

低温余热发电 有机朗肯循环技术

王 华 王辉涛 著



科学出版社

www.sciencep.com

低温余热发电有机朗肯循环技术

王 华 王辉涛 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书重点阐述了低温余热发电有机朗肯循环的原理、系统构成、性能模拟和优化设计方法,内容包括:低温余热发电技术的概述、有机朗肯循环的原理及热力学特性、有机朗肯循环工质的选择及物性计算方法、循环工质的换热计算方法、低温余热发电有机朗肯循环的模拟方法、有机朗肯循环热力系统的优化设计方法等。此外,本书还介绍了有机朗肯循环在生物质发电及热电联产、太阳能发电及热电联产、海水淡化、海洋温差发电方面的实际应用,同时概述了用于低温余热发电的半导体温差发电、斯特林循环、氨-水混合工质Kalina循环技术。

本书可供电力、暖通、空调和热工等专业的高等院校师生及研究人员、工程技术人员、管理人员等参考。

图书在版编目(CIP)数据

低温余热发电有机朗肯循环技术/王华,王辉涛著. —北京:科学出版社, 2010
ISBN 978-7-03-027850-0

I. 低… II. ①王… ②王… III. 余热发电-热力学循环 IV. TM617

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第103471号

责任编辑:张 析 潘继敏/责任校对:朱光光
责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

铭浩彩色印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年6月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)

2010年6月第一次印刷 印张: 11

印数: 1—1 500 字数: 209 000

定价: 46.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

温度在 350℃以下的低温余热普遍存在于建材、冶金、化工和轻工等工业过程中,对其实现高效回收利用具有重要意义。利用数量庞大的低温余热每发 1kW·h 电量,约可节约 0.4kg 标准煤及 4kg 水的消耗,减少约 1.1kg 的 CO₂、SO₂ 及氮氧化物等物质的排放,同时可减轻电厂大量用煤造成的沿线交通、运输及环境压力,缓解电厂锅炉灰渣的储运压力。将低温余热所具有的热能转换为电能,是提高能源利用效率和降低环境污染的有效途径。低温余热的热-功(电)转化技术主要有有机朗肯循环(organic Rankine cycle,ORC)、斯特林循环、半导体热电(thermoelectric)材料温差发电、氨-水混合工质 Kalina 循环及热声(thermoacoustic)发电等。其中,半导体热电材料温差发电效率较低、造价高昂,且受材料性能的制约;理论上 Kalina 循环具有较高效率,但其构成复杂,对系统密封性要求极高,尚需经实际工程应用结果的检验。相比之下,由于空分等工艺的需要,目前,国际上对有机朗肯循环的心脏——透平(或膨胀机)研究较为成熟,可采用向心透平、螺杆式、滚动转子式及涡旋式膨胀机等多种形式,输出轴功率可小到 1 千瓦,大至数千千瓦。与传统的水蒸气朗肯循环发电技术相比,有机朗肯循环技术不仅可简化系统,而且能显著提高发电效率。因此,采用有机朗肯循环技术回收低温余热是目前研究的热点,也是未来低温余热回收利用的发展趋势。

据保守估计,每年我国国内的 ORC 低温余热发电设备市场需求量至少在 5×10^6 kWe 左右,即意味着 ORC 技术每年有数千亿元的国内市场空间。鉴于低温热能发电技术广阔的应用前景和巨大的市场空间,西方发达国家对 ORC 技术保密。目前,国际上一些较大的低温余热发电设备生产商,如 OMAT、WOW 能源、GE 油气集团及 FREEPOWER 等公司,已完成对我国大型冶金企业及石油化工企业低温余热资源的初步调查,准备进入我国广阔的低温余热发电市场。因此,加快我国 ORC 技术的研究,提高我国低温余热发电系统的设计水平,增强我国 ORC 设备制造及配套能力已刻不容缓。

本书在全面介绍低温余热发电有机朗肯循环原理及系统构成的基础上,基于对余热介质及有机工质物性计算方法的理论分析和工质传热特性的研究,建立了低温余热发电有机朗肯循环系统的模拟和优化模型,提出了较为完整的系统优化设计方法,对低温余热的高效回收利用和有机朗肯循环发电系统的设计与设备制造具有一定意义。

与本书密切相关的研究课题有云南省应用基础研究重点项目“有色冶金余热

高效回收利用基础问题研究(2007E0014Z)”、云南省重大产业技术开发专项项目“钢铁企业余热资源高效回收发电关键技术研究(2008CD001)”、云南省科技强省计划项目“中低温余热高效回收利用及资源化关键技术研究(2008KA002)”和 NSFC-云南联合基金项目“有色冶金中低温烟气余热高效回收利用的基础研究”(U0937604)。本书的出版得到了云南省发展与改革委员会、云南省科技厅及昆明理工大学的大力支持。编写过程中,还得到昆明理工大学冶金节能减排教育部工程中心全体同仁的支持和帮助,在此一并向他们表示由衷的感谢。

由于作者学识有限,且时间仓促,不妥之处在所难免,敬请广大读者不吝指正。

作 者

2010年3月于昆明

目 录

前言	
第 1 章 绪论	1
1.1 低温余热发电的现状	1
1.1.1 水泥窑炉低温余热发电	2
1.1.2 干熄焦余热发电	4
1.1.3 烧结低温余热发电	5
1.2 低温余热热力发电的主要技术	5
1.2.1 低温余热发电的两种主要热力循环	5
1.2.2 利用 LNG 冷能有机朗肯循环发电	7
1.3 有机朗肯循环发电技术研究现状	8
1.4 低温余热发电有机朗肯循环技术研究的意义	11
第 2 章 低温余热发电有机朗肯循环原理及一般特性	13
2.1 低温余热的特性	13
2.1.1 余热介质物性参数的计算方法	14
2.1.2 余热所具有的能量	17
2.1.3 低温余热烟气的腐蚀性	20
2.2 低温余热发电有机朗肯循环的原理与组成	21
2.2.1 有机朗肯循环的原理与组成	21
2.2.2 纯工质有机朗肯循环的类型	23
2.2.3 低沸点混合工质有机朗肯循环	26
2.3 有机朗肯循环中余热锅炉的类型与特点	28
2.3.1 有机工质余热锅炉的类型	28
2.3.2 有机工质余热锅炉的主要特点	30
2.4 有机工质余热锅炉的一般热力特性	34
2.5 低温余热发电有机朗肯循环系统的冷端形式	35
2.6 低温余热发电有机朗肯循环烟分析	36
2.6.1 烟损失分布	36
2.6.2 烟效率	37
第 3 章 有机朗肯循环工质的选择及物性	39
3.1 有机朗肯循环工质的选择原则	39

3.2	纯工质热力性质计算方法	42
3.2.1	PR 状态方程	43
3.2.2	纯工质导出参数的热力学关系式	45
3.2.3	PR 状态方程求解及气液相平衡计算	49
3.3	混合工质热力性质计算方法	54
3.3.1	混合工质 PR 状态方程及混合规则	55
3.3.2	混合工质比摩尔焓、比摩尔熵及组元逸度系数计算	56
3.3.3	混合工质气液相平衡的计算	58
3.4	工质迁移性质的计算方法	64
3.4.1	动力黏度的计算	64
3.4.2	导热系数的计算	68
3.5	表面张力的计算	69
第 4 章	有机工质管内流动沸腾换热	70
4.1	管内流动加热的换热过程	70
4.2	有机工质管内对流换热	71
4.2.1	单相流体内强制对流换热关联式	71
4.2.2	管内过冷沸腾换热关联式	73
4.2.3	管内饱和气泡状沸腾换热和两相强制对流换热关联式	73
4.2.4	管内湿蒸气强制对流换热关联式	77
4.3	有机工质管内流动沸腾换热的实验研究	78
4.3.1	实验目的	78
4.3.2	实验装置	78
4.3.3	实验原理	80
4.3.4	实验结果及分析	82
第 5 章	低温余热发电有机朗肯循环系统模拟	88
5.1	低温余热发电有机朗肯循环流程	88
5.2	低温余热发电有机朗肯循环模拟	89
5.2.1	模拟模型	89
5.2.2	系统独立变量(自由度)的确定	109
5.2.3	模拟计算结果与分析	111
第 6 章	有机朗肯循环热力系统的优化设计方法	129
6.1	单目标优化数学模型	129
6.2	单目标优化方法	133
6.2.1	系统净输出功率或总焓损评价指标优化法	133
6.2.2	单位换热面积输出功率评价指标优化法	135

6.2.3	换热设备紧凑性评价指标优化法	136
6.2.4	余热锅炉单位容积输出功率评价指标优化法	137
6.3	多目标优化方法	139
6.3.1	优化数学模型	139
6.3.2	优化结果及分析	140
6.4	烟经济优化方法	141
6.4.1	年度化总成本最小优化法	141
6.4.2	年度化净利润最大优化法	144
6.4.3	单位成本净利润最大优化法	146
结束语		148
参考文献		160

第 1 章 绪 论

1.1 低温余热发电的现状

改革开放以来,我国经济进入了高速发展的快车道。近年来,我国国民经济更是以举世瞩目的发展速度快速增长,国内生产总值(GDP)年均增长 10.4%,2008 年经济总量跃居世界第三,综合国力大大增强^[1]。然而,我国经济的高速发展是以巨大的能源消费为代价的。统计数据表明,2008 年我国能源消费增长量占全球增长量的 52%,能源消费总量达到惊人的 26.5 亿 tce,超过世界能源消费总量的 1/5,是世界第二大能源消费国^[1]。能源的高速消费及安全供应问题引起了全社会的广泛关注,为了有效解决能源问题,国家提出了开发与节约并重的指导方针,并适时制定了“十一五”节能规划。按国务院制定《节能减排综合性工作方案》的目标任务和总体要求,我国的节能减排工作任重而道远,亟待突破节能减排的技术瓶颈^[2]。

从我国的能源消耗结构来看,工业能耗占能源消耗总量的 70%左右,而工业能耗的 60%~65%都转化为载体不同、温度不同的余热。其中,低温余热的数量极其庞大,在钢铁、水泥、石油化工、玻璃、陶瓷、制糖等行业生产过程中产生的大量低温余热,包括热水、低品位烟气和蒸汽等,这些热量数量大、品位低,基本不能被生产过程再利用^[3~6]。回收和利用工业生产过程中的各种低温余热,既有助于解决我国的能源问题,又能有效减少工业生产过程中的环境污染,具有十分重要的现实意义。

低温余热发电技术利用生产过程中排放的 350℃以下的低温烟气、废蒸汽等形式的余热发电,将原本废弃的热能转化为电能,实现变废为宝,是冶金、建材、石油化工等能耗基数较高企业节能降耗行之有效的途径和方法^[7~9]。我国已将“余热余压利用工程”列为“十一五”期间国家十大重点节能工程和建设节约型社会的重点工程之一。国家能源局编制的《2010 热电联产发展规划及 2020 年远景目标》以及对容量大于 1000kW 余热电站实行无条件上网并给予优惠上网电价等一系列政策、措施的出台,为我国低温余热发电技术的研究和广泛应用创造了有利条件。

近年来,我国在引进、消化、吸收国际先进技术的基础上,重点研发和推广了针对水泥、冶金行业的低温余热发电技术。例如,较为成熟的水泥行业的新型干法水泥窑无补燃锅炉的余热发电技术(纯低温余热发电)、钢铁冶金行业的干熄

焦(CDQ)技术、烧结低温余热发电技术、高炉煤气 TRT 余压发电技术^[10-12]等。

1.1.1 水泥窑炉低温余热发电

随着新型干法水泥熟料技术在全国范围内的推广、普及，水泥窑炉高温余热已在水泥生产过程中得到了回收利用，水泥熟料的热耗已有极大降低，但由于水泥熟料生产技术和低温余热回收利用技术发展滞后，水泥生产过程中仍有大量 350~400℃ 以下的余热不能被充分利用，这部分热量占到水泥熟料烧成总耗热量的 35% 以上，造成的能源浪费依然高得惊人^[13]。

干法水泥窑炉低温余热回收发电系统利用余热锅炉回收水泥窑排放废气余热发电。其中，窑头余热锅炉安装在水泥窑熟料冷却机废气出口至收尘器间的管道上，简称 AQC 余热锅炉；窑尾余热锅炉安装在水泥窑窑尾预热器废气出口至窑尾高温风机入口的废气管道上，简称 SP 余热锅炉^[14]。

目前，水泥窑炉低温余热发电系统按余热锅炉是否进行补燃分为补燃型与纯低温余热发电两大类。因补燃型余热发电要耗费燃料，发电效率较低，对环境(如大气)污染依然严重，国家发展改革委员会已停止审批该类余热发电项目^[15]。

纯低温余热发电系统可分为以下三类^[16-18]。

第一类，不带汽轮机中间补汽型单压单级余热发电热力循环系统(图 1.1)。该系统 AQC 余热锅炉各换热段布置简单，投资较低，但效率不高。

第二类，采用双压蒸发、汽轮机中间补汽型余热发电热力循环系统(图 1.2)。由 AQC 余热锅炉产生两种不同级别蒸发压力的蒸汽，主蒸汽的压力较高，压力较低的蒸汽为进蒸汽透平的中间补汽。

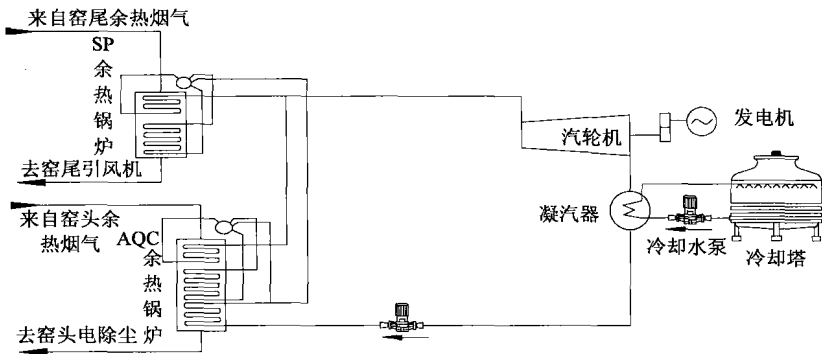


图 1.1 不带汽轮机中间补汽型单压单级余热发电热力循环系统

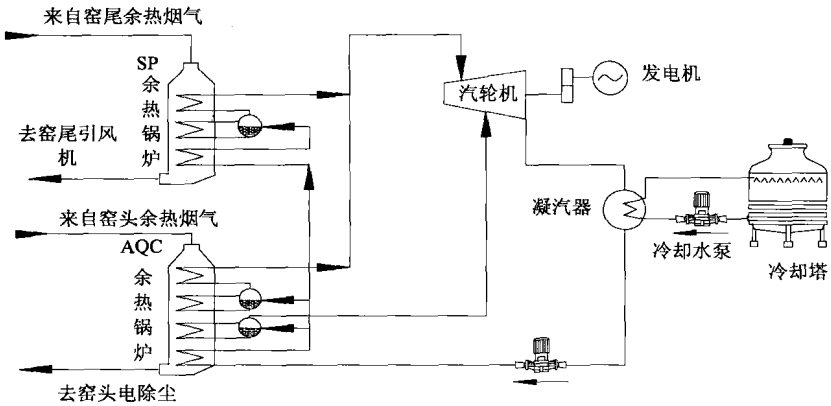


图 1.2 双压蒸发、汽轮机中间补汽型余热发电热力循环系统

第三类，采用复合闪蒸、单级中间补汽型余热发电热力循环系统(图 1.3)。该系统一般加大 AQC 余热锅炉省煤器段的水流量，将省煤器加热后的部分热水引入处于较低压力的闪蒸容器中产生低压二次闪蒸蒸汽，进入汽轮机补汽口。该系统可增加汽轮机出力，降低余热介质烟气在锅炉尾部的最终排放温度，但锅炉给水泵流量加大，泵所耗功率会增加。因此，是否适宜采取该措施以及闪蒸压力、温度和闪蒸流量的选取需根据具体计算结果经比较后确定。

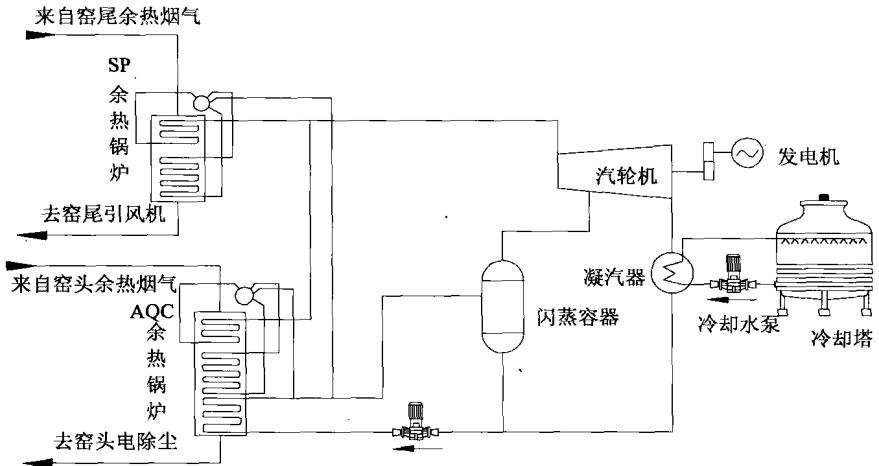


图 1.3 复合闪蒸、单级中间补汽型余热发电热力循环系统

在国家相关配套产业政策鼓励下，近年来，国内许多水泥生产企业积极引进、消化和吸收国际技术，逐步加强了对水泥窑炉低温余热的回收利用，取得了较好

的经济及社会效益。

1.1.2 干熄焦余热发电

干熄焦技术(coke dry quenching, CDQ)采用循环使用的、主要成分为氮气的惰性气体,在熄焦室内与从炼焦炉推出的赤热焦炭进行逆流换热。焦炭降温、熄灭,使惰性气体加热升温,再经除尘后进入余热锅炉,将余热产生的蒸汽送入汽轮机发电^[19],如图 1.4 所示。

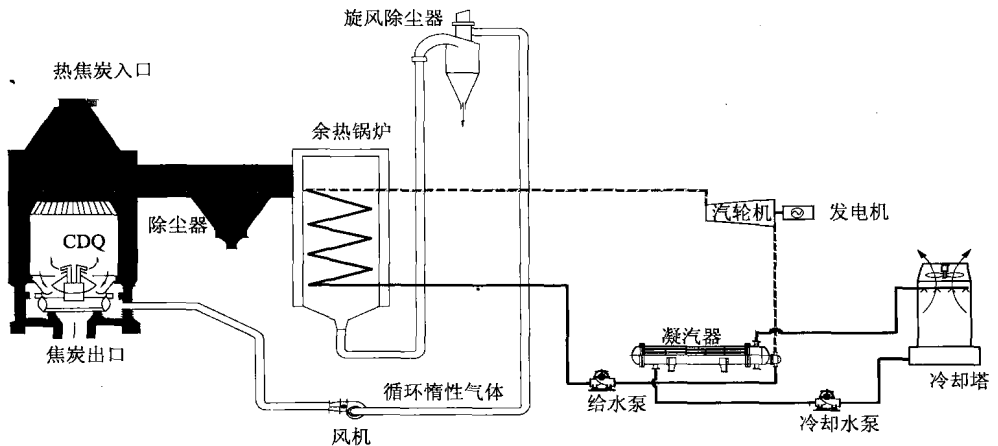


图 1.4 干熄焦技术余热发电原理图

据 2001 年统计,我国机械化炼焦炉有 1195 座,生产能力 10676 万 t,在建焦炉 64 座,产焦能力 1439 万 t。全国重点钢铁企业年消耗焦炭在 100 万 t 以上的企业达 21 家。自宝钢(宝钢集团有限公司)一期工程从国外引进干熄焦技术之后,一些企业纷纷与国外合作开发使用了干熄焦技术。目前,国内共建成有 40 多条干熄焦生产线,如国家经济贸易委员会批准立项的节能环保示范工程——引进日本新日铁最新技术建成的济钢 6、7 号焦炉 150t 干熄焦工程。该项目采用了多项国际先进技术,配备了世界最先进的焦炉节能环保工艺。该项目每小时可处理焦炭 150t,产汽 86.3t,年干熄焦炭 112 万 t,发电 17600 多万千瓦时(kW·h),是目前国内规模最大的干熄焦装置之一。自投产以来,取得显著的经济、社会效益,为加快干熄焦技术的国产化起到了示范与促进作用。“十一五”期间还将有武钢(武汉钢铁(集团)公司)、马钢(马钢集团)、鞍钢(鞍钢股份有限公司)等 16 家钢铁企业新上干熄焦项目。“十一五”目标计划年产钢 100 万 t 以上的钢铁厂干熄焦普及率达到 60%以上^[20-22]。

1.1.3 烧结低温余热发电

据统计,钢铁生产流程中烧结工序能耗差不多占整个流程能耗的近10%。烧结过程中约50%的能量被烧结烟气和冷却机排放的废气带走。利用烧结机尾红矿的显热(温度为700~800℃)可将冷却机中的冷空气加热到300~400℃后进入余热锅炉产生驱动汽轮机的蒸汽,从而实现余热发电^[23]。

目前,国内仅有部分大型烧结厂设置了烧结余热回收发电系统,如昆钢(昆明钢铁集团有限责任公司)、太钢(太原钢铁集团有限公司)、济钢(济南钢铁股份有限公司)、马钢、兴澄特钢(江阴兴澄特种钢铁有限公司)等先后设置了烧结余热发电系统,发电容量均在9000kW以内^[24]。

从烧结余热发电系统投产实际运行的情况看,一方面,由于烧结过程中的不稳定因素导致余热锅炉入口处的烟气温度波动幅度较大;另一方面,由于冷却机的鼓风量与余热锅炉引风量不匹配、冷却机和烟罩接口密封不严以及在余热锅炉入口处的烟气温度较低等原因,导致所产蒸汽压力、温度参数不能满足汽轮机正常运转的要求,进而导致余热发电机组频繁停机,机组按设计满负荷运行率偏低^[25~27]。

1.2 低温余热热力发电的主要技术

一般将某工艺生产过程中无法回收利用而排放的热能统称为余热或者废热。严格地按热力发电技术领域分类,低温余热发电属于低温热能热力发电技术领域。除工业过程中排放的大量低温余热外,尚有更大数量可以利用的低温热能,如地热能、低温太阳能^[28]、海洋温差能^[29]、液化天然气(LNG)冷能等清洁型热能资源。通过低温热能热力发电系统的转换便能为人类提供数量可观的高品位电能,同时对环境无任何污染。因此,低温热能热力发电技术的研究和进步对人类社会的持续发展具有深远意义。

1.2.1 低温余热发电的两种主要热力循环

低温余热发电的热力循环主要分为水蒸气朗肯循环及有机朗肯循环(ORC)两大类,这两大类循环的主要区别在于:

第一,水蒸气朗肯循环采用水为工质,水在余热锅炉中吸热产生蒸汽,进入汽轮机膨胀做功输出电力;而有机朗肯循环采用低沸点工质吸收余热介质的热量汽化,进入透平膨胀做功,完成热-电转化。

第二,水蒸气朗肯循环系统必须设置除钙、镁离子硬度的软水系统,同时,为了防止水中溶氧对管路及设备的化学腐蚀,给水还必须经严格的除氧处理;而

有机朗肯循环不需要这些辅助系统，系统构成比较简单。

第三，表 1.1 列出了水及几种有机工质的蒸发压力。可见，在低温余热温度范围内，因循环工质的蒸发温度较低，水蒸气朗肯循环的蒸发压力比有机朗肯循环低很多。

表 1.1 水及几种有机工质的蒸发压力 单位：MPa

工质	20℃	40℃	60℃	80℃	90℃	100℃	120℃
水	0.0023	0.0074	0.0200	0.0474	0.0702	0.1014	0.1987
R600	0.2075	0.3780	0.6384	1.0144	1.2546	1.5346	2.2301
R600a	0.3006	0.5289	0.8679	1.3465	1.6482	1.9970	2.8547
R601	0.0569	0.1159	0.2146	0.3683	0.4711	0.5942	0.9116
R601a	0.0768	0.1513	0.2725	0.4569	0.5784	0.7228	1.0907
R245fa	0.1240	0.2505	0.4604	0.7850	1.0013	1.2610	1.9268
R290	0.8354	1.3715	2.1263	3.1491	3.7780		

第四，由表 1.1 可见，水蒸气朗肯循环冷端(凝汽器)处于比外界大气压低很多的真空状态(绝对压力一般为 0.03~0.05bar^①)，为了排除不凝气体，需要设置真空维持系统；而有机朗肯循环的冷端一般处于正压状态，无此必要。

第五，表 1.2 比较了水蒸气朗肯循环及 R245fa 有机朗肯循环余热发电的性能。可见，在水蒸气朗肯循环余热锅炉中，水在蒸发段的吸热量占很大比例，在预热段(省煤器)的吸热量较小；而在有机朗肯循环的余热锅炉中，低沸点工质在预热段中的吸热量却占较高的比例。因此，有机朗肯循环系统可降低余热最终排出温度，更多地回收余热的热量，其透平输出功率能达到水蒸气朗肯循环的两倍以上。可见，有机朗肯循环能显著提高余热的回收利用率。

表 1.2 水蒸气朗肯循环及 R245fa 有机朗肯循环余热发电性能比较

工质	透平进汽比 体积/(m ³ /kg)	透平排汽比体 积/(m ³ /kg)	透平输出功 率/kW	预热段吸热量占总热量 比例/%	排烟温度/℃
水	0.509	26.635	2093.9	17.8	134.5
R245fa	0.005	0.107	5163.1	44.5	78.9

注：1. 凝结温度按 30℃、余热锅炉中夹点温差按 15℃、透平相对内效率按 80%、烟气的比热容按 1.0kJ/(kg·K)、密度按 1.0kg/m³ 计算。

2. 水蒸气及 R245fa 蒸气均以 140℃ 的饱和蒸气状态进透平。

3. 余热介质烟气的进口温度按 250℃、质量流量按 100kg/s 计算。

4. 未考虑烟气产生低温腐蚀的酸露点温度限制。

第六，由表 1.2 可见，低温余热发电水蒸气朗肯循环中蒸发压力较低，导致

① 1bar = 10⁵Pa。

水蒸气比体积很大，汽轮机需要较大的流通面积；而有机朗肯循环透平中工质比体积很小，所需透平流通面积较小，因此有机朗肯循环还可缩小透平尺寸，减少钢材消耗量。

第七，为了防止汽轮机末级蒸汽湿度过大时水滴对叶片产生“冲蚀”，一般均要求透平进口蒸汽具有一定的过热度，在水蒸气朗肯循环余热锅炉中必然要设置过热蒸汽加热段，导致余热锅炉的结构比较复杂。此外，由于水在过热蒸汽状态时的对流换热系数较低，所需换热面积较大。而对于使用干流体做循环工质的有机朗肯循环而言，工质可在蒸发压力下的饱和蒸汽状态进入透平膨胀做功，省去了过热段，提高了工质在余热锅炉里的换热系数，简化了余热锅炉的结构，节省了换热面积的投资。

1.2.2 利用 LNG 冷能有机朗肯循环发电

液化天然气(LNG)处于 -162°C 以下的低温下存储。通常，在使用前，LNG 需经温海水加热成为常温的天然气。液化天然气具有很高的冷量焓，这部分焓值可通过有机朗肯循环加以回收。图 1.5 为天然气直接膨胀、有机朗肯循环联合法 LNG 冷能有机朗肯循环发电原理图^[30-33]，图 1.6 为低温余热-LNG 冷能有机朗肯循环发电原理图^[34]。

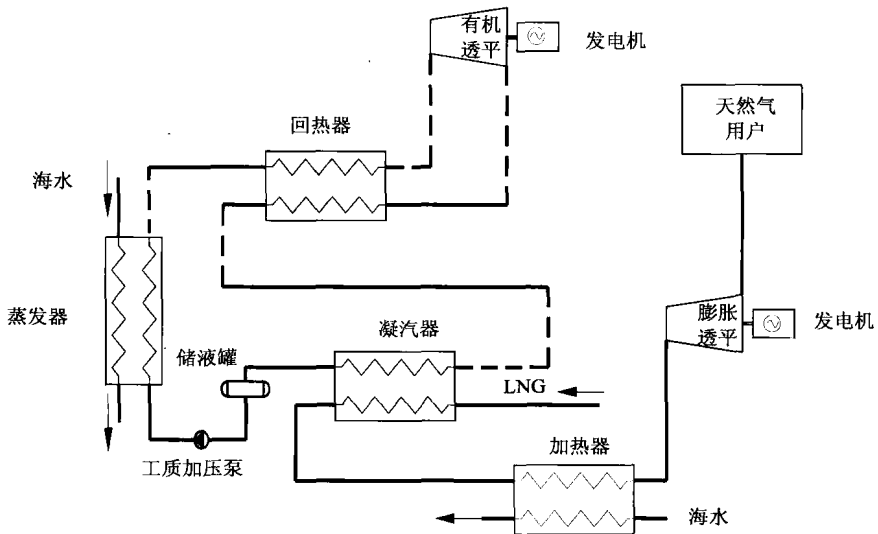


图 1.5 天然气直接膨胀、有机朗肯循环联合法 LNG 冷能有机朗肯循环发电原理图

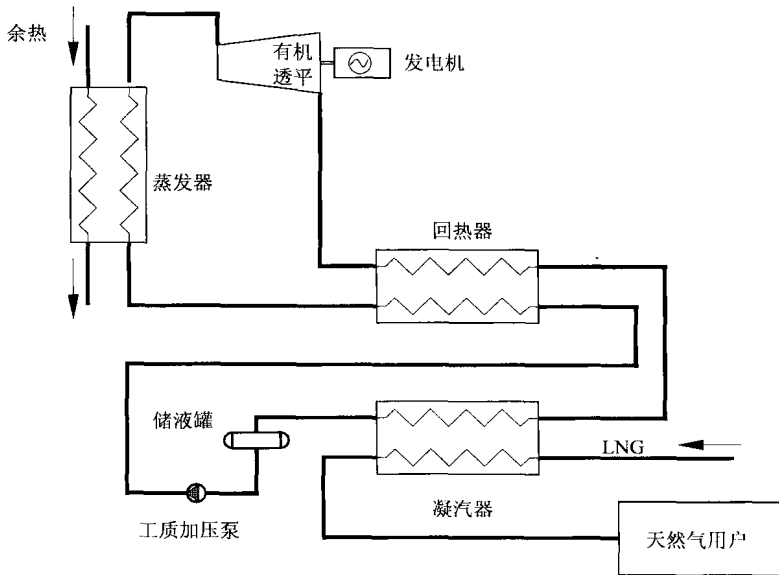


图 1.6 低温余热-LNG 冷能有机朗肯循环发电原理图

1.3 有机朗肯循环发电技术研究现状

为了高效经济地利用低温余热或者更广泛意义上的低温热源发电，早在 1924 年，有人就开始研究采用低沸点有机工质二苯醚作为工质的有机朗肯循环(ORC)。由于低沸点工质在低温热源加热下产生较高压力的蒸气进入透平膨胀做功，能取得较高的能量效率，ORC 技术可广泛地应用于各种低温热能发电领域。随着人们对世界性能源危机意识的加强，引起各国政府和能源科技工作者对新能源开发的普遍重视，并相继投入大量的人力、物力，争相研究开发 ORC 技术。先后开展这项研究工作的国家有美国、日本、以色列、意大利、德国、法国等。

我国 ORC 技术及装置的研制始于 20 世纪 70 年代初期。在 ORC 技术开发的过程中，从开端就遇到了很多困难，虽然经过这么多年的努力，但是我国在该技术上仍未能取得实质性的突破，严重影响了该技术在实际项目中的推广和应用，导致国内至今也无 ORC 装置的专业设计和制造单位，更无法形成相关定型产品的研发和生产能力。

循环工质的物性在很大程度上影响和决定着 ORC 系统的性能，因此对低沸点工质物性及其对有机朗肯循环性能影响的研究是 ORC 技术研究的基础。仅从能量转换角度来看，早期使用的 R113 及 R11 都具有较好的能量转化效率，但因属于 CFCs 类物质，具有极大的臭氧破坏能力(ozone depletion potential, ODP)及温室效

应(global warming potential, GWP), 已被国际社会明确列为淘汰产品。包括我国在内的所有发展中国家, 到 2010 年 1 月, 要彻底停止生产和销售 CFCs^[35]。因此, 对 ORC 技术而言, 首先面临的是选择与开发循环性能优越且不危害环境的工质。

目前, 国内外学者在 ORC 工质的优选及物性研究方面做了很多工作^[28,36-54]。根据不同情况, 循环工质可采用纯工质或混合工质, 按工质的饱和汽化线形状, 可将工质分为湿流体、等熵流体及干流体三类^[39], 在进行循环计算时均采用状态方程法对工质的热力性质进行计算。例如, 顾伟等^[37]针对温度低于 100℃ 的驱动热源, 计算了分别采用 R21、R123 和 R245fa 时 ORC 系统的性能, 结果表明, 在综合考虑环保、循环性能等因素时, R245fa 是较理想的循环工质。卢红明等^[38]从理论上研究了驱动热源为低温工业废热或海水时, 分别采用 R1270、R125、R134a、R290、R116 和 R23 作为循环工质, 结果表明, 在以海水作为驱动热源时, 以 R1270 和 R290 为工质的 ORC 系统的输出比功及焓效率较高; 但在以低温工业余热作为驱动热源时, 以 R134a、R290 和 R1270 为工质的 ORC 系统在输出比功及焓效率方面明显优于其他工质。Bahaa Saleh 等^[40]采用 BACKONE 状态方程对驱动热源温度在 30~100℃、循环工质分别采用 31 种烷烃及氟化烷烃类纯有机工质 ORC 系统的循环性能进行了计算和比较, 结果表明, 在亚临界区, 干流体及等熵流体的循环性能明显优于湿流体, 工质的标准沸点越高, 其热效率通常也越高。Bo-Tau Liu 等^[41]研究了循环工质物性对 ORC 系统性能的影响, 结果表明, 蒸发潜热较大的湿流体(如水、氨、乙醇等)不适合用作 ORC 系统的循环工质, 循环热效率与工质的临界温度有关。Hung 等^[42]研究了在 ORC 系统中分别使用苯、氨、R11、R12、R134a 和 R113 低沸点循环工质时的性能, 结果表明, 等熵流体更适合作为低温热能发电 ORC 系统的循环工质。Gianfranco Angelino 等^[47]采用 PRSV 状态方程和 WS 混合规则作为工质热力性质计算模型, 分别对余热回收与地热发电 ORC 系统在采用有机硅油与多种碳氢化合物组成的混合工质作为循环工质时系统的性能进行了计算, 结果表明, 循环性能的好坏与混合工质中各组元的配比关系极大, 所以, 使用混合工质时务必对配比进行优化。Ulli Drescher 等^[53]采用了 PR 状态方程作为循环工质热力性质的计算模型, 研究了分别采用多种工质的生物质能热-电联供 ORC 系统的性能, 结果表明, 当生物质能热-电联供 ORC 系统最高温度为 573K、系统最高压力为 0.9~1.5MPa 时, 烷基苯类工质的热效率较高。

ORC 系统的性能除与所选择工质物性有关外, 还与循环工况有很大的关系, 因此必须在相同的工况下进行不同工质循环性能的比较, 才能确定优选工质。在比较不同工质的循环性能时, 各研究者对循环工况的确定方法存在差别。对于某一给定的驱动热源情况, 一些研究者采用不同工质在相同的蒸发温度、凝结温度与透平进汽温度工况下进行比较。为了避免透平末级水蒸气的湿度过大, 对叶片