

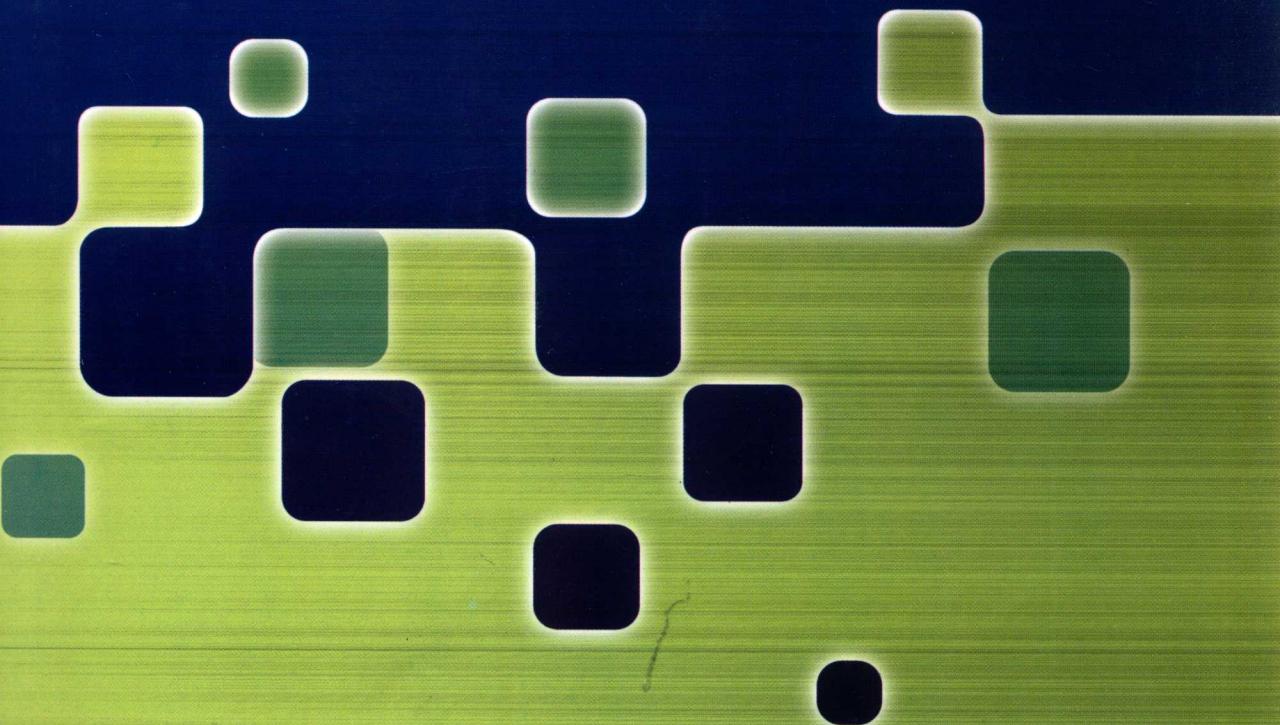


“十二五”国家重点图书出版规划项目  
材料科学研究与工程技术系列

# 清洁能源材料与技术

Clean Energy Materials and Technology

● 梁彤祥 王莉 编著



濱工大學出版社

“十二五”国家重点图书出版规划项目  
材料科学研究与工程技术系列

# 清洁能源材料与技术

梁彤祥 王莉 编著

哈爾濱工業大學出版社

## 内容提要

全书由 12 章组成,对当今清洁能源技术和材料做了详尽介绍。主要内容包括洁净煤技术的开发利用,太阳能热利用及太阳能电池,海洋能源的利用,风能发电,地热发电和地热水的直接利用,生物质能的开发,氢能和燃料电池材料及制取,新型锂离子电池及材料,核能技术与材料,燃料电池技术与材料,热电转换材料等。

本书既可以作为材料、新能源及相关专业高年级本科生教材和研究生参考书,又可作为相关领域科技人员的参考书。

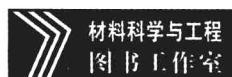
## 图书在版编目(CIP)数据

清洁能源材料与技术/梁彤祥,王莉编著. ——哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2012.12

ISBN 978-7-5603-3661-9

I . ①清… II . ①梁…②王… III . ①无污染能源-  
高等学校-教材 IV . ①X382

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 283352 号



责任编辑 张秀华

策划编辑 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传真 0451-86414749

网址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印刷 黑龙江省地质测绘印制中心印刷厂

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 11.5 字数 266 千字

版次 2012 年 12 月第 1 版 2012 年 12 月第 1 次印刷

书号 ISBN 978-7-5603-3661-9

定价 30.00 元

---

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

# 前 言

本世纪人类面临着实现经济和社会可持续发展的重大挑战。在有限资源和环境保护的制约下发展经济已成为全球最重要的话题。所谓“可持续发展”是指当代的发展应以不损坏子孙后代的环境、资源权益和生活质量为前提。

保护地球、保护生态环境是全世界人民共同的责任，发展清洁能源是完成这一责任的重要手段，也是实现可持续发展的唯一选择。

经过几十年的努力，清洁能源技术与材料已经取得显著的进步，但是发展的速率仍然跟不上能源需求的速率，人口不断增长，发展中国家经济高速发展，资源不断在减少，环境还在继续恶化，可持续发展的路途还很遥远并充满艰辛。

在新型的清洁能源开发过程中，材料的研制是一个非常重要的内容，材料的发展在很大程度上决定着新型能源的性能和成本等，对其广泛应用起到不容轻视的作用。清洁能源的发展需要更多的人投入其中，但愿学习此书的学生、阅读此书的科研人员、技术人员等能够对清洁能源技术与材料产生一定的兴趣，甚至投身于清洁能源发展的工作之中。

全书由清华大学核能与新能源技术研究院梁彤祥、王莉共同完成。王莉副教授自2004年博士毕业后，先后从事新型二次电池、生物质能技术、太阳能材料的研究工作，在新能源技术领域发表科技论文80余篇，授权获发明专利15项。梁彤祥教授自1996年博士毕业后一直在清华大学从事核材料和能源材料的科研教学工作，主讲“核材料科学基础课程”，发表了科技论文150余篇，授权获发明专利20项。

本书既可作为材料、新能源及相关专业高年级本科生教材和研究生参考书，又可作为相关领域科技人员的参考书。

清洁能源技术包含的内容广泛，跨度较大，由于本书作者的水平和研究领域的限制，认识比较肤浅，对书中疏漏和不足之处，希望读者予以批评指正，以便及时纠正和提高。

梁彤祥 王莉  
于清华大学核能与新能源技术研究院  
2012年10月

# 目 录

<b>第1章 概论</b>	1
<b>参考文献</b>	4
<b>第2章 洁净煤技术</b>	5
2.1 煤炭加工	5
2.2 煤炭洁净燃烧和发电技术	7
2.3 煤炭转化技术	11
2.4 污染控制和资源再利用技术	13
<b>参考文献</b>	16
<b>第3章 太阳能热利用及太阳能电池</b>	17
3.1 太阳能的热利用	17
3.2 太阳能电池	22
3.3 纳米晶 TiO <sub>2</sub> 膜	27
3.4 染料敏化剂	29
3.5 电解质	30
<b>参考文献</b>	31
<b>第4章 海洋能</b>	32
4.1 世界海洋能发展现状	32
4.2 中国海洋能发展	34
4.3 海水温差能发电	34
4.4 海水温差能的综合利用	37
4.5 海水盐差能发电	37
4.6 潮汐发电	39
4.7 波浪能发电	41
4.8 海水提取铀	44
<b>参考文献</b>	46
<b>第5章 风能</b>	47
5.1 风能的特点	49
5.2 风力发电的价值分析	50
5.3 风能地板辐射采暖系统	51

5.4 风能建筑一体化	52
5.5 风力发电机组的关键材料	52
参考文献	53
<b>第6章 地热能</b>	55
6.1 地热发电	57
6.2 地热水的直接利用	58
6.3 地热流体的物理化学性质	60
6.4 西藏羊八井地热发电	61
6.5 地热能的前景	62
参考文献	64
<b>第7章 生物质能</b>	65
7.1 生物质能的分类	65
7.2 生物质能利用现状	66
7.3 生物质能的开发技术	68
参考文献	73
<b>第8章 氢能与燃料电池</b>	75
8.1 氢的制取	76
8.2 储氢材料	82
参考文献	88
<b>第9章 新型锂离子电池及材料</b>	89
9.1 锂离子电池工作原理	89
9.2 锂离子电池的发展趋势	91
9.3 锂离子二次电池负极材料	92
9.4 锂离子二次电池正极材料	99
9.5 电解质和隔膜	106
9.6 安全性问题	108
9.7 锂-硫电池	110
9.8 锂空气电池	111
参考文献	113
<b>第10章 核能技术与材料</b>	115
10.1 核能发展简史	115
10.2 主要的商用反应堆	126
10.3 快堆	132
10.4 高温气冷堆	135
10.5 燃料循环	138

10.6 聚变反应堆及材料.....	145
参考文献.....	148
<b>第 11 章 核电池技术与材料 .....</b>	<b>150</b>
11.1 核电池的发展.....	150
11.2 核电池分类.....	151
11.3 核电池用材料.....	157
11.4 核电池的应用.....	161
11.5 核电池的发展趋势.....	164
参考文献.....	165
<b>第 12 章 热电转换材料 .....</b>	<b>166</b>
12.1 热电学基本理论.....	167
12.2 热电材料.....	170
12.3 热电材料研究.....	173
参考文献.....	173

# 第1章 / 概论

能源是推动社会发展和经济进步的重要物质基础,每次能源技术的进步都会带来能源结构的演变和人类社会的向前发展。18世纪末期蒸汽机的出现,带来了世界第一次工业革命,煤炭作为蒸汽机的原动力,成为当时的主要能源。20世纪40年代,内燃机、燃气轮机的发展,触发了对石油液态燃料的需求。20世纪末,世界经济高速发展,人们逐渐意识到煤炭、石油等化石燃料资源面临短缺的危险,同时国际政治环境的影响,以及人们环境保护意识的加强,促使人们发展新能源技术,一是要寻找来源广泛的、可再生的替代能源——清洁能源,预防化石燃料的枯竭;二是要减少能源产生过程的污染物、温室气体的排放,给人们一个干净的生存空间;三是要提高能源转化、利用的效率,减少无用功;四是要提高设备装置的安全性能和经济性能。

目前世界能源结构呈多元化发展趋势,能源生产和消费走向全球化,在清洁能源的商业化还存在一定距离时,煤炭、石油和天然气在未来的很长一段时间内仍然是主要的能源。近二十几年世界上一次能源增长速度最快的是核能,平均增长率超过5%,约占一次能源供应的7%;煤炭消费量则逐渐降低。

能源结构变化还表现在能源的应用形态上,信息技术的发展促进了小型分立的可移动电源需求的迅速增长,新型二次电池在20世纪90年代后每年销售量达到十几亿只以上;燃料电池和二次电池等发展推动了电动汽车的发展;清洁能源技术如风能、太阳能等的发展,对二次电池堆的发展也起到了促进作用,因为风能、太阳能具有间歇性、不稳定性,必须依靠化学电池进行储能。

能源技术的进步一方面依靠新的原理、新的技术来改善旧的系统和发展新的能源系统,同时依靠新材料的开发应用。材料是物质文明的基础和标志,材料不仅影响能源系统的性能、效率、寿命、安全性,还对系统的成本起着重要作用。能源材料发展除了兼顾这些性能外,还要考虑材料本身的资源问题和环境问题,例如新能源设备中的材料,要尽量减少稀有贵金属的含量,减少铅、镉等毒性金属的使用量;硅太阳能电池是清洁能源技术,但是在生产硅材料时却消耗大量的资源和电力,也产生较多的污染。

能源材料并没有准确的定义,一般认为与能源的开发、运输、转换、储存和利用相关的材料都属于能源材料。

## 1. 清洁能源技术

清洁能源技术主要包括以下系列技术:清洁煤技术和二氧化碳回收技术、天然气发电技术、核能发电技术、可再生能源技术和节能技术等。

清洁煤技术主要包括三部分:煤燃烧前的过程、使煤更清洁燃烧的过程以及燃烧后清除废气的过程。美国斯坦福研究人员研制出一套煤前期处理过程,方法是将煤炭在高温高压下做“老化”处理,以改变它的化学结构,结果每千克煤产生的热量提高了

60%，汞、硫和煤灰的成分都大大减少，因而具有更清洁的燃烧过程。美国气体和化学制品公司计划把煤转化为气体、再合成甲醇。最引起人们关注的是一种称作“综合气化循环”的新型发电方法，将煤转化为气体，然后对气体进行清洗，再放入燃烧涡轮机中充分燃烧。优点是发电厂能够更容易地从废气中捕获二氧化碳( $\text{CO}_2$ )，而发电效率比使用其他方法的效率都高。

二氧化碳回收技术已经应用了数十年，是将收集的二氧化碳埋在地下深处的盐矿、枯竭的油田和气田中。捕获技术、过滤技术、地下保存都需要详细研究。

将  $\text{CO}_2$  转化为燃料的资源化研究已引起了人们的极大的关注，开发利用  $\text{CO}_2$  也是降低温室效应的一种可行途径。将  $\text{CO}_2$  转化为燃料的常规工艺过程是直接光分解，利用光使  $\text{CO}_2$  中的氧原子脱落，再与氢气反应生成甲烷或甲醇。由于工艺过程是高温、高压化学反应，需使用大量能量，因此，用这种工艺不适合大规模生产。

多步骤生物催化工艺的每一步都采用生物催化剂，将  $\text{CO}_2$  转化为中间的含碳化合物，再进入下一步反应，最终形成甲烷、乙烷和丙烷等基础烃类原料。整个过程在低温、低压下进行，需要的能量比其他途径少。另外，采用辐射、等离子体等技术与催化剂配合，可以在常温常压下使  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2$  反应生成甲烷。

以天燃气甲烷作还原剂，通过两步反应，将  $\text{CO}_2$  催化还原制备碳。该工艺充分利用反应热，生产成本低，能有效实现工业化生产。另外，可将气态  $\text{CO}_2$  转化为超临界流体态  $\text{CO}_2$  作为再生活性炭的理想溶剂。

天然气发电技术在全球发电中所占的比例份额这几年稳步增加，预计到 2050 年将达到 25% 左右。天然气发电的最大优势是具有高的发电效率，现在最先进的联合循环天然气发电机组的效率已达到 60%。天然气发电  $\text{CO}_2$  排放量是燃煤发电排放量的一半，该项技术的广泛应用对  $\text{CO}_2$  减排也起了很大的作用。

核能是唯一可以大规模使用的替代能源，目前正在建设的大多是具有非能动安全的第三代反应堆，在安全性和经济性上都高于正在运行的第二代反应堆。福岛核事故发生后，设计更安全的反应堆、研发高性能核材料是今后重要任务。据国际原子能机构 IAEA 分析预测，到 2050 年核能发电占全球总发电的比例如果能达到 18%，核电对全球  $\text{CO}_2$  减排的贡献率可以在 8% 左右。

商业化的光伏发电总的系统效率在 6% ~ 15% 之间，实验室水平达到 25% 左右，工业化生产尚有较大空间，还需要不断提高材料性能、工艺过程、封装水平和转换效率。在太阳能热发电商业化之前，直接热利用仍然具有较大的市场前景，尤其是家庭、小区的热利用。

风力发电是可再生能源技术中发展最快、最可能实现商品化、产业化的技术之一，近 20 年来取得很大的发展，目前需要加强研究的是储能技术的规模应用，未来将向海上风力发电发展。

生物质能在技术上已经很成熟，由于陆地可耕种面积的限制，利用海洋微生物、海洋藻类是今后努力的方向。

二次电池技术主要发展方向是提高电池容量和循环寿命，发展高安全性能电池，以

期在电动车上应用。

## 2. 节能技术

节能技术包括建筑节能、工业节能、交通节能等。

建筑是能源消耗的大户，在建筑物外表使用保温材料、保温涂料、节能玻璃等，可以提高建筑的能效，如现在最好的窗户比原来双层玻璃窗户绝热效果提高了3倍。建筑绝热性能在过去的二十多年里有了惊人的提高。室内储能材料的使用是今后发展的重要方向。天然气和油加热炉采用了凝结水回收技术，其效率超过95%。区域供热在许多国家有很好的市场前景，这得益于锅炉效率的提高和更有效的控制技术。地板供热、热泵技术也显示出光明前景，太阳能和地热空调系统早已得到商业应用。近几年节能灯技术有了很大提高，据估计节能灯技术可以节能30%~60%。

工业能耗占世界总能耗的30%，其中钢铁生产占很大比例，采用新技术、高性能保温材料、高性能石墨电极可以进一步节能。高炉中实施燃料替代还可以降低CO<sub>2</sub>排放。在电解铝行业，如果惰性阳极代替预焙炭素阳极就可以大幅度降低能耗。用纸浆来造纸可以接近零能耗，所以造纸行业节能具有巨大潜力。水泥和化学工业能耗在理论上已经接近最低值，热电联产和单独的供热与发电相比，可以节省10%~30%燃料。热电联产发电比例在逐年提高，目前已经占到全球发电量的10%。

交通节能的措施是发展公共交通、电气化铁路。公路交通所消耗的汽油和柴油占全球交通运输能源需求的70%，通过使用先进燃烧技术的发动机，可以有效地降低燃料消耗；另外选用轻质材料、高效率轮胎和高效的车载设备都可以节省燃料。最终要发展电动车，实现零排放。

## 3. 材料与资源、环境

人口膨胀、资源短缺和环境恶化是当今人类社会面临的三大问题，走可持续发展的道路成为全世界的共识和未来发展的战略目标。材料是人类文明的物质基础，又是造成资源、能源过度消耗、环境恶化的主要来源之一。为了保护环境，材料本身的发展必须走与资源、能源和环境相协调的道路。

传统的材料研究、开发与生产片面追求良好的使用性能，而忽视材料生产、使用和废弃过程中需要消耗大量的能源和资源，忽视这一过程对环境的危害。今后材料发展的思路应该是对资源和能源消耗少、对环境污染少和循环再生利用率高。

自然资源的枯竭主要有两个原因，一是过度开采，二是资源回收利用率低。因此材料开发研究要坚持尽量减少对自然资源的采掘量，并持续提供高性能的再生循环材料的原则。如金属材料的发展思路主要是，减少冶炼加工过程中有害气体的排放和减少能源的消耗，提高金属材料的循环再生能力和达到零废弃。无机非金属材料很难再生、循环使用，制备无机非金属材料能耗较大，因此无机非金属材料的环境协调性设计主要是降低能耗和大幅度提高产品的使用寿命。有机高分子材料的原料主要来自石油化工行业，近30年来高分子材料发展速度十分迅猛，在社会物质文明中扮演着重要角色，应用范围越来越广。在整个生命周期内，高分子材料伴随着化学物质、气体的排放，尤其是废弃材料，严重污染河流、土壤和空气，威胁人类的生存环境。高分子材料的发展之

路重点是减少对石油化工原料的消耗和实现再生循环,提高可降解性。

清洁能源技术可以减少环境污染,提高资源利用率,清洁能源材料本身也需要考虑再生循环利用问题,尤其是核废物的处置问题。在金属氢化物镍电池(Ni-MH)和锂离子电池(LIB)的生产和使用量迅速增长的同时,人们也将面临大量废弃的二次电池处理问题和材料回收问题。废弃电池中含有可能对环境危害的元素,必须限制排放;废弃材料中含有Co、稀土等价格昂贵的金属元素,回收利用可以节省资源。

## 参考文献

- [1] 钱伯章. CO<sub>2</sub> 转化制甲醇新路线[J]. 化工设计通讯, 2010, 36(1):32-33.
- [2] 高健, 苗成霞, 汪靖伦. 二氧化碳资源化利用的研究进展[J]. 石油化工, 2010, 39(5):465-472.
- [3] RESTA M, IBENEDETTO A. Utilization of CO<sub>2</sub> as a chemical feedstock:opportunitiesand challenges[J]. Dalton Trans, 2007, 28:2975-2992.
- [4] COATES G W, MOORE D R. Discrete metal-based catalysts for the copolymerization of CO<sub>2</sub> and epoxides:Discovery, reactivity, optimization, and mechanism[J]. Angew. Chem. Int. Ed, 2004, 43(48):6618-6639.

## 第2章 洁净煤技术

在中国一次能源的消费结构中,煤炭占近70%。煤炭的大量开采和使用,引起了严重的地面污染和大气污染,产生大量的温室气体。环境污染已成为制约我国国民经济和社会持续发展的一个重要因素。

煤炭是我国的基础能源,在以煤为主的能源消费结构在未来20~30年内不会发生根本性改变的前提下,大力发展洁净煤技术,是保证社会经济快速发展、改善环境、提高能源利用率、实现可持续发展的唯一选择。

洁净煤技术主要包括煤炭开发和利用中减少污染和提高效率的煤炭加工、转化、燃烧和污染控制等的新技术(Clean Coal Technology,CCT),洁净煤技术主要由以下几部分内容组成:

- (1) 煤炭加工技术,包括煤炭洗选、型煤、水煤浆技术;
- (2) 煤炭高效燃烧及先进发电技术,包括循环或增压流化床燃烧技术及其联合循环发电技术、煤气化联合循环发电技术、超临界发电技术;
- (3) 煤炭转化技术,包括气化、液化、煤基燃料电池等;
- (4) 污染控制和资源再利用技术,包括烟气净化脱硫与除尘、粉煤灰综合利用、煤层气开采等技术。

### 2.1 煤炭加工

#### 2.1.1 煤炭洗选技术

煤炭洗选是利用煤和杂质的物理、化学性质的差异,通过物理、化学或微生物分选的方法使煤和杂质有效分离,并加工成质量均匀、用途不同的煤炭产品。

物理选煤是根据煤炭和杂质的粒度、密度、硬度、磁性及电性能差别,利用旋风、水流、电磁力等将杂质与煤炭分离开。化学选煤则借助化学反应使煤中有用成分富集,除去杂质和有害成分的工艺。

物理和化学选煤可以除去煤炭中的灰分、矿物质、无机硫和有机硫。经过选煤处理后,不仅提高了煤炭的质量,还可以减轻运输负担。另外,选煤可以将煤炭分成不同品质,优化产品结构。

#### 2.1.2 型煤技术

型煤是用一种或多种煤粉与黏结剂、固硫剂混合,在一定压力下加工成具有一定形状和性能的煤炭产品。如居民用的蜂窝煤就是一种型煤。

目前为了提高稻草、秸秆等生物质的燃烧效率,减少燃烧产生的灰尘,出现了煤粉与稻草、秸秆混合压制的生物质型煤。生物质的引入可以降低型煤的燃点。

为了提高型煤的燃烧性能,可以将型煤制备成多孔的结构。

### 2.1.3 水煤浆技术

水煤浆是微细的优质烟煤粉(平均粒度小于 $50\text{ }\mu\text{m}$ )、水和添加剂等组成的煤基流体燃料,如图2.1所示。煤粉的质量分数一般为60%~70%,水约占40%~30%,添加剂一般在1%左右。水煤浆可以作为锅炉代油燃料、内燃机燃料、工业窑炉燃料等。由于它具有较好的流动性和稳定性,可以像石油产品一样储存、运输。

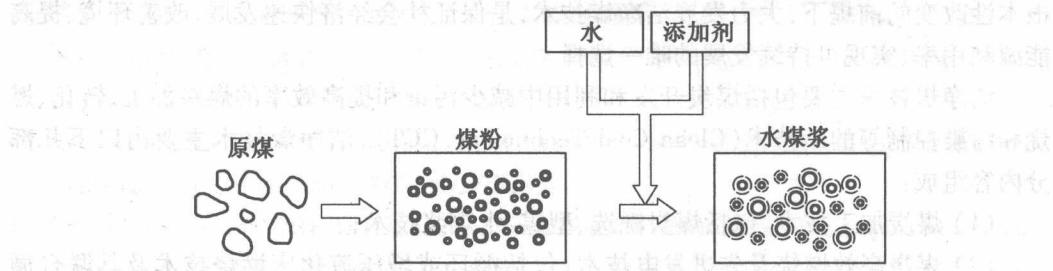


图 2.1 水煤浆制备原理

添加剂是一种表面活性剂,包裹在煤粉表面提高煤粉的分散性能,从而提高水煤浆的悬浮性能,并改善流动性能,减少运输过程中,水煤浆对容器的磨损,避免煤粉发生沉降。

水煤浆燃烧时喷嘴的结构影响燃烧效率,为了提高燃烧效率,希望水煤浆经过喷嘴后,达到最佳的雾化状态。图2.2为强旋流喷嘴结构。

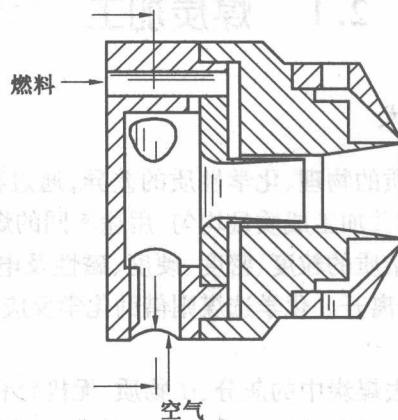


图 2.2 强旋流喷嘴结构

水煤浆燃烧技术的优点包括:燃烧效率高,由于通过洗选煤,使得灰分、硫含量减少30%左右;燃烧温度低于 $150^\circ\text{C}$ ,燃烧后 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 排放量可以减少30%~40%。

水煤浆尚未解决的问题有:灰尘的污染仍然存在;与煤粉炉相比经济性较低; $\text{SO}_2$ 污染不能彻底解决。

## 2.2 煤炭洁净燃烧和发电技术

煤炭洁净燃烧和发电技术是指在煤的燃烧过程中提高燃烧效率、减少污染物排放的技术,它主要包括工业锅炉高效燃烧技术、循环流化床锅炉燃烧发电、增压流化床燃烧联合循环发电、整体煤炭气化燃气 - 蒸汽联合循环发电、超临界发电技术和低  $\text{NO}_x$  燃烧等技术。

### 2.2.1 循环流化床锅炉燃烧技术

如图 2.3 所示,煤炭颗粒在炉膛内,在底部吹来具有一定速度的气流鼓动下,在炉膛内形成流态化运动,分散的颗粒与氧充分接触燃烧。未燃尽的大颗粒升至炉顶部出口,经过旋风分离器再从底部返回炉膛继续燃烧。而烟气和燃尽的微小颗粒排至烟囱经过过滤器收集。该技术的优点是:清洁燃烧,脱硫率可达 80% ~ 95%,  $\text{NO}_x$  排放可减少 50%;燃料适应性强,特别适合中、低硫煤;燃烧效率高,可达 95% ~ 99%。

燃烧时加入石灰石颗粒,可达到脱硫的目的,而且石灰石颗粒可以循环使用,提高脱硫效率。

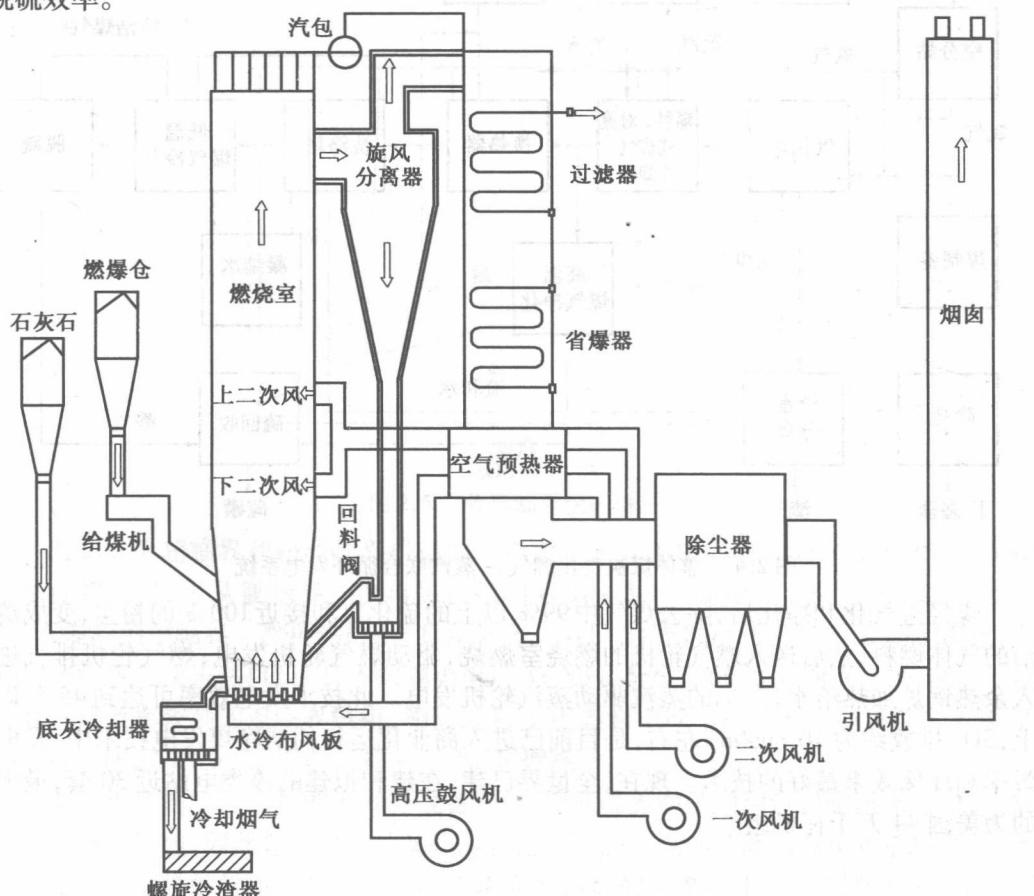


图 2.3 循环流化床锅炉燃烧技术示意图

增压流化床燃烧技术与图 2.3 示意相同,只是锅炉内工作压力增加,一般为 1.2 ~ 1.6 MPa。烟气增压后,进入燃气轮机可以产生膨胀做功,提高发电效率。

### 2.2.2 整体煤炭气化燃气 - 蒸汽联合循环发电技术

整体煤炭气化燃气 - 蒸汽联合循环发电技术是煤气化和蒸汽联合循环的结合,是当今国际正在兴起的一种先进的洁净煤发电技术,具有高效、低污染、节水、综合利用好等优点。该发电系统由两部分组成,第一部分是煤的气化与净化部分,主要设备有气化炉、煤气净化、硫回收装置;第二部分为燃气 - 蒸汽联合循环发电部分,主要设备有燃气轮机发电系统、余热锅炉、蒸汽轮机发电系统。

整体煤炭气化燃气 - 蒸汽联合循环发电系统如图 2.4 所示,其工艺过程是:

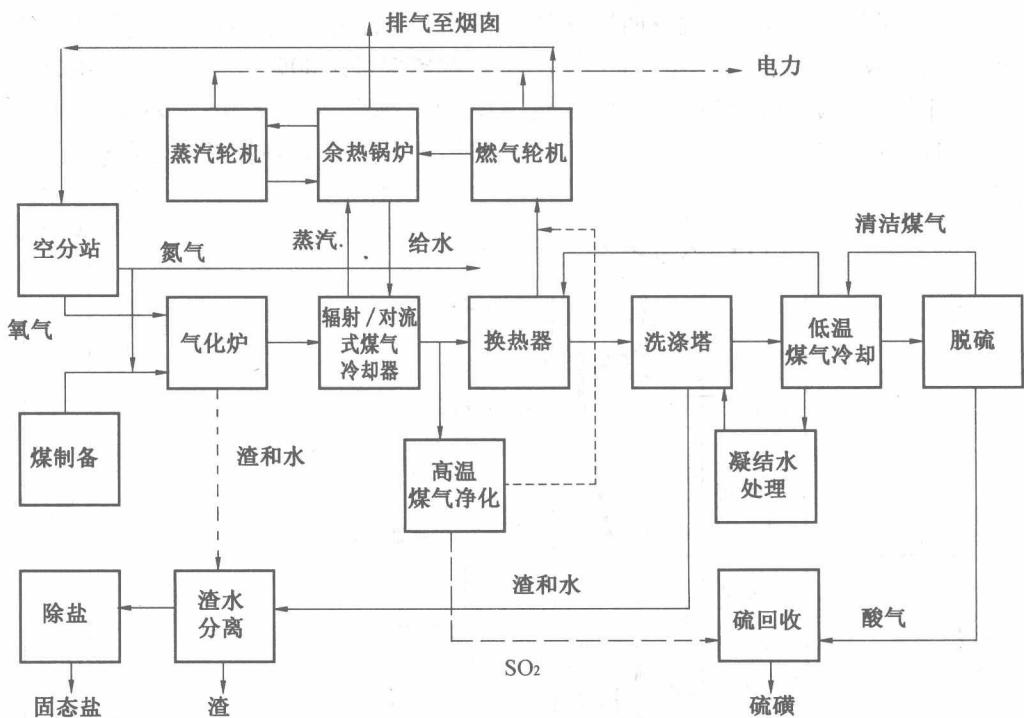


图 2.4 整体煤炭气化燃气 - 蒸汽联合循环发电系统

煤经过气化和净化后,除去煤气中 99% 以上的硫化氢和接近 100% 的粉尘,变成清洁的气体燃料,然后送入燃气轮机的燃烧室燃烧,驱动燃气轮机发电;燃气轮机排气进入余热锅炉加热给水,产生的蒸汽驱动蒸汽轮机发电。此技术发电效率可达到 45% 以上,SO<sub>2</sub> 排放约为 10 mg/m<sup>3</sup> 左右,是目前已进入商业化运行的洁净煤发电技术中,发电效率和环保效果最好的技术。现在,全世界已建、在建和拟建的该类电站近 30 套,最大的为美国 44 万千瓦机组。

### 2.2.3 超临界发电技术

物质的气态和液态之间的区别在于它们的密度不同。如果给一个气液共存的平衡体系不断升温并加压的话,热膨胀会使液体密度不断减小,而同时气体密度却随着压强的增大而不断增大;当温度和压强升高到一定程度时,气态和液态的密度趋于相等,它们之间的分界线也就消失了,物质的这种状态就是它的临界状态。此时的温度和压强称之为“临界参数”,分别记做临界温度  $T_c$  和临界压强  $P_c$ 。例如,CO<sub>2</sub> 的  $T_c$  为 30 °C,  $P_c$  为 7.3 MPa;NH<sub>3</sub> 的  $T_c$  为 132 °C,  $P_c$  为 11.3 MPa;H<sub>2</sub>O 的  $T_c$  为 374 °C,  $P_c$  为 22.1 MPa。当体系参数高于临界点时,就出现如图 2.5 所示的超临界状态。超临界发电就是采用中间再加热技术,提高蒸汽的压力和温度,将初参数提高到超临界状态,从而提高可用能的品位和热能转换效率,降低煤耗,这是大容量火电机组提高效率的主要方向。火力发电超临界机组可分为两个层次,一个是常规超临界机组,主蒸汽压力 24.2 MPa,主蒸汽和再热蒸汽温度为 540 ~ 560 °C;另一个是高效超临界机组,也称超超临界机组,其主蒸汽压力为 28.5 ~ 30.5 MP,主蒸汽和再热蒸汽温度为 580 ~ 600 °C。与同容量亚临界火电机组比较,超临界机组可将发电厂供电效率提高 2% ~ 2.5%,超超临界机组可提高 6% ~ 7%。

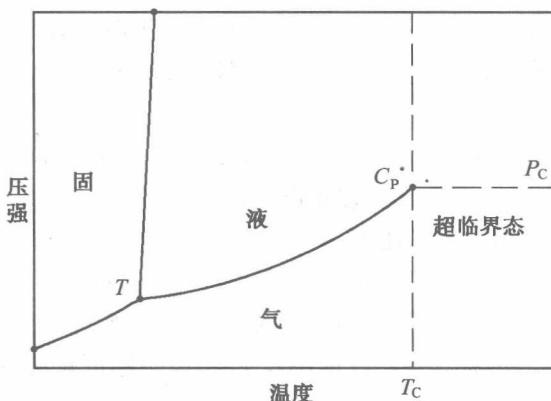


图 2.5 物质临界状态相图

图 2.6 为超临界和超超临界机组的发电效率。此图中均取冷却水温为 25°C, 在其他条件相同时, 可从亚临界一次再热机组(14 MPa/540°C/540°C) 的发电厂供电效率 37%, 提高到超临界一次再热机组(日本知多火电厂 24 MPa/538°C/566°C) 的 40%, 直到超超临界二次再热机组(日本川越火电厂 31 MPa/566°C/566°C/566°C) 的 44%。对比我国热效率较高的亚临界机组, 相对地可少用燃料 20%, 相对于我国目前的发电平均煤耗 404 g/kWh, 则可减少 47% ~ 51% 燃耗。

亚临界和超临界锅炉的大部分设备相同, 但亚临界锅炉利用汽包将汽水分离, 超临界锅炉没有汽包, 因此超临界锅炉又称为直流式锅炉。在锅炉高温高压管道材料上, 解决高温承压部件的材质问题是开发高效超临界锅炉的关键技术。对其性能的要求是:

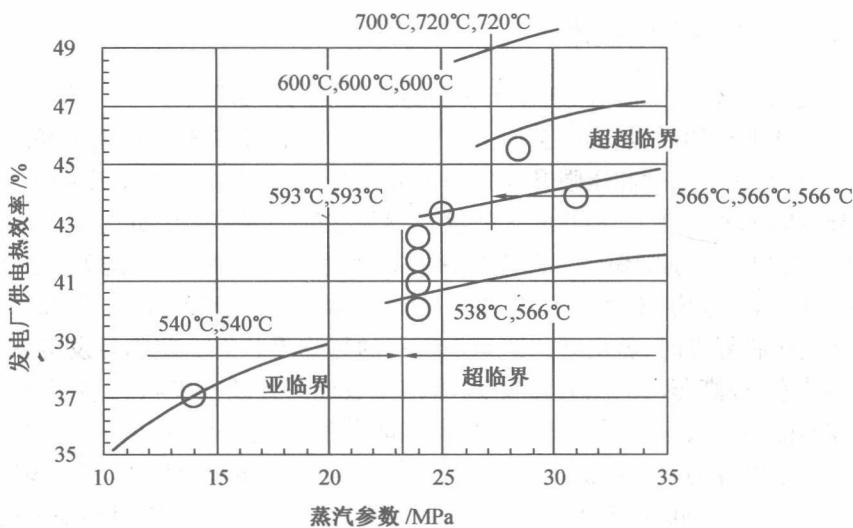


图 2.6 超临界和超超临界机组的发电效率

高温热强度高,抗高温烟气和水汽的氧化腐蚀,良好的焊接和加工性能。

由于制造,特别是安装的要求,锅炉水冷壁必须是无需焊后热处理的材料制成,通常采用的钢种为 T12/13CrMo44。这种材料就水冷壁而言,最高许用温度 460 ~ 470°C。对于高效超临界锅炉,当蒸汽参数为 28 MPa/580°C/580°C 时,水冷壁采用这种材料还是可行的。

低合金 Cr - Mo 钢的最大不足是其高温蠕变断裂强度低。日本新研制的 HCM2S 不仅具有优于常规低铬铁素体钢的高温蠕变强度,而且具有优于 2.25% Cr - 1% Mo 的可焊性,也不需要焊前预热和焊后热处理。

对于过热器、再热器出口集箱及其连接管道,P22/X20CrMoV121 材料的极限许用温度略高于 550°C。若采用改善的 9% Cr 钢 P91 做集箱,其极限许用温度可超过 580°C。用 P91 替代 P22,尽管其焊接性能不及 P22,但壁厚可减薄 50% 以上,经济效益十分可观。

在集箱领域中,对 P91 的进一步改进,新一代(9 ~ 12)% Cr 系钢按其高温蠕变,断裂强度已经进入奥氏体钢的温度范围。在 600°C 的条件下,其壁厚可比 P91 减薄 40%,如 E911、NF616 和 HCM12A 等。

对于过热器、再热器管束,在 600 °C/600 °C 的条件下,其最高管壁温度达到 650 ~ 670 °C,因此选用奥氏体是十分必要的,如 TP347H、TP347HFG、Super304H 等。甚至部分高温段采用(20 ~ 25)% Cr 系的奥氏体钢,这种材料给予足够的蠕变断裂强度,且由于含 Cr 高还能很好地抗高温腐蚀。奥氏体钢在受到热疲劳时易出问题,但用于管束,由于口径小管壁薄,产生热疲劳的可能性不大。