\text{CO}_2$ 的摩尔分数比空气的稍小。这些结果很容易理解，因为采用

表4 南京市雨天的城市固体废弃物组分(收到基)

Components	Inorganics (wt%)			Organics (wt%)						Moisture (wt%)
	Sand	Glass	Metal	Paper	Plastic	Rubber	Cloth	Grass	Food	
Actual MSW	5.61	0.84	0.69	8.65	9.14	0.00	3.01	6.55	11.14	54.37

表5 实际城市固体废弃物的工业分析和元素分析(收到基)

Components	Proximate analysis (wt%)				Ultimate analysis (wt%)						HHV <sub>daf</sub> (MJ·kg <sup>-1</sup> )
	M <sub>w</sub>	A <sub>d</sub>	V <sub>d</sub>	FC <sub>d</sub>	C <sub>daf</sub>	H <sub>daf</sub>	O <sub>daf</sub>	N <sub>daf</sub>	S <sub>daf</sub>	Cl <sub>daf</sub>	
Actual MSW	54.37	16.04	26.77	2.82	16.45	2.12	10.51	0.35	0.05	0.10	18.48

HHV<sub>daf</sub>: Higher heating value of MSW on a dry, ash-free basis; M<sub>w</sub>: moisture content on a wet basis; A<sub>d</sub>: ash content on a dry basis; V<sub>d</sub>: volatile content on a dry basis; FC<sub>d</sub>: fixed carbon content on a dry basis; C<sub>daf</sub>: carbon content on a dry, ash-free basis; H<sub>daf</sub>: hydrogen content on a dry, ash-free basis; O<sub>daf</sub>: oxygen content on a dry, ash-free basis; N<sub>daf</sub>: nitrogen content on a dry, ash-free basis; S<sub>daf</sub>: sulfur content on a dry, ash-free basis; and Cl<sub>daf</sub>: chlorine content on a dry, ash-free basis.

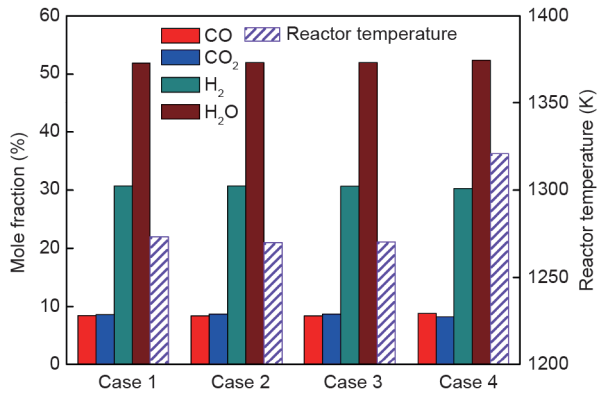


图4. 不同无机物对气体产物组分和反应器温度的影响。

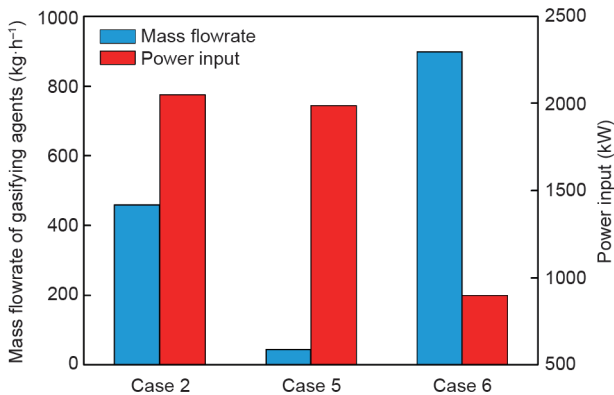


图5. 不同气化介质所需要的质量流率和输入能量。

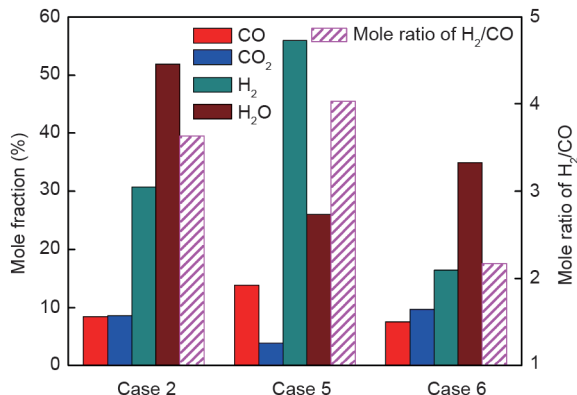


图6. 不同气化介质的气体产物组成。

氢气作为气化介质时，氧含量最低，其次是水蒸气，氧含量最高的是空气。当氧比较充足时，气体产物主要是CO<sub>2</sub>，而不是CO和H<sub>2</sub>。同样，采用氢气作为气化介质时，H<sub>2</sub>/CO的摩尔比最高，空气的最低。

水蒸气、氢气和空气是三种不同的气化介质，很难通过实验手段比较三者的优劣。但是，我们的研究证明，可以通过热力学分析方法，将反应器温度设为相同值，然后详细比较三种气化介质的不同。总的来说，采用氢气作为气化介质时，可以得到最多的H<sub>2</sub>和CO，且

所需要的质量流率最小。采用空气作为气化介质时，能量效率最高，因此如果我们想使用最少的能量处理城市固体废弃物，而不考虑产物，空气是最好的选择。水蒸气这种气化介质介于其他两种之间，因为其氧含量比氢气高，但比空气低。因此，我们可以通过热力学分析，根据实际需要选择不同的气化介质，而不需要进行大量的实验。

## 4. 结论

本文中，为了研究城市固体废弃物的气化特性，我们建立了热力学平衡模型。城市固体废弃物的组分非常复杂，因此我们首先选取了7种典型的城市固体废弃物进行水蒸气气化，分别是厨余垃圾、木材、纸张、纺织品、无氯塑料、橡胶和PVC。文中讨论了水蒸气温度、水气比和城市固体废弃物种类对主要气体产物收率、反应器温度和低位热值的影响。总体来说，由于能量平衡，反应器温度随着水蒸气温度的增加而增加。当水过量时，水气比对气化特性的影响几乎与水蒸气温度对气化特性的影响相同。7种城市固体废弃物的气化特性之所以不同，是由它们组分的差异引起的。

城市固体废弃物由很多不均匀的物质组成，包括无机物和有机物。如前所述，实际城市固体废弃物中的无机物只影响反应器的温度，而对气体产物组分的影响很小。因此，为了简化，可以将所有的无机物当作SiO<sub>2</sub>或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>考虑。我们比较了三种不同的气化介质，即水蒸气、氢气和空气。氢气的能量密度最大，由于其还原气氛，我们可以得到最多的H<sub>2</sub>和CO。采用空气作为气化介质时，由于发生很多燃烧反应，因此反应器温度达到相同值所需要消耗的能量最小，空气的能量效率最高。水蒸气的结果介于其他两者之间。综上所述，本文的研究结果说明，通过热力学分析，我们可以根据实际需要来选取不同的气化介质，而不需要进行大量的实验。

## Acknowledgement

Financial support from the National Basic Research Program of China (2012CB720301) is acknowledged.

## Compliance with ethics guidelines

Pengcheng Xu, Yong Jin, and Yi Cheng declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## Nomenclature

$c$	Total number of atom types present in the system
$g$	Gibbs free energy of the pure species
$\bar{g}$	Partial molar Gibbs free energy
$G$	Gibbs free energy of the system
$M$	Molar mass
$n_{ij}$	Number of the atom $i$ that appears in the species $j$
$N$	Number of moles
$\bar{N}$	Total number of moles of all species in the phase
$p_i$	Total mole number of atom $i$
$P$	Pressure of the system
$R$	Universal gas constant
$R_{C/H}$	Effective mole ratio of C/H
$s$	Total number of species types
$T$	Reactor temperature
$T_0$	Initial temperature of MSW
$T_1$	Initial temperature of gasifying agents
$x$	Mole fraction of species

## Subscripts

$i$	Atom
$j$	Species

## References

- [1] Sakai S, Sawell SE, Chandler AJ, Eighmy TT, Kosson DS, Vehlou J, et al. World trends in municipal solid waste management. *Waste Manag* 1996;16(5-6):341-50.
- [2] Tonjes DJ, Greene KL. A review of national municipal solid waste generation assessments in the USA. *Waste Manag Res* 2012;30(8):758-71.
- [3] United States Environmental Protection Agency. Advancing sustainable materials management: Facts and figures [Internet]. [cited 2016 Nov 2]. Available from: <http://www.epa.gov/osw/nonhaz/municipal/>.
- [4] National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. China statistical year book 2014. Beijing: China Statistics Press; 2015. Chinese.
- [5] El-Fadel M, Findikakis AN, Leckie JO. Environmental impacts of solid waste landfilling. *J Environ Manag* 1997;50(1):1-25.
- [6] Murphy JD, McKeogh E. Technical, economic and environmental analysis of energy production from municipal solid waste. *Renew Energ* 2004;29(7):1043-57.
- [7] McKay G. Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: Review. *Chem Eng J* 2002;86(3):343-68.
- [8] Arena U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. *Waste Manag* 2012;32(4):625-39.
- [9] Saxena RC, Seal D, Kumar S, Goyal HB. Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review. *Renew Sust Energ Rev* 2008;12(7):1909-27.
- [10] McKendry P. Energy production from biomass (Part 3): Gasification technologies. *Bioresour Technol* 2002;83(1):55-63.
- [11] Malkow T. Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal. *Waste Manag* 2004;24(1):53-79.
- [12] Rapagnà S, Latif A. Steam gasification of almond shells in a fluidised bed reactor: The influence of temperature and particle size on product yield and distribution. *Biomass Bioenerg* 1997;12(4):281-8.
- [13] Rapagnà S, Jand N, Foscolo PU. Catalytic gasification of biomass to produce hydrogen rich gas. *Int J Hydrogen Energ* 1998;23(7):551-7.
- [14] Rapagnà S, Jand N, Kiennemann A, Foscolo PU. Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles. *Biomass Bioenerg* 2000;19(3):187-97.
- [15] Di Blasi C, Branca C. Temperatures of wood particles in a hot sand bed fluidized by nitrogen. *Energy Fuel* 2003;17(1):247-54.
- [16] Umeki K, Yamamoto K, Namioka T, Yoshikawa K. High temperature steam-only gasification of woody biomass. *Appl Energ* 2010;87(3):791-8.
- [17] He M, Hu Z, Xiao B, Li J, Guo X, Luo S, et al. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of municipal solid waste (MSW): Influence of catalyst and temperature on yield and product composition. *Int J Hydrogen Energ* 2009;34(1):195-203.
- [18] He M, Xiao B, Hu Z, Liu S, Guo X, Luo S. Syngas production from catalytic gasification of waste polyethylene: Influence of temperature on gas yield and composition. *Int J Hydrogen Energ* 2009;34(3):1342-8.
- [19] He M, Xiao B, Liu S, Guo X, Luo S, Xu Z, et al. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of municipal solid waste (MSW): Influence of steam to MSW ratios and weight hourly space velocity on gas production and composition. *Int J Hydrogen Energ* 2009;34(5):2174-83.
- [20] Parthasarathy P, Narayanan KS. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield—A review. *Renew Energ* 2014;66:570-9.
- [21] Mahishi MR, Goswami DY. Thermodynamic optimization of biomass gasifier for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energ* 2007;32(16):3831-40.
- [22] Puig-Arnavat M, Carlos Bruno J, Coronas A. Modified thermodynamic equilibrium model for biomass gasification: A study of the influence of operating conditions. *Energy Fuel* 2012;26(2):1385-94.
- [23] Reynolds WC. The element potential method for chemical equilibrium analysis: Implementation in the interactive program STANJAN, version 3. Technical report. Stanford (US): Department of Mechanical Engineering, Stanford University; 1986.
- [24] Zhou H, Meng A, Long Y, Li Q, Zhang Y. An overview of characteristics of municipal solid waste fuel in China: Physical, chemical composition and heating value. *Renew Sust Energ Rev* 2014;36:107-22.
- [25] Lackner M, Palotás AB, Winter F, editors. Combustion: From basics to applications. 1st ed. New Jersey: Wiley-VCH; 2013.