



国际电气工程先进技术译丛

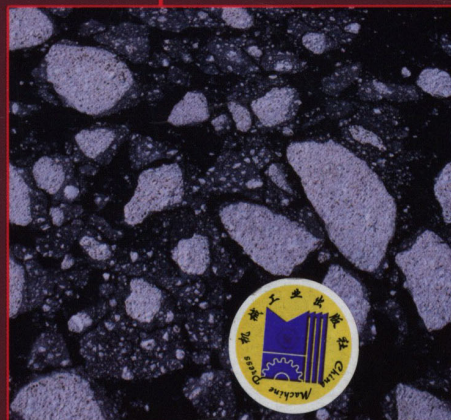
CRC Press
Taylor & Francis Group

零排放动力循环

Zero Emissions Power Cycles

(乌克兰) E.Yantovsky
(波兰) J.Górski 著
(乌克兰) M.Shokotov
段立强 等译

 机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



关于本书

本书包括几乎所有零排放循环最全面的综述。

针对燃烧化石燃料、无污染的发电系统，本书提出了解决电厂严重排放问题可选择的解决方案。书中描述了新的热力循环以及对这些循环的计算分析结果，提供了现代化的分析工具和评价用的公式并且还引出了“流通学”。

作者探讨了零排放电厂技术的各个方面，包括CO₂封存、离子传输和富氧技术。结果表明这些零排放电厂技术可以提供经济上可承受的洁净电力来满足不断增长的能源需求，解决关键的环境问题，通过支持多样化化石燃料的利用解决能源安全问题，并且主要通过将产生的CO₂用于增强石油回收来缓解可持续能源供应的经济成本。

讨论了人类活动对全球变暖的极大影响，为了将由于化石燃料排放造成的污染降到最低，本书提出了合理的并且有效的方法，展示了如何建立和运行零排放电厂，从而使我们的未来能源是洁净的、安全的和经济的。



国际电气工程先进技术译丛

零排放动力循环

(乌克兰) E. Yantovsky

(波兰) J. Górski 著

(乌克兰) M. Shokotov

段立强 等译



机械工业出版社

本书介绍了不同类型的 CO₂ 零排放动力循环, 包括带有外部供氧的 CO₂ 零排放准联合循环、带有富氧燃烧的零排放活塞发动机循环、利用光合作用的太阳能转化和零排放的富氧燃烧循环等, 并分析和对比了各循环的特点和性能。还介绍了组成这些循环的关键集成技术, 如氧离子传输膜以及用于分析循环所用的各种辅助计算工具等。

本书可以作为高等工科院校与能源动力系统相关专业的在校本科生, 从事 CO₂ 减排研究的硕士生、博士生及相关工程技术人员参考用书。

Zero Emissions Power Cycles/by E. Yantovsky, J. Górski, M. Shokotov/ISBN: 978-1420087918

Authorized translation from English language edition published by CRC Press, part of Taylor & Francis Group LLC; All rights reserved.

China Machine Press is authorized to publish and distribute exclusively the Chinese (Simplified Characters) language edition. No part of the publication may be reproduced or distributed by any means, or stored in a database or retrieval system, without the prior written permission of the publisher.

Copies of this book sold without a Taylor & Francis sticker on the cover are unauthorized and illegal.

本书中文简体翻译版授权由机械工业出版社独家出版, 未经出版者书面许可, 不得以任何方式复制或发行本书的任何部分。

本书版权登记号: 图字 01-2010-0220 号。

图书在版编目 (CIP) 数据

零排放动力循环/ (乌克兰) 杨托科夫斯基 (Yantovsky, E.) 等著; 段立强等译, —北京: 机械工业出版社, 2011. 7

(国际电气工程先进技术译丛)

书名原文: Zero Emissions Power Cycles

ISBN 978-7-111-35336-2

I. ①零… II. ①杨…②段… III. ①零排放 - 动力工程 - 循环
IV. ①TK123

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 138819 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑: 刘星宁 责任编辑: 刘星宁 版式设计: 霍永明

责任校对: 李秋荣 封面设计: 马精明 责任印制: 乔宇

北京机工印刷 (三河市南杨庄国丰装订厂装订)

2011 年 10 月第 1 版第 1 次印刷

169mm × 239mm · 16.75 印张 · 330 千字

0 001—3000 册

标准书号: ISBN 978-7-111-35336-2

定价: 78.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换

电话服务

网络服务

社服务中心: (010) 88361066

门户网: <http://www.cmpbook.com>

销售一部: (010) 68326294

教材网: <http://www.cmpedu.com>

销售二部: (010) 88379649

读者购书热线: (010) 88379203

封面无防伪标均为盗版

译者序

进入 21 世纪,人类遭遇到两大全球性的瓶颈问题:一个是化石能源短缺问题;另一个是环境恶化问题,尤其是利用化石燃料排放的大量 CO_2 导致的温室效应问题越来越严重,给全球生态环境、气候变化带来严重的危害。因此,如何从各种燃烧化石燃料的动力系统中捕获和封存 CO_2 (CO_2 Capture and Storage, CCS) 甚至有效利用它,即 CO_2 捕获利用和封存 (CO_2 Capture, Utilization, and Storage, CCUS),无疑成为目前全球关注和研究的热点问题。鉴于此,机械工业出版社及时引进了本书的英文原版,可谓是契合了时代的需求。

本书共分 11 章,第 1 章介绍了全球气候变化的原因及有争议的一些论点;第 2 章介绍了捕获 CO_2 的各种方法及学者们提出的各种典型 CO_2 零排放动力系统;第 3 章介绍了 CO_2 热物性以及带有外部供氧的 CO_2 零排放准联合循环系统;第 4 章介绍氧离子传输膜特性以及化学链燃烧特点;第 5 章介绍了不同类型用于不同功能集成氧离子传输膜采用富氧燃烧的 CO_2 零排放动力循环 (ZEITMOP);第 6 章针对 ZEITMOP 循环以及关键单元氧离子传输膜进行了详细模拟分析;第 7 章介绍了带有富氧燃烧的零排放活塞发动机以及采用不同燃料时的经济性能;第 8 章介绍了利用光合作用的太阳能转化系统和零排放富氧燃烧,尤其藻类养殖利用等;第 9 章介绍一些用于计算的常用工具以及涉及的相关概念等;第 10 章介绍了作者给都柏林理工大学给学生和教师作的两次讲座内容;第 11 章作为全书的结束语。

本书理论联系实际、内容丰富、图文并茂、叙述详细,介绍了不同类型的 CO_2 零排放动力循环类型、特点以及组成这些循环所需要的主要集成技术,包括集成生物质能及太阳能利用的新方法和途径。为人类应对全球温室效应,大幅减排 CO_2 提供可行的途径。本书可以作为高等工科院校与能源动力系统有关专业的在校本科生,从事 CO_2 减排研究的硕士生、博士生及相关工程技术人员的参考用书。

本书由华北电力大学段立强副教授负责全书的译校、审校、定稿及排版。

本书共 11 章,各章初译的执笔人为:第 3、4 章由黄科薪译;第 5、6 章由杨阳译;第 7 章由张素华译;第 8、9、10 章由李冉、潘翔及陈新明译;第 1、2、11 章由段立强译。以上译者除段立强为华北电力大学的教师外,其余人员均为华北电力大学的研究生。

需要说明的是,本书译者是在忠实于原书的基础上翻译的,书中观点并不代表译者本人及其所在单位的观点。我们相信,本书的翻译出版将对基于化石燃料系统减排 CO_2 具有重要的指导和参考作用。

由于译者水平及时间有限，译文中的错误和不妥之处在所难免，敬请各位专家、读者给予批评指正。

译者

2011 年 7 月

前 言

本书的主要思想开始于早期与 David A. Frank-Kamenetsky、John O' M. Bockris 和 Gustav Lorentzen 教授们的讨论。

目前本书编辑了从 1991 年作者单独发表或与同事（包括 J. A. McGovern、J. W. Górski、M. K. Shokotov 和 N. N. Akinfiev 教授们）共同发表的文章。我衷心感谢他们允许我整合并采用他们的研究成果。这些文章都列在了参考文献中。

在 21 世纪初，采用在材料、燃烧技术、冷却技术领域的发展以及创新性的循环手段来实现基于化石燃料的无污染发电是可能的。美国和欧洲已经提出了一些替代的方法来实现基于化石燃料的无污染发电，并且这些方法也在一直在不断更新和改进中。为了对教学界、工业界以及管理人员有潜在的好处，本书也描述和评估了目前存在的各种方法。本书并不详细介绍所谓的可再生技术，如光伏发电（太阳能电池）、风力机、潮汐能利用系统或地热系统，因为这些系统并不采用燃烧化石燃料方式发电。本书的焦点集中在燃用化石燃料且无污染的发电系统。目前已经涌现出各种各样的替代技术，我们在这里力图介绍这些技术以及它们的优缺点。本书中的主题以及所描述的相关技术在不断地发展，但是这些系统的基本的概念以及运行特性并不会在未来几年发生重大变化。我们坚信选择在这个时机记录和描述一些新出现的技术是合适的。为了减少排放，八国集团领导人峰会设立了在 2050 年前减排 50% 的目标，涉及数万亿美元资金，会带来建造数百座零排放电厂的重大商机。

本书第 3 章和第 6 章由 Jan Górski 编写，第 7 章和第 9.3 节由 Mykola Shokotov 编写。

我衷心感谢清洁能源系统公司的主要研究人员 R. Anderson 博士和 S. Doyle 博士在编辑本书前两章给予的大力帮助以及图书出版商给予的精神上的支持。

E. Yantovsky
德国亚琛

作者简介

E. Yantovsky 博士于 1929 年出生在乌克兰的哈尔科夫。他的主要研究领域为磁流体发电机和泵、热泵、带有膜分离氧用于富氧燃烧的零排放电厂、能量和流以及经济学。Yantovsky 教授毕业于哈尔科夫航空学院，之后到 Taganrog 工作，致力于制造水上飞机。在 1953 年，他又回到哈尔科夫并且在一个大型电子厂工作，他负责检测电机中空气和热流。他作为大型同步电动机的设计者工作的时间并不长。1959 ~ 1971 年，他成为哈尔科夫磁流体动力学实验室的主任，在那里制造并检测了磁流体液态金属发电机，该发电机意图为到火星的宇宙飞船提供动力。Yantovsky 教授作为资深研究员于 1971 年加入了 Krjijanovski 能源学会，并且在 1974 年开始为工业动力学学会工作。1986 ~ 1995 年，Yantovsky 教授是俄罗斯科学院能源研究所的主要研究人员。他也去欧洲和美国进行了多次访问讲学。作为作者，Yantovsky 教授出版了 6 本书，并用英语发表了近 40 篇论文（包括 1991 年的“无废气排放的燃用化石燃料电厂热力学分析”以及 2000 年的“可再生甲烷的定义”）。他目前住在德国的亚琛。



（来源于 21 世纪创始人，Intern, Biogr. 中心，Cambridge, 661 页）

Jan Górski 博士于 1945 年出生于波兰的 Letownia。他是应用热科学以及能量转换系统的专家。他对热力学和流量过程模拟中的浓密气体现象问题尤其感兴趣。在 30 多年的职业生涯中，他作为一名燃气轮机设计工程师工作在航空工业。从 1974 年开始，他成为 Rzeszow 技术大学机械与航空系以及城市环境工程系的一名教师和副教授。他是 EUROMECH 的一名会员，也是波兰科学院两个委员会的成员。Gorski 博士在 1982 年作为一名访问教授工作于墨西哥国立自治大学，并在欧盟许多国家做过讲学交流。



Mykola Shokotov 于 1926 年出生于乌克兰的 Lugansk。在 1943 ~ 1945 年期间，

他参加了第二次世界大战，包括柏林风暴战役。在 1950 ~ 1955 年期间，他进入了哈尔科夫理工学院，接下来的 3 年他在活塞发动机厂作为涡轮机和增压器的设计师。他在哈尔科夫理工学院内燃机系工作了 40 年，历任讲师、副教授和教授。在教学的同时，他也参与了用于运输和工业柴油机的科学研究。他多年担任一家大型哈尔科夫制造厂的顾问，该厂主要生产用于运输工具的柴油机。Shokotov 教授已经在技术杂志上发表约 200 篇论文并且出版了 6 本书。从 1998 年起，他居住在德国。



目 录

译者序	
前言	
作者简介	
缩略语表	

第1章 充满争议的未来	1
1.1 介绍和预测	1
1.2 气候变化的原因	4
1.3 有争议的观点	5
1.4 在零排放电厂 (ZEPP) 中不可避免的 CO ₂ 捕获	7
1.5 碳氢燃料的起源	9
1.6 由 CO ₂ 和正硅酸铁形成甲烷的反应热力学	13
1.7 紧迫的任务——捕获	14
参考文献	15
第2章 零 CO ₂ 排放循环回顾	17
2.1 碳捕获方法	17
2.2 早期的尝试	19
2.3 工业界首次关注	21
2.4 后续的进展	24
2.5 集成氧离子传输膜的 ZEPP 循环	31
2.6 零排放机动车循环——主要的部分 (见第7章)	39
2.7 走向零排放工业	40
2.8 一篇重要的论文	42
2.9 一些额外的评论	43
参考文献	66
第3章 带有外部供氧的 CO ₂ 零排放准联合循环	71
3.1 CO ₂ ——热力学特性, 纯 CO ₂ 及混合物	71
3.2 气体混合物	76
3.3 实际气体条件下压缩机和透平效率	78
3.4 纯 CO ₂ 作为工质的零排放动力循环的详细模拟	80

参考文献	87
第 4 章 氧离子传输膜	90
4.1 能斯特效应	90
4.2 用于 ZEPP 的氧离子传输膜反应器	93
4.3 化学链燃烧	97
参考文献	99
第 5 章 ZEITMOP 循环及其变形	101
5.1 带有独立 ITMR 且燃烧煤粉的 ZEITMOP 循环	101
5.2 将 ITMR 与燃烧室集成到一起的燃气的 ZEITMOP 循环	102
5.3 一座带有供热和制冷功能的零排放锅炉房	104
5.4 一个采用透平的交通运输动力单元	106
5.5 一个零排放航空发动机	107
5.6 一个无烟膜式加热器	109
5.7 一个零排放朗肯循环	109
5.8 整合 ITM 燃烧室的锅炉	109
参考文献	111
第 6 章 ZEITMOP 循环的详细模拟	113
6.1 CO ₂ 作为工质的透平机械	113
6.2 ZEITMOP 循环分析	117
6.3 将燃烧室和 ITM 反应器集成到一起的 ZEITMOP 循环	122
6.4 氧传输膜装置的模拟	124
6.5 结果和讨论	126
参考文献	129
第 7 章 带有富氧燃烧的零排放活塞发动机	131
7.1 罪魁祸首	131
7.2 零排放膜活塞发动机概述	133
7.3 带有高氧气浓度的 ZEMPES	134
7.4 增加热化学回热器 (TCR)	136
7.5 用于活塞发动机的膜反应器	138
7.6 零排放涡轮柴油机	140
7.7 用于涡轮柴油机的膜反应器	142
7.8 应用实例	144
7.9 用于涡轮柴油机的高温热交换器	145
7.10 采用不同燃料 ZEMPES 的经济性	146

7.11 带有变压吸附分离氧气反应器的活塞式发动机	150
7.11.1 提出的流程图	150
7.11.2 从空气中分离氧	153
7.11.3 计算结果	154
7.12 增强石油回收 (EOR) 的三联供系统	156
参考文献	161
第 8 章 利用光合作用的太阳能转化和零排放的富氧燃烧	164
8.1 生物质燃烧——这是一种可持续的能源吗?	164
8.2 藻类养殖和利用的短暂历史	166
8.3 什么是石莼?	167
8.4 海藻用作一种可再生燃料	171
8.5 以色列和意大利的大海藻养殖	174
8.6 能量流密度	174
8.7 动力系统展望	175
8.8 汽化	179
8.9 海水淡化	179
8.10 与 1991 年的首个 SOFT 版本的对比	180
参考文献	181
第 9 章 相关的计算工具	183
9.1 什么是 ?	183
9.1.1 自然的问题	184
9.1.2 山地自行车	185
9.1.3 瀑布	186
9.1.4 卡诺类比	187
9.1.5 热摩擦	188
9.1.6 一个警告	189
9.1.7 橡胶气球	190
9.1.8 是什么?	191
9.1.9 参考状态	193
9.1.10 的单位	194
9.1.11 效率	195
9.1.12 损失在哪儿?	195
9.1.13 的流向	196
9.1.14 来自海洋的	197
9.1.15 热量的归宿	199
9.1.16 神奇的数字	201

9.2	经济学	202
9.2.1	与货币	203
9.2.2	经济学的主要指标	204
9.2.3	投入 模型	205
9.2.4	直流导电体	206
9.2.5	穿过壁面的传热	206
9.2.6	热绝缘的优化	208
9.3	活塞发动机的热化学回热器的 转换	209
9.3.1	计算的例子	209
9.3.2	TCR 中的过程	211
9.3.3	平衡	212
9.3.4	计算结果	215
9.4	流通学作为一个中间文件	216
9.4.1	散废形式方程	216
9.4.2	作为负熵的信息	218
9.4.3	热电荷	220
9.4.4	广义摩擦理论	221
9.4.5	一些方程式	221
9.4.6	冲量守恒	222
9.4.7	能量守恒	223
9.4.8	流矢量	224
9.4.9	传导、对流和辐射波传递	224
9.4.10	信息电效应期望	226
9.5	动力循环的帕累托最优解	227
9.5.1	坐标框架	227
9.5.2	投资和流动消耗	229
9.5.3	最小化	230
9.5.4	成本和污染优化	230
9.5.5	帕累托优化过程	231
9.5.6	实例说明	232
	参考文献	234
第 10 章	给都柏林理工大学学生和教师的两次讲座	237
10.1	禁止? 放纵? (关于人类呼吸权和全球变暖问题)	237
10.2	一个机械工程师的命运 (E. Yantovsky 教授于 2003 年 10 月 30 日 在都柏林理工大学的讲座)	241
第 11 章	结束语	249

缩 略 语 表

AZEP	Advanced Zero Emission Power	先进的零排放发电
BFW	Boiler Feed Water	锅炉给水
C	Compressor	压缩机
CAR	Ceramic Autothermal Recovery	陶瓷自热回收
CC	Combustion Chamber	燃烧室
CES	Clean Energy Systems, Inc.	洁净能源系统公司
CHP	Combined Heat and Power	热电联产
COOPERATE	CO ₂ Prevented Emission Recuperative Advanced Turbine Energy	控制 CO ₂ 排放的回热型先进透平能源
CW	Cooling Water	冷却水
DOE	Department of Energy	美国能源部
EG	Electric Generator	发电机
EM	Electric Motor	电动机
EOR	Enhanced Oil Recovery	驱油回收
ECMB	Enhanced Coal Bed Methane Recovery	增强煤层甲烷气回收
ESA	European Space Agency	欧洲航天局
FT	Fuel Tank	燃料箱
GHG	Green House Gas	温室气体
HE	Heat Exchanger	热交换器
HP	High Pressure	高压
HPT	High Pressure Turbine	高压透平
HTT	High Temperature Turbine	高温透平
HRSG	Heat Recovery Steam Generator	余热汽轮发电机
HX	Heat eXchanger	热交换器
IEA	International Energy Agency	国际能源署
INJ	Fuel Injector	燃料注入器
IP	Intermediate Pressure	中压
IPT	Intermediate Pressure Turbine	中压透平
IGCC-MATiant	Integrated Gasification Coal Cycle MATiant	整体煤气化联合循环 MATiant

ITM	Ion Transport membrane	离子传输膜
ITMR	Ion Transport membrane Reactor	离子传输膜反应器
L	Luft (air)	空气
LHV	Lower Heating Value	低位热值
LP	Low Pressure	低压
LPT	Low Pressure Turbine	低压透平
MATANT	Cycle designed by MATHieu and IANTovski	由 MATHieu 和 IAN-Tovski 提出的循环
MCM	Mixed Conducting Membrane	混合导电膜
MHX	Multi-Heat-eXchanger	多级换热器
MPT	Mean Pressure Turbine	中压透平
NG	Natural Gas	天然气
OITM	Oxygen Ion Transport Membrane	氧离子传输膜
P	Pump	泵
PE	Piston Engine	活塞发动机
R	Radiator	辐射器
RH	Reheater	再热器
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell	固体氧化物燃料电池
TC	Air Turbocompressor	空气透平压缩机
TIT	Turbine Inlet Temperature	透平入口温度
WS	Water Separator	水分离器
ZECA	Zero Emission Coal Alliance	零排放煤联盟
ZEMPES	Zero Emissions Membrane Piston Engine System	零排放膜式活塞发动机系统
ZENG	Zero Emission Norwegian Gas	零排放挪威气循环
ZEITMOP	Zero Emissions Ion Transport Membrane Oxygen Power	零排放离子传输膜富氧燃烧发电
ZEPP	Zero Emission Power Plant	零排放电厂

第 1 章 充满争议的未来

1.1 介绍和预测

能源政策充满争议。一些人相信化石能源很快会枯竭，并且断言我们需要利用核能和可再生能源（太阳能、风能、地热能以及潮汐能），尤其是考虑到已经检测到的全球变暖形势。全球性的变暖是由地球空气的温室效应导致的。有人认为全球变暖主要是由于从电厂和汽车燃烧产物的排放导致的。也有人包括本书作者认为化石燃料（天然气和煤）是丰富的，至少可以满足本世纪的用能需求，而核能是危险的，并且德国政府永久关闭所有核反应堆的决定为世界上其他国家树立了一个先例。由于它们的高成本，可再生能源并不能主导本世纪的能源供应。

国际能源署（IEA）预测的 2030 年世界能源结构分布如图 1-1 所示，该图说明了在能源供应上预测的能源结构变化趋势。

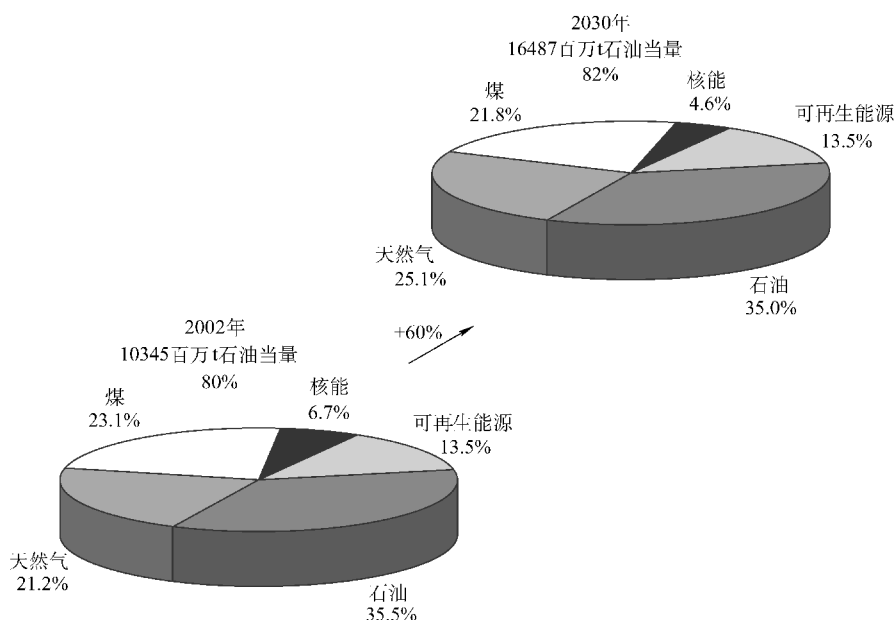


图 1-1 国际能源署在 2004 年公布的关于 2030 年世界能源结构分布预测
(数据来源于世界能源展望, 2004)

IEA 的预测期望核能份额大幅下降,可再生能源所占比例保持不变,而化石燃料的比例会增加 2%,从 2002 年的 80% 增加到 2030 年的 82%。

预测的碳氢燃料在能源结构中的比例会增加,这样的结论对于两种不可调和的争论非常重要:“枯竭论”者和“非枯竭论”者。前者确信世界的石油资源很快会被用尽,并且天然气也会在一些年后用完,若真如此,会导致严重的经济问题,甚至可能恶化到为争夺石油资源发生战争。这种观点的关键点在于是否有一个石油生产量的峰值点存在,之后生产量会逐渐下降。石油产量随时间的变化曲线可以用钟罩形曲线来描述。

更专业的“枯竭论”者群体积极地在大众媒体和大量的互联网站(如 www.energy-bulletin.net 和 www.lifeafter-theoilcrash.net) 宣传他们的观点。他们的反对者“非枯竭论者”则认为由于不断减少的资源,石油产量的峰值已经被预测过许多次,并且所有的预测都是错误的。石油资源原则上是有限的,但储量相当巨大。天然气(主要成分是甲烷)在化学结构上远比石油简单,根据天然气形成的非生物成因理论,它可能在地球的深处自然产生。在严寒星球发现的大量液体甲烷为“非枯竭论”提供了有力的佐证。最激进的“非枯竭论”者甚至将“枯竭论者”视为“职业悲观主义者”。

世界上最大的石油公司 Exxon Mobil 公司,在他们的网站(www.exxonmobil.com)上断言:仍然可以得到丰富的石油资源,工业、政府部门以及消费者尽可分享,还不存在石油产量峰值。

考虑到 IEA(在能源领域最权威的国际组织)的预测,作者认为碳氢燃料(包括煤)在 21 世纪将是最主要的燃料。这意味着继续利用煤的主要障碍是空气污染,这才是需要关注的真实原因。本书介绍了制止污染的各种可选择途径。

全球变暖的事实目前似乎已经无需质疑,它确实存在,不仅可精确地测量到,而且有一些证据,如极地冰的融化以及其他的气候事件,都显示全球气温正在上升。关于这个问题已经很清楚,目前的争论在于针对这个问题做出的合适的回应以及解决措施。这个争论就产生了如下两个问题:①由谁来负责?②该怎么办?

对于第一个问题的回答,至今最权威的是联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC),该委员会由世界气象组织(WMO)与联合国环境规划署(UNEP)联合建立。在其最近的报告中,IPCC 声称全球的气候变化“很可能”是由人类活动造成的,这里的“很可能”,IPCC 认为有超过 90% 的可能性。

在 IPCC 第四次评估报告一开始,IPCC 主席 Rajendra Pachauri 博士声明如下:如果人们考虑到人类活动正在影响气候系统的程度,会出现不同途径的减少温室气体排放方法,因为人们可以看到不作为的代价。

IPCC 预测的准确性是显而易见的。IPCC 2001 年报告预测在 5 年后温度将增加 $0.15 \sim 0.35^{\circ}\text{C}$ 。实际测得的温度增加值为 0.33°C ,非常接近 IPCC 预测范围的上

限。图 1-2 显示了在 2006 年的 IEA 报告中预测的世界能源需求，同样的预测如图 1-1 所示。

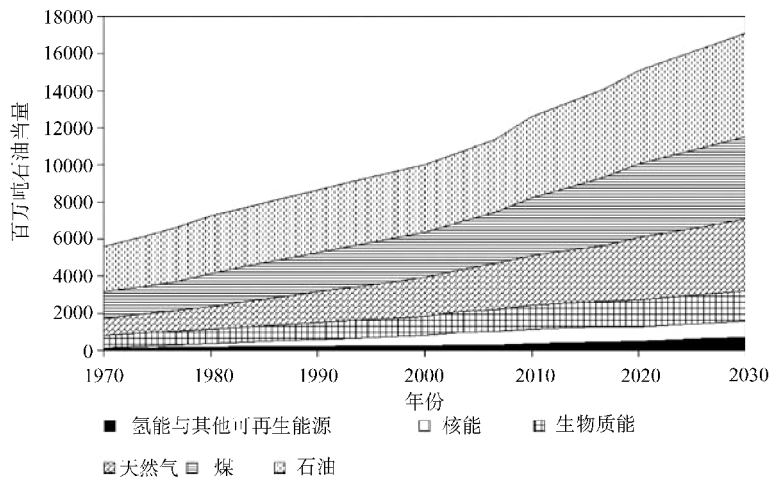


图 1-2 世界一次能源需求预测

[来源于世界能源展望 2006，国际能源署，经济合作与发展组织（OECD）国际能源署（IEA），2006]

作者认为化石燃料是能源的主体这一观点毫无疑问，并且以化石燃料为主的能源结果会维持数十年。这就提出了一个真正的问题：人们期望不断增加天然气和石油能源份额需求。

图 1-3 显示了世界电能生产历史值及到 2030 年的预测值，该图是更有意义的。

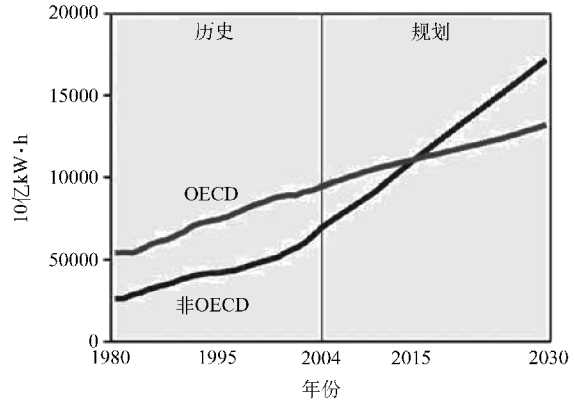


图 1-3 世界各地区电能生产的历史数据与预测数据 [来源：历史数据来自国际能源年鉴 2004，能源信息署（EIA），2006 年 5 ~ 7 月，(www. eia. doe. gov/iea)，预测数据来自全球能源市场分析系统，能源信息署（EIA）2007]

1.2 气候变化的原因

1827 年, Joseph Fourier 预测了全球气候可能由于在空气中不断增加的 CO_2 浓度导致变暖, Svante Arrhenius 在 1896 年更详细地解释此现象。M. I. Budyko 在 1970 年采用了所有可以得到的地球物理信息解释此现象。当时出现许多争论, 如有人指出在大气中不仅有热效应, 而且有冷效应。近来的数据也证实了过多的热, 可以用辐射照度 (如以 W/m^2 为单位的正的和负的能量流) 和大气中温室气体浓度 (CO_2 , $10^{-4}\%$, CH_4 , $10^{-7}\%$ 以及 N_2O , $10^{-7}\%$, 它们是导致气候变暖的主要因素) 显著的增加值检测到。图 1-4 显示了辐射照度和温室气体浓度变化。

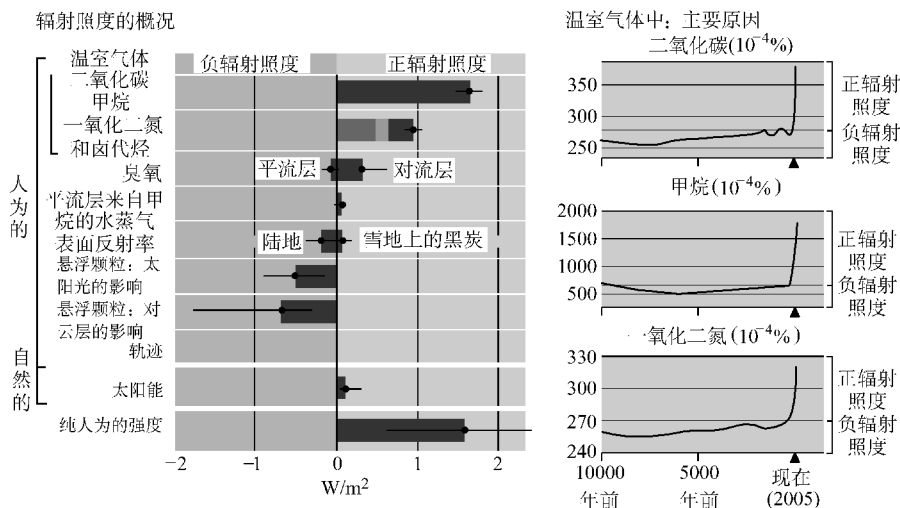


图 1-4 辐射照度与大气中温室气体浓度情况 (Sci. Am. 8/2007, 67.

获得了 Deaniela Naomi Molnar 的许可)

“正辐射照度”意味着热效应, 而“负辐射照度”代表“冷效应”。从图 1-4 可知, 在人类活动影响前, 正的和负的辐射照度几乎相等, 带有一种冷的可能性 (如冰河时代)。在近年来, 由于温室气体浓度急剧上升, 导致了强的正辐射照度, 即热效应。

作者因此认为, 有无可辩驳的证据表明全球变暖正在发生。资深的国际专家们也相信人类活动显著地助长了全球变暖, 人类应该解决此问题, 并且必须找到合理有效的措施来降低人类活动对全球变暖的影响。

1.3 有争议的观点

巴黎国际能源署执行官 Claude Mandil 在一封 E-mail 声明中建议 26 个消费国：在新的能源供应方面投资不足是真正冒险的事情，我们现在面临的能源未来是不清洁的、不安全的和昂贵的（2006 年 11 月 7 日）。

IEA 在它的年度世界能源展望中指出，政府和公司在下一个 25 年将会投资 20 万亿美元用于发电，并且没有保证能成功。对于新兴国家将会投资超过一半的资金，在这些国家电力需求和供应都以最快的速度增长。据估计，仅仅中国在 2005 ~ 2030 年间将需要花费 3.7 万亿美元用于能源投资。

40 年前，有人提出燃烧有机燃料，燃烧后不向空气排放污染物。1967 年，Degtiarev 和 Grabovski（见图 2-2）发表了一个流程图，展示了一个常规动力单元捕获 CO_2 的方法，捕获的 CO_2 在随后用作工业的原材料。1977 年 Marchetti 提出从燃烧化石燃料的电厂捕获 CO_2 ，并且将其埋存于海底或地下，从而保护大气环境（Marchetti, 1979）。

正因为这些早期的提议，捕获 CO_2 的想法逐渐地被拓展和论证。最近的有象征意义的事件就是于 2007 年 5 月在美国匹兹堡（Pittsburgh）召开的第六届 CO_2 捕获和封存（CCS）年会，在这次年会上展示了许多目前存在的和发展中的 CO_2 捕获和封存示范工程。

为了评估由此带来的商业投资增长规模，最近麻省理工学院（MIT）在 2007 年《国际电力工程》（Power Engineering International）第 5 期发表的报告中称：

…… CO_2 捕获和封存（CCS）是大幅度减排 CO_2 的关键可行技术，可以允许人们继续使用煤来满足迫切的能源需求……。采用 CCS，在 2050 年将会利用比今天更多的煤……，CCS 为全球减排的主要贡献是可以在 2050 年将从煤中排出 CO_2 量减少到现在水平的一半甚至更少。

MIT 的报告要求成功地示范大容量等级的组成集成化的 CCS 系统的关键部件的技术、经济和环境性能。

表 1-1 显示了 MIT 预测的每年用煤量（以 $\text{EJ} = 10^{18} \text{J}$ 为单位）和 CO_2 排放量（以 $\text{Gt} = 10^9 \text{t}$ ）。

假定预测的用煤量（带有增加的核能利用和 CCS）在美国仅用于发电，25EJ 的能量将会产生 1000GW 的热功率或大约 500GW 的电力。这意味着，在 40 年期间，在美国要建设大约 500 座大型的燃煤电厂（每座容量为 1000MW）或每年 12 座电厂。假定燃煤电厂的投资成本近似为 2000 美元/kW，那么总的投资将达到 1

万亿美元，

表 1-1 在一些不同的能源发展途径下，麻省理工学院关于每年的用煤量及 CO₂ 排放量的预测

		一切如常		受限的核能		扩展的核能	
		2000	2050	带有 CCS	不带 CCS	带有 CCS	不带 CCS
燃煤量/EJ	全球	100	448	161	116	121	178
	美国	24	58	40	28	25	13
	中国	27	88	39	24	31	17
CO ₂ 排放量/Gt	全球	24	62	28	32	26	29
	来自于煤燃烧	9	32	5	9	3	6

注：源自于 Katzer, J. et al., 2007。

为了完成这样一个数万亿美元的工程，需要立即积累资金。

不幸的是，在一些地方，CCS 技术并未引起高层政治领导人重视。欧盟的环境委员会，在它的有关气候变化的第三次报告中，强烈反对在德国建新的燃煤电厂。这可能影响到“远离核能”，即避免采用核动力的政策。对于煤炭比较丰富的德国，它似乎是最早可能执行 CO₂ 零排放燃煤电站的国家。2008 年在 Schwarze Pumpe 由 Vattenfall 建造的一座 30MW 示范等级的零排放电厂的结果对于在德国示范 CO₂ 零排放电厂至关重要。

总的来讲，欧盟的政策看起来是合理的，正如它在第 7 框架技术平台（FP7）中声明的：

与 FP7 中优先选择的“近零排放发电”相一致，这个平台最初的范围瞄准鉴定和扫除建立高效的带有 CO₂ 近零排放电厂（这种电厂将大幅度减少采用化石燃料尤其是煤对环境的影响）的主要障碍，也包括能够大幅度提高电厂效率、可靠性并降低成本的清洁转化技术。

2005 年 3 月在美国由清洁能源系统公司建设的世界上第一座带有 CCS 技术的 5MW 等级的电厂投入运行。另外，分别在 2006 年和 2007 年美国举行的第 5 届和第 6 届 CCS 年会上提出和展示了许多新的 CCS 工程。

本书的目的是要帮助所有参与到清洁的燃用化石燃料电力工业中的人们。也想告诉那些学习能源工程专业的学生们一些与他们未来工作相关的技术，这些技术即为了创建和运行 CO₂ 低排放甚至 CO₂ 零排放电厂，从而使未来的能源是清洁的、安全的和廉价的。

为了实现预期规划的核电容量的下降，目前摆在欧洲电力工业面前的关键问题是：未来应该建哪种电厂来填补即将出现的电力空缺？

1.4 在零排放电厂（ZEPP）中不可避免的 CO₂ 捕获

必须继续扩大利用清洁的可再生能源（风能、水能、太阳能、波浪能、潮汐能等）的利用。光伏发电目前正在竭力发展，以使其具有竞争性。风力发电看起来更有前景，目前发展很快，其成本在不断下降。然而，可再生能源主要的问题是其非常低的一次能量流密度，由此还带来其他的相关问题和技术（如为了产生相当的电力，需要太多的土地面积）。而土地在许多地方是稀缺的，尤其是在人口稠密的欧洲。可再生能源，即使加在一起，也不能满足工业社会增长的能源需求。一个有前景的方式是基于光合作用，这些内容会在第8章中介绍。我们应该谨慎对待风力发电厂非常大的装机容量数据。一座风力发电厂的可用性等级远不如化石燃料电厂。当我们比较化石燃料电厂与风力发电厂的装机容量时，通常每年从风力发电厂所发电量为同等容量等级的化石燃料电厂所发电量的 1/4。

图 1-5 显示了一个错误地采用了非常有用的社会资源的例子。它是一个在 2007 年 12 月 12 日，被“绿色和平组织”（Greenpeace）制作的反对在接近德国纽拉特（Neurath）新建一座燃煤电厂的大海报，它也是许多类似的海报之一。还有一些比“煤是气候的杀手”更激进的标语牌。在以煤为主要能源的德国，那样的抗议声明



图 1-5 德国纽拉特的反对新的燃煤电厂示威游行上的标语，“煤是气候的杀手。”[注意，在德语和英语里单词“Gift”的意思是相反的（作者于 2007 年 12 月 12 日拍摄于德国纽拉特）]

是非常幼稚的。事实上，煤并不是杀手，真正杀手是用完煤后产生的废气，我们叫“排放气”。正确的标语牌应该是“排放气是气候杀手”。在此之前，在媒体和公众示威游行中并未出现那样的抗议宣传标语。

通常，燃用化石燃料电厂产生电能的功率密度是可再生能源技术产能功率密度的 100 倍。这就意味着在生产同样数量的电能时，化石燃料电厂需要非常小的占地面积。大众媒体通常趋向于指责利用化石燃料造成的人为污染。人们常常听到呼吁大规模地禁止化石燃料的应用。这种呼吁总的来说都是被误导了。

化石燃料本身并不会导致污染。燃烧化石燃料的方式才是真正的问题。许多人向往的无碳能源供应是可以理解的，但是在短期内并不现实。在遥远的未来有可能出现大量的无碳能源供应。事实是，在未来的几十年内，化石燃料仍然是能源构成的主体（见图 1-1 和图 1-2）。

化石燃料比任何其他的能源更廉价、更易获取和更灵活，并且它们的经济优势不可能在 21 世纪有根本性的改变。

图 1-1 和图 1-2 预测的世界能源发展趋势从当前的限制 CO₂ 排放目标来看是不可持续的。京都议定书要求在欧盟内排放的温室气体量在 2012 年要比 1990 年的排放水平减少 8%。即使大幅度地提高了能源转换效率，并且发展和示范许多可再生能源技术，也并不足以满足所声明的 CO₂ 减排目标。未来出现的在减排 CO₂ 需求与所预测的不断增长的化石燃料利用之间的大的矛盾只能采用新的燃用化石燃料的 CO₂ 零排放技术来解决，如表 1-1 中 MIT 清晰地预测的那样。在 21 世纪，一个至关重要的任务就是要将零排放、燃用多样化的化石燃料且高效的发电技术尽快投入商业运行。事实上，作者坚信目前使用化石燃料惟一的最重要问题就是要尽快地发展以上技术。

在近来的有影响力的有关能源供应和发展机构的发展规划中，如美国能源部（DOE）在展望 21 世纪（Vision 21）中，零排放电厂（ZEPP）概念获得最多的关注。即使这样，在美国关于全球变暖的规模以及原因仍然存在尖锐的、不可调和的争论，关于是否需要大规模地投资 ZEPP 技术也存在许多疑问。还有许多强烈反对执行 ZEPP 技术的声音，这些都与 MIT 所预测的不相容。

作者持如下观点：不考虑全球变暖问题，为了保证基本的人权——呼吸清洁空气的权利，也需要 ZEPP 技术。如果我们居住在河边，没有人能迫使我们去喝被上游房主污染的脏水。上游房主将必须停止污染河流。那么，我们为什么必须被迫呼吸被电厂、锅炉房、小汽车、公共汽车和火车排放污染的空气呢？很明显惟一现实的可行的解决方案是：从技术上、环保方面以及政治层面上协调一致共同促进和推动执行 ZEPP 技术。

ZEPP 技术将是：

- 提供经济上可行的洁净电力来满足不断膨胀的能源需求；

- 解决关键的环境问题（去除 CO_2 和其他污染物排放）；
- 通过支持采用多样化的化石燃料（包括整体煤气化和煤粉燃烧），来解决能源安全问题；
- 主要是通过采用 CO_2 驱油和驱气的回收技术来降低可持续能源供应的经济成本。

在许多发展的用于 ZEPP 的方案中，一种最有前景的方案是利用纯氧燃烧气态化石燃料，这种方案采用 CO_2 、蒸汽或水的再循环来降低纯氧燃烧导致的高温。燃烧后的燃气驱动透平（也称为涡轮机）做功，然后进行热量回收利用，在高压下以液态或超临界态回收 CO_2 。最近采用致密性陶瓷膜分离氧的技术正在不断获得进步。

每一座 ZEPP 都产生电力和大量的副产品 CO_2 。增压的 CO_2 可以埋存于地下或用作驱油回收，尤其是可以大量存在废弃的油田中。采用 CO_2 驱油可使油的产量增加 20%。在许多地方，利用 CO_2 从未开采的煤田回收煤层气引起人们极大的关注。欧洲有大量的未开采的煤田。最近，在加拿大、美国和波兰（由一个联合的欧洲研究小组开发）示范运行了采用诸如 CO_2 回收煤层气的技术。为了准确地提出采用该技术的可能性，美国地质学家 V. Kuuskraa 评估了世界上可回收的煤层气储量，总量约为 150Gt，大约为全球每年石油产量的 40 倍。德国地质学家 D. Juch 估计在富煤区鲁尔（Ruhr）煤层气的储量为 0.4Gt，相当于欧洲总的石油储量。

在 ZEPP 中最容易采用的燃料为天然气。相对来讲，它的储量丰富，与煤相比其单位热量更昂贵。国际天然气联盟在其 2000 年 6 月的年会上，预测即使少量已知的天然气储量以当前的消费速度也将足以满足全球 200 年的供应量。与碳氢燃料起源有关的信息对以上乐观的观点提供了一些佐证。

1.5 碳氢燃料的起源

大家都知道煤的储量是巨大的，但是在某种程度上，天然气的储量可能更大。有关可得到的天然气储量在地质学家中存有争议，但是在深部地层监测到的以水合物形式存在的可用天然气数量为更可观的天然气储量提供了有力证据。

天然气主要由甲烷组成。通常，甲烷也可以由有机废物生成作为生物沼气。最近的证据暗示更多的甲烷存在，甚至比以前所预想的还要多。许多人也探讨了获取甲烷水合物的可能性，在甲烷水合物中，甲烷储藏在复杂的分子结构中。深海气田也拥有许多未利用的甲烷。探索、开发和利用甲烷水合物取决于实际的碳氢化合物生成的过程。

生物成因理论推断碳氢化合物起源于以前生物的遗体。那种碳氢化合物存在于离地球表面并不太深的地壳沉积层中。这种观点目前很流行，尤其是在西方国家。

D. Mendeleev 提出的非生物成因理论推测碳氢化合物燃料由无机过程产生。Mendeleev 在 1877 年发表的《关于石油起源——在宾夕法尼亚 (Pennsylvania) 和高加索 (Caucasus) 的石油工业》的论文 (由俄国人 N. Makarova 翻译) 中写到:

我们不能由古代的生物来推测石油的起源……我们需要从比目前发现石油地方更深的地壳中探寻石油的起源……碳金属存在于地球内部……铁和其他金属与含氧的水反应将生成氧化物并且释放氢气——一部分作为自由氢, 一部分与碳结合在一起……这就是石油。

N. Koudriavtsev (1959, 1963) 极大地发展了该理论, 并且 E. Tchekaliuk (1967) 给出了一个关于石油形成的热力学背景。

近来最著名的非生物成因论的支持者 Thomas Gold 探讨了碳氢化合物燃料包括在地球深处其他物质的形成情况。利用这个观点, Gold 预测在严寒星球表面存在大量甲烷, 在那里有机生命根本不存在。他在 2004 年 7 月去世, 在他去世后 6 个月, 欧洲航天局的惠更斯 (Huygens) 号探测器在土星的最大月球——寒冷的泰坦 (Titan) 星球 (大约 -180°C) 上登陆, 并且发回液态甲烷海洋的照片, 正如 Gold 所预测的那样。图 1-6 所示是从 8km 高的位置拍出的照片。图 1-7 和图 1-8 是在 2005 年 1 月 14 日着陆后拍的, 大量的甲烷令人吃惊! 从泰坦到地球的距离大约 1.5 个光时。

从他于 1977 年 6 月 8 日发表在《The Wall Street Journal》的论文《再议石油和天然气的起源》开始, Gold (1987, 1999) 将他受欢迎的技术论文合成为两本书。他的中心思想可以用几句话描述。由 Gold 理论, 我们的行星就像一个充斥着原始的碳氢化合物的海绵。它们与地球深处的其他物质在大约 40 亿年前形成在一起。与周围的多孔岩石相比, 由于它们极低的密度, 一股上升的碳氢化合物气流从数百千米处产生, 主要是甲烷。这些在底下永久不变的渗透液填充

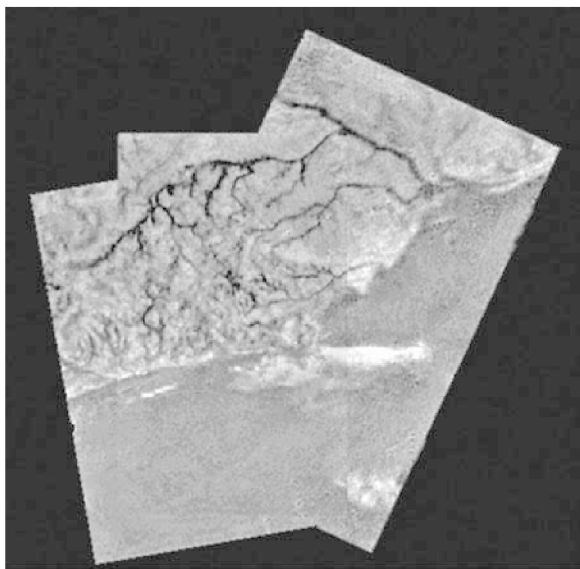


图 1-6 在土星的卫星泰坦表面的由甲烷组成的河流和海洋, 拍摄于其上空 8km [来源: 欧洲航天局 (ESA)]

了石油和天然气田，而一些最终释放到大气中。碳氢化合物从最初的 CH_4 （甲烷）失去氢后变为 $\text{CH}_{0.8}$ （煤），甚至在一些合适条件和地方形成纯碳如钻石。以 Gold 的观点，有非常好的理由将碳氢化合物燃料作为一种几乎无限的能量来源。

Gold 利用他在天体物理学、化学以及生物学领域渊博的知识，给出了强有力的论据支持他的观点。

一些事实是不可能用生物成因论来解释的：

- 现在观测到的在严寒星球如泰坦星球表面的甲烷河，在那里根本不可能存在有机生命；
- 大量的甲烷和热的火山岩浆随着火山喷发流出；
- 在许多地方记载过的在墨西哥湾接近 Eugene 岛处废油气田的回填。

生物成因论支持者主要的论据是在原油中存在一些毫无疑问是来源于生物体的分子，因为这些分子显示了掌性效应（chiral effect）（能使偏振光发生强烈的旋转）。生物分子的存在也是非生物成因概念非常重要的一部分，但它将以前的生物成因论的推理颠倒了过来。也就是说，并不是细菌产生了碳氢化合物，而是最初的碳氢化合物的“浸泡”为细菌提供了食物。据预测，在这些细菌中有机物的总质量为成千上万吉吨，远多于表面生物群的有机物质量。

事实上，生命起源的原因存在于深部地层，这里是更可能的地方。也许，在我们太阳系中的十大行星才能为同一种生物（如我们在地球上）产生适宜的地下居所。任一个至少大如我们的月球的岩石星体可能是为高温的向上涌动的碳氢化合物提供必需的地下条件。一个由阿波罗登月使命计划放置在月球上的仪器检测到了可能是甲烷的原子量为 16 的气体粒子。如火星陨石所暗示的那样，在一个星系中行

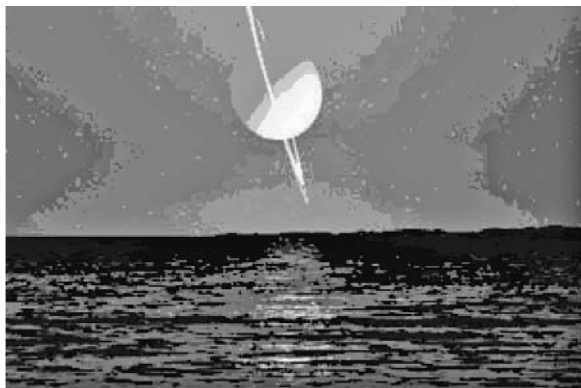


图 1-7 无穷无尽的甲烷之海，惠更斯号探测器于 2005 年 1 月 14 日拍摄于泰坦表面（来源：ESA）

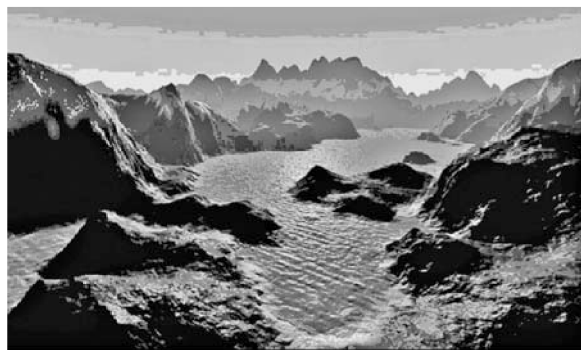


图 1-8 泰坦上的一个由满是冰雪的群山环绕着的液体甲烷湖（来源：惠更斯号探测器，ESA）

星之间生命的迁移也是生命起源的一种可能原因。

然而,非生物成因论并不总能获得认可,在瑞典 Siljan Ring 的一次钻探实验中,在约 6km 深的地方发现微生物。它们以石油为食物并且通过还原 Fe_2O_3 为 Fe_3O_4 获得氧气,留下一些细小的磁性颗粒(尺寸约零点几微米)作为新陈代谢的产物。Gold 也观察到在抽取出的石油样品中由这些细小颗粒形成的液体有磁性。

除了在瑞典的钻探实验,更深的在俄罗斯的科拉(Kola)半岛,实验结果与 Gold 预测的完全一致。在大约 10km 深处,断裂的岩石被高压的甲烷充满。以前的生物不可能到达那样深的地方,并且产生大量的甲烷。

一些地壳的运动也可能与甲烷气以及伴随的硫化氢气的上涌有关,这些反过来又与地震有关。地震前,地表排放出气体的增加常常被老鼠或其他动物觉察到,这些动物在地震前往往表现出异常的行为。有文献记载的许多地震目击者都见到这种现象。

非生物成因论也可以解释在地球深层金属沉积物的成因。上涌的碳氢化合物的反应在沿途也会产生有机金属化合物。

Gold (1987) 在提出并发展非生物成因理论方面衷心地感谢他的前辈,特别是俄罗斯和乌克兰科学家 Mendeleev、Koudriavtsev、Tchekaliuk 和 Kropotkin。Kropotkin 为 Gold 提供了大量的地质学信息。

由于液态甲烷的温度低,它不可能在地球表面存在,但是在高压的地球上地幔区,甲烷可以超临界状态存在。生物成因论支持者最后的论据之一就是在地球外壳可能找到非生物成因甲烷或其他碳氢化合物,但是数量非常少,结果并不能商业化利用。从摄影图像上,我们可以看到在泰坦星球上有大量的甲烷存在,但由于它距离地球 1.5 光时远,事实上也不能为地球所用。在火山喷发时看到的大量甲烷,如甲烷水合物,或者通过在 Kola 半岛钻更深的孔获取甲烷也都不可以商业化利用。探寻更大数量的甲烷并不违背质量守恒或其他物理定律。大量的甲烷存在于地球上。以作者的观点,对我们具有挑战性的是定位、回收并利用它的技术。

2004 年 Scott 等通过实验采用无机过程生产出了甲烷,他们利用 FeO 、 CaCO_3 (方解石) 和水在 5 ~ 11GPa 压力之间、温度范围为 500 ~ 1500℃ 实验条件下合成了甲烷。其他相关的数据来源于 Horita 和 Berndt 在热液条件下的研究工作 (1999)。这些实验,辅以计算支持,显示了碳氢化合物可以在地球上的地幔区形成,并且证实 Korotaev 等 (1996) 在其书中提出的一般的观点,在书中, P. N. Kropotkin 汇编了大量有关非生物成因甲烷的数据。

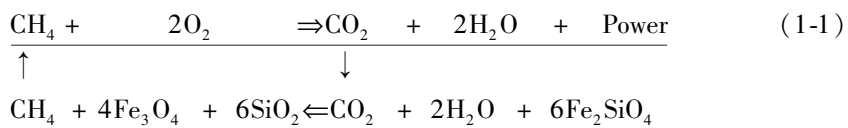
如果甲烷源大量存在,利用它的主要约束是废气在空气中的污染以及在空气中燃烧可得到的氧量。高温高压的 ZEPP 为高效无污染地利用当前可得到的甲烷提供了可能性。在 21 世纪,空气中的氧气被耗尽不可能是一个问题。在空气中总的氧气的量约为 10^{15}t ,而当前每年氧气的消耗量只有约 $3 \times 10^{11}\text{t}$ 。任何由于每年采用了

0.03% 氧气导致的问题还未出现。我们也许会预测什么时候，或如果在空气中氧气浓度的下降变得非常明显时，那么太阳能、核能或其他的可再生能源将会作为主要的能源来源。

1.6 由 CO₂ 和正硅酸铁形成甲烷的反应热力学

下面计算了利用人工技术在地球的外壳生成甲烷的例子。根据非生物成因理论，它可能是以前提到过的自然甲烷产生的一个线索。

考虑简化的碳反应化学过程，在一个 ZEPP 中发生的反应（在横线之上）和一个仿造的在深部地层化学反应器中的反应（在横线之下）如式（1-1）所示。



这四个箭头显示了一个闭式碳循环。碳在从正硅酸铁到甲烷再到电厂发电的过程中起一个能量载体的作用。在实际的温度和压力条件下，约几百摄氏度和几百巴（1bar（巴）=10⁵Pa），这个反应是放热的，并且可以自我维持。

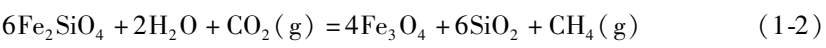
以下介绍由 Akinfiev 等（2005）利用 CO₂ 和正硅酸铁（一种丰富的矿物质）（Wooley, 1987）反应形成甲烷的计算过程。正硅酸铁利用甲烷作为能量载体变成了燃料。依这样的观点，甲烷就变成了一种可再生能源，正如 Yantovsky（1999）推论的那样。表 1-2 显示了反应物的物性参数。

表 1-2 所选反应物的性质

物质	焓 h/（J/mol）	吉布斯自由能 g/（J/mol）
正硅酸铁	-1, 446, 764	-1, 424, 175
水	-268, 156	-257, 755
二氧化碳（气态）	-383, 990	-44, 5257
四氧化三铁	-1, 078, 057	-1, 053, 163
石英	-898, 100	-868, 582
甲烷（气态）	-65, 345	-95, 370

注：源自于 Johnson, J. W. et al., 1992。

对于这个反应：



液体（l）和气态（g）水的物性利用 Hill（1990）的状态方程来计算，在温度为 250℃ 和压力为 200bar 时，有

$$\Delta_r G_{250^\circ\text{C}/200\text{bar}} = [4 \times (-1053163) + 6 \times (-868582) + (-95370) - 6 \times (-1424175) - 2 \times (-257755) - (-445257)] \text{J}$$

$$= -13697\text{J} \quad (1-3)$$

$$\Delta_r H_{250^\circ\text{C}/200\text{bar}} = [4 \times (-1078057) + 6 \times (-898100) + (-65345) - 6 \times (-1446764) - 2 \times (-268156) - (-383990)]\text{J} = -165,287\text{J} \quad (1-4)$$

最后一个值意味着反应是放热的。

用于式 (1-2) 的反应热力学常数的十进制对数为

$$\lg K_a = \lg \left(\frac{f_{\text{CH}_4}}{f_{\text{CO}_2}} \right) = -\frac{\Delta_r G}{2303 \cdot RT} = -\frac{-13697}{2.303 \cdot 8.314 \cdot 523.15} = 1.37 \quad (1-5)$$

采用 Redlich-Kwong 状态方程表明气体的逸度系数 (fugacity coefficient) 都接近 1 (在指定的温度 T 和压力 P 下, $\gamma_{\text{CO}_2} = 0.87$, $\gamma_{\text{CH}_4} = 1.01$)。这意味着

$$\log K_a = 1.37 = \log (P_{\text{CH}_4}/P_{\text{CO}_2}) \quad (1-6)$$

$$\frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{CO}_2}} = 23.3 \quad (1-7)$$

最后一个数值使 CO_2 到 CH_4 的转化率接近 96%。

我们并不知道正硅酸铁与 CO_2 相互作用的实验。然而, Albany 研究中心 (O' Connor et al., 2000) 在一个带有粉碎 ($37 \sim 106\mu\text{m}$) 的硅酸镁 (Mg_2SiO_4) 的高压锅内全面地研究了类似的反应。硅酸镁的化学能为 256.8kJ/mol 。反应产物是碳酸镁 (MgCO_3) 和硅或硅酸。压力是 $117 \sim 127\text{atm}$ ($1\text{atm} = 101.325\text{kPa}$), 温度为 $185 \sim 188^\circ\text{C}$ 。检测时间为 $3 \sim 48\text{h}$ 。当 CO_2 处于超临界状态时, 反应速率大幅增加。类似的采用粉碎的正硅酸铁的实验可能让人们搞清楚反应式 (1-2) 用于生产甲烷的动力学机理及适用性。

近来几种不同的观察和实验有力地支持了非生物成因理论和在地球深层找到如我们在泰坦星球上看到的甲烷的可能性。而且, 计算也表明正硅酸铁与 CO_2 的反应是放热的, 并且可以自主维持。下一步就是要实验示范验证粉碎的正硅酸铁与 CO_2 在上述条件下的反应, 这才更有价值。也可能发现比正硅酸铁更好的燃料。

我们值得投入比以往更多的研究在地球中探寻甲烷并解决它的起源问题。最近, 在巴伦支海 (Barentz Sea) 和东西伯利亚海 (Easl Siberian Sea) 排出大量深层甲烷气。从全球变暖角度看, 由于甲烷是温室气体, 它是一个危险的事件。但是, 深层甲烷气的存在正好与 Gold 的理论相吻合。无论如何, 我们应该向 Thomas Gold 的准确预测表示敬意。

1.7 紧迫的任务——捕获

对于地质学家, 随着广泛地搜寻燃料任务的同时, 又出现另一任务: 为捕获燃料燃烧产物寻找合适的地方。在过去的 20 年间, 在许多国际会议上都已经讨论过

这个问题。现在，几乎所有地质学家都认为在地下超过 800m 的深处埋存 CO_2 （带有一些溶解的污染物）是十分可能的。图 1-9 显示了在挪威最大的 CO_2 捕获工程。直到现在，没有任何显示注入的气体有泄漏的迹象。

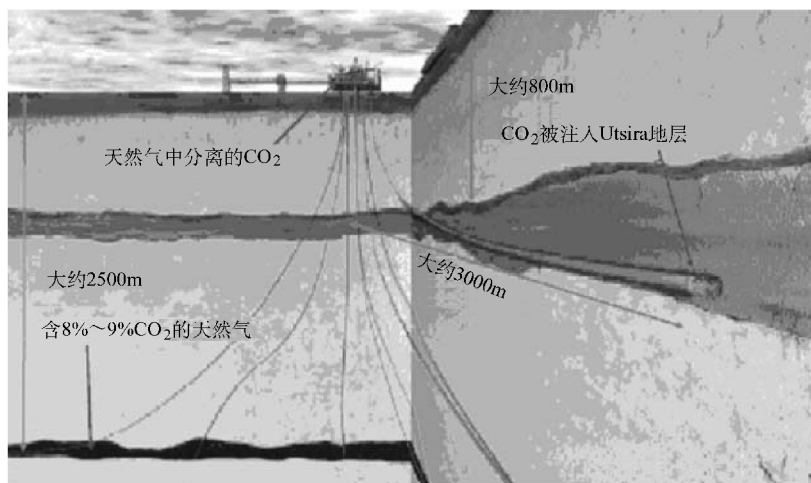


图 1-9 世界上的首次深部地层的 CO_2 捕获示意图
 (来源：挪威国家石油杂志，2007 年 8 月 15 日 CO_2 特刊，
 第 11 页。// [www.snohvit.com/statoilcom/SVG00990.NSF/Attachments/CO2 MagasinAugust2007/\\$ FILE/CO2_eng.pdf](http://www.snohvit.com/statoilcom/SVG00990.NSF/Attachments/CO2%20MagasinAugust2007/$%20FILE/CO2_eng.pdf)。2007 年 11 月 20 日获取)

参考文献

- Annon. , World Energy Outlook. 2004. [www. iea. org/textbase/npdf/free/2004](http://www.iea.org/textbase/npdf/free/2004).
- Annon. , WEU. 2006. Sample Graphics. [www. iea. org](http://www.iea.org).
- Akinfiev, N. et al. 2005. Zero Emissions Power Generation with CO_2 Reduction by Fayalite, *Int. J. Thermod.* 8 (3): 155-157.
- Collins, W. et al. The Physical Science Behind the Climate Change, *Scientific America*, August/2007, p. 67.
- Gold, T. 1987. Power from the Earth: Deep Earth Gas—*Energy for the Future*. London: Dent & Sons Ltd.
- Gold, T. 1999. *The Deep Hot Biosphere*. New York: Copernicus, Springer V.
- Hill, P. G. 1990. A unified fundamental equation for the thermodynamic properties of H_2O . *J. Phys. Chem.* (19): 1233-1247.
- Horita, J. and M. E. Berndt. 1999. Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions, *Science*. 285 (5430): 1055-1057.

- Johnson, J. W. , Oelkers, E. H. , and H. C. Helgeson. 1992. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Comp. Geosci.* 18: 899-947.
- Katzer, J. et al. 2007. *The Future of Coal*, MIT, http://web.mit.edu/coal/The_Future_of_Coal_Summary_Report.pdf (accessed on Oct. 11, 2007).
- Korotaev, Y. et al. 1996. Methane's epoch is not a myth, but a reality, in *Proc. of Int. Fuel Energy Assoc.* Moscow (in Russian).
- Koudriavtsev, N. 1959. *Oil, Gas and Solid Bitumen in Metamorphic Rocks*. Leningrad: Izd. Gostoptechizdat (in Russian).
- Koudriavtsev, N. 1963. *Genesis of Oil and Gas*. Moscow: Izd. Nedra (in Russian).
- Marchetti, C. 1979. Constructive solutions to the CO₂ problem, in *Man's Impact on Climate*, Elsevier; New York.
- O' Connor, W. K. , Dathlin, D. C. , Turner, P. C. , and R. P. Walters. 2000. Carbon Dioxide Sequestration by Ex-Situ Mineral Carbonation. *Technology* (7S): 115-123.
- Scott, H. , et al. 2004. Generation of methane in the Earth's mantle; In situ high pressure-temperature measurements of carbonate reduction. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* , 101 (39): 14023-14026.
- Tchekaliuk, E. 1967. *Oil of Upper Mantle of the Earth*. Kiev: Izd. Naukova Dumka (in Russian).
- Wooley, A. 1987. Alkaline Rocks and Carbonates of the World, Part 1, in British Museum (Natural History), London.
- Yantovsky, E. 1999. On the geochemical hydrocarbon reactor concept, in *Proc. Fifth Int. Conf. on Carbon Dioxide Utilization* (ICCDU-5). Ges. Deutscher Chemiker, Frankfurt a/M, Sept, 5-10, Karlsruhe, Germany, p. 51, 224-225.

第2章 零 CO₂ 排放循环回顾

2.1 碳捕获方法

我们意识到这本书会有许多不同类型的读者。一些人对细节并不感兴趣而只想了解有哪些零 CO₂ 循环存在以及它们的主要特点。对于这些读者，下面介绍的就是简短的历史以及当前的技术，之后将会详细分析它们的主要特点。

化石燃料对电力工业来讲再熟悉不过了，并且依然是相对廉价且储量丰富的。在世界上，至少可以得到与从工业革命以来所燃烧掉的一样多的石油，并且获得比迄今已经消费的更多的甲烷。不管好与坏，化石燃料在未来的几十年内仍将是能源生产过程中的主要一部分。不幸的是，这些燃料燃烧后会产生 CO₂，而 CO₂ 是导致全球变暖的主要因素。

零排放电厂（ZEPP）提供一种基于化石燃料但不排放 CO₂ 的产能方法。这些电厂可以取代退役的电厂，包括核电厂。

有许多基于化石燃料零排放燃烧的技术，并不是所有的都涉及发电。感兴趣的读者可以阅读一下国际能源署（IEA）在 2002 年出版的报告“用于化石燃料的零排放技术：技术现状报告”。

ZEPP 必须遵守质量守恒定律，进入电厂的燃料和氧化剂的每一个原子必须以灰的形式、排放气或输出流形式排出。在 ZEPP 中，所有的燃烧产物都转换为液态。简言之，零排放问题就是要将气体排放物转变为液态。

许多捕获 CO₂ 的方法试图采用吸收法或吸附法，或从燃料中提取碳的手段来净化燃烧后的排气。所有这些方法都导致巨大的质量交换。一些过程会产生不纯的 CO₂ 流并且不会将所有的 CO₂ 从排气中去除。简言之，这些系统并不是零排放电厂，因此也不在本书的讨论范围内。目前，惟一存在的真正的零排放形式燃烧就是预燃气体分离。这个过程即采用氧气，而不是空气来燃烧燃料，由于燃烧后温度高，通常会采用 CO₂ 或水蒸气掺混冷却。这样在排气流中只包含 CO₂ 和水，采用水蒸气冷凝的方式很容易将 CO₂ 和水分开。然后纯的 CO₂ 流被压缩，冷却形成可使用的用于出售或埋存的液态 CO₂。这种方法通常也称为纯氧燃烧或富氧燃烧。图 2-1 显示了各种捕获 CO₂ 的方法。纯氧燃烧方式在图的左下方。

据评估，世界工业 CO₂ 需求量仅为从电厂中排放到空气中 CO₂ 量的 1.6%（Pechtl, 1991）。这就暗示如果在全球范围内执行零排放发电方式，则 CO₂ 的捕获

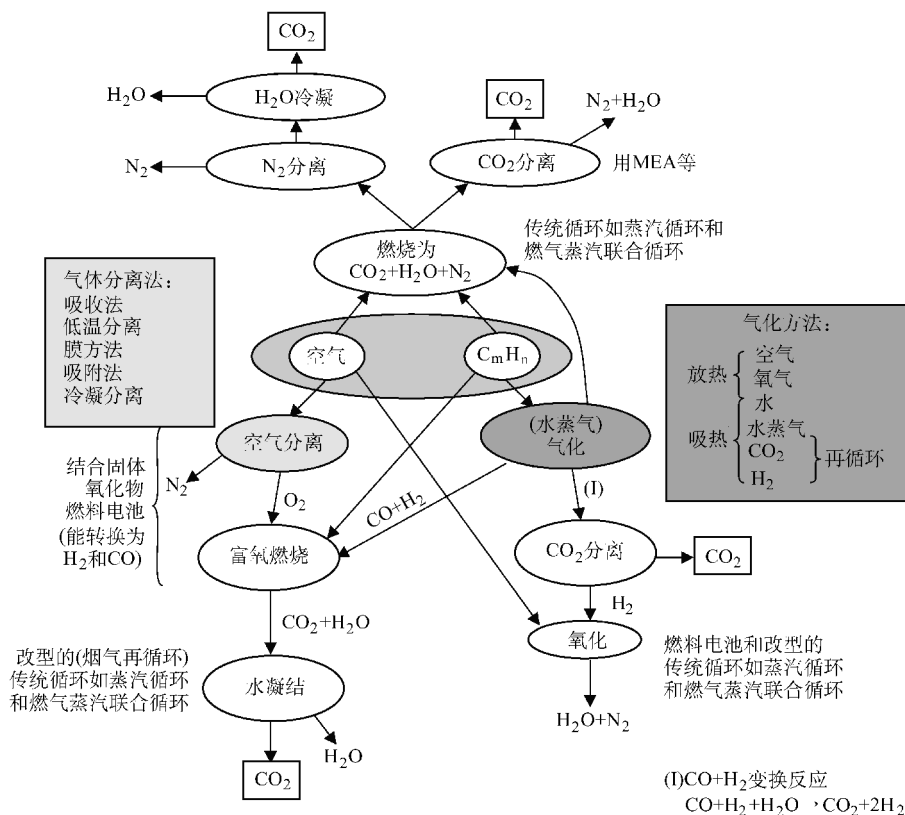


图 2-1 各种碳捕获方法 (Leithner, 2005)

埋存将是不可避免的。

“零排放”这个说法可能会被质疑，主要有两个原因。第一，一些循环将液态水转化为水蒸气并且直接排放到大气中。在这种情况下，这个循环并不是严格意义上的零排放。但是，水蒸气并无污染也不是温室气体。第二，还有一些循环希望将 CO_2 的纯度变得很高，这就需要去除其中的污染物。如果 CO_2 指定是要去埋存，那么它并不需要一个非常高的纯度，其中的少量污染物也会随着 CO_2 一起被埋存。作者承认在本章所提到的有些例子中零排放的说法并不严格准确。在本章中的所有数据都来自于参考论文并且是在各种假设条件下得到的。并且，在一些案例中，可能会有错误。这些数据都是采用不同的假设条件，利用不同的模型和不同边界条件下计算得到的。本章只介绍零排放循环的历史，并不对各种不同循环作比较评价。因此，这里给出的数值，尤其是效率，应该根据不同情况去考虑。

压缩 CO_2 会使电厂效率下降，但是如果考虑到排放 CO_2 对环境带来的危害性，则这种下降也是可以接受的。制氧过程也会导致电厂效率下降。目前最成熟的制氧

方法是深冷法，该方法能耗大，涉及空气冷冻过程。离子传输膜是一种更高效制氧的方法，结果许多 ZEPP 循环都集成这种膜分离技术。本章也会介绍这些循环的历史及目前的状况。

2.2 早期的尝试

据我们所知，Degtiarev 和 Gribovsky 在 1967 年首次提出了一个零排放发电单元，如图 2-2 所示。这个系统集成了空气分离装置、发电单元、在 CO₂ 和氧气混合物中燃烧燃料单元以及液态 CO₂ 的生产单元。该系统惟一排放的是从空气分离单元出来的冷的氮气。整个单元的的目的是要联产电力和用于工业上的 CO₂。这两位作者都是敖德萨理工学院（Odessa Polytechnic Institute）D. Hochstein 教授的学生，Hochstain 教授曾在 1940 年提出采用高压 CO₂ 作工质的朗肯循环，在当时，温室效应并未引起人们的关注。

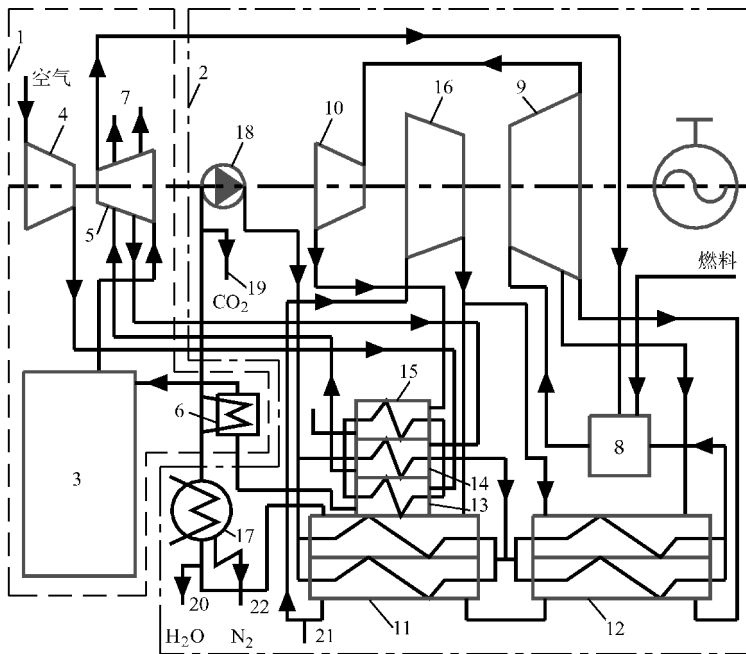


图 2-2 Degtiarev 和 Gribovsky 在 1967 年 7 月 28 日提出的零排放发电系统简图

- 1—制氧厂（ASU） 2—CO₂ 电厂 3—整流器 4—空气压缩机 5—氧气压缩机
6—空气冷却器 7—抽取的压缩氧气 8—高压燃烧室 9—主透平 10—附属透平
11—组合回热器 12—主回热器 13、14、15—回热加热器 16—压缩机 17—凝汽器
18—泵 19—排出的液态 CO₂ 20、21—排出的水 22—排出的氮气

最近, 东京电力提出将 CO_2 作工质 (Ausubel, 2004)。这是一个燃气轮机循环, 排气经过冷凝、压缩、加热后返回到燃烧室。这个循环中燃气轮机入口温度为 1500°C , 压力达到 400atm , 看起来非常乐观。这种循环的提出也更多地归功于 Hochstein 教授的研究工作。

Marchetti (1979) 提出了在 CO_2 和 O_2 的混合物中燃烧燃料的方式, 随后 CO_2 埋存于海洋中。Marchetti 给出了燃料、氧气和 CO_2 的质量平衡。

Steinberg (1981) 提出了将排放控制 CO_2 与驱油回收结合的概念。他描述了从 1981 年到 1990 年在 CO_2 减排技术方面开展的创新性工作 (Steinberg, 1992)。

Yantovsky 和 Degtiarev 提出了各种不同的零 CO_2 排放循环 (1993)。循环可以采用水再循环, 也可以采用 CO_2 再循环, 不管是外燃方式 (朗肯循环) 还是内燃方式 (富氧燃烧) 都作了分析。后者又可以划分为许多不同的案例。获得的有关循环效率的数据表明采用 CO_2 循环比采用水再循环有更高的效率。

美国阿贡 (Argonne) 实验室的 Wolsky (1985)、Berry 和 Wolsky (1986) 研究了采用煤粉实现零 CO_2 排放燃烧的朗肯循环。Nakayama 等 (1992) 也开展了燃煤零 CO_2 排放燃烧的研究, 他指出 O_2/CO_2 燃烧过程将为燃煤电站回收 CO_2 提供有效的手段。在当时只有深冷法分离氧技术, 因此导致这样的循环并不经济可行。然而, 最近, 在亚琛 (Aachen) 理工大学已经开始研究采用离子传输膜的零 CO_2 排放燃煤循环 (Renz et al., 2005)。这种循环, 取名为 “Oxycoal-AC”, 对于一个 400MW 等级电厂, 其效率可以达到 41% 。该循环与 Milano 循环 (Romano et al., 2005) 几乎一样, Milano 循环也声称有 41% 的效率。

Pak 等 (1989) 介绍了一个带有 CO_2 再循环的 ZEPP 循环流程, 然而漏掉了需要引出从循环中产生的水的环节。

Lorentzen 和 Pettersen (1990) 也提出了一个 ZEPP 循环, 燃料气在 O_2/CO_2 的混合气中燃烧。他们不仅给出了流程图, 而且还提供了 T - s 图, 在图中清晰地指出了热力学损失所在。这两位作者在将 CO_2 用于冰箱制冷方面有丰富的经验。

Pechtl (1991) 研究了一个采用 CO_2 再循环的 ZEPP 循环并且给出了一些结果图, 后来这些图被其他作者证实了。如果比较一个常规的 500MW 燃煤电站与同样等级的 ZEPP 的效率, 常规电站效率将会从 38.9% 降到 36% 。 CO_2 液化将会消耗 5.3% 发出电力。

Yantovsky (1991) 提出了一个详细的在 O_2 /蒸汽混合气中燃烧天然气或合成煤气的 ZEPP 流程图, 该循环采用三个膨胀透平, 分离的 CO_2 去埋存, 水再循环。当三个透平入口温度为 750°C 时, 采用 T - s 图分析, 估计的循环效率为 37% 。在论文中, 将 CO_2 排放到空气中的行为被类比为将夜壶倒到大街上或邻居家花园的不文明行为。

图 2-3 显示了 Yantovsky 提出的流程图, 包括一个空气分离装置, 分离出的氮

气回到大气中，而氧气与再循环的水蒸气掺混后与甲烷在燃烧室中燃烧，之后进入透平。做完功的排气经过冷却，分离出的水用于再循环，CO₂ 经压缩后储存。入口温度为 750℃ 的透平是一个没有叶片冷却的透平。Yantovsky 等（1992）又模拟了在更高透平入口温度下的循环。在透平入口温度为 1300℃ 时，循环效率并没有超过 40%。效率低的原因是水中有非常大的潜热被浪费并且不能回收凝结蒸汽中的大的焓能量。由于水是再循环物质，这样的透平入口温度已相当可观了。

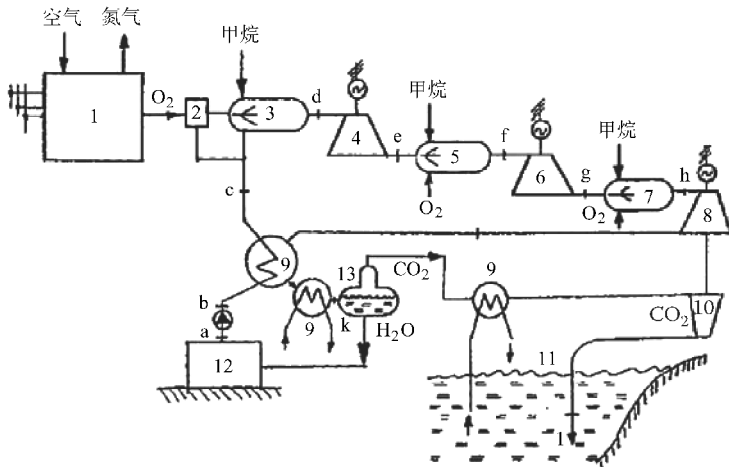


图 2-3 无废气排放电厂（Yantovsky, 1991）

1—空分单元 2—氧气预热器 3—第一级燃烧室 4—高压透平 5—第二级
燃烧室 6—中压透平 7—第三级燃烧室 8—低压透平 9—热交换器
10—CO₂ 压缩机 11—废水管路 12—水处理厂

2.3 工业界首次关注

在 Yantovsky 的论文发表后 5 年，清洁能源公司（CES）基于火箭发动机技术取得了一个类似循环的专利，在循环中，燃料、氧气和水一起进入燃烧室（Beichel, 1996）。该循环产生了非常高温的包含 90% 水和 10% CO₂ 的气流，后几级利用更多的水来稀释混合物，从而增加了质量流率并且降低了气流温度。随着透平技术的改进，这些级可以去掉，增加透平入口温度并且电厂效率也会随着技术改进而提高。透平的排气逐级冷却，凝结出的水用于再循环，CO₂ 压缩后储存。循环需要的氧气由一个未详细说明的空气分离装置提供，可能是深冷法的也可能是基于离子传输膜（ITM）技术的。一个 5MW 等级的示范电厂在 2005 年 3 月开始在加利福尼亚的 Kimberlina 运行（见图 2-5）。目前氧气是由外部生产，但是在当地也规划设置了一个空气分离厂。目前已经成功地试验了 10MW 等级的燃烧室。Kimberlina 电厂是

世界上第一座零排放电厂。系统循环如图 2-4 所示（在 [www. cleanenergysystems. com](http://www.cleanenergysystems.com) 上可以看到更详细的描述）。

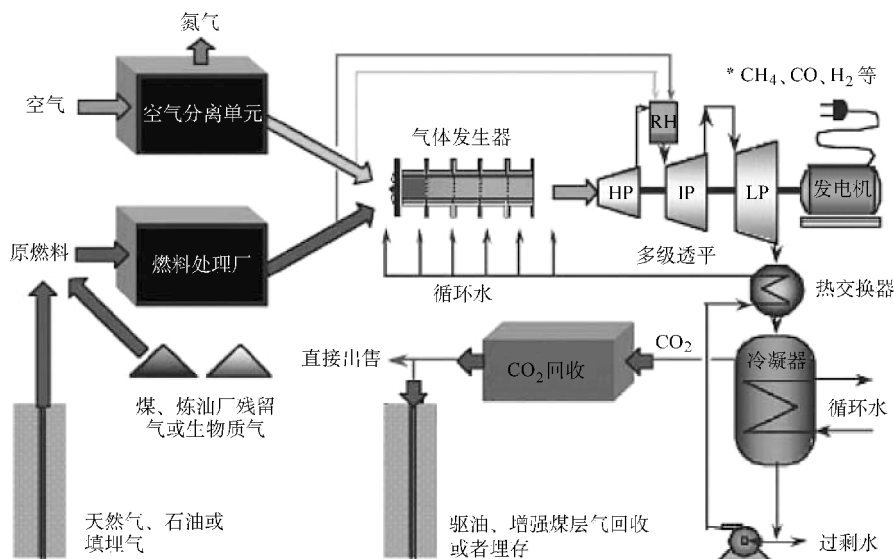


图 2-4 洁净能量系统循环（Anderson et al., 2002）



图 2-5 位于加利福尼亚 Kimberlina，由洁净能量系统公司开发带有图 2-4 中循环的世界上首座 5MW 零排放动力循环系统在 2005 年 3 月投入运行（[http://www. cleanenergysystems. com/](http://www.cleanenergysystems.com/)）

由于采用水，而不是 CO_2 再循环，循环热力学效率限定到 40%。近年来，这个循环已进一步改进。Kimberlina 电厂本来希望成为一个示范厂而不是一个商业化运行的电厂，但很快被在挪威的一个商业化的 50MW 电厂加入了进来。这座新电

厂采用改进的循环，从空气分离装置来的氮气用来产生电力。图 2-6 显示了这个新系统的流程（Marin et al. , 2005）。

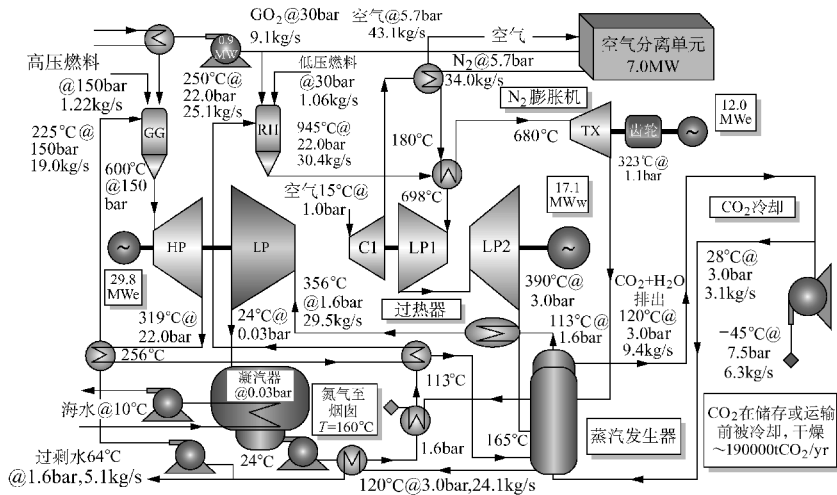


图 2-6 ZENG 循环（Marin et al. , 2005）

采用氮气带来了不小的收益。高压氮气被燃烧所产烟气加热后能产生额外的功。这个措施就克服了前述不能回收水的潜热的问题，是 CES 循环发展中真正的改进措施。

表 2-1 显示了这个名叫“零排放挪威气循环”（ZENG）的一些技术数据。45% 的效率并不太高。一些采用 CO₂ 作为工质的循环有更高的预测效率，不过这些循环通常假定了非常高的透平等熵膨胀效率。

CES 已经与工业巨头如西门子和通用电气合作，在富氧燃烧 CES 循环方面获得了极大的进展（Anderson et al. , 2008）。目前，中间级透平已被现有的燃气轮机替代。当采用透平入口温度（TIT）为 760℃ 的 GE-J79 透平时，三个透平的净功率为 60MW，循环效率为 30%。TIT 为 927℃ 时，功率为 70MW，效率为 34%。他们计划将温度提到 1260℃，功率将达到 200MW，效率为 40% ~ 45%。

表 2-1 ZENG 循环的技术数据

优化循环数据汇总	
输入热能	114MW
总的输出功率	58.6MWe
辅机耗功	8.1MWe
净功率	50.5MWe
循环效率	~45%
燃料消耗量	8210kg/h

(续)

优化循环数据汇总	
氧气消耗量	32760kg/h
冷却水流量（总的）	- 4300m ³ /h
过剩水	19. 0m ³ /h
高压透平入口压力	150bar
高压透平入口温度	600℃
高压透平排气温度	- 320℃
中压透平入口压力	22. 0bar
中压透平入口温度	698℃
中压透平排气温度	- 390℃
CO ₂ /蒸汽冷凝压力	3. 0bar
低压蒸气朗肯循环	
低压透平入口压力	1. 6bar
低压透平入口温度	356℃
低压透平排气温度	24℃
凝汽器压力	0. 03bar

注：源自于 Marin, O. et al. , 2005。

2.4 后续的进展

Bolland 和 Saether（1992）发表了一篇关于 ZEPP 联合循环的论文，该循环集成了一个带有在 O₂/CO₂ 混合气中燃烧的燃气轮机与普通的朗肯底循环系统。生产 O₂ 和压缩 CO₂ 的能耗导致联合循环效率从原来（基于空气为氧化剂的燃气轮机）的 56% 下降为 41%。同样的工作研究了带有在 O₂/水蒸气混合气中燃烧的单级蒸汽透平循环。这个循环当温度为 1550K 时的效率为 38. 5%。这篇论文也提供了关于设备成本的非常有用的经济性数据。

De Ruyck（1992）提出了一个新颖的 ZEPP 循环，该循环包括在 CO₂ 混合气中水的蒸发。循环声称的效率极其高，达到 57%。然而，这些数据并未在后来的论文中得到证实。

Holt 和 Lindeberg（1992）研究了一个复杂的整合 ZEPP 与 CO₂ 驱油回收过程。他们认为燃烧产生的 2/3 的 CO₂ 可以返回到当时抽取燃料的地下位置。

Van Steenderen（1992）更详细地研究了联合燃气/蒸汽 ZEPP 循环。据报道，当透平入口温度为 1050℃、压力为 20bar 时，循环效率为 44%。

Yantovsky 等 (1993, 1994a) 和 Wall 等 (1995) 提出一个 10MW 带有液态 CO₂ 联产的 ZEPP, 得到的 CO₂ 用来增强石油回收。该循环在透平入口压力为 40bar 和温度为 1000℃ 时的效率为 48%。在这些论文发表 5 年后, 挪威的 Aker 公司开始一个类似的示范工程。

Yantovsky 等 (1994b) 详细描述了一个更高效的采用 CO₂ 再循环并且燃气是在 O₂/CO₂ 混合气中燃烧的 ZEPP 循环。这就是控制 CO₂ 排放的带回热的先进透平循环 [CO₂ Prevented Emission Recuperative Advanced Turbine Energy (COOPERATE) Cycle]。当透平入口温度为 950 ~ 1350℃、压力为 4 ~ 240bar 时, 循环效率范围为 46.9% ~ 55.2%。

在可预见的未来, 讨论建造满足温度和压力条件下并用在 COOPERATE 循环中的透平制造商并不现实。正因如此, Yantovsky (1994c) 又改进了此循环, 结果表明, 采用目前可得到的透平, 入口温度为 600℃ 时, 压力为 240bar, 入口温度为 1300℃ 时, 压力为 40bar (见图 2-7 和图 2-8), 可得到 50% 的循环效率。这个高效的、实际的循环 (如 COOPERATE 示范) 被称为一个准联合循环, 因为它包含两部分: 一个采用 CO₂ 的高压朗肯循环和一个同样采用 CO₂ 的低压布雷顿循环。Göttlicher (1999) 出版的书中全面介绍了几乎所有那样的零排放循环。在他的书中, COOPERATE 循环属于“第二类家族体系”。

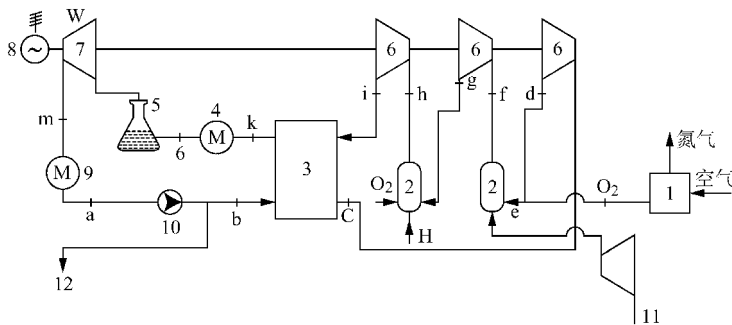


图 2-7 COOPERATE 示范循环 (Yantovsky, 1994c)

- 1—空分单元 2—燃烧室 3—回热器 4—冷却塔 5—水分分离器 6—透平
7—带间冷的多级压缩机 8—发电机 9—CO₂ 冷凝器 10—CO₂ 泵
11—燃料 12—废气井或其他 CO₂ 储存库

在表 2-2 中, Yantovsky (1996) 比较了 COOPERATE 循环与一个标准的联合循环性能。对于 COOPERATE 循环, 当采用具有负价格 (即不但不需要花钱, 反而还能挣钱) 的燃料 (如用过的润滑油), 其投资回收期约为 3 年。

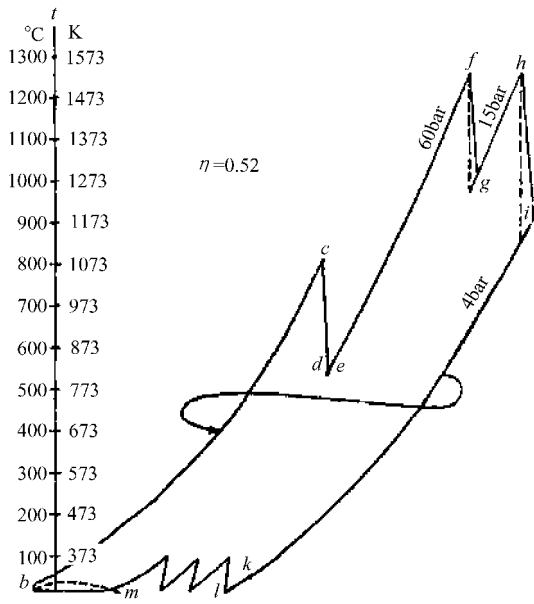


图 2-8 COOPERATE 示范循环 T-s 图 (Yantovsky, 1994c)

表 2-2 COOPERATE 循环与联合循环的比较

	效率 (%)	发电成本/ (€/kWh)	CO ₂ 排放率/ (g/kWh)
标准循环	52.2	4.00	360
COOPERATE	54.3	5.55	0

注：源自于 Yantovsky, E., 1996。

在美国，每年可以得到 1Mt 用过的润滑油。在论文里，也讨论了利用 CO₂ 增强石油回收以及将 CO₂ 储存于盐水层的益处。

利用在水生岩区域盐水的数量，采用注入盐水层的方法，据估计可以储存约 200 万 Gt 的 CO₂。在可预见的将来，如果禁止向大气中排放污染物，而将其导入水生岩区，完全可以保护大气环境。应该注意，这个数据是一个上限数据，在各自具体的分析案例中应该考虑当地的约束。

在 COOPERATE 循环中，存在于 CO₂ 冷凝器中的不凝结气体是一个问题。作为一种彻底的解决方法，有人建议在排出冷却塔后直接将 CO₂ 气流压缩，不允许压缩过程穿越饱和线从而避免了 CO₂ 的冷凝过程。采用这种想法的 COOPERATE 循环即为 MATIANT 循环 (Mathieu, 1998)。各种不同类型的 MATIANT 循环的详细计算结果表明，与相同热力学参数下的循环相比，由于深冷法空气分离制氧和 CO₂ 压缩导致的效率损失为 11.5% ~ 14.5%。这个循环包括分级燃烧和两级膨胀过程，如图 2-9 和图 2-10 所示。一些技术信息见表 2-3。

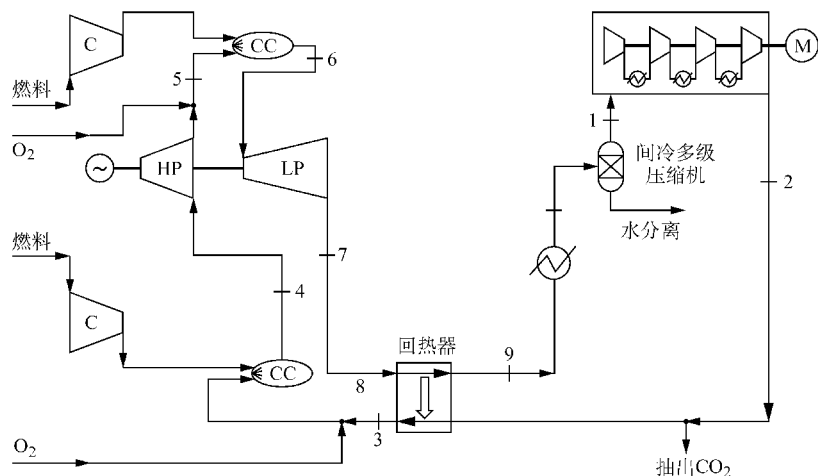
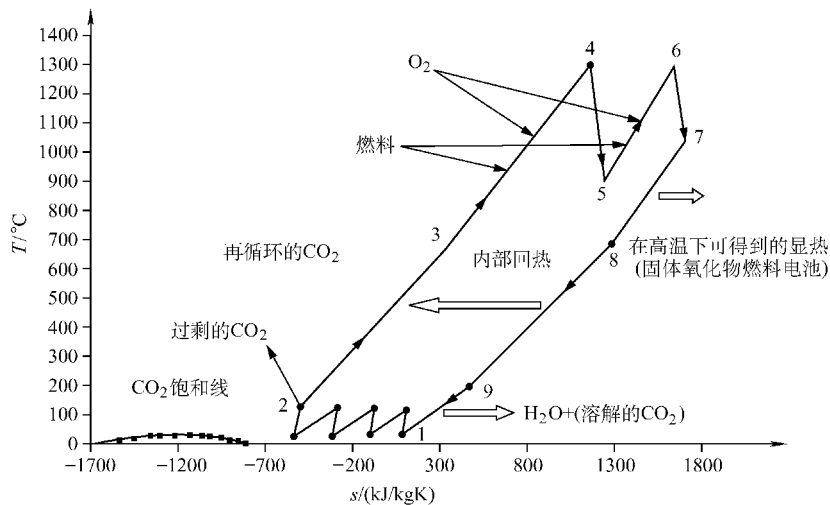


图 2-9 MATIANT 循环 (Mathieu, 1998)

图 2-10 Matiant 循环 $T-s$ 图 (Mathieu, 1998)

注: 1—2: 间冷多级压缩机; 2—3: 回热器高压部分; 3—4: 高压燃烧室; 4—5: 高压膨胀机; 5—6: 低压燃烧室; 6—7: 高温热交换器; 8—9: 回热器; 9—1: 水冷却/分离器

由表 2-3 的数据可知,当采用天然气作燃料,透平入口温度为 1300℃,排气温度限制为 700℃时,循环效率约为 45%。当排气热量被再热蒸汽吸收利用时,效率可以增加到 49%。

表 2-3 MATIANT 循环的运行参数

顶循环压力	60bar	回热器出口节点温差	20℃
底循环压力	1bar	在回热器中最大入口温度	700℃
燃烧室压降	3% P_{su}	膨胀机入口温度	1300℃
三个膨胀机等熵效率	0.87	底循环温度	30℃
氧气压缩机等熵效率	0.75	燃料压缩机等熵效率	0.75
前三级间冷 CO ₂ 压缩机等熵效率: 0.85 最后一级: 0.8			

注：源自于 Mathieu. P. , 1998。

为了有效地利用高于 700℃ 的热量，可将固体氧化物燃料电池整合到循环中（在 7 点和 8 点之间），如图 2-9 所示（Matiant 和 Desmaret, 2001）。

在 Matiant 循环中取得的等熵效率数据是十分保守的，计算结果是可靠的并且还考虑了透平入口温度及排气温度的技术约束。当压力从 140bar（在 1200℃ 时）增加到 220bar（在 1400℃ 时）时，循环效率会从 44.3% 增加到 46.05%。Mathieu 和 Van Loo 还提出了燃煤的整体煤气化 IGCC-MATIANT 循环（2005）。当温度为 1250℃、压力为 120bar 时，计算得到的效率为 44.8%，这对于一个燃煤的 ZEPP 循环来讲是相当高的。

Ruether 等（2000）介绍了一个整合了氧吹干煤进料喷流床气化炉的 MATIANT 循环，采用该气化炉向循环提供燃料。用于气化和 MATIANT 循环的氧气是由离子传输膜（ITM）提供的，不是采用传统的深冷空气分离单元。这个循环采用煤高位热值时的效率为 43.6%，并且捕获了产生的 99.5% 的 CO₂。

Jericha 等（1995）首次提出 Graz 循环，并且之后由格拉茨理工大学热透平机械及机械动力学研究所的研究人员不断发展和改进（Jericha 等，1995、2000、2004）。它在采用蒸汽再循环回到燃烧室方面类似于 CES 循环，然而，Graz 循环比 CES 循环更复杂。起初，它是由 Jericha 在 1985 年发表的氢氧循环的变体发展起来的。Graz 循环后来发展到用于合成煤气电厂（Jericha 等，2000）。由 80% 的水蒸气和 20% 的 CO₂ 组成的排气驱动一个高温透平，之后大约一半的烟气被冷却、压缩并且再循环回到燃烧室，剩下的进入一个中压透平。经过中压级后，一部分被排掉，并且凝结出水。剩下的进入低压透平，然后被冷却并且凝结出水。CO₂ 是在中压透平压力下（大气压力下）捕获的。在低压下捕获的水经泵增压后被加热，在回到燃烧室前要经过一个蒸气透平。这个循环声称具有 56.8% 的高位热值效率。然而，循环假定了可无能耗地获得纯氧即未考虑制纯氧能耗，并且所获得的 CO₂ 是在大气压力下。循环如图 2-11 所示。

实际上 Graz 循环采用燃气轮机、蒸汽轮机以及热交换设计方面的专业技术已经发展起来了。它的发展产生了大量的以 CO₂ 为工质的循环（Jericha et al. , 2004; Heitmeir et al. , 2003），也带来了发展用于 75% CO₂ 和 25% CO₂ 气流透平的有意义

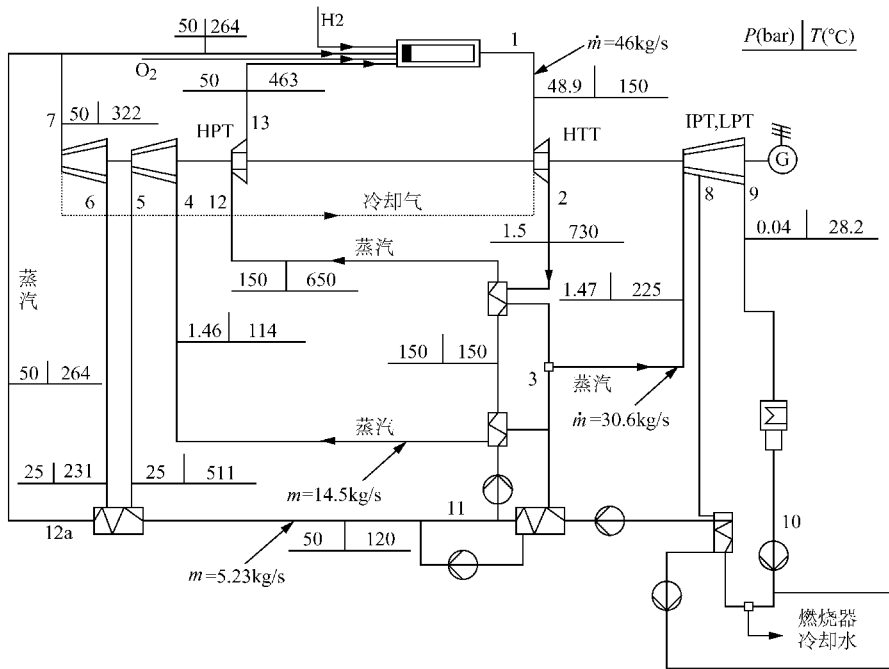


图 2-11 传统格拉茨 (Graz) 循环 (Jericha et al., 1995)

的开创性工作。然而，后来的发展绝大多数回到了蒸汽循环上，对于声称的 70% 的效率，当考虑生产氧气和液化 CO₂ 能耗时，效率下降到了 57% (Sanz et al., 2004)。基于这些结果，Statoil 开始对工程感兴趣并且开始了对 Graz 循环的深入调查。结果对于燃烧天然气的循环，不仅需要考虑氧气供应和 CO₂ 压缩到 100bar 的能耗，而且还需要考虑机械的、电力的和其他辅助设备能耗后，循环的实际效率为 52.6% (Sanz et al., 2005)。若忽略以上提到的后面三种损失，效率为 54.6%。目前的典型循环如图 2-12 所示，工质由 75% 的蒸汽和 25% 的 CO₂ 组成。

以前，理论分析计算是 ZEPP 研究的基础，但是最近，工业界也在这个领域开始了研究。包括一些工业合作伙伴的零排放气体联盟组织，正在调查研究将产氢过程和 SOFC 结合实现由天然气同时发电和产氢的目的，同时还整合了 CO₂ 的捕获 (Tomsaki, 2003)。在美国发展的一个类似的工程，称为“未来发电”计划，即带有燃烧前捕获 CO₂ 的 IGCC 系统，利用氢气作为燃料，并且将捕获的 CO₂ 用于驱油回收。

Aker Maritime 在 1997 年开始了一个长期的商业化示范 ZEPP 的发展工作。他们目前正和 Alstom 电力以及其他的工业合作伙伴协作发展一个安装在北海的 25MW 等级的电厂。该过程采用燃料烟气再循环模式，会产生分开的纯水和 CO₂ 气流。他们声称不仅 CO₂，而且从空气分离装置产生的 N₂ 也可以用于驱油回收。

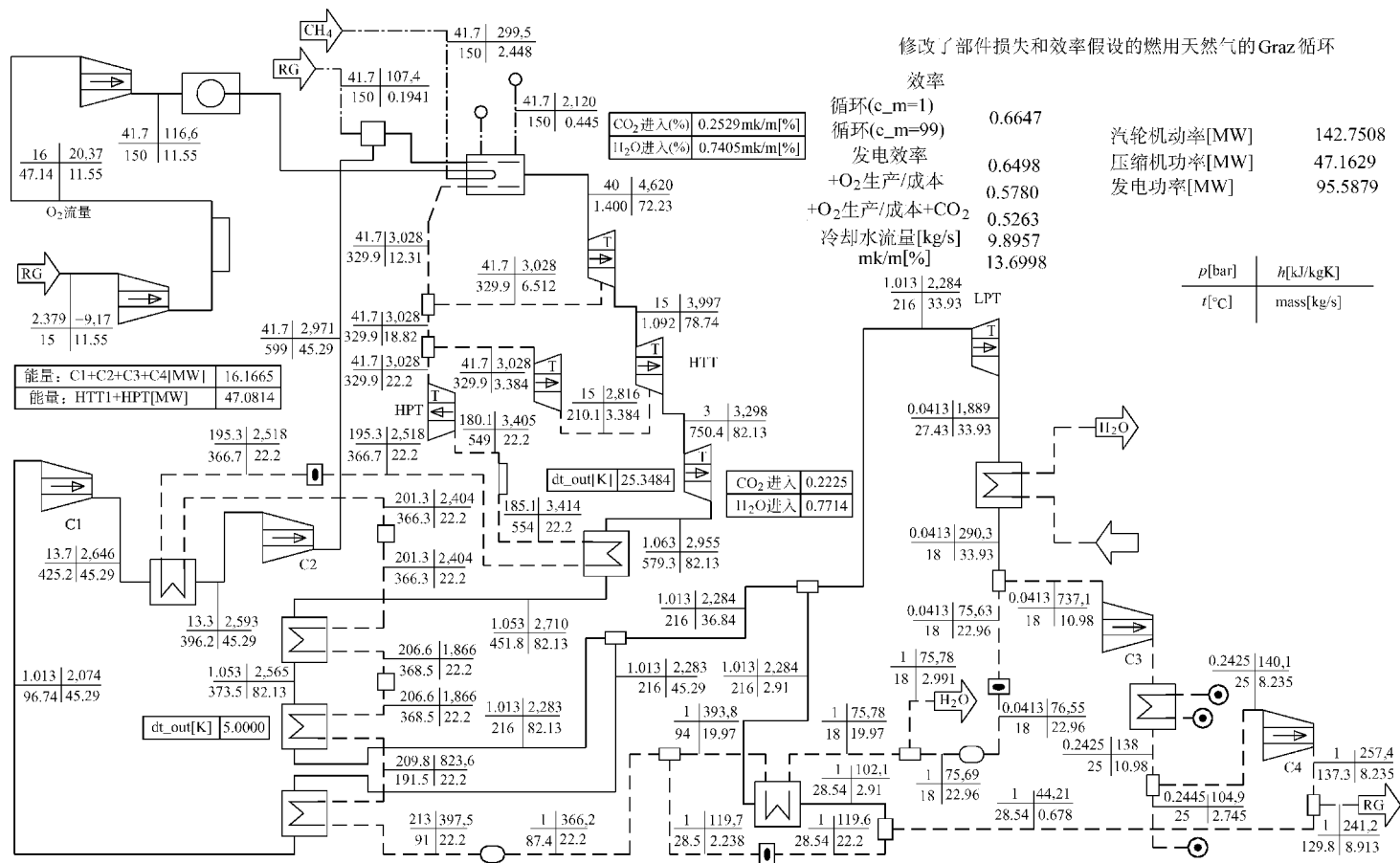


图2-12 目前的Graz循环 (Sane et., 2005)

零排放煤炭联盟 (ZECA) 是由许多公司组成的, 这些公司正在发展一种在 Los Alamos 国家实验室提出的采用水蒸气气化煤的技术, 该技术也叫“水气化”, 它会产生纯氢和纯的用于埋存的液态 CO₂。如图 2-13 所示, 氢气为气化炉提供燃料, SOFC 或者一个透平的排气为水气化炉提供需要的水蒸气。这个新技术不仅是零排放的, 而且能使一个标准燃煤电厂的效率翻倍。该技术也可以应用到其他的碳氢燃料中, 包括生物质, 也可以用到电力生产以外的过程, 如石油的提炼过程 (Tomski, 2003)。

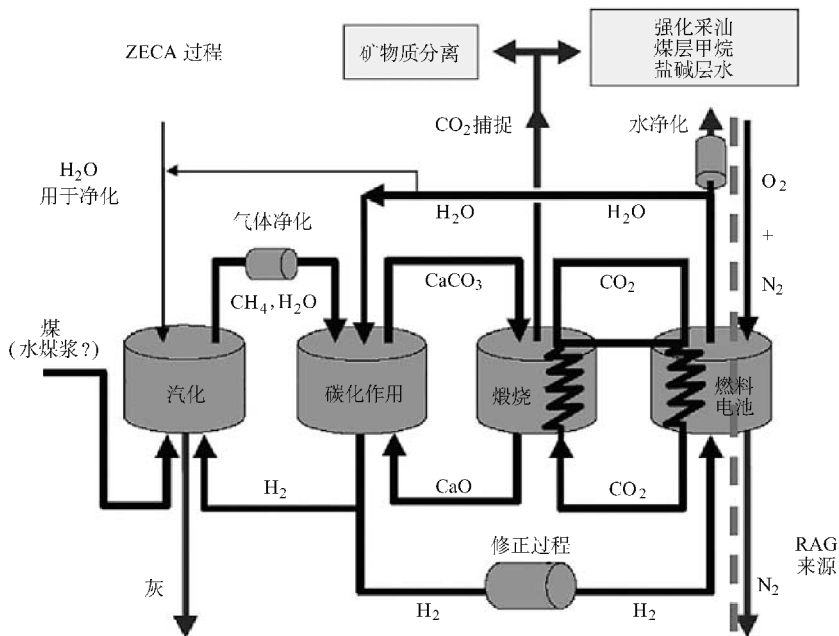


图 2-13 矿物燃料零排放循环过程简图

(来源: www.cslforum.org/documents/TSRApdx2003.pdf. Accessed Dec. 9, 2005)

2.5 集成氧离子传输膜的 ZEPP 循环

如前所述, 深冷法空气分离获取氧气对于 ZEPP 循环性能和效率有非常不利的影响。氧离子传输膜 (OITM) 为低能耗生产氧气提供了一种新的可能, 并且与传统的深冷法空气分离相比, 它的成本要更低些。采用空气流作为空气透平底循环的工质, 利用 OITM 生产氧气实际上可以增加 ZEPP 的效率。目前, OITM 的最大运行温度为 1000℃, 这可能限制了一些循环。图 2-14 显示了一个最简单的整合离子传输膜 (ITM) 反应器的 ZEPP 循环。

ITM 为燃料燃烧提供氧气, 燃烧产生的热量为普通的朗肯循环提供热量。这个

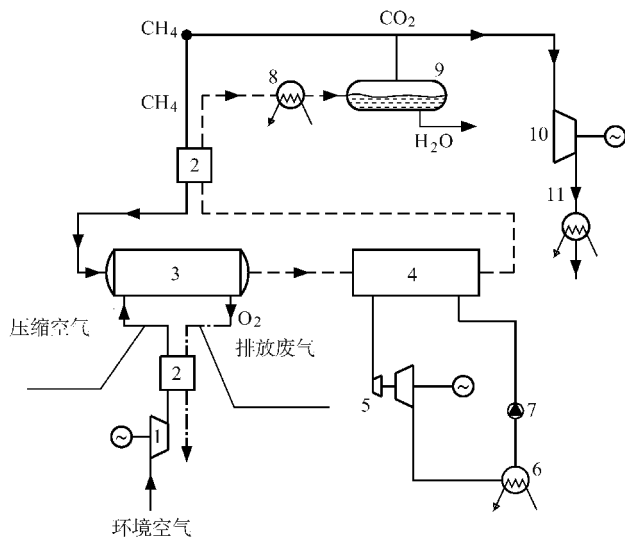


图 2-14 最简单的整合 ITM 反应器的 ZEPP 循环 (Levin et al., 2003)

1—电动机 2—对流换热器 3—ITM 燃烧室 4—锅炉 5—汽轮机 6—气体压缩机 7—泵 8—冷却水 9—水分离器 10—CO₂ 压缩机 11—CO₂ 冷却器

(4、5、6、7 为标准朗肯循环)

循环受朗肯循环温度的限制 (目前蒸汽透平最大的允许温度约为 600℃), 然而这个温度对于 OITM 陶瓷是可以接受的。对于温度为 540℃ 的再热朗肯循环, 它的效率可达 35.7% (Levin et al., 2003)。

如图 2-15 所示, Sundkvist 等在 2001 年提出的一个更先进的集成 ITM 的例子是将一个新颖的燃烧室与一个陶瓷膜和热交换器集成在一起的先进零排放动力 (AZEP) 循环。

这里, 循环中简化的 CO₂ 部分并不能使循环有更高的效率。AZEP 作者的意图是要避免采用目前还不能得到的 CO₂ 透平。他们将 OITM 和燃烧室集成在一起, 膜壁将氧气导入燃料侧的同时也将热量传递给空气侧。主要采用的透平是空气透平 (图 2-15 显示为燃气轮机), 利用贫氧空气 (一半的氧气被去除) 来驱动。这个透平驱动空气压缩机和发电机。燃烧烟气并不驱动透平, 而是用来为朗肯底循环提供热量。

这个循环暴露了采用 OITM 生产氧气的一个问题: OITM 并不能加热到很高的温度, 而利用燃气轮机时为了获得高的效率, 燃烧应该发生在尽可能高的温度。AZEP 循环好比是一个集成 V94.3A 型燃气轮机的燃气蒸汽联合循环 (它的效率为 57.9%)。

AZEP 的热效率惩罚……为 8.3%。如此高的损失主要是由于降低的透平入口温度 (1200℃), 这导致了燃气轮机和蒸汽轮机的功率大幅下降。

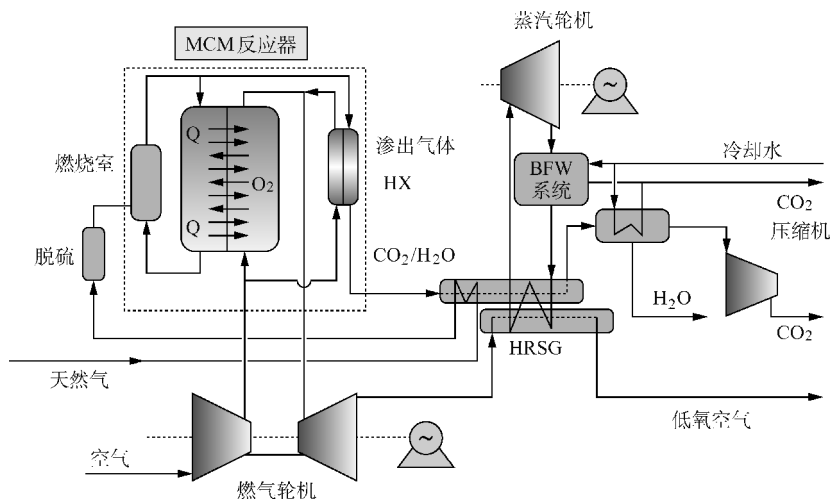


图 2-15 AZEP 循环 (Sundkvist and Eklund, 2004)

MCM—混合式透过膜 HX—换热器 BFW—锅炉给水 HRSG—余热锅炉

透平入口温度可以采用在进入燃气轮机前补充附加燃料加热的方式提高。燃烧产生的烟气排放到大气中。通过补充足够的燃料，AZEP 的效率据说可以从 49.6% 增加到 53.4%，然而在这种情况下，只有 85% 的 CO₂ 被捕获 (Sundkvist et al., 2004)。这样的捕获率类似于采用燃烧后吸收法回收 CO₂ 的循环。

对 AZEP 循环的经济性分析结果表明当碳排放税为 31€ ~ 40€/t，CO₂ 回收率为 100% 时的 AZEP 在经济性上是具有吸引力的，与 V94.3A 型燃气蒸汽联合循环电厂相当 (Sundkvist and Eklund, 2004)。

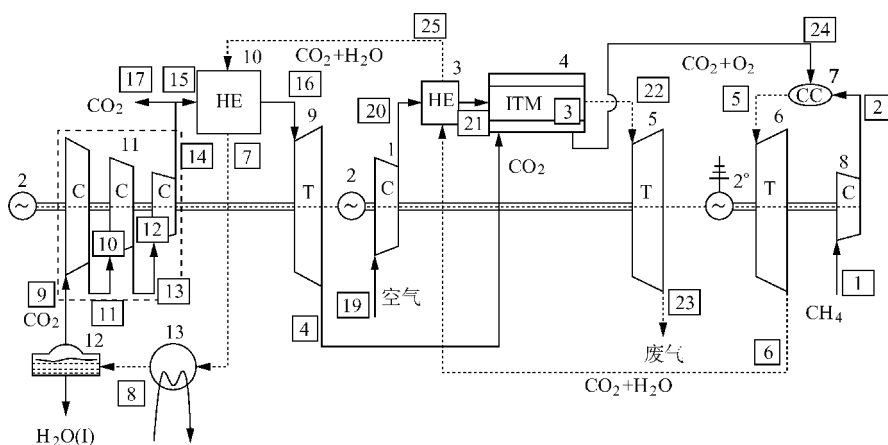


图 2-16 ZEITMOP 循环 (Yantovsky et al., 2003a) (方框里的数字是节点)

1—空气压缩机 2—同步电机 3—换热器 4—ITM 反应器 5—废气透平 6—CO₂ 和 H₂O 透平 7—燃烧室8—烟气压缩机 9—CO₂ 透平 10—回热器 11—CO₂ 压缩机 12—水分离器 13—冷却塔

如果 ZEPP 循环要与目前存在的没有碳排放税激励的循环竞争，它必须要有相类似的效率。这就要求去除由于采用膜反应器导致的最高循环温度限制。Yantovsky 等（2002）提出了零排放离子传输膜氧动力（ZEITMOP）循环，该循环与 AZEP 循环没有关系。图 2-16 和图 2-17 显示了最简单燃气的一种循环，尽管这个循环概念可以应用到别的燃料，如煤粉。

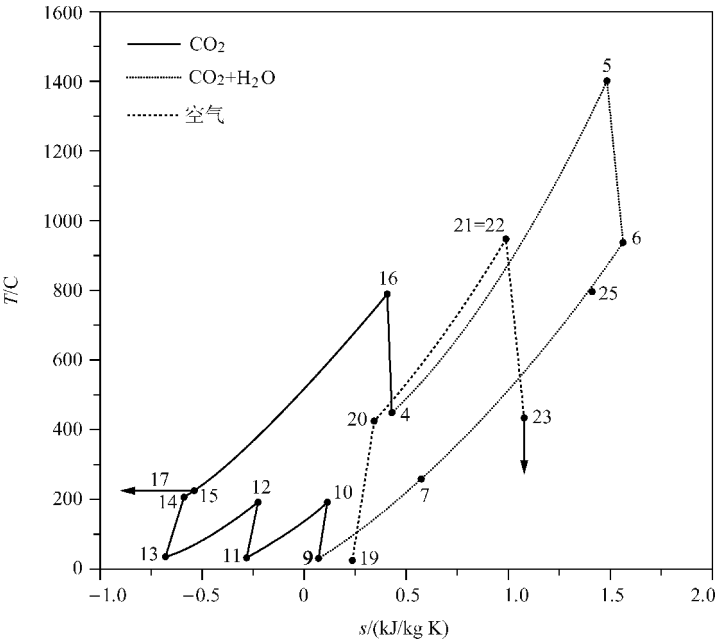


图 2-17 ZEITMOP 循环的 T - s 图（Yantovsky et al., 2003a）（也可见表 2-4）

表 2-4 ZEITMOP 循环的数据

ZEITMOP 循环的基本数据—透平和压缩机单元能量平衡的计算	
$N_9 = N_{\text{HPT}} = m_4 (h_{16} - h_4) = 14.08 \text{ MW}$	CO ₂ 高压透平 (元件“9”)
$N_5 = N_{\text{AirT}} = m_{23} (h_{22} - h_{23}) = 9.10 \text{ MW}$	废气 (Dair) 透平 (元件“5”)
$N_6 = N_{\text{GasT}} = m_6 (h_5 - h_6) = 27.91 \text{ MW}$	CO ₂ + H ₂ O (Gas) 透平 (元件“6”)
$N_{11} = N_{\text{CO2}} = m_9 [(h_9 - h_{10}) + (h_{11} - h_{12}) + (h_{13} - h_{14})]$ $= 16.98 \text{ MW}$	CO ₂ 压缩机 (元件“11”)
$N_1 = N_{\text{Air}} = m_{19} (h_{19} - h_{20}) = 8.0 \text{ MW}$	空气压缩机 (元件“1”)
$N_8 = N_{\text{Fuel}} = m_1 (h_1 - h_2) = 0.65 \text{ MW}$	燃料 (CH ₄) 压缩机 (元件“8”)
注意:净透平效率: $N_{\text{net}} = [(N_9 + N_5 + N_6) - (N_{11} + N_1 + N_8)] \times \eta_m = 25.2 \text{ MW}$, (机械效率 $\eta_m = 0.99$)	
主要的 ZEITMOP 循环的热效率 $\eta_{\text{th}} = N_{\text{net}} / (m_1 Q_d) = 0.5038 = 50.38\%$ (CH ₄ 的低位发热量 $Q_d = 50 \text{ MJ/kg}$)	

注：源自于 Yantovsky, E. et al., 2003a。

在 ZEITMOP 循环中, ITM 反应器远离燃烧室, 这样就允许燃烧室达到更高的温度。燃烧产物经过分离后, CO₂ 被冷却和压缩, 经过加热过程, 在进入 ITM 前膨胀, 然后与 ITM 获得的 O₂ 混合。CO₂ 和 O₂ 的混合气进入一个独立的燃烧室。结果, ZEITMOP 循环可以获得更高的燃烧温度和效率。当透平温度为 1500℃ 时, ZEITMOP 循环效率达到 56%。这种循环的温度限制在于透平, 而不在于 ITM 反应器。目前的透平入口温度在 1300℃ 等级, 此时 ZEITMOP 循环效率为 46%。

ZEITMOP 循环还没有经过全局优化, 仍然有希望通过优化提高效率。由于这个循环可以用于各种化石燃料, 它是取代退役电厂的最好选择之一。

CO₂ 透平的应用并不是一个不可超越的技术问题。大约 40 年前, 在瑞士的 Escher Wyss 公司研究了这种透平 (Keller and Strub, 1968)。在美国的 McDonnell Douglas 建造并检测一个采用超临界 CO₂ 的微透平, 它能产生 150kW 的功率, 效率为 29% (Hoffman and Feher, 1971)。当透平入口温度和压力分别为 1005K 和 22.95MPa 时, 工质流率为 2.75kg/s。

Mathieu (1994) 计算了一个简单的 CO₂ 透平模型, 结果表明由于在分子量和等熵膨胀效率方面的差异, 以空气为工质的透平当运行 CO₂ 时需要全部重新设计。根据类似的规则, 空气为工质透平旋转速度的下降也应改造来适应运行 CO₂, 而不是空气。然而, 与空气相比, CO₂ 的性质随温度变化更多, 因此, 全部重新设计透平是不可避免的。

Graz 循环的研究工作极大地推动了 CO₂ 透平的发展 (Jericha et al., 2003; Hettmeir et al., 2003)。

Siemens、Westinghouse 和 Praxair 合作开发了一个零排放燃料电池循环 (Shockling et al., 2001)。在一个采用碳氢燃料的燃料电池中, 燃料进入阳极侧, 空气进入阴极侧。大约 85% 的燃料被燃料电池利用。通常, 从阳极排出的烟气要与阴极出来的气体混合, 然后一起燃烧。燃烧释放的热量用来预热进来的空气和燃料, 同时部分预重整燃料。在零排放燃料电池系统中, 阴极气体进入氧离子传输膜的一侧, 阳极 (空气) 气体送入另一侧。氧气穿过离子膜并且将阴极燃料气完全氧化, 从而形成的产物只有 CO₂ 和水蒸气。燃料电池循环是非常高效的, 因此这种循环在零排放循环领域是非常有发展前景的一种。

在以上循环中的膜反应器由 Praxair 开发, Praxair 集中开发管式膜。这篇文章给出了关于反应器的许多测试结果。

另一个集成了 ITM 的燃煤 ZEPP 循环是 Milano 循环 (Romano et al., 2005)。由于它没有 CO₂ 透平, 也没有由于采用 ITM 带来的循环最高温度的约束, 因而类似于 AZEP 循环。底循环是一个普通的蒸汽循环产功系统, 空气透平只用来驱动压气机。循环如图 2-18 所示, 表 2-5 给出了该循环的一些技术参数。

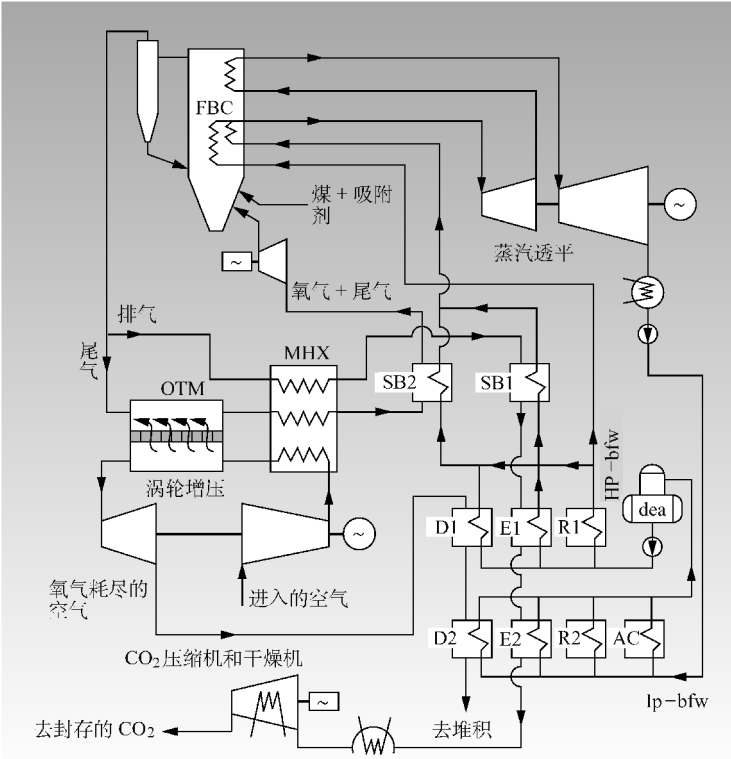


图 2-18 Milano 循环 (Romano et al. , 2005)

OTM—氧离子传输膜 Ip-bfw—低压锅炉给水 Hp-bfw—高压锅炉给水
dea—除氧器 FBC—循环硫化床燃烧 MHX—多流股热交换器

表 2-5 Milano 循环的性能

FBC-USB 性能计算		
FBC 压力/bar	1.15	10
煤低发热量输入/MW	984.9	984.9
增压透平输入空气流/(kg/s)	593.5	698.2
增压透平压比	11	20
增压透平功率输出/MW	74.7	69.7
ST 功率输出/MW	404.9	400.6
净功率输出/MW	407.2	414.6
厂净低位发热量效率(%)	41.34	41.89

注：源自于 Romano, M et al. , 2005。

将燃烧室压力从 1.15bar 增加到 10bar 将会导致计算效率微弱的增加，十分合乎朗肯循环的标准 (41.34% ~41.89%)。对于此循环，解决了膜反应器的课题可

使该循环比其他的燃煤 ZEPP 更具有竞争性。

在 Renz 等提出的 Oxycoal-AC 循环 (2004, 2005) 中包含一个高温膜单元, 在膜单元中, 氧气与 CO₂ 和水混合。煤粉在混合物气中燃烧为朗肯循环提供热量。这个系统如图 2-19 所示。

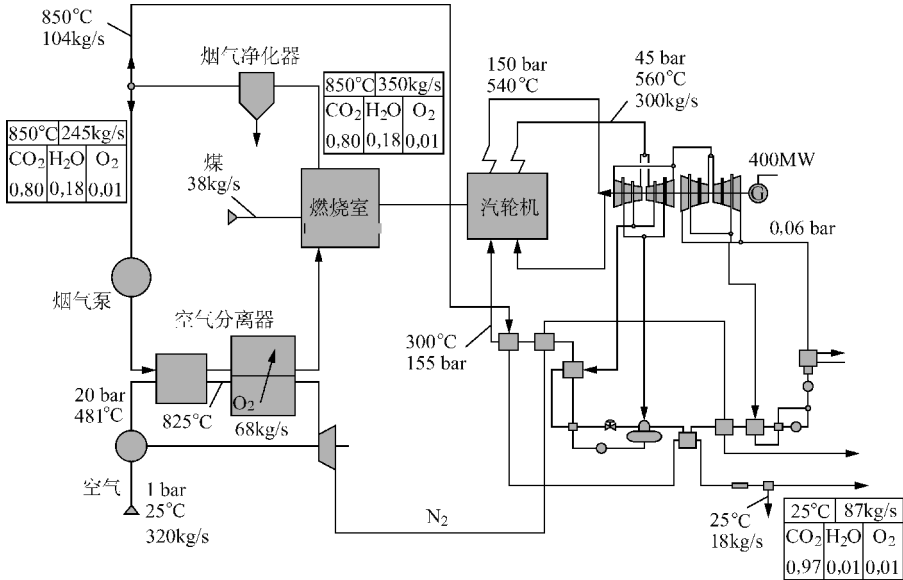


图 2-19 Oxycoal-AC 循环系统 (Renz et al., 2004) (www.oxycoal.de/index.php?id=336)

注意在图中, 贫氧空气被描述为 N₂。这是不正确的, 因为只有将氧气完全从空气中去除才能这样描述。其他元素仍然存在, 如水蒸气、氩气、CO₂。不可能采用膜将氧气 100% 去除。一些杂质气体必然保留, 因为在输入侧氧气分压力必然大于输出侧。基于采用 Ebsilon (Renz 等, 2005) 的模拟结果计算得到的循环效率为 41%。它非常类似于 Milano 循环的效率, 因此并不奇怪, 因为两个循环没有大的区别。

在富氧燃烧煤方面, 商业化的兴趣很浓。美国能源部已经立项资助 Babcock 和 Wilcox, 在水冷壁式燃烧锅炉和旋风燃烧锅炉中采用富氧燃烧方式 (Anna, 2005)。在德国, Vattenfall 计划在 2008 年开始采用富氧燃烧煤的方式建造一座 30MW 示范电厂, 系统如图 2-20 所示。

燃煤电厂的进一步发展即基于煤气化技术并整合 CO₂ 回收, 如在德国 CO₂ 减排计划中提到的 COORETEC 2003, 这些计划 (见图 2-20) 对于富煤国家是非常有前景的, 尤其在中国和印度。

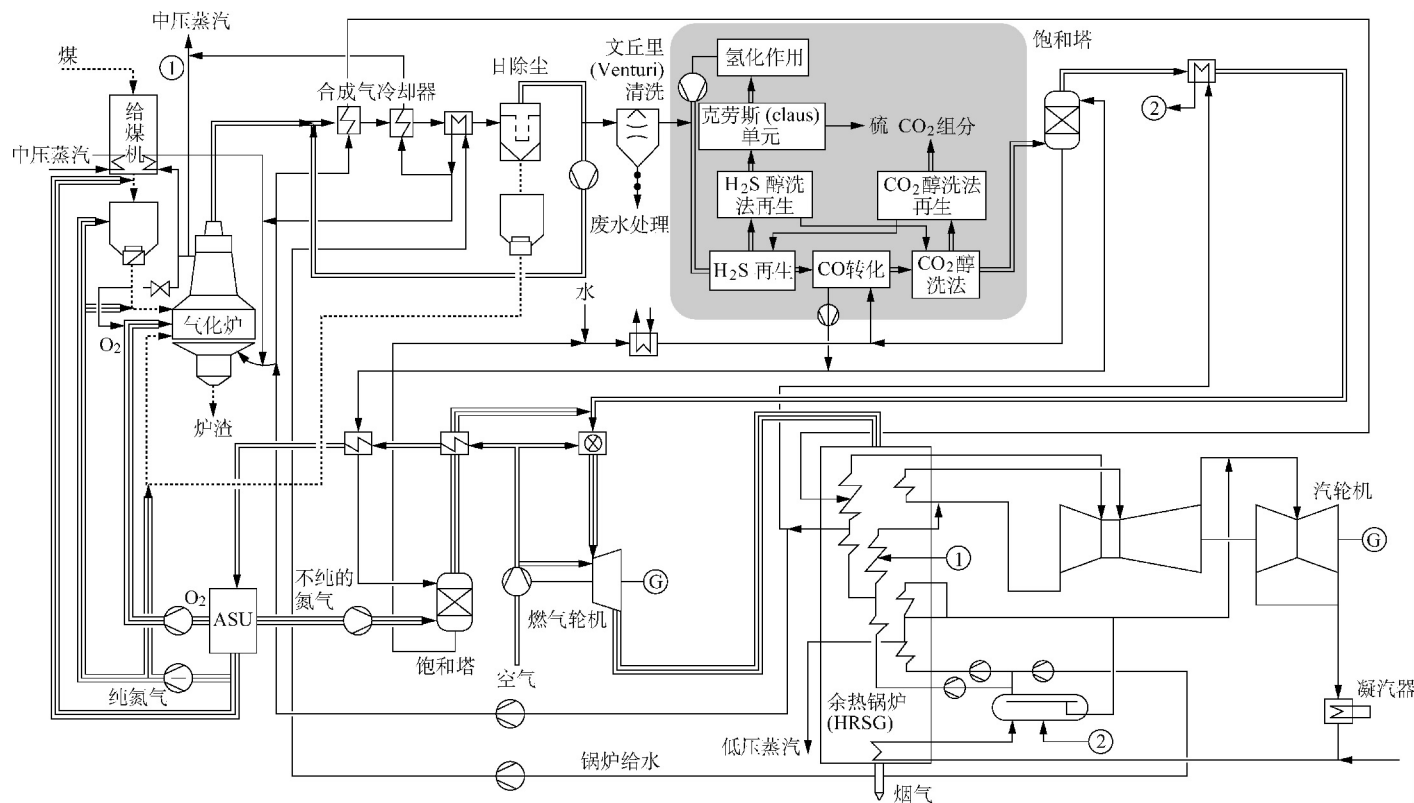


图2-20 在德国COORETEC计划中开发的燃煤零排放系统

(来源: 埃森大学, <http://www.cooretec.de>; accessed Sept. 11, 2007)

注: 利用可获取的燃料及目前经过验证的技术和部件, 带有CO₂脱除的循环效率达42%~45%。

2.6 零排放机动车循环——主要的部分（见第7章）

与那些从电厂排出的 CO₂ 相比，从机动车中排出的 CO₂ 更是一个大的待解决问题。机动车制造厂家为了建造零排放车辆似乎集中在利用氢燃料或电动车。除非氢或电的生产是由零排放过程产生的，不然这些车辆还不是零排放的。惟一的真正零排放机动车循环是零排放集成离子传输膜的活塞发动机系统（ZEMPES）循环（Yantovsky and Shokotov, 2003b; Yantovsky et al., 2004, 2005）。在机动车上采用深冷法制氧是不可行的，因为不可避免的振动和惯性力会对精馏塔造成损害，因此 OITM 是在机动车上制氧最好的选择。ZEMPES 采用一个 OITM 反应器制氧并氧化排气，这个排气又重新导入普通的活塞发动机。最简单的 ZEMPES 循环如图 2-21 所示，表 2-6 列出了一些技术数据。

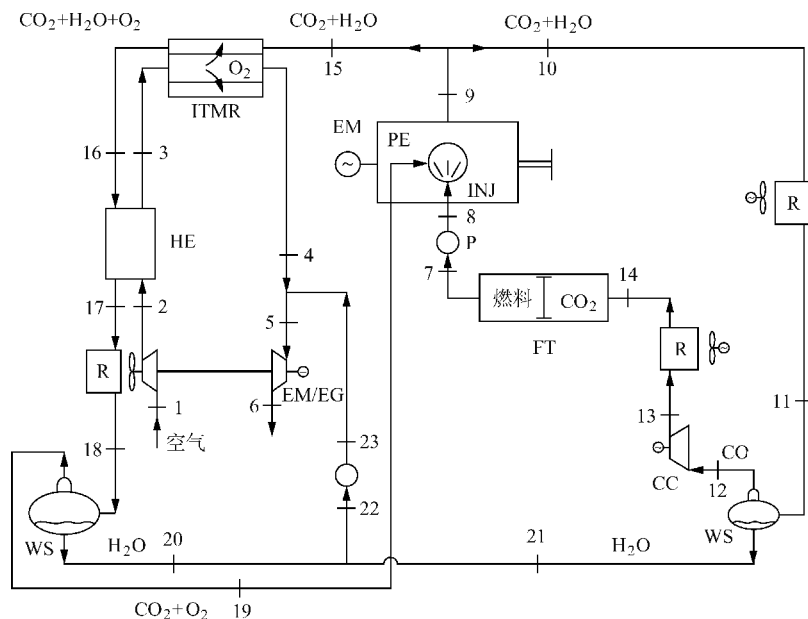


图 2-21 ZEMPES 循环 (Yantovsky et al., 2004)

CC—二氧化碳压缩机 EG—电动机（起动时） FT—滑动挡板处储存的燃料与二
氧化碳的比值 HE—热交换器 INJ—燃料喷嘴 ITMR—离子传输膜反应器
P—泵 PE—活塞发动机 R—散热冷却器 TC—空气压缩机 WS—水分分离器

活塞发动机可以是火花塞点火式或压燃点火式的。发动机的排气加热膜反应器并且与产生的氧气混合。显然，不是所有的排气都能再循环：另外一部分由燃料和氧气燃烧产生的烟气被去除，并通过冷凝方式将水分离。这部分水可以在透平之前注入空气流，从而使得系统惟一的排放是无害的水蒸气（如在一个燃氢车辆那

样)。作为替代方案，水也可以储存起来，当车辆再补充燃料时排放，CO₂也是如此。为了避免采用两个储藏室，CO₂ 压缩后可以与燃料储存在同一个储藏室，储藏室采用一个隔板分割开来。在燃料加注站，将 CO₂ 去除并将燃料再加注上。

表 2-6 ZEMPES 效率

参 数	单 位	结 果
汽轮机功率	kW	106. 35
空气压缩机功率	kW	93. 16
CO ₂ 压缩机功率	kW	34. 23
总功率	kW	127. 4
活塞发动机的指示功率	kW	283. 6
活塞发动机的有效功率	kW	235. 5
摩擦损失	kW	11. 76
散热风机效率	kW	26. 7
燃料输入能量	kW	800
燃料耗量	kg/h	64. 2
给定燃料消耗	g/kWh	272. 4
系统效率	%	28

注：源自于 Yantovsky, E. et al, 2004。

计算得到的 28% 的效率对于零排放机动车看起来是可以接受的。通过增加一个排气燃气轮机可以将效率提高到 37% ，加装一个朗肯底循环后，效率可达 44% (Yantovsky et al. , 2005)。然而，对于一个实际的车辆来讲，加装那样一个复杂系统实在是太笨重了。减小混合燃烧的稀释度可能是增加效率的一种简单方法。

ZEMPES 通过关闭再循环，在空气中燃烧燃料并采用燃烧后烟气只加热离子膜方式很容易执行启动。在启动时，允许一些排放。通过测量在车上储存的 CO₂ 很容易记录这些排放的 CO₂。作为替代方案，也可以在车上储存一些氧气用于零排放燃烧的启动。

2.7 走向零排放工业

所有的零排放循环都可以看成是电力和 CO₂ 的联产过程。产生的 CO₂ 量可能超过工业需求。CO₂ 最大的消费者是 EOR（驱油回收）和 ECBM（驱煤层甲烷气回收）。基于零排放，Yantovsky 和 Kushnirov 提出应当考虑目前以及未来的电力工业、石油和天然气工业的大融合（2000b），Yantovsky 也研究了一些相关的循环（2000c）。

Akinfiev 等 (2005) 展示了 CO₂ 注入地下的最终目标：一种可能通过将 CO₂ 与正硅酸铁反应转化为甲烷的方法。

全球范围内，在 2020 年适合采用 AZEP 技术的燃气电厂容量估计在数十 GW。之后，给定一个市场，据估计在不到 10 年之内可以得到商业化的 AZEP 循环 (Sundkvist 和 Eklund, 2004)。

正如整本书所提到的，清洁能源系统电厂很快会与许多其他的示范和商业化电厂汇集在一起。总的来说，看起来 ZEPP 已接近于商业化。感兴趣的读者可以在以下文献中找到很好的有关 ZEPP 的综述，如 Göttlicher (1999, 2003)、Bolland (2004a, 2004b)、Gupt (2003) 以及 Bredeson 等 (2004)。以上只有最后一篇文章包含了集成氧离子传输膜的 ZEPP。最近有一篇关于 CO₂ 捕获技术的综述，由在 VGB (2005) 来自 10 个电力公司的 12 位顶级专家完成 (2005)。不幸的是，这篇综述几乎忽略了用于生产氧气的 ITM 反应器，仅提到了几种膜技术，包括 AZEP 循环，只作为未来技术的一个例子。这篇报告的作者声称碳回收总会使一个循环的发电效率下降。然而，这种说法未必是真的。例如，在 ZEITMOP 循环中，再循环的 CO₂ 经过一个朗肯循环后，事实上提高了发电的效率。

最先进的看来是德国的燃烧褐煤的 ZEPP 或 Schwarze Pumpe 工程。工程总的规划如图 2-22 所示。

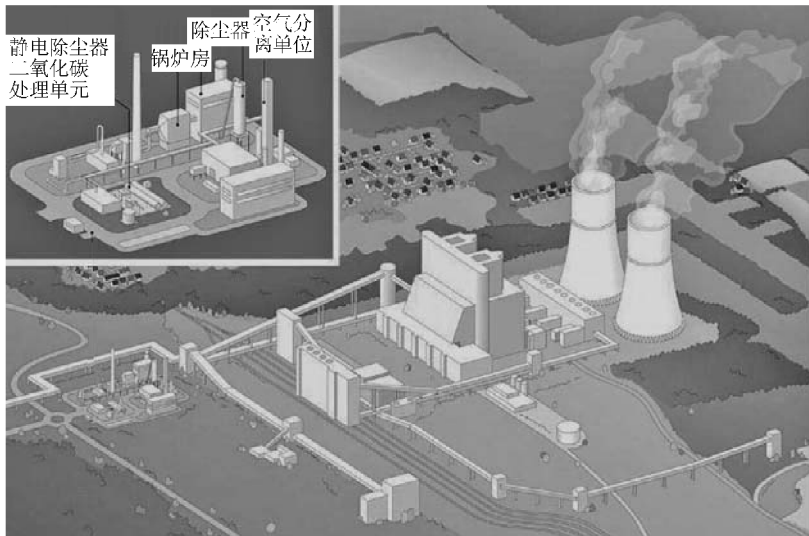


图 2-22 Schwarze Pumpe ZEPP 工程规划 (于 2008 年动工)

(来源 <http://www.vattenfall.com/>; accessed Nov. 11, 2007)

很自然，最好的动力循环的选择依赖于经济性，也叫发电成本 (COE)。在本书的末尾，我们给出了一个通用的包括 COE 的优化方法 (Pareto 优化)。图 2-23 显

示了有关不同的零排放电厂的一些初步的比较数据。总的来讲，经过精确的计算，考虑 ZEPP 和不考虑 ZEPP 循环之间的 COE 的差异并不太大。

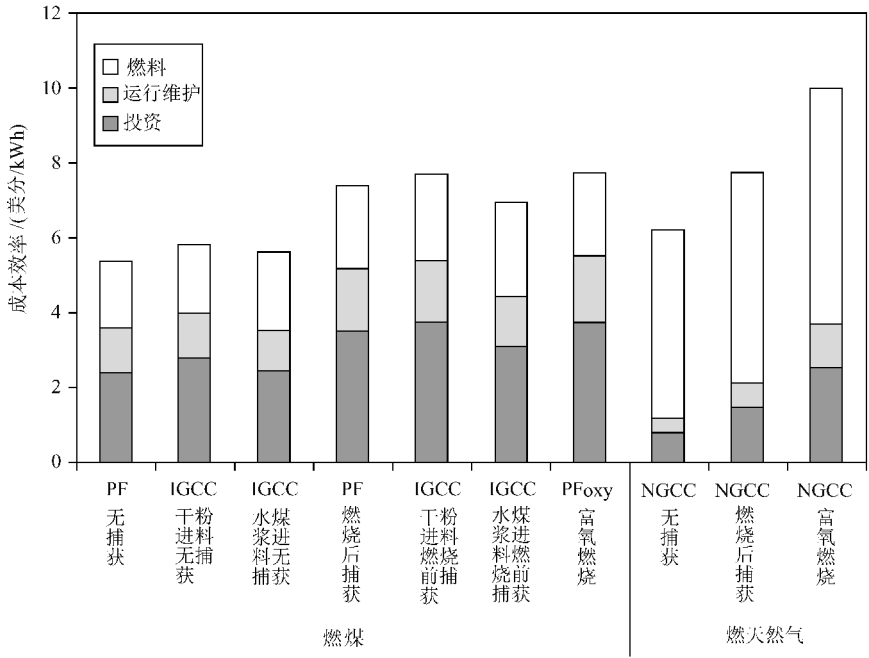


图 2-23 不同的 ZEPP 成本效率比较

(来源: Repot IEA GHG R&D Programme, 2007 年 5 月)

PF—燃煤电站 IGCC—整体煤气化联合循环 PFoxy—燃煤电站采用富氧燃烧捕获 CO₂
NGCC—燃气蒸汽联合循环

2.8 一篇重要的论文

在介绍了几乎所有的 ZEPP 热力循环后，我们来看一下图 2-24，它是在 1991 年发表的一篇文章的复制图，文章中包含一些至今仍然很有价值的图表和说法。

例如，最近 CANMET 的 C. Salvador 发表在第二届富氧燃烧工作组会议的一篇文章中，引入了一个新的名词“水-氧燃料燃烧技术”（Hydroxy-fuel Technology），即采用水来调节天然气利用富氧燃烧后的温度。

这里，“新”仅仅是新的说法。系统图与 CES 循环和在图 2-24 中的 GOOST-WEG 循环（1991）并无大的区别。

2.9 一些额外的评论

2007 年 1 月 24 ~ 26 日，在美国康涅狄格州的 Windsor，发生了一个重要的事件，即由 IEA GHG 组织，ALSTOM 电力公司资助的第二届国际富氧燃烧工作组会议召开。由来自 16 个不同国家的超过 85 位与会者参加。有许多论文展示了非常先进的研究工作，包括一些非常鼓舞人心的有关 ITM 反应器的数据，这些反应器由 Air Products 和 Praxair 制造。

很有意思的是，10 年前在 Liege 大学，几乎在同一天——1997 年 1 月 24 日——一个类似的工作组成立。

世界清洁能源会议 (WCEC), 1991 年 11 月 4~7 日, 日内瓦

无废气排放的燃烧化石燃料电厂的热力学分析

E. I. Yantovskii

能源研究所, U. S. S. R, 莫斯科科学院,

117333, U. S. S. R

摘要

本文提出了一种解决大气污染问题, 尤其是制止温室气体排放的根本方法。利用温熵图研究了几类电厂的热力循环。在每一种循环中, 燃烧前空气中的氮气采用空气分离装置去除。而且, 所有从电厂出来的排气都被液化并储存于深海或者用于中和碱性灰渣。

分析结果表明尽管制氧和压缩 CO_2 消耗了较多的电能, 仍然可能与普通循环有相同的效率。

引言

在古代, 在一些欧洲国家, 有人将夜壶中的污秽物扔出窗户, 泼洒到大街上。在这种行为被制止后, 一些市民习惯于在晚上偷偷地越过邻居的围墙做同样的事。事实上我们电厂高高的烟囱也是将废气和一些污染物质排放到我们邻居那里, 我们的邻居也要忍受这些污染并且在做同样的行为。

然而, 近来, 人们才认识到这样做的后果会导致温室效应, 并且所有人都成为了在同一个公寓中居住的居民。事实上, 温室效应是一个全球性问题。现在为了保护未来环境, 需要投入大量资金来解决此问题, 不幸的是, 直到现在, 尽管已经有严格的环保限制, 但在这方面仍没有任何进展。

再看一下电厂, 如果我们不仅能认识到问题所在, 而且能够知道如何去解决它, 这才是我们真正需要做的。我们必须为未来的电厂找到一种循环模式, 这种循环不仅经济上具有吸引力, 能够大量节约能源, 而且对生态也是友好的。

这篇文章的目的就是要对几种方案及它们的热力循环进行初步的评价。在分析的最初阶段, 我们只考虑热力学问题, 不做经济性评估。当然, 随后, 我们也必须采用计算火用经济学方法来分析其经济性。

这里考虑的方案是^①:

① 另外一种用于燃用液化气汽车的热力学循环也列在本篇论文的末尾, 这个循环称为无废气排放的机
车蒸汽透平循环 (AMSTWEG)。

图 2-24 一篇 1991 年论文的复印稿 (来源: 无排气的燃烧燃料电厂热力学分析,
论文发表在世界清洁能源会议 (WCEC), 1991 年 11 月 4~7 日, 日内瓦)

- GOOSTWEG 动力循环：无尾气排放的燃烧天然气或石油的富氧燃烧蒸汽透平循环——推荐给气体或气体燃料。

- COMHDWEG 动力循环：无尾气排放的燃煤富氧磁流体发电循环——推荐给煤或如页岩油的低级燃料。

- COGSTWEG 动力循环：无尾气排放的燃煤富氧气化蒸汽透平循环——推荐给煤和页岩油燃料。

- SOFT 动力循环：利用太阳能的富氧燃料燃烧透平。

以上所有循环都围绕一个中心思想，即采用在燃烧前去除氮气的方法最终消除污染气体的排放。当然，最简单的例子就是采用天然气。我认为就目前陆地和海底可得到的水合物资源，天然气还能供应全球至少 100 多年。许多如俄罗斯、美国、英国、荷兰以及其他国家将会长期利用这种资源。

煤也是重要的选择。然而，在这种情况下，作为最主要的污染问题必须严格制止。

最后但并不是最不重要的一种燃料，太阳能是发展电力生产的最终燃料。这里，根据 John Bockris 的判断，SOFT 循环看起来是非常有用的。

主要的难点是通过生物质光转化为能量的效率非常小（约 1%）。并且许多国家没有充足的闲置土地来种植所需的树或其他庄稼。如果有人能够采用基因操控的手段使生物质能以每年 10% 的能量转化效率生长，则利用生物质来提供一个解决方案将获得极大的进展^[2]。

SOFT 循环包括先进的光合作用，采用池塘的微藻正好有 10% 的效率。

GOOSTWEG 循环

图 1 显示了电厂流程图。空气经过分离器 1 分为氮气和氧气。氮气释放到大气中，不会对大气造成任何破坏，或者用到别的地方。氧气与高压给水在 2 中混合进入燃烧室 3，压缩的甲烷也进入了燃烧室。采用将蒸汽注入燃气轮机燃烧室的措施已被广泛应用，比如在 GE 的 STIG 循环中^[3]。由于在燃烧前几乎将氮气完全去除，我们的案例与之有区别。

进入透平之前的温度为 750℃，在未采用特别的叶片冷却情况下足以得到令人可以接受的效率。这个温度可能增大到已用在现代燃气轮机中的水平（达到 1200℃），这为未来的改进提供了一个契机。

经过在透平 4、6 和 8 中的三级加热和膨胀后，蒸汽和 CO₂ 的混合物进入回热器 9 加热给水、燃料和在独立换热器中的氧气。蒸汽在凝汽器中冷凝并返回系统。从除气器中分离出的 CO₂ 进入压缩机并且以液态形式储存。

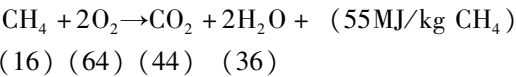
在所有的计算中，采用了非常著名的 M. P. Wukalovich 水和水蒸气热力性质表（第七版，莫斯科，能源，1965），增加了一些对 CO₂ 的修正。然而，请大家注意，这些修正也存在一些不确定性。

图 2 显示了循环的 *t*-*S* 图。该循环的基本状态点参数见表 1。

表 1 GOMHDWEG 循环的热力学基本状态点

状态点	温度 <i>T</i> /℃	压力 <i>P</i> /bar	熵 <i>s</i> / (kJ/kg · K)	焓 <i>i</i> / (kJ/kg)
a	80	0.5	1.1	0.33
b		240	1.1	0.39
c	200	240	2.3	0.86
d	750	240	6.8	3.91
e	420	30		3.25
f	750	30	7.9	4.02
g	460	5		3.38
h	750	5	8.7	4.04
i	390	0.5		3.25
k	80	0.5	7.6	2.64

透平等熵膨胀效率假定为 0.90。燃烧的平衡反应式如下：



基于化学计量系数的燃料空气比为 64/16 = 4，而在燃烧过程中每千克燃烧产物的焓升为 55/ (1 + 4) = 11MJ/kg。经过燃烧每千克蒸汽 - CO₂ 混合物的焓升为

cd 3.91 - 0.86 = 3.05 MJ/kg
ef 4.02 - 3.25 = 0.77
gh 4.04 - 3.38 = 0.66
total 4.48

需要的总的燃烧产物流量为 11/4.48 = 2.46，根据 CO₂ 的分子质量，它所占据的流量为 (44/80) (2.46) = 0.224。CH₄ 是 0.081，O₂ 是 0.325。

在许多教科书中，生产氧气的比功耗约为 0.3kW · h/kg O₂。也许在一些采用吸收法或膜技术的新空气分离装置中，能耗会小些，但出于可靠性的考虑，还要采用这个数据。那么，对于每千克工质流，它是

图 2-24 (续)

$$D_{O_2} = (0.3)(3.6)(0.325) = 350 \text{ kJ/kg}$$

将 CO₂ 压缩从低于环境压力到数十 bar 需要跨过饱和线。在图 3 中, 这个过程显示为一条直的水平线, 但实际上存在许多锯齿线。CO₂ 压缩功耗可以由 CO₂ 产物的温度、熵变以及质量流量的乘积除以压缩机效率近似求得, 例如:

$$D_{CO_2} = (0.224)(288)(5.95 - 4.95)/0.7 = 92 \text{ kJ/kg}$$

循环效率 (看图 2 中的状态点) 是

$$\frac{de + fg + hi - D_{O_2} - D_{CO_2}}{cd + ef + gh} = \frac{660 + 640 + 790 - 350 - 92}{4480} = 0.37$$

这个数据与普通的带烟囱的电厂效率相当。

上面公式中的分子, 1648 kJ/kg 是每千克工质流的比耗功。因此, 对于一个 1.6 GW 的电厂, 需要 1000 kg/s 的流量。在这种情况下, CO₂ 流量等于 224 kg/s。假定液态 CO₂ 的流速为 1 m/s, 密度为 1250 kg/m³, 需要的管道截面积为 224/1250 (1) = 0.18 m²。管道直径为 0.48 m。

看一下这个数据, 我们可以断定即使是长距离液态 CO₂ 的处置也不是大问题。它可以用来中和包含碱性液的盆地。如图 4 清晰的显示那样, 全球最好的 CO₂ 储存地可能是海洋。在海洋中利用 CO₂ 来强化光合作用值得关注。海洋吸收 CO₂ 容量超过人类燃烧燃料释放 CO₂ 的许多倍。尽管在低压温水区, CO₂ 的溶解性十分小, 如图 5 所示^[4], 在深的冷水区 CO₂ 的溶解性非常高。

GOOSTWEG 循环的讨论

这个循环并不新。在早期的论文中已经展示过它的许多重要特点, 其中之一是由 Kuzminsky 发表, 另一个是由 Christianovich 发表的^[5]。从 1892 年到 1900 年, P. D. Kuzminsky 开发了带有蒸汽回注的燃烧室。在他的测试实验中, 采用了由燃烧室内壁流动的高压水产生的蒸汽。在 20 世纪 60 年代早期, 由 S. A. Christianovich 领导的一个团队开发了跟我们的循环很接近的动力循环过程。蒸汽注入燃烧气中, 三个燃烧室和透平分高、中、低压, 并且最大温度也是 750℃。他们有关燃烧室和其他部件的实验工作是非常有用的信息源。不幸的是, 获得初步成效后, 他们的研究被取消了。

有两个特征使得 GOOSTWEG 循环区别于 Christianovich 提出的循环。一个是完全去除了氮气, 一个是将液体流出物储存在深处, 这两个特征从温室效应角度来说是必需的, 而在 Christianovich 所处年代还根本不知道温室效应。

GOOSTWEG 循环也要求采用大的空气分离设备, 对于一个 1 GW 的 GOOSTWEG 循环, 所需空气分离系统容量的数量级远大于目前市场上存在的设备。然而, 空气分离技术已经很好地发展了, 所以能够建成所需要的设备。

图 2-24 (续)

COMHDWEG 循环

利用煤和低级燃料用于发电要实现生态友好, 这个问题将会持续很长时间。接下来介绍一个试图解决此问题的方法。

鉴于这种循环一些特殊性, 我们必须限定电厂靠近海岸。在欧洲、日本、以色列以及其他国家有许多那样的电厂。

图 6 显示了 COMHDWEG 电厂循环流程。由大气来的空气进入空气分离系统分离为氧气和氮气。后者不经过任何化学反应被释放到空气中, 因此也没有对环境造成任何破坏。产生的纯氧压缩到 100bar 后经过一个不锈钢热交换器进入燃烧室。

燃料由混合了浓盐水(海水淡化的废物)的煤粉颗粒组成。实际上, 它是由燃料和盐颗粒(如海盐的氯化钠)形成的泥浆。在纯氧环境下, 预热到 1100K 的泥浆的燃烧产生了一个接近 3900K 的非常高的温度。

在燃烧室出口, 一部分液态渣被排出, 另一部分继续在 MHD 通道中流动以保护墙体和电极。经过在喷嘴中的等熵膨胀, 带有极高导电性的燃烧气进入 MHD 通道并且导电气体(等离子体)在一个横向磁场中流动产生电动势以及电路中的电流, 该电路由电极、气体流和外部负载组成^[6-10]。应该注意, 考虑到所需要的非常大的压比(100:1), 推荐采用一个盘型的带有圆形磁力线的 MHD 发电机(见图 7^[10])。

经过 MHD 通道, 残渣连同剩余的盐粒必须被吸收, 而热的 CO_2 通过一个扩散器进入普通蒸汽循环的锅炉。一部分热量用于预热氧气。假定所有的盐粒都被液态渣吸收, 并且经过冷却后用到建筑业或其他地方。对于沿海电厂, 在燃料中的浓盐并不值得节约, 因而也就没有必要回收盐粒重复使用。

在锅炉中, CO_2 流被冷却到海水温度, 从这个温度起开始主要的新循环过程。例如: 采用简单的等温压缩方法液化 CO_2 。事实上, 在实际压缩过程中不可能实现等温过程, 因而事实上是由许多绝热压缩和采用海水的间冷过程组成。这里选择的初始温度是 15℃(见图 3)。

压缩的 CO_2 湿蒸汽通过一个钢管道引入深海(500m)释放, 不会对环境造成破坏。世界上的海洋能够吸收所有人为产生的 CO_2 。由 B. Giovannini 和 D. Pain 给出的图 4 中显而易见, 在全球的碳循环中, 海洋起最重要的溶解储存作用^[11]。这里要注意, 海洋中溶解的无机物(36700Gt)总量超过总的碳燃料质量的 3~6 倍以及在空气中碳含量(725Gt)的 50 倍。

COMHDWEG 循环模拟结果

参考文献 [12] 和 [13] 分别给出了 COMHDWEG 循环的焓-熵图 (I - S) 和温-熵图 (t - S)。假定氧气进入电厂时压力为 100bar, 温度为 20℃。它的焓 I 为 0。在 1 点, 氧气经过一个热交换器焓值为 1MJ/kg。

图 2-24 (续)

根据以上参考文献的图, Donets 盆地煤的燃烧热值 (I_r) 为 32MJ/kg。由图 8 知化学计量比 $L=2.6 \text{ kg O}_2/\text{kg C}$ 。每 1kg 混合物的焓升为

$$I_r/(1+2.6)=32/3.6=8.9\text{MJ/kg CO}_2$$

并且在燃烧室的热损失 (5%) 为 0.45MJ/kg CO₂

图 8 和表 2 显示了这个循环的所有状态点参数。正如在任一基本热力循环预测的那样, 表 3 列出了一些主要热力过程效率的合理假设。

表 2 GOMHDWEG 循环的热力学基本状态点

状态点	焓 $I/(\text{MJ/kg})$	温度 $t/^\circ\text{C}$	压力 P/bar	组 分
0	0.0	288.0	100.0	O ₂
1	1.0	1100.0	100.0	O ₂
2	9.45	3900.0	100.0	CO ₂ 、燃料、分离气
3	5.4	2740.0	1.0	CO ₂ 气体
4	4.3	2540.0	1.0	CO ₂ 气体
5	0.0	288.0	1.0	CO ₂ 蒸汽
6	0.0	288.0	50.0	CO ₂ 液体

表 3 GOMHDWEG 循环过程效率

	(m)	(w)	(b)
燃烧室	0.95		
含励磁的 MHD 等熵效率	0.7	0.6	0.8
尾部蒸汽	0.4	0.35	0.45
等温压缩机	0.7	0.6	0.8
循环效率	0.385	0.31	0.46

在这个表中, 显示了适中的 (m)、最差的 (w) 和最好的 (b) 方案。甚至考虑到电厂的清洁, 最差的方案反而是较合适的。

得到 1m³ 氧气的能耗假定为 0.4kWh, 它可以转换为 1MJ/kg O₂ 或 0.72MJ/kg CO₂。在适中的方案下压缩 CO₂ 的功率等于 $T_0 (S_5 - S_6) / \text{效率}$, 即 $288 (5.95 - 4.95) / 0.7 = 0.41\text{MJ/kg}$ 。

这个方案的效率计算如下:

$$\text{循环效率} = [(4.05)(0.7) + (4.3)(0.4) - 0.41 - 0.72] / 8.9 = 0.385$$

这里分子是每 1kg CO₂ 的比功率, 并且等于 3.12MJ/kg。因此, 对于 1GW 的电厂, 气体流率为

$$\frac{1000\text{MJ/s}}{3.12\text{MJ/kg}} = 320\text{kg/sec}$$

由于缺乏氮气,这个流量是相当得小。等温压缩到 15℃ 和 50bar 时, CO_2 的密度等于 143kg/m^3 , 它在一个有 0.5m 直径的管道中的流速相当合理, 如 13m/s。

在深海处相同的管道出口液态 CO_2 的速度为 1.6m/s。这样看来, 采用一根约 0.5m 直径的普通钢管运送从一个大型的功率等级为 1GW 的 MHD 机组排放的所有 CO_2 , 不存在任何问题。

COGSTWEG 循环

这是一个基于煤气化的循环。有许多那样的过程^[14]。几乎所有的气化过程都用到蒸汽和氧气。出于我们的目的, 要选择最清洁、最先进的气化过程。三种典型的气化过程是鲁奇、德士古和 Bigas 过程。在德士古气化过程中, 气化压力为 18 ~ 35bar。因此, 产生的燃料气必须压缩到 240bar, 从而使电站没有任何排放气, 这对于电厂循环非常重要。

图 9 显示了电厂流程。新的部件是一个煤气化炉 (14) 和灰池 (11)。合成气 14 与甲烷相比, 热值很低, 但由于有调节蒸汽流到燃烧室, 这并不重要。在特定的碱灰情况下, 如果采用溶有 CO_2 的碳酸来中和灰, 这个电厂可能非常清洁。

如果气化效率等于 0.75, 那么相对于输入煤条件下总的电厂效率为 $0.75 \times 0.39 = 0.29$ 。显然, 该效率可以通过增加透平入口温度提高。但即使是 0.29 如此低的效率, 对于消耗煤的国家, 该循环也相当具有吸引力。

COGSTWEG 循环为生产特别清洁、保护自然的电力提供了多种可能。在美国, 燃煤电厂每转换 1GJ 能量的典型排放值为: $\text{CO}_2 = 240\text{g}$, $\text{SO}_2 = 90\text{g}$, $\text{NO}_x = 90\text{g}$ 以及可疑颗粒物 = 6g。在包括整体煤气化联合循环 (IGCC) 在内的 19 个洁净煤发电工程中, 还没有出现一个更彻底的解决办法。目前的研究报告显示, 从燃煤烟气中取出 CO_2 会使发电成本提高 35% ~ 80%, 并且最终 CO_2 的产率仍然不确定。因此 COGSTWEG 循环看起来是有益的。

SOFT 循环

图 10 显示了 SOFT 电厂的循环流程。空气进入空气分离装置 (1) 分离为氮气和氧气。氮气随后排放到大气中。氧气流注入热的高压蒸汽在 (2) 中混合。混合后和燃料进入第一级燃烧室 3, 燃烧后作为燃烧产物的 CO_2 和蒸汽的温度增高到最大值。

蒸汽在高压透平 (4) 中膨胀并驱动一个发电机。经过一级膨胀后, 燃料和氧气注入燃烧室 (5) 并燃烧, 同样也在燃烧室 (7) 中注入燃料并燃烧。经过低压透平 (8), CO_2 和水蒸气的混合物进入回热器 (9), 在这里会发生部分冷凝过程。然而, CO_2 仍然是气态。总的蒸汽的冷凝和 CO_2 的溶解发生在喷射式冷凝器 (10) 中, 在该冷凝器中要用到从池塘 (14) 来的高压水。

图 2-24 (续)

池塘 (14) 是电厂中最重要的部分。里面填充了新鲜水, 通过光合作用可以生产藻类小球藻或类似的东西。池塘的作用就是要吸收太阳能, 从而将水中溶解的 CO₂ 转化为用于电厂燃料的有机物。从还原 CO₂ 过程中来的氧气释放到大气中。在稳定工况下, 氧气的生产量和消耗量是相同的。

这些可再生能源主要依赖于火用流密度。通常, 自然的火用流密度是低的, 平均在 100W/m² 的数量级。然而, 也存在极少的例外情况。如, 在深海^[1]那里热的黑烟喷射气, 温度为 350℃ 时的火用流密度达到 1GW/m²。

一个最好的自然界火用聚集器即光合作用。在如图 11^[15] 所示的全球能量流图中, 可以看到自然界能量流定律, 例如, 流动越少, 火用流聚集越大。带有热湿空气的大的能量流 (由 97.5% 的输入太阳能组成) 有非常低的能流密度, 如上述提到的约 0.1kW/m²。热水和海洋流大概占输入太阳能的 3%, 有 1MW/m² 的能流密度。如果我们考虑带有微藻的水的流动, 如绿色的河水, 可能仅有 1% 的有机物, 速度为 2m/s, 燃烧热为 50MJ/kg, 其能流密度为

$$10^3(2)(50)(10^6)(10^{-2}) = 1\text{GW}/\text{m}^2$$

因此, 对于仅占总的输入太阳能 0.04% 的生物质来说, 其能流密度可能比流动的空气或太阳光大 100 万倍, 记住, 太阳常数为 1.3kW/m²。

水处理厂 (12) 充当一个精炼厂, 将水和藻类的混合物分成高质量的水和用做燃料的有机物。能量的聚集开始发生在光合作用本身, 然后在水和有机物的流动中, 最后发生在电厂本身, 将水和燃料分开。这里, 在水中有有机物浆体可以被利用。

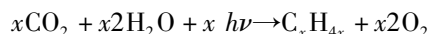
这个循环中主要的能量即落在池塘表面的太阳能。转换的能量以发电机发出的电的形式存在。损失在于从设备中的热损失和包括从池塘表面发生的低品位热损失。因此, 需要补充水 (11)。

就氧气和碳来说循环本身是闭式的, 并且氮气不是循环的一个重要成分。惟一需要的即从太阳来的火用。并且根据热力学第二定律, 池塘中的熵流超过了来源于落在池塘中的太阳光束的熵流。

SOFT 循环模拟结果

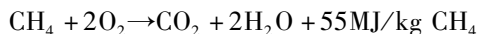
利用这种循环最好的地方是在纬度为 20°~40° 人口稠密的地带 (如希腊、意大利、西班牙、佛罗里达、德克萨斯、中国、乌兹别克斯坦、土耳其、以色列等)。由于其本身清洁的特点, 这种电厂可以坐落于用户附近。在这里, 平均的太阳能流密度为 250W/m²。

在池塘中, 发生如下的光合作用:



这里 $h\nu$ 等于从太阳来的光子能, 在燃烧室中发生的反应正好相反, 如:

图 2-24 (续)



(16) (64) (44) (36)

这里人们看到太阳能转化为人造燃料中高品位的化学能。这个过程就是自然界化石燃料生成的再生过程，自然界化石燃料的生成过程经历数千年，人类有能力将这些化石燃料在仅仅一个世纪就消耗殆尽。

整个工程的关键问题即光合作用的效率。这个问题已在文献 [16] 中详细讨论过，尤其是在 K. Zamaraev 和 V. Parmon 写的包含 332 篇文献的综述中，在这篇综述中，出现在文献 [16] 中从 43 页到 82 页。有关这个效率只给出有限的的数据，约为 0.15。它与卡诺因子毫无关系，仅依赖于光吸收的量子特性。所有能量小于 1 的量子都是无用的，甚至那些吸收的量子仅转换一部分能量。有关这方面最可靠的数据可以从一些在莫斯科大学的研究团队的实验工作中找到^[17]。为了避免错误，下面翻译了一部分相关内容，如：

自从 1980 年以来，被称为生物太阳能板的太阳能转换器由搞物理的、化学的或其他方面的研究人员发展了。基于这项工作，微藻种植在一个大的水面上来生成甲烷，从甲烷池塘来的矿物元素被藻类再利用。碳以 CO_2 的形式被利用并且以 CH_4 作为最终产品释放。燃烧后， CO_2 被还原。因而，不会导致空气中总的 CO_2 含量的变化。化石燃料的燃烧，另一方面，是由于导致空气中 CO_2 的增加而形成了温室效应。

被光合作用植物覆盖的表面依赖于能源强度。在实验室可以得到效率达到 20% 的有效辐射水平。当然，这样高的数据不可能在自然条件下获得。事实上，大量生产微藻的经验表明实际的效率在 8% ~ 10% 之间。

如果平均辐射达到 240W/m^2 ，从 1m^2 的表面能产生 40g 干物质，也就是说，从 70km^2 的表面能产生 1mtce（百万吨煤当量）的甲烷。

在图 12 中显示了生物太阳电池板的概况，这种板混合了蛋白核小球微藻和纤维藻，它们可以互相利用代谢产物。

从泵开始，在水中的生物质浆液进入沼气池，在这里可以产生由 80% CH_4 、16% CO_2 、2% 的 H_2 以及少于 2% 的其他物质组成的气体。

以上翻译的 V. Alexejev 和他的协作者的工作是未来进一步研究的坚实基础，尽管由于许多国家在光合作用研究方面取得诸多进展，可以获得更新的数据，但是作者认为在参考文献 [16, 17] 中的数据是可靠的。那么，假定太阳能 - 燃料转换过程的总效率为 0.1，在这种情况下，可以发现新的数据，显示在这里的结果很容易被再更新。

循环效率就等于三个透平出功减去生产氧气消耗功的差值除以在燃烧室总的焓升，即

$$\frac{de + fg + hi - D_{O_2}}{cd + ef + gh} = \frac{660 + 640 + 790 - 350}{4480} = 0.39$$

池塘的尺寸

接下来要计算的是消耗的土地面积及池塘的深度这两个重要的量。当太阳能辐射强度为 250W/m²，光合作用效率为 0.1 并且循环效率为 0.39 时，从池塘表面产生的比表面积功率为 250 (0.1) (0.39) = 10W/m²。那么，对于一个 1GW 的电厂，需要的土地面积为 10⁹/10 = 100km²。与盐梯度太阳池相比，SOFT 循环看起来更好，因为它仅需要不到 1/3 的土地面积并且风不会对 SOFT 循环造成不利影响，而风会对盐梯度太阳池的稳定性带来不利影响。

池塘的深度不能太深，因为太阳光束不能穿透到池塘的底部。大家都知道，光线的红外部分在上部几厘米处就被吸收，而较强的紫外光线达到几米深的部位，直到干净水地方。

现在，考虑到电力需求随季节的变化，SOFT 电厂事实上就是 SOFT，因为产生的燃料能被储存并且透平的功率很容易调节。基于季节的变化，在晴好的夏季一些燃料可以被储存，且过冬天后需要利用 CO₂。如果有人愿意为 1GW 的电厂储存 1 年的燃料，需要 200 万 t 燃料。如果在水中燃料的含量是 1%，水的体积必须是 0.2km³，那么对于一个表面积为 100km² 的池塘，其深度应为 2m。

SOFT 电厂的净能量回收期看起来非常短，因为太阳能并不是落在高耗能的硅材料上，而是池塘的水面上，就池塘结构来讲，它的能源密集度要非常低。

AMSTWEG 循环

最有害的废气不是来源于电厂而是机动车。因此，OSTWEG 类循环（如，在本书中已提到过这类循环）的重要任务是在汽车制造业中为这些废气找到一个合适的处置地方。因此，针对一个液化气燃料汽车，我们来考虑无排气的机车蒸汽透平循环（AMSTWEG）。这样一个车带有丙烷或压缩甲烷储存箱。当然，以甲烷为燃料时，燃烧后排出的 CO₂ 质量超出原来燃料质量的 2.75 倍。但是，CO₂ 的密度较大，因此，燃料和 CO₂ 的体积相当。因此，通过膜分离得到的中性 CO₂ 液体可以填充消耗掉的燃料的空间。

由于在透平中大的膨胀比，从 1000℃ 和 240bar 膨胀到 80℃ 和 0.5bar（见图 2），并不需要回热器。表 4 列出了不同组分在膨胀前的无量纲流率。

图 2-24 （续）

表 4 不同组分的无量纲流率

无量纲流率	燃 烧 前	燃 烧 后
燃料	0.077	0.0
O ₂	0.307	0.0
H ₂ O	0.616	0.789
CO ₂	0.0	0.211
合计	1.0	1.0

注：在这种循环情况下的额外水可以用作机车或其他地方的补充水。

循环效率为

$$\frac{(4.56 - 2.64)(0.875) - 0.330 - 0.087}{4.56 - 0.33} = 0.30$$

这类似于现代 Otto（奥托）循环发动机的效率，当然，奥托循环发动机有排放气。

在计算膨胀功时，要考虑 CO₂ 的质量比率，这里是 0.211，以及由于低的气体常数，CO₂ 贡献与总的膨胀功的比例为 0.086。计算总功时的修正因子为 (0.789 + 0.086) = 0.875。

结论

本文中构建的循环都需要空气分离装置，对于电厂需要 100kg/s 的氧气流量，对于汽车发动机需要 10g/s 的氧气流量。因此期待制氧动力消耗的下降，但并非必要的。事实上，尽管由于制氧和 CO₂ 液化消耗大量动力，本文提出的所有循环效率都与目前存在的同类循环相当。而很明显，这些循环主要的利益在于洁净。可以完成液体 CO₂ 以及溶解于其中的污染物的合理处置，而对环境没有任何损害。

记住列在参考文献 [19] 中的结论对大家是有益的，该结论是经过一个综合的调查后由 W. Chandler 整理编辑的，这些结论如下：

世界各国领导人为减少气候变化危险能做些什么呢？需要召开一个全球气候会议来设定可实施的目标并且提出为获得该目标所需要的特殊机制，在不造成大的经济影响前提下，达到控制 CO₂ 排放量的目的。为获得这些目标，需要优先采取的行动包括：

- 为高成本的电器用品和机动车设定效率标准；
- 转加能源资源利用税；
- 将能源研究基金用到发展更大的终端用能效率；
- 将能源研究转移到长期的发展无碳燃料中；

图 2-24 （续）

通过联合研究发展金融机构和促进合资的方式与东欧、俄罗斯和发展中国家共享提高效率的技术。

当然, 以上所有的提法毫无疑问是正确的, 但是又如一个祷告一样不充分。并且在祷告中祈求的所有事情, 你都将接受 (Matthew 21:22)。为了保护大气, 需要采取紧迫的行动来开发不向环境大气排放污染物的能源供应系统。这里提出的循环可能是沿正确方向迈出的第一步, 进一步的计算和研究已经在进行了。

参考文献

- [1] Yantovskii, E. I. , *An Attempt to Generalize Exergy Analysis, Referred to as Exergonomics*. Proceedings of the International Conference on the Analysis of Thermal and Energy Systems, Athens, Greece, June 3-6, 1991.
- [2] Bockris, J. , *guest comment*. Environment Conservation, vol. 17, no. 3, autumn 1990.
- [3] Gas Turbine World, no. 16, pp. 38-40, December 1988.
- [4] Stewart, P. B. , Munjal, P. K. , Journal of Chemical and Engineering Data, 15 (1) pp. 67-71, 1970.
- [5] Zysin, V. A. , *Combined Gas-Steam Installations and Cycles*, Gosenergoisdat, in Russian, Moscow, U. S. S. R. , 1962.
- [6] Kantrovitz, A. , Spon, P. , *Magnetohydrodynamics. Future Power Process*. Power Magazine, November 1959.
- [7] Yantovskii, E. I. , *Gasdynamic Generator AC*, auth. sert. of March 31, 1959, no. 128542, Bulletin of Inventions, no. 8, 1960.
- [8] Yantovskii, E. I. , *Working Substances for Magnetogasdynamic Electrical Machines*, auth. sert. of September 1959, no. 128950, Bulletin of Inventions, no. 11, 1960.
- [9] Yantovskii, E. I. , Tolmach, E. M. , *Magnetohydrodynamic Generators*, in Russian, M. Nauka. 1972.
- [10] Yantovskii, E. I. , *Disk-shaped MHD Generator of Hall Currents*, auth. sert. of June 4, 1965, no. 187177, Bulletin of Inventions. no. 28, 1966.
- [11] Giovannini, B. , Pain, D. , *Scientific and Technical Arguments for the Optimal Use of Energy*, Proceedings of the 2nd Annual CMDC Conference, Zurich, Switzerland. December 10-11, 1990.
- [12] Garcusha, L. K. , Schegolev, G. M. , *Entropy Diagrams for Combustion Products*. Naukova Dumka. Kiev, U. S. S. R. , 1968.
- [13] Sokolov, E. Ya. , Brodianskii, V. M. , *Energy Background of Heat Transformation and Cooling*, M. Energoisdat, in Russian, 1983.
- [14] Schilling, H. D. , Bonn, B. , Krauss, U. , *Kohlenvergasung*, Verlag Gluckauf GMBH, Essen, 1981.

- [15] Häfele, W. (editor), Energy in a Finite World, Ballinger, N. Y., U. S. A., 1981.
- [16] Semenov, N. N. (editor), Solar Energy Conversion, Academy of Sciences of the U. S. S. R., Chemogolovka, in Russian, 1981.
- [17] Alexejev, V. V., Ljamin, M. Ya., Shirokova, E. L., Biomass of Microalgae use for Solar Energy Conversion. Techno-economic and Ecology Aspects of Ocean Energy Use. TOI Vladivostok, pp. 53-58, in Russian, 1985.
- [18] Rubin, B. S., , Implications of Furure Environmental Regulation of Coal-based Electric Power, Annual Review of Energy, 14:19, 1989.
- [19] Chandler, W. U., Carbon Emissions Control Strategies, Case Studies in International Cooperation, World Wildlife Fund, Baltimore, Maryland, U. S. A., 1990.

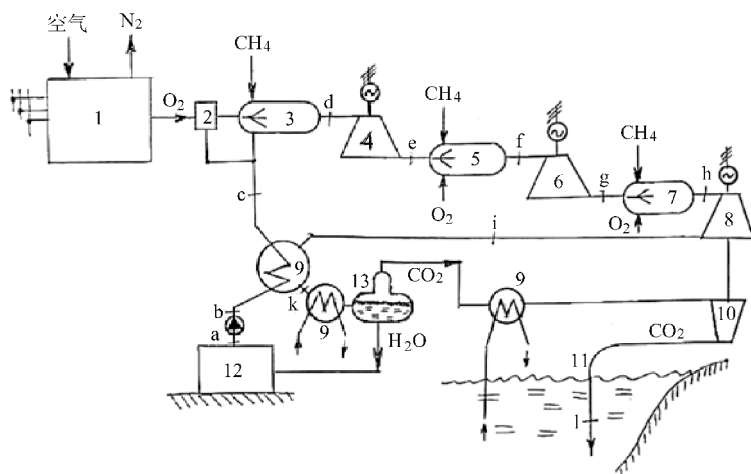
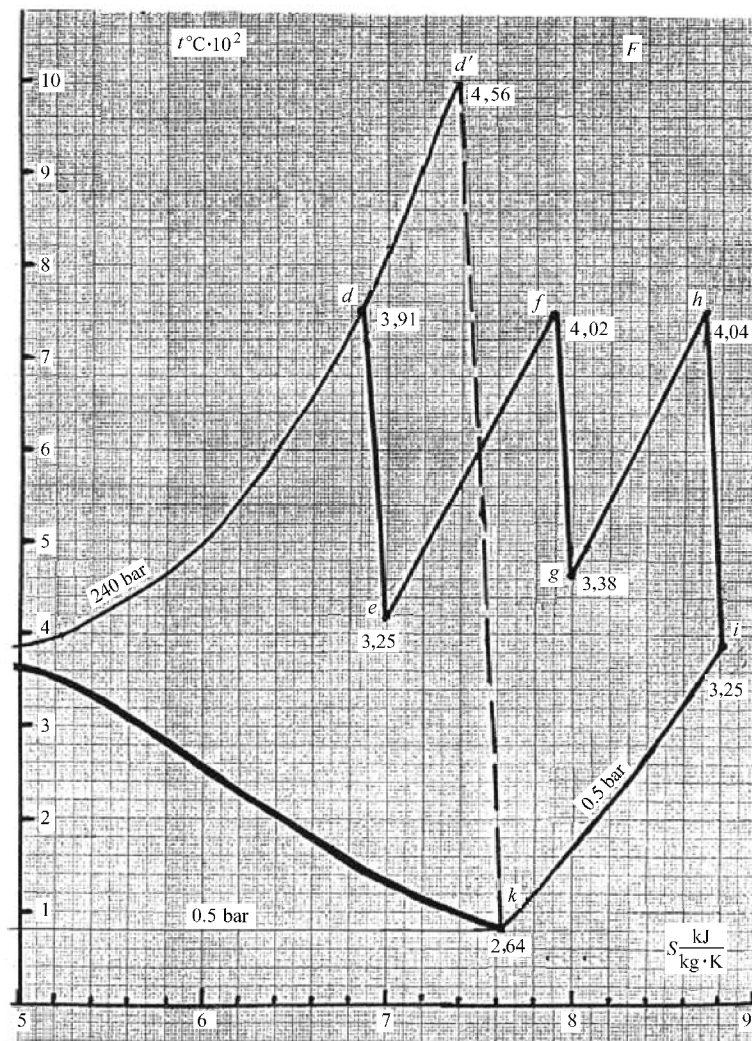


图1 GOOSTWEG 电厂流程 [图 2-24 (续)]

- 1—空气分离装置 2—氧气预热器 3—第一级燃烧室 4—高压透平
5—第二级燃烧室 6—中压透平 7—第三级燃烧室 8—低压透平
9—热交换器 10—CO₂ 压缩机 11—废水管道 12—水处理厂
13—除气器

图 2 GOOSTWEG 循环 $t-S$ 图 [图 2-24 (续)]

在 Greenhouse Issues, 第 85 期 (2007 年 3 月, www.ieagreen.org.uk/ghissues.htm) 发布了有关零排放发电的简短公告。在公告中提到了两个工作组, 第一个成立于 1997 年 1 月 24 日; 第二个成立于 1998 年, 由 Liege 大学 Yantovsky 和 Mathieu 教授组织。

第二个工作组之后，活动由 IEA（国际能源署）GHG（温室气体）组织接管，并且现在它已形成了 GHG 技术系列会议的一部分。

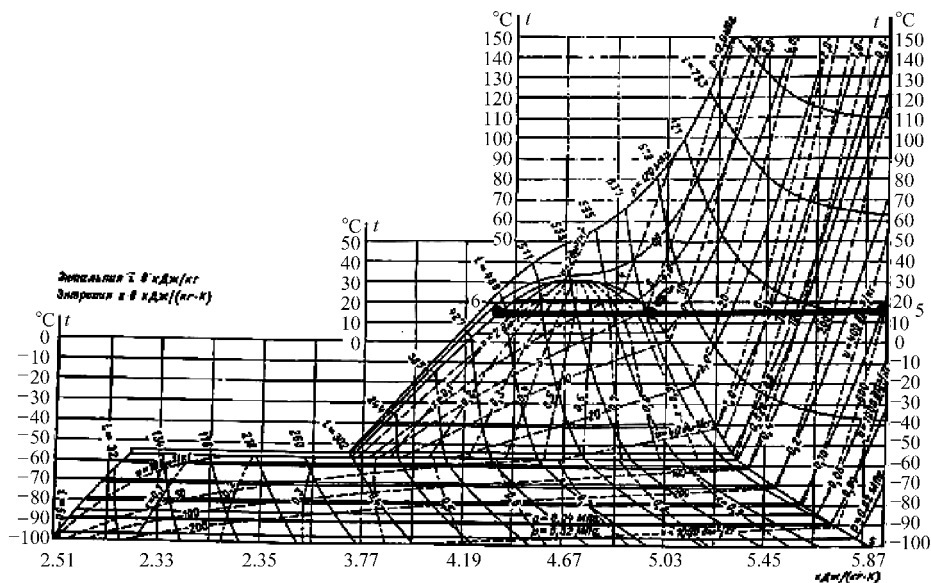


图3 CO₂ 等温液化图 [图2-24 (续)]

在这里我们愿意从内部的零排放动力循环会议工作组议程中列出有关1997年1月24日在Liege大学召开的第一次工作组的细节。

有16位研究人员参会——6位来自Liege大学，10为来自其他地方。这里列出10位参会人员名单：

AUDUS, H. , 国际能源署, 温室气体研究发展委计划组, 英国;

DECHAMPS, P. , CMI, 比利时;

DESIDERI, U. , 佩鲁贾大学, 意大利;

KOROBITSYN, M. , ECN, 荷兰;

MACOR, A. , 帕多瓦大学, 意大利;

McGOVERN, J. , 都柏林大学, 爱尔兰;

MENZ, K. , (女士), Preusag AG, 德国;

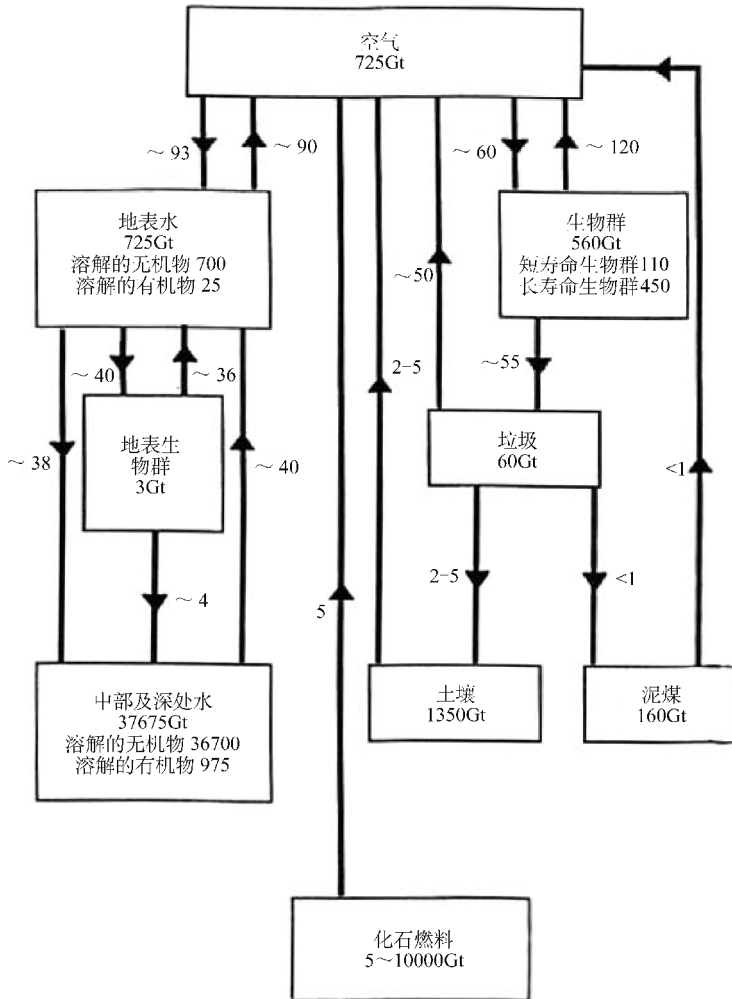
MIRANDOLA, A. , 帕多瓦大学, 意大利;

PRUSHEK, R. , 埃森大学, 德国;

WOUDSTRA, T. , 代尔夫特理工大学, 荷兰。

这里是Philippe Mathieu教授的总结发言：

这一天会议的目标就是为所有参会者提供在不对大气环境产生任何排放发电领域最新的研究工作以及工程信息。难道呼吸新鲜空气不是人类的一项权利吗？保护地球不也是人类的责任吗？

图4 全球碳循环简图^[15] [图2-24 (续)]注: 数量以 GT (1Gt=10⁹t) 碳为单位。

信息和想法的沟通是非常有用和有收获的, 它能给与会者一种感觉, 能够获得可行的技术选择, 并且将在可接受的成本条件下准备实施。人们 (特别是决策者) 应该将温室效应当作一个关键而紧迫的问题。目前, 在论文中已经提出了解决方案, 但是没有政府和社会的意愿来承担它, 结果是, 没有经济的激励去实施它。

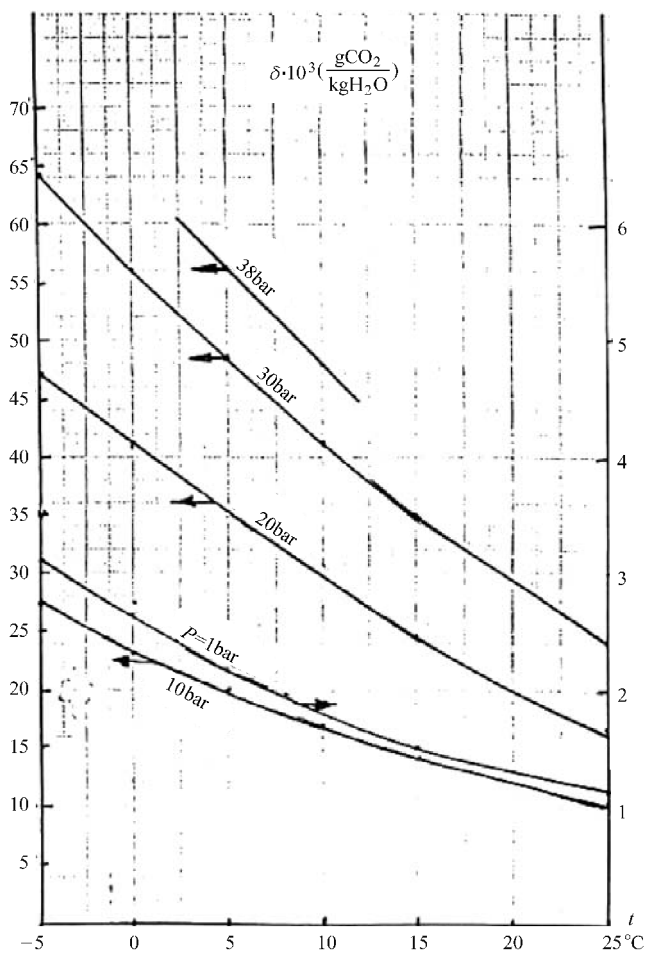


图5 溶解在海水中 CO₂ 的平衡含量 [图 2-24 (续)]

E. Yantovsky 教授讲了工作组的背景，并提醒大家目前科学上已经证实温室效应存在。他解释了任意发电系统转换为零排放系统的基本原则，即采用 CO₂ 循环，利用 O₂ 来燃烧，需要一个空气分离装置，还需要 CO₂ 透平，需要分离水和过量的 CO₂，并且提取出液态的 CO₂ 用于传输和处置。

来自 Liege 大学的研究团队还展示了他们开展的新颖的零排放电厂的模拟和优化结果。

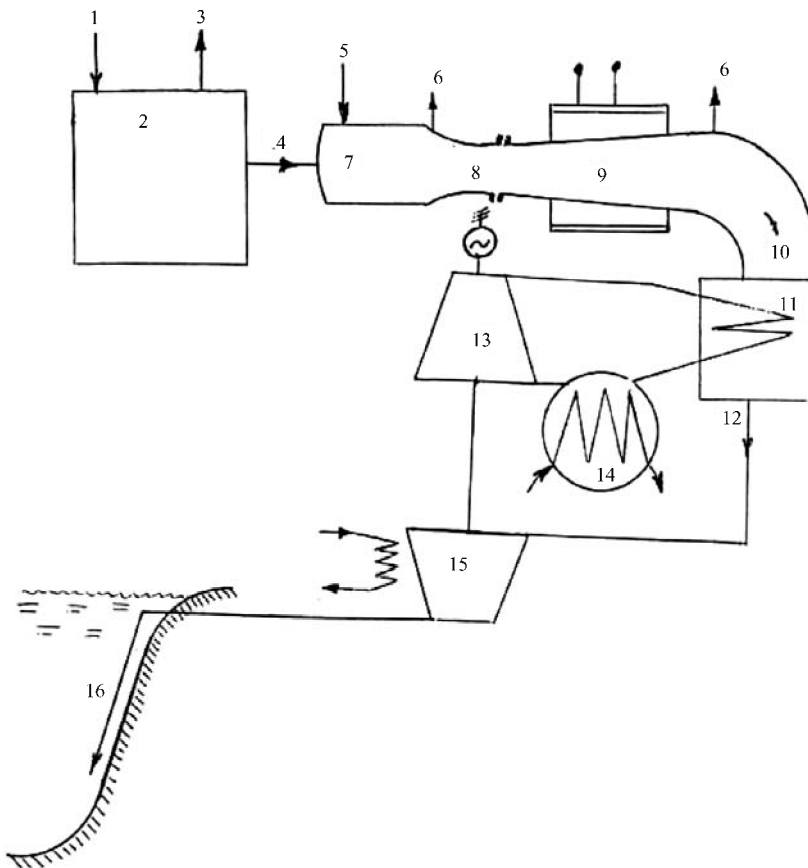


图6 COMHDWEG 电厂流程 [图2-24 (续)]

- 1—空气 2—空气分离电厂 3—氮气 4—氧气 5—燃料 6—渣 7—燃烧室
8—喷嘴 9—MHD 通道 10—热 CO₂ 11—锅炉 12—冷 CO₂ 13—透平
14—冷凝器 15—等温压缩机 16—液态 CO₂ 管道

Raoul Nihart 讲述了一个由在 Brayton CO₂ 循环顶部类似朗肯循环的 CO₂ 动力循环，当以天然气为燃料并且运行在符合技术和材料等相关约束条件下时效率可达到 50% 以上。

Yann Greday 为大家展示了一个燃用生物质的 CO₂ 循环，这些生物质是由在池塘中的微藻经过太阳辐射并回注 CO₂ 产生的，这样一个以太阳能为基础的系统比光伏电池系统有非常短的回收期并且很容易利用技术上已经证实的部件搭建。

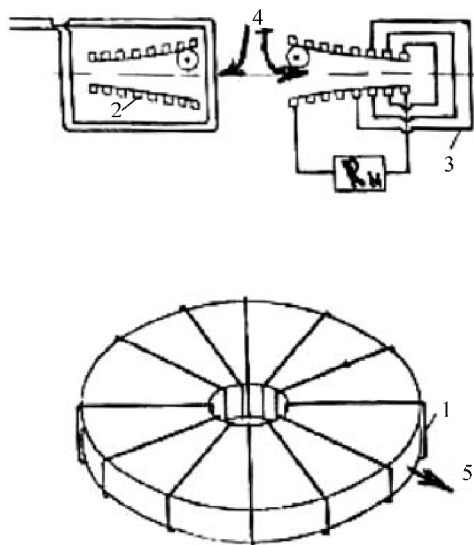


图7 盘形径向流 MHD 发电机 [图 2-24 (续)]

- 1—产生磁场线圈 2—环形电极 3—电极连接件
4—从燃烧室来的等离子体 5—流出气体

Rafael Lhomme 解释了如何将磁流体发电机喷嘴集成到燃用化石燃料的 CO_2 零排放循环中。用众所周知的技术，包括陶瓷换热器和超导磁体，可以获得 49% ~ 54% 的效率。这可能是应用目前磁流体设备的一个很好的例子，特别是在前苏联。

对系统优化总结之后，Phillippe Mathieu 谈论了利用现有的工业燃气轮机运行 CO_2 而不是空气时的可能性。基于非常简单的一维模型，在透平旋转速度下降 20% 时， CO_2 与空气类似，能够顺利地流过透平。建造在美国频率为 60Hz 的以空气为工质的燃气轮机是否可以用在欧洲以 CO_2 为工质、频率为 50Hz 的情况下或者需要小的修改呢？这个问题必须通过测试解决，并且需要发展更精确的模型（带冷却）来回答这个重要的问题。

来自埃森大学（德国）的 G. Göttlicher 和 R. Pruscek 就燃煤和燃气回收 CO_2 的电站，从系统性能、比 CO_2 排放以及成本角度给出了详细的比较分析。

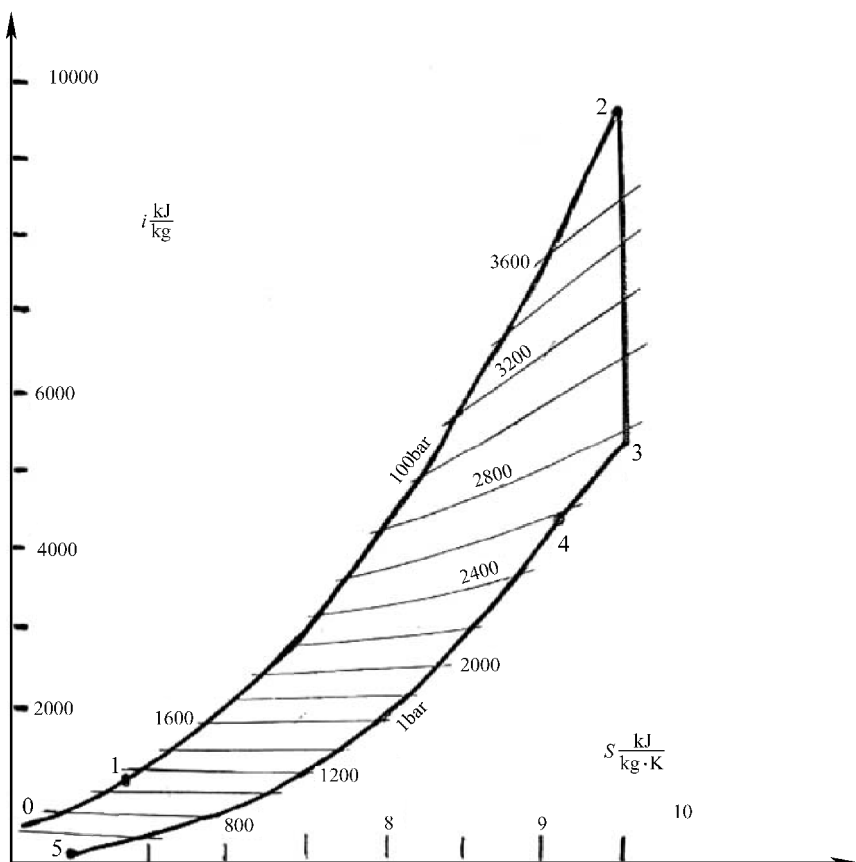


图8 用纯氧燃烧浆液的焓-熵图 [图2-24 (续)]

来自佩鲁贾（意大利）大学的 U. Desideri 和 R. Corbely 介绍了在一小型电厂捕获 CO₂ 的性能和成本分析。计算集中在带有联产和化学法捕获 CO₂ 过程的程氏循环上。

总结一天的会议，来自都柏林大学的 Jim McGovern 给出了关于计算机模拟在分析零排放电厂中作用的观点。

此次工作组会议总的结论如下：

对于每一种燃气蒸汽联合循环（天然气、整体煤气化、流化床、MHD）都存在它以 CO₂ 为工质的零排放准联合循环（ZEQC）。

ZEQC 循环中新的单元或过程包括：制纯氧的空气分离系统，高、低压 CO₂ 透平，产生 60bar 的液态 CO₂ 并且注入地下或海洋中。

与采用空气的系统相比，由于制氧导致的效率惩罚可以通过较小的 CO₂ 压缩

全球环境主要的热力学过程

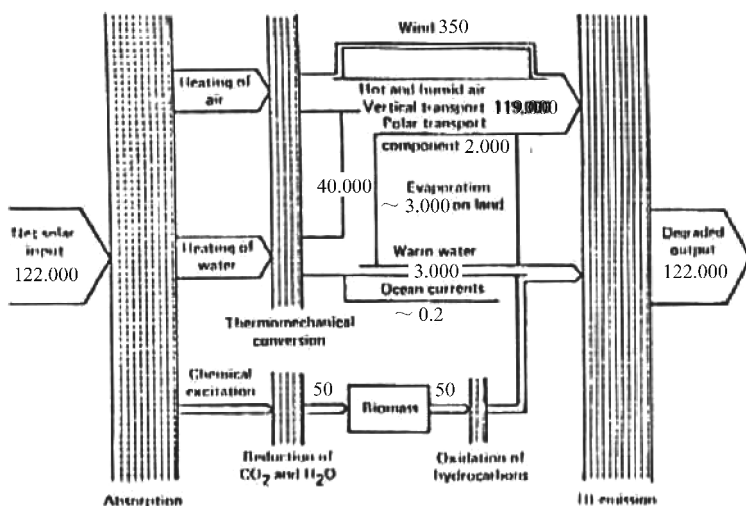


图 11 全球能量流 [图 2-24 (续)]

目前有几种经济上具有吸引力的 ZEQC 的应用，包括将发电和废物焚烧及回收油结合的例子，尤其是在欧洲。

Liege 大学的核工程及电厂系正准备启动并参与一个 ZEQC 示范电厂的设计和建设工作。

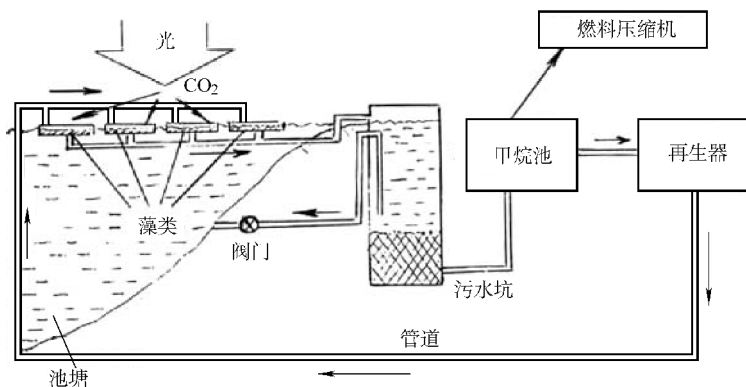


图 12 Biosolar 过程示意图 [图 2-24 (续)]

建设零排放发电厂将会在欧洲产生许多工作岗位。

在午饭期间，Philippe Mathieu 宣布，所有参加这个工作组的人员组成第一个有关零排放发电的永久性工作组并且承诺每年组织类似的活动。

参考文献

- Akinfiyev, N. , McGovern, J. , and E. Yantovsky. 2005. Zero Emissions Power Generation with CO₂ Reduction by Fayalite, *Int. J. Thermod.* , 8(3) :155 – 157.
- Anderson, R. E. , Doyle, S. E. , and K. L. Pronske. 2004. Demonstration and Commercialization of Zero-Emission Power Plants, presented at *29th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems*, April 18 – 22, Clearwater, FL, U. S. A
- Anderson, R. E. et al. 2008. Adapting gas turbines to zero-emissions oxy-fuel power plants, in *Proc. ASME Turbo Expo 2008 GT 2008*, June 9 – 13, Berlin.
- Anna, D. DOE Advances Oxycombustion for Carbon Management, *DOE National Energy Technology Laboratory*, [www. fe. doe. gov/news/techlines/2005/tl_oxycombustion_award. html](http://www.fe.doe.gov/news/techlines/2005/tl_oxycombustion_award.html), (accessed Nov. 17, 2005).
- Ausubel, J. 2004. Big green energy machines, *The Industrial Physicist*, Oct/Nov, 21.
- Beichel, R. 1996. Reduced pollution power generation system. U. S. Patent 5,715,673, Feb.
- Berry, G. F. and A. M. Wolsky. 1986. Modelling Heat Transfer in an Experimental Coal-Fired Furnace When CO₂/O₂ Mixtures Replace Air, Paper 86-WA/HT-51, ASME WAM, Anaheim, CA, U. S. A.
- Bolland, O. 2004a. Pwer cycles with CO₂ capture, *NTNU*, Tep. 9, [www. ept. ntnu. no/fag/tep9/inhold/CO2_tep9. pdf](http://www.ept.ntnu.no/fag/tep9/inhold/CO2_tep9.pdf), (accessed Oct. 15, 2006).
- Bolland, O. 2004b. CO₂ capture technologies—an overview, in *Proc. of The Second Trondheim Conference on CO₂ Capture, Transport and Storage*, Oct. 25 – 26, 2004, Trondheim, Norway.
- Bolland, O. and S. Saether. 1992. New concepts for natural gas fired power plants which simplify the recovery of carbon dioxide, *En. Conv. Mgmt.* , 33(5 – 8) :467 – 475.
- Bouwmeester, H. and A. Burggraaf. 1996. Dense Ceramic Membranes for Oxygen Separation, *CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, CRC; Boca Raton, Chap. 11.
- Bredesen, R. , Jordal, K. , and O. Bolland. 2004. *High temperature membranes in power generation with CO₂ capture*, [www. zero. no/fossil/CO2/200409121620/200409121627](http://www.zero.no/fossil/CO2/200409121620/200409121627), (accessed Jan. 15, 2006).
- Degtiarev, V. L. and V. P. Gribovsky. 1967. “Carbon dioxide semi-closed power plant,” published in *Russ. Bull. Inventions* No. 8, F01k13/00, Co1b 3/00, Nov. 12, 1971, Author certif. July 28, USSR No. 295 897.
- De Ruyck, J. 1992. Efficient CO₂ capture through a combined steam and CO₂ gas turbine cycle, *En. Conv. Mgmt.* , 33(5 – 8) : 397 – 404.
- Dyer, P. , Richards, R. , Russek, S. , and D. Taylor. 2000. Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production, *Solid State Ionics*, (134) : 21 – 33.
- Foy, K. and J. McGovern. 2005. Comparison of Ion Transport Membranes, in *Proc. 4th Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration*, May 2 – 5, Alexandria, VA, U. S. A. , Paper 111.
- Göttlicher, G. 1999. Energetik der Kohlendioxidrückhaltung, in *VDI-Fortschrittberichte, Reihe 6*, No. 421, Düsseldorf, (in German).

- Göttlicher, G. 2003. *Process comparison* 2003, [http://eny.hut.fi/education/courses/Ene-47_200-2003/GHG2003_course_material + 3 - G% F6ttlicher-CO₂-Capture. pdf](http://eny.hut.fi/education/courses/Ene-47_200-2003/GHG2003_course_material+3-G%F6ttlicher-CO2-Capture.pdf), (accessed Aug. 11. 2006).
- Gupta, M. , Coyle, I. , and K. Thambimuthu. 2003. CO₂ capture technologies and opportunities in Canada, in *Proc. 1st Canadian CC&S Technology Workshop*, Sept. 18 – 19, Calgary.
- Heitmeir, F. et al. , 2003. The Graz cycle—A zero emission power plant of highest efficiency, in *XXXV Kraftwerkstechnisches Kolloquium*, Sept 23 – 24, Dresden, Germany, <http://www.graz-cycle.tugraz.at/> (accessed Sept. 14, 2006).
- Hochstein, D. P. 1940. Carbon dioxide power cycle, *Soviet Boiler and Turbine Construction*, No. 10:420 – 423, (in Russian).
- Hoffman, A. and E. Feher. 1971. 150 kWe Supercritical Closed Cycle System, *ASME Trans.* , Ser. A, 73(1): 104 – 109.
- Holt, T. and E. Lindeberg. 1992. Thermal power—without greenhouse gases and with improved oil recovery, *En. Conv. Mgmt.* , 33(5 – 8):595 – 602.
- International Energy Agency Working Party on Fossil Fuels, Technology Status Report: Zero Emission Technologies for Fossil Fuels. , 2002, [http://www.cslforum.org/documents/TSRMay2002. pdf](http://www.cslforum.org/documents/TSRMay2002.pdf), (accessed Dec. 9, 2005).
- Ishida, M. and H. Jin. 1998. “Greenhouse gas control by a novel combustion: no separation equipment and energy penalty,” in *4th Int. Cong. GHGT*, Interlaken, ENT-13.
- Jericha, H. 1985. Efficient Steam Cycles with Internal Combustion of Hydrogen and Stoichiometric Oxygen for Turbines and Piston Engines, in *CIMAC Conference Papers*, Oslo, Norway.
- Jericha, H. et al. , 1995. CO₂ Retention Capability of CH₄/O₂— Fired Graz Cycle, in *Proc. CIMAC*, Interlaken, Switzerland.
- Jericha, H. Lukasser, A. , and W. Gatterbauer. 2000. Der “Graz Cycle” für Industriekraftwerke gefeuert mit Brenngasen aus Kohle-und Schwerölvorgasung (in German), *VDI Berichte* 1566, VDI Conference Essen, Germany.
- Jericha, H. et al. 2004. Design Optimization of the Graz Cycle Prototype Plant. *ASME Trans.* , Ser. A, 126(3): 733 – 740.
- Keller, C. and R. Strub. 1968. “The gas turbine for nuclear power reactors”, presented in *VII World Energy Congress*, Moscow, Paper 167.
- Knoche, K. F. and H. Richter. 1968. Verbesserung der Reversibilitaet von Verbrennungsprocezen, *BWK*, (5): 205 – 210, (in German).
- Leithner, R. 2005, Energy conversion processes with intrinsic CO₂ separation, *Trans. of the Society for Mining, Metallurgy, and Exploration*, 318: 161 – 165.
- Levin, L. , Nesterovski, I. , and E. Yantovsky. 2003. “Zero emission Rankine cycle with separate ion transport membrane combustor.” presented at *7th Int. Conf. for a Clean Environment*, July 7 – 10, Lisbon, Portugal.
- Lorentzen, G. and J. Pettersen, 1990. Power process development for northern climate, in *Eurogas’90*.

- Proc. of Conf. on Natural Gas*, May 28 – 30, Trondheim, 451 – 462.
- Marchetti, C. 1979. “Constructive solutions to the CO₂ problem,” in *Man’s Impact on Climate*, Elsevier; New York.
- Marin, O. , Bourhis, Y. , Perrin, N. , Di Zanno, P. , Viteri, F. , and R. Anderson. 2005. *High Efficiency, Zero Emission Power Generation Based on a High-Temperature Steam Cycle*, www.cleanenergysystems.com/2005/mediakit/AL_CESClearwaterPaper.pdf, (accessed Dec. 9, 2005).
- Mathieu, P. 1994. “The use of CO₂ Gas Turbines,” presented at *Power-Gen. Europe’94 Conf.*, Cologne, May 17-19, Germany.
- Mathieu, P. 1998. Presentation of an innovative Zero-Emission cycle for mitigation the global climate change, *Int. Jour. of Applied Thermodyn.*, vol. 1, No. 1 – 4.
- Mathieu, P. , Dubuisson, R. , Houyou, S. , and R. Nihart. 1999. “Combination of near zero emission power cycles and CO₂ sequestration,” presented at *5th Int. Conf. on Technologies and Combustion for a Clean Environment*. July, Lisbon.
- Mathieu P. and F. Desmaret. 2001. “Integration of a high temperature fuel cell (SOFC) in a near zero CO₂ emission power cycle,” *ECOS 2001*. May, Istanbul, Turkey.
- Mathieu, P. and F. van Loo. 2005. Modeling of an IGCC Plant based on oxy-fuel combustion combined cycle, in *Proc. ECOS 2005*, June 20 – 22, Trondheim, Norway.
- Nakayama, S. et al. , 1992. Pulverized coal combustion in O₂/CO₂ mixture on a power plant for CO₂ recovery, *Energy Conv. Mgmt.*, 33(5 – 8): 379 – 386.
- Pak, P. S. , Nakamura, K. , and Y. Suzuki. 1989. “Closed dual fluid gas turbine power plant without emission of CO₂ into the atmosphere,” in *IFAC/IFORS/IAEE Int. Symp. on Energy Systems Management and Economics*, Oct. , 249 – 254. , U. S. Pat. 5, 247, 791, Sept. 28, 1993.
- Pechtl, P. 1991. “CO₂ emissionsminderung,” *Erdol und Kohle Petrochemie*, H. 4(Apr.): 159 – 162, (in German).
- Pham, A. Q. 1997. Making Liquid Fuels from Natural Gas, www.vacets.org/vtic97/qapham.html, (accessed Dec. 10, 2006).
- Renz, U. 2004. “Entwicklung eines CO₂-emissionsfreien Kohleverbrennungs-processes zur Stromerzeugung in einem Verbundvorhaben der RWTH Aachen,” in *XXXVI. Kraftwerkstechnisches Kolloquium: Entwicklungspotentiale fuer Kraftwerke mit fossile Brennstoffen*, Oct. 19 – 20. Dresden, (in German).
- Renz, U. , Kneer, R. , Abel, D. , Niehuis, R. , Maier, H. , Modigell, M. , and N. Peters. 2005. “Entwicklung eines CO₂-emissionsfreien Kohleverbrennungs-processes zur Stromerzeugung,” in *CCS-Tagung Juelich*, Nov. 10-11, RWTH Aachen, (in German).
- Romano, M. et al. , 2005. Decarbonized Electricity Production from Coal by means of Oxygen Transport Membranes, in *4th Annual Conference on Carbon Sequestration*, May 2 – 5, Alexandria, VA, 1402.
- Ruether, J. , Le, P. , and Ch. White. 2000. A zero-CO₂ emission power cycle using coal. *Technology*, 7S: 95 – 101.
- Sanz, W. et al. , 2004. Thermodynamic and Economic Investigation of an Improved Graz Cycle Power Plant for CO₂ Capture, ASME Paper GT2004 – 53722, ASME Turbo Expo, Vienna, Austria.

- Sanz, W. , Jericha, H. , Luckel, F. , Göttlich, E. , and F. Heitmeir. 2005. A Further Step Towards a Graz Cycle Power Plant for CO₂ Capture, ASME Paper GT2005 – 68456, ASME Turbo Expo, Reno-Tahoe, Nevada, U. S. A.
- Selimovic, F. 2005. “Modelling of Transport Phenomena in Monolithic Structures related to CO₂-free power process,” Lund University of Technology, Sweden, <http://130.235.81.176/~ht/documents/lic-pres.pdf> (accessed Nov. 9, 2006).
- Shockling, L. , Huang, K. , and G. Christie. 2001. “Zero Emission Power Plants Using Solid Oxide Fuel Cell and Oxygen Transport Membranes,” *Vision 21 Program Review meeting*, Nov. 6, U. S. DOE, NETL, <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/832845-EDQk0q/native/832845.pdf>, (accessed Dec. 12, 2005).
- Steinberg, M. 1981. A carbon dioxide power plant for total emission control and enhanced oil recovery, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973, BNL, 30046, August.
- Steinberg, M. 1992. History of CO₂ greenhouse gas mitigation technologies, *Energy Conv. Mgmt.* , 33(5 – 8):311 – 315.
- Sundkvist, S. , Griffin T. , N. Thorshaug. 2001. “AZEP-Development of an Integrated Air Separation Membrane-Gas Turbine,” *Second Nordic Minisymposium on CO₂ Capture*, Oct. 26, Chalmers University, Göteborg.
- Sundkvist, S. et al. , 2004. AZEP gas turbine combined cycle power plants, in *GHGT-7*, University Regina, Sept. 5 – 9, Vancouver, Canada, <http://uregina.ca/ghgt7/PGF/papers/peer/079.pdf>, (accessed Dec. 7, 2005).
- Sundkvist, S. , Eklund, H. , and T. Griffin. 2004. AZEP—an EC funded Project for Development of a CCGT Power Plant without CO₂ Emissions, in *CAME-GT 2nd Int. Conference on Gas Turbine Technologies*, April 29 – 30, Bled, Slovenia, www.came-gt.com/.2InternatConf/Tech%20Session%203/SGSundkvist.pdf, (accessed Dec. 7, 2005).
- Tomski, P. 2003. Zero Emission Technologies for Fossil Fuels Technology Status Report. App. I: R&D Visions (Request for Project Updates), Preliminary Draft Update: June, www.cslforum.org/documents/TSRAAppendix2003.pdf (accessed Dec. 9, 2005).
- van der Haar, M. 2001. Mixed-conducting perovskite membranes for oxygen separation, Ph. D. thesis, University of Twente, Enschede.
- van Steenderen, P. 1992. “Carbon dioxide recovery from coal and natural gas fired combined cycle power plants by combustion in pure oxygen and recycled carbon dioxide,” *COMPRIMO BV Consulting Services*, Amsterdam, the Netherlands.
- VGB Power Tech, 2005. “CO₂ Capture and Storage,” VGB PowerTech Service GmbH. , Essen, August 25, www.vgb.org/data.o/vgborg_/Fachgremien/Umweltschutz/VGB%20Capture%20and%20Storage.pdf, (accessed Dec. 12, 2006).
- Wall, G. , Yantovsky, E. , Lindquist, L. , and J. Tryggstad. 1995. A Zero Emission combustion power plant for enhanced oil recovery, *Energy—The Int. Jour.* , vol. 20(8):823—828.
- Wolsky, A. 1985. A new approach to CO₂ recovery from combustion, in *Proc. of a Workshop: Recovering*

- Carbon Dioxide from Man-Made Sources*, Feb. 11-13, Pacific Grove, CA, Argonn Nat. Lab. Report ANL/CNSV-TM-166, 76 – 81.
- Yantovsky, E. 1991. “The thermodynamics of fuel-fired power plants without exhaust gases,” in *Proc. of World Clean Energy Conf. CMDC*, Nov. 4 – 7, Geneva, 571 – 595.
- Yantovsky, E. , Zvagolski, K. , and V. Gavrilenko. 1992. Computer exergonomics of power plants without exhaust gases, *En. Conv. Mgmt.* , 33(5 – 8) :405 – 412.
- Yantovsky, E. and V. L. Degtiarev. 1993. Internal combustion carbon dioxide power cycles without exhaust gases, in *Proc. of Int. Conf. ENSEC’93*, July 5 – 9, Cracow, Poland, 595 – 602.
- Yantovsky, E. , Wall, G. , Lindquist, L. , Tryggstad, J. , and R. Maksutov. 1993. Oil Enhancement Carbon Dioxide Oxygen Power Universal Supply (OCDOPUS project), *En. Conv. Mgmt.* , 34(9 – 11) : 1219—1227.
- Yantovsky, E. et al. , 1994a, Exergonomics of an EOR (Ocdopus) project, *Energy—The Int. Jour.* , No. 12, 1275—1278.
- Yantovsky, E. , Zvagolsky, K. , and V. Gavrilenko, 1994b, The COOPERATE power cycle, in *Proc. WAM, ASME, AES*, vol. 33, 105 – 112.
- Yantovsky, E. 1994c, *Energy and Exergy Currents*, NOVA Sci. : NY.
- Yantovsky, E. 1996. Stack downward. Zero Emission Fuel-fired power plant concept, *Energy Conversion Management* , 37(6 – 8) :867 – 877.
- Yantovsky, E. and V. Kushnirov, 2000b, “The Convergence of Oil and Power on Zero Emission Basis,” *OILGAS European Magazine*, No. 2.
- Yantovsky, E. 2000c. “Gas Power Zero Emission Convergency Complex,” *OILGAS European Magazine*, No. 4.
- Yantovsky, E. , Gorski, J. , Smyth, B. , and J. E. ten Elshof. 2002. ZEITMOP Cycle (Zero Emission Ion Transport Membrane Oxygen Power), *Proc. Int. Conf. ECOS 2002*, July 3 – 5, Berlin, 1153 – 1160.
- Yantovsky, E. , Gorski, J. , Smyth, B. , and J. ten Elshof. 2003a. Zero Emission Fuel-Fired Power Plant with Ion Transport Membrane, in *2nd Annual Conf. On Carbon Sequestration*, May 5 – 8, Alexandria, VA, U. S. A.
- Yantovsky, E. and M. Shokotov. 2003b. ZEMPES (Zero Emission Piston Engine System). in *2nd Annual Conf. On Carbon Dioxide Sequestration*, May 5 – 8, Alexandria. VA. U. S. A.
- Yantovsky, E. , Shokotov, M. , McGovern. J. , and V. Vaddella. 2004. Zero emission membrane piston engine system(ZEMPES) for a bus, in *Proc. VAFSEP*, July 6 – 9, Dublin, 129 – 133, [www. netl. doe. gov/publications/proceedings/01/vision21/v211 – 5. pdf](http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/vision21/v211-v211-5.pdf).
- Yantovsky, E. , Shokotov, M. , McGovern, J. , Shokotov, V. , and K. Foy. 2005. Elaboration of Zero Emission Membrane Piston Engine System(ZEMPES) for propane fuelling, in *4th Carbon Sequestration Conf.* , May 2 – 5, Alexandria, VA, U. S. A, Paper 109.

第3章 带有外部供氧的 CO₂ 零排放准联合循环

3.1 CO₂——热力学特性，纯 CO₂ 及混合物

几十年来，从工程的角度出发，CO₂ 在许多工业过程和应用中极为重要。它作为溶剂主要在化学工业用于超临界流体提取以及提高原油回采率。目前的一些研究进展表明它也适合于新的跨临界循环以及有利于生态安全的空调热泵系统。自上个世纪末，G. Lorenzen 开展开创性工作以来，CO₂ 作为制冷剂（R-744），在汽车空调系统中的应用已不断增长。

作为煤或烃类等燃料燃烧排气的主要成分，CO₂ 是造成大气污染排放和温室效应的主要原因。CO₂ 的捕获和利用，在未来能源的转换系统中起着主要的作用。发电系统中捕捉 CO₂ 的另一种方法是通过半封闭 O₂/CO₂ 燃气轮机循环，即燃烧氧化化石燃料的混合物并利用再循环的 CO₂ 作为稀释气体。

在许多公开文献中，CO₂ 的热力学状态和流体输运特性得到广泛认同，（<http://airliquide>, 2008；www.chemicallogic, 2008；Span and Wagner, 1996；Vesovic et al., 1990）。热力学手册（Gorski, 1997）给出 CO₂ 的几个重要参数：这些参数说明了 CO₂ 的材料匹配性能、主要危害以及安全的数据表。

大多数热力学性质（Span and Wagner, 1996），例如 CO₂ 在水溶液中的溶解度（Kerrick and Jacobs, 1981；Mäder, 1991），可以用适当的 PVT 关系或状态方程（EOS）来描述（Span, 2000）。相关系（Phase Relations）可以从 H₂O 和 CO₂ 的相图得出，同样也可以得到 CO₂ - H₂O 系统相图，如图 3-1 所示。

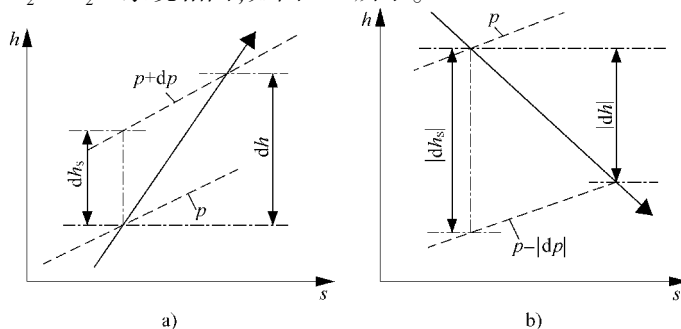


图 3-1 基本的多变压缩 (a) 和膨胀 (b) 过程 (Gorski, 1997, 获许发表)

现有广泛使用的关于 CO_2 热力学性质的数据发表在著名的《二氧化碳标准》中 (Span and Wagner, 1996)。Span 和 Wagner (1996) 推导的状态方程涵盖从流体三相点温度到高达 826.85°C ，压力可达 8000bar 。Span 和 Wagner (1996) 推出一个具有代表性的 CO_2 热力学性质的新方程，这是一个在亥姆霍兹自由能 A 确定并得到证实的基本经验方程。这个基本状态方程由两个独立的变量表述：无量纲形式的密度 ρ 和温度 T 。根据目前的热力学方法，无量纲亥姆霍兹自由能 $\phi = A/RT$ 通常分为理想气体的部分 ϕ° 和剩余的实际气体部分 ϕ^r ：

$$\phi^{\text{def}} = \frac{A(\delta, \tau)}{RT} = \phi^\circ(\delta, \tau) + \phi^r(\delta, \tau) \quad (3-1)$$

式中， $\delta = \rho/\rho_c$ 为对比密度，即实际密度 ρ 与临界密度 ρ_c 之比； $\tau = T_c/T$ 为对比温度的倒数，温度 T 与临界温度 T_c 之比的倒数（下标 c 表示流体密度和温度的临界值）。

此处，流体中一个组分的亥姆霍兹自由能描述为密度和温度的函数。然而，这只是基本方程的一个形式，事实上，所有的纯 CO_2 热力学性质，均可以由这个方程的合并、变形进行计算（见文献 Span and Wagner, 1996 中的表 3 和本章中的表 3-1）。

采用基于维里压缩性推导式 (VCD) 计算 (Gorski, 1997) 流体性质的方法更为简单。

表 3-1 按照对比态亥姆霍兹函数和维里压缩方程表示的热力学函数

参数和定义	对比态亥姆霍兹函数	维里压缩方程
压力 $p(T, \tilde{V}) = -\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{V}}\right)_T$	$\frac{p}{\tilde{R}T} = 1 + \delta\phi_\delta^r$	$p = \frac{z\tilde{R}T}{\tilde{V}} = z\rho RT$
焓 $\tilde{H}(T, p) = \tilde{F} - T\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial T}\right)_p - \tilde{V}\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{V}}\right)_T$	$\frac{\tilde{H}(\delta, \tau)}{\tilde{R}T} = 1 + \tau(\phi_\tau^{\text{id}} + \phi_\tau^r) + \delta\phi_\delta^r$	$\frac{\tilde{H}}{\tilde{R}T} = \frac{\tilde{H}^{\text{id}}}{\tilde{R}T} + T \int_0^p \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_p \frac{dp}{\rho} + (1 - z)$
熵 $\tilde{S}(T, \tilde{V}) = -\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial T}\right)_V$	$\frac{\tilde{S}(\delta, \tau)}{\tilde{R}} = \tau(\phi_\tau^{\text{id}} + \phi_\tau^r) - \phi^{\text{id}} + \phi^r$	$\frac{\tilde{S}}{\tilde{R}} = \frac{\tilde{S}^{\text{id}}}{\tilde{R}} + \int_0^p (z_{\text{Tv}} - 1) \frac{dp}{\rho} - \ln z$
内能 $\tilde{U}(T, \tilde{V}) = \tilde{F} - T\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial T}\right)_V$	$\frac{\tilde{U}(\delta, \tau)}{\tilde{R}T} = \tau(\phi_\tau^{\text{id}} + \phi_\tau^r)$	$\frac{\tilde{U}}{\tilde{R}T} = \frac{\tilde{U}^{\text{id}}}{\tilde{R}T} + T \int_0^p \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_p \frac{dp}{\rho}$

(续)

参数和定义	对比态亥姆霍兹函数	维里压缩方程
比热 (at $V = \text{const.}$) $\tilde{C}_v(T, \tilde{V})$ $= \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T} \right)_{\tilde{V}}$	$\frac{\tilde{C}_v(\delta, \tau)}{\tilde{R}} = -\tau^2 (\phi_{\tau\tau}^{\text{id}} + \phi_{\tau\tau}^{\text{r}})$	$\frac{\tilde{C}_v}{\tilde{R}} = \frac{\tilde{C}_v^{\text{id}}}{\tilde{R}} + T \int_0^p \left(\frac{\partial z_{\text{TV}}}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{p}$
比热 (at $p = \text{const.}$) $\tilde{C}_p(T, p) = \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T} \right)_p = \tilde{C}_v(T, \tilde{V})$ $+ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} \left/ \left(\frac{\partial p}{\partial \tilde{V}} \right)_T \right.$	$\frac{\tilde{C}_p(\delta, \tau)}{\tilde{R}} = -\tau^2 (\phi_{\tau\tau}^{\text{id}} + \phi_{\tau\tau}^{\text{r}})$ $+ \frac{(1 + \delta\phi_{\delta}^{\text{r}} - \delta\tau\phi_{\delta\tau}^{\text{r}})^2}{1 + 2\delta\phi_{\delta}^{\text{r}} + \delta^2\phi_{\delta\delta}^{\text{r}}}$	$\frac{\tilde{C}_p}{\tilde{R}} = \frac{\tilde{C}_v}{\tilde{R}} + \frac{z_{\text{TV}}^2}{z_{\text{VT}}}$
音速 $a_s(T, \tilde{V}) = -\tilde{V} \left(\frac{\partial p}{\partial \tilde{V}} \right)_s^{1/2}$	$\frac{a_s^2(\delta, \tau)}{RT} = 1 + 2\delta\phi_{\delta}^{\text{r}} + \delta^2\phi_{\delta\delta}^{\text{r}}$ $- \frac{(1 + \delta\phi_{\delta}^{\text{r}} - \delta\tau\phi_{\delta\tau}^{\text{r}})^2}{\tau^2 (\phi_{\tau\tau}^{\text{id}} + \phi_{\tau\tau}^{\text{r}})}$	$\frac{a_s^2}{RT} = \gamma z_{\text{VT}}$
焦耳-汤姆森系数 $\mu_{\text{JT}}(T, p) = \mu_{\text{JT}}(T, \tilde{V}) = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h$	$\mu_{\text{JT}} \cdot \frac{\tilde{R}}{\tilde{V}} =$ $-(\delta\phi_{\delta}^{\text{r}} + \delta^2\phi_{\delta\delta}^{\text{r}} + \delta\tau\phi_{\delta\tau}^{\text{r}}) / [(1 + \delta\phi_{\delta}^{\text{r}} - \delta\tau\phi_{\delta\tau}^{\text{r}})^2 - \tau^2 (\phi_{\tau\tau}^{\text{id}} + \phi_{\tau\tau}^{\text{r}}) \times (1 + 2\delta\phi_{\delta}^{\text{r}} + \delta^2\phi_{\delta\delta}^{\text{r}})]$	$\mu_{\text{JT}} R p = \frac{\tilde{R}}{\tilde{C}_p} \left(\frac{z_{\text{TV}}}{z_{\text{VT}}} - 1 \right)$
压缩因子 $z(T, \tilde{V}) = \frac{p\tilde{V}}{\tilde{R}T}$	$z(\delta, \tau) = 1 + \delta\phi_{\delta}^{\text{r}}$	$z(T, p) = z(T, \tilde{V}) = \frac{p}{\rho RT} = \frac{p\tilde{V}}{\tilde{R}T}$

缩写符号: $\phi_{\delta} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial \delta} \right)_{\tau}$, $\phi_{\delta\delta} = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \delta^2} \right)_{\tau}$, $\phi_{\tau} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial \tau} \right)_{\delta}$, $\phi_{\tau\tau} = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \tau^2} \right)_{\delta}$, $\phi_{\delta\tau} = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \delta \partial \tau} \right)$

来源: Gorski, J., 1997。

对选定的热力学参数进行计算时, 表 3-1 给出 VCD 方程和经典的表示法 (Span and Wagner, 1996) 的主要关系比较。VCD 符号体系的使用简化了所有重要热力学参数的数学计算表达式。例如:

$$\left(\frac{\partial p_{\text{r}}}{\partial T_{\text{r}}} \right)_p \equiv -\tau^2 \left(\frac{\partial p_{\text{r}}}{\partial \tau} \right)_{\delta} = \frac{z_{\text{r}\delta}\delta}{z_{\text{c}}} \equiv \frac{\delta}{z_{\text{c}}} (\phi_{\delta} - \tau\phi_{\delta\tau}),$$

$$\left(\frac{\partial^2 p_{\text{r}}}{\partial T_{\text{r}}^2} \right)_T \equiv -\frac{\delta\tau^2}{z_{\text{c}}} \left(\frac{\partial z_{\text{r}\delta}}{\partial \tau} \right)_{\delta} \equiv \frac{\delta^2\tau^3}{z_{\text{c}}} \phi_{\delta\delta\tau}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial p_r}{\partial \rho_r}\right)_T &\equiv \left(\frac{\partial p_r}{\partial \delta}\right)_\tau = \frac{z_{\delta\tau}}{z_c \tau} \equiv \frac{\delta}{z_c \tau} (2\phi_\delta + \delta\phi_{\delta\delta}), \\
\left(\frac{\partial^2 p_r}{\partial \rho_r^2}\right)_T &\equiv \left(\frac{\partial^2 p_r}{\partial \delta^2}\right)_\tau = \frac{1}{z_c \tau} \left(\frac{\partial z_{\delta\tau}}{\partial \delta}\right)_\tau \equiv \frac{\delta}{z_c \tau} (2\phi_\delta + 4\delta\phi_{\delta\delta} + \delta\phi_{\delta\delta\delta}), \\
\left(\frac{\partial^2 p_r}{\partial T_r \partial \rho_r}\right) &\equiv \frac{1}{z_c} \left[\frac{\partial(\delta z_{\tau\delta})}{\partial \delta}\right]_\tau = \frac{\delta}{z_c \tau} (2\phi_\delta + \delta\phi_{\delta\delta} - 2\tau\phi_{\delta\tau} - \delta\tau\phi_{\delta\delta\tau}).
\end{aligned} \tag{3-2}$$

式中, $z_c = \frac{p_c}{\rho_c RT_c}$ 为热力学临界点处压缩因子和

$$\begin{aligned}
\phi_\delta &= \phi_\delta^0 + \phi_\delta^r = \left(\frac{\partial \phi}{\partial \delta}\right)_\tau, \phi_\delta^0 = \left(\frac{\partial \phi^0}{\partial \delta}\right)_\tau, \phi_\delta^r = \left(\frac{\partial \phi^r}{\partial \delta}\right)_\tau, \\
\phi_\tau &= \phi_\tau^0 + \phi_\tau^r = \left(\frac{\partial \phi}{\partial \tau}\right)_\delta, \phi_\tau^0 = \left(\frac{\partial \phi^0}{\partial \tau}\right)_\delta, \phi_\tau^r = \left(\frac{\partial \phi^r}{\partial \tau}\right)_\delta, \\
\phi_{\delta\delta} &= \phi_{\delta\delta}^r = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \delta^2}\right)_\tau, \phi_{ss}^0 = 0, \phi_{\tau\tau} = \phi_{\tau\tau}^0 + \phi_{\tau\tau}^r = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \tau^2}\right)_\delta, \\
\phi_{\tau\delta} &= \phi_{\delta\tau} = \phi_{\delta\tau}^0 + \phi_{\delta\tau}^r = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \tau \partial \delta}\right) = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \delta \partial \tau}\right) \dots\dots
\end{aligned} \tag{3-3}$$

这些量可以直接从式(3-1)的显式形式获得并由 VCD 简单定义 (Gorski, 1997; Gorski and Chmielniak, 1993):

$$\begin{aligned}
z_{\delta\tau} &\stackrel{\text{def}}{=} z + \delta \left(\frac{\partial z}{\partial \delta}\right)_\tau \equiv \delta(2\phi_\delta + \delta\phi_{\delta\delta}) = 1 + 2\delta\phi_\delta^r + \delta^2\phi_{\delta\delta}^r, \\
z_{\tau\delta} &\stackrel{\text{def}}{=} z + \tau \left(\frac{\partial z}{\partial \tau}\right)_\delta \equiv \tau(\phi_\delta - \tau\phi_{\delta\tau}) = 1 + \delta\phi_\delta^r - \delta\tau\phi_{\delta\tau}^r,
\end{aligned} \tag{3-4}$$

这些无量纲参数 (与热力学临界点参数的比值) 在工程实践中非常有用, 它们体现了实际的可压缩流体和理想可压缩流体之间的差异。

表示它们物理意义的附属关系式与非常有名的可压缩流体的体积膨胀系数 β 、等温压缩系数 κ 、热膨胀系数 ε 直接相关。

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{\text{id}} &= \frac{z}{z_{vT}} = \frac{z_{pT}}{z}, \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v / \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{\text{id}} = \frac{z_{Tv}}{z} = \frac{z_{Tp}}{z_{pT}}, \\
\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p / \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\text{id}} &= \frac{z_{Tv}}{z_{vT}} = \frac{z_{Tp}}{z}, \text{式中 } \beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \\
\kappa &= -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \varepsilon = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \text{和 } \beta = p \cdot \kappa \cdot \varepsilon
\end{aligned} \tag{3-5}$$

式(3-2) ~ 式(3-4)和式(3-6)中的 VCD 参数只随状态变量的绝对值和对比参数值的变化而变化。假定对比态密度为 $\delta = \rho/\rho_c$, 对比态温度的倒数为 $\tau = T_c/T$ 时, 则 (Gorski, 1997; Gorski and Chmielniak, 1993):

$$\begin{aligned}
z_{\delta\tau} &\stackrel{\text{def}}{=} z + \delta \left(\frac{\partial z}{\partial \delta} \right)_{\tau} \equiv z + \rho \left(\frac{\partial z}{\partial \rho} \right)_{\tau} \equiv z_{v\tau} \stackrel{\text{def}}{=} z - v \left(\frac{\partial z}{\partial v} \right)_{\tau}; \\
z_{\tau\delta} &\stackrel{\text{def}}{=} z - \tau \left(\frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_{\delta} \equiv z_{Tv} \stackrel{\text{def}}{=} z + T \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_{\rho} \equiv z + T \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_{\rho}.
\end{aligned} \quad (3-6)$$

这些附属关系式可以由任何相联或传统变换形式的状态方程 (EOS) 和两个选定的独立变量推导出。在一个显式的状态方程 (EOS) 中, 就压力 P (压比 $\pi = p_r = p/p_c$) 和温度 T (和 $\tau = T_c/T$) 而言, 正确的 VCD 参数定义如下:

$$\begin{aligned}
z_{\pi\tau} &\stackrel{\text{def}}{=} z - \pi \left(\frac{\partial z}{\partial \pi} \right)_{\tau} \equiv z_{pT} \stackrel{\text{def}}{=} z - p \left(\frac{\partial z}{\partial p} \right)_{\tau}; \\
z_{\tau\pi} &\stackrel{\text{def}}{=} z - \tau \left(\frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_{\pi} \equiv z_{Tp} \stackrel{\text{def}}{=} z + T \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_{\rho}.
\end{aligned} \quad (3-7)$$

通过消去式 (3-6) 第二个下标, 有时可以使用 VCD 的简式, 但这些函数不是独立的 (尤其是当 $z_{Tp} \neq z_{Tv}$, $z_{T\delta} \neq z_{\tau\pi}$ 时):

$$\Psi(T, p, \rho) = 0 \leftrightarrow p = p(T, \rho), \quad (3-8)$$

和

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{\tau} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{\rho} = -1.$$

从式 (3-5) 和式 (3-8), 我们会发现

$$z_{Tv} > z > z_{vT}, \quad z_{Tp} > z_{pT} > z,$$

和

$$\begin{aligned}
z_{pT} \cdot z_{vT} &= z^2, \quad \frac{z_{Tv}}{z} = \frac{z_{Tp}}{z_{pT}}, \quad \frac{z_{Tv}}{z_{vT}} = \frac{z_{Tp}}{z}, \\
z_{\pi\tau} \cdot z_{\delta\tau} &= z^2, \quad \frac{z_{\tau\delta}}{z} = \frac{z_{\tau\pi}}{z_{\pi\tau}}, \quad \frac{z_{\tau\delta}}{z_{\delta\tau}} = \frac{z_{\tau\pi}}{z}.
\end{aligned} \quad (3-9)$$

上述变换关系允许人们从特定的热力学方程和基本的状态方程 (亥姆霍兹自由能和吉布斯自由焓) 中得到所有重要的偏导方程, 并能变换成一个便于实际应用的方便形式。

基于这些给定关系式, 可以轻易地找到计算热力学性能以及如声速 a_s 、等熵指数 k_s 、焦耳-汤姆逊系数 μ_{JT} 、泊松比 γ 和 Grüneisen 参数 Φ 等参数的合适形式。一些例子见表 3-1 (Gorski, 1997; Gorski and Chmielniak, 1993)。

$$k_s = \frac{\rho}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s = - \frac{v}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s = - \gamma \frac{v}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \frac{c_p}{c_v} \frac{z_v}{z} = \frac{c_p}{c_v} \frac{z}{z_p}, \quad (3-10)$$

$$a_s \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s} \equiv \sqrt{k_s p / \rho} = \sqrt{z_p \gamma R T} = z \sqrt{\gamma R T / z_p}, \quad (3-11)$$

$$\Phi = \frac{\rho}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial \rho} \right)_s \equiv \frac{1}{\rho c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho} = \frac{R z_T}{c_v} = \frac{z_{\rho}}{z_T} \left(\frac{c_p}{c_v} - 1 \right) = \frac{z_{\rho}}{z_T} (\gamma - 1), \quad (3-12)$$

式中

$$z = z(T, \rho), z_T \equiv z_{Tp} = z_{\tau\delta}, z_p \equiv z_{pT} = z_{\delta\tau},$$

$$k_s = \frac{\rho}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s = - \frac{v}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s = - \gamma \frac{v}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \frac{c_p}{c_v} \frac{z}{z_p}, \quad (3-10')$$

$$a_s \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s} \equiv \sqrt{k_s p / \rho} = z \sqrt{\gamma RT / z_p}, \quad (3-11')$$

其中

$$z = z(T, p), z_T \equiv z_{Tp} = z_{\tau\pi}, z_p \equiv z_{pT} = z_{\pi\tau}.$$

在表示重要物理参数与理想气体模型的差异时，这些恒等式都很简单。极限情况下有：

$$\begin{aligned} \text{若 } V = V(T, p) &\Rightarrow \lim_{p \rightarrow 0} (z) = \lim_{p \rightarrow 0} (z_{Tp}) = \lim_{p \rightarrow 0} (z_{pT}) = 1. \\ p = p(T, V) &\Rightarrow \lim_{V \rightarrow \infty} (z) = \lim_{V \rightarrow \infty} (z_{Tv}) = \lim_{V \rightarrow \infty} (z_{vT}) = 1 \end{aligned} \quad (3-13)$$

及

$$a_s = \sqrt{\gamma RT}, \Phi = (\gamma - 1), k_s = \gamma = c_p / c_v$$

式 (3-13) 及其他上述关系式展示了实际与理想可压缩流体间差异的最简单、最合理的关系式。利用 VCD 方程可以获得额外的好处——可将不是由状态方程 (EOS) 推导出来的复杂数学关系式转化为另一个易于识别的符号形式，见表 3-1。

亥姆霍兹自由能基本方程通常需要输入温度 T 和密度 ρ 来计算热力学性质。由于在技术应用上大多数情况下输入值不同，在单相流区以及汽液两相流区，工程上通过迭代 (T, p) , (T, h) , (T, s) , (p, ρ) , (ρ, h) , (ρ, s) , (p, h) , (p, s) 和 (h, s) 的输入值来处理。

在其他所有性能特性完整的情况下，这些迭代可以计算出缺失的温度 T 和密度 ρ (Bejan, 2006)。近年来开发了大量的软件包 (AspenTech 公司, ChemicalLogic 公司, Wagner 和 Overhoff, 2006)，使这些关于热力性能的简单的现代化计算方式为工业和科研用户所用。这些软件包为各种专用的领域应用所定制。

3.2 气体混合物

在文献中，有大量有用的液体混合模型 (Bejan, 2006; Orbey and Sandler, 1998; Span, 2000)。这些模型在结构和准确性上有所不同。一组模型通过应用附加属性参数描述混合物行为。例如，Span (2000) 列出的许多模型发展了附加吉布斯自由焓 $G^{\text{ex}}(T, p, \bar{x})$ 和附加亥姆霍兹自由能 $A^{\text{ex}}(T, p, \bar{x})$ 。

要使用这些模型，纯组分和混合物在给定的温度和压力下必须有相同的状态 (Orbey and Sandler, 1998)。这个前提下，考虑到所涉及的组分和覆盖的流体区域时，这些模型并不适用于大多数工程问题。这时状态方程可以很便捷地计算混合物

的热力学性质。这些方程大多是压力显式方程，正如已经建立的三次方状态方程。由于其简单的数学结构，三次方状态方程在许多技术应用中仍广泛使用（Bejan, 2006; Orbey and Sandler, 1998）。然而，对于精度要求较高的技术应用，利用三次方状态方程计算混合物性能时存在较大的缺陷，主要表现在液相热特性和热量属性的描述上。

诸如 Bender 方程（1973）的经验状态方程，进一步描述了混合物的性质，特别是在同性区域。这些模型也是压力显式形式。Bender 用混合规则描述与系数和温度相关的复合状态方程。Starling（1973）将混合原理用于状态方程中的每个系数（Mäder, 1991）。

其他工作为广义对应态模型在混合物中的应用奠定了基础（Span, 2000）。在此工作基础上，Sun 和 Ely（2005）提出了确切的形状因子概念。最近，Trusler 等（Span, 2000），发表了关于天然气和类似混合物的两个独立的广义对应态模型。一个是应用到较宽区域的方程，另一个仅限于密闭输送区。

这个较宽区域模型结果的平均准确性，接近或甚至比其他常用的天然气方程略好。上述混合物模型、天然气新模型和其他气体混合物模型，由混合物独立变量密度 ρ 、温度 T 和摩尔组分 $\bar{x}$ 三个参数的亥姆霍兹自由能的基本方程确定。

类似于纯物质的基本方程，函数 $A(\rho, T, \bar{x})$ 可以分为两部分：一为 A^0 ，表示在给定密度 ρ 、温度 T 和成分 $\bar{x}$ 时的理想气体混合物属性；二为 A^r ，考虑到残余混合物属性（Span and Wagner, 1996）。

$$A(\delta, \tau, \bar{x}) = A^0(\delta, \tau, \bar{x}) + A^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad (3-14)$$

利用亥姆霍兹自由能的无量纲形式 $\phi = A/(RT)$ ，式(3-14)化为

$$\phi(\delta, \tau, \bar{x}) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{A(\delta, \tau, \bar{x})}{RT} = \phi^0(\delta, \tau, \bar{x}) + \phi^r(\delta, \tau, \bar{x}), \quad (3-15)$$

式中， δ 是混合物的折合密度； τ 是混合物折合温度的倒数。它们是由

$$\delta = \rho/\rho_{\text{ref}}, \tau = T_{\text{ref}}/T, \quad (3-16)$$

及该混合物的密度 ρ_{ref} 和温度 T_{ref} 确定的比函数

$$\rho_{\text{ref}} = \rho_{\text{ref}}(\bar{x}), T_{\text{ref}} = T_{\text{ref}}(\bar{x}) \quad (3-17)$$

N 种给定组分的理想气体混合物的无量纲形式亥姆霍兹自由能（Orbey 和 Sandler, 1998）为

$$\phi^0(\rho, T, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i \cdot [\phi_{0i}^0(\rho, T) + \ln x_i], \quad (3-18)$$

在流体混合物中， ϕ_{0i}^0 是组分 i 在理想气体状态下亥姆霍兹自由能的无量纲形式； x_i 是组分的摩尔分数。在 x_i 中术语 x_i 解释混合过程的熵增。

在多种流体的近似计算中，残余混合物对比态亥姆霍兹自由能 ϕ^r 为

$$\phi^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i \cdot \phi_{0i}^0(\delta, \tau, \bar{x}) + \Delta\phi^r(\delta, \tau, \bar{x}), \quad (3-19)$$

式中, ϕ_i^0 是第 i 种组分对比态亥姆霍兹自由能; $\Delta\phi^r$ 为偏离函数。每个组分的对比态亥姆霍兹自由能取决于混合物对比态参数 δ 和 τ ; 偏离函数取决于混合物的组分 $\bar{x}$ 。作为解释, 这个表达式的结构分别对应 Tillner-Roth (1993)、Lemmon (1996)、Lemmon 和 Jacobsen (1999) 的模型。同样的, Span (2000) 试图通过基于近似的多流体模型, 实现准确描述非理想混合物体系的热力学性质。

由式 (3-19) 可知, 混合物对比态亥姆霍兹自由能 ϕ^r 是由两个不同的部分组成 (Span, 2000):

- 1) 考虑了所有混合组分线性组合的残余部分;
- 2) 偏离函数。

一般来说, 偏离函数的作用, 在残余混合物的对比态亥姆霍兹自由能方程中不如纯组分方程的作用大。

总之, 基于近似多流态的气体混合物基本状态方程包括:

- 考虑混合物所有成分的纯物质方程;
- 用于混合物密度 ρ 和温度 T 依赖于混合物组分的对比态函数 $\rho_r = \rho_r(\bar{x})$, $T_r = T_r(\bar{x})$;
- 取决于对比态混合密度、对比态混合物的温度倒数和混合物成分的偏离函数 $\Delta\phi^r$ 。

在工程实践中, 为许多液态物质包括纯净物和混合物制定标准时, 这些模型发挥着主要作用 (Span, 2000; Wagner and Kretzschmar, 2008)。部分计算机应用程序允许引进这些模型, 以模拟许多先进的化学和能量转换过程。Wagner 和 Overhoff (2006) 在软件包 “ThermoFluids” 及 IAPWS 标准 (Wagner and Kretzschmar, 2008), 还有其他商业软件 (Ruhr Universitat, 2007) 开发了一些最流行的软件程序。由于采用了一些非常方便的在线计算功能, NIST Chemistry WebBook (2007) 和两个软件套件: ASPEN 和 Chemical Logic 等发挥着主导的作用。

3.3 实际气体条件下压缩机和透平效率

在压比较高的情况下, 实际气体对压缩和膨胀过程的影响极为重要。在分析超临界布雷顿和朗肯循环时, 这是个典型的极限条件。当实际的超临界 CO_2 气体经过压缩和膨胀并流经一系列高压透平和压缩机时, 大多数热力学书籍中的等熵公式已不再适用。

因此, 为了获得有价值的结果, 必须制定更普遍的计算程序和公式来计算在致密气体区压缩机和透平的效率。

作这个分析的目的是基于实际气体模型和常用的热力学状态方程, 推导压缩机和透平的等熵、多变效率。

Kouremenos、Kakatsios(1985)和 Wiederuch(1988)对实际气体的压缩和膨胀过程作了分析,并已作为标准 VDI2045-2:1993 被应用。

基于任意形式的热力学状态方程和在上一章节中描述的 VCD, Gorski(1997)提出一个较完整的方法解决此类问题。

在压缩和膨胀过程分析中,常用的术语是多变效率。它指的是在等熵、多变以及相应的焓增过程中参数的变化,如图 3-1 所示。

压缩和膨胀的多变效率 η_{pc} 、 η_{pe} 分别为

$$\eta_{pc} = \left| \frac{dh_s}{dl_i} \right| = \left| \frac{vdp}{dh} \right|, \quad \eta_{pe} = \left| \frac{dl_i}{dh_s} \right| = \left| \frac{dh}{vdp} \right|, \quad (3-20)$$

式中, $dh_s = -vdp$ 是等熵绝热过程中的焓变, 比技术功变化 dl_i 是指在实际过程中的焓升 dh 。

焓变随初压和体积的变化而变化:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dh}{dp} \right) &= \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \left(\frac{dT}{dp} \right) + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T, \\ \left(\frac{dh}{dp} \right) &= \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_v + \left(\frac{\partial h}{\partial v} \right)_p + \left(\frac{dv}{dp} \right) \end{aligned} \quad (3-21)$$

通过热力学第一定律和麦克斯韦关系及 VCD, 式(3-6)和式(3-7)定义的数学推导给出了绝热膨胀过程中温度和压力的直接变化关系(Gorski,1997):

$$\frac{dT}{T} - \frac{Rz}{c_p} \left(\eta_p + \frac{z_{Tv}}{z_{vT}} - 1 \right) \frac{dp}{p} = 0 \quad (3-22)$$

压力和比容增大的相似关系式为

$$\frac{dp}{p} + \frac{k_s}{\left[1 - \frac{z_{vT}}{z_{Tv}} (\gamma - 1) (\eta_p - 1) \right]} \frac{dv}{v} = 0. \quad (3-23)$$

式中, $\eta_p \equiv \eta_{pc}$; K_s 为等熵指数; γ 是比热容比

需要指出的是,若是压缩过程,式(3-22)和式(3-23)的多变效率应改为它的倒数,即 $\eta_p \equiv 1/\eta_{pc}$ 。

式(3-22)和式(3-23)中的参数不是常数,而是通过迭代,得到初态 1 和终态 2 间的均值,表示为 $\bar{\eta}_p, \bar{k}_s, \bar{z}, \bar{z}_{Tv}, \dots$, 从而关系式可以合并表示为类似于理想气体模型形式。

对式(3-23)和式(3-24)取无穷小和积分,对应结果分别为

$$\frac{dT}{T} - \bar{m} \frac{dp}{p} = 0, \Leftrightarrow \bar{p}^{\bar{m}}/T = p_1^{\bar{m}}/T_1 = p_2^{\bar{m}}/T_2 = idem. \quad (3-24)$$

和

$$\frac{dp}{p} + \bar{n} \frac{dv}{v} = 0, \Leftrightarrow \bar{p}v^{\bar{n}} = p_1 v_1^{\bar{n}} = p_2 v_2^{\bar{n}} = idem, \quad (3-25)$$

实际气体的平均压缩指数 $\bar{m}$ 、 $\bar{n}$ 分别为 (Gorski, 1997) :

$$\bar{m} = \frac{R}{c_p \eta_{pc}} \bigg|_{1,2} = \frac{\bar{\gamma}}{(\bar{\gamma} - 1) \eta_{pc}} \bigg|_{1,2}, \quad \bar{n} = \frac{1}{1 - \bar{m}} = \frac{\bar{\gamma}}{1 - (\bar{\gamma} - 1)(1/\eta_{pc} - 1)} \bigg|_{1,2} \tag{3-26}$$

在致密气体区, 所有的热力学基本过程更加完整的描述和符号表示见表 3-2。

表 3-2 实际致密气体典型过程的广义指数

过程	η_{pc}, η_{pe}	$\bar{m}$	$\bar{n}$
$s = \text{常数}$	1	$R z_{Tv} / (\bar{c}_p \bar{z}_{vT})$	$\bar{\gamma} z_{vT} / \bar{z} = \bar{k}_s$
$h = \text{常数}$	$\approx \infty$	$(\bar{z}_{Tv} / \bar{z}_{vT} - 1) R \bar{z} / \bar{c}_p$	$\bar{k}_s / [1 + (\bar{\gamma} - 1) \bar{z}_{vT} / \bar{z}_{Tv}]$
$T = \text{常数}$	—	0	$\bar{z}_{vT} / \bar{z}$
$p = \text{常数}$	0	∞	0
$v = \text{常数}$	—	$\bar{z} / \bar{z}_{Tv}$	∞

注：源自于 Gorski, J. and Chemielniak, T. 1993。

显然，在理想气体的情况下，根据式 (3-13) 和其他著名的热力学原理，以上介绍的公式中所有的系数都是常数，可以直接引入到式 (3-24) 和式 (3-25) 的积分形式中。

3.4 纯 CO₂ 作为工质的零排放动力循环的详细模拟

本节的目的是描述一个 CO₂ 零排放的准联合循环，这个循环考虑了 3.1 节所描述 CO₂ 热力学性质和冷却透平叶轮、叶片的准确数据。假设氧气由外部低温空气分离装置 (ASU) 提供，工质是纯净的 CO₂。CO₂ 的多级压缩和膨胀存在两个主要问题：一是工作介质热力学性质计算和循环性能预测；二是高密气流在压缩机/透平中的详细研究以及它们对设计标准的影响（考虑相似性参数和机械的约束）。

这里讨论 CO₂ 热力学压缩/膨胀过程，以及工作流体自身所造成的热效率下降和相关的损失 (Yantovsky et al., 2002)。在这个半闭式 CO₂ 循环的改进设计图中 (见图 3-2)，循环布置了四个大型轴流/离心式压缩机 (I/II/III/IV 压缩机) 并在级间设有冷却器、两个燃烧室 (CC1/CC2)、空气分离装置 (ASU)、氧气压缩机 (OXC)、回热式换热器 (RHE)、三级透平 (高压缸/中压缸/低压缸)。每级压缩后 (I、II 和 III 压缩机)，经过级间冷却器后 CO₂ 初始温度达 $T_1 = 30^\circ\text{C}$ 。在此循环布置中，低品位热量 (300 ~ 500 kJ/kg，温度为 140 ~ 160℃)，可从压缩机冷却器提取并用于区域集中供热系统。

由于一个很小的温升 (30 ~ 40℃)，循环中未经冷却的 CO₂ 流在最后一级的最大压力可达 300 ~ 310 bar。计算中，假设空气分离装置的总能耗等于 780 kJ/kg O₂。

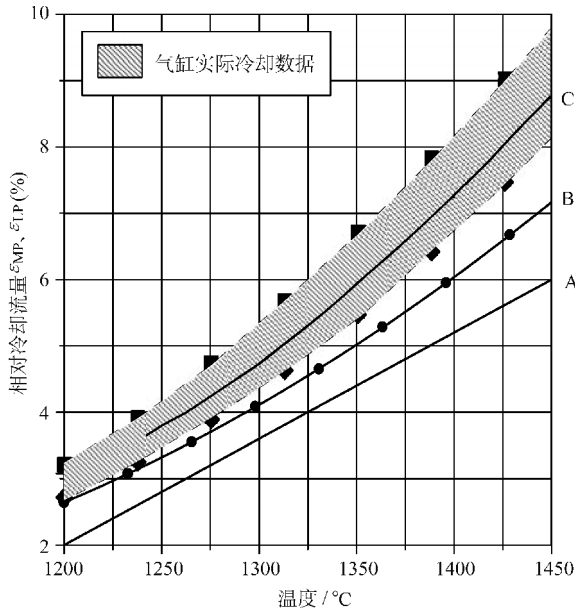


图 3-3 透平相对冷却流量图

大于 20%，并且末级压缩机误差大于 200%）。

CO₂ 压缩机总能耗主要取决于循环效率和初压 P_1 ，见表 3-3。假设末级压缩机（IVC）的等熵效率为 $\eta_{TV} = 0.80$ 和其他级 η_I 、 η_{II} 、 $\eta_{III} = 0.85$ 。并且考虑了管道和换热器的压力损失（可达 2% ~ 3% 的进口压力）。显而易见，CO₂ 气体的理想和实际模型间的最大差异，在于每级出口的最终温度和焓。

在每个单元的能量/质量平衡、节点的状态参数基础上，要建立完整循环模型。3.2 节和 3.3 节提出的模拟工具和方法必不可少。

表 3-3 压缩理想/实际 CO₂ 气体压缩功对比

CO ₂ 压缩功 l / (kJ/kg)		系统中 CO ₂ 的初压 P_1 /bar				
		1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
等熵过程①:	$l_s^{id} \rightarrow$	382.7	324.9	299.2	278.6	262.8
多变过程①:	$l^{id} \rightarrow$	456.7	394.0	358.4	334.1	315.6
等熵过程②:	$l_s \rightarrow$	314.1	252.0	224.2	211.2	201.9
多变过程②:	$l_c \rightarrow$	371.5	298.4	266.0	250.6	239.7

注：源自于 Yantovsky et al.，2002，获许发表。

- ① CO₂—理想气体 $c_p/c_v = 1.3$ 。
- ② CO₂—实际气体，Altunin 基本状态方程（Altunin and Gadetskii，1971）。

超临界氧离子传输膜零排放动力循环（ZEITMOP）具有非常高的压力和温度。

在这些条件下, 由于与非理想气体压缩和膨胀过程有关的实际气体影响, 简单等熵压缩和膨胀不能使用理想气体模型。因此, 必须分别对透平和压缩机的多变膨胀和压缩过程建立解析方程。

以下分析, 通过维里状态方程得到 CO₂ 热力学性质 (Altunin and Gadetskii, 1971) 和比热值 c_p^{id} , 计算公式如下:

$$z = z(T_r, \rho_r) = \frac{P_r z_c}{T_r \rho_r} = 1 + \sum_{i=1}^6 \sum_{j=0}^5 b_{ij} \cdot \rho_r^i \cdot T_r^{-j}, \text{ and } c_p^{\text{id}} = \sum_{i=0}^4 c_i T^i \quad (3-27)$$

式中, $P_r = P/P_c$, $\dots$; b_{ij} 、 c_i 为常数; P_c 、 T_c 、 ρ_c 、 z_c 为临界点参数

所开发的计算机代码可以找出所有 CO₂ 的补充和必要的参数。这些代码采用了计算基本规则 (Walas, 1985) 用于气体性质, 并用 VCD 方法 (Gorski, 1997) 来改进气体性质数据。

透平冷却的条件与中压缸和低压缸对应的最大进口温度相关, 并受循环有用净功和整体的循环性能限制。参考较早的工作, 一组系统研究校核了这一问题 (Yantovsky, 1995; Mathieu, 1998)。关于透平效率与相对冷却流量 ε_{MP} 、 ε_{LP} 之间关系的假设, 有三种主要类型, 我们分别进行了检验。方案 A (比较理想的一种): 与 Mattingly 等 (1987) 发表的航空燃气轮机的近似数据一致。由这些数据形成的一套实际平均数据作为方案 B。最后一个方案 C, 在较大冷却气流需求时, 给出了透平效率下降相当悲观的预测。这些趋势如图 3-4 和图 3-5 所示。

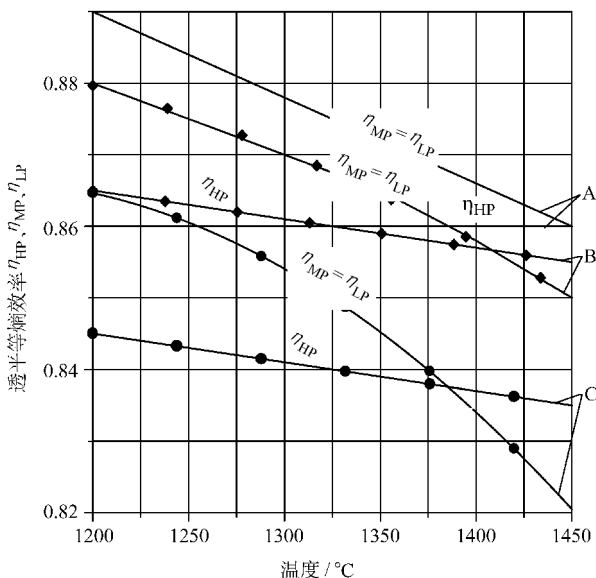


图 3-4 假定的高压缸/中压缸/低压缸效率变化图

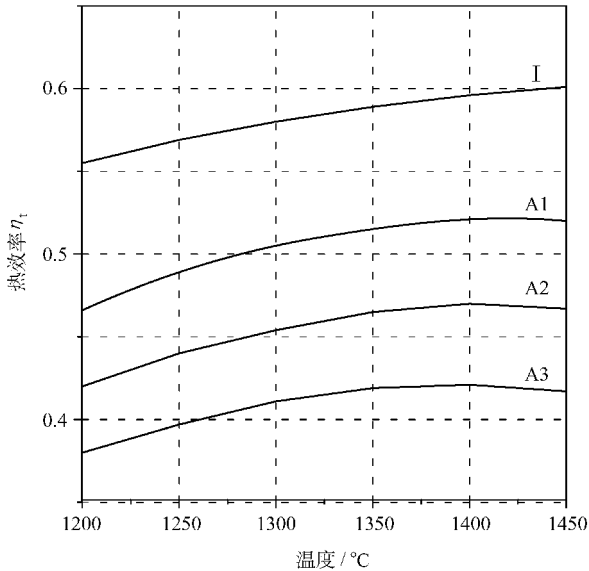


图 3-5 获得的 CO_2 闭式循环热效率与
数据 (Yantovsky et al., 1995) 的比较

I—Yantovsky 的早期数据 (1995 年)

A1—较理想的透平冷却方案 A 和压力范围为 1/10/40/300bar 对应的数据

A2—同上, 但压力范围为 2/10/50/300bar

A3—循环压力范围为 3/10/60/300bar

显然, 在系统单元的基本节点和伴随损失的特定条件下, 随透平入口温度 (T_8 和 T_{10}) 变化, 循环热效率和汽轮机净功率应表现出相应的最优值。从以前获得的各种高压缸/中压缸/低压缸变工况运行状况, 模拟压缩过程附加效果以及上述冷却效果的数据中, 我们检验了这种趋势。

基于这些信息、高压缸/中压缸/低压缸效率和方案 A、B、C 冷却流量, 可以得出循环总体的性能。这些结果如图 3-5 ~ 图 3-8 所示, 其中的符号 1 ~ 6 以及 (I)、(II)、(III) 对应于表 3-4 和表 3-5 中的参数。A 将得到的结果和 Yantovsky 等 (1995) 及 Mathieu (1998) 以前提出的数据比较, 结果表明, 在可比条件下, 整体循环效率并不理想, 如图 3-5 曲线 I 和 A1 所示。在图 3-6, 符号 1 ~ 6 为循环热效率 η_{th} 随单位净功率 l_n 的变化, kWs/kg 。

显然 (见图 3-5 ~ 图 3-8) 最优的热效率和循环单位净功率出现在透平入口温度接近 1350 ~ 1450°C 时。这是由于叶片冷却流量增加导致的。

最低压力 P_1 对可达到的循环效率和汽轮机有用净功率有很大影响。此外, 循环特定性能参数值取决于假定的透平效率和冷却流量, 如图 3-5 和图 3-8 所示。

表 3-4 用在图 3-6 循环模拟中参数的符号

状态参数	标号					
入口温度 TIT/℃	1	2	3	4	5	6
$T_{HP} = T_5$	550	600	650	700	750	800
$T_{MP} = T_8$	1200	1250	1300	1350	1400	1450
$T_{LP} = T_{10}$	1200	1250	1300	1350	1400	1450
透平膨胀比	标号					
	(I)		(II)		(III)	
$\Pi_{HP} = P_5/P_6$	300/40		300/50		300/60	
$\Pi_{MP} = P_8/P_9$	40/10		50/10		60/10	
$\Pi_{LP} = P_{10}/P_{11}$	10/1		10/2		10/3	

表 3-5 应用在循环模拟中的数据

状态参数	循环节点								
	1	2	3	5	7	8	10	11	12
温度/℃	30	30	-65	550 ~ 850 *	#	1250 ~ 1450 *	1250 ~ 1450 *	#	-80
压力/bar	1 ~ 3 *	-84	210	-300	4 ~ 62	40 ~ 60 *	10	1 ~ 3 *	-1 ~ 3

注：1. * 假设的数据范围，~ 近似值，# 计算前不确定的值。

2. 源自于 Yantovsky et al., 2002, 获许发表。

所得结果的范围考虑了需要在循环热力学性能和一些重要的流体力学条件之间寻找平衡的需求。人们可以看到，为了避免（在给定质量流量条件下）首级压缩机截面积以及末级透平截面积过大，最好取 $P_1 > 1\text{bar}$ 。同时，我们可以保持旋转叶轮机械部件在低应力范围并限制换热器的尺寸。

基于真实气体模型的超临界 CO₂ 零排放系统的详细研究，对主要部件的设计参数和循环性能有很大的影响。

为了正确选取高压缸/中压缸/低压缸进口条件和循环最低压力，必须考虑冷却流量和相关的不可忽视的热损失及水力损失。

为了在 CO₂ 准联合循环中获得较高的热效率和单位净有用功率，中压缸/低压缸的最佳进口温度应为 1350 ~ 1450℃。

通过燃烧过程模型的简化，工作介质的假设（纯 CO₂）可以对零排放动力系统性能进行很好的预测。一个有趣的未来发展趋势是通过 O₂ 和 CO₂ 对煤的无蒸汽气化过程，这时我们对纯碳燃料的假设就成为一个很好的近似。

此外，还应指出的是，这样一个封闭的循环能为区域集中供热系统提供大量有用的热量。据估计，载热工质温度在 130 ~ 150℃ 时含热量接近 500kJ/kg CO₂。从限制烟气的温度观点来看，这对城市热电联产是一个有吸引力的方案。

应用维里状态方程和 VCD 方法，可以更有效地计算高压设备膨胀/压缩过程，

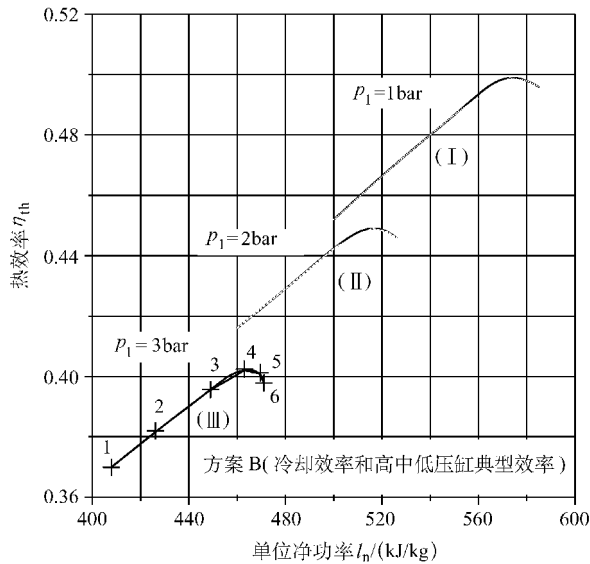


图 3-6 热效率与单位净功率关系 (案例 B)

(Yantovsky et al. , 2002, 获许发表)

得到的结果与实验数据具有可比性 (预测热力学性能的平均误差不超过 0.8%)。

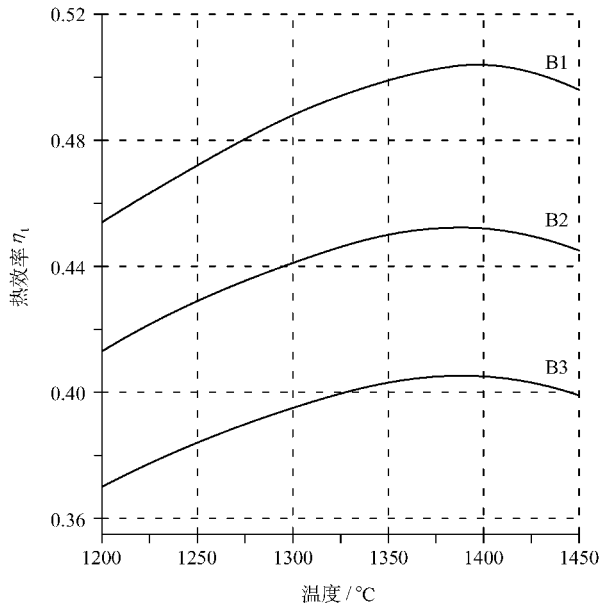


图 3-7 热效率与循环最高温度关系 (Yantovsky et al. , 2002, 获许发表)

B1—对应的压力范围为 1/10/40/300bar 和透平冷却方案 B B2—相同的冷却条件, 但压力范围为 2/10/50/300bar B3—同上, 但压力范围为 3/10/60/300bar

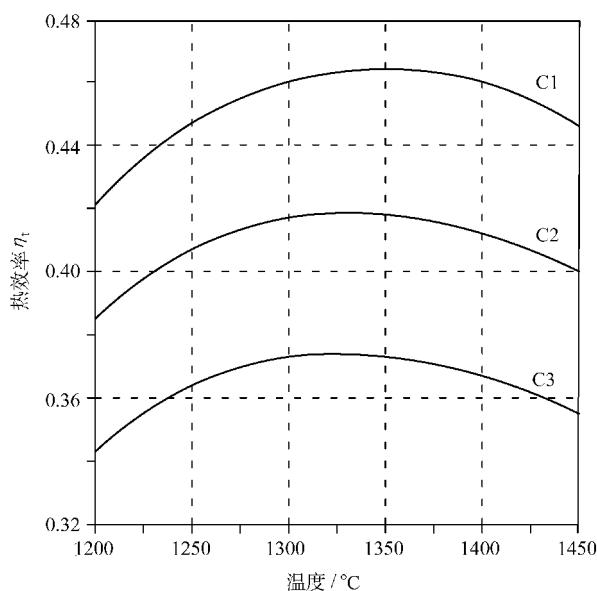


图 3-8 热效率与循环最高温度关系图 (方案 C)

(Yantovsky et al., 2002, 获许发表)

C1—对应的压力范围为 1/10/40/300bar 和透平冷却方案 C C2—同上, 但压力范围为 2/10/50/300bar C3—冷却方案 C, 压力范围为 3/10/60/300bar

参考文献

- Airliquide Gas Encyclopedia: Gas Properties—General Data—Carbon Dioxide. <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp? GasID = 26#GeneralData>, (accessed Jan. 15, 2008).
- Altunin, V. V. and O. G. Gadetskii. 1971. An equation of state and thermodynamic properties of liquid and gaseous carbon dioxide. *Teploenergetika* 18 (3): 81-83 (in Russian).
- Altunin, V. V. and G. A. Spiridonov. 1973. "The system of experimental equations for calculating the thermodynamic properties of some important technical gases in a range from normal boiling temperature up to 1300°C and pressures 1000 bars," in *Issledovaniia po termodinamike*, ed. M. Vukalovich, Moskva: Nauka, 131-137 (in Russian).
- AspenTech—Product Portfolio. www.aspentech.com/products/ (accessed Jan. 2, 2008).
- Bejan, A. 2006. *Advanced Engineering Thermodynamics*, 3rd ed. NY: J. Wiley & Sons, Inc.
- ChemicaLogic Corporation-CO₂Tab Product Information – Thermodynamic and Transport Properties of Carbon Dioxide, www.chemicallogic.com/co2tab/, (accessed Jan. 2, 2008).
- Chiesa, P. and G. Lozza. 1998. "CO₂ abatement in IGCC power plants by semiclosed cycles," presented at *Int. Gas Turbine Congress*, Paper 98 – GT – 384, Stockholm, Sweden.

- Gorski, J. 1997. *Modeling of real gas properties and its thermal-flow processes*. Rzeszow, Poland: Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej (in Polish) .
- Gorski, J. and T. Chmielniak. 1993. "Prediction of real gas effects via generalized compressibility potentials," in *Proc. of Conf. ENSEC'93 on Energy Systems and Ecology*. July5-9, Cracow, vol. 1, 191-198.
- Göttlicher, G. 1999. Energetik der Kohlendioxidrückhaltung in Kraftwerken, Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 6, No. 421, Düsseldorf: VDI Verlag (in German) .
- Hangx, S. J. T. 2005. "Behaviour of the CO₂-H₂O system and preliminary mineralisation model and experiments." CATO Workpackage WP 4. 1. Shell Int. Exploration & Production Program, (Shell contract No. 4600002284) , 1-43.
- Jericha, H. et al. , 1998. Graz Cycle-eine Innovation zur CO₂ Minderung. *BWK*, Bd. 50 No. 10 (in German) .
- Kerrick, D. M. and G. K. Jacobs. 1981. A modified Redlich – Kwong equation for H₂O, CO₂, and H₂O-CO₂ mixtures at elevated pressures and temperatures. *Am. J. Sci.* (281): 735-767.
- Kouremenos, D. A. and X. K. Kakatsios. 1985. Ideal gas relations for the description of the real gas isentropic changes. *Forschung im Ingenieurwesen*, Bd. 51, No. 6; 169-174.
- Li, H. Ji and X. Yan. 2006. A new modification on RK EOS for gaseous CO₂ and gaseous mixtures of CO₂ and H₂O. *Int. J. Energy Research* 30 (3): 135-148.
- Mäder, U. K. 1991. H₂O-CO₂, mixtures: A review of P-V-T-X data and an assessment from a phase equilibriumpoint of view. *Canadian Mineralogist* (29): 767-790.
- Mathieu, P. 1998. Presentation of an Innovative Zero – Emission Cycle. *Int. J. Appl. Thermodynamics* 1 (1-4): 21-30.
- Mattingly, J. D. et al. , 1987. *Aircraft Engine Design*. New York: AIAA Edu. Series.
- NIST Chemistry WebBook—Thermophysical Properties of Fluid System; webbook. nist. gov/chemistry/fluid/ (accessed Nov. 15, 2007) .
- Orbey, H. and S. Sandler. 1998. *Modeling Vapor-Liquid Equilibria. Cubic Equations of State and Their Mixing Rules*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Ruhr Universität of Bochum—Thermodynamics—Software / Equations of State; www.ruhruni-bochum.de/thermo/Software/Software_index-eng. htm/.
- Sandler, S. I. 1999. *Chemical and Engineering Thermodynamics*. 3rd ed. , New York: John Wiley & Sons.
- Sengers, J. V. , R. F. Kayser, and H. J. White, Jr. 2000. *Equations of State for Fluid and Fluid Mixtures*. Part I, IUPAC. Amsterdam; Elsevier Science B. V.
- Span, R. 2000. *Multiparameter Equations of State*. Berlin/Heidelberg: Springer Verlag.
- Span, R. and W. Wagner. 1996. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from triple-point to 1, 100 K at pressures up to 800 MPa. *J. Phys. & Chem. Ref. Data* 25 (6): 1509-1597.
- Starling, K. E. 1973. *Fluid Thermodynamic Properties for Light Petroleum Systems*. Houston: Gulf Pub-

lishing.

- Sun, L. and J. F. Ely. 2005. A corresponding states model for generalized engineering equations of state. *Int. J. Thermophysics* 26 (3): 707-728.
- Van Wylen, G. J. and R. E. Sonntag. 1985. *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, 3rd ed., New York: J. Wiley & Sons, Inc.
- Vesovic, V. et al., 1990. The transport properties of carbon dioxide. *J. Phys. & Chem. Ref. Data* 19 (3): 763-809.
- Wagner, W. and H. J. Kretschmar. 2008. *International Steam Tables-Properties of Water and Steam based on the Industrial Formulation IAPWS-IF97*. 2nd ed., Berlin/Heidelberg: Springer Verlag.
- Wagner, W. and U. Overhoff. 2006. *ThermoFluids. Interactive software for the calculation of thermodynamic properties for more than 60 substances*, (on CD). Berlin/ Heidelberg: Springer Verlag.
- Walas, S. M. 1985. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Vols. 1-2. New York: Butterworth Publishing.
- Wiederuch, E. 1988. An attempt to standardize the use of isentropic exponents for compressor calculations. *ASME Trans., Ser. A (J. Eng. for Power)*, 110 (2): 210-213. www.ruhruni-bochum.de/thermo/Forschung/Seiten/zustandsgleichungen-eng.htm (accessed Nov. 15, 2007).
- Yantovsky, E. 1995. *Energy and Exergy Currents*. New York: NOVA Sci. Publ.
- Yantovsky, E. et al., 1995. The cooperate – demo power cycle. *Energy Conv. Mgmt.* 36 (6-9): 861-864.
- Yantovsky, E., Gorski, J., Smyth, B., and J. ten Elshof. 2002. “ZEITMOP Cycle (Zero Emission Ion Transport Membrane Oxygen Power),” in *Proc. of 15th Int. Conf. ECOS'02*, July 3-5, Berlin, vol. 2, 1153-1160.

第 4 章 氧离子传输膜

4.1 能斯特效应

1899 年,在加热过程中,瓦特·赫尔曼·能斯特观察到通过致密陶瓷的氧分子流动。氧气流动与金属材料中电子在电势差作用下产生电流类似。氧气分压力起到了电势的作用。几年以后,他和爱因斯坦讨论了这种现象,得出能斯特-爱因斯坦计算公式:

$$j_{O_2} = \frac{\sigma_i RT}{4L(nF)^2} \ln \left(\frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} \right) \quad (4-1)$$

式中, j_{O_2} 为氧通量; F 为法拉第常数; L 为膜的厚度; n 为所载电荷数 (氧离子的 n 为 2); R 为通用气体常数; T 为绝对温度; P'_{O_2} 为在膜表面的氧气分压力; P''_{O_2} 为在渗透膜表面氧气分压力; σ_i 代表材料导电性。表达式中氧气分压比的自然对数为氧气流动的推动力。

氧离子传输膜 (ITM) 是一种电传输氧离子材料制成的陶瓷膜。它们通常具有钙钛矿或萤石分子结构,有可容纳氧离子的空隙,分子结构空隙适于氧离子填充。活跃的氧离子可以通过一个空隙跳跃到另一空隙。由于膜是一种致密、抗渗陶瓷,且不能使其他气体穿过,所以总的效果是只能渗透氧气。Bouwmeester 和 Burggraaf (1997) 解释了 ITM 的运行原理:

氧气的分解和电离发生在氧化物表面的高压侧 (原料侧),电子在接近 (近) 表面电离状态被带走。同时电子电荷载体通量补充氧离子电荷的通量。当到达低压侧 (渗透侧) 时,单独的氧离子与电子再次组合,形成氧分子,并在渗透侧释放。

为了更准确表述其原理,空气化工产品公司的 R. Allam (2000) 描述 ITM 反应堆如下:

ITM 的传输氧气过程使用无孔、混合导电、具有电子和离子传导性的陶瓷膜,其在高温运行时通常为 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 。混合导体是无机合金氧化物 [钙钛矿如 $(\text{La}, \text{Sr}) (\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}) \text{O}_{3-d}$], 它们的分子式本身缺氧,其晶格结构为氧气创造了空隙。氧气从空气中吸附到膜表面,通过电子迁移进而分离电解氧气。由此产生的

氧离子充满在晶格结构里填补空隙，在化学势作用下（通过维持膜两侧不同的氧气分压力来实现）扩散通过膜。在渗透膜表面，氧离子释放它们的电子，重新组合，并从表面脱附形成氧分子。电子伴随着氧离子相反方向运动，无需任何外部电路。在没有漏水、裂缝、瑕疵，或膜上连接通孔的情况下，氧选择性分离达 100%。

需指出的是，ITM 的产氧量计划从 5t/天增加到 50t/天，商业化时间预计在 2005 ~ 2007 年。在这里，我们需要强调的是，对于一个发电量约为 5MW 的单元机组，需要匹配具有 50t/天产氧能的空分装置（最近的数据见图 7-16）。

利用压力差作为驱动力，只要渗透侧总的压力低于进料侧的氧气分压力，就可以生产纯氧。通常情况下，如果空气为原料气，这意味着在渗透侧压力必须小于原料侧压力的 1/5。通过减弱渗透作用，即使用吹扫气，就可以增大氧气的分压比，而不需在膜两侧形成很高的总压差。如果耗氧反应发生在渗透侧，氧分压比例会更高。至于哪个更好的问题，生产“合成空气”（含有二氧化碳或水蒸气的氧气）的独立膜反应器和单独的燃烧室，或合成气的分离，并在渗透侧燃烧，仍有待确定。这个问题只能由未来的测试来回答。通过计算机模拟对两个版本的一些比较参考第 6 章。

Dyer 等人（2000）写了第一篇描述各种采用 ITM 进行电力生产的论文，文中描述了利用膜分离技术生产氧气用于燃气-蒸汽联合循环发电与气化炉的集成。作者们没有用吹扫气去除膜渗透侧的氧气，而是将纯氧用在了气化炉中。产生的气化气在空气中燃烧，排气释放到大气中，因此这不是一个零排放电厂（ZEPP）。

ITM 反应堆存在很多设计问题，但稳定性是其中的关键。氧通量与膜的厚度成反比，目前制造商正在研制几十微米厚的膜。这些致密薄膜必须有多孔基板支撑，特别是存在不同压力比横向穿过膜的时候。多孔基板材料可用相同或类似的膜材料制成，如陶瓷。但反应堆在高温工况下运行，这可能会导致多孔陶瓷烧结，降低孔隙率并影响性能。Van der Haar（2001）表示：

多孔钙钛矿支架的机械试验表明，这些都可以承受约为 30bar 的绝对压力……支架在接近 1000℃ 的高温时，由于不可忽略活性烧结，它的孔隙率将减少。

目前世界各地大量的公司及研究小组正在处理这些机械问题。

我们希望看到现有的 ITM 反应堆技术信息。然而，任何反应器特性的关键特性在于它的大小和成本及其可达到的氧通量 j_{O_2} 。但是目前没有制造商发布这些信息。相反，他们只给出一些如技术发展氧通量逐渐增加，或描述一个反应器整体的笼统规模的信息。

Foy 和 McGovern (2005) 在实验室对一些不同的 ITM 材料进行试验并与公布的数据进行比较。大多数实验在较厚的样品（量级为 1mm）中进行。如上所述，目前制造商围绕几十微米厚度展开工作。表 4-1 为材料对比；图 4-1 和图 4-2 显示了比较的结果。 P_1 是原料侧氧气分压； L 是厚度。通量的单位为 $1\mu\text{mole}/\text{cm}^2 \times \text{s}$ [$=0.32\text{g}/\text{m}^2 \times \text{s}$]。

表 4-1 Foy 和 McGovern(2005) 进行的 ITM 材料比较

名称	分子式	作者	年份
BBCF	$\text{BaBi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-d}$	Shao 等	2000
BCF	$\text{BaCe}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_{3-d}$	Zhu 等	2004
BSCF	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$	Wang 等	2002
BTCF	$\text{BaTi}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-d}$	Tong 等	2003
CLFC	$\text{Ca}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-d}$	Diethelm 等	2003
LCF	$\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{FeO}_{3-d}$	Diethelm 等	2003
LCFC	$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-d}$	Diethelm 等	2004
LSC	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-d}$	Van der Haar	2001
LSCF	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$	Shao	2003
LSGF	$\text{La}_{0.15}\text{Sr}_{0.85}\text{Ga}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-d}$	Shao	2003
LSGF-BSCF	$\text{La}_{0.15}\text{Sr}_{0.85}\text{Ga}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-d}$ $\text{O}_{3-d}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$	Wang 等	2003

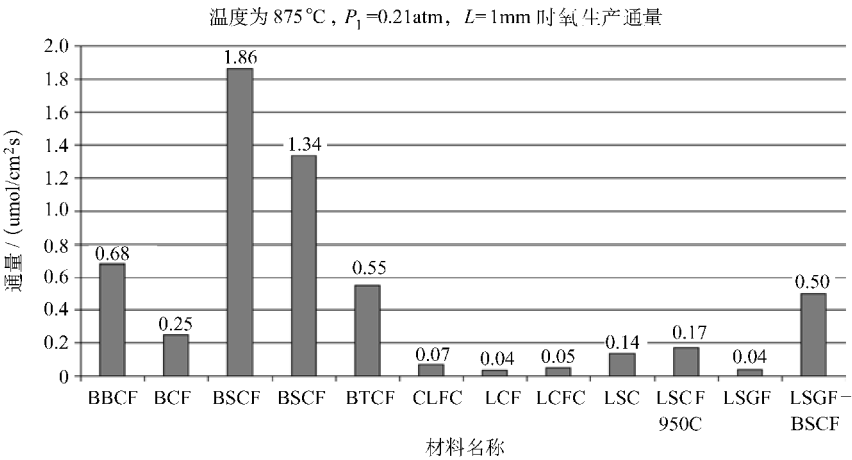


图 4-1 各种材料的标准通量 (Foy and McGovern, 2005)

Lawrence Livermore 国家实验室全面描述了通过致密陶瓷膜的氧渗透性 (Pham, 2002)。这个理论预测：

如果在膜的表面涂上一层高比表面积 of 的催化剂层，氧气通量可高达 $100\text{ml}/\text{cm}^2 \times \text{m}$ 。

这里提到的极限大约为 $23 \text{ g/m}^2\text{s}$ 。在当代设计中,很多学者将膜通量取为 $1 \text{ g/m}^2\text{s}$ ($3.125 \mu\text{mol/m}^2\text{s}$)。

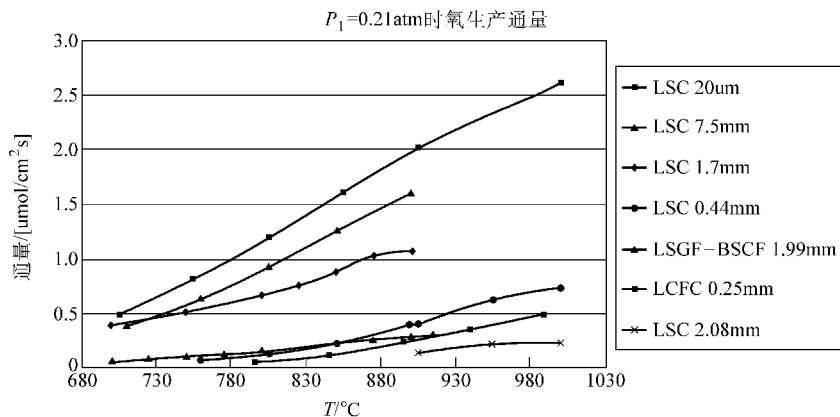


图 4-2 不同物理厚度的膜的实际非标准通量。按通量的递减顺序排列
(Foy and McGovern, 2005)

4.2 用于 ZEPP 的氧离子传输膜反应器

AZEP 系统的最大部件是膜反应堆。这个大型陶瓷模块的工作温度为 1250°C 。在高温条件下,对于煤粉为燃料的空气透平,空气加热器是在高温下工作的另一个大型陶瓷部件。经过几十年的研究工作,这些空气加热器仍存在问题。发展整合氧离子传输膜 (OITM) /燃烧室可能比发展 CO_2 透平更困难。现行的模块设计如图 4-3 所示。燃烧室和 ITM 模块纳入同一室内。

反应堆温度由燃烧温度控制。考虑到材料相对较低的耐热性,燃烧温度必须相对较低 (低于 1250°C)。低温会导致效率降低。此外, AZEP 组确定使用部分催化氧化的分级燃烧作为获得低温完全燃烧的最佳方法 (Sundkvist et al., 2004)。这种复杂的燃烧方法给工程自身带来挑战。

基于压缩陶瓷结构的 ITM 组件如图 4-4 所示。其制作材料是 MCM 或是混合传导膜。压缩陶瓷是一种多孔支撑结构,其上涂有致密膜,如图 4-5 所示。

Selimovich (2005) 发表了 AZEP 反应堆进展报告。这篇文章给出了许多反应堆发展方面的综合信息。许多反应堆的工程攻关和换热器设计所面临的问题相似,例如,如何提高比表面积。非均匀流分布处理是所有化学和核反应堆设计师的头痛问题, AZEP 反应堆也不例外。面对这些问题, Selimovich (2005) 给出了各种解决方案的详细信息。他提出,逆流优于顺流,这和换热器理论一致,并展示了 ITM 材料数据用以说明这一点。表 4-2 显示了反应堆开发的全面数据。进口的氧气分压

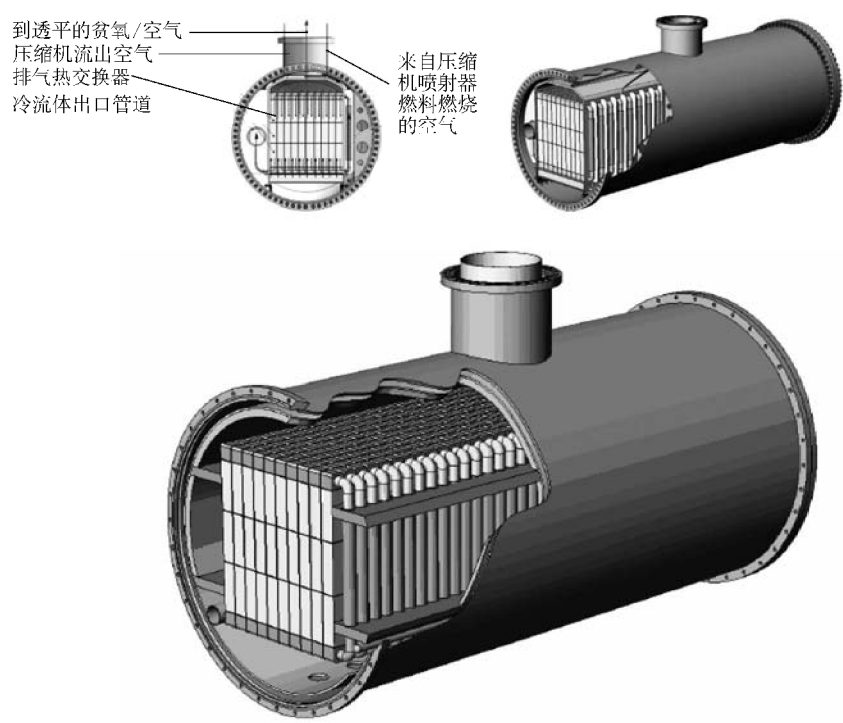


图 4-3 AZEP 循环中 ITM 的反应堆设计图 (Sundkvist et al. , 2004)

力为 20.7kPa，这表明为常压进气。工作压力定为 10bar。实验表明，该系统如预期一样在压力为 10bar 和温度为 900℃ 工况下运行。

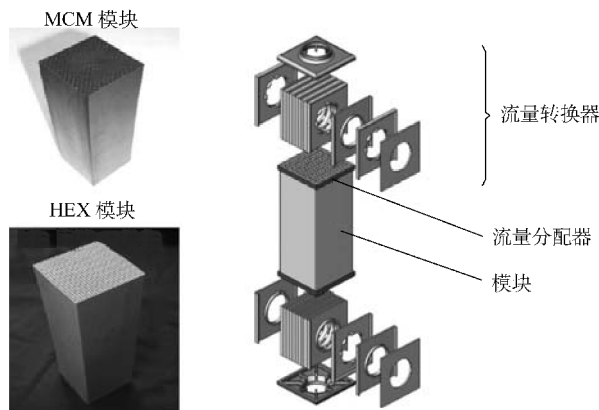


图 4-4 AZEP 循环的 ITM 反应堆设计图 (Sundkvist et al. , 2004)

除了工程设备设计固有的挑战外，反应堆的维护费用也较高。陶瓷部件寿命仅

有 2.5 ~ 7.5 年。

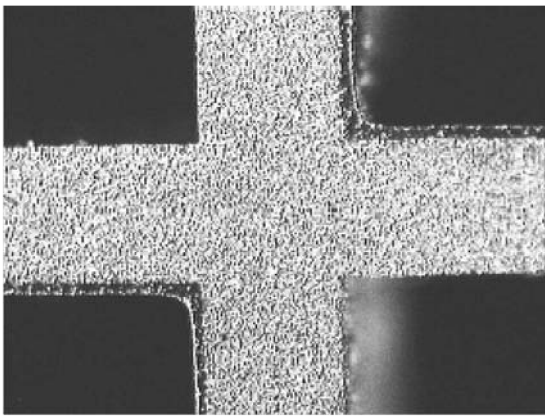


图 4-5 致密膜的多孔支承结构 (Sundkvist et al. , 2004)

表 4-2 AZEP 反应堆技术资料

入口空气温度	700℃	壁厚	0.6mm
入口吹扫空气温度	1000℃	MCM 的长度	0.4
工作压力	10bar	重复单元数目	500
氧气分压 (进气端)	20.7kPa	孔隙度 (多孔支架)	0.32
氧分压 (进口渗透侧)	0.8kPa	曲折因子 (多孔支架)	2.2
水力直径 (方形通道)	2mm		

注：源自于 Selimovich, F, 2005。

Renz 等 (2005) 给出了用于 Oxycoal – AC 循环的膜反应堆设计的详细信息。陶瓷机械稳定性也是由致密膜多孔支架提供。错流的管状膜和逆流式的平板膜两者

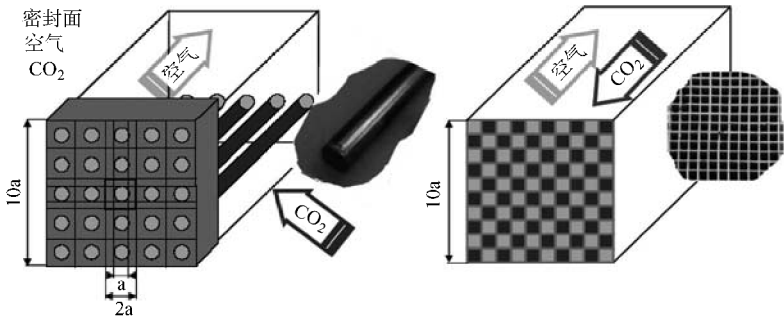


图 4-6 Oxycoal-AC 循环膜反应堆的可能结构 (Renz et al. , 2005)

形状的比较如图 4-6 和图 4-7 所示。设备的压力和温度等详细信息，随陶瓷应力计算也一起给出 (Renz et al., 2005)。

近年来，亚琛工业大学 (RWTH) 已经设计和测试了一个小型 ITM 反应堆原型 (活性表面为 1m^2)，它由 BSCF 陶瓷管组成，如图 4-8 所示。测量和公布的有关这个小原型堆氧通量数据比在硬币大小样品上测试所获得的数据更具代表性。

测试数据 (见图 4-9) 形象地显示了氧通量随温度、压力和不尽如人意的 CO_2 容忍度变化关系。

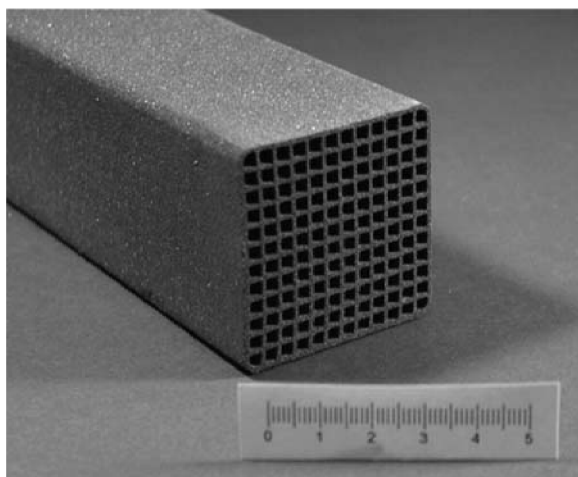


图 4-7 用于 Oxycoal 循环的膜测试 (Renz, 2004)

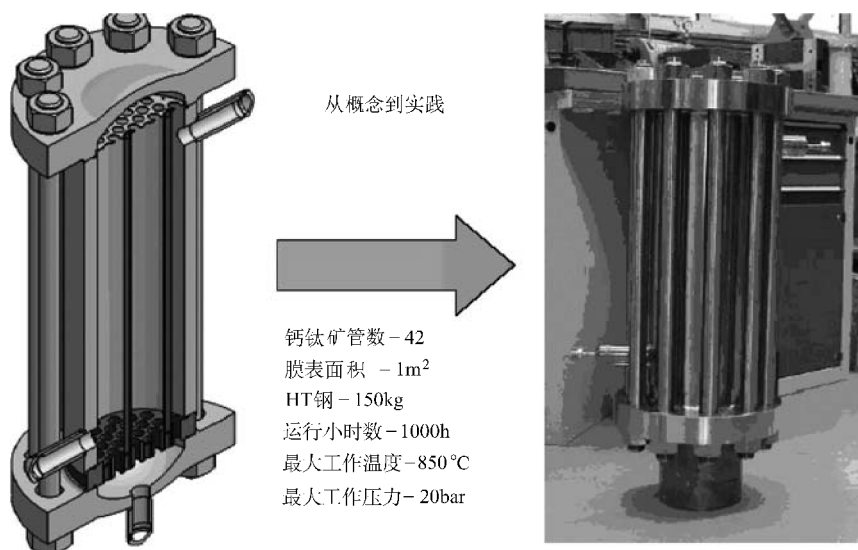


图 4-8 由 BSCF 陶瓷管制成的 ITM 反应原型堆 (亚琛)

BSCF 陶瓷是钡、锶、钴、铁的氧化物,如图 4-1 所示。RWTH 得到的数据可以与图 4-2 中显示的数据做比较。图 4-2 反映的是相同陶瓷管下的其他测量数据。在大多数工程项目中,通量的单位是 $1\text{g}/\text{m}^2 \times \text{s}$ (克每平方米每秒)。图 4-9 中,渗透单位为 $1\text{ml}/\text{cm}^2 \times \text{min} = 0.238\text{g}/\text{m}^2 \times \text{s}$,而在图 4-2 中是 $1\mu\text{mol}/\text{cm}^2 \times \text{s} = 0.32\text{g}/\text{m}^2 \times \text{s}$ 。在 650°C 以下时,有 $0.238 \times 0.5 = 0.119\text{g}/\text{m}^2 \times \text{s}$ 和 $0.32 \times 0.5 = 0.16\text{g}/\text{m}^2 \times \text{s}$ 。温度在 900°C 以上时,为 0.64 和 $0.32\text{g}/\text{m}^2 \times \text{s}$ 。结果相当好,它为在硬币大小样品所获的测量数据提供了有力的支持。

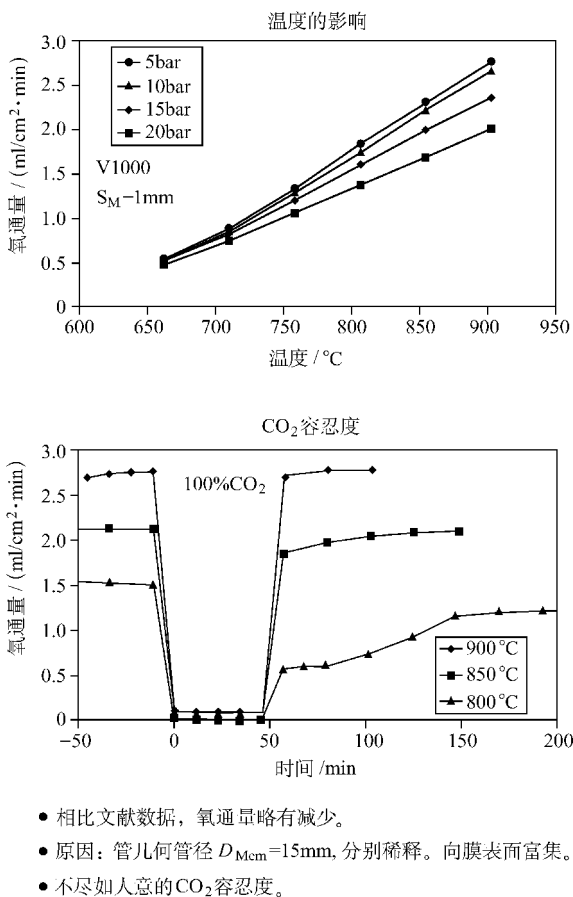


图 4-9 在不同的运行条件下 BCFC 陶瓷试验 (RWTH 亚琛)

4.3 化学链燃烧

为了提高燃烧效率, Knoche 和 Richter (1968) 提出用金属作为氧的载体。使用空气时空气会氧化金属, 金属氧化物会使进入独立燃烧室的燃料减少。虽然

Knoche 和 Richter 的目的是提高燃烧效率,但是这种现在被称为“化学链燃烧”的燃烧方法提供了零排放的燃烧方式。

Ishida 开发并实验证明了零排放这一概念 (Ishida and Jin, 1998)。许多研究人员正在研究化学链燃烧,目前该研究处于实验室试验阶段。Leithner 等 (2005) 给出了示意图,转载如图 4-10 所示,使用镍作为氧气载体的煤炭或生物质燃烧循环。

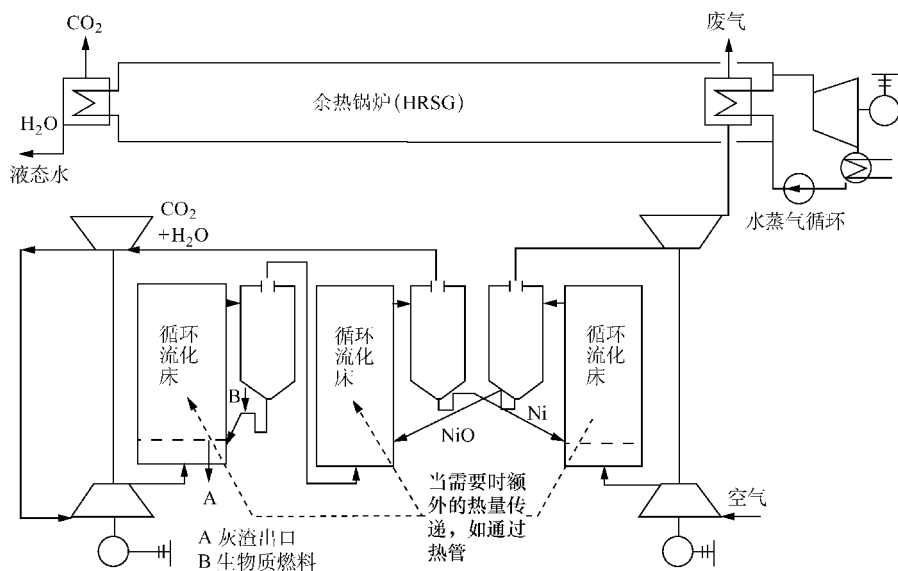


图 4-10 利用金属作为氧载体的燃煤或生物质零排放燃煤循环 (Leithner et al., 2005)

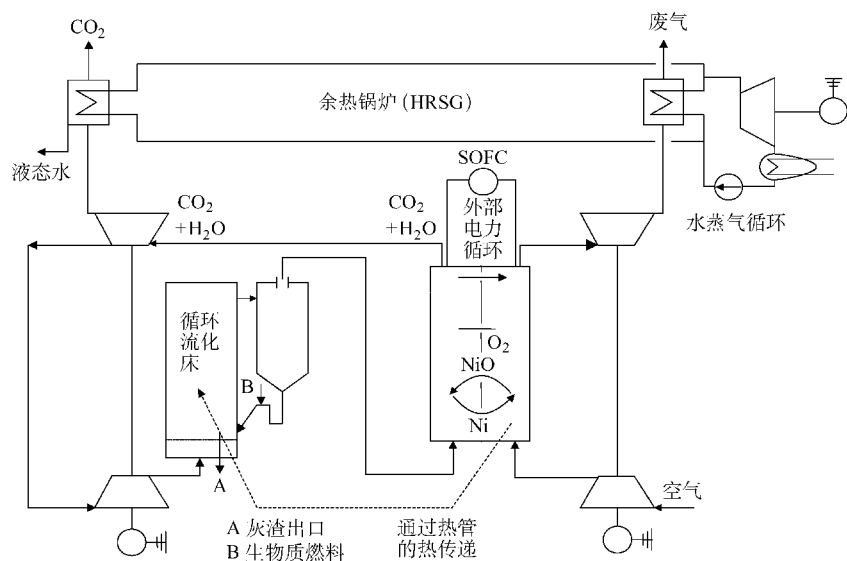


图 4-11 利用离子传输膜作为载氧体的燃煤或生物质零排放系统 (Leithner et al., 2005)

Leithner 指出,这一概念与使用氧离子传输陶瓷传输氧气相似。他演示了用膜代替金属氧化物物子系统的类似流程,如图 4-11 所示。这个循环概念与 Milano 循环 (Romano et al., 2005) 或 Oxycoal 循环 (Renz et al., 2005) 相同。用陶瓷膜代替金属氧化物省去两个循环流化床必需的反应器。目前,陶瓷膜的应用正处在比化学链燃烧更先进的阶段。另外,上述有关利用化学链提高燃烧效率可以充分弥补循环极大的机械复杂性方面的不足,这点还有待观察。

化学链燃烧技术存在一些商业利益。美国能源部已决定为一些研究团队提供资金资助,资助使用烟气回收,并在氧气和烟气混合气燃烧煤的团队 (Anna, 2005)。

离子交换膜中的钙钛矿是氧离子传输陶瓷,但在化学链系统中,BOC 似乎将钙钛矿用于载氧。在化学链中,离子传输陶瓷代替金属氧化物是一个有趣的新发展。

参考文献

- Allam, R. J. 2000. "Air Separation Units, Design and Future Development," in *Proc. of ECOS' 02*, University of Twente, July 5-7, Enschede, the Netherlands.
- Anna, D. 2005. "DOE Advances Oxycombustion for Carbon Management." DOE/ NETL, www.fe.doe.gov/news/techlines/2005/tl_oxycombustion_award.html (accessed Oct. 16, 2005) .
- Armstrong, P., J. Sorensen, and T. Foster. 2003. JTM oxygen: an enabler for IGCC. *Gasification Technol.* 12-15 October.
- Bouwmeester, H. J. M. and A. J. Burggraaf. 1997. Dense ceramic membranes for oxygen separation, in: *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. Gellings, P. J. and H. J. M. Bouwmeester (eds.), Boca Raton, FL: CRC Press, 481-552.
- Dyer P. et al., 2000. Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production. *Solid State Ionics* (134): 21-33.
- Foy K. and J. McGovern. 2005. "Comparison of Ion Transport Membranes," in *Proc. 4th Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration*. May 2-5, Alexandria, VA, U. S. A., Paper 111.
- Ishida, M. and H. Jin. 1998. "Greenhouse gas control by a novel combustion: no separation equipment and energy penalty," presented at 4th Int. Cong. GHGT, ENT-13, Interlaken, Switzerland.
- Knoche, K. F. and H. Richter. 1968. "Verbesserung der Reversibilitaet von Verbrennungsprozessen," *Brennstoff-Wärme-Kraft* (BWK) 20 (5): 205 (in German) .
- Leithner, R. et al., 2005. Energy conversion processes with intrinsic CO₂ separation, *Trans. of the Society for Mining, Metallurgy and Exploration* (318): 161-165.
- Pham, A. Q. 2002. "High-efficiency steam electrolyzer," in *Proceedings of the 2002 U. S. DOE Hydro-*

- gen Program Review NREL/CP-610-32405. www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/32405b26.pdf (accessed Nov. 27, 2006) .
- Renz U. et al. , 2005. “Entwicklung eines CO₂-emissionsfreien Kohleverbrennungs-processes zur Stromerzeugung,” CCS-Tagung Juelich, Nov. 10-11, RWTH, (in German) .
- Romano M. et al. , 2005. “Decarbonized Electricity Production from Coal by means of Oxygen Transport Membranes,” in 4th Annual Conference on Carbon Sequestration, May 2-5, Alexandria, VA, 1402-1412.
- Selimovich, F. 2005. “Modeling of Transport Phenomena in Monolithic Structures related to CO₂-Emission Free Power,” ISRN LUTMDN/TMHP—05/7029-SE. Thesis for degree of Licentiate in Engng. Dept Heat & Power Eng. , Lund Inst. of Technology.
- Sundkvist, S. et al. , 2004. “AZEP gas turbine combined cycle power plants,” in GHGT-7, University Regina, Canada. <http://uregina.ca/ghgt7/PGF/papers/peer/079.pdf> (accessed Apr. 9, 2006) .
- van der Haar, M. 2001. Mixed conducting perovskite membranes for oxygen separation. Ph. D. thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands.

第 5 章 ZEITMOP 循环及其变形

5.1 带有独立 ITMR 且燃烧煤粉的 ZEITMOP 循环

图 5-1 显示的是动力循环的原理图，与燃气类型相似，参考第 2 章的图 2-14。环境中的空气在压缩机 1 中压缩之后进入热交换器 3，由汽轮机 6 出口的烟气加热到 $800 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 。加压后的热空气进入 ITM 反应器 4 氧陶瓷中，被分为一股相对高压的贫氧空气流和一股纯净的氧气流。氧气流和 CO_2 流成为进入燃烧室 7 的燃料气体的氧化剂。从反应器 4 中出来的加压后的热贫氧空气流在排入大气之前在透平 5 中膨胀做功。从燃烧室 7 出来的 CO_2 和 H_2O 混合燃料气体 ($1300 \sim 1600^{\circ}\text{C}$) 在低压透平 6 中膨胀做功，然后在热交换器 3、回热器 10 和冷却塔 13 中进行冷却。在环境温度下，当 CO_2 是气体时，在混合燃料气体中的水是以液体形式存在的。因此，大量的水在 12 中被排出到这个循环之外。大多数纯净的 CO_2 进入多级间冷式压缩机 11，部分高压 ($200 \sim 300\text{bar}$) 超临界或者是液体的 CO_2 在 14 中被分离出整个循环。大部分的 CO_2 在 10 中被加热后进入高压透平 9 中膨胀做功降到 $15 \sim 40\text{bar}$ 。做功之后的 CO_2 进入 4 的扩散侧带走氧气。

为了防止透平 6 和热交换器腐蚀，可采用一种脱除液体灰渣和碱的系统 (VGB Power Technology 2001, No. 9)，这已被 Förster 等 (2001) 证实。一个类似的系统可以用于残渣油的燃烧。

ITM 空气分离装置 (ASU) 不会偏离空气化工产品 (Air Products) 有限公司所预期的性能。该公司设定目标是在不久的将来每天生产 50 吨氧气。下面介绍了一个空气化工产品有限公司从来没有提出过的新的零排放动力循环系统的膜分离单元。

下面是一个单独的 ITM ASU 计算的一些结果 (Yantovsky et al., 2003a)：

膜厚度为 20mm ；电导率为 $1/\Omega \times \text{m}$ ；温度为 1193 K ；氧气生产速率为 4kg/s ；空气流量率为 25kg/s ；空气压力为 25 bar ；燃料中氧气分压力为 5.25 bar ；燃料中氮气分压力为 19.76 bar 。

反应器里的空气侧：质量流率为 21 kg/s ；总压力为 21.4bar ； N_2 压力为 19.76bar ； O_2 压力为 1.63bar ；消耗氧气的百分比为 68.8% 。

反应器里的渗入侧： O_2 压力为 1bar ；氧气分压力比为 1.63 ；(因此， $\ln 1.63 = 0.49$)； O_2 通量为 $0.0522\text{ g/m}^2 \times \text{s}$ ；需要的表面积为 76700 m^2 ；需要的体积为 7.2

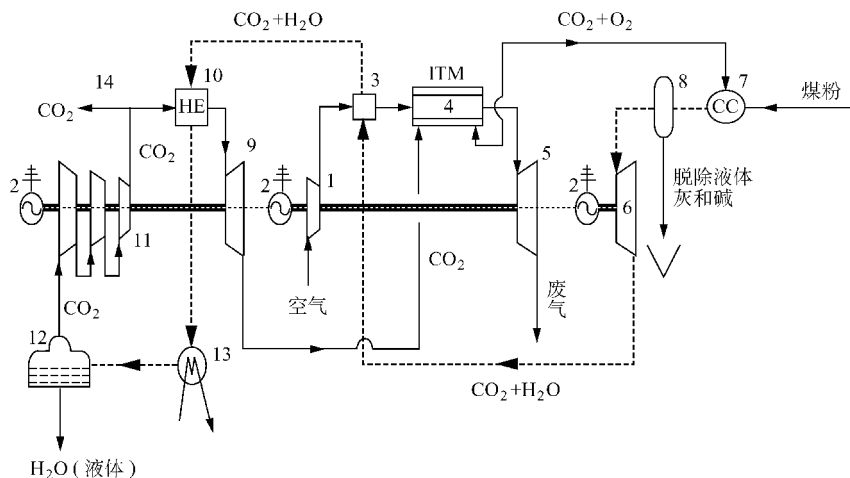


图 5-1 带有独立燃烧室和 ITMR 的 ZEITMOP 循环 (使用煤粉)

- 1—空气压缩机 2—同步电机 3—热交换器 (回热器) 4—ITM 反应器 5—废气透平
6— $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 透平 7—燃烧室 8—液体灰渣和碱排除装置 9— CO_2 透平
10—再热器 11— CO_2 压缩机 12—水分分离器 13—冷却塔 14— CO_2 排放

$$\times 7.2 \times 7.2 \text{ m}^3 = 373.2 \text{ m}^3。$$

5.2 将 ITMR 与燃烧室集成到一起的燃气的 ZEITMOP 循环

根据化学反应,除了生产纯氧,ITM 同样可以应用到合成气的生产:



合成气,也就是 CO 和 H_2 ,是很多化学合成的原料。Ritchie 等人 (2004) 已详细研究过它的生产过程。Korobitsyn 等人 (2000) 在 ECN 做了大量的分析。因为甲烷的转换率高于 95%,所以在计算中假设反应器的操作温度是 1121°C ,操作压力为 27bar。通过膜的氧的通量为 $10 \text{ Nml}/\text{cm}^2 \times \text{min} = 2.3 \text{ gO}_2/\text{m}^2 \times \text{s}$ 。如果在上面提到的 ITM 分离单元能达到这样的通量,它的大小将在每一尺度上少 $(2.3/0.0522)^{1/3} = 3.47$,即约为 $2.1 \times 2.1 \times 2.1 \text{ m}^3 = 9.26 \text{ m}^3$ 。

这个应用的实质是甲烷的进一步氧化,它的完整的氧化为



式 (5-1) 是吸热反应,与其相反,式 (5-2) 是放热反应。这就是著名的甲烷燃烧的反应。和普通的燃气轮机和活塞发动机的燃烧室不同的是,使用 ITM 装置能使燃烧的产物、 CO_2 和水不被 N_2 稀释。在环境温度下,处于液态的水更容易从气态的 CO_2 中分离出来。因为后者构成了准联合零排放循环的工作流体,所以只

将一部分 (5% ~ 10%) 高压气流用于随后的封存并没有任何困难。

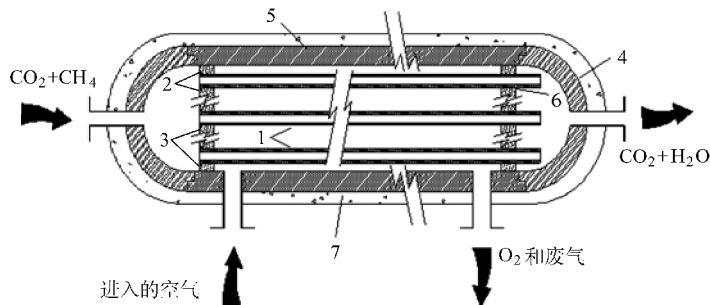


图 5-2 ITM 反应器燃烧室 (与图 4-8 相似)

1—ITM 陶瓷管 2—钢和陶瓷的焊接套 (氩弧焊) 3—钢管阀盘 4—节流阀端盖 5—钢外壳 (不锈钢) 6—排气口 7—绝缘材料 (石英)

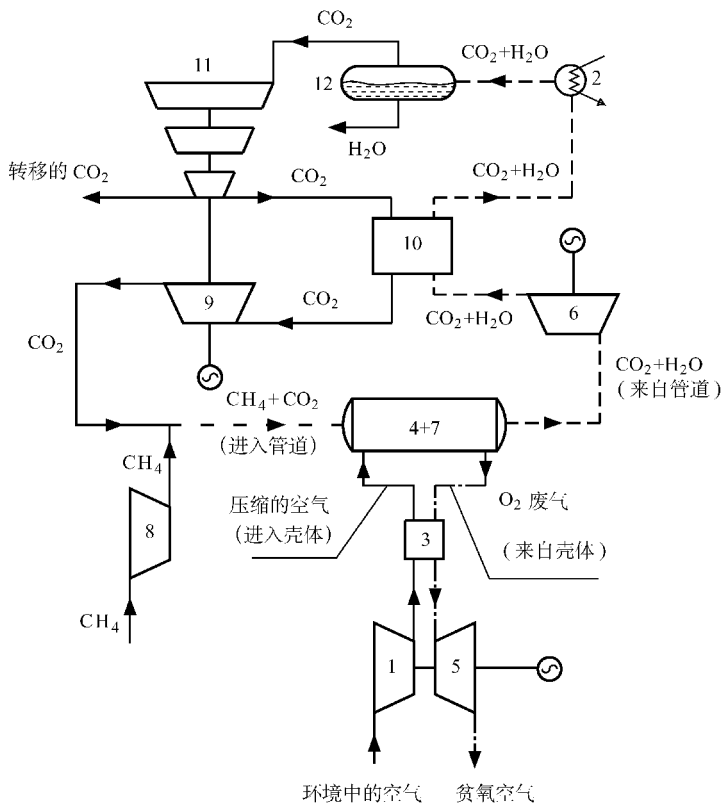


图 5-3 将 ITM 反应器与燃烧室集成到一起的 ZEITMOP 循环

1—空气压缩机 2—冷却塔 3—热交换器 4+7—ITM 燃烧室 5—贫氧燃气轮机
6— $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 透平 8— CH_4 压缩机 9— CO_2 透平 10—再热器 11—具有中间冷却的 CO_2 压缩机 12—水分离器

关于陶瓷膜材料的选择和对氧通量的估算,采用了 ten Elshof (1997) 详细的研究结果。对于 ITM 燃烧室(即反应器)的配置,使用了有详尽记录并被证实的管壳式燃烧室,如图 5-2 所示。管子是由有孔难熔的陶瓷(例如氧化铝、 Al_2O_3)做成。混合传导陶瓷膜是被喷洒到底面的孔上。许多这样的薄膜沉积技术很有名,而更多的处于发展中。多孔氧化铝的壁厚为 2~3mm,而薄膜的厚度大约为几十微米。图 5-3 所示的是带 ITM 燃烧室的零排放电厂的结构示意图。

空气进入压缩机 1 和热交换器 3,达到要求的压力和温度之后进入燃烧室 4+7 的管(进料)侧。在损失一些氧气并且用来自管侧的热量加热到一个更高的温度之后,贫氧空气流通过热交换器 3 和燃气轮机 5,驱动空气压缩机。贫氧空气排入大气,由于它不含有任何污染物,因而不会对环境造成任何伤害。

在涂膜管内,从 8 来的燃料气体和再循环的 CO_2 的混合气流都达到了规定的压力和温度,从左侧进入吸收氧流通过管壁。在管壁表面的周围,混合氧和甲烷燃料发生反应,提高气体温度。在 ITM 燃烧室的右手侧,区别于一个普通的燃烧室,燃烧产物 CO_2 和 H_2O 比入口处的温度更高。甲烷的化学能转化为燃烧产物的热能(内部的)。燃烧产物在透平 6 中膨胀做功,然后在再热器 10 中释放热量,再进入冷却塔 13,在 12 中把水从 CO_2 中分离出去。几乎纯净的 CO_2 在多级内冷式压缩机 11 中被压缩。大部分在再热器 10 中加热,在透平 9 中膨胀,剩下的少部分驱动 CO_2 压缩机。膨胀后的 CO_2 处于要求的压力和温度范围内,因此可以和燃料气体混合进入燃烧室。三个轴的电气设备是同步发电机,它能在电动机处于起动和瞬态情况下工作。

5.3 一座带有供热和制冷功能的零排放锅炉房

在欧洲所需的能源供应的多样性中,供暖装置是占主导地位的,而不是电力(即电)。图 5-3 所示的示意图能够很轻松地转化为热电联产。然而在实际中,锅炉房单独生产所需要的热量。锅炉房的排放占据温室气体的排放中重要的部分。零排放锅炉房系统图如图 5-4 所示。这样的锅炉房使用了在图 5-2 中所示的 ITM 燃烧室,也能生产冷气。工作方式如下。

环境中的空气进入压缩机 1,在热交换器 3 中被加热,然后进入 ITM 燃烧室 4 的供给侧,空气大概损失氧含量的 70%。然后在透平 5 中膨胀做功,排入大气中并且不对环境有任何损害。从 8 来的压缩的燃料气体和纯 CO_2 混合之后进入 ITM 燃烧室 4 的渗入侧(即管侧内部)。由于从壳侧来的 O_2 通过管侧时的运动导致燃烧的发生,因此渗入侧的气体温度上升。热气先在再热器 10 中被冷却,然后在 14 中给热水系统加热,被加热的水被供给系统 13。进入热水系统的水的温度是环境温度(即 10~15℃)。燃烧产物 CO_2 和 H_2O 的压力是 5~20bar。水在 12 中被排

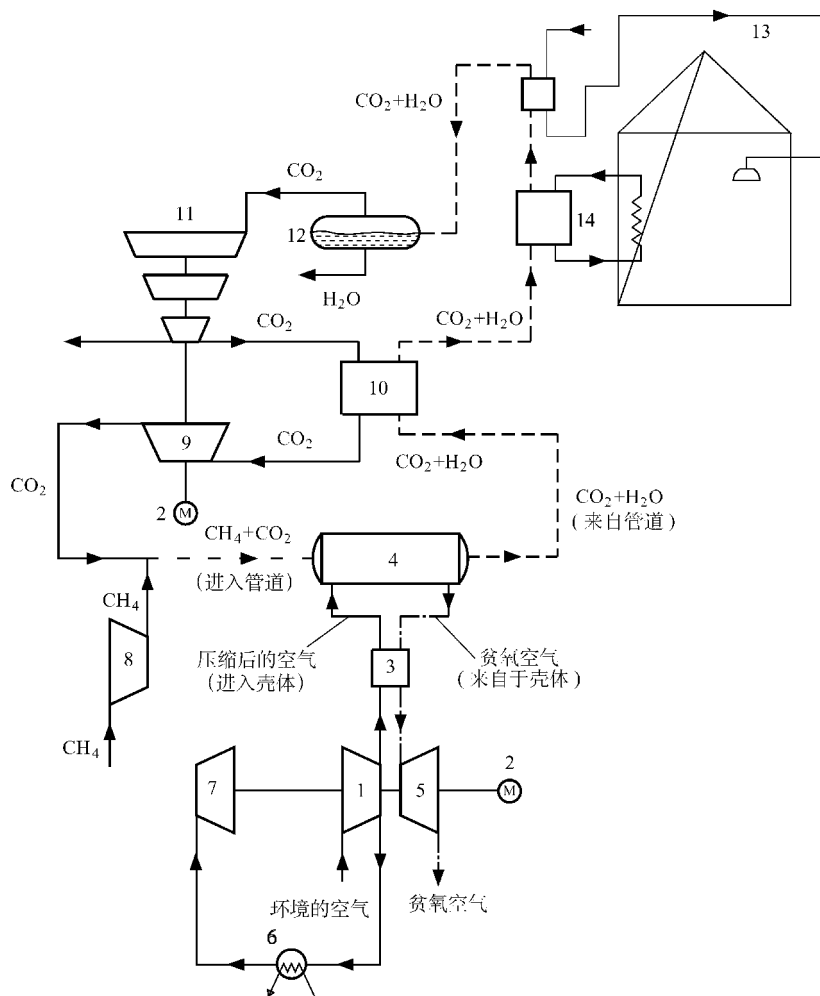


图 5-4 三联产（电力、热和制冷）的 ZEITMOP 循环（Yantovsky, 未出版著作）

- 1—空气压缩机 2—发电机 3—空气再热器 4—ITM 燃烧室 5—空气透平 6—空气
冷却器 7—空气膨胀机 8—燃气压缩机 9—CO₂ 透平 10—CO₂ 再热器
11—CO₂ 压缩机 12—化学脱水 13—热水 14—空间加热

出，而气态的 CO₂ 在压缩机 11 中至少被压缩到 70bar。从压缩机 11 中出来时，一部分的 CO₂ 被液化隔离，而大部分的 CO₂ 经过再热器 10 和透平 9 之后与燃料混合，混合之后的气体进入 ITM 燃烧室 4 的管侧，这样完成了整个循环。

如果局部需要制冷，从 1 出来的一些空气可以送到空气冷却器 6 中冷却到环境温度。这部分的空气在膨胀机 7 中继续膨胀，进一步降低空气温度来达到冷却的目的。

5.4 一个采用透平的交通运输动力单元

这部分仅讨论汽轮机部分，活塞发动机部分将在第7章中考虑。运输用发动机（特别是汽车）的排放物在混合污染物中占主体地位，特别是在城区里。对尽力保护环境来说设计一种零排放的汽车是一个最重要和最困难的工程。和氢燃料汽车相关的大多数问题是氢的低能量容量以及氮氧化物形成的增加。对使用 ITM 燃烧室的方法来说，汽车发动机的数量和容量的约束也是障碍。

因此，第一个零排放交通运输的动力装置示范单元应该为船舶或客车发动机，因为这种发动机需要尽可能高的氧气通量。如果 ITM 燃烧室的管壳两侧能维持高

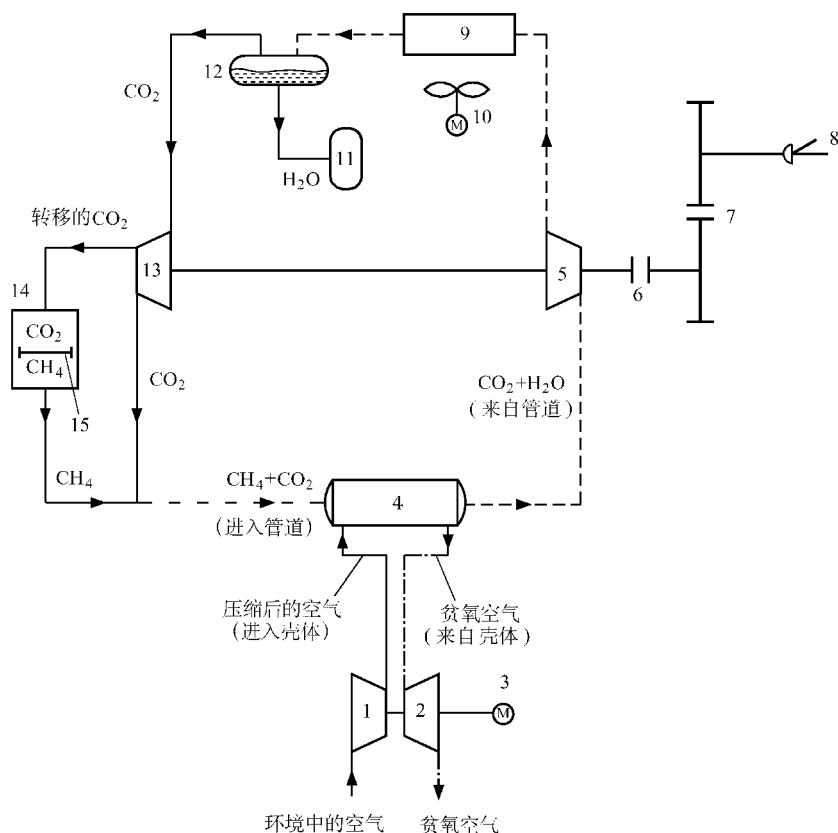


图 5-5 ZEITMOP 在交通运输中的应用 (Yantovsky, 2006, 未出版著作)

1—空气压缩机 2—燃气轮机 3—起动电动机 4—ITM 燃烧室 5—CO₂ 透平 6—联轴器

7—变速箱 8—万向轴 9—CO₂ 冷却器 10—风机 11—水箱 12—水分分离器

13—CO₂ 压缩机 14—燃料和 CO₂ 储罐 15—滑动隔板

压（接近 100bar），并不需要大型换热器就可能达到高的效率。图 5-5 显示的是发动机示意图。

环境空气进入绝热压缩机 1 后再进入 ITM 燃烧室 4 的壳侧。在 4 的管侧被烟气加热后，贫氧空气通过透平 2 膨胀之后作为一种无害的物质通过汽车的尾气排放出去。从 4 的管端（即渗透侧）来的燃烧产物在透平 5 中膨胀，然后在散热器 9 中被空气冷却，进入 12，最后剩下的 CO_2 气体在 13 中被压缩至 100bar。加压后的液态 CO_2 应存放在一个储罐中，在新的燃料注入储罐 15 时就可以在加气站排放。滑动隔板是用来保持 CO_2 和燃料在单独的舱室的。使用压缩甲烷作为燃料能最简单地完成这种类型计划。现在在世界上有数以百万计的汽车是受这种燃料驱动的。从储罐 15 来的 CO_2 可以被封存，或者更好地用于增强石油或天然气的回收。

5.5 一个零排放航空发动机

在不久的将来，ITM 燃烧室的想法也可以应用于生产零排放飞机。与汽车产生的排放量相比较，飞机的排放量似乎微不足道。然而在将来，可能会发现飞机排放

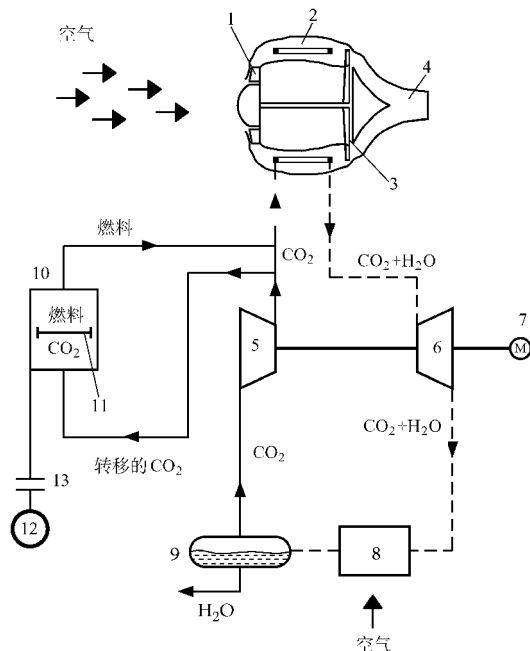


图 5-6 零排放航空发动机 (Yantovsky, 未出版的著作)

- 1—空气压缩机 2—ITM 管 3—贫氧空气透平 4—喷嘴 5— CO_2 压缩机
6— CO_2 透平 7—起动电动机 8— CO_2 冷却器 9—水分分离器 10—燃料
和 CO_2 储罐 11—滑动隔板 12— CO_2 储罐（可拆卸的） 13—离合器

对对流层的高层引起的问题。

对于飞机，带有 ITM 的燃烧室的主要缺点是重得多的大量的 CO_2 （相对于燃料），必须用飞机存储和携带，从而减少可能的有效载荷。商业喷气式飞机上的燃油重量通常约为飞机总重量的 30%。由于 CO_2 的质量是燃料质量的 3 倍以上，就不可能大规模地携带这种燃烧气体。也许可以使用可拆卸的容器，至少在跨大西洋的航班，能够在海洋上空飞行时从飞机上丢弃它们，不对自然造成任何伤害地到达海底。

图 5-6 所示的飞机燃气涡轮发动机有一个嵌入普通飞机燃烧室的 ITM 燃烧室。在管道内发生的热反应释放的热量加热通过管壁的压缩空气。这种在反应喷射流中的贫氧空气是从飞机上排放的惟一气体。它对环境是完全无害的。液体 CO_2 储存在储存罐 10 中，并在横跨大西洋的飞行中用容器 12 丢弃 3~5 次。

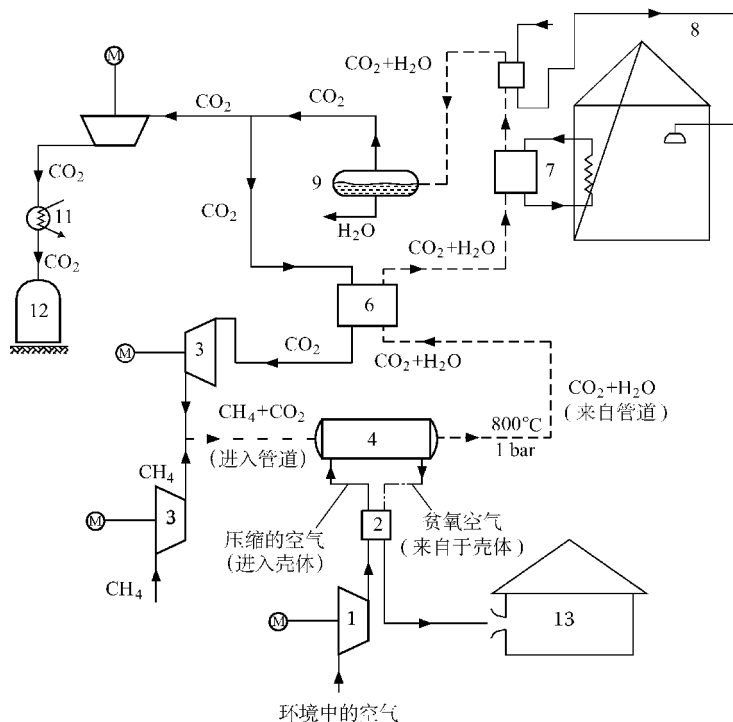


图 5-7 无烟式换热系统 (Yantovsky and Gorski, 2007, 未出版著作)

- 1—压风机 2—空气回热式换热器 3—燃料泵 4—ITM 燃烧器 5— CO_2 压风机
6—回热器 7—住宅加热器 8—热水加热器 9—水分分离器 10— CO_2 压缩机
(70bar) 11— CO_2 冷凝器 12—液态的 CO_2 容器 (被重置的) 13—热空气供暖

5.6 一个无烟膜式加热器

无数的小型燃料燃烧加热装置会向环境排放有害气体。当转换为零排放循环时, 这些单元在这个循环系统中并不要求有非常高的压力。只在将 CO_2 液化时, 它才需要高压。由于这个案例中涉及的工程问题比那些到目前为止提过的案例少, 它可以用于第一次使用 ITM 燃烧室实际示范中。流程图如图 5-7 所示。它和图 5-5 的不同之处在于它没有任何的透平和风机, 以及 CO_2 压缩机, 尽管小, 却是用电动机驱动。在 ITM 燃烧室 4 中, 压力约为 1bar, 温度为 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 。这样的条件已经被 ten Elshof (1996) 和 Ritchie 等人 (2004) 广泛地测试过, 采用 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ 膜喷在多孔氧化铝管上。该计划是相当清楚的, 如图 5-7 所示。液态 CO_2 被市政当局定期收集并作为城市垃圾处置。

作为单元产生相当热的空气, 它可能被用于加热开放空间 (如大厅), 如果需要, 可与环境温度的空气混合。

5.7 一个零排放朗肯循环

在以上的章节中, ITM 燃烧室是处于高温度和高压力下的。这会带来与壳的强度和 ITM 稳定相关的重要工程问题。当然为了实现高效率的动力装置, 高温度和高压力都是合理的。

如果我们稍微牺牲点效率, 就可以在更宽松的条件下运行 ITM 单元, ten Elshof (1996) 等进行了类似的实验。所提出的方案如图 2-14 所示。

它包括一个普通的朗肯循环 4—5—6—7, 蒸汽在锅炉 4 中被一个来自 ITM 燃烧室 3 渗透侧处于环境压力和大约 900°C 的烟气流加热, 经过 4 之后, 由 CO_2 和水组成的烟气混合物在 2 和 8 中冷却, 在 9 中去水分, 并通过换热器 2 回到 ITM 燃烧室。 CO_2 在循环中的压力几乎是不变的, 压力的选择取决于所考虑的特殊情况。用于驱动 CO_2 的风机并没有在图中标明。注意到由于 1 是风机而不是一个压缩机, 通过 1 的空气温度的上升可以忽略不计。贫氧空气 (D-air) 从 2 排出, 因此温度应该是相当低的 ($50 \sim 100^\circ\text{C}$), 以致这股出口流的热损失应该是极小的。一部分的 CO_2 被排出、液化, 并封存或用于其他地方。

5.8 整合 ITM 燃烧室的锅炉

在这里, 图 5-8 作出了一些修改以整合锅炉和 ITM 燃烧室。与图 5-2 所示的 ITM 燃烧室相比, 这是类似于一个普通的壳管式热交换器, 如图 5-8 所示的结构,

提出在渗透管内嵌入锅炉管的方式集成锅炉和 ITM 燃烧室，并能调节了燃料流量和氧化剂量。

为清晰起见，只有一个锅炉管画在 ITM 管中，全部由一管壳包裹。它只是膜式锅炉（简称 Memboiler）的一个模块。在实际中，这种系统应该包含多个模块。该交叉模块的外壳部分可能不是圆形的，而是图 5-8 所描述的方形或六边形。一束这样的锅炉和膜管的六边形管形成蜂窝状结构，类似于蜂窝风洞。

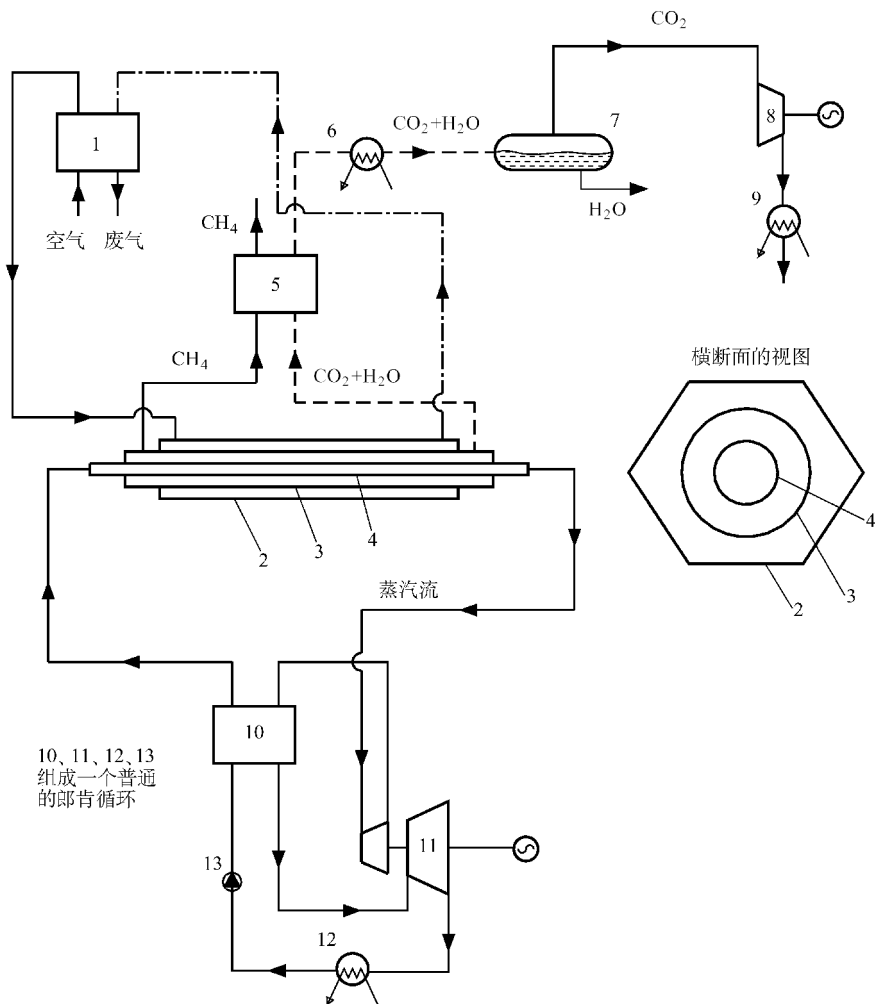


图 5-8 Memboiler 的构想 (Yantovsky, 未发表的工作)

- 1—空气回热式换热器 2—壳 3—膜管 4—锅炉管 5—燃料气加热器 6—冷却塔
7—水分离器 8—CO₂ 压缩机 9—CO₂ 冷凝器 10—蒸汽回热器 11—汽轮机
12—蒸汽冷凝器 13—供给泵

燃料气甲烷被通过陶瓷膜扩散的氧气氧化，同时释放出热能。但是这种能量的释放，不会导致烟气温度上升。相反，热量立即被通过锅炉管壁的蒸汽吸收。事实上，管作为一个直流锅炉而工作。由于来自渗透侧的烟道气体传热速率将大大超过壳侧的传热速率，应安装一些带状结构或挡板。挡板可以是螺旋形状的，以增加燃料和渗透侧气体流动的路径长度。增加这一路径长度的方式将有助于燃料完全燃烧。螺旋折流板也可用在壳侧。挡板应采用不锈钢并且有足够的柔韧性（如半圆形或“C”形截面）来抵御任何由于加热引起的陶瓷变形。

Praxair 公司已获得一个稍微不同于 Memboiler 系统的专利。在这模型中, 蒸汽管不设在陶瓷膜管内, 而布置成一排, (分散开) 火焰流穿过管束。

空气供给系统不需要压缩机。来自系统的热的贫氧空气可以用在其他地方。 CO_2 （总流量）被水洗、液化，并封存或用于其他地方。图 5-9 中提出了一种在 Memboiler 中带 ITM 管的机动车循环 AMSTWEG（见图 2-24）。

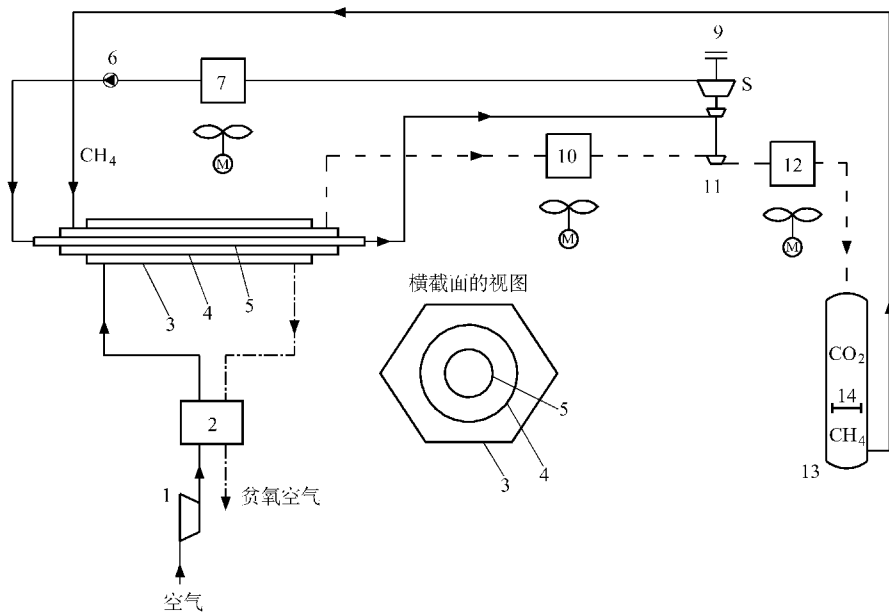


图 5-9 AMSTWEG 循环 (无废气排放的集成 ITM 的机动车汽轮机)

- 1—风机 2—热交换器 3—壳 4—ITM 管 5—钢管(锅炉) 6—给水泵 7—蒸汽冷凝器
8—汽轮机 9—到变速箱的联轴器 10—CO₂ + H₂O 冷却器 11—CO₂ + H₂O 压缩机
12—CO₂ 冷凝器 13—CO₂ 燃料罐 14—滑动挡板

参考文献

Allam, R. et al. 2000. "Air separation units, design and future developments," in *Proc. ECOS'*

- 2000, July 5-7, Enschede, the Netherlands, P. 4, 1877-1888.
- Förster, M. , Hannes, K. , and R. Telöken. 2001. Combined cycle power plant with pressurized pulverized coal combustion. *VGB Power Technology* No. 9: 30-35 .
- Korobitsyn, M. et al. , 2000. “SOFC as a gas separator,” *ECN-Fuels, Conversion & Environment*, Report ECN-C-00-122.
- Levin, L. , Nesterovski, I. , and E. Yantovsky. 2003. “Zero emission Rankine cycle with separate ion transport membrane combustor,” presented at *7th Int. Conf. for a Clean Environment*, July 7-10, Lisbon, Portugal.
- Ritchie, J. T. , Richardson, J. T. , and D. Luss. 2004. Ceramic membrane reactor for synthesis gas production, *AIChE J.* 47 (9): 2092-2101.
- ten Elshof, J. E. 1997. *Dense Inorganic Membranes*. Ph. D. thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands.
- Yantovsky, E. , J. Gorski, B. Smyth, and J. E. ten Elshof. 2003a. “Zero Emissions Fuel-Fired Power Plant with Ion Transport Membrane,” presented at *2nd Annual Conf. for Carbon Sequestration*, May 5-8, Alexandria, VA, U. S. A.

第 6 章 ZEITMOP 循环的详细模拟

6.1 CO₂ 作为工质的透平机械

第 3 章计算的 CO₂ 准联合循环，是从外部源提供了氧气，而不是在本单元集成的。这里没有底部的空气循环。在这一章中，将对 ZEITMOP 循环，包含离子传输膜（ITM）氧反应器和底部循环进行更严格的计算。这里进入蒸汽透平前的工质，不是纯 CO₂ 而是和一定比例蒸汽的混合物，这将影响混合物热力学性质。由于在这些条件下会产生相当高的温度，工质被认为是一种理想气体的混合物。然而压缩机过程复杂，应考虑所有在 3.1 节中给出的热力学方程。

能够适用于零排放电厂的燃气轮机、压缩机和燃烧室需要到目前为止在燃气轮机技术方面获得的最好的流体技术。相对于空气，天然气的气体常数、声速（约为 270m/s）和比热比显著降低。为了实现一个空气压缩机的动力相似性，CO₂ 压缩机应该在叶尖速度减少约 25%（在同一马赫数下）和质量流量增加 15% 的情况下运行。因此，与其他透平机械相比，CO₂ 压缩机和透平是非常紧凑和高效的。

很明显，高效透平机械可大幅度提高循环的潜力。在本节中，我们将对最近的利用 CO₂ 作为工质运行的透平机械数据进行分析，以获取可靠的可以达到的透平等熵或多变效率。

一般而言，大功率等级的应用中，选用轴流式透平机械（压缩机和透平）。使用轴向多级机械的主要原因是它们相对较低的体积容量和较低的离心机械效率。透平机械设计的另一个重要方面是并网的同步和转速的设置。

在第 2 章中，Escher Wyss 有限公司在建造以 CO₂ 为工质的机械设备的实践中提到了 Keller 和 Strub（1968）的工作。这是一次成功地用于核能转换的例子。甚至在这之前，在 1940 年，D. P. Hochstein 建议将 CO₂ 替代水用在朗肯循环中，该循环采用燃用有机燃料的普通锅炉，这个 Hochstein 循环最终引起了核电工业的关注。

在 Gong 等人（2006）一个功率等级为 300MW 动力单元中，有关压缩机的数据如下。

主轴流压缩机在 32 °C 时，质量流量为 2100kg/s，流体密度为 650kg/m³，转速为 3600r/min，直径为 80cm，级数为 7（进口为 32°C），出口压力为 20MPa，压比为 2.6，效率为 89%。将压缩机等熵效率从 0.70 增加到 0.85，并且透平等熵效率增加到 0.90 时，循环效率将从 43.5% 提高至 46.5%。

这是由三菱重工公司 (Sato et al., 2004) 已经测试过的一个离心压缩机数据: 类型为径向, 7 级, 进/出口压力为 0.1/20.3 MPa 时, 平均压力比为 2.14, 入口体积流量为 $10.3 \text{ m}^3/\text{s}$ 或质量流量为 21.6 kg/s , 输入功率为 11.7 MW, 172.7°C 时排气密度为 291 kg/m^3 , 效率为 85%。

图 6-1 显示了 MAN 公司制造的强有力的整体化齿轮传动 CO_2 压缩机, 从其清晰的 T - s 图中可以看出, 它工作在超临界区域, 没有越过饱和线, 前七级后有中间冷却, 而后三级没有。所有其他大家熟知的用于工业上的 CO_2 压缩机都包含约 10 级。

最近, 基于在航空应用中的跨声速压缩机级的设计进展出现了一个新的概念。超音速压缩机可以大大减少压缩机级数和中间冷却器数量, 同时降低其质量和成本, 这样的系统一直是喷气式飞机首次飞行之后航空工业和能源工程师的梦想。因为 Ramgen 电力系统的成功, 现在梦想似乎成为了现实 (Lawlor and Baldwin, 2005)。

图 6-2 显示的是 RampressorTM 的示意图, 下面的是一个冲击波的示意图, 类似于超音速飞机发动机和 Rampressor 入口的进气。

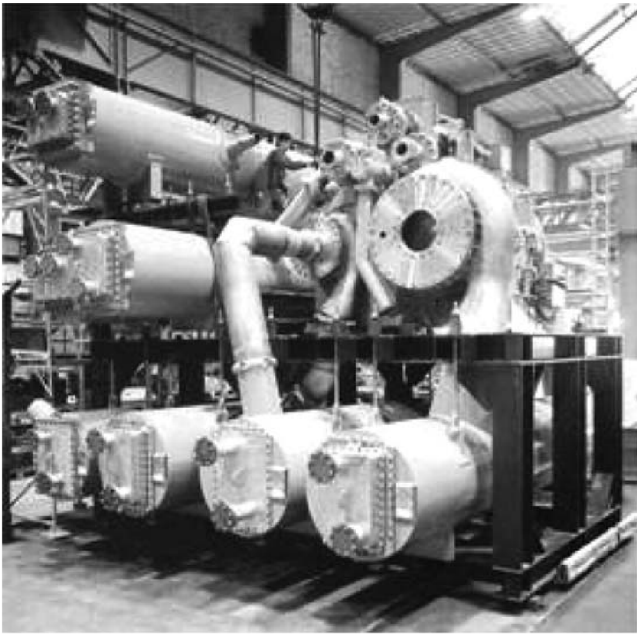
这种相似性启发 AVCO 实验室负责人 Arthur Kantrovitz 在 1946 年美国航空咨询委员会编号为 L6D02 的声学研究中心报告中提出“超音速轴流式压缩机”的概念。Ramgen 的主要思想是转子配置, 即没有叶片及由斜激波开始、较弱正激波结束的旋转系统。在这样一个系统中, 由于可压缩流体连续稳定的减速总压力几乎恢复到原来的状态。以空气为工质对 Rampressor 经过测试, 在入口约为两个马赫数的情况下, 转速达到 21300 r/min 。试验结果证实了计算的高度准确性。Lawlor 等人 (2005) 已比较了 Ramgen 压缩机与传统的离心机的基本性能参数, 见表 6-1。

可以看出, 一个 Ramgen 压缩机所需的输入功率是非常合理的, 它还有可以回收气体压缩热的额外收益 (超过 70% 可回收), 显著提高了能源利用的经济性。这种压缩机将更便宜、更紧凑, 比传统的设计更有效。

基于格拉茨 (Graz) 循环以前的工作进展, Jericha 等人 (2006) 提出了净输出功率为 400 MW 的透平机械部件的设计理念。这个功率是源于一个 490 MW 的透平轴单元, 这种尺寸规模设计采用双轴配置。一个快速运行的压缩轴由高压压缩机透平 (HPCT) 驱动, 而轴功率由发电透平 (HPT) 及低压汽轮机 (LPST) 组成。

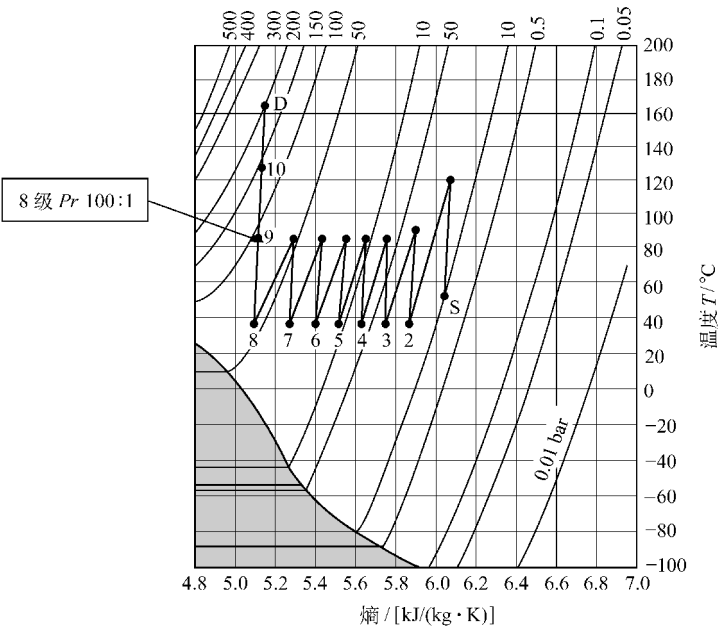
经过埃舍尔-韦斯 (Escher-Wyss) 测试 CO_2 透平似乎已被证实可用, 不会引起任何严重问题, 但所用材料要能够承受高温。

总之, 结论就是用于 ZEITMOP 循环的设备 (压缩机、透平、ITM 氧反应器) 是可以得到的, 至少可以用于一个示范电厂。用于循环计算的等熵效率图表与接下来章节中的假设是相近的, 因而也是相当正确的。



压力 P/bar

a)



b)

图 6-1 MAN 公司 10 级涡轮，200:1 CO_2 压缩机 (a) 以及 MAN 公司 RG053/10 压缩机和它的 T - s 图 (b) (10 级，200:1， CO_2)

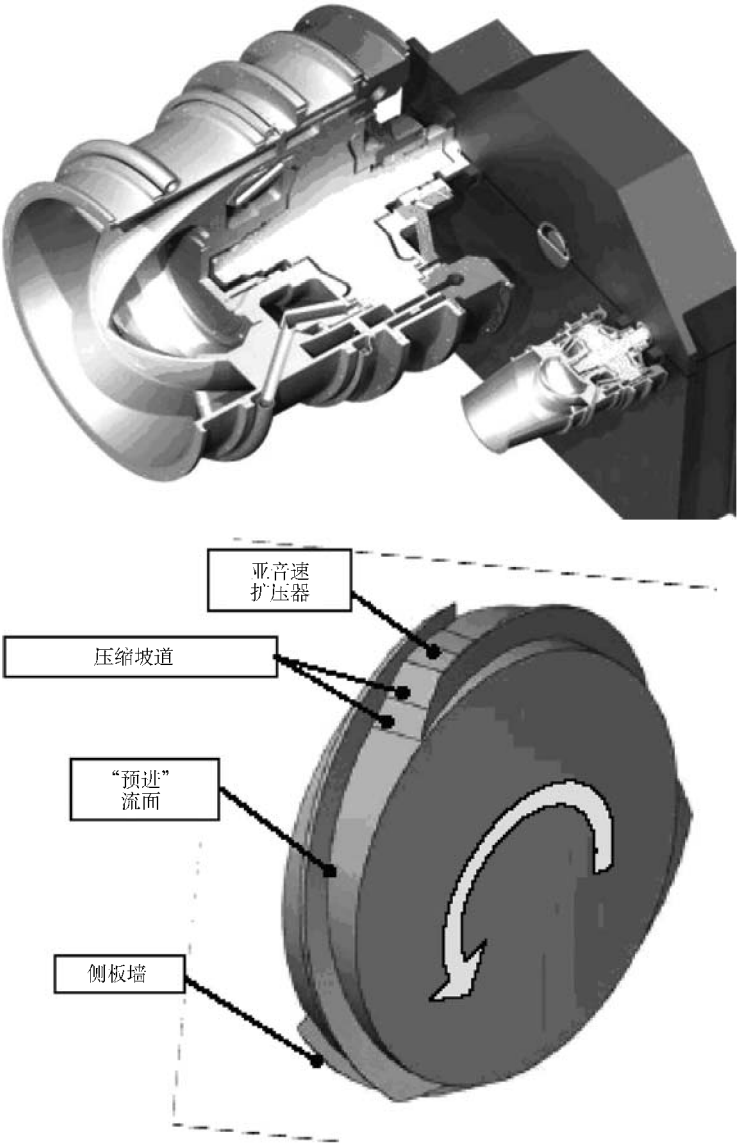


图 6-2 RampressorTM——一个超音速 CO₂ 压缩机
及其冲击波系统 (Gong et al. , 2006)

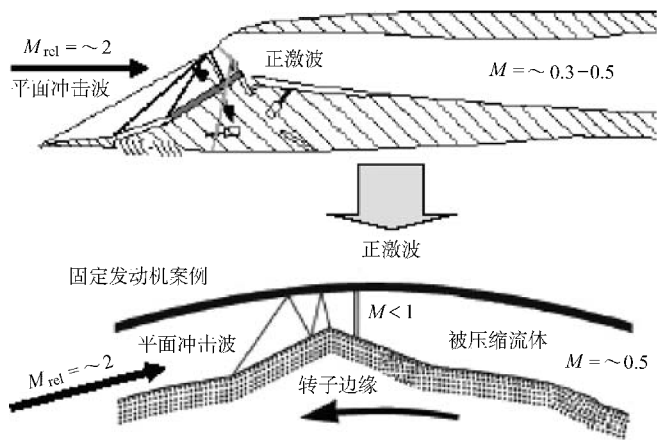


图 6-2 （续）

表 6-1 Ramgen 压缩机和传统压缩机的比较

参 数	压缩机类型		
	Ramgen	IGRC ^①	ILPC ^②
质量流量/（kg/h）	68000	68000	68000
出口体积流量/（m ³ /h）	36360	36360	36360
级数	2	8	12
中间冷却器	1	7	2
套管	1	1	3
功率/MW	7333	7382	8312
等温效率	65.8%	64%	56.9%
级/套管的排气温度/℃	243	99	193
最大热回收温度/℃	120	120	120
BHP/100	45.9	46.2	52.1
回收率（%）	71.8	7.5	50.2
净功率/kW	2.070	6.828	4.141

注：源自于 Lawlor, S., 2007。

① IGRC—整体齿轮径向压缩机。

② ILPC—联机流程压缩机。

6.2 ZEITMOP 循环分析

在先前提出的数据基础上，基于一个假设进行了详细的 ZEITMOP 循环分析，假设该循环极限压力接近 22MPa。选取如此高的压力水平以及最高温度范围，主要是来自早期利用在 COOPERATE 循环和 MATIANT 循环中假定数据所获得的结论，而这两个循环是 ZEITMOP 循环的先行者，如图 6-3 所示。

在一个标准的 Aspen Plus® 的 v. 11. 1 仿真环境下, 辅以额外的用于系统中非典型元件以及化学过程的程序进行分析取得了新的和更一致的结果。循环的稳态模拟直接连接到一个用于从空气中分离氧气 (ITM 单元) 的混合导电离子传输膜的简化模型。这一分析是基于 ten Elshof (1997) 用于 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 致密膜的性能数据和 Excel® 工作表计算。

为了验证 Aspen Plus 库用于计算循环中流体性质的可行性进行了一些模拟检测。计算的主要目的是要选择一个方便的既可以描述纯 CO_2 特性又可以描述其与蒸汽或氧气结合特性的状态方程 (EOS)。Peng-Robinson-Boston-Mathias (PRBM) 给出的状态方程显示了在更宽范围的状态参数和气体组成 (包括液体相变) 情况下, 模型的灵活性和结果的准确性。与早期针对一个标准 CO_2 和修改的维里 (virial) 状态方程手工计算与开发的步骤 (Yantovsky et al., 2004) 和方程相比, 该模型可以展示更多有关循环性能和每一单元运行过程有价值的信息。

目前的版本在主管路中引入了热交换器 HE3, 利用离开 ITM 分离器 (见图 6-3) 的贫氧空气, 加热从高压透平 (T- CO_2) 膨胀后的纯 CO_2 。高温的 CO_2 和氧气的混合物 ($\sim 700^\circ\text{C}$) 引入燃烧室 (CC)。很容易看到, 这种修改提供了更好的 CO_2 循环流的再热, 并且在假定的燃气温度范围内减少了燃烧室中燃料的消耗。利用贫氧空气流使该热量回收为更好地控制主循环的能源利用提供了一种好的措施, 同时也避免了由于贫氧空气排到环境中造成的大的能量损失。

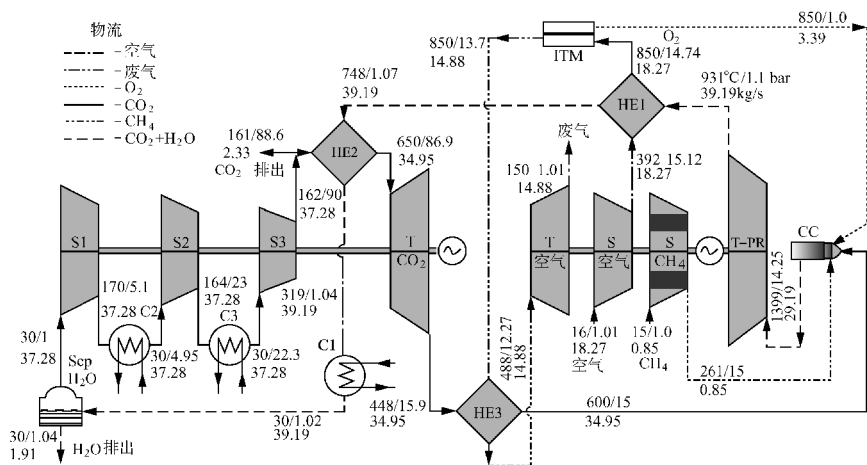


图 6-3 修改后的 ZEITMOP 流程图 (Yantovsky et al., 2006)

该 ZEITMOP 循环模拟显示了限制状态参数的范围对循环性能和效率有重要的影响。从忽略压力和热损失的理想情况开始, 通过对该循环的模拟, 已经发表了一些合理选取压力、温度和液流的基本知识。人们发现, 在分析阶段, 影响循环性能的主要因素应该从更广泛的变化极限压力和温度范围中获得。当选取循环的温度范

围为 1200 ~ 1500℃、压力范围为 8 ~ 22MPa 时，对这些案例进行了分析。

在这些顶循环条件下，热力参数的下限接近大气边界 (0.1MPa, 30℃)。在上面提到的参数限制条件下，对几个循环模拟的分析显示，净发电量和热循环效率随上限温度的变化几乎呈线性关系。在压力变化的上限区域，假定合理的用于运行这种能量转换单元数据（透平和压缩机各级的压力比、在热交换器和反应器中的能源密度流、ITM 的运行限制等）时呈相反的趋势。正如先前分析所断言的那样 (Yantovsky et al., 2004)，所计算系统的有效性要以实际的和典型的用在现代透平机械中压缩和膨胀过程的数据为基础。

接下来就要基于现代回热式热交换器和化学反应器中液流行为的典型数据，遵循第一定律原理进行稳态过程模拟。假设压力损失等于特定单元进口压力的 1% ~ 3%。高温透平叶片通道里高温冷却流引起的高温混合损失对循环性能有非常强烈的影响。

根据近期有关航空燃气轮机冷却的研究 (Mattingly et al., 2002)，这些损失改变了燃气轮机的效率 η_{t0} ，它与相对冷却流量 ε_{ct} 以及燃气温度 T_g (K) 近似成正比。

$$\Delta\eta_t \approx \eta_{t0} - 0.9\varepsilon_{ct} \quad (6-1)$$

式中

$$\varepsilon_{ct} = m_{ct}/m_g \approx (T_t - 1330)/8800 \quad (6-2)$$

在以上的计算方法中，只考虑了典型的燃气冷却系统（如冷 CO₂ 流从压缩机 S2 流出）。最近已开发出更新、更先进、更复杂的透平冷却系统（蒸汽冷却），但在这个分析中并没有考虑这种冷却系统。只是应当注意到，冷却导致的循环效率的降低与这些冷却损失是成正比的。

将离开 ITM 的贫氧空气加热中压 CO₂ 流（回到 ITM 和燃烧室）回热后，循环效率得到了合理改善（提高 5% ~ 7%）。

这是由于在燃烧室中用于化学反应和加热燃烧产物的能量需求更少了（燃料、氧气和空气所需量都变小）。空气量减少使空气压缩机的能耗变低（但紧接着，空气透平的有效膨胀功率也降低）。在循环的总能量平衡情况下，最终可以使循环效率增加。

图 6-4 和图 6-5 给出了最大循环压力为 9 ~ 21MPa 和最大限制温度为 1200 ~ 1500℃的分析结果。

这些数据比较了两种情况，第一种没有热交换器 HE3（如由 Yantovsky 等人讨论的，2004），以及第二种包括再生式热交换器。从这些图可以观察到热效率的增长（基于气体燃料甲烷的低发热量）趋势，效率极值点与高温透平 T-PR（见图 6-4）最佳操作条件一致。还可从图 3-3 和图 3-4 中看到由于透平冷却造成的“惩罚”。ZEITMOP 循环在接近最大压力 $P_{max} = 9\text{MPa}$ 和透平进口温度 (TIT) = 1400 ~ 1430℃时可获得较好的性能。

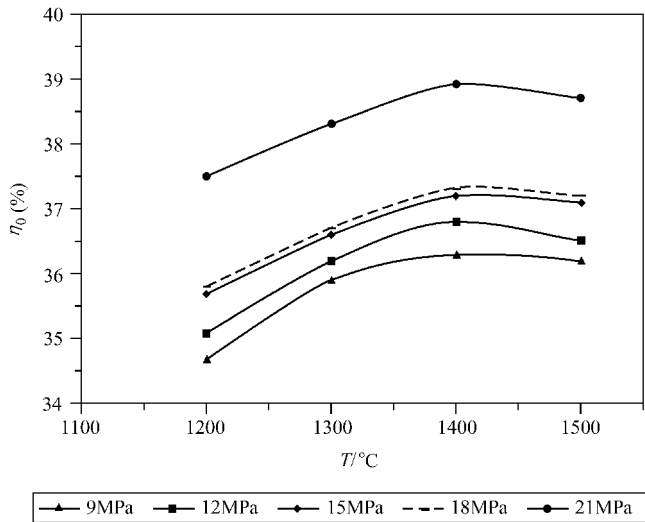


图 6-4 循环效率随温度的变化（没有热交换器 HE3）

应当提及的是，实际数据相对于以前获得的结果不容乐观。本案例与之前的采用类似的假设，表 6-2 和表 6-3 显示了最终计算的一些结果。

已找到在所有分析条件下较高热能输出和净透平输出的情况，但表 6-2 及表 6-3 列出的数据仅提到了循环主要状态参数（1200 °C，9MPa）的低限值。很容易看到，在这种情况下（1200°C，9MPa）引入热交换器 HE3 到再循环的 CO₂ 流中，使得进入燃烧室的 CO₂ + O₂ 流的温度增加接近 167°C，从而在燃烧室中带来可观的节能效果。由此导致的循环效率（见图 6-5）比在图 6-4 中提出的循环高约 5.8%，燃料消耗约降低了 18%。这种关系使得进一步的测试和更详细的分析具有非常实际的意义。这是一个对所有系统部件以及整个循环进行分析的起点。

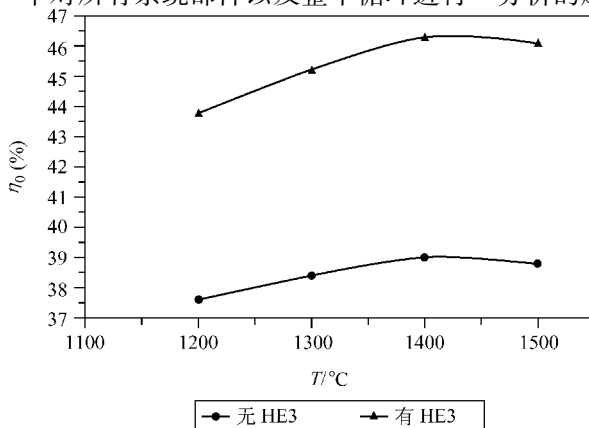


图 6-5 加入 HE3 后引起循环效率的增加

基于这些最终的结果获得一个重要结论——得到的循环热效率存在一个可重现的变化趋势，但是，与没有热交换器 HE3 的基本情况相比，热效率提高 5% ~8%，消耗的燃料减少了 20%。此外，贫氧空气在透平 S-AIR 膨胀后的最终状态参数应更接近于正常的大气条件。从技术角度来看，在示范电厂中，安排 ZEITMOP 循环是有可能的。在微型热电联产系统方面的进展足以发展示范性的 100 ~200kW 的动力单元。

表 6-2 ZEITMOP 透平和压缩机负荷

单元	功率 /kW	质量流量 / (kg/s)	效 率	等熵焓变 / (kJ/kg)	压 力	
					P_{in}/bar	P_{out}/bar
T-AIR	6124. 14	17. 818	0. 890	386. 19	12. 73	0. 89
T-PR	21394. 72	38. 143	0. 895	626. 20	14. 25	1. 10
S-CH ₄	404. 20	0. 640	0. 870	549. 45	1. 00	15. 00
T-CO ₂	7664. 49	34. 949	0. 880	249. 21	85. 90	15. 00
S1	4682. 06	36. 707	0. 870	110. 97	1. 00	5. 10
S2	4278. 84	36. 707	0. 870	101. 41	4. 95	23. 00
S3	3563. 87	36. 707	0. 850	82. 53	22. 30	90. 00
S-AIR	8087. 53	20. 371	0. 850	337. 46	1. 01	15. 01

注：源自于 Yantovsky, E et al. , 2004。

表 6-3 ZEITMOP 物流数据 (1200℃/9MPa)

物 流	流 量 / (kg/s)	温 度 /℃	压 力 /bar	焓 / (kJ/kg)	熵 / (kJ/kgK)
AIR-1	20. 37	15. 0	1. 013	10. 44	0. 1041
AIR-2	20. 37	396. 7	15. 01	396. 57	0. 1969
AIR-3	20. 37	760. 0	14. 74	793. 58	0. 6864
AIR-4	17. 82	760. 0	12. 73	800. 22	0. 6865
AIR-4A	17. 82	424. 9	12. 73	421. 11	0. 2830
AIR-5	17. 82	100. 3	1. 010	77. 39	0. 3540
B-TLEN	2. 554	760. 0	0. 130	745. 50	0. 6703
C-MIX	37. 50	577. 0	13. 0	774. 22	0. 6880
CH ₄ -1	0. 640	15. 0	1. 0	36. 69	0. 4938
CH ₄ -2	0. 640	260. 8	15. 0	668. 24	0. 5096
E-PR1	38. 14	1199. 5	14. 25	1152. 26	1. 6324
E-PR2	38. 14	780. 5	1. 10	594. 52	1. 6888
E-PR3	38. 14	608. 2	1. 07	548. 59	1. 4692
E-PR4	38. 14	200. 4	1. 04	168. 82	1. 5408
E-PR5	38. 14	30. 0	1. 01	31. 48	1. 6395
H ₂ O	1. 346	30. 0	1. 01	125. 69	0. 4366
CO ₂ + 1	36. 71	30. 0	1. 00	29. 37	0. 0827

(续)

物 流	流 量 / (kg/s)	温 度 /℃	压 力 /bar	焓 / (kJ/kg)	熵 / (kJ/kgK)
CO ₂ + 2	36. 71	170. 1	5. 10	156. 92	0. 1209
CO ₂ + 3	36. 71	30. 0	4. 95	29. 27	0. 0927
CO ₂ + 4	36. 71	164. 4	23. 0	145. 83	0. 1279
CO ₂ + 5	36. 71	30. 0	22. 3	29. 79	0. 0719
CO ₂ + 6	36. 71	161. 6	90. 0	125. 88	0. 1130
CO ₂ + 7	34. 95	161. 0	88. 6	125. 89	0. 1131
CO ₂ + 8	34. 95	590. 0	85. 9	568. 62	0. 4034
CO ₂ + 9	34. 95	397. 5	15. 0	346. 78	0. 4489
CO ₂ + 9A	34. 95	565. 0	15. 0	531. 23	0. 5573
CO ₂ + OUT	1. 758	161. 1	88. 6	125. 88	0. 1130

6.3 将燃烧室和 ITM 反应器集成到一起的 ZEITMOP 循环

最初的循环 (Yantovsky et al. , 2004) 包括氧传输膜 (OTM) 空气分离装置和一个独立的燃烧室。当燃烧温度为 1200 ~ 1500℃, OTM 装置操作温度为 750 ~ 1000℃时, 采用 Aspen Plusv. 10 仿真软件对该循环进行的详细模拟结果, 由 Yantovsky 等人发表在 2006 年的 ECOS 会议上。在这里, 我们将这种流程称为独立的 ZEITMOP。

一个不同于以上循环的可能的设计即将燃烧室与空气分离装置整合起来。Foy 和 McGovern 在 2006 年的 ECOS 会议上, 基于一个简化的联合循环模型, 当燃烧温度和 OTM 操作温度为 1000℃和 1400℃时, 给出了初步的计算结果。

这种循环设计被称为联合的 ZEITMOP。本节介绍一个详细的运行温度处于 900 ~ 1500℃之间的联合的 ZEITMOP 的用 Aspen Plus 仿真软件模拟结果 (Foy et al. , 2007)。

OTM 温度会等于燃烧温度, 而燃烧温度本来比 OTM 可达到的温度高。氧气通过膜后会被迅速消耗掉, 以维持在膜燃烧侧低的氧气分压。

这些因素都将增加每单位膜面积的氧气流量。因此联合后的单元在体积上将要比原来设计 (分开的) 中的空气分离装置小很多, 燃烧室将被取消。

这种电厂在尺寸甚至成本上的下降促使人们要进一步研究这种新设计对循环的影响规律。

燃烧发生的温度, 将取决于 OTM 材料的限制。最近工业界已开始研究用于燃烧 (van Hassel et al. , 2005) 的 OTM 材料。目前, 这些材料可以承受的最高温度是 1000℃, 不过, 这个温度未来还会提高的。

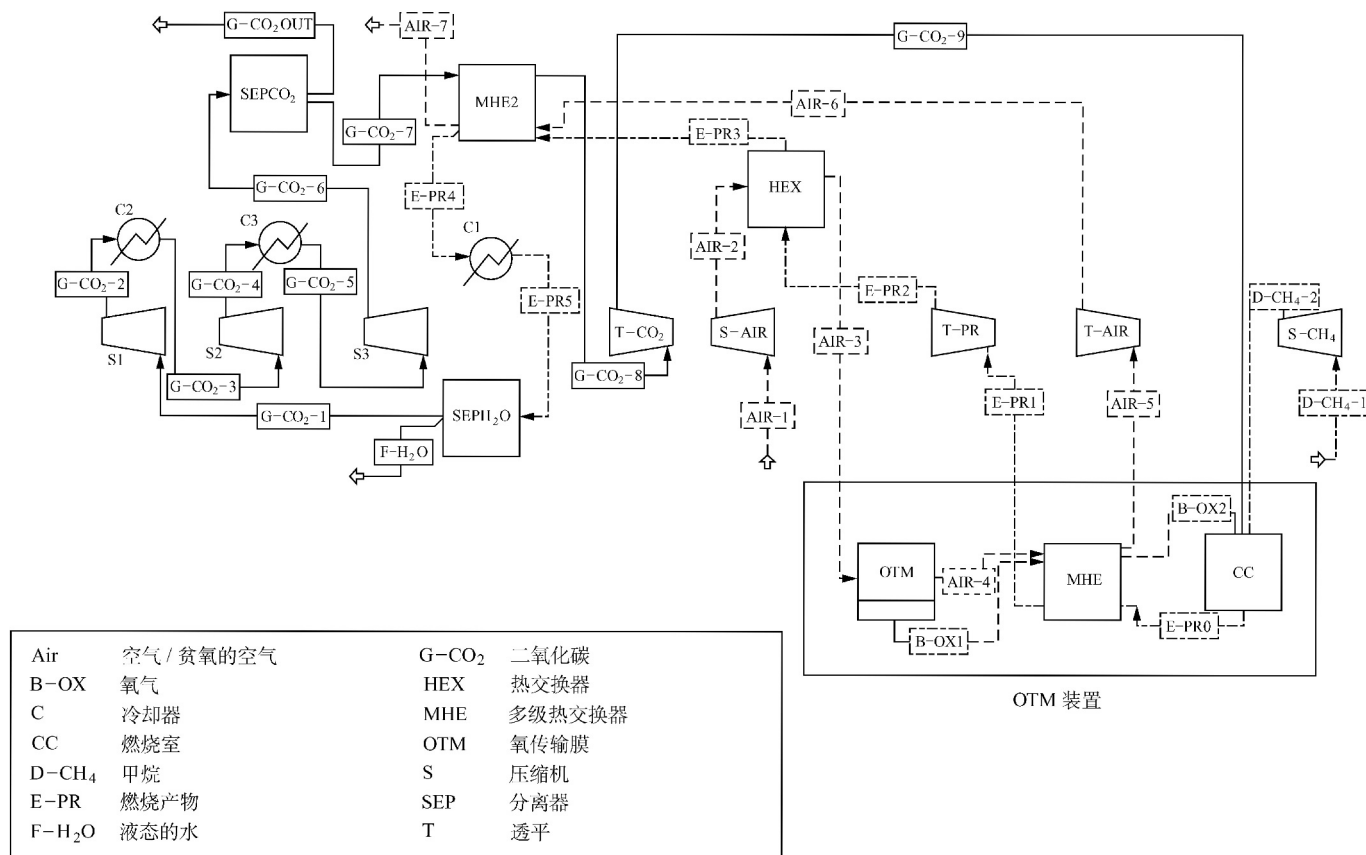


图6-6 联合的ZEITMOP循环模型 (Foy et al., 2007)

Foy 和 McGovern (2006) 的结论是, 在高的燃烧温度时, 联合的 ZEITMOP 循环的效率接近于独立的 ZEITMOP 循环的效率, 但在燃烧温度低时, 联合方案的效率比在燃烧温度高时的任一种方案的效率都低。

换言之, 只要 OTM/燃烧装置可以在高温下运行, 联合方案就是值得的。它的流程如图 6-6 所示。

甲烷 ($D-CH_4-1$) 被压缩 ($D-CH_4-2$) 后, 进入 OTM 装置, 在这里, 它在有 CO_2 存在的情况下和氧气燃烧。燃烧产物 ($E-PR-1$) 膨胀后 ($E-PR-2$) 在两个热交换器 ($E-PR-4$) 和冷却塔中被冷却, 从而降低温度到 $30^\circ C$, 导致水的凝结 ($E-PR-5$)。然后液体水分离排出 ($F-H_2O$), 留下纯的 CO_2 ($G-CO_2-1$), 然后 CO_2 被间接冷却 ($G-CO_2-6$) 压缩。

一部分燃烧产物被排出 ($G-CO_2-OUT$), 而剩下的在回到 OTM 装置 ($G-CO_2-9$) 之前被加热并且膨胀。空气 ($AIR-1$) 被压缩加热后进入 OTM 装置 ($AIR-3$)。热的贫氧空气膨胀冷却后重新进入大气 ($AIR-7$) 中。

6.4 氧传输膜装置的模拟

氧传输膜 (OTM) 是在陶瓷晶格里包含氧离子空穴的陶瓷膜 (见第 4 章)。当被加热时, 激活的氧离子可以利用这些空穴穿过晶格。

有两种具有氧离子传输能力的陶瓷类型: 钙钛矿和萤石。钙钛矿氧传输陶瓷具有化学结构 ABO_3 。萤石氧传输陶瓷具有化学结构 AO_2 (例如, 氧化锆)。

由 Nernst-Einstein 方程给出的穿过 OTM 的氧气流量, 显示流量随着穿越膜时氧分压差的不同而上升, 当耗氧反应发生在膜的一侧时, 可特别地高。

氧气通量也与温度成比例, 所以一个放热耗氧反应可以提供一个非常高的氧气通量。燃烧似乎是理想的应用此种膜的过程。然而, 在高温下陶瓷会烧结, 并最终融化, 所以每一个 OTM 材料有一个最大的操作温度。钙钛矿材料通常具有的最高温度为 $800 \sim 1000^\circ C$ 。萤石材料能承受的温度要高得多; 然而, 萤石材料比钙钛矿的氧气通量低。

在世界各地, 一些公司和集团不断开发新的 OTM 材料。OTM 材料将发展到最高温度高于 $1400^\circ C$, 并具有相对高的通量, 这是完全有可能的。改进后的萤石膜可能是这一发展的关键。

用在 ZEITMOP 循环中的 OTM 装置将最有可能由一堆管子组成, 很像一个壳管式热交换器 (见图 5-2), 一边是空气, 另一边是 CO_2 。Warchol (Foy et al., 2007) 模拟了一个从空气中分离一些氧气的 OTM 装置, 其运行温度在 $750 \sim 1000^\circ C$ 之间。

然后氧气流与 CO_2 流混合。这意味着在图 6-7 所示的状况 (燃烧温度为

1400℃的数据) 被模拟, 如图 6-8 所示。因此, 该模型假设 OTM 材料温度是 925℃, 而实际的 OTM 材料平均温度接近 780℃。

通量的减少只会影响 OTM 装置的物理尺寸大小而不是循环的效率, 所以这并不影响该模型的有效性。然而, 这个简化的模型也不允许 OTM 装置本身的热传递。虽然对于低温比是可以接受的, 假设当燃烧发生在 OTM 渗透侧时, 这种假设是不能接受的, 如对于联合的 ZEITMOP, 因为该装置很可能会作为一个热交换器运行。

事实上, 基于假设的热导率、厚度和 OTM 材料面积的初步计算, 显示在所研究的温度下, 该装置将作为一个近乎完美的热交换器运行。在这篇文章中提出的模型中, OTM/燃烧装置模拟为一个从空气中分离氧气的装置、一个热交换器和一个燃烧室。因此, 图 6-9 所示的情况被模拟, 如图 6-5 所示。

Yantovsky 等人 (2006) 提出的结果是在燃烧温度为 1200 ~ 1500℃、CO₂ 输送压力为 90 ~ 210bar、有和没有额外的热交换器的条件下得出的。

在本节中, 我们提出的循环模拟结果如图 6-6 所示, 在相似的温度和 CO₂ 的压力下, 并且当 CO₂ 输送压力为 210bar 时, 燃烧压力为 3 ~ 40bar。

在模拟中使用的假设为:

- 1) OTM 使用的数据部分基于由 ten Elshof (1997) 公布的数据和部分基于由 Kharton 等人 (1999) 公布的数据。
- 2) OTM 装置能够承受 1.15 倍于薄膜压力范围内的总压比。
- 3) OTM 装置可以承受在 1.4 倍于薄膜温度范围内的温度比。
- 4) 98% 的甲烷 (CH₄) 转化为 CO₂ 和 H₂O, 没有出现其他的燃烧气体产物。
- 5) 热交换器节点温差为 14 ~ 16℃。
- 6) 在所有相关的状态点中, 用 Peng-Robinson-Boston-Mathias 的状态方程来计算 CO₂ 和 CO₂ 和水蒸气或氧气的混合物的物性。
- 7) 热交换器和冷却器的压力损失为进口压力的 3%。
- 8) 分离器的压力损失为进口压力的 1.5%。

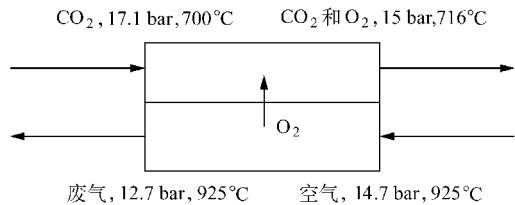


图 6-7 在独立的 ZEITMOP 中 OTM 装置的进出口 (Foy et al., 2007)

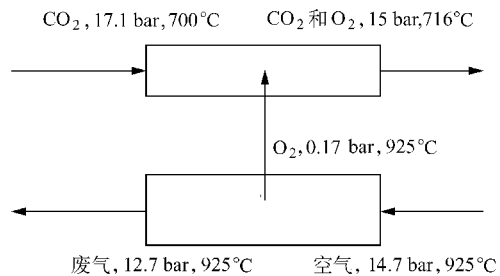


图 6-8 独立的 ZEITMOP 中使用的 OTM 简化模型 (Foy et al., 2007)

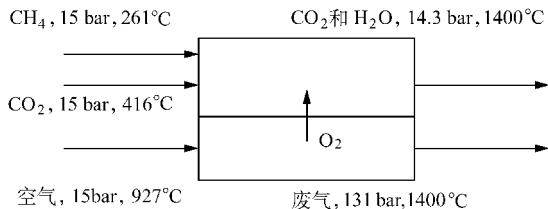


图 6-9 在联合的 ZEITMOP 中 OTM 装置的进出口 (Foy et al., 2007)

9) OTM 装置压力损失是基于实验数据 (ten Elshof, 1997) 的。

10) 除了最后 CO_2 压缩阶段等熵效率为 85%，其他的压缩机等熵效率为 87%。

11) 因为如第 3 章所述的冷却流的影响，对透平效率进行了调整。考虑到一股冷却流的影响，但没有模拟冷却流本身。因此空气和燃烧产物透平的等熵效率是变化的，从 900℃ 时的 89.5% 到 1500℃ 时的 85%。

12) 在 30℃ 时排出热量。

13) OTM 可以从空气去除 60% 的 O_2 。

6.5 结果和讨论

当 CO_2 输送压力为 210bar，在不同的燃烧温度和压力下，联合的 ZEITMOP 循环的效率如图 6-6 所示。燃烧温度引起效率的变化要比燃烧压力引起效率的变化大。对所有燃烧的压力下效率都随着温度上升。在相对较低的燃烧压力 (3 ~ 10bar) 下，效率随温度平稳上升。在 40bar 的压力下，有不同形状的曲线，在较低温度时效率急剧增加，在较高温度时坡度较缓。

在中间的燃烧压力 (15 ~ 30bar)，在效率和温度曲线中有两个不同的区域。在较低温度下，曲线类似于高压曲线，而在较高温度下，曲线类似于低压曲线。通过对个别流管的温度进行分析，可以发现，这与多管流热交换器有关，MHE2 如图 6-10 所示。热量从贫氧空气流 Air-6 和传热燃烧产物流 E-PR3 传到 CO_2 循环流 G-CO2-7。在较低的燃烧温度 (15bar 时 1000℃ 以下，20bar 时 1100℃，30bars 时 1300℃) 下，在 MHE2 入口处 E-PR3 比 Air-6 温度高；而在较高的燃烧温度下，Air-6 比 E-PR3 温度高。由于 CO_2 流的温度取决于两个进料流的热， CO_2 透平功率输出直接受这种变化影响。

曲线斜度变化的第二个原因是，燃烧温度直接影响系统中 CO_2 循环量，因为 CO_2 对燃烧室来说是作为一个冷却剂的。在曲线陡峭的部分，较低的温度和压力情况下，这种差异更加明显。因此，这些都直接影响 CO_2 透平所产生的功率和循环效率 (见图 6-11)。

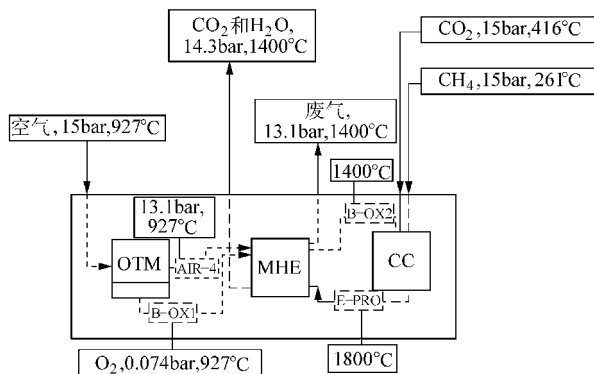


图 6-10 联合的 ZEITMOP 中使用的 OTM 简化模型 (Foy et al., 2007)

在 1150℃ 以上的温度, 发现最高的效率处在燃烧压力为 3~5bar 的区域。

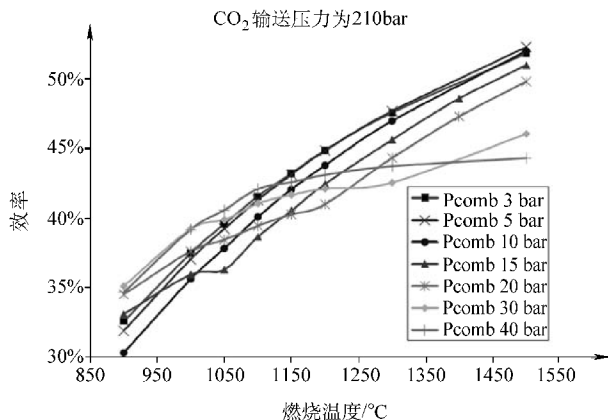


图 6-11 当 CO₂ 的输送压力为 210bar 时联合的 ZEITMOP 的效率 (Foy et al., 2007)

在燃烧压力为 15bar、不同燃烧温度和 CO₂ 输送压力情况下, ZEITMOP-combined 循环的效率如图 6-12 所示。

当 CO_2 输送压力下降时, 效率上升。这是因为压缩的 CO_2 所需的功变小。

在碳捕获和储存的情况下，CO₂ 将被封存，并在封存地点会需要一个特定的压力。如果循环提供的液态 CO₂ 的压力低于这个压力，就需要被压缩了。

由 Foy 和 McGovern (2006) 提出的计算显示这是不值得的。它显示当循环运行在最小的 CO₂ 输送压力时, 循环效率最优, 这适用于已经选定的 CO₂ 封存情况。为了增强天然气回收将 CO₂ 压缩到 190bar 的压缩机是可以获得的。因此, 所需的 CO₂ 输送压力很可能在 180 ~ 210bar 之间, 取决于一个特定气井或其他封存选择。

先前分析的带一个额外的热交换器的独立的 ZEITMOP 循环的效率和联合的

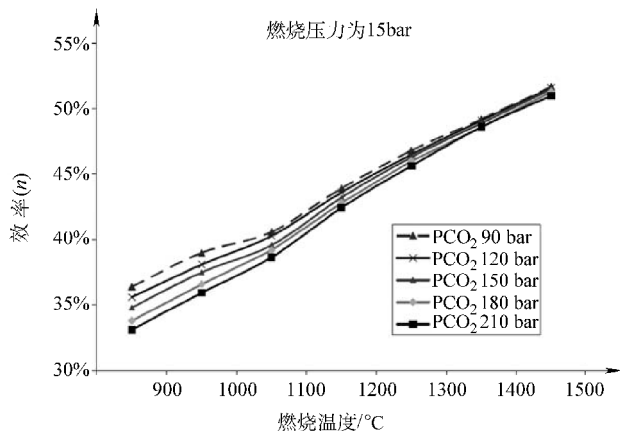


图 6-12 当燃烧压力为 15bar 时联合的 ZEITMOP 循环的效率 (Foy et al., 2007)

ZEITMOP 循环的比较如图 6-13 所示。在 1200℃ 以上的高温，联合的 ZEITMOP 循环比独立的 ZEITMOP 循环更高效。低于这个温度时，两个循环的效率要低得多。

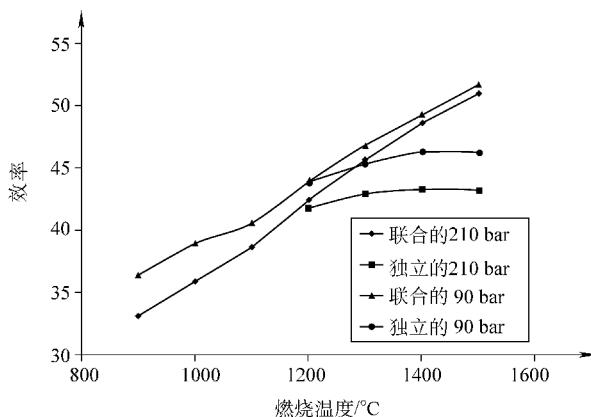


图 6-13 联合的 ZEITMOP 和独立的 ZEITMOP 循环的效率 (Foy et al., 2007)

Graz 小组 (Jericha et al., 2004) 已经开发了用于透平的设计，该透平可以在 1300℃、CO₂ 占 77%、H₂O 占 23% 的情况下运行，因此建一个燃烧温度低于 1200℃ 的 ZEITMOP 电厂似乎不太可能。在这种情况下，必须开发出能承受更高燃烧温度的 OTM 材料。

如果得不到这些材料，将 OTM 装置与燃烧室分开，应该维持较高的燃烧温度，结果表明：

1) 在 1200℃ 以上的温度下，联合的 ZEITMOP 的效率比独立的 ZEITMOP-separate 的效率。这种改进随着燃烧温度升高而增加，从在 1200℃ 不到 1% 至在

1500℃时的5%~8%。

2) 在燃烧温度处于1200℃以上时,OTM装置和燃烧室的联合是值得的。

3) 如果没有可承受1200℃以上的燃烧温度的OTM材料,将允许在ZEITMOP循环中使用独立的燃烧室和OTM装置,从而实现较高的燃烧温度、更高的效率。

4) 将燃烧气流与CO₂和空气流进行热交换可提高效率,这已被证实。

5) ZEITMOP-combined循环的最佳条件是:燃烧温度尽可能地高,燃烧压力为3~5bar,为了最终的应用,CO₂输送压力应尽可能地低。

参考文献

- Anderson, R. E. et al. ,2004. "Demonstration and Commercialization of Zero-Emission Power Plant," in *Proc. 29 Techn. Conf. on Coal Utilization & Fuel Systems*, April 18-22, Clearwater, FL, U. S. A. Clean Energy Systems, company website, [www. cleanenergysystems. com](http://www.cleanenergysystems.com), (accessed Sept. 11, 2007).
- Foy, K. and J. McGovern. 2006. "Analysis of the effects of combining air separation with combustion in a zero emissions (ZEITMOP) cycle," in *Proc. of ECOS 2006*, July 12-14 Aghia Pelagia, Crete, Greece, 1693-1701.
- Foy, K., Warchol, R., and J. McGovern. 2007. "A Detailed Simulation of the ZEITMOP Cycle with Combined Air Separation and Combustion," in *Proc. of ECOS 2007*, A. Mirandola et al. (eds.), June 25-28, Padova, Italy, 349-356.
- Gong, Y. et al. ,2006. "Analysis of Radial Compressor Options for Supercritical CO₂ Power Conversion Cycles," *Topical Report, MIT-GRF-034*, Aug. 30, [http://nuclear. inl. gov/deliverables/docs/topical_report_mit-grf-034. pdf](http://nuclear.inl.gov/deliverables/docs/topical_report_mit-grf-034.pdf) (accessed Oct. 19, 2007).
- Jericha, H. et al. ,2004. Design optimization of the Graz cycle. *ASME Trans. , J. Eng Gas Turbines & Power*. 126 (4): 733-740.
- Jericha, H., Sanz, W., and E. Göttlich. 2006. "Design Concept for Large Output Graz Cycle Gas Turbines," presented at ASME Turbo Expo, Barcelona, Spain, Paper GT2006-90032.
- Keller, C. and R. Strub. 1968. "The gas turbine for nuclear power reactors," presented in *VII World Energy Congress*, Moscow, Paper 167.
- Kharton, V. et al. ,1999. Perovskite-type oxides for high-temperature oxygen separation membranes. *Jour. of Membrane Sci.* (163): 307-317.
- Lawlor, S. and P. Baldwin. 2005. "Conceptual Design of a Supersonic CO₂ compressor," in *ASME, TURBO EXPO 2005*, June 6-9, Reno, Nevada, Paper GT-2005-68349, [www. ramgen. com/apps_comp_storage. html](http://www.ramgen.com/apps_comp_storage.html) (accessed Aug. 15, 2006).
- MAN TURBO AG company website, "10-stage integrally-gearred compressor for urea synthesis processes," [http://www. manturbo. com/en/700/](http://www.manturbo.com/en/700/) (accessed Jan. 19, 2007).
- Mattingly, J. D. et al. ,2002. *Aircraft Engine Design* (2nd ed.). New York: AIAA Edu. Ser.
- Mohanty, K. K. 2003. Near-term energy challenge. *AIChE Jour.* 49 (10): 2454-2460.

- Renz, U. et al., 2005. "Entwicklung eines CO₂-emissionsfreien Kohleverbrennungs-processes zur Stromerzeugung," *RWTH Aachen CCS-Tagung*, Nov. 10-11 Jülich, Germany (in German).
- Sato, T., Tasaki, A., and J. Masutani. 2004. "Re-injection Compressors for Greenhouse Gas CO₂," Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., *Technical Review*, vol. 41, No. 3 (June, 2004).
- Sundkvist, S. G. et al., 2001. "AZEP—Development of an integrated air separation membrane—gas turbine," in: *2nd Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Oct. 26, Göteborg, Sweden. www.entek/chalmers.se/~anly/symp/symp2001 (accessed Nov. 5, 2004).
- ten Elshof, J. 1997. Dense inorganic membranes. Ph. D. thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands.
- van Hassel, B. A. et al., 2005. "Advanced Oxy-Fuel Boilers for Cost-Effective CO₂ Capture," in *Proc. of 4th Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration*, May 5-10, Alexandria, VA, U. S. A., Paper 215.
- Warchol, R. 2006. A Perspective on Low Emission Power Cycles Using Carbon Dioxide. Ph. D. thesis, Rzeszow University of Technology, Rzeszow, Poland (in Polish).
- Yantovsky, E. et al., 2004. Zero-emission fuel-fired power plants with ion transport membrane. *Energy Jour.* 29 (11-12): 2077-2088.
- Yantovsky, E., Gorski, J., Smith, B., and J. ten Elshof. 2004. Zero emission fuel-fired power plant with ion transport membrane. *Energy Jour.* 29 (12-15): 2077-2088.
- Yantovsky, E., Gorski, J., and R. Warchol. 2006. "Toward the optimization of the ZEITMOP cycle," in *Proc. of ECOS 2006*, July 12-14, Aghia Pelagia, Crete, Greece, 913-919.

第7章 带有富氧燃烧的零排放活塞发动机

7.1 罪魁祸首

在《国际动力工程》(PEi)杂志2007年第1~2期的“卷首”中,资深编辑 Heather Johnston 问到:“CCS(碳捕获与储存)已经准备好了吗?”她补充说“人们注意到 CCS 被谈论为主流话题,火热程度就像一两年前美国国际能源电力展那样不可思议”。在接下来的一期中,她指出“总部位于德克萨斯的 Hunton 能源公司,宣布投资 24 亿美元建造带有 CO₂ 捕获与储存功能的 IGCC 电厂”。世界能源理事会包含了政策的改变“电力部门应该迅速贯彻……电厂的碳捕获与存储……”

纵观现代海量的 CCS 方面的文章,我们应该记住由 C. Marchetti 在 1977 年提出的第一个建议,还有记载的关于工程活动方面的历史(见第 2 章),在美国以及国际上关于温室气体控制技术的年会上,我们也能看到对于 Johnston 问题的肯定的积极的答复。

然而燃煤电厂并不是碳排放惟一的罪魁祸首,更严重的是川流不息车辆的排放,由于体积与重量的限制,在这些运输工具上实施碳捕获要困难得多,但捕获的原则是与电厂一致的。在人口稠密的城市地区,针对活塞发动机,我们应当努力发展带有热电联产的小电厂,实现集中供热,因为这些电厂是零排放的。

众所周知的是,美国的运输消耗了 70% 的石油并产生三分之一的碳排放,许多美国与日本的汽车公司正积极地研发燃料电池与氢能汽车,以用来减少排放。通用汽车燃料电池研究部主任 Byron McCormick (2003) 说:

到目前为止,我们已经将车载燃料电池的成本降低到了 10 倍,但我们仍然有一段很长的路要走,我们需要将成本再降低 10 倍才能将成本降低到与如今的活塞发动机媲美。

假设成本与时间成指数衰减,那么这个实现这个 10 倍下降可能要到本世纪末。

Steve Ashley (2005) 也指出:

如今在全球范围内据报导有 600 ~ 800 辆燃料电池汽车正在研制中……在过去

的 10 年，汽车产业与各国政府投资了数百亿美元来实现清洁高效的推进技术，以便取代古老的内燃发动机……几乎所有的汽车公司都呼吁政府加大对基础研究和氢气分布系统的投资……但是没人知道如何在适当的容器中储存足够量的氢燃料。

为了实现洁净的推动系统，许多的公司与实验室都在清洁推进系统开发上齐心协力，并且努力将氢能汽车与燃料电池汽车的价格降到合理范围。但是直到现在，与汽油或压缩天然气汽车相比，实验中的数百辆汽车没有一辆能够携带足够的能量。这问题看起来很难解决，对它的关注已上升为最高的政治层面上。维基百科（2006）有带减排功能的各种车辆的详细分类，这些能够反映相关的研究工作进展。

加州空气资源委员会（CARB）已经证实了一种超低排放车辆（ULEV），与那年发布的新车排放的平均水平相比，污染物排放减少了 50%，超低排放车辆是加州空气资源委员会对车辆排放水平分类标准中的一种，购车者他们的新车能生产并形成整个车辆分类标准中的一部分，这里列出了按排放量递减顺序的车辆分类标准：

TLEV：过渡低排量机动车，这是加州最不严格的排放标准，从 2004 年起已逐步淘汰。

LEV：低排放机动车，从 2004 年起加州所有新销售的汽车至少要有 LEV 等级或更高的排放等级。

ULEV：超低排放机动车，与新年度车型车相比降低 50% 的排放。

SULEV：高超低排放机动车，与新年度车型车平均水平相比降低 90% 的排放。

PZEV：部分零排放机动车，满足 SULEV 排气管排放标准，零气体污染物排放，15 年每行驶 15 万 km 保修其排放控制元件。没有气体排放物意味着车辆在驱动时的污染物排放要比传统的汽油车在空转时排放的污染物还要低。

AT PZEV：先进技术的部分零排放机动车，AT PZEV 符合 PZEV 要求并额外具有零排放特性，一个引擎排放符合 PZEV 标准的专门的压缩天然气机动车或混合动力汽车可以叫做 AT PZEV。

ZEV：零排放机动车，尾气排放近乎于零，与年度新车型车相比排放量减少了 98%，电池电动汽车与氢燃料电池汽车都属于这一类。

不幸的是，电动和氢能汽车所谓的“零排放”是一种谬误。它忽略了生产电力的发电厂和生产氢燃料压缩空气时的二氧化碳的排放。零排放的膜活塞发动机系统（ZEMPES）对于零排放机动车来说不失为较便宜与可靠的解决方法。

本章旨在推翻在进行 ZEMPES 示范时的不作为，通过 ZEMPES 实现零排放不需要改变燃料供应的基础设施或对发动机结构进行大的改动，排放物在车上从气态转变为液态，进入加油站时排出并被深埋地底。

零排放膜活塞发动机上附加的设备可以由采用富氧燃烧后增加的功率抵消。然而,大量的电池、带有压缩氢气的储罐或氢燃料转化器是实现清洁排气不可避免的代价。

尽管有关于零排放透平循环的大量报告,但是除了这些作者外,几乎没有关于描述零排放活塞发动机的报告。

7.2 零排放膜活塞发动机概述

在这一章中,我们将继续介绍零排放膜活塞发动机,它不包含燃料电池、氢电池和电力电池。它只是根据古老的已有一百多年发展历史的活塞发动机来取得良好的性能和合理的成本,该系统不会改变燃料供应系统。主要的新组分是离子传输膜反应器(ITMR),并且经过空气化工产品有限公司(Air Products)、普莱克斯(Praxair)、挪威水电(Norsk-Hydro)以及各种其他公司的发展,它已接近商业化应用,详细的原理如图7-1a所示,燃料在ITMR中的流动情况如图7-1b所示。注意在图7-1a中,这个反应器被命名为AMR(自动膜反应器)。

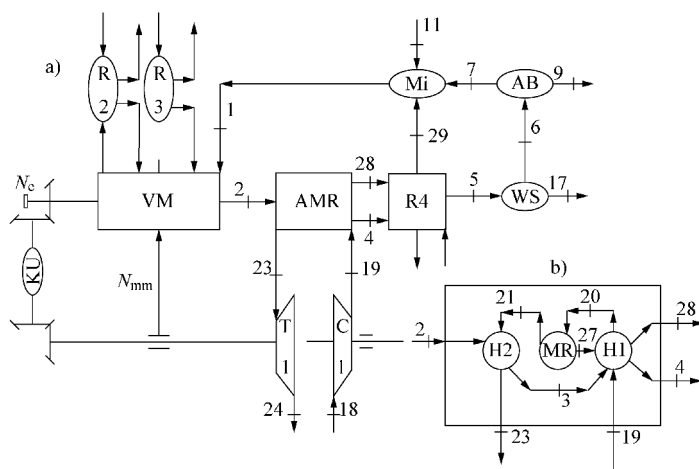


图7-1 带有富氧人造空气(主要是氧气与二氧化碳混合物)的ZEMPES示意图(Shokotov and Yantovsky, 2006)

注:图中数字代表节点数。

VM—活塞发动机 N_e —有效功率 R—散热器-冷却器 WS—水分离器

AB—分离器 Mi—混合器 N_{mm} —涡轮压缩机机械损失产生的热流

在提出的过程中,当功率增加时,活塞发动机中并没有增压器,实际中通常用涡轮压缩机给ITMR提供压缩空气,提高氧通量。总系统包含有两个循环,一个是

主要的 1—2—4—5—6—7—1 闭环循环，一个是 18—19—23—24 的辅助循环。燃料进入混合器 11，空气来自 18 中的大气，氧气从 AMR 中的加热压缩空气转移到混合器 28 和 29。1 中的易燃燃料进入汽缸 VM，由火花点燃，产生机械推动力，辅助的透平压缩机向 AMR 提供压缩空气并通过离合器 KU 提供额外的能量，以上功率之和称为有效功率 N_e 。

带有溶解污染物的二氧化碳从 9 排出，排入加油站并被封存，这部分的系统如图 2-21 所示，子流 12、13 和 14。

一个燃用天然气用于驱动巴士的 3D 零排放膜燃料电池 3D 设计图如图 7-2 所示。在这种情况下，由于要用超临界的二氧化碳，所以天然气的压力也必须足够高，混合气体在钢筒罐中通过滑动挡板分隔开（见图 2-21）。在加油站中，二氧化碳被排进中央储罐，从而为燃料气留出空间。

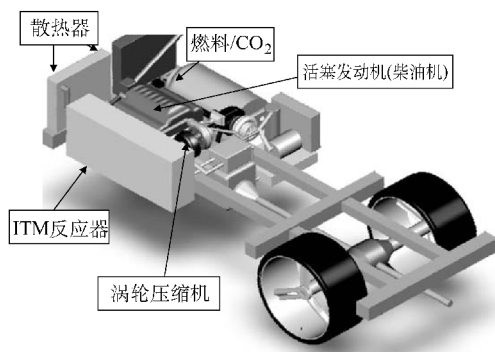


图 7-2 采用压缩甲烷的巴士 ZEMPES 外形 (Foy, 2006)

7.3 带有高氧气浓度的 ZEMPES

在 McCormick (2003) 和 Ashley (2005) 早期的著作中，假设氧气在“人造空气”中的体积比为 0.21，与空气中含量一样。增加这个比例，可以增强燃烧加大功率输出，这种高浓度氧气的操作将 ZEMPES 的发展推进了一个新的高度，被命名为高氧气浓度零排放膜燃料电池 (Hi-Ox ZEMPES)，为了简化计算，用甲烷气作燃料，然后是丙烷与汽油的计算。

所选取的活塞发动机的参数都是被广泛使用的：孔径 = 冲程 = 0.092m，转速为 3800r/min，6 缸，压缩比为 16。容积效率（填充系数）假设为 85%，由于汽缸排量大概为 0.6113dm^3 ，因此在有效容积中参加反应的理论反应物流量为 0.02547mol/cycle ，对于完全燃烧反应， $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ，摩尔质量：16 + 64 = 44 + 36，1mol 的甲烷完全燃烧需要 2mol 的氧气，假设混合物的总压等于氧气

分数压力, 在点 1、2、4、6、7、9、11、17、18、24、28、29 处的压力为 101.3kPa, 点 19 处的压力为 506.6kPa, 点 23 处的压力为 503.6kPa。温度的重要假设:

$$T_{29} = T_6 = T_7 = T_9 = T_{17} = 313\text{K},$$

$$T_{23} = T_2 - 20\text{K}, T_4 = T_{28} = T_{19} + 15\text{K},$$

改变氧气在混合物中的比例并计算了对循环周期造成的影响, 计算结果见表 7-1, 从表中可以发现当氧含量上升时会有两个重要变化:

1) 随着氧含量增加对应化学反应平衡相应的燃料量也要增加, 将会导致每个缸体中出力增大;

2) 循环的二氧化碳量减少会使效率增大。

由于进入涡轮机前温度升高, 将会使功率明显增大。当保持发动机功率为 107kW 时, 由于每个缸体的功率增加, 所以可以减少缸体的数目。当氧含量为 0.4 时, 3 个汽缸是足够的, 与正常氧含量为 0.209 时所需汽缸数为 6 相当。

在进入空气透平前, AMR 中的废弃空气的热流量增加了 60 倍, 与之相反的是, 为了保持进行膜分离的空气条件, 进入膜反应器的空气热量与所有氧气热量近乎相等。然而, 当氧含量占 0.5 时, 24 点排出的废气热量损失占到燃料热量的 1/3, 并且温度高达 1575K, 这种情况是不理想的。各节点的参数见表 7-2。系统仍未得到优化。

表 7-1 高氧气浓度的零排放膜活塞发动机计算结果

参 数	混合物中氧气的摩尔分数			
	0.209	0.3	0.4	0.5
天然气流动比率/(mol/s)	0.3885	0.5356	0.6844	0.8213
氧气流动比率/(mol/s)	0.777	1.0712	1.3688	1.6426
燃料热量/kW _{th}	311.71	429.73	549.09	658.91
记录功率/kW	112.07	150.84	188.58	222.26
有效功率/kW	106.57	161.6	215.64	264.12
透平功率/kW	68.2	87.07	106	123.2
压缩机功率/kW	41.44	42.94	44.44	45.83
废弃空气热损失/kW _{th}	99.99	146.84	195.82	242.21
效率(%)	34.19	37.61	39.27	40.00
温度 T_2/K	1187	1508	1831	2124
温度 T_3/K	1172	1297	1306	1314
温度 T_{21}/K	1152	1273	1273	1273
温度 T_{24}/K	830	1072	1319	1575
汽车膜反应器中的热流情况				
$h_3 - h_4 [\text{kW}_{\text{th}}]$	130.66	154.78	154.17	153.44
$h_2 - h_3 [\text{kW}_{\text{th}}]$	3.11	45.86	115.58	180.94
$h_2 - h_4 [\text{kW}_{\text{th}}]$	133.77	200.64	269.75	334.38

注: 源自于 Shokotov, M. and E. Yantovsky, 2006。

表 7-2 高氧气浓度的零排放膜发动机各节点参数

节点	混合物中氧气的摩尔分数											
	0. 209			0. 30			0. 40			0. 50		
	温度 /K	流量 /(mol/s)	焓 /kW	温度 /K	流量 /(mol/s)	焓 /kW	温度 /K	流量 /(mol/s)	焓 /kW	温度 /K	流量 /(mol/s)	焓 /kW
1	311	4. 1	49. 4	310	4. 1	47. 3	310	4. 1	45. 2	309	4. 1	43. 3
2	1187	4. 1	220. 8	1508	4. 1	286. 2	1831	4. 1	353. 8	2124	4. 1	417
4	507	4. 1	87	507	4. 1	85. 5	507	4. 1	84	507	4. 1	82. 6
6	313	3. 29	44. 5	313	3. 03	40. 5	313	2. 73	36. 6	313	2. 46	32. 9
7	313	2. 94	39. 3	313	2. 25	33. 4	313	2. 05	27. 4	313	1. 64	21. 9
9	313	0. 39	5. 19	313	0. 53	7. 15	313	0. 68	9. 15	313	0. 82	11
11	293	0. 39	3. 22	293	0. 53	4. 43	293	0. 68	5. 67	293	0. 82	6. 8
17	313	0. 77	2. 34	313	1. 07	3. 23	313	1. 37	4. 12	313	1. 64	4. 9
18	293	7. 08	5. 87	293	7. 33	60. 85	293	7. 6	63	293	7. 83	65
19	492	7. 08	100. 2	492	7. 33	103. 8	492	7. 6	107. 4	492	7. 83	110. 8
23	1167	6. 3	222. 6	1488	6. 26	288. 8	1811	6. 22	357. 2	2104	7. 83	421. 2
24	830	6. 3	154. 4	1072	6. 26	201. 7	1319	6. 22	251. 2	1575	6. 19	298
28	507	0. 77	11. 3	507	1. 07	15. 63	507	1. 37	19. 97	507	1. 64	23. 9
29	313	0. 77	6. 9	313	1. 07	9. 5	313	1. 37	12. 15	313	1. 64	14. 5

注：源自于 Shokotov, M. and E. Yantovsky, 2006。

7.4 增加热化学回热器（TCR）

众所周知，通过底循环可以回收从燃气透平和活塞发动机的排气中的热量，对 ZEMPES 也做过这种测试（Shokotov et al. , 2005），然而由于增设带旋转部件的底循环使整个系统变得复杂且不合实际。增设一个静态系统，例如一个额外的热交换器，效果会更好，这种设备称为热化学回热器（TCR），具体可见 9.3 节。TCR 通过吸热反应将甲烷与水转化为一氧化碳与氢气的混合气。



在空气透平后安装了 TCR，我们计算了发动机参数的变化。一种新的燃料，CH₄ + H₂O + CO + H₂ 的混合气体，在进入汽缸前经过散热器-冷却器冷却。当反应起始温度为 524.7K、终止温度为 588.4K 时，气体的摩尔分数分别为：0.05556mol CH₄，0.5556mol H₂O，0.2222mol CO，0.6666mol H₂。

与正常甲烷与水蒸气反应情况下的温度相比（1000K），这里的温度要低得多，80% 的转换率时可以用吉布斯能量变化方程式精确表示：

$$G_0 = 232.977 + 109.28 \cdot T - 68.18T \cdot \ln T + | 40.35 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 3.67 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \tag{7-2}$$

这些温度如果需要可以提高到与排气差不多的温度, 仅仅相差一个传热温差, 给进来的反应物加热是 TCR 中主要的能量转换过程, 从透平出来的空气经过冷却后排放至大气, 当 TCR 与系统耦合时, 产生的功率和一些测点温度见表 7-3。压比在 2.18 ~ 9 之间, 当氧气摩尔分数为 0.5、压比为 9 时, 最高效率为 47.19%。

表 7-3 带有 TCR 的高氧气浓度零排放膜活塞发动机的计算结果

参 数	混合物中氧气的摩尔分数			
	0.209	0.3	0.4	0.5
T_2 (活塞发动机之后)/K	1322	1688	2063	2375
T_{24} (TCR 之前)/K	1108	1359	1622	1840
T_{25} (TCR 之后)/K	816	970	1149	1295
压缩比率	2.18	2.796	3.338	3.778
有效功率/kW	—	133.54	161.0	185.1
效率(%)	—	41.62	42.03	42.70
逐渐增加压缩比率	—	3	5	9
氧气成分压缩比率	—	3.219	4.49	7.15
有效功率/kW	—	135.06	170.33	204.6
效率(%)	—	42.09	44.46	47.19

注: 源自于 Shokotov, M. and E. Yantovsky, 2006。

计算结果显示了零排放活塞发动机系统 (HiO_x-ZEMPES) 的可行性, 使用普通燃料 (甲烷), 在由膜反应器中排出的氧气与再循环的二氧化碳混合物气形成的人造空气中燃烧, 增加了循环中的氧气量与燃料量。当氧气的摩尔分数为 0.5, 空气压缩器的压比为 9 时, 经过计算了带有化学回热器的系统效率可以达到 47%。

这里达到 47% 的效率可能会促进燃料电池的发展, 实现这么高的效率是可能的, 因为从 TCR 中排出的温度为 1295K 远远低于从透平出来的温度 1575K (见表 7-1), 对这种系统进行更深入的研究, 当进一步降低 TCR 的排气温度时, 可能会使效率进一步提高。

为了使汽缸与阀门承受如此高的温度, 需要采用更加先进的绝热发动机, 这种发动机被称为“低散热发动机 (LHRE)” (Leidel, 1997, Jaichandar, 2003), 采用耐火陶瓷层等, 氧化锆或烧结碳化硅也已被成功使用。表 7-4 列出了可能的涂层。

表 7-4 绝热发动机可能的涂层

材 料	弯曲应力 /MPa	密 度 /(g/cm ³)	杨氏弹性模量 ^① /GPa	热膨胀 ^② /[10 ⁶ × (1/K)]	热传导率 /(W/mK)
Si ₃ N ₄	300	3.1	300	3.2	12
SiC	450	3.15	400	4.5	40

(续)

材 料	弯曲应力 /MPa	密 度 /(g/cm ³)	杨氏弹性模量 ^① /GPa	热膨胀 ^② /[10 ⁶ × (1/K)]	热传导率 /(W/mK)
Al. Magn. Silicate	20	2.2	12	0.6	1
ZrO ₂	300	5.7	200	9.8	2.5
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	20	3.2	23	3	2

- ① 温度为 1260K。
- ② 温度范围为 300 ~ 1260K。

ITMR 与 TCR 反应器都是运行在高温下的，起动阶段需要一些时间对其进行转动预热，这种排放量与系统正式运行持续工作时的排放量相比要小得多。

7.5 用于活塞发动机的膜反应器

在 ZEMPES 的一些设计中，机载的膜反应器需要将膜中出来的氧气进行吹扫，其中空气在膜的一边，CO₂ 在另一边，通过膜的 O₂ 由 CO₂ 吹扫走。反应器如图 7-3 所示。由 Norsk Hydro 公司开发应用于 AZEP 项目（Sundkvist et al.，2007）。由于氧气供应对汽车单体反应器至关重要，我们详细复制了这些数据。

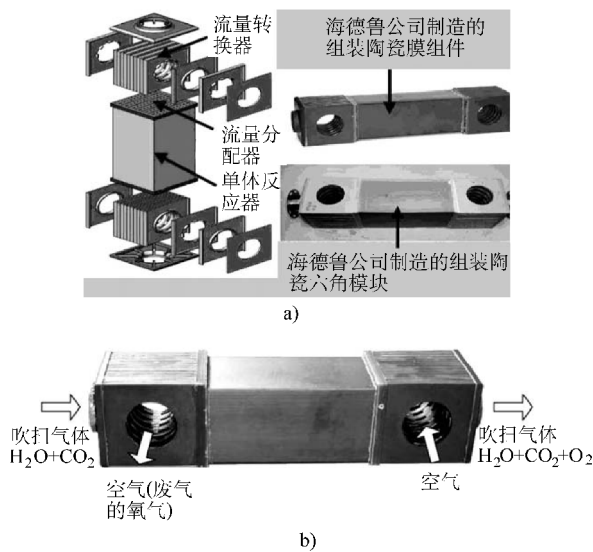


图 7-3 a) 用来生产氧气与二氧化碳混合物的 ITMR，由 Norsk Hydro 为 AZEP 项目开发（Sundkvist et al.，2007）以及 b) 经过详细测试过的单体反应器模型（Julsrud et al.，2006）

图 7-3 ~ 图 7-7 主要来自对 Siemens（瑞典）、Norsk Hydro（挪威）、ALSTOM（瑞士）制造的膜反应器的一个详细调查。在图 7-3 中，我们可以看到反应器的结

构及热交换，功率足够强劲，能够用于车载交通工具。

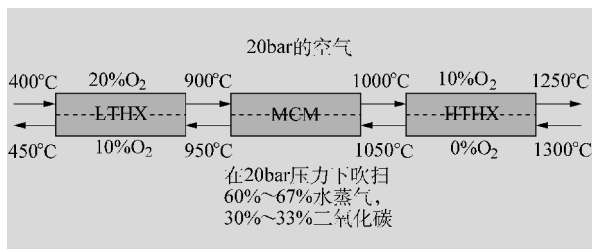


图 7-4 AZEP 项目中 MCM 反应器流动情况及邻近热交换器原理图 (Sundkvist et al., 2007)

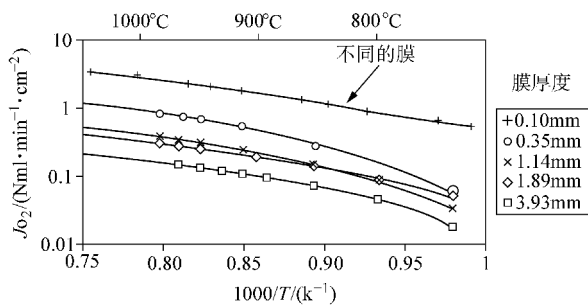


图 7-5 在 1bar 压力下，不同膜厚度情况下测量的氧通量
[Y 轴上氧通量单位是 $0.238\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ，上面的曲线表现了反应器情况 (Julsrud et al., 2006)]

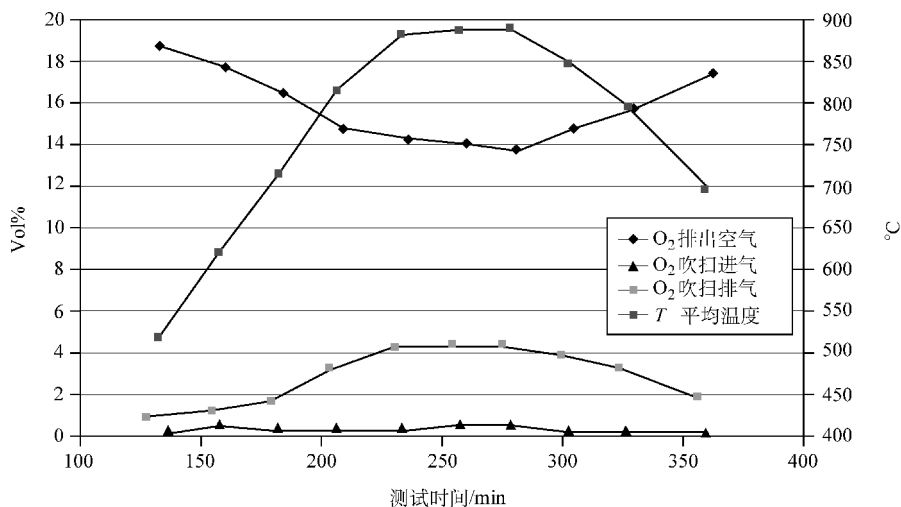


图 7-6 模型测试中氧气的浓度与温度
(随着吹扫气体中含氧量增加温度也逐渐增加)

系统与热交换器正常情况下的推荐温度如图 7-4 所示。在图 7-5 中，我们能够看见关于氧通量非常少见的数据，之前从未被发表过。有很多已经发表的通过类似硬币的简单装置测量氧通量，如果对整个模型进行测试，主要考虑偏差方面的问题，实际上这种差别是微不足道的。图 7-6 形象地显示了温度对整个反应器工作的影响。图 7-7 显示了增加或减少的比热流对换热器工作的影响，进入反应器的吹扫气体温度很高，除此之外提供氧气的排出空气温度也足够高。而从压缩机出来的空气与排出的吹扫气体温度相对较低。

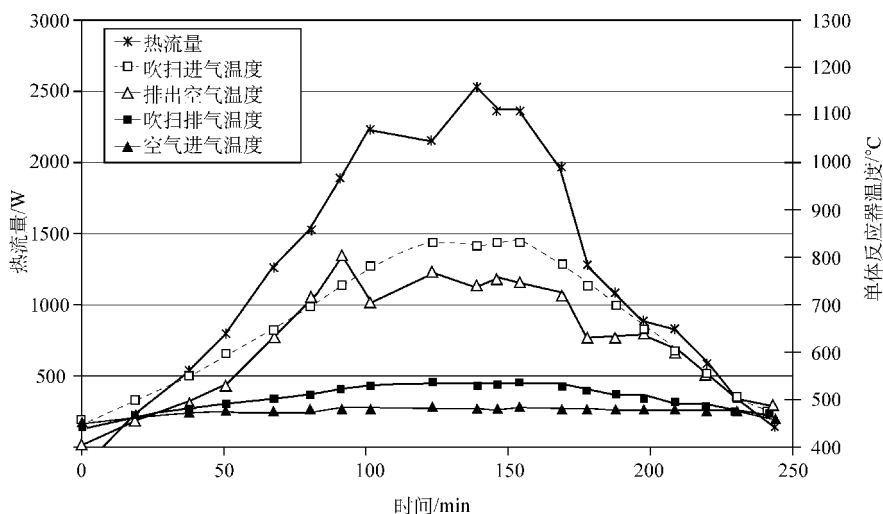


图 7-7 换热器温度随时间变化升高或降低（应用在瞬态情况下的主要障碍是：热惯性）

7.6 零排放涡轮柴油机

按照最快示范的次序，首先选择的是作为美国经济主要动力设备的柴油发动机，因为它具有非常严重的污染排放。与燃料电池支持者流行口号相比，“新型柴油机动车将会弥补与燃料电池机动车的差距”（Ashley, 2007），柴油机需要昂贵的脱硫燃料，在零排放膜发动机中硫的氧化物会溶解在液态的 CO_2 中并被一起储存在地下，因此不需要带有尿素与氨水吸收罐的大型脱硫与排气处理系统，更为关键的是这些庞大的系统还能够吸收排出的 CO_2 ，它们只能制止有毒气体与颗粒物的排放，而 ZEMPES 能够制止所有燃烧产物的排放。

流程图与之前的 ZEMPES 相似，只是新增加了后燃室。在涡轮柴油机中，有三处可以转化为功的热源：

(1) 汽缸中燃料的燃烧；

(2) 后燃室中燃料的燃烧;

(3) 高温烟道气体。

柴油轮机的一个重要特征是其效率,它等于有效机械功率(活塞发动机+透平)与两股燃料流携带热能的比值,烟道气体的热量来源于同种燃料,这股热量被透平利用以增加效率。

在这一章中,只考虑稳定状态,任何瞬态情况仍在讨论中,对这个问题,应该知道的是 ITM 反应器的热惯性。在起始时,起动柴油机并将排放物排至大气(只是很短时间),然后是涡轮增压器和膜反应器,膜反应器应该被加热到 900°C (见图 7-8)。

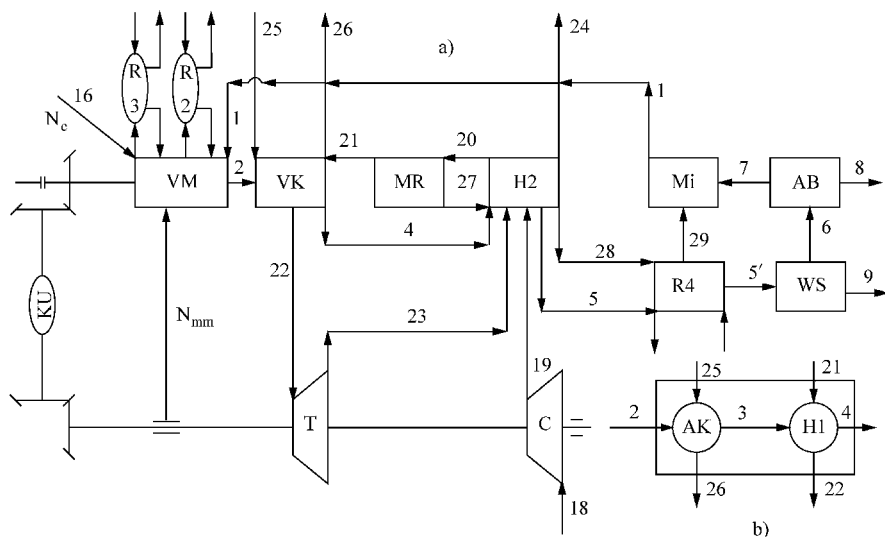


图 7-8 涡轮柴油机流程 (Shokotov and Yantovsky, 2007)

a) R2、R3 分别为水和油散热器, VM 是活塞发动机,

VK 是后燃室, 由一个燃烧室 AK 及换热器 H1 组成

b) MR 是氧分离膜反应器, H2 是多用途换热器, Mi 为混合器,

AB 为气体分离器, WS 为水分离器, R4 为冷却器, N_{mm} 为涡轮

压缩机机械损失产生的热流, KU 为离合器, T 为汽轮机, C 为压缩机

工作过程有两个有名的循环: 闭路式柴油机循环 1—2—4—5—6—7 和敞开式布雷顿循环 18—19—20—21—22—23—24。从柴油机循环开始可以看见, 氧气与二氧化碳的混合物(人造空气, 用二氧化碳替代了氮气)被抽进压缩机, 经过压缩后注入柴油机, 膨胀做功, 然后富含氧气的气体转移进入后燃室 VK, 在这里燃烧室的氧气几乎全部用来燃烧补充的燃料(汽油)并加热进入汽轮机的空气。

从 AK 出来的气体中氧气含量基本为零, 进入节点 3、4、5 的流量相等, 经过冷却后, 水蒸气变成液态水, 二氧化碳仍是气态, 在 WS 中分离, 水被排除并且可能用于其他地方或者去增加涡轮增压器的功率。几乎干燥的二氧化碳在 AB 中分离, 其

中的一小部分几乎等于燃烧产生的二氧化碳，通过冷却压缩变成液态，再冷却并在 100bar 压力下排进加油站的中央储箱，剩余的大部分二氧化碳继续与氧气混合形成人造空气作为氧化剂进入柴油机循环。

开式布雷顿循环从空气 18 开始，经过过滤和压缩，在 H2 中加热后进入膜反应器 MR，将近 60% 的氧气通过膜壁渗透进二氧化碳流，剩余的空气在后燃室加热并在透平 T 中膨胀做功，在离合器之前通过减压器提供额外的功。减压器是至关重要的，因为活塞发动机转轴转速达到 4000r/min，而涡轮增压机转轴频率高达 60000r/min，涡轮机后排出贫氧的空气，不包含任何燃烧产物。

7.7 用于涡轮柴油机的膜反应器

归功于 Air Products 和 Norsk Hydro 公司的成就，反应器已经到了实际应用的边缘 (Julsrud, 2006)，见 7.5 节图 7-2。最近通过由厚度为 1.4mm，含 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ 钙钛矿在 850℃ 下组成的膜测得氧通量为 $8\text{ml}/\text{cm}^2 \times \text{min} = 1.9\text{g}/(\text{m}^2 \times \text{s})$ 。反应器设计的重要工作也已在荷兰的 ECN 由 Vente 等 (2005) 完成。

对于大型并能应用于实际的膜，有三种不同构造正在研究设计中，允许的氧通量为 $10\text{ml}/(\text{cm}^2 \times \text{min})$ ，接近测得的数据，在我们的计算中，取适中值 $J_{\text{O}_2} = 1.9\text{g}/(\text{m}^2 \times \text{s})$ 。

对于由外径 200mm、通道尺寸为 1.5mm、壁厚 0.5mm 的管道组成的单体反应器 (见图 7-10)，计算出的重要参数为活性表面积与体积比值为 $400\text{m}^2/\text{m}^3$ ，如图 7-9 中箭头所示。

功率为 217kW 的柴油涡轮机需要的氧气量为 1.102mol/s 或 35.26g/s (见表 7-5，节点 29)。假定活性表面积与体积比值为 $400\text{m}^2/\text{m}^3$ ，氧通量 J_{O_2} 为 $1.9\text{g}/(\text{m}^2 \times \text{s})$ ，我们需要的表面积为 $35.264/1.9 = 18.56\text{m}^2$ 或者活性膜的体积为 0.0464m^3 。假定直径为 0.2m 时，管状反应器的长度为 $0.0464/0.0314 = 1.477\text{m}$ ，也可以是两个各 0.75m 长的模块，选用比重最大的陶瓷 (氧化锆)，比重为 $6000\text{kg}/\text{m}^3$ ，它的有效活性容积比为 0.64 (由于有通道)，质量约为 $0.0464 \times 0.64 \times 6000 = 178.17\text{kg}$ 。钢外壳的质量为 $1.5 \times 3.14 \times 0.2 \times 0.002 \times 8000 = 15.06\text{kg}$ 。ITMR 的总质量即为 $178.75 + 15.06 = 193.8\text{kg}$ 。由于柴油发动机原型机的质量为 219kg，ITMR 的质量约为它的 88%。

对于车载的 ZEMPES，存在一个根本的问题——额外附加的重量。引起附加重量有三方面的原因：膜反应器、高温热交换器 H1 和随车携带的液态二氧化碳。

原形发动机质量为 219kg，燃料质量也有 51kg，所以总质量将达到 270kg，设计的出力为 52kW，因此原型机的单位功率的比重为 $270/52 = 5.19\text{kg}/\text{kW}$ 。

问题是零排放操作需要其他一些辅助设备,所以能不能通过使涡轮柴油机功率增加到一定程度来保持这比重?由于增加了汽缸充气中氧的含量,下面的表格给出了肯定的答案。如果生产的与捕获的二氧化碳的质量为燃料质量的3倍,意味着为153kg,ITMR的质量为193kg,热交换器H1的质量为50kg,所以涡轮柴油机的比重为 $(219 + 153 + 193.8 + 50) / 217 = 2.837 \text{ kg/kW}$,与原型机相比减轻了一半。

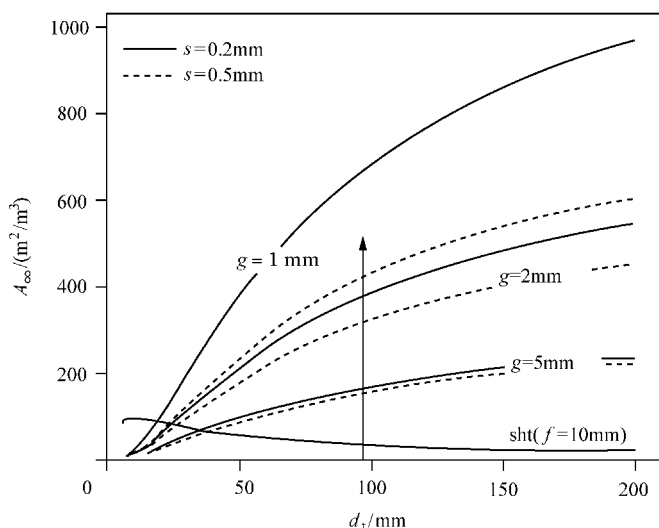


图 7-9 单体 ITM 反应器的汽缸形状的几何特性 [由 Sundkvist 等 (2007) 计算, 箭头显示为涡轮柴油机设计点, 选取参数见图 7-10]

表 7-5 涡轮柴油机节点处参数

N	P/kPa	Case 1			Case 2			Case 3			Case 4		
		T	M	H	T	M	H	T	M	H	T	M	H
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	101.3	308.0	2.755	32.553	308.0	2.755	31.339	308.0	2.7547	32.553	308.0	2.7547	31.339
2	101.3	1249	2.941	165.02	1551	3.003	212.14	980.8	2.8852	121.47	1205	2.9288	151.51
3	101.3	1780	3.023	260.91	2122	3.112	339.99	1939	3.0283	289.27	2365	3.1194	375.25
4	101.3	1283	3.023	178.12	1283	3.112	181.25	1283	3.0283	178.29	1283	3.1194	181.44
5	101.3	527.0	3.023	66.98	527.0	3.112	68.11	527.0	3.0283	67.04	527.0	3.1194	68.18
6	101.3	308.0	2.49	32.722	308.0	2.402	31.563	308.0	2.4836	32.638	308.0	2.3932	31.451
7	101.3	308.0	1.928	25.34	308.0	1.653	21.72	308.0	1.9283	25.34	308.0	1.6528	21.72
8	101.3	308.0	0.5617	7.382	308.0	0.7490	9.8426	308.0	0.5553	7.298	308.0	0.7404	9.730
9	101.3	308.0	0.5329	1.4059	308.0	0.7106	1.8745	308.0	0.5447	1.437	308.0	0.7262	1.916
18	101.3	288.0	13.377	109.01	288.0	17.718	144.39	288.0	14.841	120.94	288.0	19.542	159.25
19	608.0	511.8	13.377	197.1	511.8	17.718	261.06	511.8	14.841	218.67	511.8	19.542	287.93
20	608.0	1273	1.3377	519.06	1273	17.718	687.5	1273	14.841	575.87	1273	19.542	758.28

(续)

N	P/kPa	Case 1			Case 2			Case 3			Case 4		
		T	M	H	T	M	H	T	M	H	T	M	H
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
21	608.0	1273	12.550	486.99	1273	16.616	644.75	1273	14.014	543.8	1273	18.44	715.51
22	608.0	1469	12.550	569.79	1555	16.616	803.49	1507	14.014	654.78	1507	18.44	909.32
23	101.3	1017	12.550	381.96	1081	16.616	539.71	1046	14.014	439.32	1101	18.44	611.2
24	101.3	527.0	12.550	190.66	527.0	16.616	252.42	527.0	14.014	212.89	527.0	18.44	280.13
27	101.3	1273	0.8264	32.067	1273	1.102	42.761	1273	0.8264	32.067	1273	1.102	42.76
28	101.3	527.0	0.8264	12.554	527.0	1.102	16.741	527.0	0.8264	12.554	527.0	1.102	16.74
29	101.3	308.0	0.8264	7.214	308.0	1.102	9.619	308.0	0.8264	7.214	308.0	1.102	9.619

注：P 为压力（kPa）；T 为温度（K）；M 为质量流量（mol/s）；H 为焓（kJ/s）。

7.8 应用实例

选择著名的柴油发动机福特-425 作为原型机进行计算，制造商提供的参数如下：孔径为 93.67mm，冲程为 90.54mm，4 缸，额定转速为 4000r/min，容积为 2.5dm³，压比为 19.02，有效功率为 52kW，见表 7-6。

我们计算发动机效率：指示效率为 0.478，机械效率为 0.737，有效效率为 0.352。

在表 7-6 中，第一列描述原型机（柴油机福特-425），其他 4 列描述涡轮增压柴油发动机。与原型机相比，由于功率增加了 4 倍和效率方面有明显的提高，该表揭示了涡轮透平的重要性。效率从 35.22% 提高到了 48.2%，足够补偿承载相当重设备的需要。

表 7-6 柴油涡轮机计算的功与效率

氧气含量 Q	0.209（空气）	0.3	0.4	0.3	0.4
过量系数 α	1.7	1.4	1.4	2.0	2.0
燃料流量/（g/s）	3.473	5.684	7.579	3.979	5.305
热功率/kW	147.4	241.3	321.7	168.9	225.2
补充燃料流量/（g/s）	0	2.180	2.906	3.814	5.086
增加的热功率/kW	0	96.50	128.7	168.9	225.2
总热功率/kW	147.4	337.8	450.3	337.8	450.3
柴油机功率/kW	52	66.68	90.65	45.14	64.50
透平功率/kW	0	85.01	126.4	100.8	146.1
总功率/kW	52	151.69	217.08	145.98	210.57
效率	0.3522	0.4491	0.4820	0.4322	0.4676

注：源自于 Shokotov, M. et al., 2005。

在 ZEMPES 中,膜反应器(见图 7-10)的使用能够独立的控制氧流量,通过改变两个调节量:过氧系数(实际氧流量与理论氧流量的比率)和与 CO_2 混合物中氧气的摩尔比(在人造空气中不同的氧气含量)。表 7-6 中只采用固定值(1.4 或 2.0 和 0.3 或 0.4)。

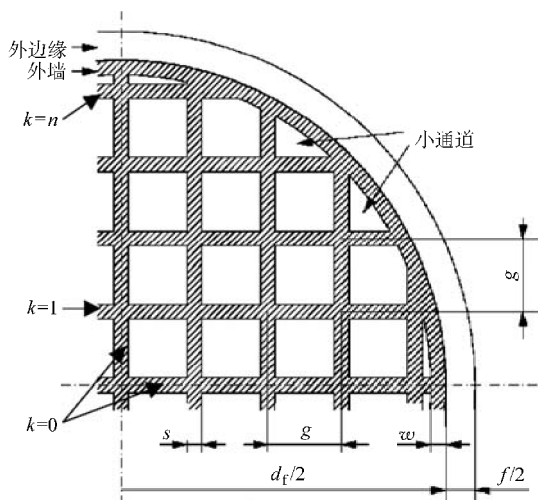


图 7-10 从涡轮柴油机 ITM 整体反应器截取出的四分之一

截面 [$d_t = 200\text{mm}$, $s = 0.5\text{mm}$, $g = 2\text{mm}$, $f = 4\text{mm}$

(图 7-8 中的例子,表面积与体积比为 400)]

现在我们可以比较在 7.7 节中测试的膜反应器的三个主要性能,并计算。对于体积为 1m^3 的反应器的计算结果如下:

活性部位的表面积与容积之比	$500\text{m}^2/\text{m}^3$	$400\text{m}^2/\text{m}^3$
氧气流量	$37\text{mol}/\text{m}^3 \times s = 1184\text{kg}/\text{m}^3 \times s$	$760\text{g}/\text{m}^3 \times s$
热功率	$15\text{MW}/\text{m}^3$	$217\text{kW}/0.0464\text{m}^3 = 4.67\text{MW}/\text{m}^3$

在最后一列中,计算采用在试验中获得的结果,这些数据相当保守。这说明了涡轮柴油机还有很大的改进前景。

7.9 用于涡轮柴油机的高温热交换器

后燃室 AK (见图 7-8) 排放高温气体至热交换器 H1。其热量用来加热排出的压缩空气。在表 7-7 中,可以观察到入口温度为 2122K (1849°C),这个温度太高,用任何钢材制造的热交换器都难以承受这样的高温。惟一的解决方案是使用有名的耐热材料碳化硅,碳化硅即使在如此高温氧化流中也是非常稳定的,所以广泛应用

于挤压制造工艺。碳化硅能抵制热与机械冲击，并且具有较高的热导率。McDonald (2003) 曾经在综述中预测到，陶瓷换热器在微型燃气轮机中具有良好的应用前景。

表 7-7 热交换器 H1 的参数

测量数据	单 位	二氧化碳热流	空气冷流
质量流量	mol/s, (g/s)	3. 112 (130)	16. 6 (481)
进气温度	K	2122	1273
排气温度	K	283	1554
进气焓	kW	340. 0	644. 7
排气焓	kW	181. 3	803. 5
黏度	$10^7 \times \text{Pa} \times \text{s}$	655	674. 4
密度	kg/m^3	1. 56	1. 0
热传导率	$\text{W}/\text{m} \times \text{K}$	0. 121	0. 090
平均流速	m/s	10	25
雷诺数	—	476	740
努赛尔数	—	1. 8	2. 0
热传递系数	$\text{W}/\text{m}^2 \times \text{K}$	109	128

我们这个热交换器与单体型 HEX 相似，由 Norsk Hydro 公司制造，如图 7-3 所示。因为它是涡轮柴油机的重要组成部分，通过初步计算得到的具体数据来预测它的质量与尺寸见表 7-5。假设 H1 是理想绝热，由于采用具有高热导率的碳化硅材料 ($490\text{W}/\text{mk}$)，所以散热可以忽略不计。两边都是采用边长为 2mm 的正方形通道，总的传热系数为 $58.8\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ ，平均对数温度降为 139K，平均的比热流为 $139 \times 58.8 = 8173\text{W}/\text{m}^2$ ，则换热面积为 $158.74/8.173 = 19.4\text{m}^2$ 。可以保证，那样一个装置可以通过压塑碳化硅获得，如果有人感兴趣，可以看看陶瓷过滤器技术简介 (2006)。带有 2mm 通道的汽缸，活性表面积为 10.7m^2 ，直径为 142mm，长度为 864mm，质量大概为 25kg。对用于举例的柴油涡轮机来说，2 个汽缸足够了，总质量大概为 50kg。甚至可以应用在小汽车上。将一辆柴油机机车增加氧气膜反应器变成零排放的柴油涡轮机，可以使功率从 52kW 变成 217kW，效率从 35% 变成 48%。膜反应器额外增加的质量大概为设计引擎的质量，总质量的增加相对于功率的增大不到一半。这证实了在不久的将来可以对涡轮柴油机进行更深入的研究。

7.10 采用不同燃料 ZEMPES 的经济性

尽管缺乏一些重要数据，但我们在这里尝试评估一些所描述系统的经济性。至少在目前还不知道 ITM 反应器的价格，因此一开始只能假设它的价格。该系统主要包括一些成熟的设备，比如普通的活塞式发动机、涡轮压缩机和热交换器。惟一比较

新颖的设备就是离子传输膜反应器。经过工业公司所做大量的开发工作,它已经非常接近于商业化了 (Armstrong et al., 2003; Sundkvist et al., 2004; Selimovich, 2005)。在提出的经济性评价报告中,在得到精确的燃料价格时可以获得目前的成本。原理系统图如图 7-1a 所示;膜反应器 (MR) 的工艺流程如图 7-1b 所示。注意,在图 7-1a 中,用于产氧气的反应器叫做 AMR (汽车膜反应器),如在前面章节中所述各个部件为:VM 是活塞发动机; N_e 是有效功率;R 是散热器-换热器;WS 是水分分离器;AB 是分离器;Mi 是混合器;KU 是离合器; N_{mm} 是涡轮增压器机械损失热流,图中数字代表节点。

在描述的流程中,没有增压器用来使压力提高,涡轮增压器实际上是给 ITMR 提供压缩空气以提高氧通量。总系统有两个循环,一个是封闭的主循环 1—2—4—5—6—7—1,另一个是辅助循环 18—19—23—24。燃料进入混合器 11,大气中的空气从 18 进入,从 AMR 中排出的热压缩空气的氧气进入混合器 28、29。在 1 的可燃混合物进入 VM 中的一个汽缸,由电火花引燃,产生机械功。辅助的涡轮增压器向 AMR 提供压缩空气,并提供额外的功给离合器 KU,总和为有效功率 N_e 。循环中溶解有污染物的二氧化碳从 9 排进加油站后封存。膜反应器 AMR 的一些细节在图 7-10 中给出,包括单体型反应器 MR 本身和类似的换热器结构 (Sundkvist et al, 2004; Selimovich, 2005)。

在 C1 经过压缩后,在 H1 中空气被烟道烟气加热到 800 ~ 1000℃ 进入到反应器 MR,通过膜的氧气分压要保持在 3 以上,纯氧从 28 到 29 经过 R4 进入混合器 Mi,然后易燃的混合物进入活塞发动机 VM。排出的贫氧空气 21 在 H2 中被烟道烟气加热并在空气透平 T1 膨胀到环境压力。在 ZEMPES 中,汽缸的压比受压缩后的温度限制。用惰性气体二氧化碳替代氮气,通过对汽缸的一个小修改能使压比从 8 增至 16 ~ 17,计算结果显示能将温度限制在 600 ~ 700K。活塞发动机,选择的是大众汽车一排 4 缸发动机,冲程为 86.4mm,孔径为 79.5mm,体积比为 8.3,频率为 5000r/min,有效功率为 48kW。结果见表 7-9。表 7-8 给出了一个未经优化系统的总的热力学参数。

表 7-8 汽油 (B)、丙烷、甲烷作为燃料时 HiOx—ZEMPES 节点的参数

燃料	O _f	参数	单位	1	2	4	9	11	17	19	23	24	28
B	0.3	T	K	309	1540	535	313	293	313	520	1520	1055	535
		M	mol/s	2.20	2.33	2.33	0.424	0.0525	0.449	4.34	3.69	3.69	0.646
		H	kW	29.9	172.6	53.4	5.66	3.98	1.35	65.1	174.3	117.0	9.98
	0.5	T	K	306	2165	535	313	293	313	520	2145	1525	535
		M	mol/s	2.217	2.25	2.25	0.696	0.086	0.737	4.93	3.86	3.86	1.06
		H	kW	30.24	266	54.7	9.30	6.54	2.22	73.9	268.8	183.0	16.45

(续)

燃料	O _f	参数	单位	1	2	4	9	11	17	19	23	24	28
C ₃ H ₈	0.3	T	K	310	1555	535	313	293	313	520	1535	1066	535
		M	mol/s	2.26	2.38	2.38	0.383	0.126	0.511	4.33	3.69	3.69	0.639
		H	kW	27.58	174.1	53.3	5.12	1.97	1.53	64.9	175.8	118.0	9.97
	0.5	T	K	309	2179	535	313	293	313	520	2159	1536	535
		M	mol/s	2.26	2.47	2.47	0.618	0.206	0.824	4.82	3.79	3.79	1.03
		H	kW	26.1	263	53.6	8.26	3.23	2.48	72.3	265.8	181.0	15.9
CH ₄	0.3	T	K	310	1524	535	313	293	313	520	1504	1044	535
		M	mol/s	2.26	2.26	2.26	0.294	0.294	0.589	4.04	3.45	3.45	0.53
		H	kW	26.0	159.3	49.86	3.93	2.44	1.77	60.6	150.5	108.0	9.09
	0.5	T	K	309	2117	535	313	293	313	520	2097	1488	535
		M	mol/s	2.26	2.26	2.26	0.453	0.453	0.906	4.33	3.42	3.42	0.906
		H	kW	23.9	229.2	48.3	6.06	3.75	2.73	64.9	231.7	157.6	14.0

注：O_f = 氧浓度。

表 7-9 功率、效率、燃料消耗量和发电成本

物理量	单位	传统式			ZEMPES, 0.3			ZEMPES, 0.5		
		B	C ₃ H ₈	CH ₄	B	C ₃ H ₈	CH ₄	B	C ₃ H ₈	CH ₄
压比	—	8.3	8.5	8.5	16.0	17.0	17.0	18.0	19.0	19.0
压缩温度	K	683	701	755	590	655	709	592	663	756
热功率	kW	177	180	167	263	261	236	431	421	363
指示功率	kW	69.0	70.0	64.0	92.9	87.7	78.7	150	139	120
指示效率	%	38.9	38.8	38.3	35.3	33.6	33.3	34.8	33.1	33.0
平均压力	kPa	965.0	981.0	899.0	1300	1288	1102	2099	1953	1680
有效功率	kW	48	49	43	96	92	82	176	166	140
有效效率	%	27.1	27.2	25.9	36.8	35.3	34.7	40.9	39.4	38.5
最高温度	K	2800	2780	2730	2640	2650	2610	3580	3570	3500
最高压力	bar	55.9	58.6	55.5	110.0	113.0	105.9	178.7	177.8	159.7
消耗燃料量	kg/h	14.5	14.0	12.0	21.5	20.2	16.9	35.4	32.6	26.1
发电煤耗	g/kWh	303	285	277	223	220	207	200	197	187
CO ₂ 排放量	kg/h	45.3	42.0	33.0	0	0	0	0	0	0
发电成本	€/kWh	53.6	35.7	23.0	39.4	27.6	17.1	35.5	24.7	15.5
节约量	%	—	33.3	57.2	26.4	48.5	68.0	33.8	54.0	71.1

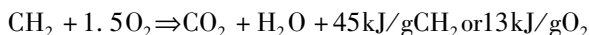
即使选取适度的氧体积分数 0.3，透平后的空气温度仍很高，超过 1000K，因此需要通过系统优化，以防止能量损失。如果氧体积分数为 0.5，温度将超过 1500K，但是并不推荐采取这么高的氧体积分数，那样会出现很多工程上的问题，因为在汽缸中膨胀后，烟气将超过 2100K，燃烧后的温度甚至高达 3500K，这里需

要注意, 计算时并没有考虑烟气在如此高温下的分解, 事实上也不可能达到这种温度。但是那样的高温区已超出实际发动机范围, 燃烧过程非常迅速, 也许假设的化学平衡都没达到, 并且实际的燃气的组分是可变的。

在这里, 汽油的成本价为 1.24 欧元/L, 丙烷价格为 0.639 欧元/L, 天然气(甲烷)为 0.829 欧元/kg, 这是 2006 年 1 月德国的统计数字。显然用天然气的系统能实现最大程度的节约, 因为天然气燃料目前已经应用在车辆上, 对于一个是实现零排放的小型分布式电站很有吸引力。因此它可以应用于人多稠密的地方, 毫无疑问也会有热电联产。即使是燃烧汽油, 也有很可观的经济性, 但这违背一个共识,

那就是: 由于要产生氧气与液化二氧化碳, 零排放的效率应该低于传统效率。很多文献都指出低温深冷制氧与膜法制氧的能量惩罚分别为 8% ~ 10% 和 2% ~ 4%。然而在我们的计算中, 效率从在原型机的 27% 升高到在 ZEMPES 的 40%, 这主要是由于采用了合理的富氧驱动以及由贫氧空气透平中还产生额外功导致的。

我们必须强调给出非常高氧体积分数为 0.5 的计算结果是为了给出一个前景。在实际操作中, 最大压力为 178bar, 温度为 3500K 是达不到的。为了进行比较实际的经济性评估, 取氧气体积分数为 0.3 (1.5 倍于空气中的含氧量), 使用汽油燃料, 设计时的具体消耗为 300g/kWh, 在 ZEMPES 中效率为 0.368 时消耗 220g/kWh, 燃料价格为 1.77 欧元/kg。对于汽车应用来说, 膜反应器的尺寸非常重要, 我们对普通燃料进行估算: 汽油, 以 1-己烯 C_6H_{12} 按照理论化学计量计数, CH_2 燃烧方程式如下:



假设氧通量为 $1g/m^2 \times s$, 我们得到通过膜的能量流为 $13kW/m^2$ 。单块状或管状膜反应器, 很容易达到比较适中的比表面积量 $100m^2/m^3$ (Sundkvist et al., 2004; Selimovich, 2005)。效率为 0.368、功率为 100 kW 的 ZEMPES 需要的热能为 $272kW_{th}$, 由表面积为 $272/13 = 21m^2$ 的膜提供。此时的活性体积为 $21/100 = 0.21m^3$, 或者是 $0.6 \times 0.6 \times 0.6m^3$ 。增加的换热器体积与结构有关, 大概与一个反应器差不多大小。这意味着需要的总体积为 $0.6m^3$, 对于车辆来说是合理的。对于需要稳定电力生产或公共汽车, 更是没问题。ZEMPES 的初期投资显然远远高于传统的活塞发动机, 因为添加了膜反应器、热交换器和涡轮压缩机等新设备, 需要调整到较高的温度与压力。然而由于燃料的节约, 流动成本是低的。现在主要的经济问题是投资回报期: 我们应该等待多少时间才能收回这笔额外的投资?

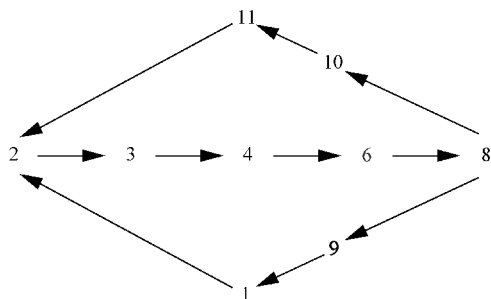


图 7-11 流动方向

假设在相同的 100kW 功率下, ZEMPES 比传统的多花费了 10000€ (ZEMPES 花费 30000 欧元, 而传统的花费 20000€), 满负荷使用时间是每年 1000h, 因此每年发 100000kWh。传统的汽油消费量为 30t/年, ZEMPES 为 22t/年, 燃油节约量为 8t/年。如果燃油价格为 1.77 €/kg, 每年可节省为 $1.77 \times 8000 = 14160$ €。这意味着, 投资回收期为 8.5 个月, 不到 1 年。这个例子很能说明问题, 只是因为膜的实际成本仍是未知数。计算结果表明为车辆或分散的用电企业生产一个零排放的活塞式发动机, 燃料可以是汽油、丙烷或天然气, 能使燃料消耗和成本大幅降低, 这明显是可能的。对于一个含氧量为 0.3 (而不是空气中的 0.209), 可以实现最高温度和压力, 100kW 的效率达到 0.368, 用汽油燃料成本节约 26%, 天然气则可节约 68%, 这种 HiO_x -ZEMPES 系统值得及时考虑实施。

7.11 带有变压吸附分离氧气反应器的活塞式发动机

本节中的变化是加入了 PSA (变压吸附) 冷却反应器 (IGS, 2006), 取代了高温 ITM (离子传输膜) 反应器, 如同前部分, PSA 技术相对于 ITM 的优点是技术成熟。它广泛应用于商业方面已经数十年。总之, 带有变压吸附氧气反应器的涡轮柴油机叫做 TD-2。现在, 在相同的容量下, 如果用 ZEMPES-TD2 取代传统的柴油机, 我们看发动机性能有哪些改变。作为比较的原型, 我们选择了用于汽车或卡车上的, 赫赫有名且技术成熟的功率为 52kW 的福特 FSD425 柴油发动机, 孔径为 93.67mm, 冲程为 90.54mm, 体积为 2.5dm^3 , 平均活塞速度为 12m/s (Lurie et al., 1985)

7.11.1 提出的流程图

提出的 TD-2 流程图如图 7-12 所示, 它们由一个 2 缸 H 形发动机和带有热交换器 H 的涡轮增压机 C1-T1 构成。在 H 中, 发动机余热传递给进来的空气, 这个系统的独特特征是被标为 AD 的氧气 PSA 反应器, 它可由 Innovative Gas Systems (IGS) 公司商业化获得。提取氧气压力为 3~4bar。热力学循环的工质是由氧气与二氧化碳的混合物组成的人造空气。它通过以下过程持续不断的产生在 R4 中冷却燃烧烟气 WS 中进行水分离, GS1、GS2、GS3 中进行气体分离, VK 是燃烧室, Mi 是混合器, AD 是氧气反应器。

空气 18 进入压缩机 C1。经过压缩后, 空气被分为两股流: 一部分 19 进入 H, 其余的 23 进入 AD, 压力都是 3.5bar。主 (闭式) 循环过程描述为菱形图如图 7-11 所示。循环起始点分别从流 1 和 11 开始。过程 1-2 和 11-2 分别在两个汽缸中同时进行, 带有相同的流量并产生热功, 烟气收集器 AB 同时应用于两个汽缸, 因此过程 2-8 是共同的: 工质冷却后将热量传给空气。在过程 8-9-1 和 8-10-11, 每个汽

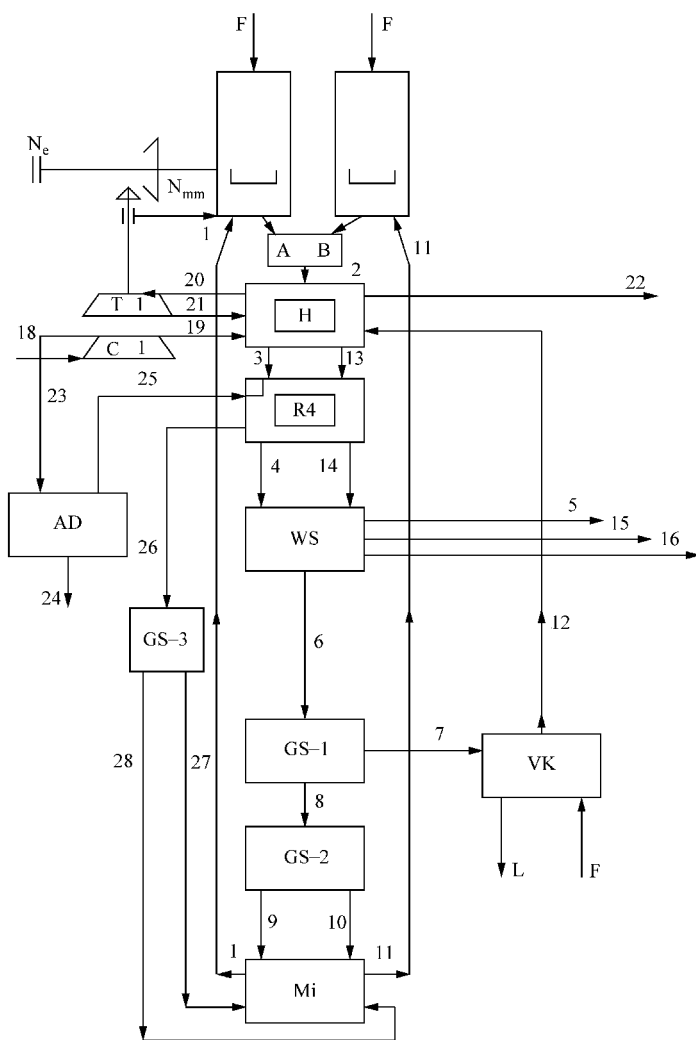


图 7-12 涡轮柴油机 TD-2 的系统流程图

F—注入的燃料 N_e —发动机轴承 N_{mm} —涡轮增压机损失的热流

AB—高温烟气收集器 H—热交换器 T1—空气透平 C1—空气压缩机

R4—散热器 AD—变压吸附氧气反应器 WS—水分分离器 GS1、GS2、GS3—

气流分离器 Mi—混合器 VK—后燃室（燃烧室）

缸的工质发生再生反应，辅助空气的布雷顿循环以普通的方式 18-19-20-21-22 进行。

图 7-13 给出来两个循环的温-熵图（主要是 CO_2 与附属的空气），a-c 是压缩过程，C-Z' 是等容加热，Z'-Z 是等压加热，Z-b 是燃烧膨胀，b-2 是气体排出。进气过程 1-a 与排气过程 b-2 因为固有的不可逆性会熵增，2-3 过程由于通过工质冷却

加热空气，会出现熵降低。3-1 的熵减过程反映了冷却与流率的降低。在辅助的布雷顿循环中，18-19 是压缩过程，19-20 是加热过程，21-22 的冷却是用于回收热能。缸体中循环的最高温度是 2150K，这对柴油发动机来说是正常的，它只在短时间内对缸壁产生影响，在燃烧室后 12 点的稳态温度为 1642K，对普通的透平钢材料也是可以承受的。这些温度远远低于之前在 7.7 节和 7.8 节提到的涡轮柴油机温度。

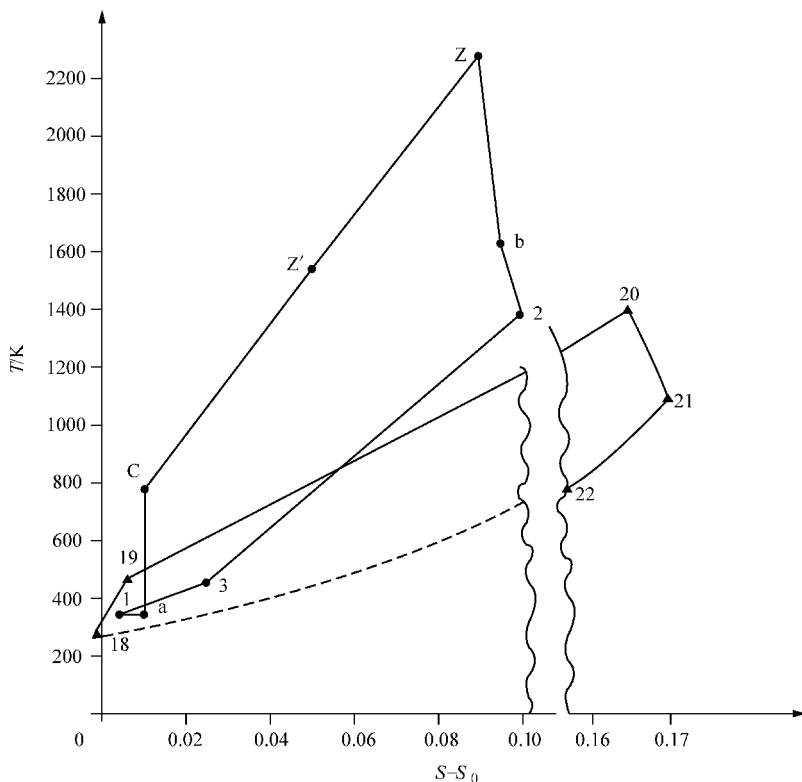


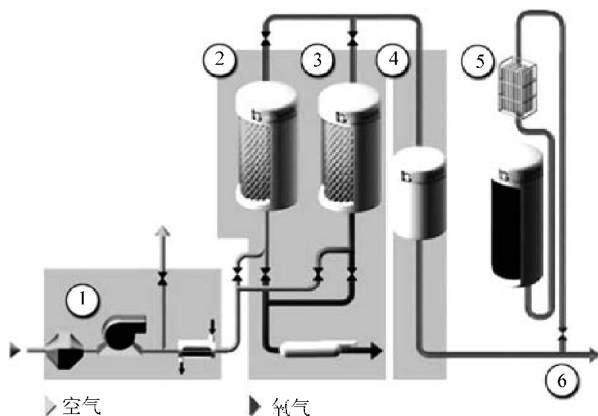
图 7-13 主循环与辅助循环的温-熵图

在 TD-1 的后燃室中，混合器中所有氧气都用于燃烧（除去一些残留的），而在 TD-2 中，仅仅用一部分的氧气，这意味着在不久的将来推广 TD-2 是可行的，因为所有部件都可以商业化获得。经过普通的柴油机运行过程后（排气、吸气、压缩、燃烧膨胀），烟气二氧化碳、水蒸气及过量的氧气进入烟气收集器 AB。经过 H 及 R4 冷却后在 WS 中冷凝，排出液态水，剩余的气体在 GS1 中分离。含有部分氧气的流股 7 进入后燃室 VK 与燃料流 F 燃烧，之后形成的高温烟气进入 H。L 是后燃室表面冷却导致的热损失，蒸汽在 H 与 R4 冷却后的蒸汽被压缩，水在 WS 中分离，并由 15 排出，同样从 WS 中排出的还有经过燃烧生成的部分二氧化碳（16），这部分 CO_2 在储罐中存储后进行后续封存。这样，没有任何燃烧产物或溶解在 CO_2

中的污染物排放到大气中，流股 8 中的氧气与二氧化碳在 GS2 中被分为相同的两股流 9、10，进入需要氧气流 (28) 和 (27) 的混合器 Mi，形成人造空气流 1 和 11 并进入汽缸的吸气阀。从反应器 AD 去 GS3 的氧气 (25, 26) 也被分成相同的两股 27 和 28。F 表示往汽缸中注入燃料。

7.11.2 从空气中分离氧

TD-2 相比 TD-1 最重要的新特点是在基于变压吸附 (PSA) 技术上添加了冷却反应器 AD。图 7-14 和图 7-15 显示了 IGS 公司的氧气变压吸附反应器的技术和流程 (2006)。在许多的应用中设有一个与零排放活塞发动机有关。由于 PSA 氧气发生



对空气进行吸附分离的步骤如下：

1. 对空气进行压缩与调节

空气通过空气压缩机进行压缩，接下来被空气干燥器干燥并经过滤后进入处理容器过滤。

2. 吸附过程

预热完的空气进入带有沸石分子筛 (ZMS) 的吸附容器，大部分的氧气通过，氮气与其他气体被吸收，ZEM 吸收达到最大时会停止以中断吸附过程。

3. 解析过程

饱和的 ZEM 通过降压对其进行解吸 (释放出吸收的气体) 再生，通过一个简单的压力释放装置就可以做到，得到的产物被排放至大气，再生的吸附剂通过氧气清洗后重新用于制氧。

4. 氧气接收器

吸附与解析以相同的时间间隔交替进行，这意味着要产生连续不断的氧气需要两个吸附器，一个在吸附过程，另一个在解析过程，通过氧气接收器能够保证不断的氧气流与纯度，存储的氧气的纯度能达到 95%，压力升至 4.5bar (g)。

5. 操作备用系统

6. 氧气产品

图 7-14 对 IGS 公司 PSA 技术的描述 (IGS, 2006)

器技术在能源与汽车工程方面并不出名，因此我们需高度关注它。然而，因为它们易于携带，有非常好的应用前景，与低温深冷制氧相比，振动与惯性力对于吸收-解析过程不会带来危害。

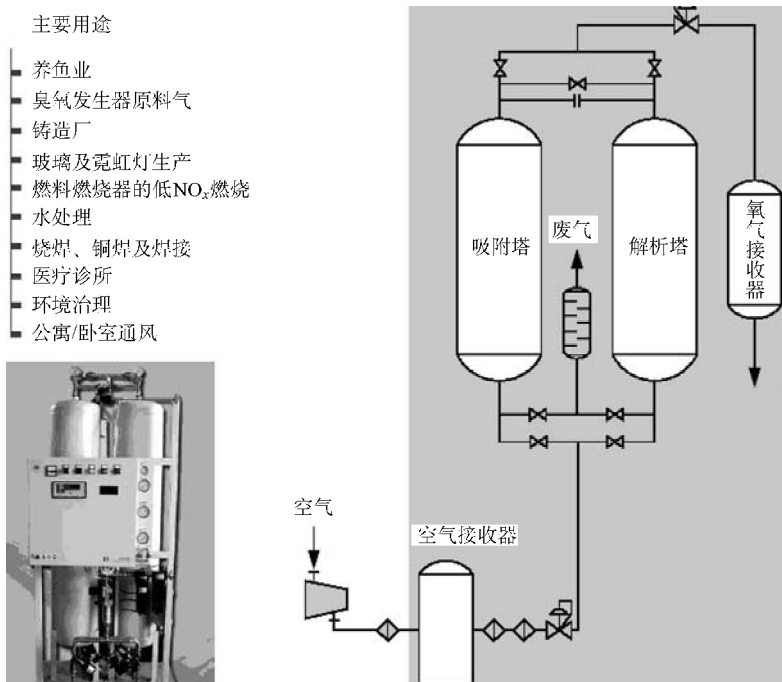


图 7-15 复制的一页关于 IGS 公司 PSA 制氧技术图 (IGS, 2006)

7.11.3 计算结果

在表 7-5 中，每个汽缸中节点的参数是在通过氧气过量系数为 1.7、氧气占氧气与二氧化碳混合物的摩尔比 0.4 和压力比为 19.02 时得到的。与设计相比，我们对汽缸的设备没有做任何改变，通过柱塞泵假定注入相同量的高压燃料。表 7-10 显示了节点功的氧通量为 0.3787 mol/s 或 12 g/s 。在设备手册中体积流量的常用单位是 m^3/h ，对于纯氧 12 g/s 等于 $31.16 \text{ m}^3/\text{h}$ ，或 $33 \text{ m}^3/\text{h}$ 的纯度为 95% 的氧气，产生这些氧气需要消耗 $360 \text{ m}^3/\text{h}$ 的空气。还好都在所有知名的氧气制造商能生产的范围之内，举一些例子，如 IGS 的 Oxyswing；现场烟气系统 (On Site Gas Systems)、CAN 气体系统 (Can Gas Systems)、Grasys、Oxymat。TD-2 的稳态示范可以从 IGS 设备手册中选择一个设备，如 IGS 的“0100”或“0150”。

表 7-10 在节点处的流体成分

点	压力 /kPa	温度 /K	流量 / (mol/s)	焓 /kW _{th}	熵 / (kW _{th} /K)	物质
1	101.33	308	0.70033	7.967	0.002666	CO ₂ , O ₂
2		1344	1.5048	88.80	0.10120	CO ₂ , O ₂ , H ₂ O
3		455		27.25	0.02723	
5		308	0.2063	0.5441		水
6			1.29851	15.94	0.002673	CO ₂ , O ₂
7			0.27656	3.394		CO ₂ , O ₂
8			1.02196	12.54	0.002104	CO, O ₂
9			0.51098	6.27		CO ₂ , O ₂
10						
11			0.70073	7.967	0.002666	CO ₂ , O ₂
12	354.64	1643	0.29356	23.35		CO ₂ , H ₂ O
13		455	0.29356	5.647		
15		308	0.03402	0.0897		水
16			0.25955	3.411		CO ₂
18		293	6.690	55.49	0.0000	空气
19		440.4	4.878	61.51	0.007231	空气
20		1314		195.96	0.1739	空气
21		1011		147.46	0.1824	空气
22		650		92.27	0.1152	空气
23		440.4	1.81195	22.85		空气
24	101.33		1.4333	18.07		氮气
25			0.37870	4.775		氧气
26		308	0.37870	3.306		氧气
27			0.18945	1.653		氧气
28						

众所周知，几乎所有的零排放动力循环与它们原始循环相比，作为清洁的代价，会导致效率下降。在我们的案例中，功率和效率与原来相等。将缸体数目减半为变压吸附制氧设备腾出空间，但这还不够，额外需要的空间即为清洁的代价。此外，车载液态罐装二氧化碳也需要额外的重量与体积。如果 TD-2 用于运输，其质量大约是 3 倍以上的燃料质量。计算表明，有能力在不牺牲功或效率的情况下制造一个零排放活塞发动机，将普通的柴油发动机变成带有 PSA 氧气发生器的涡轮柴油机 TD-2，需要评估附加的质量与空间，这取决于氧反应器制造商所取得的进展（见表 7-11）。

表 7-11 原始型与改进型 TD-2 的比较

参 数	Ford FSD425	TD-2
过氧系数	1. 7	1. 7
惰性气体混合物中氧气含量	0. 209	0. 40
压缩比率	19. 02	19. 02
汽缸数量	4	2
汽缸的热功率/ kW_{th}	147. 41	$2 \times 67. 35$
复燃室热功率/ kW_{th}	0	20. 08
总的热功率/ kW_{th}	147. 41	154. 78
设计功率/ kW	70. 56	2×24
设计效率 (%)	47. 87	35. 63
活塞式发动机有效功率/ kW	52. 0	$2 \times 19. 36$
透平功率/ kW	0	48. 5
压缩机耗功/ kW	0	28. 87
涡轮增压机的机械损失/ kW	0	3. 802
由涡轮增压机增加的功率/ kW	0	15. 83
有效功率/ kW	52. 0	54. 55
有效效率 (%)	35. 28	35. 24
每小时产生的 CO_2 量/ (kg/h)	39. 41	41. 11
向大气排放的 CO_2 量/ (kg/h)	39. 41	0

7. 12 增强石油回收（EOR）的三联供系统

石油工业是处置二氧化碳最吸引人的用户。目前，在美国采用注入二氧化碳方式回收了数百万吨原油。大体上，二氧化碳是天然的，来自地球深处，比如在圣胡安、波多黎各。然而，一个由煤气化炉（Weyburn，美国，加拿大）来的二氧化碳用于驱油回收的大工程也已成功运行。这个 EOR 流程图如图 7-16 所示。

当代石油开采需要大量的动力消耗，用于钻孔、泥浆抽取泵以及提油过程。增加石油回收不仅需要注水，同样需要注入二氧化碳和蒸汽，在别处还需要将氧气注入油井深处用于燃烧并降低原油粘性。在不同的设备中分别生产电力和以上提到的各种产品既繁琐又低效。若只采用一个系统而能达到以上所有目的看起来会更好。这就是早期由 Yantovsky 等（1993，1994）提出的这种名为 OCDOPUS 工程的多联产系统。这里展示最后一个尝试，在石油工业中广为人知的：柴油发动机。首先有两个主要的设备如图 7-17 与图 7-18 所示，总的流程图如图 7-19 与图 7-20 所示。控制阀 I、II、III、IV 用于 A、B、C 三种运行方式，其他地方也需要一些阀门，将从一个通道出来的流一分为二，重点需要关注的是燃气透平 T1 后出来的阀门 II，因为高温，它需要用类似透平叶片的钢铁制造。

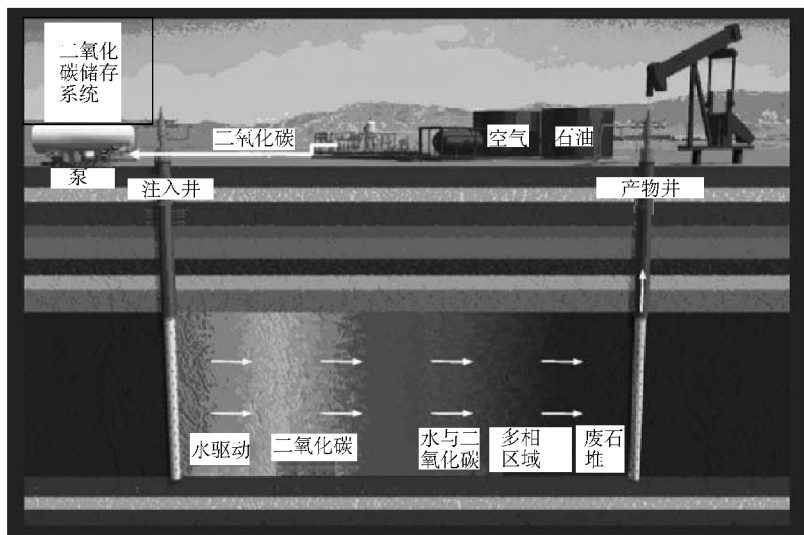


图 7-16 通过注入二氧化碳增强石油回收 (EOR) 系统

三种运行方式的阀门位置与流动方向分别是：

A. 启动排放至大气，发动机轴由电动机带动，作为一个由电网来的发动机工作。

I - 折角流过，10" - 10；

II - 折角流过，4 - 4"；

III - 折角流过，5 - 5"。

B. 正常的生产二氧化碳与水蒸气的零排放操作。

I - 直接流过，10' - 10；

II - 直接流过，4' - 4；

III - 直接流过，5 - 5'；

IV - 直接流过，29b - 29。

C. 生产氧气和电力，向大气排放。

I - 直接流过，10' - 10；

II - 直接流过，4' - 4；

III - 折角流过，5' - 5；

IV - 折角流过，29b - 29'。

B 方式的运行，燃烧产物和二氧化碳离开发动机的汽缸 (3)，在 T1 中膨胀，然后排气 (4) 加热空气流 (19)。空气 (18) 在 C2 中被压缩后在 H 中被加热，然后进入 MR，储存氧气 (60% 左右) 然后在 T2 中膨胀。由于温度相当高，它能产生进入 23 的蒸汽。烟气 (4) 首先在 H 中冷却，然后在 R4 (流股 5) 被冷

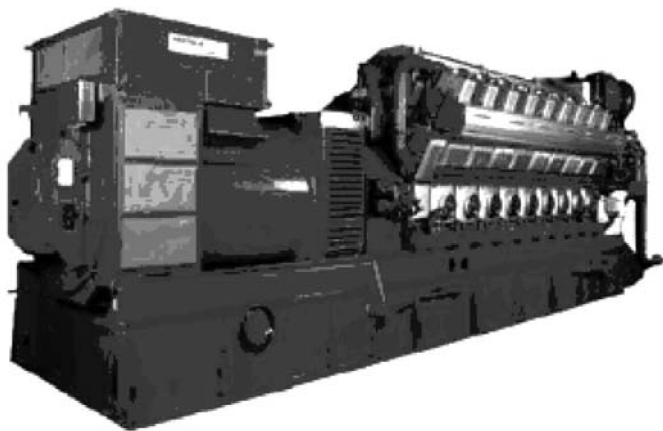


图 7-17 用于热电联产的 Wärtsilä 12V34SG 型燃气活塞发动机装置（电功率为 4040kW，效率为 46.1%，频率为 750Hz，质量为 76t）

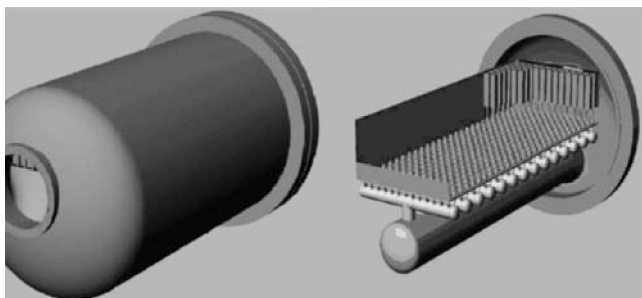


图 7-18 350L/天的纯氧生产单元（我们案例产氧量的一半），

反应器由 Air Products and Chemicals 公司开发（Armstrong et al., 2003）

却。在 WS 中脱水后，干燥的二氧化碳进入分离器 AB。一小部分的二氧化碳，正好等于燃烧所生成的二氧化碳，被排出注入井里。大部分的二氧化碳进入混合器 Mi，与在 C1 中压缩、R1 中冷却的氧气混合后进入发动机汽缸。从 12 来的气体燃料，在（1）中形成可燃混合物。从 MR（26）来的氧气流进 R4（28）然后去混合器（29）。

计算结果

发动机制造商并没有给出详细的关于发动机的一些重要参数，在这里采用一些类似的发动机的实验数据来计算。

增压后的压力为 0.258MPa，工质冷却后的温度为 70°，汽缸的背压为 0.309MPa，容积效率为 0.844，汽缸充气量（燃料、氧气和惰性气体的和）为 181.89mol/s。

假设燃料为天然气，热值为 827317kJ/mol，计算得到的发动机参数为：增压压力为 0.258MPa，最大的压力为 100MPa，汽缸充气总量为 181.89mol/s，燃料

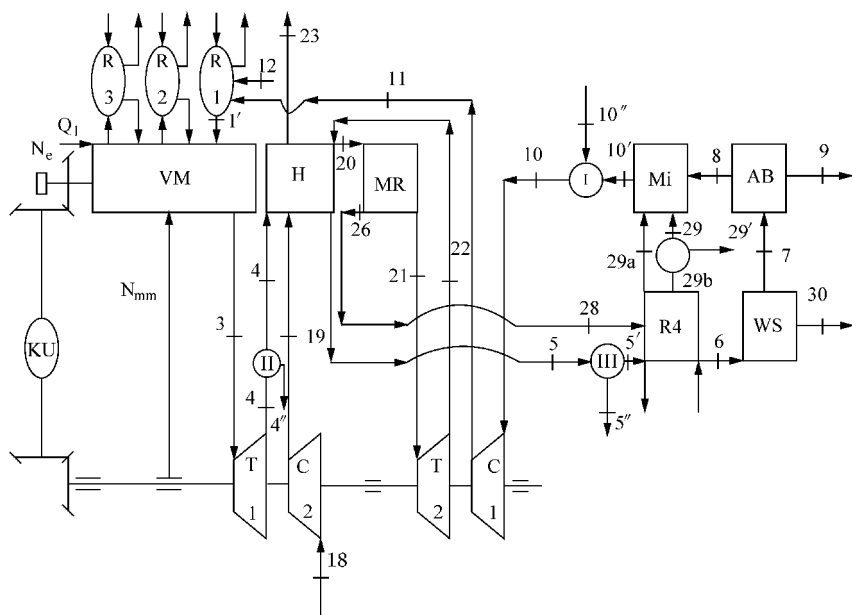
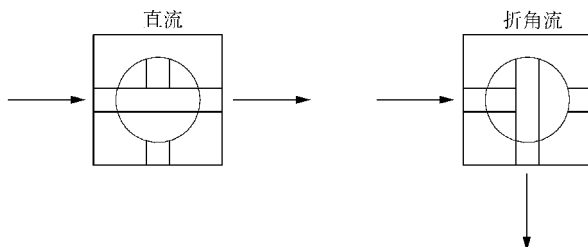


图 7-19 系统流程图

VM—活塞发动机 MR—膜反应器 C1—增压压缩机 T1—燃气透平 C2—空气压缩机
T2—废气透平 H—空气加热器 WS—水分离器 AB—气体分离器 Mi—混合器 R1~R4—
散热器 (箭头为冷却空气或水流) N_{mm} —从涡轮压缩机出来的热流机械损失
KU—离合器 N_e —机械功 Q_1 —燃料燃烧产生的热能 12—流入燃气 9—排除的二氧化碳
30—排除的水流 18—流入的环境空气 4"—开始流出的烟气 29'—产生的氧气
5"—生产氧气过程中流出的烟气 23—进入蒸汽锅炉的热空气

图 7-20 阀门位置 (需要转动 90° 改变阀门的位置)

的流率为 16.752 mol/s , 氧气流率为 34.514 mol/s , 惰性气体的流动比率为 130.624 mol/s , 热功率为 13859 kW , 压比为 6.5, 指示功率为 4724 kW , 发动机功率为 4142 kW , 有效功率为 5315 kW , 透平压缩机功率为 1173 kW , 指示效率为

0.341，有效效率为 0.384。

有效功率是发动机功率及透平压缩机所增加的功率之和，假设发电机的效率为 0.97，计算的电能为 4018kW，与制造商手册中所给的 4040kW 相当一致，这种一致也确保了其他数据计算的准确性。

在这项工程中，建议通过增加在与二氧化碳混合物中的氧含量来增加发动机出力（Shokotov et al.，2006）。在由氧气与氮气混合物组成的环境大气中，氧气体积分数为 0.209。在这项工程中，推荐的氧气在氧气与二氧化碳混合物中的摩尔比 $O_2 / (CO_2 + O_2) = 0.3253$ 。

节点处的流量数据与参数见表 7-12。

表 7-12 节点参数（见图 7-19）

点	压力/kPa	温度/K	流量/（mol/s）	焓/kW _{th}
1	258.0	343	181.89	2305
3	309.0	167	191.75	15051
4	104.0	1447	191.75	273
5	101.33	535	191.75	4231
8	101.33	313	160.07	1147
9	101.33	313	35.74	477.6
10	101.33	313	157.1	1870
11	260.0	393.4	157.1	2371
18	101.33	293	642.79	5331
19	607.95	520.4	642.79	9637
20	606.45	1373	642.79	27098
21	606.45	1373	591.7	24944
22	104.0	950.2	591.7	16734.1
23	101.33	535.4	591.7	9137.1
26	101.33	1337	51.087	2153.63
28	101.33	535.4	51.087	788.89
29	101.33	313	51.087	453.35
30	101.33	313	50.52	152.29

在这个运行方式下，系统的有效功率为 9504kW，效率为 46.3%，流出的二氧化碳量为 5661kg/h。在 262℃ 下空气到蒸汽锅炉的焓流率为 9137.1kJ/s，将锅炉中的给水加热到 222℃。如果锅炉效率为 60%，蒸汽焓值为 2878kJ/kg，蒸汽流率为 1.9kg/s 或 164t/天，

以 kW 为单位计算的功率见表 7-13。贫氧空气透平 T2 的重要性显而易见。

若发电机的效率为 0.97，推荐系统的最终计算结果见表 7-14。

表 7-13 发动机性能计算

发动机设定功率	5189
发动机机械损失	582
蒸汽透平 T1	232
废气透平 T2	8209
增压压缩机 C1	501
空气压缩机 C2	4305
涡轮压缩机损失	825
系统的有效功率	9504
有效效率	0.463

表 7-14 分析的总结结果

电能	9219kW
电效率	44.9%
生产的二氧化碳	136t/d
生产的氧气	139t/d
生产的 1MPa、222℃的蒸汽	164t/d

注：不可能同时生产氧气与二氧化碳，由于强制做功，发电量增加一倍，因此需要改变发电机结构。

参考文献

- Armstrong, P., Sorensen, J., and T. Foster. 2003. "ITM Oxygen: An Enabler for IGCC," Progress Report: *Gasification technologies*, Oct. 12-15, San Francisco, CA. U. S. A.
- Ashley, S. 2005. "On the road to fuel-cell cars," *Sci. Am.*, 3 (March), 50-57.
- Ashley, S. 2007. Diesels come clean. *Sci. Am.*, 292 (3) March: 62-69.
- CeraMem Technology Brief, Dec. 2006. <http://www.ceramem.com/techbrief.pdf> (accessed Oct. 2, 2007).
- Doucet, G. 2007. "Electricity sector to play leading role in reducing CO₂ emissions," *Pennwell Global Power Review*.
- Foy, K. and E. Yantovsky. 2006. History and State-of-the-Art of Fuel Fired Zero Emissions Power Cycles. *Int. Jour. of Thermodynamics* 9 (2): 37-63.
- Foy, K., Moran A., and J. McGovern. 2006. "A Mechanical Design for a ZEMPES Prototype," in *Proc. of Int. Conf. on Vehicles Alternative Fuel Systems and Environmental Protection (VAFSEP)*, ed. Abdul Ghani Olabi, 56-60, Aug. 22-25, Dublin, Ireland.
- Hoverton, M. T. 1964. *Engineering Thermodynamics*. New York: Van Nostrand, Princeton.
- IGS Innovative Gas Systems. *Oxygen Generators*, http://www.igs-global.com/documents/Oxygen-PSASystems_E1_001.pdf (accessed Oct. 7, 2006).
- Jaichandar, S. and P. Tamilporai. 2003. "Low Heat Rejection Engines-An Overview." SAE Technical Paper Series 2003-01-0405.
- Julsrud, S. et al., 2006. "Development of AZEP reactor components," in *Proc. of GHG-8 Conf.*,

June 19-22, Trondheim, Norway.

- Leidel, J. A. 1997. An Optimized Low Heat Rejection Engine for Automotive Use, *SAE Paper* No. 970068. http://personalwebs.oakland.edu/~leidel/SAE_PAPER_970068.pdf (accessed Sept. 4, 2007) .
- Lurie, V. et al. , 1985. "Car Engines. " *Itogi Nauki I Tekhniki, Ser Dvig. Vnutr. Sgor. ,* vol. 4, VINITI; Moscow, (in Russian) .
- McCormick, B. 2003. "The Hydrogen Energy Economy," presented at *Prepared Witness Testimony. The Committee on Energy and Commerce*, Subcommittee on Energy & Air Quality, May 20, <http://energycommerce.house.gov/reparchives/108/Hearings/05202003hearing926/McCormick1462.htm>, (accessed Aug. 21, 2006) .
- McDonald, C. F. 2003. Recuperator considerations for future high efficiency microturbines. *Appl. Thermal Engng.* (23): 1463-1487.
- Selimovich, F. 2005. "Modelling of Transport Phenomena in Monolithic Structure related to CO₂-Emission Free Power," Lund Inst. of Technology, Sweden. <http://130.235.81.176/~ht/documents/lic-pres.pdf> [accessed Oct 16, 2007] .
- Shokotov, M. and E. Yantovsky. 2006. "Forcing of Zero Emission Piston Engine by Oxygen Enrichment in Membrane Reactor," presented at *5th Annual Conf. on Carbon Capture and Sequestration. DOE/NETL*, May 8-11, Alexandria, VA, U. S. A. , Paper 012.
- Shokotov, M. , Yantovsky, E. and V. Shokotov. 2005. "Exergy Conversion in the Thermochemical Recuperator of Piston Engine," in *Proc. Int. Conf. ECOS 2005*, June 20-22, Trondheim, Norway.
- Shokotov, M. , Yantovsky, E. and V. Shokotov. 2007. "Zero emissions turbodiesel with membrane reactor (ZEMPES-turbo project)," presented at *6th Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration*. May 7-10, Pittsburgh, U. S. A. paper 063.
- Sundkvist, S. et al. , 2004. AZEP gas turbine combined cycle power plant, in *GHGT-7*, Univ. Regina, Sept. 5-9, Vancouver, Canada.
- Sundkvist, S. G. et al. , 2007. Development and testing of AZEP reactor components. *Int. Jour. of Greenhouse Gas Control* Vol. 1 (2), April: 180-187.
- "Ultra Low Emission Vehicle " in Wikipedia-The Free Encyclopedia, [Online], http://en.wikipedia.org/wiki/Ultra_Low_Emission_Vehicle (accessed Nov. 17, 2006) .
- Vente, J. F. et al. , 2005. "On the full-scale module design of an air separation unit using mixed ionic electronic conducting membranes," Energy Res. Centre of Netherlands, Rep. ECN-RX-05-202. <http://www.ecn.nl/docs/library/report/2005/rx05202.pdf> (accessed Oct. 9, 2006) .
- Weliang, Zhu et al. , 2006. Mixed reforming of simulated gasoline. *Catalysis Today* (118): 39-43.
- Yantovsky, E. and M. Shokotov. 2003. "ZEMPES (Zero Emission Piston Engine System)," presented at *2nd Annual Conf. on Carbon Dioxide Sequestration*, May 5-8, Alexandria, VA, U. S. A.
- Yantovsky, E. and M. Shokotov. 2004. "ZEMPES (Zero Emission Membrane Piston Engine System)," presented at *2nd Annual Conf. On Carbon Dioxide Capture*, May 5-8, Alexandria, VA, U. S. A.
- Yantovsky, E. and V. Kushnirov. 2000. "The Convergence of Oil and Power on Zero Emission Basis".

OIL GAS European Magazine, No. 2.

Yantovsky, E. et al. , 1993. Oil Enhancement Carbon Dioxide Oxygen Power Universal Supply (OCDOPUS project). *En. Conv; Mgmt.* , 34 (9-11): 1219-1227.

Yantovsky, E. et al. 1994. Exergonomics of an EOR (OCDOPUS) Project, *Energy-The Int. J.* , 12: 1275-1278.

Yantovsky, E. et al. , 2005. “Elaboration of Zero Emission Membrane Piston Engine System (ZEMPES) for Propane Fuelling,” presented at *Proc. of 4th Carbon Sequestration Conference*. May 5-8, Alexandria. VA, U. S. A. , Paper 109.

Yantovsky, E. et al. , 2005. Elaboration of Zero Emissions Membrane Piston Engine System (ZEMPES) for Propane Fuelling, in *4th Annual Carbon Sequestration Conf.* May 2-5. Alexandria, VA, U. S. A.

Yantovsky, E. , Shokotov, M. , McGovern, J. and V. Vaddella 2004. “A Zero Emission Membrane Piston Engine System (ZEMPES) for a bus,” in *Proc. of Int. Conf. VAFSEP*, July 6-9, Dublin 129-133.

第 8 章 利用光合作用的太阳能转化和零排放的富氧燃烧

8.1 生物质燃烧——这是一种可持续的能源吗？

在寻找未来发电方式的过程中，我们应该谨记今天所面临的基本的限制条件：

化石燃料可能会最终枯竭；

大气不能容纳大量的燃烧废物；

人们对任何形式的核电的强烈反对；

太阳能和风能的能量流密度非常小（发电需要占用大片的土地）；

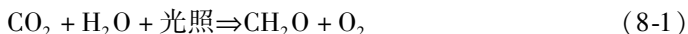
大气中的氧含量在损失。

很自然要产生一个疑问，能源应该从哪里来呢？惟一的现实的可能性似乎是地热和太阳能。前者有它本身的局限性，但是不在本书的讨论范围内。

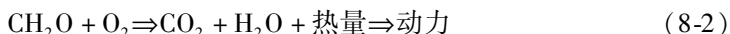
在我们看来，惟一的来源是太阳能，因为它不消耗化石燃料并且不消耗地球上的氧气也不需在地球上发生核反应。距离我们很远的太阳上发生的热核反应，每秒要燃烧掉 400 万 t 氢并将之转化成氦。这些能量照射到宇宙空间中，其中的很小一部分落在了地球的表面，支撑着陆地上和海洋里的植物的光合作用。入射的太阳能与地球表面和大气之间的能量交换平衡图解如图 8-1 所示。

光合作用产生的一部分有机物叫做生物质，它们被当作燃料来使用。对于这种燃料，我们应该首先考虑上面的问题。

众所周知，生物质燃烧产生的废气对我们肺的危害性（甚至致癌），并不比燃烧其他碳氢化合物燃料所产生的废气少。使用生物质燃料的惟一正当的理由是在考虑到温室效应时，它的 CO_2 中立性。燃烧中产生的所有 CO_2 都是先前在光合作用中被吸收的：



在燃烧中，我们有



式中， CH_2O 是生物质燃料的简化描述，其中包括成分复杂的有机物，如木头、泥炭粒或绿色植物。

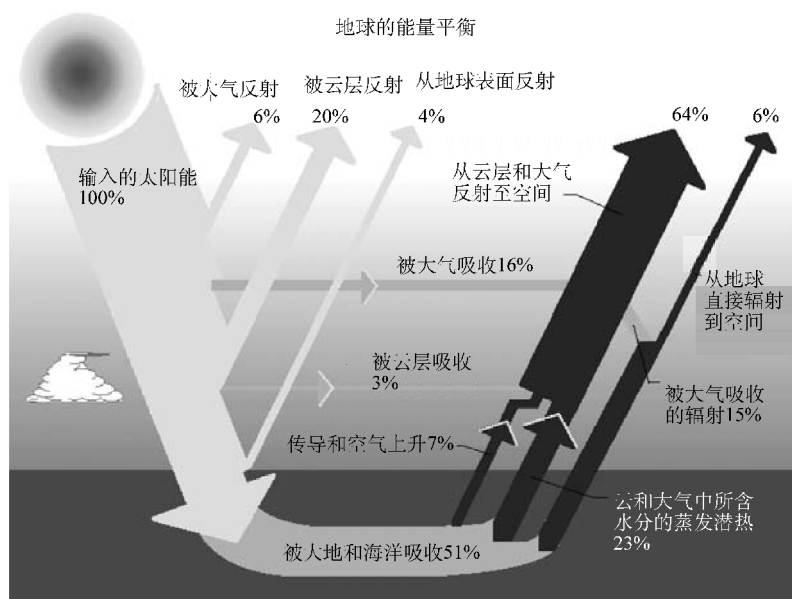


图 8-1 地球能量收支平衡图解（评价价值：100% = 1368 W/m² 是太阳常数）

（来自：<http://marine.rutgers.edu/mrs/education/class/yuri/erb.html>）

与其他的碳氢类燃料一样，生物质燃料的燃烧侵犯了人们的一项基本的权利——呼吸的权利。为什么要我们呼吸被生物质燃烧所污染的空气呢？

这就是为什么标题中问题的答案是“明显不是”的原因。如果根据零排放准则应用相同的反应 [式 (8-1) 和式 (8-2)]，这一状况会有所改善。这就意味着要完全回收排放到大气中的燃烧产物。这样的一个用来发电的封闭生物质循环，首先是在 1991 年日内瓦召开的世界清洁能源会议上，以名称 SOFC（太阳能氧化燃料汽轮机）循环被提出的，见 2.8 节。经过详细的计算，它在美国、俄罗斯和以色列（美国专利号为 6477841，B1，2002 年 11 月 12 日）通过了专利申请。SOFT 循

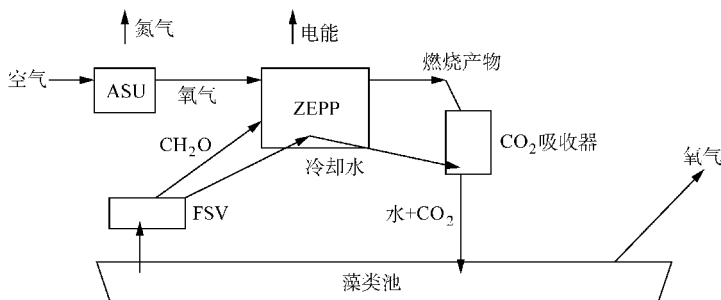


图 8-2 SOFT 概念的图解示意，包括水藻池、燃料从水中的分离、空气分离、氧化燃烧发电厂和二氧化碳的吸收和循环（Yantovsky, 2002）

环流程如图 8-2 所示。

这个循环的组成包括一个满是水藻（最好的是生长在咸水的藻类 *Gracillaria* 或石莼）的水池、一个燃料分离单元（FSU）、一个用于分离氧气的空气分离单元（ASU）和一个零排放电厂（ZEPP），要带有一个吸收器来吸收二氧化碳和由 FSU 分离出的水带来的其他燃烧产物，然后将它们返至水池供给水藻。这个过程是这一章的主题。

在光照下水藻不断生长，通过光合作用将 CO_2 转化成有机物。为了增加从海藻中获得的收益，高价值的有机物用作食品和饲料等行业的原材料，剩下的部分作为用来发电的生物质燃料。这和炼油厂先把轻油部分提取出来的生产过程类似。由于从空气中分离出了氮气，燃烧产物很容易被水吸收并返还到藻池。

8.2 藻类养殖和利用的短暂历史

藻类和海草作为原材料的应用并不新颖，尤其是在食品和制药行业。近几十年一直在讨论用于发电的藻类养殖。现在许多国家对养殖藻类用于制取液体燃料非常感兴趣（见 <http://www.oilgae.com/>）。

藻类分为微藻类（几个微米的大小）和大型藻类或海草。两者的光合作用原理类似，我们的早期历史将由大型海藻开始。但是，两者的养殖和燃烧技术问题是不一样的。这是我们接下来把重点只集中在大型海藻上的原因。

使用开放池养殖大型藻类，将电厂的二氧化碳转化成甲烷燃料的研究著作最先由 Golueke 和 Oswald（Benemann, 1993）发表。他们建立了一个小的示范系统，包括大型藻类的生长、分解生成甲烷和养分的再循环等几个部分。他们试图通过将烟气注入水池来捕获 CO_2 ，尽管在烟气中 CO_2 只占很小的一部分（大约 10%）。那时候尤其活跃的是太阳能研究所（SERI，现在是 NERL）做的关于水生物种的项目。经过在加利福尼亚、夏威夷和新墨西哥的三个户外藻类养殖场的测试，他们证明了在大型的水池养殖藻类是可以以相对低的成本获得高的产量的。

来自莫斯科大学的 Alexejev 等（1985）出版了类似的研究结果，他们建立了一个叫做生物太阳能的小型藻类示范系统，干物质产量是每天 $40\text{g}/\text{m}^2$ 。从产生甲烷的箱体中出来的矿物质元素被藻类再利用。燃烧产生的 CO_2 被再还原。Alexejev 说：“每年每产生 100 万 t 标准煤当量的甲烷，需要 70km^2 的面积。”

L. Brown（1993, 1996）描述了藻类池的化学（原理），水池采用水沟的形状，装有排水的浆轮。他还说：

我们估计藻类生物质生产模式能使沙漠土地的产量提高 160 倍（使热带雨林提高 6 倍）。即使在开放的水池中，大型海藻每固定一磅的二氧化碳也仅需要 140

~200lb 的水, 而且这些水可以是低质量的高盐咸水。

如果池水富含养分, 比如城市污水或者动物养殖场排放的污水, 发表的研究数据表明它们的干物质产量很高: 每天 $120\text{g}/\text{m}^2$ (Lincoln, 1993), 或 Pulz 的研究数据, 每天 $175\text{g}/\text{m}^2$ (Kurano et al., 1998)。这些数据折合年产量为 $40 \sim 50\text{kg}/\text{m}^2$ 。

在发酵池方法不断发展的同时, 一些把养殖海藻产生的生物质直接用作电厂燃料的方案被提出。Yamada (1991) 申请的一个专利就包括把干的藻类用作常规燃料的添加物。一部分烟气通过烟囱排入大气。剩下的被引至一个吸收塔, 通过水洗收集烟气中的 CO_2 , 然后将 CO_2 返还至藻类养殖池。这个方案的瓶颈是, CO_2 在烟气中只占很小的一部分, 烟气的大部分成分是惰性的氮气。从氮气中分离 CO_2 成了难以克服的问题。

Yantovsky (1991) 提出的基本方法是, 在燃烧前将氮气分离, 而不是在燃烧之后, 见 2.8 节。SOFT 循环的进一步发展将在随后的章节中展示。

生物质在由氧气和蒸汽或二氧化碳组成的人工空气中燃烧, 使得烟气中不含氮气。二氧化碳可以轻松返还到水池供给藻类。

8.3 什么是石莼?

这里有来自于 Galway Institute (爱尔兰) 的一些复印的数据: 一种绿藻 (长至 30cm), 宽宽的褶皱的叶状体韧性十足, 半透明, 膜状, 如图 8-3 所示。

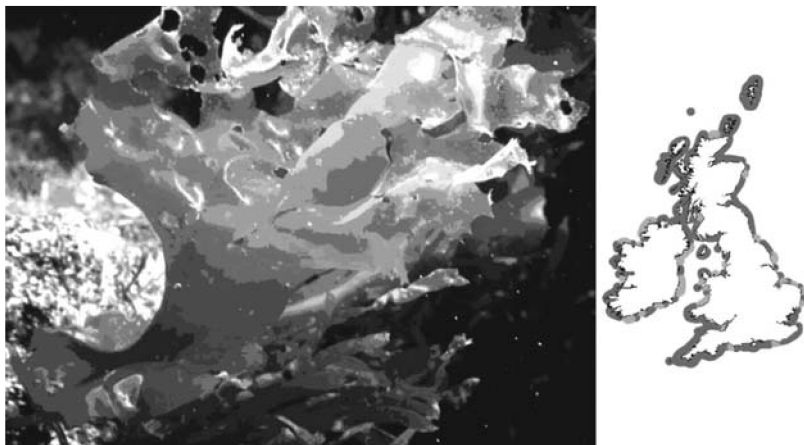


图 8-3 石莼的图片和不列颠与爱尔兰的石莼分布图 (www.algaebase.org)

[石莼。图像宽度为 6cm (图片: Steve Trewella, 图片版权信息)]

SOFT 计划的关键数据是, 在自然光照和普通海水温度及化学组分的条件下石莼的产量。爱尔兰 (Yantovsky and McGovern, 2006) 有过一次石莼丰收的经历, 产量非常大。除了石莼, 还存在许多类似的高产海藻。

我们试着估算大型藻类在它的枝杈在 1 ~ 10mm 范围内时的可能的生长率。简化起见，假定有机物颗粒的形状是球形。它的体积是 $V = (4/3)\pi \times r^3$ ，截面积是 $A = \pi \times r^2$ 。太阳能流密度（辐照强度）是 $\delta = 220\text{W/m}^2$ 。产出的有机物的低位发热量是 $H_v = 19\text{MJ/kg}$ ，生物质密度是 $\rho = 800\text{kg/m}^3$ ，光合作用效率 $\eta' = 10\%$ 。由于光合作用的结果，半径 r 在增大。根据相对生长率的标准定义 $RGR = M'/M$ ， M' 是植物在一秒或者一天内的生长量， M 是有机物颗粒的质量，我们有

$$M'/M = RGR = \frac{\delta_s \cdot A \cdot \eta'}{\rho \cdot V \cdot H_v} = \frac{3}{4} \frac{\delta_s \cdot \eta'}{H_v \cdot \rho \cdot r}, \tag{8-3}$$

随时间增长 $M(t) = M_0 \cdot \exp(t \cdot RGR)$ (8-4)

这里假定 $RGR = \text{常数}$ 。

在这个公式中，至少要知道的两个量是：光合作用的效率（假定为 10%）和所考虑颗粒半径的大小（假定 $r = 1\text{mm}$ ）。在这些初步的假设下，我们有

$$\begin{aligned} M'/M = RGR &= (3/4) \times 220 \times 0.1 / (19000 \times 800000 \times 0.001) \\ &= 0.108 \times 10^{-5} [\text{s}^{-1}] = 0.00373\text{hr}^{-1} \sim 0.091/\text{天} \end{aligned}$$

计算的结果与观察到的数据在数量级上相吻合。很明显的一点是 r 越大， RGR 越小。在一些研究中表明，在颗粒半径达到足够大时， RGR 值下降了。

对在丹麦 Roskild Fjord 的浅水（40 ~ 70cm 深）中，不同日照下生长的石莼的直接测量由 O. Geertz-Hansen 和 K. Sand-Jensen 在 1992 年完成。观测的表面积 A ，初值是 17mm 直径的石莼片的面积。由 μ_0 表示生长率，计算式：

$$RGR = \mu_0 = (1/t) \cdot \ln(A/A_0) \tag{8-5}$$

式中， t 是养殖天数。

这些实验生动地展现了在纬度相当高的丹麦将太阳能转化成石莼生物质的化学能的过程，如图 8-6 所示。

所有 5 个图都表示相对生长率 RGR 随当地辐照的变化， RGR 单位为 1/天，当地辐照单位是 $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{天})$ 。最后一个单位要转化成我们常用的单位 W/m^2 。这里摩尔 = 摩尔光子 = 1 爱因斯坦 = 210kJ, 1 天 = 86 400 秒, 因此, $10\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{天}) = 24.3\text{W/m}^2$ 。最重要的数据是，在纬度 55°、适度的隔离和自然温度的自然环境中，颇高的生长率（高达每天 0.3L）。

大部分高产的海藻已经在用于水的净化（脱氮）了，如表 8-1 所示。表 8-2 中所示的关于藻类最大产量的新的研究结果是由 Giusti 和 Marsili-Lielli（2005）给出的。这些经验对 SOFC 循环有很重要的意义。

表 8-1 脱硝水池中的石莼产量

文件名：Ulva.xls		文件名：Ulva.xls	
处理水池的平均状况		处理水池的平均状况	
石莼生物质/（kg fw m ² ）	1.5	石莼生物质/（kg fw m ² ）	1.5

(续)

文件名: Ulva.xls		文件名: Ulva.xls	
处理水池的平均状况		处理水池的平均状况	
水深/m	1.0	水深/m	1.0
温度范围/℃	15 ÷ 30	温度范围/℃	15 ÷ 30
光照强度范围 ($\mu\text{Em}^{-2}\text{s}^{-1}$)	500 ÷ 2 000	光照强度范围 ($\mu\text{Em}^{-1}\text{s}^{-1}$)	500 ÷ 2 000
pH 范围	7 ÷ 8	pH 范围	7 ÷ 8
实验测定值		实验测定值	
石莼生长率/ (d^{-1})	0.1	石莼生长率/ (d^{-1})	0.1
石莼同化作用率/ ($\mu\text{mole N d}^{-1}\text{m}^{-2}$)	40 000	石莼同化作用率/ ($\mu\text{mole N d}^{-1}\text{m}^{-2}$)	40 000
用户友好的工具		用户友好的工具	
输入	输入	输入	输入
水池面积/ m^2	输入值 1 300	水池面积/ m^2	输入值 8 000
水流/ (L/s)	输入值 250	水流/ (L/s)	输入值 140
入口水氨量/ μM	输入值 179	入口水氨量/ μM	输入值 61
池水硝酸盐量/ μM	输入值 6.0	池水硝酸盐量/ μM	输入值 6.0
输出		输出	
每天的生物质产出量/(kg fw d^{-1})	195	每天的生物质产出量/(kg fw d^{-1})	1 200
脱除的氮(%)	0.04	脱除的氮(%)	1.21
摄取的氮(%)	1.3	摄取的氮(%)	43.4
氮移除量(%)	1.4	氮移除量(%)	44.6
出口水氨含量/ μM	176.5	出口水氨含量/ μm	33.8

注:源自于 Vezzulli L. et al.,2006。

表 8-2 海藻的最大生长率和其他过程的比率
估计的参数值和区间置信度

参数	名称	单位	参考值	校准值
$\mu_{\text{max}04}$	氨化率	天 ⁻¹	0.045	0.1263 ~0.0251
$\mu_{\text{max}42}$	硝化率	天 ⁻¹	0.011	0.0010 ~0.00078
$\mu_{\text{max}23}$	硝化率	天 ⁻¹	0.046	0.1323 ~0.0147
μ_{denit}	氮脱除率	天 ⁻¹	0.37	0.8329 ~0.0948
μ_{max}	海藻最大生长率	天 ⁻¹	0.23	0.4509 ~0.0312
Ω_{m}	海藻减少率	天 ⁻¹	0.03	0.0594 ~0.062
SR	川曼藻减少率	天 ⁻¹	0.041	0.0675 ~0.0043
ρ_{max}	川曼藻最大生长率	天 ⁻¹	0.17	0.3780 ~0.0235

注:源自于 Giusti, E. and S. Marsili-Libelli,2005。

当池水深度是 1m 时,水中的石莼生物质干重是 1.5kg/m^3 ,生长率是 0.1/天。每天的生物质产量是 1200kg (在 B 情况 = 13.8g/s)。如果假定生物质的 LHV = 19kJ/g ,作为燃料的生物质的能量流是 262.2kW 。假定燃料转化成电能的实际效率

为 25% (即使使用小机组比如微型燃气轮机或 ZEMPES 型活塞发动机), 从这样一个 0.8ha 面积的水池产出的电功率是 65.5kW 或 1.22ha(公顷)的水池 100kW。在后来的计算中, 由于假定的生物质产量少很多, 产生相同的功率需要 4ha。这是合理的, 因为脱氮池中的光合作用比没有硝酸盐的海水中的要高产。在早期的著作 (AFDW 是不含灰分的干重, $NGR = RGR$) 中提到的氮化物的作用已经被证实:

我们在 2 个月的时间里重复地进行短期实验, 采用相对低的初始海藻密度 ($300 \sim 500 \text{g AFDW m}^{-3}$) 记录到的具体的生长率 (NGR) 范围为 $0.025 \sim 0.081/\text{天}$ 。这些 NGR 结果明显的与水体中溶解的无机氮 (DIN) 有关系。组织中富集的总氮 (TN) 几乎是恒定的, 但是可提取的硝酸盐含量与水体中的无机氮含量的下降趋势一致。总的磷含量表现出相当大的变化, 可能与间歇性的淡水流入有关。

在长期的孵化实验中, 石莼的 NGR 与浓度有反比关系。内部富集的总的磷和氮的量在 1 个月后就达到了最大值; 之后磷的浓度保持在几乎恒定的范围内, 但是氮降低到 2% w/w (干重) 以下。氮的下降也伴随着组织中硝酸盐浓度的急剧降低。在生物质养殖的超过 2 个月的时间里, 通过逐渐地减少 NY 率 (49.4 到 14.6) 来进行氮限制, 如所示的那样。石莼与生物地球化学环境的相互作用, 反过来也是解释以石莼为主导的初级生产群落的资源竞争和群落演替的关键因素。然而, 当生物质超过了一个临界水平, 大约为 1kg AFDW m^{-3} 时, 海藻群落由活跃的生长转变为持续的腐烂, 这可能是由于海藻自身遮盖、生物质密度和在海藻床缺氧环境的发展的结果。

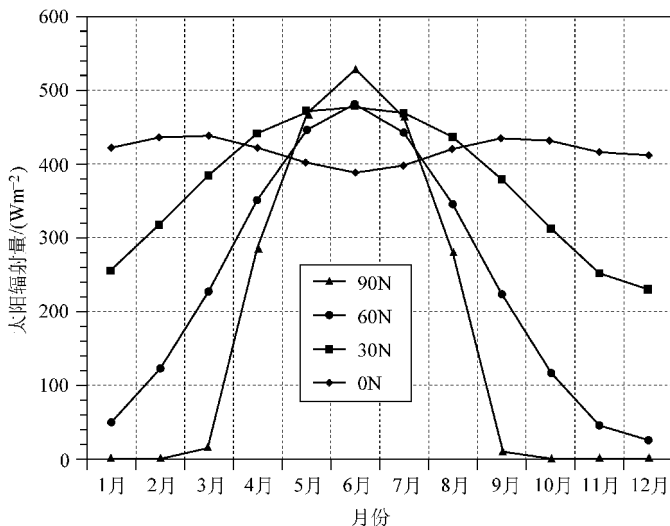


图 8-4 不同纬度的平均辐射量

0N—赤道 90N—北极

Viaroli 等人(2005)对在意大利亚得里亚海 Sacca di Goro 环礁湖海岸的自然环境中生长的石莼进行了系统测量。在面积为 26km^2 、平均深度约为 1.5m 的场地内,通过观察水中的不同化学成分,他们记录到石莼的 RGR 为 $0.05 \sim 0.151/\text{天}$ 。这是一种兆瓦级别的 SOFT 循环的可再生燃料源。用到的不同纬度的月平均日照数据由图 8-4 给出。

8.4 海藻用作一种可再生燃料

看到文献中记录的生长率 $\text{RGR} = 0.08 \sim 0.23$ 和“校准值”RGR 不可思议地等于 0.4509 之后,我们需要了解燃料共有的主要性质——发热量。有时候,用卡路里衡量时它被叫做热值。在文献中,可以看到不同的值,范围为 $10 \sim 19\text{MJ/kg}$ 。必须要弄清楚的一点是,每千克是什么意思,干的还是湿的,含灰分还是不含灰分。最全面的评定似乎要数 M. D. Lamare 和 S. R. Wing(2001) 做出的工作了。他们将干海藻样本切碎后放在热量容器中燃烧,如图 8-5 所示。

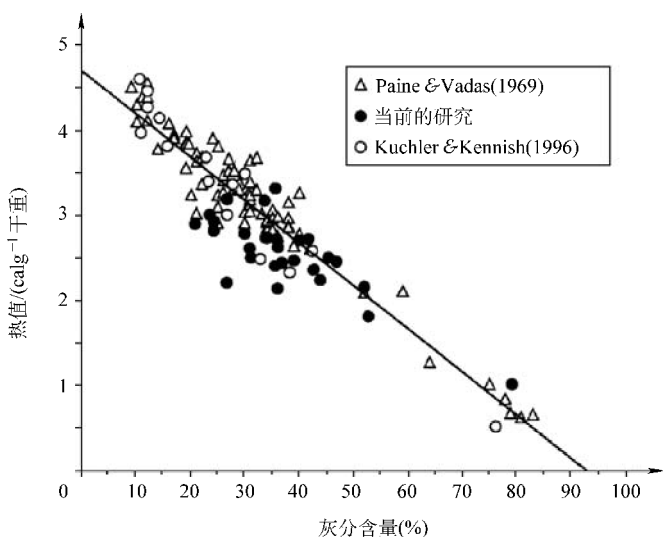


图 8-5 不同海藻的校准线:发热量随灰分含量的变化关系
(Lamare and Wing, 2001)

外推至零灰分,我们看到发热量是 4.7kcal/g 干物质或 19.67kJ/g ,这与不同海藻的各类有机物相符合。在我们的能量转化计算中,选择灰分含量为 10% 时,发热量大约是 19kJ/g 。海藻的发热量决定于其所生长的季节,如图 8-6 所示。

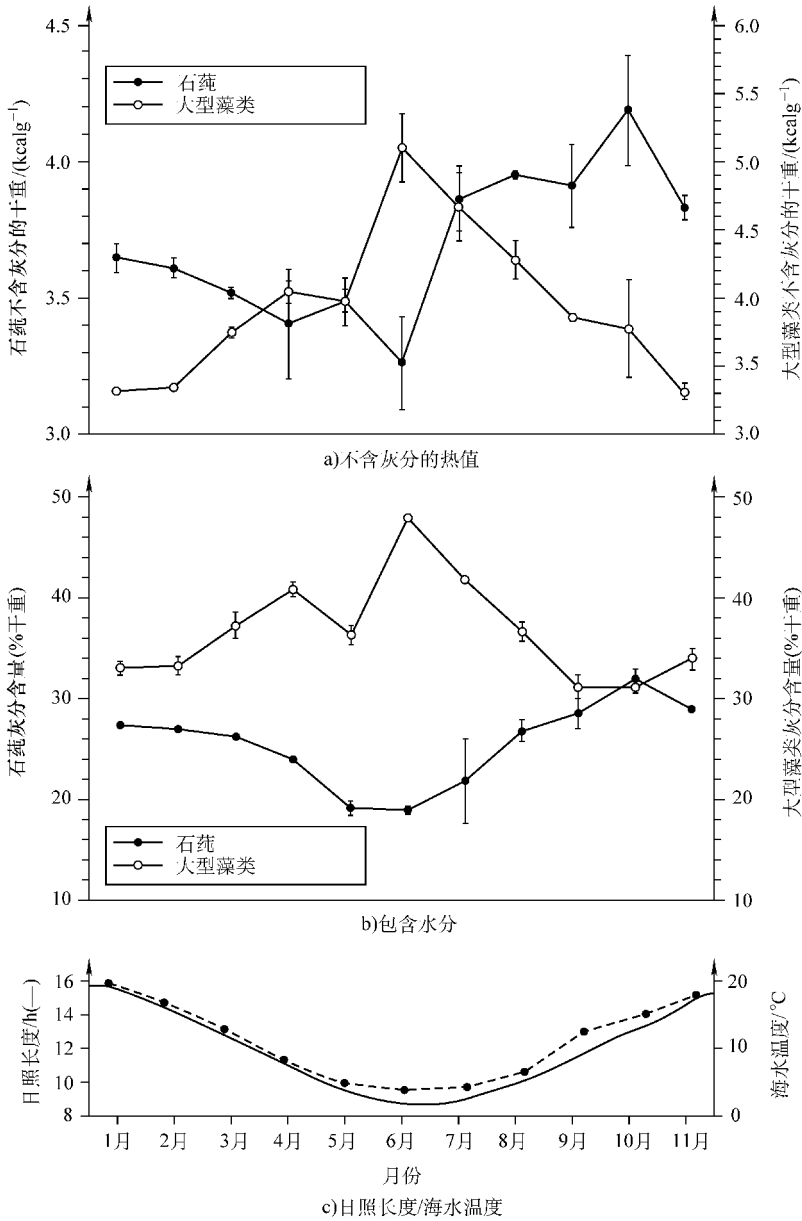


图 8-6 发热量在一年中随月产量的变化 (Lamare and Wing, 2001)

注: 新西兰的冬季是 5~8 月。

在这些测量中,石莼(*ulva*)的热值似乎略低于 19MJ/kg 。然而,我们将使用这一数字,由于更多的统计数据已证实。

最近数据显示,丹麦研究人员把海藻视作一种生物燃料(见 <http://biopact.com/2007/08/>)。在奥尔胡斯(Aarhus)大学的研究中,他们发现当以液体肥料和温室气体二氧化碳为养料时,石莼莴苣生长很快。

在最优化的生产流程中,每公顷的生物质年产量可达 500t 。此外,测试品种生长速度很快,每 $3\sim 4$ 天生物质总量就翻一番,这意味着其生长率约为 0.25 1/天 。这与 Geertz-Hansen 和 Sand-Jensen(1992)的测定相吻合,如图 8-7 所示。

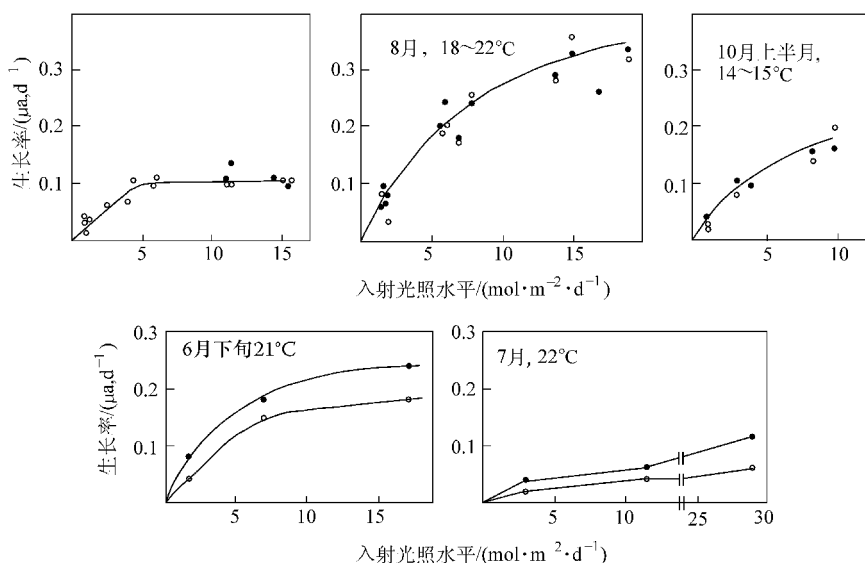


图 8-7 石莼生长率和丹麦附近日照随季节的变化图

(Geertz-Hansen and Sand-Jensen, 1992)

在 SOFT 流程中,二氧化碳和返回的灰分之类的必需的矿物质的供给是总的能量转换中不可缺少的部分。

丹麦研究人员分析,在现阶段用如此高技术的水产养殖形式养殖海藻是过于昂贵的。我们认为,通过在能量转换的部分过程中使用大型设备,可以使生物燃料的单位成本降低。

在不断增长的关于植物园或草原培育生物燃料的图书馆文献资料中,最受欢迎的是一种关于巨大的芒草的资料。伊利诺伊大学(<http://miscanthus.unic.edu/index.php/research/>)数据表明,美国的芒草年产量范围是 $27\sim 44\text{t/ha}$ 。拿石莼 500t/ha 的年产量与之对比,我们可以看到其超过最佳的陆上作物产量 10 倍以上,因为它有高得多的光合作用效率。

8.5 以色列和意大利的大海藻养殖

关键的数据是基于以色列人的经验的(Osri,1998)。在1998年,他们建立了三个水沟式的养殖池,每一个面积都是 1500m^2 ,用叶轮驱动海水的循环。 CO_2 由运料车上的储气瓶提供,并通过多孔管注入水中。水的深度为 0.4m ,酸碱度 $\text{pH}=7$ 。实验只获得了关于海藻江蓠的可靠数据。池塘稳定的干重产量为 $12\text{t}/\text{年}$ 或 $8\text{kg}/\text{m}^2/\text{年}$ 。这些池塘位于以色列北部的海边,海水从海边用泵注入池塘。所生产的生物质用作化工和制药的原料。最近,Noritech 海藻生物技术有限责任公司(<http://www.noritech.co.il/Noritech/index.asp>)在海藻栽培方面已经取得了一定的进展。

意大利在石莼应用方面的主要兴趣似乎集中在它对水的净化和脱销作用(De Casabianca et al., 2002; Bartoli et al., 2005; Vezzulli et al., 2005),热那亚大学、威尼斯大学和帕尔马大学在这些方面做了大量的研究工作。他们的积极工作为利用SOFC循环作为焚化炉去除氮化物、重金属和其他污染物或者作为一种燃料分离装置处理可能在深层地下的污染物提供了机会。

8.6 能量流密度

太阳能捕获的主要限制条件在于其能量密度小,特别是当全年平均下来的时候。以色列的太阳能流密度约为 $220\text{W}/\text{m}^2$,仅为太阳常数($1368\text{W}/\text{m}^2$)的16%。在中欧,只有以色列的一半。因此,能量消耗和附带的能量吸收成本是头等的重要。

藻类池和太阳电池板相比,吸收的能量流密度要低得多,为3%~5%。但吸收体的能量消耗是:池塘比硅片少100倍。

太阳能被藻类吸收后,以化学能的形式利用水流集中起来,效果远优于利用一个光学集中器。一个抛物面凹面镜的集中系数约为500,这意味着每个焦点的平均能量密度大约是 $500 \times 220 = 110\text{ kW}/\text{m}^2$ 。

从藻塘到处理加工过程的管道里的能量流约为

$$\alpha \times \rho \times W_w \times H_v = 0.001 \times 1000 \times 1 \times 19.106 = 19000\text{ kW}/\text{m}^2 \quad (8-6)$$

式中,水中的生物质的质量分数 $\alpha=0.001$;密度 $\rho=1000\text{ kg}/\text{m}^3$;水流速度 $W_w=1\text{ m}/\text{s}$;生物质干重热值 $H_v=19\text{ MJ}/\text{kg}$ 。

显然,管内能流密度比光学集中器的焦点上的多上百倍。这种形式被称为水力集中。这就意味着后续的能源转换设备的尺寸会更小。这比大尺寸的太阳能吸收器更重要(费用低廉的池塘或离岸风力涡轮机下的浅海)。

让我们评估一下海藻所蕴含的能量能将 1t 水送到什么高度 H 和可能使之达到什么速度 W_w 。取水中的燃料分离效率为0.9,循环效率为0.5,水泵效率为0.8,干重

热值 $H_v = 19 \text{ kJ/g}$, 浓度为 0.001。由简单的关系式:

$$M \cdot g \cdot h = \eta_m \cdot H_v \quad (8-7)$$

我们有 $H = 0.9 \times 0.5 \times 0.8 \times 0.001 \times 19\,000\,000 / 9.81 = 697 \text{ m}$

根据动能为 $M \times W_w^2 / 2$, 有

$$M \cdot W_w^2 / 2 = \eta_m \cdot H_v \quad (8-8)$$

和

$$W_w = \sqrt{0.36 \cdot 0.001 \cdot 19\,000\,000} = 82.7 \text{ m/s}$$

这些数字表明,即使是水中生物质的一小部分能量,也足以将水提升到最高的水坝高度或产生相当高的流速。适当的调节池塘的循环水量,以给海藻足够的生长时间是很重要的。

8.7 动力系统展望

SOFT 系统示意图如图 8-8 所示。带有藻类的水 6 自池塘 4 进入水分离装置 12, 分离出来的无藻类的纯水被当做循环水用来冷却冷凝器 14 和在 16 中吸收二氧化碳。

湿的有机物在 18 中利用烟气的热量干燥。相对干燥的燃料被引至流化床燃烧室 8。经过在合成气(即氧气和二氧化碳的混合气体)中燃烧后,烟气进入旋风分离器 20,分离的灰分返回到池塘中,二氧化碳与少量蒸汽流过热交换器 19 和燃料干燥器 18,然后达到分离点,其中一大部分与氧气混合形成合成气进入流化床燃烧室,还有一小部分进入吸收器 16,溶解于循环水后返回到池塘中。这一小部分 CO_2 恰好等于燃烧生成的二氧化碳。氧气通过低温冷冻或离子传输膜(ITM)装置 10 制取。水从冷凝器 14 通过水泵流经换热器 18 和 19 进入流化床燃烧室 8(锅炉)。产生的蒸汽在汽轮机 22 内膨胀做功,带动发电机。低压蒸汽在 14 凝结。事实上,这就是普通的朗肯循环。

关于化工产品的一些说法。在电厂中燃烧未加工的海藻就如同燃烧原油一样不明智。海藻含有很小的质量分数的非常有用的有机化学物质,它们要在海藻燃烧前跟水分一道被分离出来。提高有机物分离的方法有很多,这些方法远远超出本书的范畴。不管怎样,化工产品能提高 SOFT 系统的经济性。

让我们来举一个数值算例,分布式电源由一个 100kW (Iantovski et al., 1997) 的小电厂提供。为了得到可靠的数据,我们提出一个适当的假设:

燃料是潮湿的(含水量 50%);

生产纯度为 98% 的氧气的空分功耗是 0.22 kWh/kgO₂;

汽轮机入口的过热蒸汽参数为 130bar, 540℃;

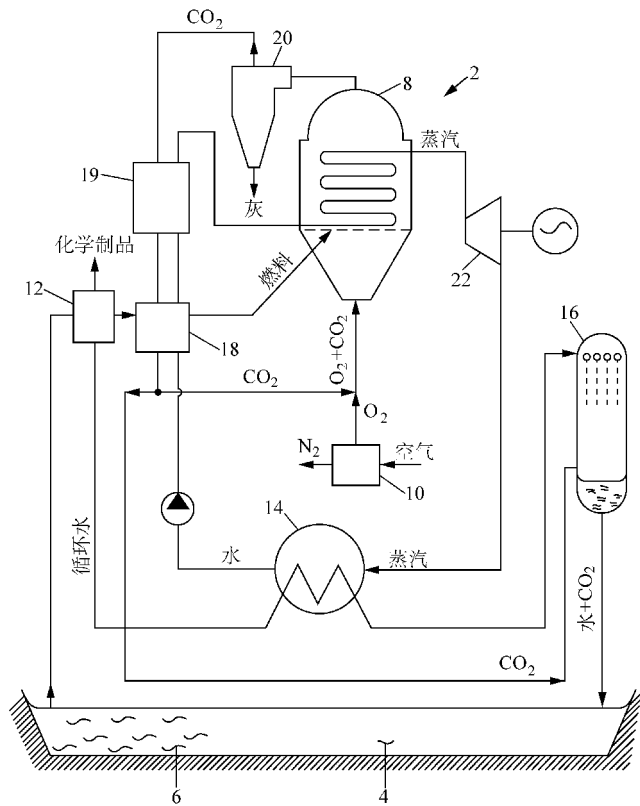


图 8-8 SOFT 系统原理图(Yantovsky,2002)

汽轮机的等熵膨胀系数为 0.80,给水泵效率为 0.75;
 海藻产量为 $16\text{kg}/\text{m}^2/\text{年}$ 或 $10\text{W}(\text{th})/\text{m}^2$;
 光合作用效率为 4.6%。

计算结果:

热量输入	$425.5\text{ kW}_{\text{th}}$
净输出	$107.3\text{ kW}_{\text{e}}$
循环效率	25.2%
池塘面积	4ha

效率随燃料湿度的变化曲线如图 8-9 所示。对于带有再热的朗肯循环,35% 的效率,所需的池塘面积是 3ha。为了供应一个有几百人的以色列基布兹农场,4~5 台这样的机组和一个面积为 15~20ha 的池塘就足够了。

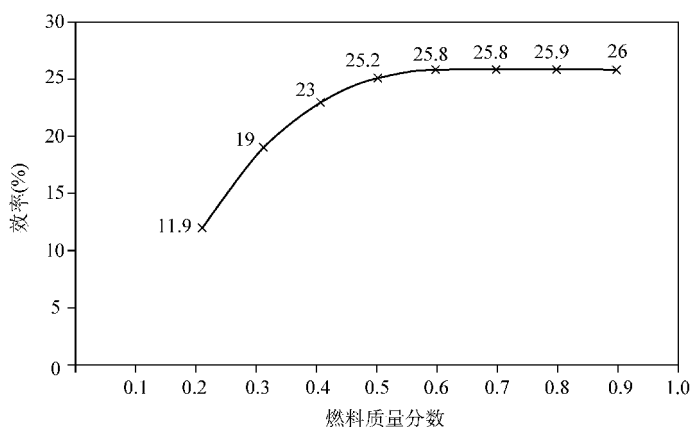


图 8-9 100 kW_e 的循环效率随湿燃料中干燃料质量分数的变化曲线 (Iantovski et al., 1997)

对于当地一个循环效率为 40%、光合作用效率为 6% 的 10MW 电厂,每平方米的比功率约为 5W ($220 \times 0.4 \times 0.06 = 5.28$),藻塘的面积约为 2km²。它的数量级可与接近 Beer Sheva 内盖夫沙漠中的 Yatir 水库相当。Keren Kayemeth LeIsrael 计划在未来 5 年建造 100 个水库。其中的一个将被用作 SOFT 示范。

最后,为满足以色列全国 10GW 的电力需求(人均约 2kW),一个合理的外推方法是可行的:由于循环效率和光合作用的增加,期待得到 10W/m² 的功率系数。这意味着所需池塘的面积大约为 1000km²。这与死海的面积(确切的是 980km²)大致相当。如果将来在沙漠里出现一个生命海(Life Sea)(对于海藻来说有着正常的而非致命的盐浓度),离死海不是太远(见图 8-10),它将能够供给这个国家全部的电力并且伴随着产生大量的淡水和有机化学原料。这样就不会排放燃烧产生的烟气,也不会净消耗氧气,虽然在燃烧中消耗氧气,但是在光合作用中会释放氧气。惟一需要的就是太阳能和一片沙漠。不论哪一个,任何可能的恐怖袭击都不能对之造成任何严重的破坏。

一名以色列代表 Jacob Keidar 在约翰内斯堡首脑会议上宣布了以色列-约旦计划,一条 300km 长的管道工程,从红海到死海。位于管道中间的生命海可能是所输送水的有用的消费者,如图 8-10 所示。

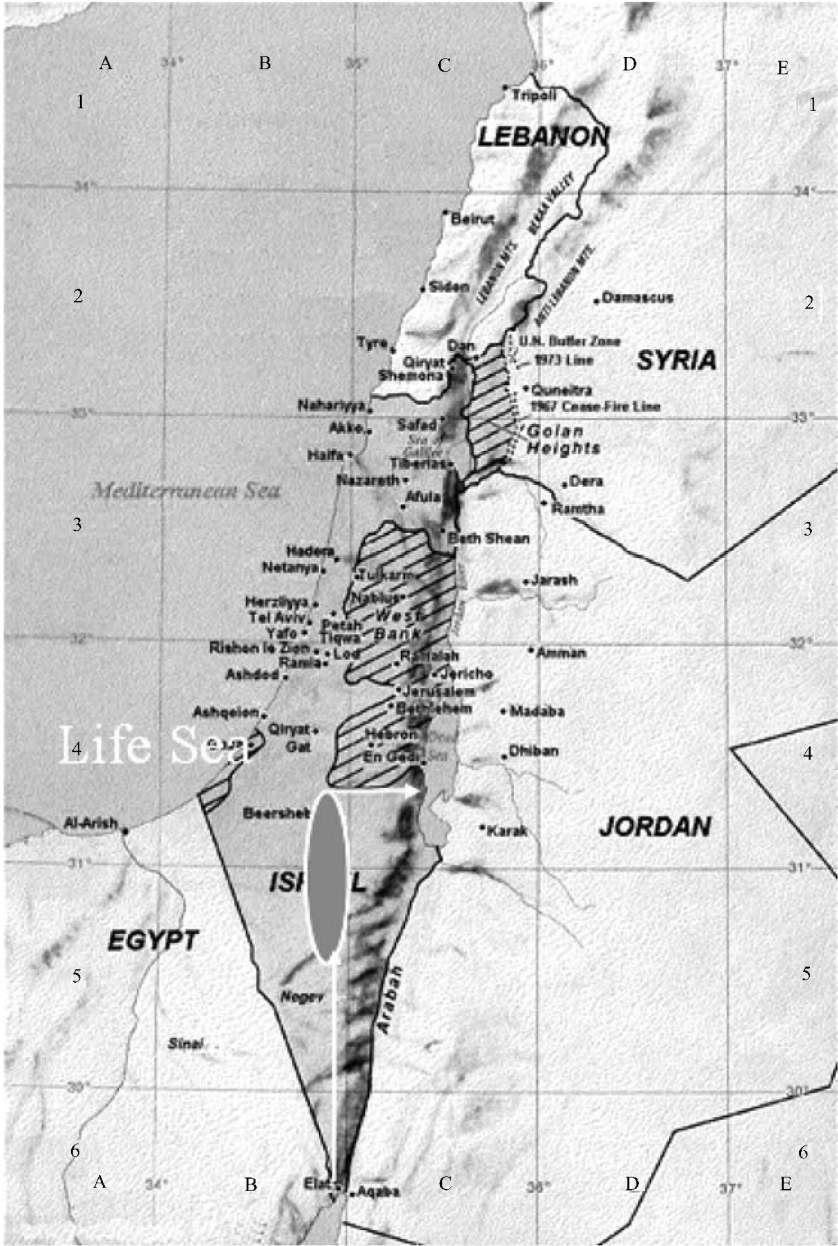


图 8-10 在红海-死海海峡中部内夫盖沙漠内初定的生命海洋的位置

环水冷凝这些蒸汽来得到淡水即凝结水。

这股淡水流量有多大?假设汽轮机为背压式,出口蒸汽压力为 1.2bar。如果是一个现代的高温蒸汽轮机,它的进口温度为 1000K,压力为 200bar,焓为 3874kJ/kg。蒸汽膨胀后,温度和焓分别为 450K 和 2830kJ/kg。为了使水在 1bar 压力下蒸发,2500kJ/kg 的焓降就足够了。

在一个功率为 100kW 的小机组中,朗肯循环中循环水的质量流率为 $100/(0.25 \times 1044) = 0.4\text{kg/s}$ 。脱去盐分的水的质量流率也是 0.4kg/s。对于一个小型示范工厂,相关的数据为:池塘面积为 4ha (4 万 m^2);电功率为 100kW;干燃料流量为 0.021kg/s;化工产品(4%)为 1g/s;淡水为 0.4kg/s。

单位干燃料消耗量是 756g/kWh。由于热值较小、效率较低,它大约是微型涡轮机发电系统标准油耗量的 2 倍。

在循环效率为 40%、藻池面积为 $10 \times 20\text{km}$ 的 1GW 的电厂中,产生的淡水的流量是 4Mg/s 或 14 400t/h。假设每年运行 7000h,年产水量大约为 0.1km^3 。显然,如果带海水淡化的 SOFT 循环全面推广,淡水产量将会满足全国的需求。

同一时期的实践,位于阿拉伯海湾的约旦河西岸 Asouri 海湾的海水淡化工厂使用了 18 台发电机,可获得 15GW 的电功率和每年 1.9km^3 的淡水,这就证明了上面的假设。

考虑到实用性,意大利研究人员带有更高 *Sulva* 生长率的实验结果,可使前面提到的藻池的面积大大减少。

8.10 与 1991 年的首个 SOFT 版本的对比

基于池塘中藻类的光合作用,在零排放电厂中燃烧干藻的有机物和捕捉二氧化碳并返回池塘以供藻类利用的封闭循环电厂的概念,发表于 1991 年,见 2.8 节的图 10(Yantovsky, 1991)。这里用到了空气分离和在蒸汽轮机里的膨胀。差别在于在燃烧室中取代氮气的惰性气体,不是二氧化碳而是蒸汽。另外,有所不同的是所使用的海藻:使用微型而非巨型藻类。不使用流化床燃烧室,取而代之的是利用清洁燃料的燃气轮机。二氧化碳与蒸汽一起在汽轮机中经过三级膨胀后被送回到池塘。

现在这个版本被清洁能源系统(CES)用在位于加利福尼亚的一个 5MW 的示范电厂中,该电厂不是为藻类燃料示范的,而是为普通汽油燃料做的示范。这是第一座零排放电厂(见图 2-5)。如果这项工程成功了,可能会增加一个藻类燃料系统来为 SOFT 循环示范。

大量文献记载已经证实,石莼海藻可选为 SOFT 循环的可再生燃料。其主要性能是:相对生长速率为 0.1~0.2/天,(或平均日照情况下每月增长 10~20 倍),干燥无灰基热值为 15~19MJ/kg。最佳的有机物质浓度是 1kg/m^3 (水的质量乘以

0.001)。

日照充足的国家对于 SOFT 动力循环有着更实际的吸引力,这个概念已经在工程设计、经济核算以及工程示范方面做好了准备。

这是一个非化石燃料,无核反应,无污染,并且无氧气消耗的能量循环系统,以最廉价的吸收器来接受来自太阳的辐射,利用水力集中高效地聚集能量流。并且它对于人类环境额外的贡献是通过燃烧带有氮化物和来自补充的苦咸水中的其他污染物的海藻来焚化。

参考文献

- Alexejev, V. V. et al., 1985. "Biomass of microalgae use for solar energy conversion," in *Techno-Economic and Ecology Aspects of Ocean Energy Use*. TOI Vladivostok, Russia, 53-58 (in Russian).
- Azoury, P. H. 2001. Power and desalination in the Arabian Gulf region: an overview, *Proc. Instn. Mech. Engrs.* Part A, 215 (4): 405-419.
- Bartoli, M. et al., 2005. Dissolved oxygen and nutrient budgets in a phytotreatment colonised by *Ulva* spp, *Hydrobiologia* 550(1): 199-209.
- Benemann, J. 1993. Utilization of carbon dioxide from fossil fuel burning power plants with biological systems. *Energy Conv. Mgmt.* 34(9-10): 999-1009.
- Brown, L. and K. Zeiler. 1993. Aquatic biomass and carbon dioxide trapping. *Energy Conv. Mgmt.* 34 (9-10): 1005-1013.
- Brown, L. 1996. Uptake of carbon dioxide from flue gas by microalgae. *Energy Conv. Mgmt.* 37(6-8): 1363-1367.
- De Casabianca, M. L. et al., 2002. Growth rate of *Ulva rigida* in different Mediterranean eutrophicated sites, *Bioresource Technology* 82 (1): 27-31.
- Geertz-Hansen, O. and K. Sand-Jensen. 1992. Growth rate and photon yield of growth in natural populations of a marine macroalga *Ulva lactuca*. *Marine Ecol. Progr. Ser.* (81): 179-183.
- Giusti, E. and S. Marsili-Libelli. 2005. Modelling the interaction between nutrients and the submersed vegetation in Ortebello Lagoon, *Ecological Modelling* 184(1): 141-161.
- Gomez, E. O. et al., 1999. Preliminary tests with a sugarcane bagasse fuelled fluidized bed air gasifier. *Energy Conv. Mgmt.* 40(2): 205-214.
- Iantovski, E., Mathieu, Ph., and R. Nihart. 1997. "Biomass fuelled CO₂ cycle with zero emission," in *Proc. of Powergen Europe*, June 17-19, Madrid, Spain.
- Kurano, N. et al., 1998. Carbon dioxide and microalgae, in: T. Inui, et al., (eds.): *Advances in chemical conversions. Studies in Surface Sci. and Catalysis*. Elsevier, (114): 55-59.
- Lamare, M. D. and S. R. Wing. 2001. Calorific content of New Zealand marine macrophytes, *New Zealand Jour. of Marine and Freshwater Res.* (35): 335-341.
- Lincoln, E. 1993. *Bulletin de l'Institut océanographique*, Monaco, No. 12, 141-155.

- Olsson, et al. , 2000. "Cogeneration based on gasified biomass," in *Proc. of Conf. ECOS 2000*, University Twente, July 5-7, Enschede, the Netherlands, vol. 4, 1945-1957.
- Osri, U. 1998. "Seaweed cultivation project in Israel. Rosh Hanikra," (private communication).
- Vezzulli, L. et al. , 2006. A simple tool to help decision making in infrastructure planning and management of phytotreatment ponds for the treatment of nitrogen-rich water. *Water SA*, vol. 32, No. 4, 605-609.
- Viaroli, P. et al. , 2005. Nutrient and iron limitation to *Ulva* blooms in a eutrophic coastal lagoon. *Hydrobiologia* (550) : 57-71.
- Yamada, M. 1991. "Recovery and fixation of carbon dioxide," Patent of Japan 03154616. Appl. Nov. 10, 1989, publ. July 2, 1991.
- Yantovsky, E. 1991. "The thermodynamics of fuel-fired power plants without exhaust gases," in *Proc. of World Clean Energy Conference CMDC*, Nov. 4-7, Geneva, Switzerland, 571-595.
- Yantovsky, E. 2002. "Closed Cycle Power Plant," U. S. Patent No. 6,477,841 B1, Nov. 12, 2002.
- Yantovsky, E. and J. McGovern. 2006. "Solar Energy Conversion through Seaweed Photosynthesis with combustion in Zero Emission Power Plant," in *Proc. Conf. Renewable Energy in Maritime Island Climates*, Apr. 26-28, Dublin, Ireland, 23-27.

第9章 相关的计算工具

简介

我们已经讨论了各种不同的系统，它们有着不同的工质和不同的参数。对于一个设计者来说应该怎么做呢？如何选择最佳的解决方案呢？

在众多的目标中，我们将锁定三个目标值使其最小化：燃料耗量、成本和污染。像通常情况一样，当这三者之一下降时，其他两个可能会增加。为了现代的能源政策做决策，要进行多目标优化。许多决策会在相反的方向改变标准。

本章末尾是有关 Wilfredo Pareto 优化方法的陈述：三个坐标轴框架下的包括燃料、成本和污染的多目标优化。成本是在最低的货币流和预期价格下经济核算的主体。很明显，这超出了本书的范围。污染是化学工程研究的主体，它把能量设备视为化学反应器。燃料是惟一的会被详细分析的主体，因为它是热力学上的问题。不用燃料量的最小化方法，我们将考虑一个更普遍的方法，现代工程热力学中的一种很完善的方法——分析法。对于，为方便初学者，下一部分将用更易于理解的方式来写。

9.1 什么是[⊖]？

——物质是什么？

——不用介意。

——那介意是什么呢？

——这无关紧要。

一个好奇的男孩和他祖父之间的对话

很久以前，当我们在中学时代的时候，在物理课上学了质量、力、功、能量、电荷以及其他重要的东西，但却从来没有听说过“[⊖]”。

现在，当我们写下这些文章的时候，我们想着我们的下一代和下一代。我们愿尽我们的所能来告诉他们和其他人，或许甚至是他们的老师，什么是[⊖]，为了使能包含到上面提到的术语的行列中去。

⊖ 摘自书“Energy-Efficient, Cost-Effective, and Environmentally-Sustainable Systems and Processes”，R. Rivero 等编著，pp 801 ~817, Instituto Mexicano del Petroleo. Printed in Mexico. Copyright 2004。

以定义的形式使用其他更加易于理解的词语来解释基本的物理名词几乎是不可能的。没有比质量或能量更简单明了的词了。例如，借助日常的经验或自然和工程中的现象可能有助于理解“这是什么。”无论他们未来从事什么职业，“ ”都应该介绍给青少年一代，否则，他们的教育将是不完整的。 有助于青年人形成可持续发展的世界观。

9.1.1 自然的问题

情况很糟。

莎士比亚，《哈姆雷特》

在一些基本的定义中有些东西确实是乱七八糟（很糟糕）的。在小学生的许多教科书中会出现这样的话：能量是做功的能力。如果有人特别好奇地去探究到底什么是功时，就会发现：功是能量的转换……或类似的东西，……能量穿过边界传递。这样的定义形成一个恶性循环。物理学的历史表明，恶性循环掩盖了误解。

学生在学习老师讲解的能量守恒定律时会出现其他的问题：“我已经听到很多次了，我们有责任节约能源、防止浪费，因为能量难以产生。如果我们的上帝真地创造了能量呢，那为什么要节约能源？未来他会做过去做过的相同的事情吗？如果能量不能出现或消失，那怎么可能产生能量呢？我觉得我需要节约一些东西，但它又是什么？”

他们问的这些问题并不天真。但是他们却在中学物理中迷路了。在这里，我试图填补这一空白。我要讨论的任何东西都是用日常生活中的例子来说明的，几乎不含任何数学运算。我认为解释一般规律的最好方式，是认清似乎完全不同的例子间的相似点或重合（巧合）处。第一个我们用来表明的主要假设的例子是所考虑的事物的假定平衡状态。它与非平衡状态的区别很明显，如图9-1所示。

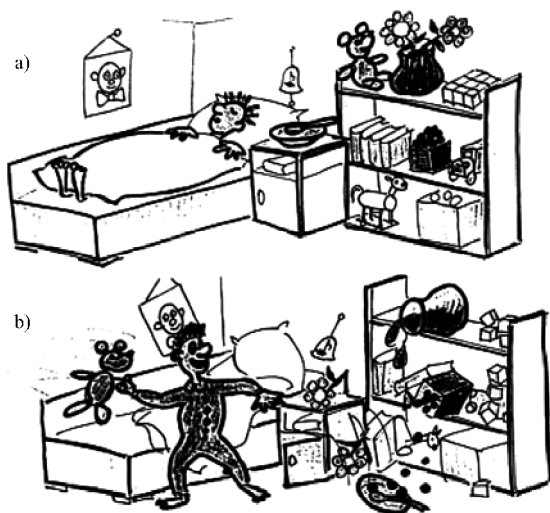


图9-1 一个非常常见的热力系统的平衡

a) 和非平衡 b) 状态

9.1.2 山地自行车

成就大事，乃是人与山相遇；
不是人与人在街道上拥挤。

威廉·布雷克

一开始，你和你的自行车处于一个小山顶上。下山时，即使不蹬脚踏板，你仍能以很快的速度移动。你们的质量（包括你和自行车）乘以速度的二次方的二分之一几乎等于你的体重乘以山顶与你当前的实际位置的高度差。为什么我们需要强调“几乎等于”呢？若是没有摩擦，它们就完全相等。

摩擦例子告诉我们一个日常生活经验：总有一种与速度方向相反的力存在。在自行车的例子中，这个力是车轮的摩擦和空气的阻力。由于这种我们称之为“机械损失”的摩擦的作用，在不蹬脚踏板的情况下，你永远不可能在下一座小山上达到同样的高度。

我们过去常说，当在一座小山顶上的时候，你有一个势能。向下走的时候，你获得一个动能，大小几乎等于势能的变化。根据罗伯特·朱利叶斯·迈耶在 1842 年所提出的能量守恒定律，我们期待着能量守恒。你的势能的减少量与动能之差等于摩擦力做的功，即摩擦力乘以你下滑的路径。一个好奇的男孩会很自然地提出一个问题：“动能的损失去了哪里呢？”如果你用手掌摩擦一个小垫，你感觉温度会上升：摩擦产生了热量。这种热可能会非常的强烈。在摩擦焊接设备中，它可以熔化金属。在图 9-2a 中，摩擦热等于那个男人踩动脚踏板所做的总功。他的心急的妻子正在用摩擦热来烧水做饭。

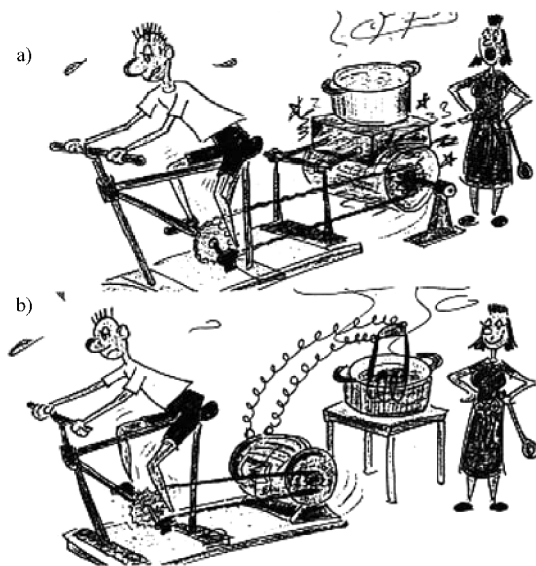


图 9-2 通过摩擦使功转变成热

它可以熔化金属。在图 9-2a 中，摩擦热等于那个男人踩动脚踏板所做的总功。他的心急的妻子正在用摩擦热来烧水做饭。

第一次证明了摩擦做的功和产生的热量是相等的实验是由詹姆斯·普雷斯科特·焦耳完成的。1847 年 4 月 28 日，他在曼彻斯特的安娜教堂阅览室的演讲“物

质、动力和热”中指出：

实验已经表明不管动力是在哪里明显被消灭或被吸收了，都有热量产生。最常见的力转变为热的方式是利用摩擦。在这些转换中，没有能量损失。同样数量的热量总是会被转化为同等数量的动力。

在这里，动力就是我们现在所说的动能。

对这些非常重要的表述我们只希望添加一个评论，见 A. Lightman 的卓越著作——《物理学中的伟大的思想》(Lightman, 1992)。最后一句话清楚地表示了能量守恒定律，但与之相矛盾的，是一条同样重要的自然定律——能量降级定律。事实上，焦耳所提到的所有的热量绝不可能被全部转化为动能。只有一部分热量可以被转换。我们将在以后讨论到这一点。

我们需要承认的一点是，机械摩擦会在所滑动的表面上产生一些热量，使温度上升。

9.1.3 瀑布

……再一次，我听到

这些水，来自山上的泉，滚动而下，
带着内陆的柔音。

威廉·华兹华斯所作的《丁登寺旁》诗行

我们看瀑布的时候或多或少地见过同样的现象。水在水坝之前是静止的，从水坝落下后，在水坝的正下方，可能产生一个很大的速度。其动能几乎等于坝前的势能。减小的部分是由所谓的靠近壁面的水层的剪切力造成的“水力摩擦”引起的。在大坝后面的底部，那里的水又是静止的，其温度应升高一点，但是在现实中，它的升高是非常小的。同样伟大的詹姆斯焦耳，他在瑞士度假的时候，试图用 0.1°C 精度的温度计测量它，但并没有发现水温有任何上升。

为了不损失这部分水的能量，而用它来发电，应该在落下的水中安装一台涡轮机。涡轮叶片旋转，把势能转换为轴功。然后通过发电机，转化为电能。得到的电能小于下落的水能，这是因为存在两种摩擦：水与壁面、涡轮机叶片之间和径向轴承润滑油内的机械摩擦，还有一种新的重要的摩擦形式，即导体里的电气摩擦。

我们可以用固体（金属）、液体（溶液）和气态导体传递电荷。电荷的流动称为电流，载有电能。在大多数情况下，正电荷和负电荷的数量是严格相等的。这就意味着导体作为整体而言是电中性的。在金属中，正电荷固定在晶格中，负电荷

(电子)形成“电子气”在导体中流动,类似于管道中的中性气体,而晶格会对流动造成阻碍。电子与固定粒子的碰撞冲突,对电子气体造成了一种迟滞力。我们称它为电气摩擦。实际上它和产生焦耳热的导体的电阻一样。在家里,我们在很多的情况下都在使用这种热,如熨裤子或烧开水等。最后是如图 9-2b 所示的,一个男人通过体育运动产生电能的情景。这些热量可能使难熔金属的温度达到 3000K,正如我们看到了一个灯泡的灯丝一样。

液态导体比固体导体的应用要少得多;但鉴于其重要应用也值得提一下。例如,最简单的热水器就是利用了淡水通过移动离子的方式导电的原理工作的。根据 J. 焦耳提出的第一定律,该装置完全可能把所有电能转换为热量。这里,电气摩擦就是在非常小的球形的离子周围的黏性流体的机械摩擦。在盐水(海水)里离子浓度较高,导电性远高于淡水。对于海水,通电加热所需要的电压也小得多。

气态导体是中性粒子、离子气体和电子气的混合物。这里,粒子的碰撞不仅会引起摩擦,还会导致中性粒子的分裂,产生电子和离子。这样的混合物被称为“等离子”。宇宙中 99% 的物质处于等离子态。我们的太阳是完全的等离子态,在那里每秒钟有超过 400 万 t 的氢通过热核反应转变成氦。电气摩擦对太阳的等离子行为影响很大。在我们城市的街道上,每当夜晚都可以看到大量的等离子体导体做成的公告栏和广告栏。这种等离子体被称为“冷离子”,中性粒子具有环境温度,只有电子气是高温的。电气摩擦在这里只依赖于电子气。

9.1.4 卡诺类比

爸爸,我想到了一件神秘的事情,
……你看起来就像一条张着大嘴的鲤鱼。

R. Kipling,《字母表是如何创造出来的》

去发现并立即指出不同事情之间的相似性是儿童的天性。像往常一样,这并不会产生任何严重的后果,就像指出爸爸看起来就像是一条张着大嘴的鲤鱼的情况一样。而在一些罕见的情况下,一个聪明的男孩所发现的相似性已经在物理学上产生了很大的影响。

法国历史上那个臭名昭著的男子,拉撒尔卡诺,除了是拿破仑的部长外,还是一位优秀的液压工程师。他熟知通过涡轮机可以使水的重力势能转换为机械能的原理:功率差不多等于水的流量乘以水的高度。卡诺可爱的儿子萨迪在孩提时代就已经知道了这个准则,他已经懂得高度和温度之间、水流机械功率和热流之间的相似性。相对于水的重力流速,他想象出一种被称为“热质”的特殊液体。在他的观点中,热流量等于热质速率乘以温度差。水的高度差对应于热流量中的温度差。

但是,并不是每一个类比都具有同一性。正如我们现在所知道的温度是以绝对零度为基准的,而高度的零度是任意的。然而,当我们考虑高度差的时候那个区别

是无关紧要的。不同于其他液体，热质是没有重量的。它既不会蒸发也不结冰。这些细微的差别并不能阻碍萨迪·卡诺的理论被普遍地接受。作为一个军事工程师，他在一本书中发表了自己的观点。这本书在 1824 年成为关于热机的第一本教科书。在这个时候，作者只有 28 岁。他用公式表示出热能够转换为动力的最大量。这个数字是热机进出口温度差与热流进口处绝对温度的比值（卡诺系数）。

由于热流的出口温度不低于环境温度，所以可以转换的比例明显小于 1。为了增加效率，继卡诺之后成千上万的工程师试图增加热流转换中的入口温度。现在，燃气轮机的最高温度约为 1700K。如果环境温度大约为 300K，则最大比例为 $(1700 - 300) / 1700 \approx 0.82$ 。

由于各种摩擦，实际可以达到的最大效率是使用燃气轮机和蒸汽轮机相结合的形式取得的 0.60。这表明，由 J. 焦耳提出的最后一个关于完全的热量转换的观点是不正确的。

现在让我们专注于由卡诺和他同时代的同事假定的液体“热质”的最不寻常的属性：它可以凭空产生。为了产生热质，只需要有机械、电气或热的摩擦（见下文）。热质的概念的重要转变发生在卡诺之后的几十年中，主要由鲁道夫克劳修斯发展。他表明作为一种液体的热质是不存在的。他引进了“熵”的概念，后来成为了在物理学上应用最为广泛、最受欢迎、最难理解、有时候最容易令人误解的词汇。有了这个词之后，我们没感觉更加舒适。在本文中，我们更倾向于用旧的单词“热质”。我们知道这是一步倒退，然而，只有一步的倒退才能有几步的前进。

因此，就像在卡诺时代一样，当谈到热机或家用电池时，我们用温度乘以热质来计算热量。

9.1.5 热摩擦

我是大地和水的女儿，
也是天空的养子，
我来往于海洋、陆地的一切孔隙，
我变化但是不死。

雪莱，《云》

萨迪·卡诺在他的伟大的著作中表述：为了在热流中产生最大的功，不能有不伴随体积变化的温度变化存在。体积改变就意味着，当体积膨胀时，温度下降（如果没有加热）；当体积被压缩时，温度升高（如果没有冷却）。然而实际上，如果存在温差，就存在着不可避免的热量流。在现实生活中，温度变化及与之相关的热流无处不在。有时，我们会尽量减小这种热流，并像我们的房屋墙壁一样安装保温层。有时，我们需要通过热交换器的壁面来传递热能，就是试图使壁面更具导

热性。

根据卡诺提出的理论，每个存在显著降温的传热过程，都存在做功能力的损失。为什么在他的类比中温度和水位是一致的呢？设想水从大坝通过一束内表面积很大、管壁很薄的管道流下来，因此摩擦很大。水流速度将会很低，即使总流量很大，它的动能也可以忽略不计。设想用一种海绵或另一种就像一层厚厚的沙一样的多孔物体来代替管道。在这里，水流速度和高度的乘积等于摩擦做功，产生的热加热了底部的水。水的势能转化为热能。产生的热质等于摩擦做的功除以水的温度。

非常类似的过程发生在一堵墙的冷热两边的传热过程中。进入墙壁的热流量等于离开的热流量；然而，该热质流应增加，因为现有的加热温度更低一些。在这里，我们看到在穿过壁面的传热中的不可避免的热质增加。温差越大，热质增加越多。我们称这种现象为热摩擦。我们永远不能区分机械摩擦产生的热质和在热摩擦中产生的热质。这就是为什么我们把机械的、电气的和热能的摩擦看做广义的摩擦。现代能源工程在设计热设备时有很成熟的方法，使机械摩擦和热摩擦的总和最小，相当于使产生的热质最小。

严格地说，我们有义务指出称为化学摩擦的第四种摩擦。每个化学反应都产生了一定的热质。它是科学中的更加难以理解的一部分，并且我们并不想使读者负担过重。如果有谁感兴趣，可以在其他地方看到大量的讨论。

乍一看，似乎可以通过降低墙两侧的温度差至接近零度来消除热摩擦。像往常一样，这是个误导，因为温差越小，传热的壁面面积应越大，为了制造这么大的面积，我们被迫产生比降低温差节省的热质更多的热质。当我们面对周期性的加热和冷却的特定的时间过程时，由于小温差的热传递非常缓慢，导致了一个非常大的时间跨度，所以总是存在一个最优的温差。

在各种广义摩擦情况下，热质量等于摩擦功除以该点的温度。机械摩擦功等于摩擦力乘以路径，电功等于电流乘以导体两端的电压降，穿过墙壁热传递的热摩擦功与热流量和温度的乘积成正比。如果较低一侧的温度恰好与周围环境一致，热摩擦达到最大。否则，若不是在传热中，根据卡诺类比，这一小部分的热流可能会完全转化为电能。但是，在热传递中，它在做功的时候完全损失掉了。

9.1.6 一个警告

现在，我们希望把我们所讨论的东西定义的更加清晰一些。自然的物质包括实体和场。后者占据了所有的空间。能量流不是存在于物质中就是存在于场中。存在于物质中的能量流由俄国物理学家 Nicolay Oumov 于 1874 年发现。存在于空间中的由电磁波携带的能量流由 J. Pointing 于 1884 年发现。电磁波可以是非常微弱的，例

如，你口袋里的手机发射的电磁波强度只有大约 10^{-15} W/m^2 ，电磁波也可以在强大的激光束里达到高达 10^{+15} W/m^2 。差别在 30 个数量级范围内。这种在场的能量流中可能被当作一种摩擦来考虑的过程有一种特殊的性质。然而在本文中不做讨论。我们只把讨论的范围限制在物质中的能量流范围内。所有的物质都由微粒组成，有的有边界（固体、液体），有的没有边界（气体、等离子体）。粒子的交互作用传递了能量并且产生了摩擦。

9.1.7 橡胶气球

在西伯利亚荒原，
冰冷的风的呼啸，
犹如带齿的钢般锋利。

J. C. Mangan, 1803 ~ 1849, 《西伯利亚》

在冬天，把一个橡胶气球从冰冷的大街拿到一个温暖的房间里。看这个气球（见图 9-3），气球将会膨胀，并且它的半径不断增加直到气球内外的温度相等。膨胀产生了两种机械功：①克服橡胶张力的功和②将一部分空气挤出房间的功。我们假定读者熟悉用符号表示的代数运算。提到的膨胀过程是根据能量守恒定律描述的：气球内空气内能（空气分子无序运动动能之和）的变化，由于房间内的空气通过橡胶壁面的加热而增加，由于膨胀功而降低。换成另一个例子，一个垂直的汽缸里装满空气，利用一个和汽缸之间没有摩擦力的活塞的重力来压缩这些空气，当我们将它从冰冷的大街移到一个温暖的房间时，可以看到相同的过程。当在房间里被加热时，汽缸里空气的压力保持不变。汽缸里的压强是活塞的重量除以它的面积。但是，由于温度升高，空气膨胀并且占据了更大的体积，产生了一些功使活塞升高。这些功与橡胶气球产生的克服橡胶张力的功相同。

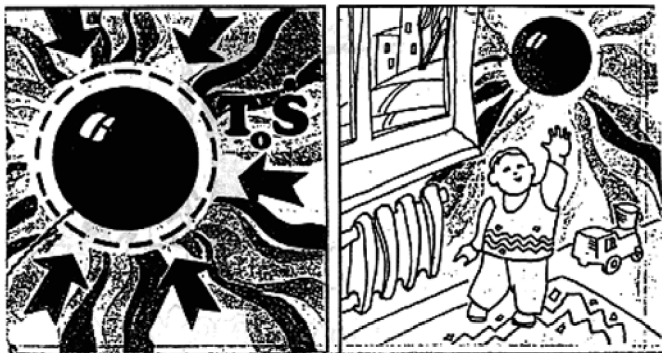


图 9-3 在温暖的房间里的橡胶气球的膨胀功衡量了内部空气的

在这两种情况中, 根据能量守恒定律, 被加热的空气的内能变化 ΔU 等于从温度为 T_0 的房间得到的外热 $\Delta Q = T_0 \Delta S$, 减去产生的功 $P \Delta V$ 。最后包含的两项是, 克服橡胶张力或提升活塞做的功, 以及在房间压力 P_0 下所需的将房间内一些空气挤出去的功, 所以

$$\Delta U = T_0 \cdot \Delta S - (P - P_0) \cdot \Delta V - P_0 \cdot V \quad (9-1')$$

式中, U 为内能; T 为温度; P 为气球或汽缸里的压强; V 为体积; 下标 0 表示房间内的空气的温度和压强; S 为热质的量。读者从今以后应该记住这个字母 S , 考虑到它将被迫改变这个符号所代表内容的名称。在被加热的气球里的热质的增加 ΔS 是由来自于房间的热量流和在热量传过气球的橡胶壁面或汽缸的壁面时的热摩擦引起的。对上一部分热质流的理解对于接下来的定义至关重要, 是下面的基础。如果房间内和气球内空气的温差非常小, 则加热过程非常长。换句话说就是如果不存在热力摩擦, 热质流几乎为零。事实上温差确实存在, 但是这里作为一个重要假设, 我们要忽略热力摩擦并且在下一个公式中, 据此计算克服橡胶张力或提升活塞所做出的最大的功, 这是一种特定的没有摩擦的功。

这个功是方程右边的第二项, 用 A 表示。

$$A = \Delta U - T_0 \cdot \Delta S + P_0 \cdot \Delta V = \Delta(U - T_0 \cdot S + P_0 \cdot V) \quad (9-2')$$

与气球或汽缸相比, 房间是非常大的。当气球或汽缸被拿进房间时, P_0 和 T_0 的大小并不改变。它们被假定为常数。这就是我们可以把差分符号 Δ 提到圆括号外面的原因。例子中的温差非常小, 大约只有 2°C 。即使在西伯利亚的中心地带, 也不会超过 80°C 。在西伯利亚, 实际上户外可能会非常冷 (-60°C)。

9.1.8 是什么?

人有己见, 但是时间是公正的。

美国国会图书馆天花板上的句子

计算做功量的方程式 (9-2') 最先是由美国物理学家 Josiah Willard Gibbs 在 1873 年 (Gibbs, 1928) 提出的。它不仅适用于气球, 还适用于所有的热机。如果还有动能和势能在起作用, 它们可以被简单地加进里面。这里最重要的是方程最后一项, 它反映了热质的增量。

术语 A 最开始叫做“有效能”或“可用能”。后来根据 Z. Rant 的建议, 从 1956 年, 它被称做了。

事实上, 和能量并不一样, 它衡量了做功的能力。这个能力决定于所参考的状态。正如我们所了解到的一样, 能量流总是伴随着使能量降级的摩擦。这一自然规律的普遍性和重要性并不比能量守恒定律低。的一般定义是:

是在给定的参考状态下没有普遍存在的摩擦时所能达到的最大功。在闭口系

统中，能量是守恒的，但是由于普遍存在的摩擦，是在减少的。

值可以归属于一种物质，如一种燃料或者一种金属或者一种化学混合物。已经有了很棒的图表提供这些数据，这些图表主要由波兰的 J. Szargut 教授（1965）完成。与能量向量类似，流可以用一个向量表示。对于一个给定的热流 Q^* ，流是 Q^* 乘以一个卡诺因子 $(T - T_0) / T$ 。当温度接近环境温度（参考值）时，消失，即便此时热流依然很大。

现在看一下图 9-4。它形象地表示了热机中的过程。从左侧进入热机的是能量单位（热量）。热量和功的单位相等，但是只有一小部分热量可以被提升至功的水平。大部分会降至环境水平。如果没有这些降低，那一小部分的提升是不可能实现的。进入的能量单位的品质（温度）越高，转化成为功的部分就越多。如果热机是理想的（卡诺循环的热机），是转化的这一部分的量度。

如果过程温度 T 小于环境温度 T_0 ，流的方向相反。在家用电冰箱的冷冻室壁面的传热就是这种情况。

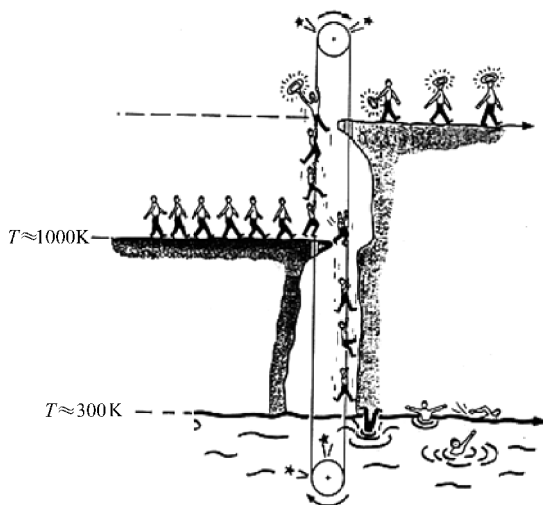


图 9-4 在热机中热量到功的转化（最大的功是热量的）

消耗功的冷却过程如图 9-5 所示。功的消耗使我们可以从冷冻室提取热量并且将其升高温度至环境水平，从而补偿了能量单位，穿透了冷冻室的热绝缘。被冷却的物质的 是所需功的衡量。

一般来说，在制冷问题中，使用 比使用能量更有优势。把 看做是能量的一部分是不对的。装有液氮的容器内的能量是非常小的，然而它的 确实非常多。如果内部的温度足够低，它甚至可以通过一台涡轮机产生功。

吉布斯的这个现在叫做 的特征函数的发现，征服了热力学、能源工程和化学

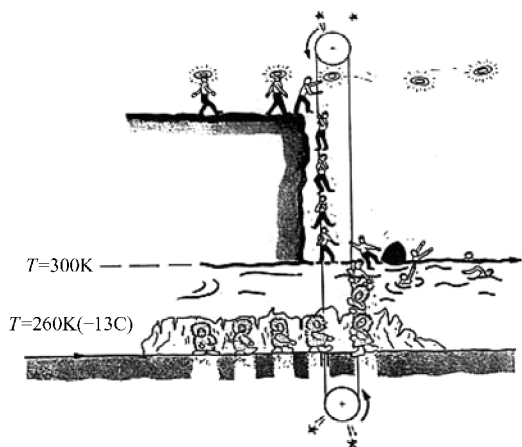


图 9-5 从一台电冰箱的冷冻室内抽取热量消耗的功
(最小的功耗衡量了冷源的)

工程及其所有的分支。发表的相关文章的数量达到了数以几千计。现在成了工程语言中一个不可缺少的术语。时间真的很公正。这就是我们认为它值得你注意的原因。

9.1.9 参考状态

死寂空洞的一片海呀，
看不见，无边无际，无声无息并且毫无生机。

拜伦《齐伦的囚徒》

我们是如此的繁忙。就像做梦一样；
并且我们短暂的生命就是围绕着一场梦。

莎士比亚，《暴风雨》

对于前面提到的气球，参考态是温暖的房间中的空气。它的温度和压力不再取决于气球性质。在其他情况下，当我们使用 这个词时，我们应该立即联想到，这里的参考状态是什么。在许多情形下，大气（如在某电厂的情况下），或一盆水或附近的小河也可作为参考态。总之，周围的参考态应该足够大，并且独立于我们所研究的物体。如果参考态是大气，我们应该考虑温度的日变化和季节变化。冰的在冬季（温度小于 0℃）接近于零，而在炎热的夏日（温度约为 30℃）， 值就很显著了，如图 9-5 所示。

当我们坐在潜水艇的驾驶舱里参观水族馆里色彩缤纷的鱼儿时，在机舱内的空气就作为参考态。然而，当考虑为舱内人员提供供热和制冷时，参考态就变为艇外面压力为几十坝的海水。

在一艘宇宙飞船上，周围没有物质，但是在宇宙中存在着 3K（温度）一个残余的辐射。也许，它可以作为参考态。对于一支舰队的宇宙飞船，（ ）的概念尚未得到发展，并没有相关方面的论文发表。这项工作有待未来的研究者进行研究。

对那些喜欢考虑难题和哲学问题的读者，我们留给你一个问题：对于没有周围环境的宇宙来说，有必要定义宇宙的吗？

9.1.10 的单位

众所周知，质量的单位是千克，长度的单位是米，能量的单位是焦耳……那什么是 的单位呢？由于 不是能量，所以不能使用能量的单位——焦耳。

已经给出但仍未被广泛接受的是吉布斯，单位是 Gi（Yantovsky, 1994）。对于机械能和电能，1Gi = 1J，但是对于热量或化学过程，1Gi 并不等于 1J，（1000Gi = 1kGi， $10^6\text{Gi} = 1\text{MGi}$ ，以此类推）。最近，Gaggioli（2007）通过熵的单位 J/K 提出了术语吉布斯。这里，我们用它仅仅来强调 并非能量。

如图 9-6 所示，如果假定从煤开始流入的是 100Gi，我们可以在箭头处用 Gi 代替%。第四个箭头反映了电厂锅炉的损失，如果我们用焦耳衡量这些损失，将只有不到 损失的 1/5，因为锅炉的能量损失大约为 9%。

让我们看一下下表，表中是在一座大型电厂中进出蒸汽轮机的蒸汽的性质的比较数据。计算的参考温度是 $T_0 = 300\text{K}$ （27℃）。

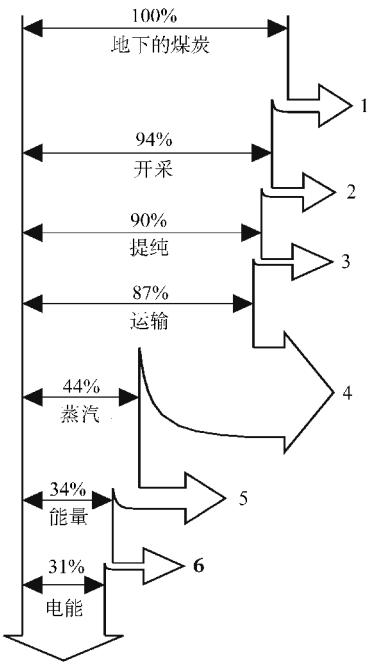


图 9-6 从煤矿经由发电厂转变为电能的

温度/K	焓/（kJ/kg）	卡诺因子	/（kGi/kg）
900	3 600	0. 67	2400
315	2 500 (69%)	0. 05	125 (5%)

从表中可以看出在汽轮机中充分膨胀的蒸汽仍然含有其在膨胀前最初能量（焓）的 69%，然而它的有用能（做功能力）几乎为零。在真正的经济意义上讲，蒸汽的价格需要一个复杂的表格列出根据不同的蒸汽温度所对应的不同的价格来确定，而不管它所含的能量多少。

如果蒸汽的价格和用 kGi/kg 表示的能量成正比，那么只需要一个数据 $X \text{ \$ /kGi}$ 。

9.1.11 效率

比一切欢乐的音律，
更加甜蜜美妙，
比一切书中的宝库，
更加丰盛富饶。

珀西·比西·雪莱，《致云雀》

对于能量特征，最重要的指标就是效率：即从给定的能量源中我们能得到多少有用能。如果忽略了 η ，仅仅比较不同单元的能量效率（能量输出和能量输入之比），经常会产生误导并且作为效率来用，而事实并非如此。让我们比较一下能量效率和 η 效率。

系统	能量效率	效率
区域供热锅炉	0.85 ~ 1.05	0.15 ~ 0.18
电厂锅炉	0.90	0.50
电厂	0.40	0.39
热电厂	0.85	0.40
电热水器	0.33	0.06
热泵	1.20	0.20

在所有情况下，分子是传递的能量或者 Q 流，分母是燃料的能量或 H 。这就意味着，电加热器和电动热泵都可以被认为是燃烧燃料的电厂。这些超过“一”的能量效率，是由于忽略了在供热锅炉中蒸汽的冷凝，或忽视了热泵的低温加热。

还有一些对两种效率很不同的见解很引人注目。两种锅炉的状况都有非常高的能量效率。一个只有能量概念的工程师绝不会试图在锅炉提升任何东西。然而，对于一个有 η 概念的特征者或工程师来说，大约 1000°C 的降温带来的巨大的传热摩擦功是很明显的，并且他真地有机会来做出改进。如果用户需要不同温度的热量，最好的解决 η 损失的办法是分级利用，在一台锅炉中逐级加热，利用一股烟气加热后再用另一股更高温度的烟气继续提升温度。事实上， η 效率是最好的衡量标准。它能清楚地表示出设备的完善情况。效率和设备之间的不同表示出了 η 损率。

电厂效率数据近似相等取决于相等的分子（电能是纯 W ）和几乎相等的燃料热值和 H 。但是，几乎相等的结果包含了内部的巨大的差异。能量效率错误地显示了凝汽器是能量损失的元凶，然而， η 损正确地显示出了锅炉中的传热阻力。让我们试着想象这个过程。

9.1.12 损失在哪儿？

更多的毁灭上演了，

在这糟透的假面舞会上，
所有都被面罩遮住了，甚至我们的眼睛……

珀西·比西·雪莱，《专治魔王的化妆舞会》

答案将会在图 9-6 的表中看到。这种形象化的方法源自于一个世纪以前的爱尔兰工程师 Sankey。他提供了一个能量流的去向图，图上有条形图的宽度与一系列能量转化过程的能量流率成正比，一个接着另一个。后来，P. Grassmann 进一步扩展了这种图，将 包含进去以表示出 损失部位。

如图 9-6 这张 Sankey-Grassmann 流表，它表示了在普通的燃煤电厂煤转化成电能过程的 流。煤的 最大利用率假定为 100%。煤是一种国家储备，它应该被最高效地利用。

在煤矿中用来破碎和提升煤的功耗，最先损失掉了 6% 的 ，见箭头 1。然后煤要经过复选等过程，剩下的石头要被分离出来。在这一过程中，需要消耗一些功并且损失掉了一些煤，这些占到了 损失的 4%，见箭头 2。复选好的煤被运输至电厂，又有 3% 的 由于运输过程中的机械摩擦而损失掉，见箭头 3。当煤在电厂燃烧时，我们会看到最大的 损失：43% 的 损失在了燃烧和当热量从燃烧的 1600℃ 的烟气传到 600℃ 的蒸汽（1000℃ 的温降）的传热热阻上了，见箭头 4。

膨胀做功的蒸汽驱动汽轮机，汽轮机与发电机相连带动发电机，发电机产生电能。在这里，10% 的 损失在了汽轮机的机械摩擦（蒸汽流过管壁、滑动轴承）和发电机的电阻上。在凝汽器的 损失也被呈现了出来。这部分损失很小，因为被凝结的蒸汽的温度非常接近于环境温度（参考点）。然后是在输电线上，由于电阻的存在损失掉了大约最初的 的 3%。

总计只有 31% 的煤的 被传递给了电力用户。这里，电厂效率（34%）是指煤完全燃烧的效率。考虑到煤运输至发电厂的过程损失，电厂效率是 $0.34/0.87 = 0.39$ 。 损失被掩盖了，尤其是由于传热阻力引起的损失。图中显示造成 损失的元凶是电厂的锅炉，它的损失超过了其他所有损失，甚至赶上了其他损失的总和。

9.1.13 的流向

正如我们所知， 是和能量相关的，但它是完全的另一种形式。对于机械能和电能数量上 和能量相等，但是对于热能和化学能来说它们有很大的不同。如果说能量流存在于任何地方，则它总是伴随着与之相联系的 。它们不仅在数量上不同，并且在（所标注的）流向上也不同。 总是流向环境温度的物体，而热能总是流向低温的物体。如果过程温度高于环境（参考）温度，能量和 的流向是一样的。如果我们研究的对象是家用电冰箱、低温学或者其他的制冷设备，流体的温度低于环境温度，那么 的流向与能量相反。但是在这一点上，历史是值得借鉴的：

在19世纪末有两个邻居，一个是酿造啤酒的，另一个是屠户。屠户的商店是在啤酒商的两个房间中间。在左边的房间，啤酒商安装了一台制冷机来制取一定量的冷盐水用于酿造啤酒时冷却位于另一个房间的啤酒罐。屠户允许从左边房间到右边房间输送冷盐水的管道穿过他的商店。当他发现管道上覆盖了厚厚一层冰时，他开始把他的肉储存在管道的周围，把它当成一个免费的冰箱。然而，这立刻损坏了啤酒工艺，并且啤酒商将这起事故以盗窃罪名交给市政当局审判。“什么被偷了？”法官问。“我的能量，”啤酒商回答。但是屠户很轻易地就辩解出他并非偷盗能量的贼，并且也没有主导这一切，因为事实上是能量自动地从高温的肉，流向低温的管道的，因此他赢得了这场官司。要是这位啤酒商很明智地回答，“我的 被偷了，”那他就能赢得这场官司。

9.1.14 来自海洋的

阳光明媚，万里无云
欢快的浪拍打着岸……
海上大潮时的闪电
在我身旁穿梭环绕……

珀西·比西·雪莱，《在那不勒斯附近沮丧而作》

1881年，法国物理学家 D'Arsonval 注意到了一种自然现象，热带海洋上层大约 30℃ 以上和下层（深度为 600m 以下）大约 5℃ 以下的海水之间存在温差。他提出了利用这个温差来提供动力。我们已经从萨迪·卡诺那里知道，要从热量中产生功必须要有温差。在空气中，20℃ 的温差非常小，除了足够用来穿过壁面传递热量之外什么也做不了。但是，在有着高密度和高热传导率的水中，它可能已经足够用来做功。

上层水的惟一热源明显是太阳。这个热源巨大而清洁。如果我们通过一根截面积为 1m² 的管道以 1m/s 的速度将上层水传到下层，流是这样的：密度乘以速度乘以热容率乘以温差（这仍然是能量流）乘以温差和上层水绝对温度（大约 300K）的比值。最后乘以一个比值是卡诺因子。它将热能流转化成了 流。

做完这些计算，我们简单的得到如下结果：

$$\begin{aligned} & 1\,000\text{kg/m}^3 \times 1\text{m/s} \times 4.2\text{kJ/kg} \cdot \text{K} \times 20\text{K} \times 20\text{K}/300\text{K} \\ & = 5\,600\text{kW/m}^2 = 5\,600\text{kGi/m}^2 \cdot \text{s} \end{aligned}$$

这里，4.2kJ/kg·K 是水的热容率；1kW 的能量等于 1kGi/s。

我们要比较一下管道中的 流和地球附近空间中的太阳能流密度：1.368kW/m²。“太阳常数”是指从太阳落到 1m² 平面上的能量，此平面与光的路径垂直。即使在热带地区落在海洋面上的是平均辐射量，这个辐射量由于云和日期的变化的因素要小得多。它最大为 0.3kW/m²。我们发现海水的 密度是平均辐射的 15000 倍

还多。这意味着海洋不仅是一个太阳光的吸收器，它也是一个 的富集器。海水所拥有的高密度的 流激起了大规模的科研活动，以期寻找实用的方法来实现 D’ Arsonval 的想法，并且建一个发电厂，利用上层海水就像燃料之于锅炉。图 9-7 描述了这种叫做 OTEC（海洋热能转化）的漂浮电厂。

这是一种密封的闭环系统，里面充满了容易沸腾的物质（氟利昂）。与水不同，这种物质的蒸发和凝结都是在海水温度范围内：上层的水加热蒸发器，下层的水冷却凝汽器。液态的氟利昂通过提升压力由泵输送至蒸发器。在其中装有回路、汽轮机和发电机。这台机组明显是零排放电厂，因为实际上它利用了太阳能。

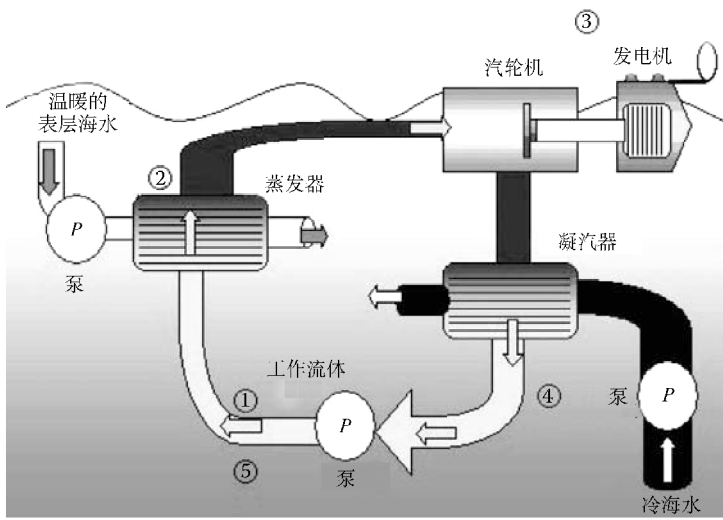


图 9-7 以温暖的海水所富集的高密度 为驱动的 OTEC 发电系统的流程图
(Xenesys Inc. , <http://xenesys.com/english/otec/product/index.html>)

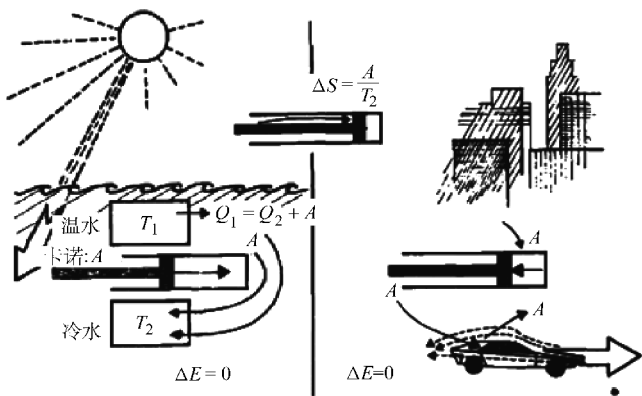


图 9-8 通过压缩空气将 从海洋传递至城市
世界上有许多这样的实验电站，那些困难的工程工作正在进行，以创造出一台

真正依靠海洋热能工作的发动机。日本的工程师在这方面尤其活跃并成效显著。

现在，我们已经准备好了一项重要的“思想实验”，就像罗伯特·爱因斯坦提到的那样的实验一样（见图9-8）。

让我们设想有这样一台海洋发动机，其中上层水的很小一部分热能被转化成了电能，其余的能量在凝汽器中被传递给了下层的冷水。再想象在这个漂浮的电站周围还漂浮着一个充满空气的汽缸和活塞，并且我们消耗掉所有的发出的电能来推动活塞压缩气缸里的空气。在压缩的过程中，由于与上层水之间的传热，漂浮的气缸里的温度并不上升。与从发动机里以机械能得到的能量数量正好相等的能量又返回给了海水。本质上并没有能量变化。被压缩的空气也没有变化，因为空气的热能（空气分子的无序运动的动能）保持与压缩之前一样。到底发生了什么变化呢？海洋温度的分布改变了，因为有由热阻造成的传热。海洋的 因此减少了一些，这个减少量很难计算出来。但是气缸里的空气所获得的 很容易计算。它可产生功。我们可以把这个气缸带到远离海洋的城市去。

在一个城市里，我们可以想象这样一辆利用气动引擎的汽车，它依靠压缩空气来行驶。我们可以把我们的气缸装在上面然后行驶很长一段距离。所做的功在克服运动过程中的机械摩擦后转化成了环境温度的热量，这些热量正好满足空气在气动发动机里膨胀时的吸热。在能量上并没有变化，但是气缸里空气的 由于驱动车的前进彻底地改变了。这里，我们看到了 的产品，它的转化和利用：汽车运动了。仅仅使用能量概念是很难解释在海洋和城市到底发生了什么。不管是在海洋还是在城市，能量都没有改变。

9.1.15 热量的归宿

她挖了一个漂亮干爽的洞穴……并且在洞穴的后面她用木头点燃了一堆火，然后她挂上了一只干的野马皮，将野马皮的尾巴朝下，横穿洞口。

R. Kipling, 《独来独往的猫》

在石器时代，当人们通过生火来温暖他们的住所（山洞）时，几乎所有产生的热量都保持在了住所中。然而，除了热量，还产生了不受欢迎的燃烧产物。在通过分开火、烟气和居住空间一千年以后，这种状况改变了，除去了令人难闻的燃烧副产品。但是这极大地降低了供暖系统的效率。烟囱的气体带走了相当大的一部分燃烧产生的热量。从古代开始，花费在住所取暖上的燃料量大大增加了。

在一些北部国家诸如加拿大、俄罗斯、斯堪的纳维亚半岛和较冷年份的不列颠，住所供暖的燃料消费是国家能源供给平衡的主要部分。要知道很重要的一点是几乎所有的住所的供暖都是热能的耗散和 的损失。

我们力图避免任何繁复的计算。假设锅炉房和输水管道是理想状态不与外界换热，热流 Q^* 持续地从锅炉供热至用户群。

烟气的平均温度大约是 1100K，参考温度（室外空气）是 270K。 Q^* 的分数部分，流等于 $(1100 - 270) / 1100 = 0.75Q^*$ 。在热用户群一侧，允许的温度至多为 90℃ 或者 363K。这里，流是 $(363 - 270) / 363 = 0.25Q^*$ 。如果再考虑到燃烧和一些的水力阻力损失，上述的效率显然会降至 0.15 ~ 0.18，这意味着只有六分之一的燃料的可以到达消费者。如果我们用电加热器，则燃料的只有更小的一部分到达我们的房间，大约只有 6%。

第一个认识到在供暖上节约燃料有巨大潜力的人是威廉·汤姆森（很久以后，罗的·开尔文）。在 1852 年，他发表了题为《通过空气对流节约建筑采暖和制冷能耗》的论文。论文中提到了热倍增器。它包括一个空气膨胀器、一个热交换器、一台压缩机和一台热机。当环境空气膨胀至大约

70% 大气压力时，温度会降低，然后在热交换器中被常温的空气加热，然后再被压缩到常压。空气的温度升高到环境温度以上。即使当室外温度很低时，这也能使得室内变得足够舒适。要注意到燃料不是直接用来加热空气，而是驱动发动机来带动压缩机。温度的升高是由一个膨胀压缩过程产生的，这就避免了巨大的换热温差，与卡诺的避免大的温差换热的建议是一致的。

威廉·汤姆森乐观地希望只用当时火炉取暖加热燃料的 3% 就能加热房间。我们可能疑惑这个数字是多么的接近于前者（低效率的）采暖系统的效率。这个想法给世界带来了巨大的商机，由此诞生了几千万这样的被称为热泵的机器。它们不同于汤姆森的设计，使用了许多其他的工质来代替空气，并且大部分都是由电动机来驱动。许多大型机组是由热机驱动的，有活塞式的也有汽轮机。热泵不能产生很大的温差。温差越大，燃料经济性越差。图 9-10 是（热泵的）损失示意图。从无用的能量的常温水（低品质热量）通过来自左侧的或多或少的高品质能量的消耗被提升至高的温度。去往右侧的有用的能量是低品质能和消耗的功的总和。我们已经在效率表中比较过，热泵的效率超过了直接加热类型的设备，是电热水器效率的 3 倍

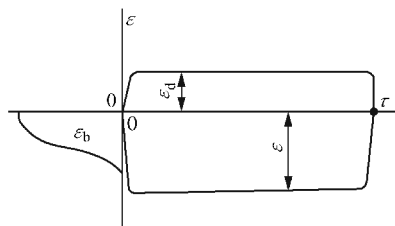


图 9-9 单位能量的使用和消耗历程，包括建造和运行的时间（Yantovsky, 1984）

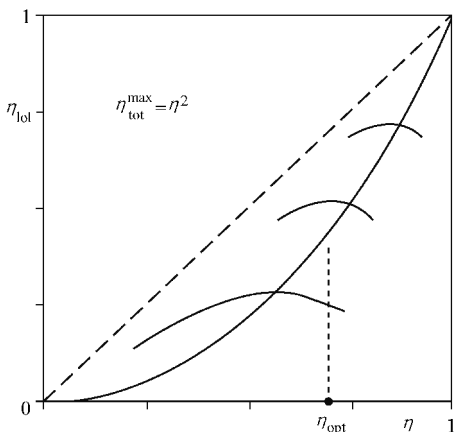


图 9-10 总效率随效率的变化曲线（Iantovski, 1998）

还多。

未来供热工程师的挑战是使供热效率达到电厂那样的水平，那将会是 40% 而不是现在的不到 20%。这将会大大地节约燃料量并提高经济性。

9.1.16 神奇的数字

世界的历史是伟人们的自传。

美国国会图书馆

首先，当看到经典热力学作为 分支的基础所取得的最伟大成就时，我们愿意显示我们的观察。我们找到了这些最有影响力著作的出版年和作者的出生日期。我们发现如下：

	S. Carnot	R. Mayer	R. Clausius	W. Thomsom	N. Oumov
著作发表年	1824	1842	1850	1852	1874
作者出生年	<u>1796</u>	<u>1814</u>	<u>1822</u>	<u>1824</u>	<u>1846</u>
出表时年龄	28	28	28	28	28

看看这个神奇的数字 28，我们总习惯于告诉我们的读者：赶快加油。你没有太多的时间。对于当代的大学生，这个时间不超过 10 年。

现在，我们试图回答充满好奇心的孩子们的疑问：能量是守恒的。一个孤立通道的能量流是守恒的。 会因为广义的主要是热阻而消失。我们需要生产和节约的正是 。 损失率的大小依赖于我们和我们管理它的能力。 驱动了地球上的所有的轮子，是 支撑了我们的生活。 的时代已经来临。让我们向热摩擦宣战吧！

如果有读者有兴趣在这一学科学习更多的知识，如下列出的大量的书籍和出版物或许会对您有启发帮助：

Bejan, A. 1997. Advanced Engineering Thermodynamics. New York: J. Wiley & Sons, Inc.

Borel, L. 1988. Thermodynamique, Énergetique et Mutation dans l’ Evolution du Vivant. Ecole Polytechnique Federal de Lausanne, Dept. De Mecanique. Lausanne: EP-FL (in French) .

Hammond, G. and A. Stapleton. 2001. Exergy Analysis of the United Kingdom Energy System. Proc. Inst. Mech. Engrs. Part A (215): 141-162.

Hafele, W. 1976. “Science, Technology and Society-A Prospective Look,” presented at Bicentennial Symp. on Science: A Resource for Humankind? Nat. Ac. Sci. , Oct. 11-13, Washington, D. C. , U. S. A.

Szargut, J. , Morris, D. and F. Steward. 1988. Exergy Analysis of Thermal,

Chemical and Metallurgical Processes. New York: Hemisphere.

Szargut, J. 2005. Exergy Method. Technical and Ecological Applications. Southampton-Boston: WIT Press.

Yantovsky, E. 1994. Energy and Exergy Currents. New York: NOVA Sci. Publ.

也有专业的期刊：EXERGY——一本国际期刊，ISSN：1164-0235，由 Elsevier 出版，读者或许会有兴趣。

9.2 经济学

术语表

a	关联系数
C	关联系数
D	损失总和
d	壁厚
F	表面积
J	电流
j	流量密度，投资成本
K	净 系数
k	总传热系数
L	长度
m	相关系数
Q	热流量
q	热流密度
T	绝对稳定
t	温降
Z	主要的经济学指标
α	T_1/T_0 ，温度比
β	参数
δ	流密度
ε	(或某一点的 流)
τ	标准时间
ξ	投入
ρ	质量密度
η	效率

下标	
1, 2	壁面
0	参考状态
opt	最优的
d	输送的
con	消费者

9.2.1 与货币

经济学是普通经济学的一个镜像，使用 支出来代替货币支出。给出了一些简单的 投入与 支出的关系的最优化的例子——包括穿过壁面的热传递、电导体和绝热壁。

热力学和经济学的结合已经有了很长的一段历史。这段历史的早期部分是由 Gaggioli 和 El-Sayed (1987) 及 Tsatsaronis (1987) 描述的，Tsatsaronis 在 20 世纪 80 年代初提出了 经济学的概念。更近期的论文发表在以 ECOS 作为缩略语的国际会议论文集上，并得到了全世界的认可。 经济学方法的详细描述由 Tsatsaronis (1987) 和教科书 (Bejan, Tsatsaronis, and Moran, 1996) 给出，该方法包含了以货币单位来描述 的支出代价。这种方法在许多专业人员的实际设计中得到了广泛的应用。

然而，专业人员对价格的不稳定性很是头疼。就如众所周知的例子，石油的价格可能会被提及。在设计和建造一台普通的主力电站的时间跨度范围内，从 1973 年到 1983 年，石油价格上涨了 4 倍，然后又回到了它最开始的水平。可想而知在 1973 年设计者面临的困惑有多大。在他的设计中，应该用什么样的价格呢？与此同时， 的支出更加的坚定和稳固。比如，建筑材料和燃料的价格 (Szargut and Morris, 1987) 在很长的一段时间是稳固而有根据的。这就是为什么除了著名的 ExergoECONomics 以外，知名度小得多的 分析的一个叫做 “exergonomics” (Yantovsky, 1989, 1994) 的分支发展起来的原因。它是普通经济学的一个镜像，但是以 支出替代金钱来衡量所有好处和服务的价值。这些支出被分成两个主要的部分：投入的和流动的。

这个方法又回到了 Frederick Soddy，他曾在本世纪初 (Soddy, 1926) 试图以支出代替货币支出。 而非能量所扮演的决定性的作用现在已显而易见了。

G. Arons (1926) 明确指出了第二定律在热电联产计算以及成本计算中的限制：

……废热价值的评估不是按卡路里多少来计算，而是要看它能通过一台理想汽轮机发出多少电量……

他指出热量流要乘以一个卡诺因子，这正是我们现在以 来计量废热发电厂的做法。以 计量的电厂的优化目标函数公式（包括投入的和流动的部分）见 DeVries 和 Nieuwlaar (1981, p. 367)：

……在到达任何下边界之前……从总的 需求的最小值……资金和燃料/热的 。

DeVries 和 Nieuwlaar (1981) 提到了 Soddy 的努力和 Chenery (1949) 做出的系统的详细阐述。所阐述的具体的总的支出为逆向的 效率和净 系数的最小化之和，它们之间的一般关系式的介绍见 Iantovski (1997, 1998)。本文中也有介绍。

单纯的 支出不可能是制定决策的基础，成本也不是。真实的生活中要求我们考虑污染、时间束缚和其他的因素。那就是为什么考虑用 经济学会作为辅助工具来证明以其他基础得出的结论。为了做出更加可靠的决策，我们优化的问题需要至少三个目标函数（ -成本-污染）的同时优化。这是一个更加复杂的问题，这里不做讨论。

当前，广泛接受的事实是工程上的决定都是在计算机模拟的基础上做出的。然而，计算机使用得越多，结论的逻辑原理就越模糊。计算机绝不会取代逻辑的地位。这尤其是在教育中，一些逻辑要传承给学生。为了教学的目的，要建立一些简化的问题，这样可以得到简单直接的结论。

本书的目标是建立一个投入的和流动的 支出之间关系的模型，这可以让我们找出最佳的 效率，而且为教学的目的提供了一些简单的 经济学优化的例子。

9.2.2 经济学的主要指标

当考虑 效率的问题时，我们应该能清楚地定义出我们的系统是什么样子，它的边界在哪儿，流进和流出的量，然后用入口（消费的）的 流除以出口的 流（传递的）。如果我们的系统实际上是一个子系统或者是一个更大的系统的一部分，我们部分系统的最优化可能与更高一级系统的优化并不一致。燃料电厂，输入的流程应该是燃料。如果仅仅是机组的一部分做优化，并不需要这样做。

图 9-9 中示出了每个 转化单元的生命周期，这里， ε_B = 生产这个单元需要投入的 。

总的 效率是传递的 与每项 支出的总和的比值：

$$\eta_{\text{tot}} = \frac{1}{(1/\eta + 1/K)} \quad (9-1)$$

式中， η 是基于 流的普通 效率； $K = \varepsilon(d\tau)/\varepsilon_B$ 是净 效率因子，传递的 和投入的 的比值

倒数

$$Z = \frac{1}{\eta_{\text{tot}}} = \frac{1}{\eta} + \frac{1}{K} \quad (9-2)$$

是经济学的主要评价指标,与 COE (能量成本) 是经济学中的主要指标一样,是通常主要的优化对象。

这种方法与叫做 ELCA 的方法类似 (生命周期评价), 见 Szargut (1971) 中的示例。然而, 在 Corneliessen (1997) 中出现的 “exergonomics” 概念更早一点, 并且在 折扣条件和本书中没有提到的一些其他的方面与 ELCA 不同。

9.2.3 投入 模型

一般来说, 对于任意的函数 $K(\eta)$, Yantovsky (1989) 和 Corneliessen (1997) 给出的最优解是:

$$Z_{\min} = \frac{1}{K} \left[1 + \left(-\frac{dK}{d\eta} \right)^{1/2} \right]; \quad \eta_{\text{opt}} = K / \left(-\frac{dK}{d\eta} \right)^{1/2} \quad (9-3)$$

它可以通过求解 $\partial z / \partial \eta = 0$ 获得。该问题包括找到特殊函数 $K(\eta)$, 反映了对每种案例研究。

J. Szargut (1971) 首次尝试寻找投资成本和 效率之间的关系。他为资金投入 j 选择的函数为

$$j = j_0 \frac{\eta}{1 - \eta} \quad (9-4)$$

它给出了正确的趋势, 当 $\eta \rightarrow 1$ 时, $j \rightarrow \infty$ 。

目前的资本投入通过 支出的成本评估方法是由 Bejan 等 (1996) 提出的, 并且列举了许多附加的参考文献。

Iantovski (1998) 提出了带有两个相关系数 a 和 m 的近似关系式为

$$K = a \cdot \eta^{-m} \quad (9-5)$$

可得

$$Z_{\min} = \left(\frac{m}{a} \right)^{\frac{1}{m+1}} + \frac{1}{a} \left(\frac{a}{m} \right)^{\frac{m}{m+1}}; \quad \eta_{\text{opt}} = \left(\frac{a}{m} \right)^{\frac{1}{m+1}} \quad (9-6)$$

式 (9-5) 建立的模型的不足之处是, 它不能反映使 效率趋近 1 时的物理条件无限增加的设备尺寸, 因此, 投入 也不确定。

这里, 推荐另一个更加简单和相关的模型: 投入 与传递 成比例关系, 并且和损耗率成反比

$$\varepsilon_B = \frac{\varepsilon_d \cdot \tau}{C^2 (1 - \eta)} \quad (9-7)$$

式中, C^2 是使式 (9-7) 适用于任何具体问题的单独的相关系数。当 $\eta \rightarrow 1$ 时, $\varepsilon_B \rightarrow \infty$ 的趋势是明显的。从式 (9-7) 可得

$$K = \frac{\varepsilon_d \tau}{\varepsilon_B} = C^2(1 - \eta) \quad (9-8)$$

$$Z = \frac{1}{\eta} + \frac{1}{K} = \frac{1}{\eta} + \frac{1}{C^2(1 - \eta)} \quad (9-9)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial \eta} = \frac{1}{\eta^2} + \frac{1}{C^2(1 - \eta)^2} = 0; \quad \eta_{\text{opt}} = \frac{C}{1 + C}; Z_{\text{min}} = \left(\frac{1 + C}{C}\right)^2 \quad (9-10)$$

$$\eta_{\text{tot}}^{\text{max}} = \eta_{\text{opt}}^2 \quad (9-11)$$

如果式 (9-7) 正确, 则总效率的最大值等于最优解的二次方。式 (9-11) 似乎是一分析中的最短的公式。在图 9-10 中, 可以看到 η_{tot} 随 η 的变化曲线和几何上的最大点, 组成了二次曲线。这三条重叠的曲线反映了 C 的增加。

9.2.4 直流导电体

这个问题很有趣, 因为这是有着很明确的投入的最简单的例子, 和电量完全相当。焓在这里完全没有意义。我们考虑一根给定电流为 J 、长度为 L 、横截面积为 F 的直流电线, 由电导率为 σ 、密度为 ρ 、密度为 ξ (每生产 1kg 这样的材料的消耗) 的材料制成。燃料损失的总和取决于电阻, 并且制造导体的投入是

$$D = \frac{1}{\eta} J^2 \frac{L\tau}{\sigma F} + \xi \rho L F \quad (9-12)$$

从 $\partial D / \partial F = 0$, 我们得到

$$j_{\text{opy}} = \frac{J}{F_{\text{opt}}} = \left(\frac{\xi \rho \sigma \eta}{\tau} \right)^{1/2} \quad (9-13)$$

对于铝制导体, $\xi = 330 \text{ MJ/kg}$, $\rho = 2500 \text{ kg/m}^3$, $\sigma = 2.5 \times 10^7 \Omega \times \text{m}^{-1}$, $\tau = 9 \times 10^{10} \text{ s}$ (33 年), $\eta = 0.35$, 并且最优的电流密度是 0.085 A/mm^2 。这一数值比通常应用中的数值 (大约为 1 A/mm^2) 小得多。注意到这里电厂的效率是 η , 将燃料折合成了电力。

9.2.5 穿过壁面的传热

两股温度分别为 T_2 和 T_1 的液体流体由厚度为 d 的壁面隔开, 如图 9-11 所示。

穿过壁面的总的热流 F 为

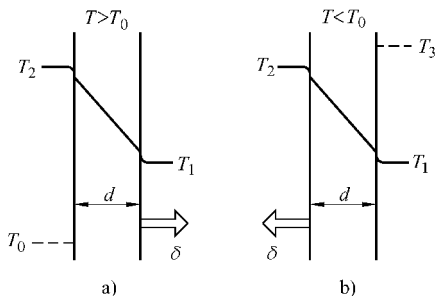


图 9-11 穿过壁面的传热

a) 电厂 ($T > T_0$) 和 b) 冰箱 ($T_0 > T$)

$$Q = F \cdot q = F \cdot k \cdot (T_2 - T_1) = F \cdot k \cdot t; t = (T_2 - T_1) \quad (9-14)$$

来自左侧的 流密度是

$$\delta_2 = \frac{q(T_2 - T_0)}{T_2} = k \cdot t \cdot \frac{T_2 - T_0}{T_2} \quad (9-15)$$

去往右侧的 流密度是

$$\delta_1 = \frac{q(T_1 - T_0)}{T_1} = k \cdot t \cdot \frac{T_1 - T_0}{T_1} \quad (9-16)$$

$T_1 < T_2$, 因此 $\delta_1 < \delta_2$ 。它们的差异仅仅是 损失。热传递过程的 效率是

$$\eta = \frac{\delta_1}{\delta_2} = \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0} \cdot \frac{T_2}{T_1} \quad (9-17)$$

当 $t \rightarrow 0$ 时, 我们得到 $\eta \rightarrow 1$; 然而, 对于任何给定的 Q , $q \rightarrow 0$, $F \rightarrow \infty$ 。

假定壁面是平的, 或者它的曲率半径比壁厚大得多, 投入的 是

$$\varepsilon_B = F d \rho \xi \quad (9-18)$$

标准的时间内传递的热量是

$$\varepsilon_d = F \delta_1 \tau = \frac{F k t \tau (T_1 - T_0)}{T_1} \quad (9-19)$$

而消耗的 是

$$\varepsilon_{\text{con}} = F \delta_2 \tau = \frac{F k t \tau (T_2 - T_0)}{T_2} \quad (9-20)$$

净 系数是

$$K = \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_B} = \frac{k t \tau (T_1 - T_0)}{d \rho \xi T_1} = \beta t \frac{(T_1 - T_0)}{T_1} \quad \beta = \frac{k \tau}{d \rho \xi} \quad (9-21)$$

最后, 主要的 经济学标准是

$$Z = \frac{(T_1 - T_0)}{T_1} \left(1 - \frac{T_0}{T_1 + t} + \frac{1}{\beta t} \right) \quad (9-22)$$

由 $\partial Z / \partial t = 0$, 我们得到 $(T_1 + t)^2 = \beta T_0 t^2$, 最优的温降为

$$\frac{t_{\text{opt}}}{T_1} = [\pm (\beta T_0)^{1/2} - 1]^{-1} \quad (9-23)$$

取 $\alpha = T_1 / T_0$, 对于最大的总效率, 我们有

$$\eta_{\text{tot}}^{\text{max}} = (\beta T_0)^{1/2} \cdot \left\{ \left[(\beta T_0)^{1/2} - 1 \right] \cdot \left[1 + \frac{1}{(\beta T_0)^{1/2} (\alpha - 1)} \right] + \frac{\alpha}{(\alpha - 1)} \right\}^{-1} \quad (9-24)$$

最大效率 η 和 t_{opt} 的关系如图 9-12 所示。很明显, 只有在充分高的无量纲特征指标值时才可获得高的总效率。

为了更加具体的分析,我们引进假想的温度降

$$t_f = \frac{1}{\beta} = \frac{d \cdot \rho \cdot \xi}{k \cdot \tau} \quad (9-25)$$

这需要传递热流 $d\rho\xi/\tau$, 来提供在时间 τ 内壁面能量损耗。现在这一准则

$$(\beta T_0)^{1/2} = (T_0/t_f)^{1/2} \quad (9-26)$$

取了参考温度和假想温降的比的二次方根的形式。

管壳式的对流式高压空气加热器的数据资料为, 入口温度为 450K, $d=1\text{cm}$, $k=50\text{W/m}^2\text{K}$, $\xi=100\text{MJ/kg}$ 的钢管, $\rho=1 \times 10^4\text{kg/m}^3$, 生命周期为 10 年, 5500h/年时有

$$(\beta T)^{\frac{1}{2}} = 17.3, \alpha = 1.5, t_{\text{opt}} = 27.6\text{K}, \eta = 0.816$$

如果高压空气被加热到 600K, 则 $\alpha=2$, $t=36.8\text{K}$, $\eta=0.090$ 。

到此, 我们已经考虑了当 $T > T_0$ 的情况。另一种情况是制冷 ($T < T_0$) 的情况; 如图 9-11 所示。热流跟之前一样, 从左边传递到右边; 然而, 流流动的方向相反。重复之前的分析, 我们得出

$$\eta = \frac{(T_0 - T_2)}{T_2} \cdot \frac{T_1}{(T_0 - T_1)}; \quad K = \frac{(T_0 - T_2)}{T_2} \cdot \frac{k\tau}{d\rho\xi} \cdot t \quad (9-27)$$

主要的评价是

$$Z = \frac{T_2}{(T_0 - T_2)} \left(\frac{T_0}{T_2 - t} - 1 + \frac{1}{\beta t} \right) \quad (9-28)$$

由 $\partial Z / \partial t = 0$, 我们得到

$$t_{\text{opt}} = T_2 \cdot [1 \pm (\beta T_0)^{1/2}]^{-1} \quad (9-29)$$

式 (9-29) 中的负号并没有物理意义, 因为不可能 $t > T_2$ 。对于一个典型的工作在 180K 的制冷换热器, 由铝管制成, 其中 $\rho=3000\text{kg/m}^3$, $d=2\text{mm}$, $\xi=300\text{MJ/kg}$, $k=1000\text{W/m}^2\text{K}$, 并且 $\tau=10$ 年, 我们有 $(\beta \times T)^{1/2}=180$, $t_{\text{opt}}=1\text{K}$, 这与通常实际应用中的情况相同。注意到, k 是总的传热系数, 它包括壁面本身的热阻 (d/λ) 和在壁面两侧的对流换热热阻 α_1 和 α_2 。

9.2.6 热绝缘的优化

绝对的绝热是不可能的。只要有温差存在的就有热传递。有时候, 工程的任务就是尽量减少热量的泄漏而不管花费多少成本, 就如试图达到绝对零度的情况。然而,

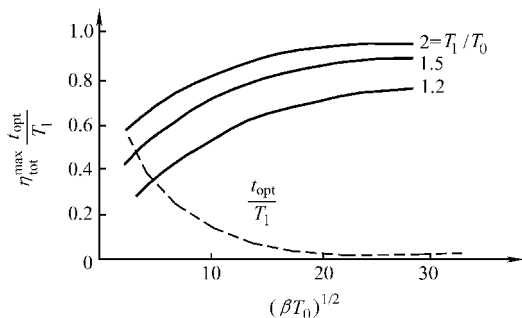


图 9-12 最大总效率随特征指标 $(\beta T_0)^{1/2}$ 的变化, 以及相同指标下的理想温降 (Iantovski, 1998)

在工业和建筑中,制定适中的绝热水平的决策是很重要的。对于我们来说,适中是指在热绝缘中的 损失和制造这一绝缘材料消耗的 之和最小;如图 9-12 所示。

这里具体的比热流是

$$q = k(T_2 - T_0) \quad (9-30)$$

绝热材料中的 损失是

$$\delta = q \cdot \frac{(T_2 - T_0)}{T_2} = k \cdot \frac{(T_2 - T_0)^2}{T_2} \quad (9-31)$$

总的传热系数是

$$k = \left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{d}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} \right) \quad (9-32)$$

损失和投入 的总和是

$$D = \delta\tau + d\rho\xi \quad (9-33)$$

$$\frac{\partial D}{\partial d} = - \frac{(T_2 - T_0)^2}{\lambda T_2} \cdot \frac{\tau}{(1/\alpha_1 + d/\lambda + 1/\alpha_2)^2} + \rho\xi = 0 \quad (9-34)$$

$$d_{\text{opt}} = \frac{\lambda(T_2 - T_0)}{\lambda(T_2\rho\xi/\tau)^{1/2}} - \lambda\left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2}\right) \quad (9-35)$$

$$q_{\text{opt}} = \left(\frac{1}{\tau} \lambda T_2 \rho \xi \right)^{1/2} \quad (9-36)$$

这些结论的最重要的应用是在土木工程中:怎样选择最优的墙壁厚度。这里有两个算例:

砖墙的建筑: $T_2 = 295\text{K}$, $T_0 = 273\text{K}$, $\lambda = 1\text{W/m} \times \text{K}$, $\rho = 2640\text{kg/m}^3$, $\xi = 5\text{MJ/kg}$, $\tau = 50$ 年, $q = 49.7\text{W/m}^2$, 当 $10 < \alpha_{1,2} < 1000\text{W/m}^2 \times \text{K}$ 时, $0.24 < d_{\text{opt}} < 0.44$ 。

用于干冰(固体二氧化碳)存储隔热的玻璃棉, $T_2 = 200\text{K}$, $T_0 = 295\text{K}$, $\lambda = 0.03\text{W/m} \times \text{K}$, $\rho = 50\text{kg/m}^3$, $\xi = 30\text{MJ/kg}$, $\tau = 40$ 年。

这里的结果 $q_{\text{opt}} = 2.67\text{W/m}^2$ 和 $d = 1.06\text{m}$, 与实际并不偏离。

现在我们看到有可能开发一种普通程序来找到投入 和 支出流之间的权衡关系。这个程序可以用非常简单的术语描述,并且可用于减排单元非常尖端的三维优化。

9.3 活塞发动机的热化学回热器的 转换

9.3.1 计算的例子

这里给出了 7.4 节中所描述的零排放活塞发动机的一个相当复杂的情况的 计算案例。

热化学回热器 (TCR) 由于利用废热用于燃料水或二氧化碳的重整从而使效率提高, 这在燃气轮机中已广为人知。而不怎么有名的是类似的 TCR 应用在活塞发动机上。不同之处是在低压燃料和水或二氧化碳的混合物中工作。

这一章的目的是计算在适合活塞发动机的情况下以含水和二氧化碳的甲烷为燃料的吸热反应。计算表明乏气的热 被转化成了重整燃料 (一氧化碳和氢气) 的。结果以 效率和最终反应温度关系曲线的形式给出。在 800 ~ 1000K 范围内, 对于甲烷和水, TCR 的 效率由 0.23 增长至 0.77; 对于甲烷加水, 则从 0.30 增长到 0.80。一台狄赛尔发动机的燃料节约率可以达到 19%。

将燃气轮机系统的热化学回热器的原理广泛应用于活塞式发动机的是美国燃气技术公司。文献摘录 (Gas Technology Institute, 2004) 如下:

TCR 是一个应用于往复式发动机的非常有前景的想法。从发动机燃烧室中排放的废热被回收来支持燃料 (天然气) 的催化重整, 以得到更高热值的燃料。

GTI 的初步分析支持 TCR 系统可以优于传统发电系统:

回收发动机废热来提高循环效率, 以减少燃料消耗;

通过提高效率减少了二氧化碳排放;

提高了电力输出能力;

通过提升燃烧水平达到超低的标准污染物 (NO_x 、CO 等) 和危险污染物 (HCs、乙醛等) 排放。

理论上, TCR 可以重整所有的液态的和气态的碳氢化合物燃料。

富氢燃料可以提高混合物的着火性, 因为它的宽的着火范围和低的着火能量需求并且相对于天然气提高了火焰传播速度。

从能量平衡的角度来看, TCR 是一种很清楚的借助入口气体吸收出口烟气能量来降低出口烟气 (如损失) 温度的方法。

除了 GTI 的论述外, 我们希望强调 TCR 在零排放 (包括汽车) 活塞发动机系统 (Yantovsky et al., 2004) 提高效率方面是很有前景的, 这里燃料是与二氧化碳重整而不是蒸汽。

在有 CO_2 捕获和 TCR 的燃气轮机系统的应用中, Bolland 和 Ertesvag (2001) 给出了详细地分析, 揭示了燃气轮机和燃料反应器中等单元中的 损失。

本文的目的是计算 TCR 在活塞发动机应用的 平衡, 以使重整器的损失直观化, 并选择燃料和水或二氧化碳的重整反应所需的反应温度。简化起见, 气态燃料只考虑甲烷。

9.3.2 TCR 中的过程

甲烷重整的两个吸热反应是



和



TCR 的图解如图 9-13 所示。图中, 1、2、3 和 4 是入口反应流, 5 是反应产物流, 6、7、8、9 和 10 是活塞发动机的废气流, 放出它的显热来驱动吸热反应的进行。

大气压下的平衡常数 K 仅仅决定于温度并且和标准吉布斯自由能 ΔG_T^0 的变化相关:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^0}{RT_i}\right) \quad (9-39)$$

对于第一步反应, 式 (9-37) 为

$$\Delta G_T^0 = 188748 + 228.75 \cdot T_i - 69.61 \cdot T_i \cdot \ln T_i + 80.711 \cdot 10^{-3} \cdot (T_i^2) / 2 - 22.874 \cdot 10^{-6} \cdot (T_i^3) / 6 \quad (9-40)$$

对于第二步反应, 式 (9-38) 为

$$\Delta G_T^0 = 230323 + 193.7 \cdot T_i - 71.75 \cdot T_i \cdot \ln T_i + 10681 \cdot 10^{-3} \cdot (T_i^2) / 2 - 3606 \cdot 10^{-6} \cdot (T_i^3) / 6 \quad (9-41)$$

直到这两个反应平衡时甲烷重整率为

$$m = \sqrt{\frac{\sqrt{k}}{2.6} \left(1 + \frac{\sqrt{k}}{2.6}\right)}, \quad m = \sqrt{\frac{\sqrt{k}}{2} \left(1 + \frac{\sqrt{k}}{2}\right)}, \quad (9-42)$$

两个反应的反应物的摩尔分数分别是

$$\mu_{\text{CH}_4} = \mu_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1-m}{2 \cdot (1+m)}; \mu_{\text{CO}} = \frac{m}{2 \cdot (1+m)}; \mu_{\text{H}_2} = \frac{3 \cdot m}{2 \cdot (1+m)} \quad (9-43)$$

$$\mu_{\text{CH}_4} = \mu_{\text{CO}_2} = \frac{1-m}{2 \cdot (1+m)}; \mu_{\text{CO}} = \mu_{\text{H}_2} = \frac{m}{(1+m)} \quad (9-44)$$

最终反应物量与入口反应物量的比值 (化学分子变更系数) 是

$$\beta = 1 + m \quad (9-45)$$

入口反应物的温度是环境温度 $T_1 = T_2 = T_0$ 。经过加热它们的温度上升。假定当温度 $T_3 = T_4 = T_{\text{AR}}$ 、 $m = 0.001$ 时, 反应开始。在第一个反应中, $T_{\text{AR}} = 415\text{K}$, 然而在第二个反应中 $T_{\text{AR}} = 515\text{K}$ 。

加热量为

$$Q_{\text{H1}} = H_2 - H_1 = H_7 - H_9, \quad Q_{\text{H2}} = H_4 - H_2 = H_8 - H_{10}$$

在 R 点的反应吸收热量为

$$Q_{\text{in}} = H_6 - H_7 - H_8 = Q_{\text{R}} + (H_5 - H_3 - H_4)$$

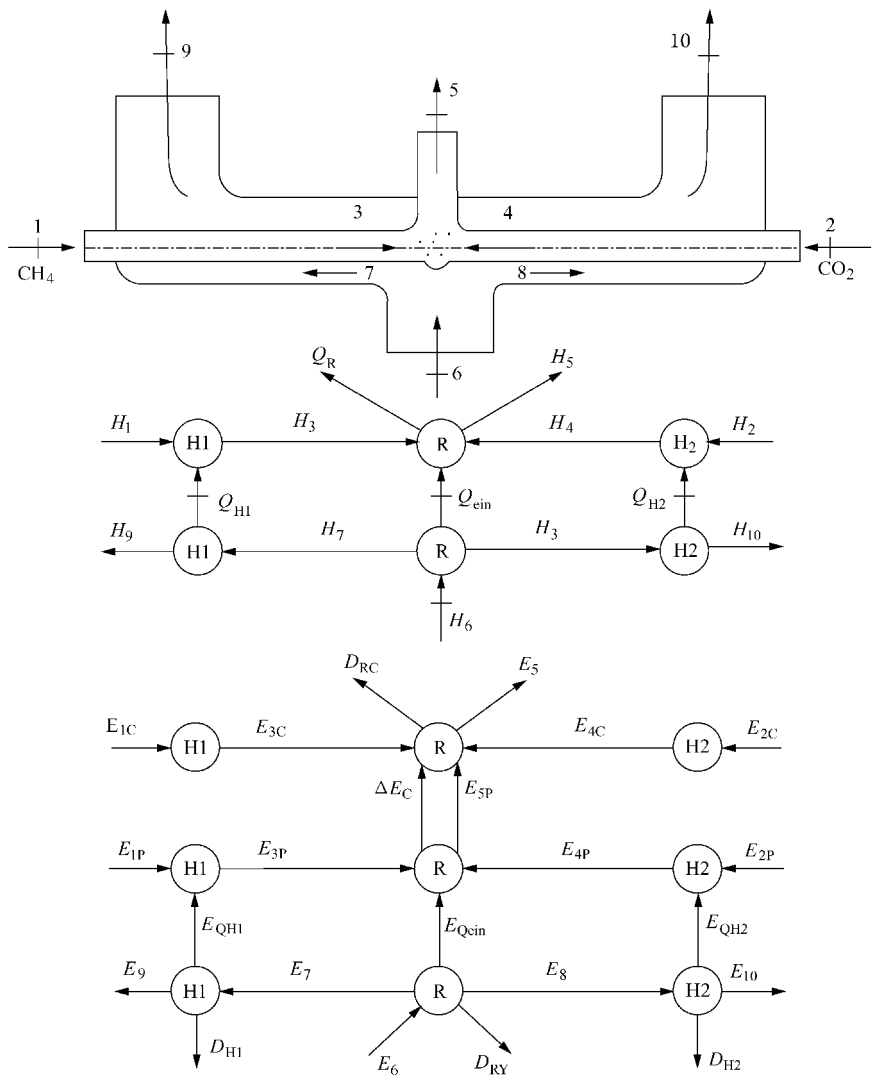


图 9-13 热化学反应 (TCR) 图解

9.3.3 平衡

从被冷却烟气中来的 流是

$$\Delta E_{CQ} = E_{Q_{\text{ein}}} + E_{3P} + E_{4P} - E_{5P} \tag{9-46}$$

或者每摩尔

$$\Delta e_{\text{eq}} = e_{\text{qein}} + e_{3P} + e_{4P} + e_{rP} \tag{9-47}$$

$$e_{\text{qein}} = q_{\text{ein}} \cdot \eta_{\text{c}} = q_{\text{ein}} \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_{\text{i}}}\right)$$
$$q_{\text{ein}} = q_{\text{R}} + (h_{\text{i5}} - h_3 - h_4)$$
$$a_{\text{M}} = \sum \mu_{\text{i}} \cdot a_{\text{i}}; b_{\text{M}} = \sum \mu_{\text{i}} \cdot b_{\text{i}}; C_{\text{M}} = \sum \mu_{\text{i}} \cdot C_{\text{i}}$$
$$h_{\text{i5}} = 2 \cdot \beta \cdot h_5 = 2 \cdot \beta \cdot \left(a_{\text{M}} + \frac{b_{\text{M}}}{2} \cdot T_{\text{i}} + \frac{C_{\text{M}}}{3} \cdot T_{\text{i}}^2\right) \cdot T_{\text{i}}$$
$$e_{\text{rp}} = 2 \cdot \beta \cdot e_{\text{5p}} = 2 \cdot \beta \cdot \left[(h_5 - h_0) - T_0 \cdot (s_5 - s_0) \right]$$

物质流的摩尔 包含两部分 (见图 9-13):

$$e_{\text{i}} = e_{\text{ip}} + e_{\text{ic}} \tag{9-48}$$

式中, $e_{\text{ip}} = (h_{\text{i}} - h_0) - T_0 (s_5 - s_0)$ 是物理 , 由物质流的压力和温度决定, e_{ic} 是化学 和成分有关。在表 9-1 中, 给出的是由 Szargut 和 Petela (1965) 提出的标准的化学 。

在吸热反应中, 热量 转化成了物质的 , 反应损失为

$$\Delta e_{\text{cq}} = \Delta e_{\text{c}} + d_{\text{RC}}$$

$$\tag{9-49}$$

表 9-1 燃料组分的反应热和摩尔 (298K, 1bar)

组分	h_{high}	h_{low}	e_{i}
	kJ/kmol	kJ/kmol	kJ/kmol
H ₂	285900	241800	238350
CO	283000	283000	275350
CH ₄	890500	802300	836510
CO ₂	—	—	20170
H ₂ O	—	—	750
O ₂	—	—	3970
N ₂	—	—	720

式中

$$\Delta e_{\text{c}} = e_{\text{rc}} - e_{\text{3c}} - e_{\text{4c}} \tag{9-50}$$
$$e_{\text{rc}} = 2 \cdot \beta \cdot e_{\text{5c}} = 2 \cdot \beta \cdot \sum \mu_{\text{i}} e_{\text{i}}$$

和

$$e_{\text{qein}} = \Delta e + d_{\text{RC}}$$
$$\Delta e = e_5 - e_3 - e_4, \quad e_5 = e_{\text{rp}} + e_{\text{rc}} \tag{9-51}$$
$$e_3 = e_{\text{3p}} + e_{\text{3c}}; \quad e_4 = e_{\text{4p}} + e_{\text{4c}}$$

TCR 的 效率定义如下:

$$\eta_{\text{exl}} = \Delta e_{\text{c}} / \Delta e_{\text{cq}} = 1 - d_{\text{RC}} / \Delta e_{\text{cq}}$$

$$\tag{9-52}$$

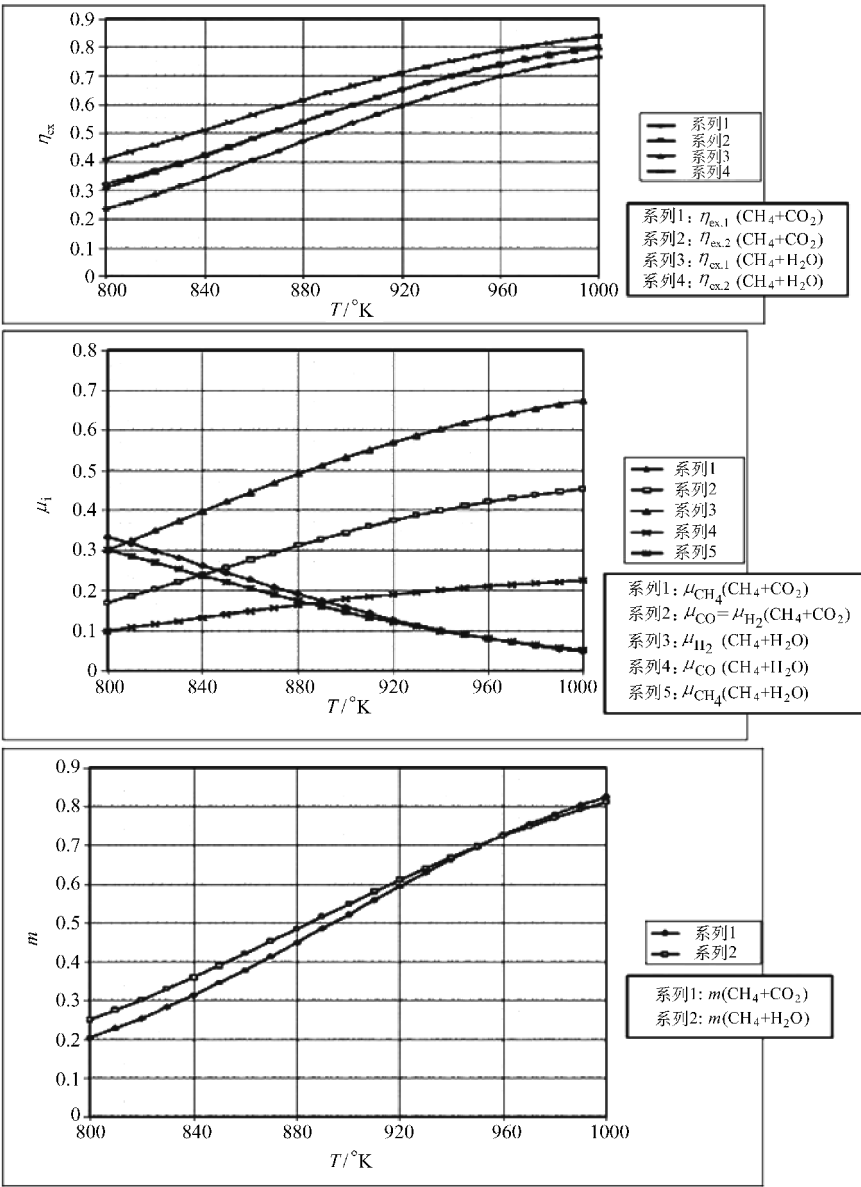


图 9-14 效率和摩尔分数随温度的变化曲线

表 9-2 1000K 重整后的燃料成分

反应	CH ₄	H ₂ O	CO	H ₂
CH ₄ + H ₂ O	0.052	0.052	0.224	0.672
CH ₄ + CO ₂	0.0479	0.0479	0.4521	0.4521

表 9-3 转化随温度的变化 (e 单位为 10⁵ kJ/kmol)

T_i/K	$\Delta e_{\text{eq}} = \Delta e_c + d_{\text{RC}}$		Δe_c		η_{exl}	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
515	0.835	0	0.00402	0	0.005	0
550	0.85439	1.04996	0.00933	0.00431	0.0109	0.0041
600	0.94599	1.14313	0.02518	0.01386	0.0266	0.0120
650	1.01952	1.23710	0.05813	0.03736	0.0570	0.0302
700	1.0925	1.3177	0.11984	0.08756	0.1097	0.0664
750	1.1647	1.3962	0.2239	0.18293	0.1922	0.1310
800	1.2402	1.4780	0.3822	0.3452	0.3082	0.2335
850	1.3207	1.5671	0.5954	0.5879	0.4508	0.3751
900	1.4043	1.6627	0.8392	0.8909	0.5976	0.5358
950	1.4843	1.7556	1.0677	1.1868	0.7193	0.6759
1000	1.5546	1.8365	1.243	1.4088	0.7995	0.7671

为了将重整燃料获得的化学 与从燃料烟气中的物理 关联起来，我们得到

$$\eta_{\text{ex2}} = \Delta e / (\Delta e + d_{\text{RC}})$$

(9-53)

9.3.4 计算结果

吸热反应和 转化效率随反应温度的变化的模拟计算结果如表 9-3 和图 9-14 所示。可以看到在与 CO₂ 重整的反应 (9-38) 中，从乏气中获取的 比与 H₂O 的重整反应中获得的 多。但是在第二步反应中，转化到新的燃料中的 比第一步少。那就是反应 (9-37) 的效率 η_{exl} 更高的原因。当温度超过 900K 以后，这个差别消失了。

如果需要，反应结束的温度可以低于 1000K。在曲线上随着温度没有快速的变化。

图 9-14 的表中列出了在 800 ~ 1000K 范围内重整燃料中甲烷的转化。在 $T = 1000\text{K}$ 时， 效率可以到达 80%。

为了评价重整燃料的 值的增长，我们看一下大约 5000kW 容量的狄赛尔燃气发动机的计算数据。主要的 流数据见表 9-4。

由于利用烟气的 ，进入气缸的化学 流比甲烷燃料的 高出大约 19%。因为狄赛尔循环本身的 效率仅决定于所用的燃料，它表明采用 TCR 可以节约燃料约 19%。

烟气中 $E_{\text{Qein}} = 2070.2\text{kW}$ 的 分布如下：20.75% 用于将重整燃料从 515K 加热到 1000K；76.05% 转化成了重整燃料的化学 ；3.2% 是 损失（由于化学反应

中的熵增造成的内部损失)。

表 9-4 流

	燃料 E_3	重整后 E_5	烟气 E_6	损失 D_R	出口气体 E_7	E_2
总计/kW	96, 157. 7	11, 880. 48	3, 245. 93	66. 42	571. 48	604. 22
温度/K	(515)	(1, 000)	(1, 102)	—	(586)	(586)
化学能	9, 588. 0	11, 393. 58	629. 04	—	305. 76	323. 28
%	100	118. 83	27. 29	—	—	—

计算证明了 TCR 与活塞式发动机相结合的系统当反应温度在 900 ~ 1000K 时达到更高的 效率 (80%) 的可能性, 甲烷与 CO₂ 重整的效率只比与水重整的效率低一点点。在一个燃气的狄赛尔发动机中 TCR 的燃料经济性大约为 19%。

9.4 流通学作为一个中间文件

9.4.1 散废形式方程

名称

- A 磁势
- B 磁感应强度
- D 电感应强度
- E 电场
- e 比能量
- F 截面积
- I 信息 (总量)
- I^* 信息流
- i 单位体积内的信息量
- J 流的密度向量
- G 化学势
- H 磁场
- h 比焓
- k 玻尔兹曼常数
- L 长度
- M 磁化强度
- P 极化
- P 电力
- p 压力

q	比电荷
S	熵 (总量)
S^*	熵流
s	比熵
T	温度
U	内能
V	速度
v	$1/\rho =$ 比体积
W	功
e	
α	热电系数
γ	电导率
δ	能量流矢量
δ_{ik}	张量整体
ε	电导系数
μ	磁导系数
ρ	质量密度
σ	获得熵强度
τ_{ik}	切向应力张量
ϕ	电位
ω	转动频率

下标

i	信息
q	电荷
s	熵
ik	张量因子
o	空白或参考

注：向量用黑体印刷；向量积由一个 $\times$ 表示；向量的标量积由一个 $\cdot$ 表示。

每一能量过程都是不同流的交相反应。即使在一个与时间无关的稳态系统中，那里存在着稳态的流。它反映了单位瓦特，即 1J/s 的热量。

在这一节中，我们试图以标准异散度形式微分方程来描述质量流、冲量、电荷、能量、熵 和信息的流量向量。熵和信息被认为是正的和负的热负荷。给出了一些数值算例。流通学可能是在一系列不同的能量工程分支中的一个有用的中间文件，尤其是在考虑零排放动力系统时。

在能源工程的教育中,热力学、流体力学和电动力学是重要的基础。通常,它们由不同的讲师用不同的方法教授,结果是学生不一定能看到它们的共同之处。

在当代 21 世纪,可能存在一种可能来实施一种新的介绍方法,看起来像计算机存储器中存储工程科学基本信息的中间文件。

它是基于守恒定律,对于某一量 Q ,以散度形式表示的微分方程为

$$\partial Q / \partial t + \operatorname{div} \mathbf{J} = g \quad (9-54)$$

式中, $\mathbf{J}$ 是 Q 的向量; g 是 Q 的增量或负增量。如果 g 等于零,式 (9-54) 意味着一个守恒定律。

稳定流动情况下的高斯定理是这样的,在给定的体积内产生的总量 Q ,等于穿过包围体积 V 的表面 F 的流向量 $\mathbf{J}$,即

$$\iiint_V g dV = \iint_F (\mathbf{J} \cdot \mathbf{n}) dF \quad (9-55)$$

现在选择一种特殊的情况,可以得到特殊向量 $\mathbf{J}$ 和比增益 g 。 Q 可以是质量、冲量、电荷、能量、熵和。

式 (9-54) 和式 (9-55) 描述了在流体力学、热力学和电动力学中的输运过程。

在 19 世纪中叶,建立了经典力学,然而,热理论和电动力学还在他们的襁褓期。在那时候,许多物理学家致力于电的和热现象的力学模型。今天,电动力学先进于其他是因为麦克斯韦通用方程的有效性和非常广泛的应用领域。有必要试着为能源工程发展一些热力过程的电模型。它们包括质量流量、冲量、电流、能量流和熵流。在最近 10 年,增加了 流和信息流。

由于它沿着流体或电流方向移动时,从普通热力学角度,设有平衡的假定是合理的。这些主题可以描述为非平衡热力学 (NeT)。当局部平衡发生时,甚至在气体流动中,也可以在流体某点获得确定的压力和温度。由 De Groot 和 Mazur (1983)、Landau 和 Lifshits (1982) 以及 Sutton 和 Sherman (1965) 写的非常出名的书中给出不同流的描述。这些书对每一个读者都有用,不管他有没有专业技能。

近几十年来,作者致力于寻找一种对于热能和电气工程最有效的比拟 (Yantovsky 1989, 1997a, 1997b)。在这部分中,作为 NeT 一个处理电流和流动问题名为流通学的分支,作者沿着同样的路线提出了进一步的发展和介绍。

将信息流连同 流和熵流一起计入能量流动是很有效的,信息流作为一种电荷流,是基于在两种不同热电荷的概念基础之上。如果承认热电荷 (即熵) 的产生,就应该放弃机械模型。

9.4.2 作为负熵的信息

Leo Szilard (1929) (引自 Leff and Rex, 1990) 声明产生 1bit 的信息通常会伴

随着 $k\ln 2$ 的熵的产生。这是信息热力学的起点，与萨迪·卡诺开创的经典热力学的起源点相似。最近，许多学者进一步发展了这一发现。

当代的维基百科 Wikipedia 引用 G. N. Lewis 在 1930 年的有关化学熵的声明：“熵增通常只是意味着信息的损失。”后来在 Wikipedia 的论述中：“……拥有 1bit 的香农 (Shannon) 信息 (在布里渊条件的 1bit 的负的平均信息量) 相应地伴随着物理熵的减少，这在理论上真地可以转化成有用的物理功” (<http://en.wikipedia.org/wiki/Entropy>)。

Brillouin (1956, 在 Leff 和 Rex, 1990):

每一次物理量的测量都对应着熵增，并且有一个最低的限制，在低于这个下限测量是不可能完成的。这个限制对应于熵的变化……每获得 1bit 的信息 $k\ln 2$ 或者大约 $0.7k$ 。

这里我要强调的是还存在其他的观点，忽略了 Brillouin 的研究，尤其是在生物学问题 (Khazen, 1991)。

Zemanski (1968) 论述:

一次方便的信息测量，当选择的数量从 W_0 减少到 W_1 时，传递的信息量由 $I = k \times \ln (W_0/W_1)$ 给出。减少量越大，信息量越大。因为 $k \times \ln W$ 是熵 S ，所以 $S_1 = (S_0 - I)$ ，这可以解释为系统的熵是由关于系统状态的信息量减少……由于压缩导致的信息增长与对应的熵的减少相等。

Weinberg (1982, Leff and Rex, 1990) 的观点是:

我们可以量化每一次测量或每 1bit 的信息，就是 $I = -k\ln 2$ ，负号表示每次信息的增长都会有实际上物理熵的降低。

Machta (1999) 陈述到:

学生们现在适应了信息是实质的可量化测量的观念……确定量的信息可以以数值的形式储存在硬盘和其他的储存媒介和动态内存里……一条记录包含的信息是比特的数量 (1 或者 0)，需要使记录在最大可能的效率下编码。这个定义被算法信息理论形式化……假定硬盘最初记录的是 80 亿次的抛硬币的结果的信息。它的熵，与拥有的信息自由度相关联，将会是 $k \times (8 \times 10^9)$ bit。假设硬盘被擦除……为了满足第二定律，相等的或者更多的熵的增长必将发生……肯定会释放出很少的一部分热量 $k \times (8 \times 10^9) \times (300K) = 2.3 \times 10^{-11} J$ 。

根据著名的 Landauer 原理“每当 1bit 信息在环境温度 T 被擦除时，存在一个耗散的最小值 kT 。”

Schlögl (1989) 评述：“……目前微观状态的发展并不是准确地被人知晓。对微观状态的描述仅限于概率。与它们的分布相联系的信息在最后一次观察后不会增长。在热能状态下，信息是状态变量的函数 $I(M)$ 。因此，存在一个有上述提到的熵特征的函数：

$$S(M) = -k \cdot I(M) \quad (9-56)$$

这种在缺乏微观状态信息情况，微观熵的确定是统计学和现象热力学之间的基本的联系纽带。”

Schlögl 的论述发表在由相同出版商 R. Clausius 出版的书 *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*, Vieweg, Braunschweig. 上。

坦白地说，我们应该看看那些忽略信息和热力学熵有任何联系的很少的作者的作品，但是大多数人承认信息熵和热力学熵之间存在联系，这已经成了物理学界的共识。

9.4.3 热电荷

所有的学生都轻松地接受了这样的观点，电能通过电荷在一根金属导体内的转移传递。这里，电荷是能量的载体。热能的传递，我们叫做热量，有另一种载体——熵。

我们把这种过程叫做传导，因为有熵流动的物质可能是静止的。与电流相似，熵流的发生与物质有关。不考虑可能的熵的统计学解释，它担当了热传导过程的电荷的角色。

当电空间载荷由一个移动的绝缘体传递时，这是一种对流电流。相似的过程是通过热水流的热能的对流传递。更多的有关传导和对流的解释将会在一个独立的章节介绍。

如我们所见，熵和信息有着相同的单位只是在符号上不同，我们可以把它们当作不同符号的热荷。它们是可加的广延量，它们的驱动势（强度量）是温度。与基本的电荷 $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ 相伴的，存在基本的热荷 $1\text{bit} = k \times \ln 2$ （大约为 $1 \times 10^{-23} \text{J/K}$ ）。测量的每比特的信息需要不少于 $k \times \ln 2$ 的熵产。测量可以被当做一种劈开中性粒子构造一对热代替电的载荷的方法。和电荷一样，如果热电荷的符号相反，它们相遇时会湮灭。

在提到的不同载荷之间存在着一个明显的差异：在电荷之间存在着一个强力，产生了场（库仑力和当电荷在磁场中运动时产生的洛伦兹力），然而在热荷之间，没有排斥力和吸引力，也没有场。

最重要的不同点是电荷的守恒定律（当撇开中性粒子时，正电荷正好等于负

电荷)。根据热力学第二定律,在每一个现实过程中,正的热电荷量是过剩的。只有在理想(可逆过程)过程,正负热电荷相等,这意味着对于理想过程热电荷是守恒的。

9.4.4 广义摩擦理论

在古时候人类首次观察到的电荷是由不同材料的片状物体摩擦后产生的(琥珀=电子,希腊语)。这里,摩擦替代了分裂分子中性面的过程。正热荷总是由摩擦产生,但不仅是机械摩擦。Yantovsky (1994)提出了广义摩擦的概念,包括机械摩擦、电磁摩擦、热力学摩擦。机械摩擦就不需要解释了,电气摩擦是电子在导体中散射和碰撞的结果(电阻和焦耳热),最主要的是,热力学摩擦是热流之间有温差的换热。不同气体或者液体混合会引起化学摩擦。要逆转混合的状况,需要加入大量的做功量。广义摩擦会产生正热荷。这里,因此有可能观察到一些密集型的正热荷流伴随着产生负热荷(从无序到有序,如普里高津耗散结构)。

一般而言,摩擦只产生正热荷,然而要产生负热荷,需要做功的分离过程。广义摩擦会引起不可逆过程。F. Boshniacovich 呼吁到:“与不可逆过程做斗争,”在俄语中翻译为“与摩擦力做斗争。”

Schrödinger 和 Brillouin 著名的负熵其实就是负热荷,应该用来喂微生物的,该热荷在代谢过程中被中和。这里与所有燃烧过程一样,广义摩擦中化学反应也会发生。

9.4.5 一些方程式

热能工程中大部分问题是通过方程式来描述的,其中连续的方程才是有效的,这类问题忽略相对论理论和量子效应,并假设处于热力学平衡的状态。最终情形是假设在足够大的空间中,气体颗粒的平均自由程相对于烟道的容积是可以忽略不计的。这只是我们在流体理论上的假设,就如同通常在气体动力学中定义 T 和 P 。

质量守恒方程是

$$\partial \rho / \partial t + \operatorname{div} \mathbf{V} = 0 \quad (9-57)$$

电荷守恒方程有着相同的形式:

$$\partial q / \partial t + \operatorname{div} \mathbf{J}_q = 0 \quad (9-58)$$

下面两个方程表示了热荷的不守恒性质:

$$\partial s / \partial t + \operatorname{div} \mathbf{J}_s = \sigma_s \quad (9-59)$$

$$\partial i / \partial t + \operatorname{div} \mathbf{J}_i = \sigma_i \quad (9-60)$$

根据第二定律的简化公式 $\sigma_s \geq \sigma_i$ 。

将式(9-59)和式(9-60)相加,之后的结果与所给的 k 相乘

$$\partial (s - k \cdot i) / \partial t + \operatorname{div} (\mathbf{J}_s - k \cdot \mathbf{J}_i) = \sigma_s - k \cdot \sigma_i \quad (9-61)$$

能量守恒定律的标准散度形式方程如下：

$$\partial e / \partial t + \operatorname{div} \delta = 0 \quad (9-62)$$

物质中蕴含的能量使用广义吉布斯公式定义为

$$de = dU + t \cdot d(s - ki) - p \cdot dv + \varphi \cdot dq + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} \quad (9-63)$$

这里,将机械做功的剪切应力部分忽略,容积减小需要增加压缩功,其中 i 自身为正。

任何物质,该方程(9-63)的各项是否有可以比较的数量级还不得而知。如果考虑可压缩气体,这里则没有极化、磁化和信息流。然而,固体可能会被磁化或极化并且带有大量信息(CD、DVD 以及新发明的产品)。这里将能量转化的过程描述于 $T-I$ 图上,与通常的 $T-S$ 图相似(其中 $S > 0$)。在 $T-I$ 图上使用等势线和等极性线替代等容线和等压线,并用可能的使用的热力学循环图中。

9.4.6 冲量守恒

对于一个遵守严格守恒定律(牛顿定律)的量来说,冲量比质量流和电荷流更加复杂。我们用 $\rho \mathbf{V}$ 辨别机械冲量(单位容积)与电磁冲量,因为机械冲量与质量矢量一致。

$$\mathbf{D} \times \mathbf{B}, \text{ 其中 } \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M}, \mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (9-64)$$

物体内部相互作用和场量非常复杂,当一个物体有冲量时,在静止状态下($\mathbf{V} = 0$),物体会被磁化和极化。这情况可能发生在例如磁性电极或磁性流体类的一些新材料中(如绝缘流体中的胶质材料)。

这两部分冲量流由机械冲量 P_{ik} 和电磁冲量 M_{ik} 组成。两者都属于第二等级的张量：

$$P_{ik} = -p\delta_{ik} + \tau_{ik} + \rho V_i V_k \quad (9-65)$$

$$M_{ik} = -E_i D_k + H_i B_k - \delta_{ik} (\mathbf{D} \cdot \mathbf{E} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}) \quad (9-66)$$

对于每一部分冲量,标准通量散度方程如下：

$$\partial(\rho \mathbf{V}) / \partial t + \operatorname{div} P_{ik} = q\mathbf{E} + \mathbf{J}_q \times \mathbf{B} \quad (9-67)$$

$$\partial(\mathbf{D} \times \mathbf{B}) / \partial t + \operatorname{div} M_{ik} = - (q\mathbf{E} + \mathbf{J}_q \times \mathbf{B}) \quad (9-68)$$

方程右边是冲量生成和破坏的冲击强度,属于力密度(作用在单位体积上的力)。该作用力连接着脉冲的机械部分和电磁部分。对于总冲量,守恒方程如下：

$$\partial(\rho \mathbf{V} + \mathbf{D} \times \mathbf{B}) / \partial t + \operatorname{div} (P_{ik} + M_{ik}) = 0 \quad (9-69)$$

在学校中我们所知的著名的机械冲量守恒定律的应用有：火箭飞行、飞行机械和船用推进系统。总冲量守恒定律相对不知名的作用,比如太阳能光压(由 P. Lebedev 首先测量出),使得使用太阳能动力帆进行空间漫游成为可能;更高的光压就生成高能激光束。其他方面的应用包括使用高能电流放电锻造塑性材料和调节异步电动机转矩。

9.4.7 能量守恒

N. A. Oumov 在 1874 年首次将能量守恒方程表示为散度形式:

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \left[\frac{\partial(eV_x)}{\partial x} + \frac{\partial(eV_y)}{\partial y} + \frac{\partial(eV_z)}{\partial z} \right] = 0 \quad (9-70)$$

在当时, 没有 div 散度这个符号。显而易见, 式 (9-70) 实质上是流体力学中散度形式的方程。1884 年, J. Pointing 利用麦克斯韦场量方程, 推导出了电磁场的能量方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_0 \mathbf{E}^2 + \mu_0 \mathbf{H}^2)/2 + \text{div}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{J}_q \quad (9-71)$$

与在通常的物质中相同, 欧姆定律依然有效: $\mathbf{J}_q = \gamma \times \mathbf{E}$, 右边是使用 $-\mathbf{J}^2/\gamma$ 。在该情况下, 闭口系统的场能量应该是只能减小的。如果存在比场 $\mathbf{E}$ 更大的电动势, 等式右边的负号可能会改变, 比场 $\mathbf{E}$ 更大, 在这里欧姆定律表达为

$$\mathbf{J}_q = \gamma (\mathbf{E} - \mathbf{E}_{mf}) \quad (9-72)$$

将机械能守恒定律用于可以压缩、有黏性、热力学变化和电势变化的物质, 公式如下:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left[\left(U + \frac{p}{\rho} + G + \frac{V^2}{2} \right) \rho + \frac{1}{2}(\varepsilon_0 \mathbf{E}^2 + \mu_0 \mathbf{H}^2) \right] \\ & + \text{div} \left[\left(U + \frac{p}{\rho} + G + \frac{V^2}{2} \right) \cdot \rho V + V \cdot \mathbf{P}_{ik} - \lambda \cdot \text{grad} T \right] = \mathbf{E} \cdot \mathbf{J}_q \end{aligned} \quad (9-73)$$

将式 (9-71) 和式 (9-73) 相加得到总能量平衡方程, 方程的右边为零:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left[\left(U + \frac{p}{\rho} + G + \frac{V^2}{2} \right) \rho + \frac{1}{2}(\varepsilon_0 \mathbf{E}^2 + \mu_0 \mathbf{H}^2) \right] \\ & + \text{div} \left[\left(U + \frac{p}{\rho} + G + \frac{V^2}{2} \right) \cdot \rho V + V \cdot \mathbf{P}_{ik} - \lambda \cdot \text{grad} T + \mathbf{E} \times \mathbf{H} \right] = 0 \end{aligned} \quad (9-74)$$

这里, 物质假设没有被磁化和极化。方括号中的为 Oumov-Pointing 向量, 用于描述能量流。从式 (9-71) ~ 式 (9-74) 中, 我们知道其只由其散度确定。这意味着加入任何无散度矢量 $\mathbf{a}$ ($\text{div} \mathbf{a} = 0$) 不会影响到方程的平衡。这个矢量在 Slepian (1942) 之后称为旋度 $\text{rot}(\phi \mathbf{H})$, 向量 $\mathbf{E} \times \mathbf{H}$ 被转化为更方便的形式:

$$\delta = \mathbf{E} \times \mathbf{H} + \text{rot}(\phi \mathbf{H}) = \varphi(\mathbf{J}_q + \partial \mathbf{D} / \partial t) - \partial \mathbf{A} / \partial t \times \mathbf{H} \quad (9-75)$$

根据定义

$$\text{rot} \mathbf{A} = \mathbf{B}, \mathbf{E} = -\text{grad} \varphi - \partial \mathbf{A} / \partial t$$

对于稳态情况, 当 $\partial(\) / \partial t = 0$, 修正的向量为

$$\delta = \varphi \cdot \mathbf{J}_q \quad (9-76)$$

我们可以看出电流矢量线与能流矢量线相关。通常将携带能量的气相流引入熵

流矢量,可以得出物质中稳定的能量流:

$$T \cdot \mathbf{J}_s = \rho \mathbf{V} (U + p/\rho) - \lambda \cdot \text{grad} T \quad (9-77)$$

我们得到物体中稳态能量方程的形式:

$$\delta = (G + V^2/2) \cdot \rho \mathbf{V} + \mathbf{V} \cdot \boldsymbol{\tau}_{ik} + \varphi \cdot \mathbf{J}_q + T \cdot \mathbf{J}_s \quad (9-78)$$

在真空中,电磁波是惟一的能量携带者。式(9-78)任何一项都没有意义。

9.4.8 流矢量

,是现代能源工程中的重要概念,表示在相对条件下做功的能力。现在有很多关于这方面的教科书。第一本是由 Szargut 和 Petela (1965) 出版的,最近的一本是由 Szargut 于 2005 年出版的。

标准的定义式为

$$e = G_{\epsilon} + V^2/2 + U + p/\rho + \mathbf{H} \cdot \mathbf{B}/\rho + \mathbf{E} \cdot \mathbf{D}/\rho - T_0 (S - k \cdot I) \quad (9-79)$$

G. Wall (1977) 引证了由 M. Tribus、C. Bennett 和 R. Landauer 开创的工作, M. Tribus 定义:“……中 e 的单位是焦耳,信息流中 I 的单位是二进制比特,它们之间的关系是 $e = k' \times T_0 \times I$, 这里 $k' = k \times \ln 2 = 1 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 。”这个式子之前的形式中,如果完全与负熵相关时是有效的(该项为 $-T_0 \times S$)。从式(9-79)中可以很明显地看出,这里还存在其他重要的项。

对于式(9-79)之前的形式,我们认为 $S > 0$, $I > 0$ 。正负热荷之和以及随时间的变量温度 T_0 ,表示失去或获得的功(Iantovski, 1997a)。与化学潜能不同,化学 G_{ϵ} 应用于过程中。在流体力学中流方程的散度形式是

$$\partial e / \partial t + \text{div} \mathbf{J}_{\epsilon} = -T_0 \cdot (\sigma_s - k \sigma_i) \quad (9-80)$$

与式(9-61)一致。将相应的熵流矢量带入式(9-77)中的熵流方程,我们得到

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{\epsilon} &= \rho \mathbf{V} \cdot (G_{\epsilon} + V^2/2 + \mathbf{H} \cdot \mathbf{M} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{P}) \\ &= \mathbf{E} \times \mathbf{H} + \text{rot}(\varphi \mathbf{H}) \\ &= \varphi (\mathbf{J}_q + \partial \mathbf{D} / \partial t - \alpha \mathbf{A} / \partial t \times \mathbf{H} + \mathbf{V} \cdot \boldsymbol{\tau}_{ik} + (T - T_0) (\mathbf{J}_s - k \cdot \mathbf{J}_i) \end{aligned} \quad (9-81)$$

简化后,气态流体稳态形式的方程为(Iantovski, 1997b)

$$\mathbf{J}_{\epsilon} = \rho \mathbf{V} \cdot (G_{\epsilon} + V^2/2) + \varphi \mathbf{J}_q + \mathbf{V} \cdot \boldsymbol{\tau}_{ik} + (T - T_0) \cdot \mathbf{J}_s \quad (9-82)$$

热传导或对流方程中最后一项可以换成 $(\lambda \times \text{grad} T) \times (1 - T_0/T)$ 和 $(\rho V U) \times (1 - T_0/T)$,不仅仅适用于气体,还可以在液体和固体中使用。

9.4.9 传导、对流和辐射波传递

在任何一本有关传热学的教科书中,我们可以找到以上提到的热能转换方法和形式。Kreuzer (1984) 提议使用导热和对流区分冲量流。从式(9-81)和式(9-82)中,我们可以看出,在移动的物质 $\rho \mathbf{V}$ 中热量转移方式是热传导;稳态流动物质中是热对流,热传导量在移动过程中会发生变化。该定义适用于所有形式的能流和流,特别

是对于流体力学。在能量方程中,所有由对流携带的热量都是状态量,不是过程量。所以,将对流的能量内能 U 叫做热量是错误的。它只是能量的传递。过程量功,还有热量或由冲击(就是功)或由熵(就是热)传导能量;参考 Yantovsky (1989)。第一能量守恒(Oumov)方程的散度形式(9-70)表示的是物质移动时能量转化的能量守恒。热力系统中热水流将锅炉的热能由锅炉通过对流传递给用户,然而,从蓄电池中心向外壁传递的热量是通过导热过程来实现的。

能量和 的第三种传递形式是辐射波,它可以携带冲量、熵和信息流。最重要的波是由麦克斯韦预测并由赫兹发现的电磁波。这些波动(收音机、电视机、微波炉、灯、激光器)携带的能量流表示为 $\partial A/\partial t \times H$ 。这些能使用的单位是太阳能辐射常数 $\phi = 1368 \text{ W/m}^2$ 。太阳能辐射常数能够很好地度量太空中从太阳落到地球空间卫星上的光能流。

以下表格中,列出了测得的 流密度的数值算例用 ϕ 来表示。

天然气管道, $\rho V G_{\infty}$	$\approx 3.3 \times 10^6 \phi$
热水加热器, $(\rho V U) \times (1 - T_0/T)$	$\approx 3000 \phi$
锅炉炉膛, $(\rho V U) \times (1 - T_0/T)$	$\approx 7000 \phi$
锅炉水冷壁管束, $\lambda \text{grad} T \times (1 - T_0/T)$	$\approx 150 \phi$
发电机间隙, $\partial A/\partial t \times H \approx \omega B L H$	$\approx 180000 \phi$
高压直流线, ϕJ_q	$\approx 7 \times 10^8 \phi$
速度 10m/s 的风, $\rho V \times V^2/2$	$\approx 0.36 \phi$
欧洲平均太阳辐射	$\approx 0.11 \phi$

以上表格清晰地显示了电站锅炉的体积比发电机大得多的原因。观察表格中最后部分,关于最近流行的可再生能源(风能和太阳能),我们可以知道不可能大批量使用太阳能和风能作为人口稠密区的能量供给的原因,尤其是对于陆地面积有限的欧洲国家必须使用能源密集型能源供给系统。因为在普通的化石燃料发电站中,流的密度是太阳能和风能的几千倍。这意味着火电厂需要很少的占地面积。这个问题在人口密集并且拥有能源密集型产业的欧洲地区尤为重要,尤其是德国北部的莱茵州。V. Smil (1991) 曾系统地研究了能量学里的能流密度,结果表明可再生能源可能存在的问题是:过低的能量密度和对用地面积过大的需求。

另一种数据说明了热荷流。众所周知,在实践中获得的数学信息流,定义单位为 bit/s, 结果如下所示:

电报机: 75; 电话: 2500 ~ 8000; 电视机: 2×10^7 ; 玻璃光学纤维: 1×10^8 。

让我们对比一下在光学玻璃纤维管中的热荷流。假设一个管道,连接一间室温为 27℃ 的高温房间和一间室温为 0℃ 的低温房间,控制长度为 27m。这里, $\text{grad}(T) = 1 \text{ K/m}$ 。熵流传递为:

$$S^* = J_s \times F = F \times (\lambda \times \text{grad}T) / T = 4.5 \times 10^{-11} \text{ W/K}$$

式中, $\lambda = 1.34 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, $F = 0.01 \text{ mm}^2$, $T = 300 \text{ K}$ 。

负电荷 (信息) 流

$$k \cdot I^* = 1.38 \times 10^{-23} \times 10^8 = 1.38 \times 10^{-15} \text{ W/K}$$

负电荷流比正电荷流相差至少 4 个数量级。然而, 如果使用最近所获得的信息流数据, 表格会有所不同。现代光学线携带 320 Gbit/s (Bishop et al., 2001); 这里 $k \cdot I^* = 4.4 \times 10^{-12} \text{ W/K}$ 与所提及的 S^* 非常接近。微电流机械系统 (MEMS) 的新技术在 2000 年 7 月证明拥有每秒交换总量超过 10 万亿比特的能力。这项转变使得“可能可以支持上千亿位 (千亿-比特) 系统已经出现在地平线上。”很明显在不久的将来, 在光学纤维管中信息流携带的能量将超过热流传导的熵流。

让我们对比一下来自计算机的信息流和由于电能转化为热能后带来的熵流输入。这个比例要考虑计算机热力学效率 $\eta = k \cdot I^* / S^* = T_0 \cdot k \cdot I^* / P = 8.4 \times 10^{-14}$ 。

这里假设 I^* 等同于 TV, $P = 100 \text{ W}$, $T_0 = 300 \text{ K}$ 。对于传真机, $I^* = 9600 \text{ bit/s}$, $P = 20 \text{ W}$, 我们取 $\eta = 2 \times 10^{-18}$ 。对于现代笔记本电脑, 取 $P = 1 \text{ W}$ 和信息输出为 10 Gbit/s , 效率为 4×10^{-11} 。

这里很自然地出现了问题: 这么低效率的现象意味着什么? 它们有什么意义吗? 答案是: 可能有。Richard Feynman 在他的有关演讲中提到增加该方法效率理论上可行的算法: 将传送信号转化成分子量级的芯片结构和转化成低能量消耗的信息发射器。如果手机的传输速率达到 8000 bit/s , 其能量供给会下降到 $T_0 \times k \cdot I^* = 300 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 8000 = 3.3 \times 10^{-17} \text{ W}$ 。

当前的设备需要消耗很多的能量, 节能的限制依旧没有起效。但大的趋势无论如何都是趋向于节能。

9.4.10 信息电效应期望

让我们关注一下欧姆定律, 式 (9-72), 考虑热电动势的电磁力

$$J_q = \gamma \cdot (E - \alpha \cdot \text{grad}T) \quad (9-83)$$

在这里, 场量为

$$E = J_q / \gamma + (\alpha \cdot T / \lambda) (J_s - k \cdot J_i) \quad (9-84)$$

主要假设这里伴随着出现熵流 $(1/T) \times \lambda \times \text{grad}T$, 信息流也包括在内。原因可能是与交换作用相似, 两种热荷与电荷流相互的传导作用。

我们将期待的效应命名为“信息电学”, 类似于著名的热电学 (Iantovski and Seifriz, 1996)。在等温传递的状况下, 当金属丝浸于溶液中, 除了通上电流外, 这里只存在信息流:

$$E = J_q / \gamma + k \cdot T \cdot \alpha \cdot J_i / \lambda \quad (9-85)$$

右边的第二项的比例在第一个式子中用 D_e 代表:

$$D_e = k \cdot T \cdot (\alpha \cdot \gamma / \lambda) \cdot I^* / (J_q \cdot F) \quad (9-86)$$

D_e 越大，越强的效应。要想仔细观察该现象，除了要仔细挑选金属丝材料外（要符合 $\alpha \cdot \gamma / \lambda$ 的要求），信息流转换为电流的比例也非常重要。换句话说，在一库仑电荷中携带有多少比特的热荷？如果 $T = 300\text{K}$ ， $\alpha = 0.001\text{V/K}$ ， $\gamma = 1000\text{kSm/m}$ ， $I^* = 100\text{Mbit/s}$ ， $\lambda = 60\text{W/mK}$ ， $J_q \times F = 1\text{mA}$ ，系数 $D_e = 0.0006$ 。由于热电磁运动，预期的电位差会超过干扰量。在试验中，使用两个一模一样的金属探针通上同样的电流，安装在一个敏感的电桥上。当信息流在它们当中一个产生时，电桥将失去平衡。

9.5 动力循环的帕累托最优解

术语

c 、 m 、 p 由统计数据给出的关联参数

K 净效率系数

M 资金目标函数

P 成本目标函数

r 比污染（单位）

u 、 v 、 w 资金、污染权重系数

Z 目标函数

ε 或流

λ 比成本（单位）

ζ 研究对象运行寿命

η 效率（ η^* = 帕累托最优， η_{tot} = 总计）

下标

d 转移

con 消耗

b 投资

9.5.1 坐标框架

在最优化设计中，资金、和污染三个量形成三维坐标系，它们三者视为独立变量。每一个工程项目都有明确目标，特别是能源工程，肯定有一个最低工程支出预算。然而，它们三者往往其中一个减小时会导致另外一个增加。这就是帕累托优化的算法提出的前提。

建立一个简单的模型来连接各部分参数，并满足效率的条件。使的效率达

到最高值，会降低 损耗带来的成本，但也增加了一部分设备投资成本，因为需要制造新的设备。过分追求 高效率会使换热设备的受热面积接近无限大小，导致设备的资金支出过高，虽然会使污染排放减少。

三维特性曲线在直角坐标系中，展示出三个独立参量最低值的指标。

通过三个参量的最优系数配置帕累托最优解。帕累托最优 系数以一个简单的解析形式来表示。 投资、资金和 效率变化带来的相关污染，三个独立相关参数需要谨慎选择。

优化过程是每个工程活动中最常见的问题。事实上，设计只是将优化过程限制在现实世界中。其中一个最好的例证是在 Bejan 等（1996）的书中，其中将“设计”和“优化”的标题列在一起。很多参考文献可以找到这种写法。

1998 年，一个标志性的事件发生在罗马尼亚尼普顿的北约高级研究所的暑期学校中（Bejan and Mamut, 1999）。

作为一项规则，优化问题需要建立在复杂的模型基础上，在这里仅仅依靠计算机模拟和分析解法而得出解决方案是不可能实现的。通常来说，优化只能有一个目标函数，能源成本（COE）或熵收益或 损失最小化。着重考虑资源缺乏或者减轻污染的问题，并将其转化成 的资金成本（Bejan et al., 1996）的问题，使污染和后续整体成本最小化。但是现实的生活中，优化过程有时候被迫使用独立多目标函数，一个数值减少可能会引起另一个数值的增加。如何找到作为决策基础的最优方案，这正是 Wilfredo 帕累托方法发挥作用的时候（von Neumann and Morgensten, 1947; Steuer, 1986）。

在能源项目中，最重要的目标是使三个目标函数最小化： 、货币支出、污染排放。我们认为它们是相对独立的。

Yantovsky 已在（1994 年，第 62 页）提到：使用三维体系来表述这三个目标函数的“社会价值期望”。他说：“为了描述能源供应需要考虑许多量。”

根据 Yantovsky 思想，最好的是三个方法：“能源的货币成本、比 消耗总量、污染及对人类的风险……如果我们独立考虑这三个值并以它们各自为轴心解决，可以找到一些妥协性的解决办法……任何决策者都希望提出一个最佳问题的方法。在这里，可以用到著名的帕累托优化方法。”

然而，在当时没有处理这些量的解析模型。现在，有 分析方法的分支——“ 经济学”分析法，这不仅考虑 流的成本，而且考虑上级生产者，生产设备投资（Yantovsky, 1994）。 经济学分析法类似于 生命周期分析，该 生命周期分析法由 Cornelessen（1997）和 Gong 及 Wall（1997）详细解释过。这些工作都是我们的优化问题提出的背景。我们更愿意使用“ 经济学”这个名字，来突出其与一般经济学的相似性。

本节的目标是基于一个简单的模型利用能量目标（火电站、锅炉房、精炼厂

等)的效率来连接 消耗、资金投入和污染,来展示帕累托最优化程序在三目标函数(能量三维悖论)中的应用。

我们要清楚地表明我们的方法与之前知名的解决电力系统问题的优化方法(Makarov et al., 1998; Song, 1999)的不同之处。

我们认为现阶段不存在,只有在设计未来能源系统时才有可能使用该方法;因此,每个部分的资金投入消耗都是非常重要的。

我们认为不仅仅是电力,而且热和化学能量消耗及转移活动,都应该使用 单位进行评估。

我们要同时考虑三个最重要的目标函数。它们在三维直角坐标系中表示得非常直观,命名为“社会期望系统”,作为社会设计师的目标是尽可能使这三者的值最小。

需要对能源系统中的一些外部条件进行改变,这可能会引入一些不确定的和额外的消耗(Makarov et al., 1998),该内容已经超出了本章的范围。最近发现的现代优化技术(Song, 1999),如模拟退火算法、遗传算法、神经网络算法、模糊逻辑、拉格朗日松弛变量法和克隆蚁群法等将会作为帕累托优化算法的一些研究主题。

9.5.2 投资和流动消耗

考虑到 、资金和污染消耗,我们将资金区分为固定投资部分和流动支出部分。提到污染消耗时,我们指的是物质流污染,如燃烧副产品、悬浮颗粒物等,这类物质流应该尽量最小化。

固定投资部分包括我们需要的生产设备和建造的厂房。这意味着是资本投资,原料 消耗,如熔化金属、搅拌、切割、融合,生产建设材料,运输等,以及上述活动过程中释放的污染物。

流动(运行)部分,是维持正常运行所消耗的成本,如燃油消耗和相关资金、燃料 流、燃烧产生的污染流。转移的 流正是所考虑的目标 存在的原因,随转移的电能,热能区域性供热,或从冶炼厂提炼的石油产品。所有提到的 部分随时间的变化如图9-9所示。请注意主要优化参数、 效率、为转移与消耗的(运行) 流的比例。还要注意的,在图9-9中,投入 ε_b 是由焦耳计量(下标“b”的量测意思是“建设”),而转移和消耗的 流的单位是瓦。

各部分的投资和流动消耗都有密切的联系。我们总是可以通过降低温降来减少锅炉的燃料消耗,然而这一措施将增加传热面面积,因此,设备大小和 消耗将影响冶金厂的金属生产量,这是投资支出的一部分。实现 效率接近理想卡诺循环最高效率的发动机是不可能的,因为 的成本投资将无限增大。这些物理因素表明,投资部分及流动开支之间存在一个最优值。然而,没有理由认为三个目标之间具有

一致性。其实，它们之间有很大的差异性。最优化设计的主要问题是找到一个足够简化的分析模型来描述投资成本和流动成本之间的关系。

9.5.3 最小化

首先让我们考虑 的目标函数。这个简单的模型，连接了 效率和投资 (Iantovski, 1998)，表示为

$$\varepsilon_b = \varepsilon_d \cdot \tau / (1 - \eta) \quad c^2 \quad (9-87)$$

在这里， 投资和 损失率是成反比的。该相关参数 c 是用来调整到已知的设备数值数据。

同时考虑到总投资和运行成本的总 效率方程为

$$\eta_{\text{tot}} = \varepsilon_d \cdot \tau / (\varepsilon_{\text{con}} \cdot \tau + \varepsilon_b) \quad (9-88)$$

主要评价指标是 经济性，比 消耗量是

$$Z = 1/\eta_{\text{tot}} = 1/\eta + 1/K, \quad \eta = \varepsilon_d/\varepsilon_{\text{con}}, \quad K = \varepsilon_d \tau / \varepsilon_{\text{con}} \quad (9-89)$$

将式 (9-88) 引入 K ，我们得到

$$K = c^2 (1 - \eta); \quad Z = 1/\eta + 1/(1 - \eta) \quad c^2 \quad (9-90)$$

由 $dZ/d\eta = 0$ ，我们得到一个独立最优值：

$$\eta_{\text{opt}} = c / (c + 1); \quad Z_{\text{min}} = 1/\eta_{\text{opt}}^2 \quad (9-91)$$

最大 η_{tot} 在直角坐标中的几何轨迹是抛物线，如图 9-15a、b 所示。这里，三条曲线表示不同的 C 的（增加）相关参数。 C 的量越大，根据式 (9-91)， 效率越高。

9.5.4 成本和污染优化

产品的成本定义为单位转移比 成本乘以 流速率和生命周期 (Bejan 等, 1996)：

$$\lambda_d \cdot \varepsilon \cdot d \cdot \tau = \lambda_{\text{con}} \cdot \varepsilon_{\text{con}} \cdot \tau + \lambda_b \cdot \varepsilon_b \quad (9-92)$$

根据关系的方程 (9-92) 引入 相关系数，得到

$$\lambda_d = \lambda_{\text{con}} [1/\eta + \lambda_b/c^2/(1 - \eta)] \quad (9-93)$$

显然，最优成本和 应该是不同的，因为成本变化的相关参数不同。如果我们引入新的参数 $m = c \sqrt{\lambda_{\text{con}}/\lambda_b}$ ， c 由 m 取代，所有以前的结果都是相同的：

$$M = \lambda_d/\lambda_{\text{con}} = 1/\eta + 1/(1 - \eta) \quad m^2 \quad (9-94)$$

污染的释放总量与转移的 相关，关系式为

$$r_d \cdot \varepsilon_d \cdot \tau = r_{\text{con}} \cdot \varepsilon_{\text{con}} \cdot \tau + r_b \cdot \varepsilon_b \quad (9-95)$$

来自发电厂的燃料燃烧污染包括不同的废气和不同的环境影响。为了将所有气体减少到一个等效流率，使用环境影响单位 (EIU) (Muessig, 1999)。1EIU 相当于 1t 二氧化碳 (CO_2) 的排放量。在这个单位下，1t [SO_2] 的排放量 = 93 EIU，1t [NO_x] = 172EIU，1t [CH_4] = 29EIU。总污染物是排放气体的质量分数与其 EIU

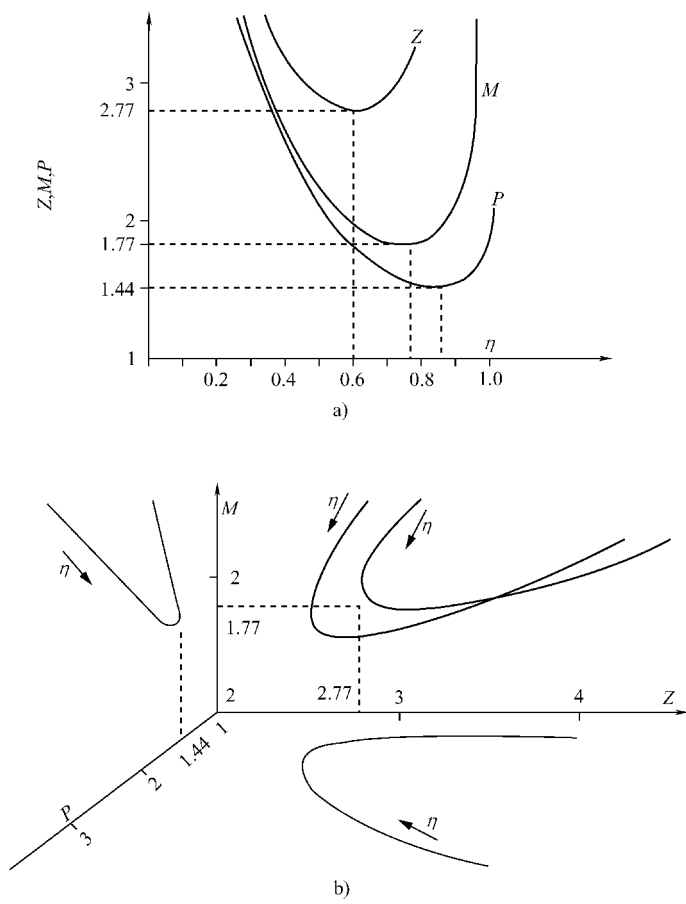


图 9-15

a) Z 、 M 、 P 表示对应的效率；b) 在三维坐标中 Z - M - P 的特征曲线
(-资金-污染)及其预测 (Yantovsky, 1994)； $c = 1.5$, $m = 3$, $p = 5$

乘积的总和。

引入污染的相关参数 $p^2 = c^2 + r_{\text{con}}/r_b$ ，我们得到

$$P = r_d/r_{\text{con}} = 1/\eta + 1/(1 - \eta) p^2 \tag{9-96}$$

属于无量纲污染标准，类似于 Z 对于。式 (9-90)、式 (9-94) 和式 (9-96) 描述了在三维坐标系 Z - M - P 中作为一个优化参数 η 函数的特性曲线。

9.5.5 帕累托优化过程

我们定义单独的优化效率 η_z 为 Z 评价指标，同理 η_m 为 M 的评价指标， η_p

为 P 的评价指标。

作为一种理想的折中，让我们找到一个解 η^* ，其与每一个最优化值的偏差最小：

$$F(\eta^*) = \min \{ u \cdot [Z(\eta) - Z(\eta_z)] + v \cdot [M(\eta) - M(\eta_m)] + w \cdot [P(\eta) - P(\eta_p)] \} \quad (9-97)$$

式中， u 、 v 、 w 是一些依据情况的权重（优先级）系数：

$$u + v + w = 1 \quad (9-98)$$

在许多方法中一种确定权重系数的方法是来自专家团或股东大会投票，来决定对他们来说什么是最重要的资源（）、成本还有污染最小化。“赞成”票数除以所有参选人的人数来确定。

这首先由 Zack (1972) 提出，所有 η^* 值的作为方程式 (9-97) 的解构成由不同系数 u 、 v 、 w 组成的帕累托解集。

我们看到

$$u \cdot Z(\eta_z) + v \cdot M(\eta_m) + w \cdot P(\eta_p) = \text{const}$$

方程的最小值就是我们寻找的理想解

$$F(\eta) = 1/\eta + u/(1-\eta)c^2 + v/(1-\eta)m^2 + w/(1-\eta)p^2 \quad (9-99)$$

由式 (9-99) 可得

$$\partial F / \partial \eta = -1/\eta^2 + 1/(1-\eta)A^2 = 0$$

式中

$$A^2 = 1/(u/c^2 + v/m^2 + w/p^2) \quad (9-100)$$

很明显式 (9-100) 和式 (9-101) 是一致的。

$$\eta^* = A / (A + 1) \quad (9-101)$$

如果假设 $v = w = 0$ 时， $A = c$ ，然后 $\eta^* = \eta_z$ 就像其他两个权重系数。

改变所给的 c 、 m 、 p 的值来改变系数 u 、 v 、 w ，我们得到了帕累托解集。让我们一起去看看可视化的描述结果。

9.5.6 实例说明

假设相关系数的数值（从统计角度关于消耗，成本和特定污染排放）是 $c = 1.5$ ， $m = 3$ ， $p = 5$ 。据式 (9-91)，对于任意有效的 c ，我们可以计算出单个个体的最优值（不是帕累托）和最小值。

表 9-5 选定相关参数下的最优值

参数		η_{opt}	最小值
c	1.5	0.60	$Z = 2.77$
m	3	0.75	$M = 1.77$
p	3	0.833	$P = 1.44$

注：源自于 Yantovsky, E and Zack, Y., 2000。

关于 Z 、 M 、 P 与 效率的曲线如图 9-16 所示。当 效率接近某一个值时，它们随着最小值增长反映出 投资的增加量。显示了所有这三个最佳值 η 和三个极小值的关系。箭头显示了 效率增加的方向。如果我们考虑换热器，优化参数可以是在管壁中的温降。在该情况下，箭头方向相反。

表 9-6 帕累托优化结果示例

		A	η^*	Z	M	P
$c = 1.5$	$u = 0.1$	3.135	0.785	3.155	1.77	1.484
$m = 3$	$v = 0.3$					
$p = 5$	$w = 0.6$	1.165	0.538	10.516	4.022	1.993
	$u = 0.6$	1.860	0.650	2.808	1.855	1.652
	$v = 0.1$					
	$w = 0.3$	0.630	0.386	9.10	4.22	2.691
$c = 0.5$	$u = 0.3$	2.214	0.688	2.877	1.809	1.581
$m = 1$	$v = 0.6$					
$p = 4$	$w = 0.1$	0.745	0.427	9.321	4.087	2.450

注：源自于 Yantovsky, E., 2000。

表 9-11 显示了以矩形方框表示社会期望的特性曲线及其预测。其中显示了三个独立的最优解。

表 9-6 给出了在给定两组相关系数 c 、 m 和 p ，以及三个权重系数情况下帕累托优化的数值解。当 的权重系数从 0.1 增加到 0.6 时， 的消耗指标 Z 由 3.155 下降到 2.808 或从 10.516 下降到 9.10。第二组 c 、 m 、 p 和相关数字如上表斜体部分。

该表格显示了帕累托最优化 效率随权重系数 u 、 v 、 w 值变化的敏感性，这足够做出有依据的优化决策。在一篇有趣的关于换热器设计的论文中，D. Sama (1993) 感到遗憾因为已经告诉了他的学生。

……他们肯定只按照精确的经济性优化参数进行设计。采取其他措施都会被认为是异类的，因此，我让他们去研究圣杯之类的，称为“全局最优值”……全局最优值只是存在于理想状况中，寻找他们是徒劳的。

只有在设计师不理解其真正需要的东西时，我们才同意这种说法。如果他选择的不只是一个参数，而是选择任意几个目标函数和特定的权重系数，他有可能得到全局最优值。这就是帕累托最优值。

为了建立联系投资 和传递 的简单模型，让我们在三维坐标系中（ -成本-污染），找到一个能量转换对象的帕累托优化的解析解。三个相关参数应该借助于统计数据获取。这种方法值得引起能源工程设计者和政策制定者的关注。

参考文献

- Arons. G. 1926. "On cost estimation of electrical energy and steam in combined thermal power plants." in *Proc. of the 3rd All-Union Congress for Heat Engineering*. Moscow. Nov. 10-18. Issues of Heat Engineering Inst. Moscow. 1927. v. 3. Iss. 1: 109-117 (in Russian).
- Bejan. A. and E. Mamut (eds.). 1999. *Thermodynamic Optimization of Complex Energy Systems*. London: Kluwer, NATO Sci. Ser.
- Bejan. A. et al. (eds). 1998. *Proc. of Efficiency. Cost, Simulation and Environmental Aspects of Energy Systems and Processes ECOS'98*. July 8-10, Nancy, France.
- Bejan. A., Tsatsaronis, G., and M. Moran. 1996. *Thermal Design and Optimization*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Bishop, D., Giles, C. R., and S. Das. 2001. "The rise of optical switching." *Sci. Am.* 284 (1): 88-94.
- Bolland, O. and I. Ertesvag. 2001. *Exergy Analysis of Gas-Turbine Combined Cycle with CO₂ Capture using Auto-Thermal Reforming of Natural Gas*. www.ept.ntnu.no/noco2/poster%20exergy%20Liege202001.ppt (accessed July 2, 2008).
- Chenery, H. B. 1949. Engineering production functions. *Quart. Jour. of Economics*, (63): 507-531.
- Corneliessen, R. L. 1997. *Thermodynamics and Sustainable Development*. Ph. D. thesis. University of Twente, Enschede, the Netherlands.
- De Groot, S. and P. Mazur. 1983. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. New York: Dover.
- Iantovski, E. 1997a. "Exergy and Information Currents." in *Proc. of Florence World Energy Res. Symp. FLOWERS' 97*, July 30, Italy, SG Editoreali, Padova, 921-929.
- De Vries, B. and E. Nieuwlaar. 1981. A dynamic cost-exergy evaluation of steam and power generation. *Resources and Energy*, No. 3: 359-388.
- Gaggioli, R. and Y. A. El-Sayed. 1987. "Critical Review of Second Law Costing Methods," in *Proc. 4th Int Symp. Second Law Analysis of Thermal Systems*, Moran, M. and E. Sciubba (Eds), May 25-27, Rome, Italy, 59-73.
- Gas Technology Institute. 2004. *A Technology Development Prospectus. High Efficiency: UltraLow Emissions, Thermochemically Recuperated Reciprocating Internal Combustion Engine Systems*.
- Gibb, J. W. 1928. *Graphical Methods in the Thermodynamics of Fluids. The Collected Works of J. W. Gibbs*. New York: Longmans Green.
- Gong, M. and G. Wall. 1997. "On Exergetics, Economics and Optimization of Technical Processes to Meet Environmental Conditions." in *Proc. Int. Conf. TAIES' 97*, Beijing, June 10-13, 453-460.
- Hovertson, M. T. 1964. *Engineering Thermodynamics*. New York: Van Nostrand, Princeton.
- Iantovski, E. 1997a. "What is Exergonomics." in *Proc. of Florence World Energy Res. Symp.*

- FLOWERS' 97, July 30, Florence, Italy, 1163-1176.
- Iantovski, E. 1997b. Exergy current vector in Energy Engineering, in *Proc. Int. Conf. Thermodynamic Analysis and Improvement of Energy Systems*, TAIES' 97, June 10-13, Beijing, China, 641-647.
- Iantovski, E. 1998. "Exergonomic optimization of temperature drop in heat transfer through a wall", in *Proc. of Efficiency, Cost, Simulation and Environmental Aspects of Energy Systems and Processes ECOS' 98*, 8-10 July, Nancy, France, pp. 339-343.
- Iantovski, E. and W. Seifriz. 1996. "An Attempt to Include Information Flow into Exergy Current." in *Proc. ASME Int. Conf. on Engng Syst. Design & Anal, ESDA' 96*, July 4, Montpellier, France, vol. 73, 215-220.
- Ishida, M. et al. (eds.) 1999. *Proc. of Int. Conf. ECOS' 99*, June 30, Tokyo, Japan.
- Khazen, A. 1991. Peculiarities of the Second Principle of Thermodynamics Application for the description of the Brain Work. *Biophysics*, 36 (4): 717-728.
- Kreuzer, H. J. 1984. *Nonequilibrium Thermodynamics*. Oxford: Clarendon Press.
- Landau, L. and E. Lifshits. 1982. *Electrodynamics of Continua*, Moscow: izd. Nauka.
- Leff, H. S. and A. F. Rex (eds.). 1990. *Maxwell's Demon, Entropy, Information, Computing*. Princeton: Princeton Univ. Press.
- Lieb, E. and J. Yng vason. 2000. "A fresh look at entropy and the second law of thermodynamics." *Phys. Today*, (53): 32-37.
- Lightman, A. 1992 *Great Ideas in Physics*. New York: McGraw-Hill.
- Machta, J. 1999. Entropy, information and computation. *A m. J. Phys.* 67 (12): 1074-1077.
- Makarov, A. A. et al., 1998. "Decision-making Procedure for Optimizing Power sources", *Applied Energy: Russian Jour.* Vol. 36, No. 5 (in Russian).
- Muessig, S. 1999. "New Technologies and Methods," *Oil/Gas Eur. Magazine*, No. 4, 14-18.
- Proceedings of Int. Conf. 1999. *Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental aspects of Energy Systems*, Ishida, M., et al. (eds.), June 8-10, Tokyo, Japan.
- Reif, F. 1999. Thermal Physics in the introductory course: Why and how to teach it from a unified atomic perspective. *Am. J. Phys.*, 67 (12): 1051-1062.
- Rivero, R. et al. (Ed.) 2004. *Energy-Efficient, Cost-Effective, and Environmentally-Sustainable Systems and Processes*. Mexico: Instituto Mexicano del Petroleo. pp. 801-817.
- Sama, D. 1993. "The use of the Second Law of Thermodynamics in the design of heat exchangers," in *Proc. Int. Conf. Energy Systems and Ecology*, Cracow, Poland, July 5-9, 123-132.
- Schlögl, F. 1989, *Probability and Heat: Fundamentals of Thermostatistics*. Braunschweig: Vieweg.
- Slepian, J. 1942. *Energy Flow in Electrical Systems Trans. AJEE*, vol. 61, 835-840.
- Smil, V. 1991. *General Energetics*. New York: J. Wiley & Sons, Inc.
- Soddy, F. 1926. *Wealth, Virtual Wealth and Debts*. London: G. Allen and Unwin.
- Song, Yong-Hua (Ed.) 1999. *Modern Optimisation Techniques in Power Systems*. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ.

- Steuer, R. E. 1986. *Multiple Criteria Optimization: Theory, Computation and Application*. New York: J. Wiley & Sons, Inc., 546.
- Sutton, G. and A. Sherman. 1965. *Engineering Magnetohydrodynamics*. New York: McGraw Hill.
- Szargut, J. 1971. "Anwendung der Exergie zur angenaherten wirtschaftlichen Optimierung," *Brennstoff, Wärme, Kraft (BWK)*, (23): 516-519 (in German).
- Szargut, J. 2005. *Exergy method. Technical and Ecological Applications*. New York: WIT Press.
- Szargut, J. and D. Morris. 1987. Cumulative Exergy Consumption *Energy Research*, (11): 245-261.
- Szargut, J. and R. Petela. 1965. *Egzergia*. Warszawa: Wyd. Naukowo-Techniczne.
- Tsatsaronis, G. 1987. "A review of exergoeconomic methodologies," in *Proc, 4th Intern. Symp. Second Law Analysis of Thermal Systems*, Rome, May 25-27, 81-86.
- von Neumann, J. and O. Morgenstern. 1947. *Theory of Games and Economic Behaviour*. Princeton: Princeton Univ. Press.
- Wall, G. 1977. "Exergy—a useful concept within resource accounting," Report No. 77-42. Chalmers University, Göteborg, Norway.
- Yantovsky, E. 1984. "A method of thermodynamic effectiveness calculation by the sum of specific exergy consumption." In *Energetics and Fuel*. Int Centre of Sci. and Techn. Information, Acad. Sci. USSR, Moscow, No. 6, 82-94 (in Russian).
- Yantovsky, E. 1989. Non-equilibrium Thermodynamics in Thermal Engineering. *Energy: The Int. Jour.* 14 (7): 393-396.
- Yantovsky, E. 1944. *Energy and Exergy Currents*. New York: NOVA Sci. Publ.
- Yantovsky, E. and J. Poustovalov. 1982. *Compressional Heat Pumps*. Moscow: Izd. Energoizdat (in Russian).
- Yantovsky, E. et al. 2004. "A Zero Emission Membrane Piston Engine System (ZEMPES) for a bus." presented at Int. Conf. *Vehicles Alternative. Fuel Systems and Environmental Protection (VAFSEP)*. July 6–9. Dublin. Ireland. 129–133.
- Yantovsky, E. and Y. Zack. 2000. "Pareto Optimization in Exergonomics." *Proc. ECOS-2000*, The Netherlands. July. 1. 343–356.
- Zack, Y. 1972. "Models and methods of compromise planning in mathematical programming with many target functions." *Cybernetics*. No. 4. 102–108 (in Russian).
- Zemanski. M. 1968. *Heat and Thermodynamics*. 5th ed., New York: McGraw-Hill.

第 10 章 给都柏林理工大学 学生和教师的两次讲座

10.1 禁止？放纵？（关于人类呼吸权和全球变暖问题）

古时候，欧洲城市市民有一个令人讨厌的习惯：将夜壶中的污秽物从窗口倾倒出去。当法律禁止这种行为之后，不少市民仍然趁着夜幕将夜壶中的污秽物扔过篱笆到周边邻居。直到 19 世纪末，污水处理系统发明后人们才找到处理人类生活排泄物的解决办法。

工业废弃物（包括火电厂和锅炉房）的排放量远远超过生活废弃物排放的总量。主要工业废弃物包括燃烧各种燃料后排入大气的废气。回顾从前的欧洲城市，房顶矗立着数以千计大大小小的烟囱。这与从窗户倾倒污秽物没有什么区别？只不过当废弃烟气量实在太小时，不得不修建高达 300m 的烟囱，将废弃物排放到更远的邻居家而已。

试着想象现在你生活在河边，当然，没有人会强迫你去喝被上游污染的河水。政府加强了对污染物排放者甚至一些渔夫污染环境的行为的惩罚，所以最近欧洲河水稍微干净了一些。同样的道理，难道你应该呼吸被火电厂、供热系统、工厂和汽车尾气污染过的空气？为什么现在没有办法完善禁止向大气环境中排放污染气体的法律？可能是你或者你的孩子在那些工厂工作，还开着那样的汽车。

近来，不少制造厂开始向远离欧洲的地方转移，但这样欧洲可能会受到失业率增高的影响。一般而言，相对于古代，这样的工业转移莫过于把排泄物丢到邻居那里而已。在邻居还穷苦的时候，可能对经济发展的追求超越了对污染的恐惧。这是现在一些发展中国家存在的情况，包括东欧，但是他们只是暂时同意这样做。我们必须采取有效措施，决策者们远远忽视了工业废弃物的问题，政党们把绿色环保仅仅当作口号。但在近几十年来，由于全球变暖和气候变化的威胁，环保又被重新提上日程。

1827 年法国物理学家和数学家 Joseph Fourier 预测过大气中热量会增加，称为“牛顿热传递理论”。1896 年，物理化学的奠基人之一 Swante Arrhenius，曾经在报纸上发表文章《空气中碳酸含量对地面温度的影响》解释了这个自然现象。到达地球的太阳能绝大部分热量由短波紫外线组成，所有入射的能量都会重新再辐射到宇宙中。但是地面温度较低，光束是长波，红外线。存在于大气中的二氧化碳和

其他温室气体吸收的辐射波长正好是这种长度，相当于在地球上空生成了一个罩子。实际上，这个现象极其重要，否则地面将会冷到任何生物都不能承受。温室大棚中的玻璃起着与温室气体相同的作用，所以该现象被称为温室效应。这是一个普遍存在的现象，其产生负面效果的原因是人类过分地增加了温室气体。在火星上，大气中包含的大部分是二氧化碳，因此其表面温度达到 500℃，没有生物可以生存。

Fourier 和 Arrhenius 的成果一直被世人所忽视。直到 20 世纪 70 年代后，前苏联气候学的领军人物 M. Budyko 将他们的观点与自己的相比较。1973 年，他将可怕的事实展示在《二氧化碳与气候》一书中。全世界开始研究二氧化碳浓度对地表温度的影响，通过地面上、空中和卫星上的上千个观测点对其进行观察，超级计算机使用复杂的程序对气候变化进行预测。

最主要的国际科学机构，是由 B. Bolin 博士领导的 IPCC（气候变化政府委员会），他们表示（1993）：

我们确定，人类活动增加了大气中温室气体的浓度……这导致了地表温度的上升，我们的计算可以肯定，燃用化石燃料所排放的温室气体量超过温室气体增加总量的一半。增加的温室气体将长期存在，要想将温室气体浓度维持在现阶段水平，需要立刻减少由人类活动导致的温室气体排放量的 60% 以上。

1996 年，还是 IPCC，补充说明：温室气体可能会导致一些危险的汽水循环，极端的影响包括干旱、洪水和降雨。欧洲中部地区不期而遇的洪水被认为是证实了 IPCC 的预测。

在里约热内卢、摩洛哥和约翰内斯堡的世界领导人峰会上，投票决定是否有必要阻止全球变暖。1997 年，各国在日本签订了关于减少温室气体排放量的协议（京都议定书）。已经有 120 个国家参与该协议，但仍有少量国家拒绝签署。

距今为止，协议实施情况良好，但仍有不尽如人意的方面。一部分气象学家断然拒绝承认温室效应现象，甚至否认全球变暖。他们指出，从沼泽中释放的甲烷气体和从地壳裂缝中溢出的温室气体超过人类的排放量，即使停止全部的人类活动对自然温室气体的产生基本没有影响。

还有学者表示：气候变暖与温室气体浓度增加没有任何关联。他们认为地球地理历史上，大气中二氧化碳浓度曾经是当代的 10 倍，但当时所引起的是冰河时代而不是全球变暖。在 40 多年的冷战期间，由敌对立独立测量出的北冰洋温度数据显示温度是下降而不是上升。一些专家表示卫星测量的数据统计证明至今为止没有观测到全球变暖。

有时候争吵是如此尖锐，但它不能泯灭真理的发现。下面就是一个例子。

俄罗斯全球气候生态研究所（RIGCE）首席研究员 Yu Israel 表示，“全球洋流虽然没有变化，但是俄罗斯的气候变暖与全球同步。”但研究员 K. Kondratiev 在 2004 年 3 月 29 日的采访中说道：

减少温室气体排放是不现实的，甚至即使是在迫不得已的时候。俄罗斯全球气候生态研究所所说的完全没有意义。对于气候问题在科学界中存在一个强大的势力。数以千计科学家有时不得已去写一些支持他们理念的文章，而我并不是惟一一个持有不同意见的人。

全世界并不缺乏反对全球变暖的声音，请注意他们强烈的呼声。

但是，在同一时期，2004 年 6 月 9 日英国政府首席顾问教授 David King 在《科学》杂志上提出一个更强有力的相反的观点。他指出，气候问题是一个比恐怖主义更加可怕的事实。

他指责美国政府对全球变暖的不作为。他提到，美国只有 4% 的世界人口，而温室气体的排放量占全球的 20%。

他预计由于气候变暖造成海平面上升和水温升高，会使格陵兰和北极的冰盖融化对英国造成的损失高达数十亿英镑。他还预测破坏性的风暴生成将会增加。他督促减少二氧化碳排放量，认为有必要采取一系列的紧急措施，延误可能会带来更高昂的代价。他估计目前用于减排 CO_2 的投资占发达国家当前 GDP 的 1%。

仅通过这些短讯介绍，不可能对气候变化进行全面的描述，而最危险的是长时间的纸上谈兵。全球范围内最权威的实验看来只能由上帝来做，而所有基于小模型的实验都不能保证。在这个背景下，我们似乎开始有意识地寻找一些预防措施。从理论上说，人有权向大气中排放气体，向河里排放污染物和从窗口丢垃圾，这对于每个人来说是公平的。通常，当一个人向另外一个人试图展示某事物的重要性时，他总会说明当缺少该事物时的生活状况。所以，没有食物——能活几个月，没有水——能活几个星期，没有呼吸——只能活几分钟。请勿用呼吸不是问题，或者在大城市里仍然有足够的空气来最小化呼吸问题。在一切都太晚前有必要阻止这个趋势。向大气中排放任何气体的活动都会妨碍到人类呼吸的权利。我们将抢劫个人定义为严重的犯罪，虽然事实上大部分人没有被抢劫。

最迫切的问题是要确定：是否有可能去禁止任何向大气中排放废气的活动。

通常来说，有人会回答，我们应该停止燃用燃料，并且转向不用燃烧的燃料供给。这样的能源包括核能、太阳能、风能、水电，从可再生能源名单上可以列举出许多。核能存在一个很现实的消极因素，核废料的问题没有解决，还有第二个，恐怖主义掌握核武器，尤其在 2001 年的“911”事件发生后，这个问题必须要考虑。

可再生能源在将来可以作为能源供给的基础，但是在这个世纪内还不能起主导作用。至少在半个世纪内没有燃料替代化石燃料用于发电厂和交通工具。但这并不意味着排放温室气体是不可避免的。

从科技方面解决的办法比较简单：将气体废弃物转化为液体（转化是污水排放）然后按照处理生物废弃物一样，使用污水处理系统。燃烧的主要产物二氧化碳在液体状态下，容积是气态的几千分之一，在 100bar 的压力下由管道运输，存

储于地表深处或者在海洋深处。这个解决办法首先由意大利工程师 Cesare Marchetti 在 1977 年提出。1967 年, 前苏联学者 V. L. Degtiarev 和 V. P. Gribovski 设计出一个燃煤电站联产电和液态二氧化碳的系统并获得专利。但是他们并不知道温室效应且只为工业上开发这个系统。

通过与来自各国的同事合作, 本文作者关注无废气排放的燃料电站的发展长达 15 年。该方案的一个组成部分是空气分离单元, 用于产生纯氧气并将对环境无害的冷态氮气放回大气。燃烧在由氮气和再循环的二氧化碳组成的人造空气中进行, 将氧气和再循环二氧化碳混燃。使用该人造气体作为汽轮机的工质, 并将一部分脱离循环, 转化成可以封存的状态。封存的那部分正好等于燃烧过程中产生的二氧化碳的量。该系统于 1991 年首次在日内瓦世界清洁能源会议上展示。带有详细参考文献的最新版论文很容易在 www.carbonsq.com/pdf/posters/CSII5.pdf 上找到, 运用于汽车活塞发动机的论文能在 www.carbonsq.com/pdf/posters/CAP11.pdf 上检索到。

1991 年, 在众多科学家的指导下, 国际能源署在英国切尔滕纳姆创立温室气体研发计划, 来协调全球范围内的研究。并创办了一个名为《温室气体问题》的双月刊杂志。在最近 10 年里, 零排放燃烧在六次国际温室气体控制技术的会议, 三次在美国举办的碳捕获的全国性会议和其他众多会议上进行讨论。特别的是在伯明翰 Liege 大学 1997 年和 1998 年举行的零排放动力循环工作组会议显示, 每一种燃用化石燃料电站系统都可以在不牺牲经济性的情况下转化成零排放发电系统。各国最先进的零排放技术显示在 www.iea.org/impagr/zets/status/2002tsr.pdf 上。在 2004 年 7 月 6 ~ 9 日都柏林举行的 VAFSEP 大会上, 我的同事 James McGovern 博士、Shokotov 和 V. Vaddella 教授宣读了论文“零排放膜式活塞发动机系统 (ZEM-PES)”。它是一个很好的在 DIT 可以深入探讨的主题。

封存二氧化碳对于地质学家来说是研究的主要课题。最重要的成果是在挪威的成功试验, 在 8 年间每年有 100 万 t 二氧化碳封存在深达 800 米的地下, 目前还没有观察到泄漏或者其他问题。二氧化碳甚至被封存为碳酸钙的形式 (学校里用于写黑板的粉笔)。地下有大量的深层卤水 (水电岩石圈) 足够用于封存全世界的科技废弃物数千年。从某种意义上可以说, 要保护人类呼吸的权利, 所以排放的气体不应该排放入大气而是应该直接进入岩石圈。同样的行为可以制止由于温室效应引起的全球变暖问题, 如果它真的存在的话。

在其他国家的状况如何呢?

在德国, 气候变化问题引起了相当的重视。联邦议会经常召开环保会议。其成员 Jurgen Trittin, 作为环保部长和执行者, 已经做出很多重要的决定。在 2004 年 7 月 1 日波恩举行的国际大会上他证实了在德国将逐步关闭运行了 20 年左右符合退役要求的核反应堆。德国很好地执行了京都议定书的任务。到 2008 年, 排放总量相对于 1990 年减少 21%。在 2000 年, 实际减排量达到 19.1% 对于各国来说都是

良好的典范。

由一些大学和工业企业联合成立的名为 COORETEC 的大型组织，将零排放动力系统的概念转化为实验。他们在 2003 年 12 月的报告中阐述了，使用陶瓷透过膜过滤氧气用于零排放电站的方法。他们在 900℃ 的环境将氧气与氮气等其他气体分离。这种方法比传统使用深冷空气分离装置的方法更为简单，使得混合氧气和二氧化碳更简单更便宜。不幸的是，并不知道在德国是否有示范工程在运行。如果是在美国加利福尼亚，这样的清洁能源系统会很快由公司建造 ([www. cleanenergysystems. com](http://www.cleanenergysystems.com))。

CES 公司已经安排一个由从事过火箭研究，已退休的 Werner von Braun 的德国同事组成的研究小组的研究。他们深知如何在氧气中燃烧。1996 年主要的想法和专利属于 Rudolf Beichel (1913 ~ 1999)。他的方案与 1991 年在日内瓦世界清洁能源大会上的方案大同小异。

英国前首相托尼·布莱尔极力反对温室气体的过量排放。他与 David King 的观点相同，并创建了国际气象组织用于减排，这是个积极的迹象但是无关的过程，该组织将非常活跃，与签署和批准京都议定书没有太大关系。托尼·布莱尔许诺下一年，当英国将成为八国峰会主席时，这些问题将成为他们的主要议程。英国已经证明了减排不会制约经济增长，从 1990 年到 2002 年经济增长了 30%，相比之下排放量减少了 15%。他提出英国到 2050 年将减排 60%。

最有趣的是美国的政策方针，一方面他们断然拒绝减排协议。美国在全球变暖的危害上仍然持反对态度。另一方面，任何趋向于零排放的研究和发展工作都被能源部门支持，并在高等级的科学会议上进行讨论。很多有趣的工作在日本开展，尤其是朝向转化二氧化碳成为能源的方向。能源工业企业加入到二氧化碳捕捉和封存，见 [www. co2captureproject. com](http://www.co2captureproject.com)。

最后在俄罗斯仍有一些不赞同京都议定书的事件。2002 年夏天，在莫斯科气候大会后，总统普京要求俄罗斯的科学家人分析批准京都议定书的理由。科学院成立一个特别小组进行了 12 次由 20 名院士参加讨论的会议。不幸的是讨论结果与 Izrael - Kondratiev 展示的相反。

我有保留地提个希望：在未来的某个时候，任何向空气中排放温室气体都被禁止，因为妨害到人类的呼吸权利。

零排放技术前进的趋势不可避免。

10.2 一个机械工程师的命运 (E. Yantovsky 教授于 2003 年 10 月 30 日在都柏林理工大学的讲座)

当我第一次访问爱尔兰时，该国的人均收入说起来比较羞涩，比其他欧洲国家

都低。如今 2003 年，我很荣幸在欧洲最富裕的国家发表演说。这并不表示一个人特别勤奋，但这表明你们拥有开明的政府。

讲座或电影

我想先从一件半个世纪前发生在莫斯科大学的事件开始。在那个时候，有名气的教授通常不愿意给新生开讲座，极少数教授有过。他们需要在庞大的礼堂里讲座，不是仅能容纳 20 人的礼堂，而是要能够容纳 200 个学生，甚至 500 个学生的礼堂。更有甚者，礼堂大到学生们都看不到他，听不见他的声音为止。

一个聪明的家伙突然冒出一个想法：把讲座录制成电影，然后在暗室里播放。首先，所有人对这个提议欣然接受。部长也很高兴因为能够节约开销，雇人播放电影比请教授要省钱。学生们同样很高兴，因为在暗室里睡觉或者和女生亲热比在亮堂的地方更方便。但是这个创意没有实施。为什么不呢？谁在阻拦？答案是：英明的教授。对于每一位聪明的演讲者，明显有必要看到学生们关注的眼神和听到听众们好奇的问题。我强调好奇。俗话说：好奇害死猫，我相信你们知道这一点。但是我认为：不会害死学生。心怀好奇的学生将能改变世界。

好奇的年轻人

让我们回顾那些学习机械工程或者相近学科的好奇的年轻人。其中有个液压工程师的儿子，他告诉他儿子关于古时候的水轮和有水势能差做功的水轮机。通过建造水坝和控制水的流速就可以发出电能。

那个好奇的小孩联想到热机。他明白水的高度与温度计里水银的高度是一个道理。并且很难找到能和水流量相提并论的事物。他接受了无质量流体的观点：热流体、热流率和温度差的乘积即为热机的功率。不久之后，他意识到理想热机的效率是功率与热流率与绝对温度乘积的比值。

在他随后 1824 年发表的论文：《Reflections On the Moving Force of Fire》（关于火的动力的思考），他出版的惟一一本书，创立了经典热力学。他于 1832 年死于霍乱，他所有的物品都被焚毁，但是幸运的是，他的哥哥保存了他的笔记和很多重要的思想。

这个人被人们熟知的机械工程师就是 Sadi Carnot。他杰出的父亲，Lazar Carnot，是法国拿破仑时代的著名人物；Sadi Carnot 的孙子，同样名为 Sadi，是法国 19 世纪末的总统。

另一个好奇男孩在苏黎世理工学院学习机械工程。但是在此之前，在他的童年时代，谦虚地说可以算是物理学，他认为镜子能反射东西，当镜子以超过众所周知的电磁波的速度（光速）移动时，就是如果镜子移动得足够快，它将反射出我们先辈们的影像和过去的事情。这是多么奇妙和有趣的事情！20 年后，1905 年他

在波恩当了个专利管理员，检测发明，而且大部分是关于机械工程的。那个时候，他明白超越光速是不可能的，并且写了一篇论文，《To Electrodynamics of Moving Bodies》（论动体的电动力学）。该论文成为了相对论力学的基础，这个好奇的小孩名为阿尔伯特·爱因斯坦。

为什么总是男孩？这里当然也有好奇的女孩。其中一个杰出的女孩，刚开始先是一个保姆然后成为一个大家庭里的家庭教师，最后和其中年纪最大的孩子恋爱。他们准备结婚，但是男方的父母反对这桩婚事，她伤心地离开了原来的城市来到巴黎。在那里，她进入了大学然后和一个年轻的教授结婚，并且发现探求放射物质的物理本质是极其有趣的事。物理上的变化都不会影响元素的放射性质。她从数吨放射性原料中提炼出了一小部分，发现了之前不为人知的元素——镭——原料具有放射性的原因。她的名字叫 Maria Sklodovska，后来我们将她称为居里夫人。

这份名单包含了几位伟大的机械工程师：

詹姆斯·瓦特（James Watt）——蒸汽活塞发动机

查尔斯·帕森斯（Charles Parsons）——蒸汽轮机

鲁道夫·狄赛尔（Rudolf Diesel）——压缩式活塞发动机

莱特兄弟（Wright Brothers）——飞机（1903）

谢尔盖·科洛廖夫（Sergey Koroliov）——太空火箭（1957）

S. Koroliov

我相信前四个名字对你们和你们的老师来说应该非常熟悉。第五位可能知道的并不多。这位机械工程师的信念就如同他本人一样耀眼；他值得我用更多的时间来详细介绍。

Sergey Koroliov 出生于 1906 年，1930 年毕业于莫斯科高等技术学校航空机械工程专业，白天工作于一个设计局。所有晚上和假期他都投入到学习飞行火箭和液体燃料火箭的设计和测试中。

他的小组全称为火箭飞行研究组。一些怀疑论者将他的小组称为毫无进展的工程组。

1933 年，他制造的火箭能够飞到 600m 的高度。1938 年，基于该小组成立了火箭设计研究所。1948 年，Koroliov 被安排到德国的 Peenemünde 去负责德国 Verner von Braun 火箭中心。他得到政府的全力支持，目标是创立一个庞大的设计局和有强大制造能力的工厂。该设计局制造的大型弹道火箭，在 1957 年利用它发射了第一科人造卫星 Sputnik；在 1961 年，将第一个人送入太空（加加林）。

直到 1966 年他死于手术事故，Sergey Koroliov 完全没有被世人所知晓。他的工作一直是最高机密。Koroliov 领导了总数大约 10 万人的设计局和工厂，还有不少其他研究所。他有着总设计师的称号。诺贝尔奖励了第一个人造卫星，没有奖励到

Koroliov，所以我特意将讲座一部分时间留给了他和他的成就。

关于我自己

我的命运可不能和上面提到的几位前辈相提并论。总体来说，我没有成功。有个比较好的开端，随后是很一般的结果。不过我的命运作为反面教材来教育当今好奇的小孩来说还是有实际意义的。

我1929年出生于乌克兰的Kharkov，那是个大工业城市，里面有很多科学基础设施。我一开始喜欢航空专业，1951年我通过Kharkov航空研究院的选拔，在那里我进行航空机械工程师的培训。在当地的航空俱乐部，本人试驾了小型飞机。距今为止，我的飞行时间是120h，其中有80h是我单独驾驶或者至少有一个乘客。我绘制了所有高空飞行的导航线路图。

我的毕业设计是自导巡航导弹，相当于安装了红外线眼的小型无人驾驶飞机，引导导弹飞向空中敌机。这些红外线接收装置不是我发明的：它们是从德国的导弹上学来的。

在我们完成了毕业设计考核后（类似于颁奖仪式），我和另外两个做了相似工作的同伴被我们的导师推荐到Koroliov那里工作，我的导师是Koroliov在保管部门工作的同伴。Koroliov对我们的工作倍加赞许，但是拒绝收留我们。他告诉我们，“我还没有权力取消由部委给你们们的委任书。”那时候是1951年的夏天，在第一个人造卫星和加加林飞行之前。所以我不得不根据我的委任书，去了Azov（亚述）海边的Taganrog（塔甘罗斯城）的一个制造大型反潜飞行船工厂当了一个技师。

这确实是我的第一个爱好，然而我对航空的爱好终结了，但将永远存在我的记忆里。非常偶然的机，我被邀请去一个大型电力机械工厂工作，该工厂专门制造大中型电力设备。在该制造厂的设计局里，有许多出色的工程师，他们熟知磁流和电流方面的知识，但是不知道怎样计算与热量和气流相关的问题，他们需要机械工程师配合完成这项工作。大型回转机械的滑动轴承，转动轴部分是在润滑油中的运行，这正好是我熟知和掌握的范围。

我设计了一种算法来计算封闭式异步电动机的热流量。相当于现在的一个计算机程序，但是在那个时候，我们的计算机就是一个对数线性（一个计算尺）计算器而已（仅有计算功能）。

我还记得一台用于驱动灌溉水泵的大型机器，其垂直转子的推力轴承出现了问题。该垂直转子与通常的工程设备一样，是六瓣倾斜的米切尔型。

它们用于承受推力。通常情况下，圆柱轴承是用于承受径向推力的。我决定使用一个球面轴承来替换这两个圆柱轴承，球面轴承可以同时分担径向和轴向的压力。我准备好了设计图，我的上司，既是设计组的领导同时也是个经验丰富的工程师，极力反对这个创新，因为使用球面轴承的方法之前从来没有被证明过。

这项任务是由他负责并且他有理由怀疑我的做法。不过他不通晓任何外国语言（那个时候俄罗斯的工程师基本都是这样），所以我将一本德国期刊上球面轴承的图片给他看，让他确信那是个轴承。对于我的上司来说，允许使用球形轴承要冒很大的风险，但是他在我的鼓动下决定冒这个险。我给他看期刊的图片并不是在炫耀我的学识，但当时我确实是个愤青，年轻且好奇。不少机器设备使用的是我建议的球面轴承。后来，我在现场还看到不少仍在运行的设备。

1959 年，我被派遣到北纬 69° ，位于冻土层上的诺里尔斯克城。当时距关闭可恶的古拉格集中营系统刚刚 3 年，仍然遗留着之前的痕迹，但是这个城市出奇的和谐，有些地方甚至和圣彼得堡相似。

在那里，一台用于支援生产纯镍的大型直流发电机发生故障，机器容易发生过热。我在其继电器下方安装了一个新的风机并调试好。那时候是 3 月。我们的车从城市返回机场的时候，我们车子经过一个由十多米高的浓密的雪墙的峡谷。如果当时来场雪崩，那汽车就会完全被雪埋住不能前行。幸运的是这事情并没有发生。

磁流体动力学（MHD）发电机

我职业生涯提出的最主要的概念是在 1955 年，当时我每晚都在调试封闭式异步电动机，测量笼型转子的温度。我曾见过 710°C 熔点的金属达到 500°C 。如果它融化了……会有什么效果？液态金属的导电性与固态金属一样，意味着传导的电流一样，但是流体可以到处流动！

这表明了电磁泵是可行的。不久，我找到了一个于 1929 年由 L. Szilard 和 A. Einstein 关于该类型泵的专利。然后我又得知在一些核反应堆里使用过这类型的泵（钠冷却快中子增值反应堆）。

如果对于泵可行（对应于发动机），那么对于发电机（对应于汽轮机）也是可行的。我们能否可以使气体也实现相同的导电性呢（将其转变成类似等离子体一类的状态）？这种形式的发电机可能可以替代当前的汽轮机。后者的不足之处是在高温气流下其叶片容易损坏，但是对于磁场来说，高温流体的危害性没那么大。在同一年，即 1955 年，A. Kantrovitz 和 E. Resler 发表了一个至关重要的观察结果，在极端环境下惰性气体受到冲击波后具有超导的性质。他们将产生这个结果的原因归结为：激波管管壁蒸发汽化和金属蒸汽的低电离势。

在一本手册上，我找到了一些具有最低电离势能的金属（铯和钾），其混合物的导电性估计与添加了少量钾和铯的氩或者氦（具有最小电子碰撞截面）相似。导电性足以适应流动气体的变化强烈的内部磁场。在 1959 年，我由于发现了最适合电磁气体动力和交流电磁流体动力（MHD）发电机的工质，获得了前苏联创作证（相当于西方国家的专利）。在同一年，A. Kantrovitz 发表了一篇关于测试直流 MHD 发电机的文章，发表在美国的 AVCO-Everette 公司的刊物上。幸运的是，在同

一年，一家研究所在 Kharkov 厂成立。MHD 的实验室于 1959 年成立，之后的 10 年一直由我负责管理。该实验室在磁流体动力发电应用方面一直活跃至今。

之后不久，在实验室里，我们已经制造和安装了试验台，一个重达 5t 的电磁系统和 1000kW 的等离子管，用于制造 4000K 的等离子体流。在 1961 年，我们在磁场中示范了由在一个磁场中的等离子流激励的小电灯泡。一些年之后，开始开发和设计能发出高电压的 MHD 发电机。在莫斯科，一个经济和科研实力强大的高温研究所已经建立了一个容量为 20MW 的 MHD 发电机示范电站。在媒体眼里，该机组被描述为“21 世纪的火电厂”。该电磁流动力发电机在流体通道完全损坏前只能运行不到 0.5h。不幸的是，对于我们而言，从工程上来说，修复 MHD 流动通道基本上是不可能的。世界上没有人能够为带有电弧的等离子流体制造稳定的流动通道。世界上包括美国和英国的，都已经取消任何相关的研究。

另一种导电流体，熔融状金属，其运行要求没有那么苛刻。1961 年，当 S. Koroliov 决定开始进行火星载人计划时，我接到命令制造液态金属 MHD 交流发电机，将一个小型快中子增殖反应堆的核能转化为电能用于电气推进器。该推进器以 600℃ 下钠和钾的混合物作为工质，设计寿命要达到几年。我们（I. Tolmach、L. Dronnik 和我）在 MHD 实验室的一个真空室里对在 600℃ 下能持续运行数小时的 5kW 发电机进行设计、制造和测试。Baikonur 火箭发射中心的首席工程师用手拿起这台机器，要我们相信这台机器足够轻。但是，火星计划被推迟了很长时间。在 1966 年 S. Koroliov 去世了，我们梦想的机器只能用于提高拆分技术。

热泵

1970 年，我搬到了莫斯科，为一家名为 Krjijanovski 的研究能量机械的权威研究机构工作。在那里，我得到了全日制博士学位。我试着去分析新型能量技术，包括可再生能源和热核方面的技术。1974 年，工业能量研究院邀请我去领导热泵实验室。

当时，世界上有上百万台热泵在运行，特别是在日本。我明白经济性的魅力，合理运用低品位热源非常重要。我们找到了一个在一月份能够维持在 15℃ 的热源——来自于莫斯科通风站的洁净水蒸气。

我们试着用热泵来取代老式低效率、高污染的锅炉房，但是热泵的容量需要从 1~3kW 提高到 10~30MW。在 1978 年 9 月，我们组织了一个国际工作室，有 10 名来自欧洲的主要国家的参加者，我共享了我们关于使用水流作为低温热源的热泵电站（HPS）的计算步骤细节。一些年之后，瑞典大量建造类似的 HPS 的热泵电站，并带来巨大的经济效益。他们使用价格便宜的水电采暖替代了火电采暖，比消耗一单位电能发出 3 倍多的热能。在前苏联，我们建造了两座 3MW 的 HPS 电站，都在 Krimea，在 Yalta 附近，使用黑海里冬季温度为 10℃ 的水作为冷源。

热经济学

我逐渐意识到 定律对于热泵的优势，开始使用 概念来检查电力系统。1989 年，我获得了国家认证委员会颁发的能源系统及复合的教授资格。从那个时候起，我在前苏联科学院能源研究中心工作。在这个研究所，没有学生，只有科研。我请教了一些权威，作为教授，我应该怎么做。他们告诉我：“你应该给大学的学者讲课。”所以我开了一门课程“能源工程的物理背景”。主要教授矢量 流，并开始在大学开了一个研讨会。第一次演讲，我看了下，大概有 100 个听众，第二次 30 人，第三次 10 人。

我向一位经验丰富的同事请教听课人数减少的原因。他解释：“他们更喜欢说教，那比学习容易多了。学习时，你需要听和理解，而说教的时候，你只需要说。”我访问美国杜克大学时，我找到了 Frederick Soddy 写于 1926 年的书《财富、虚拟财富和债务》，书里记载了他的平生传记。他试图使用货币来评估货物和服务的物理价值：包括能量。我认为，“能量保存于绝热流中不会被破坏； 更是如此。”在 Soddy 的时代， 的概率并没有为世人知晓。1994 年，在美国我出版了一本图书名为《能量和 成本》（阐述了 经济学）。我打算做一个能量经济学计算的模板，同时用 来替代货币价值。对于决策者来说，最有趣的处理方法应该是 - 资本 - 污染三维结构的最优化配置（帕累托优化法），该书于 2000 年出版。

零排放技术

在过去几十年里，我试图寻找最好的能源供应方式。我很早就意识到核电的缺陷，切尔诺贝利核电站的事故印证了我的忧虑。

纵观所有的可再生能源，比如太阳能、风能和潮汐能，我知道它们在某些方面有它们的优势，但是，就算全部考虑在内，也不能满足下个世纪世界能源的需求。使用化石燃料依旧是最现实的途径。罗马俱乐部在 1972 年预计世界范围内，石油的消耗将在 1995 年达到峰值然后下降，很显然是错误的，现在所有的预测都认为化石燃料的使用量会直线上升，尤其是天然气。最现实的问题是使用化石燃料排放二氧化碳引起的温室效应。

在争论了若干年后，全球变暖是一个现实存在的问题，洪水和干旱也印证了这些问题。在明确了问题之后，就要考虑怎样解决这些问题。我准备用我余下的生命时间来研究这个问题。在 1991 年，我被特许在日内瓦世界洁净能源大会上做了题为《无废气排放的燃烧化石燃料电厂热力学分析》的报告。我研究了一些新的方法：入口空气分离、气体燃料与氧气和蒸汽混燃、三级膨胀蒸汽轮机、冷却水再循环、二氧化碳分离与封存。5 年后，一个设在美国的隶属于德国的火箭工程小组的部分成员申请了一项专利，他们建立了洁净能源系统股份有限公司。现在在美国的萨克拉门托洲，他们准备一个小型试验单元用于证实这个系统。

该电站有个很重要的问题，哪一部分属于零排放技术，答案是生产氧气的部分。我和三个小组的同事开始对这些能量循环进行计算。这个概念电站明显的缺点是需要一个深冷的空气分离单元。而空气分离是一项很成熟的技术，但是需要很高的成本并且消耗大量能量。

最近，我和我的同事 J. Gorski、B. Smyth 和 J. ten Elshof 发展了一个新的可能性方式：使用离子分离膜生产氧气。这个新的循环命名为 ZEITMOP。一篇关于该方面的论文已经发表在柏林的 ECOS2002 大会和在美国华盛顿的碳捕获会议上。这是一种很有前景的循环：其进一步的发展和在膜式管内的相关燃烧试验将会是 DIT 研究所等较合适的研究课题。

移民

从 1990 年以来，我经常应邀到美国和欧洲讲学（麻省理工学院、田纳西科学大学、迈阿密大学、佛罗里达大学、杜克大学、维斯特大学、特隆赫姆大学、南希大学、乌德勒支大学），主要是有关 经济学和零排放电站的讲座。

1994 年，位于莫斯科的实验室因为缺少资金发放薪水而产生了一次危机事件。对于我有很多谣传：我在外国赚来的美元中游泳，可以不用领工资生活。我被迫申请休假，1995 年，我不等进行下一步研究就带着我的妻子移民到德国。在德国，我靠一点退休金也能过得相当安逸。有时候，我兼任客座教授（列日大学，1997~1998）。

现在我的讲座要结束了。从我的教学实践过程中，我领悟到：学生不应该是被填充的水壶而应该是被点燃的火炬。我尊敬的同行们，未来的机械工程师们，还有未来其他学科的工程师们，我会尽我的全力来点燃你们。你们可千万别太湿了以致点不着。

第11章 结 束 语

在分析了许多零排放动力循环后，有人可能会问是否能够达到最终目标——在未来以零排放动力循环作为城市的主要元素来建造零排放城市，在那样一个城市中，没有一个污染气体排放烟囱或排气管。

为了禁止污染气体排放，我们需要不断努力前进，并且不得不考虑四类排放源：发电厂、交通车辆、住宅供暖和工业部门（如金属、水泥、冶炼厂）。其中，最后一类需要采用一些特殊的技术来实现重大变化，当然这些内容已超出本书讨论的范围。我们期望当一座城市没有重工业时，城市为实现零排放主要能做的集中在前三个排放源。

在政治方面也将支持零排放动力循环 [如 CO_2 捕获与封存 (CCS)]，目前正被高层政治组织大力推动，如在英国：

作为一个有影响力的议会机构，英国环境审计委员会已经发布了一个报告，该报告强烈督促英国政府设立这样一个时间表：在英国所有的燃煤电站必须配备 CO_2 捕获与储存技术设施，否则面临关闭……一组有影响力的英国科学家也以公开信的形式呼吁英国政府尽快采用 CCS 技术，并且警告说若不及时实施，英国将会把在碳捕获技术方面的领先地位让给其他国家，如加拿大和德国 (PEi, 2008 年 6 月，第 5 页)。

正如在第 2~6 章中所描述的那样，零排放系统中最主要的核心是零排放动力循环。第 7 章描述了零排放活塞式发动机系统。目前在许多文章中出现电动汽车。一个最好的例子是带有 ZEBRA 电池的 Mercedes (奔驰) - A - klass 系列轿车；充电后能行驶 240km，并且在启动后 4s 就能达到时速 50km。

对于无排放的住宅供暖系统，存在两种被大家熟知的可能性：具有零排放动力循环的热电联产（热水管道通到住宅）和从空气、海水或土壤采用低品位的热泵系统。一个很好的例子如在斯德哥尔摩能提供 180MW 热负荷的热泵站，它在冬天采用从波罗的海获取温度为 2°C 水的低品位热。

在不远的将来，不仅仅燃料消耗殆尽，而且空气中的氧气也稀缺了，那时候就产生了新的问题，富氧燃烧零排放动力循环可能被 SOFT 循环取代。

这种循环能以大型海藻通过光合作用转换太阳能，生成的有机物在富氧燃烧 ZEPP 电厂（第 8 章）中燃烧，由于它既不用化石燃料、核燃料和氧气，也不需要大量土地，不受任何自然的约束。因此说，SOFT 循环真正属于显赫的可再生能源家族。

近来发生的最重要的一件事是：从 2008 年 9 月 9 日起，在德国 Vattenfall 能源公司建造的世界上第一座 30MW 燃煤的富氧零排放动力循环系统开始运行，它将促使许多更大的工程实施。

零排放城市简图作为本书的最后一张图展示给大家（见图 11-1）。它为我们展示了创建零排放电厂的终极目标，零排放电厂将会作为人类未来可持续发展不可缺少的要素。

近来在欧洲也发生了一些非常振奋人心的事件。欧洲委员会工业界科学家联合起来形成了服务于燃烧化石燃料的零排放电厂的技术平台，其目标是在 2020 年前，能够使燃烧化石燃料电厂实现零排放。本书提到的由 Vattenfall 能源公司建造的世界上第一座 30MW 燃煤的富氧零排放动力循环示范系统已在 2008 年 9 月成功

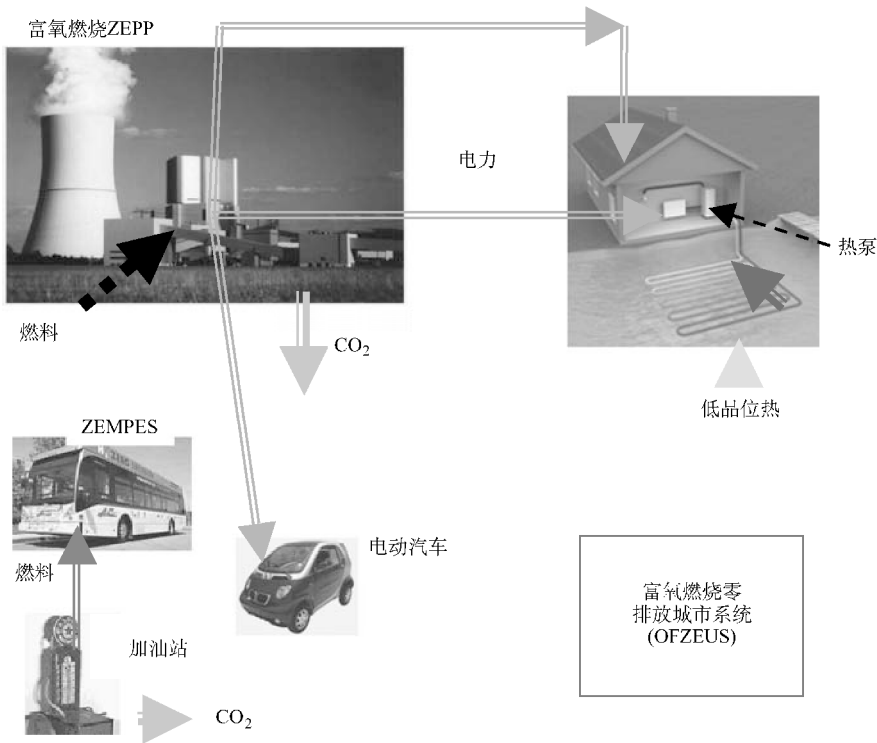


图 11-1 一个零排放城市能源供应 CCS 系统简图

运行。如本书第 8 章提到的，一座由 RWE 建造的大型燃煤电站 Niederaussem 开始启动，该电厂首次采用海藻通过光合作用将 CO_2 转换为生物质，从而形成一个闭式循环零排放过程。有关可再生能源利用，相比其他国家，德国是一个发展零排放动力循环的很好例子。

本书特色

- 介绍了防止大气污染的可选择途径
- 讨论了用于零排放循环的离子传输膜反应器 (ITMR)
- 描述了集成离子传输膜反应器的零排放活塞发动机
- 探讨了通过太阳能转换如海藻光合作用带有零排放发电的系统
- 介绍了用于动力循环的帕累托 (Pareto) 优化方法

国际视野 科技前沿

国际电气工程先进技术译丛 传播国际最新技术成果 搭建电气工程技术平台

- 《零排放动力循环》
 - 《柔性交流输电系统在电网中的建模与仿真》
 - 《风电并网：联网与系统运行》
 - 《可再生能源的转换、传输和储存》
 - 《海底电力电缆——设计、安装、修复和环境影响》
 - 《光伏技术与工程手册》
 - 《风力发电的模拟与控制》
 - 《风电场并网稳定性技术》
 - 《智能电网中的电力电子技术》
 - 《电接触理论、应用与技术》
 - 《电磁屏蔽原理与应用》
 - 《高效可再生分布式发电系统》
 - 《电网保护》
 - 《分布式发电——感应和永磁发电机》
 - 《电力系统谐波》
 - 《风能太阳能发电系统——设计、分析与运行》(原书第2版)
 - 《瞬时功率理论及其在电力调节中的应用》
 - 《风力机控制系统原理、建模及增益调度设计》
 - 《高压输配电设备实用手册》
 - 《电力变流器电路》
 - 《电力系统中的电磁兼容》
 - 《超高压交流输电工程》(原书第3版)
 - 《高压直流输电与柔性交流输电控制装置——静止换流器在电力系统中的应用》
 - 《电磁兼容原理与应用》(原书第2版)
 - 《电力电子技术手册》
 - 《基于晶闸管的柔性交流输电控制装置》
 - 《电力电容器》
 - 《电力系统谐波——基本原理、分析方法和滤波器设计附习题解答》
 - 《配电可靠性与电能质量》
 - 《现代电动汽车、混合动力电动汽车和燃料电池车——基本原理、理论和设计》(原书第2版)
- 上架指导：工业技术/能源与动力工程

 CRC Press
Taylor & Francis Group

地址：北京市百万庄大街22号 邮政编码：100037
电话服务 网络服务
社服务中心：(010)88361066 门户网站：<http://www.cmpbook.com>
销售一部：(010)68326294 教材网：<http://www.cmpedu.com>
销售二部：(010)88379649
读者购书热线：(010)88379203 封面无防伪标均为盗版

● ISBN 978-7-111-35336-2

● 封面设计：马精明

定价：78.00元



ISBN 978-7-111-35336-2



9 787111 353362 >