

国外洁净能源精品著作系列

(影印版)



ENERGY STORAGE

储 能

Robert A. Huggins



科学出版社

国外洁净能源精品著作系列

Energy Storage

储 能

Robert A. Huggins



科学出版社

北 京

图字：01-2013-6888

Reprint from English language edition:

Energy Storage

by Robert A. Huggins

Copyright © 2010 Springer US

Springer US is a part of Springer Science+Business Media

All Rights Reserved

This reprint has been authorized by Springer Science & Business Media for distribution in China Mainland only and not for export therefrom.

本影印版由施普林格科学商业媒体授权仅在中国大陆境内发行,不得出口。

图书在版编目(CIP)数据

储能=Energy Storage:英文影印版/(美)哈金斯(Huggins,R. A.)著.—北京:科学出版社,2013.9

(国外洁净能源精品著作系列)

ISBN 978-7-03-038678-6

I. ①储… II. ①哈… III. ①储能-研究-英文 IV. ①TK02

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第226225号

责任编辑:吴凡洁 陈构洪 / 责任校对:陈玉凤
责任印制:张倩 / 封面设计:耕者设计工作室

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>

新科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013年9月第一版 开本:B5(720×1000)

2013年9月第一次印刷 印张:28 3/4

字数:511 000

定价:115.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

能源对人类的必要性毋庸多言,其中最为基本的就是能源与人类食物和热量的供应息息相关。食物和热量是人类生活的基本要素,有了它们,人类才能够繁衍生息。随着人类利用能源技术的发展,能源的供应成了当今社会一个非常重要的核心问题。

就如同在自然界中找到木材和烃类化石燃料一样,人类获取能源最简单的方法是不断地勘探寻找。事实证明,将自然界中找到的燃料转化为更高效的能源,有着重大的意义。因而对原材料进行加工和转化,尤其是石油化工已经发展为一个非常庞大的产业。

木材

人类用木材供热的历史悠久。当人们需要木材时,就砍伐树林并进行简单的储存。当木材资源充足时,储存它们的必要性较低。在原始社会,人们通常会在暖季储备更多的木材以备冷季的不时之需。如今,在一些地方依然采用这样的方法,比如阿尔卑斯山附近比较偏远的小村落,这是最古老也是最简单的能源存储的例子。

很久以前人们就发现,若在缺氧的环境下燃烧木材,木材中的一些挥发性成分会被除去,从而得到一种多孔的含碳量很高的产物,人们称之为木炭。木炭具有比木材更高的热值,约为 30400 kJ/kg,而木材只有 14700kJ/kg,因此使用木炭来供热和储存效率更高,这是典型的将初级燃料转化为具有更高热值的燃料后再储存的例子。

化石燃料

煤炭

人类很早以前就发现了天然的碳沉积物,同时发现它们同样可以很容易地燃烧,并产生热量。这些富含碳的固态物质通常根据内能的不同而被分为不同类型的煤炭。内能最低的被称为泥炭,其次是褐煤、次烟煤、烟煤,最后是硬煤或者无烟煤。图 1 近似给出了它们各自的内能。

较硬的煤炭拥有充足的能量,因此它们的储存和运输都是非常经济的。煤炭是世界上储量最多的化石燃料资源,同时也是很多地方最重要的能源。相较石油或天然气而言,煤炭是更便宜的燃料。

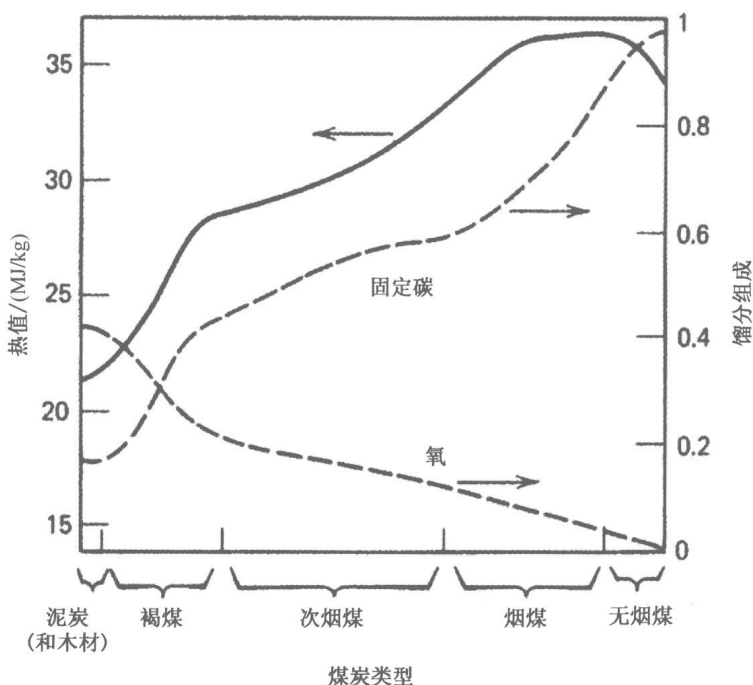


图 1 不同类型煤炭的内能以及碳、氧含量(数据来自美国 DOE)

木材和煤在隔绝空气的条件下加热能生产价值更高的产品——焦炭。焦炭也可以燃烧产热,其单位体积和重量的产热比煤来得更多,但产生的烟很少。由于焦炭的多孔性、相对较高的硬度以及更高的能量含量,其经常被用于“高炉”中以减少氧化铁的熔融,这是生产钢的一个前期步骤。

人们越来越担心原煤中含有的少量有毒物质。为了防止这些污染物进入大气,人们潜心研制了能够减少燃煤污染物排放的设备。燃煤产生的煤灰也困扰着人们,它们通常会被置于开放的池塘或者垃圾场中。数据显示,美国每年约产生 1.3 亿 t 煤灰。

原油

石油,或者说原油,也是一种类似于煤炭的化石燃料。液态的优势使它用途更广,更容易用车辆、船、铁路和管道来运输,也很容易被存储于储油罐中。多年以来,从地球上开采原油要比开采煤炭更经济,只不过二者之间的差价随着时间和地域会有所不同。由于现阶段开采出的原油已经基本耗尽,人们只能以更高的成本开采地下更深处的原油。

标准原油的热值约为 42 kJ/kg,高于其他化石燃料。现在它已经不仅仅是地域性的物资,更作为一种全球性的必需品被运往世界各地。炼油厂将它转换成各种各样的产品,如重油、柴油、汽油、煤油等,这些液体材料随后也可以转换成不同的固体塑料。

事实上,人类用原油作为能源来源并没有很长的历史,表 1 列出了世界主要大型油田的地点和发现日期。这都是在一个半世纪内发生的,所以“石油时代”只是人类现代文明的一个篇章。

表 1 世界主要大型油田的地点和发现日期

<i>Early discoveries</i>	
Near Bakku, on the Caspian Sea	About 1849
Bend, North of Bucharest, Rumania	1857
Oil Springs, Ontario, Canada	1858
Drake well near Titusville, PA, USA	1859
<i>First major oil fields discovered</i>	
Spindletop, near Beaumont, TX, USA	1901
Others in Oklahoma and California, USA	Shortly thereafter
<i>Discoveries in the middle east</i>	
Bahrain	1920
Kirkuk in Irak	1927
Gach Saran in Iran	1935
Dammam in Saudi Arabia	1938
Abqaiq in Saudi Arabia	1940
Ghawar in Saudi Arabia	1948–1949
<i>Alaska, USA</i>	
Prudhoe Bay	1968
<i>North Sea Areas</i>	
Forties, UK	1970
Ekofisk, Norway	1971
Brent, UK	1971
<i>South America</i>	
Venezuela	1988

化石燃料枯竭的问题

正如前面所提到的,化石燃料并非用之不竭,现有能源将因大量消耗而逐步枯竭。在过去的很长一段时间里,人们一直以为随着新油田的发现,那些枯竭的旧油田将被取代,因此能源枯竭并不会成为一个问题,但是事实却正好相反,M. King Hubbert 对于美国^[1]和世界^[2]石油生产的预测(其数学方法在 K. S. Deffeyes 的著作中有详细的讨论)表明,石油年产量将是一个钟形曲线,在达到一个峰值后开始下降。

起初,他的预言并没有被重视,因为石油的开采进展得很顺利,石油产量每年都在增长。然而,随着美国部分油田开始枯竭,石油开采增长率开始下降,如图 2 所示。

图 3 中也包括相同的数据,它们被用于 Hubbert 在 1956 年做出的预测。预测显示美国的原油产量将在 1970 年达到峰值。我们可以看到,预测与实际数据吻合很好。同时也可以看出,美国越来越依赖于石油进口,这不仅是因为快速增长的能源需求,还与国内原油产量下降有关^[4]。

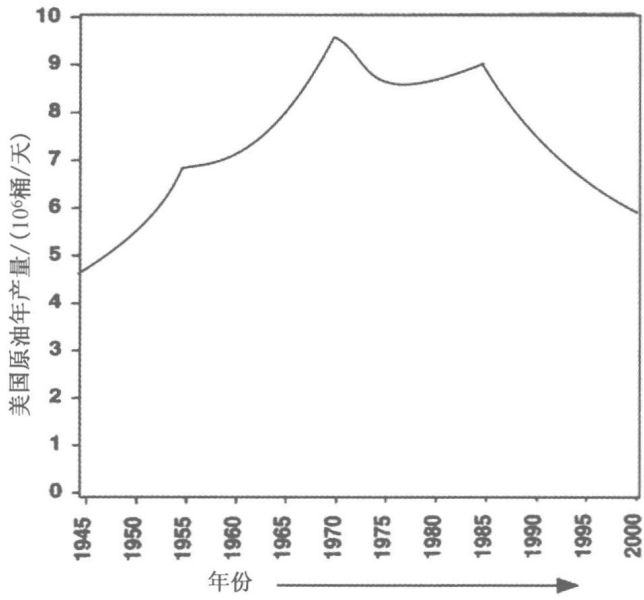


图 2 美国原油年产量(修改自文献[3])

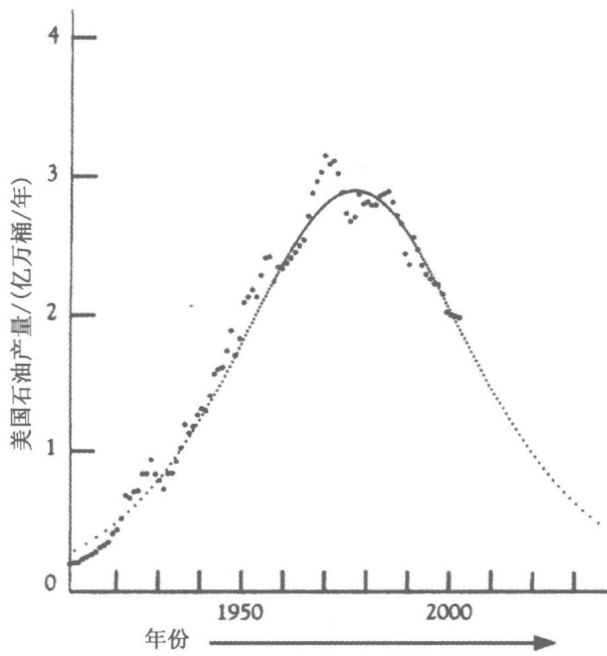


图 3 实际石油年产量与 Hubbert 于 1956 年的预测年产量之间的关系(修改自文献[4])

同样的问题自然引起了人们对世界石油供应的担心,但同时也有很多人对此持乐观态度,他们认为新的油田总会被发现,不必担心石油供应。不过,包括 M. R. Simmons^[3]、K. S. Deffeyes^[4]在内的一些人证明了同样的峰值现象将要发生,且现在已经达到了世界石油产量的峰值。M. King Hubbert^[2]预言峰值将会出现在 2000 年,而 Deffeyes^[4]估计会出现在 2005 年。从图 4 可以看出,大量油田目前的产量已经超过了他们预测的峰值。

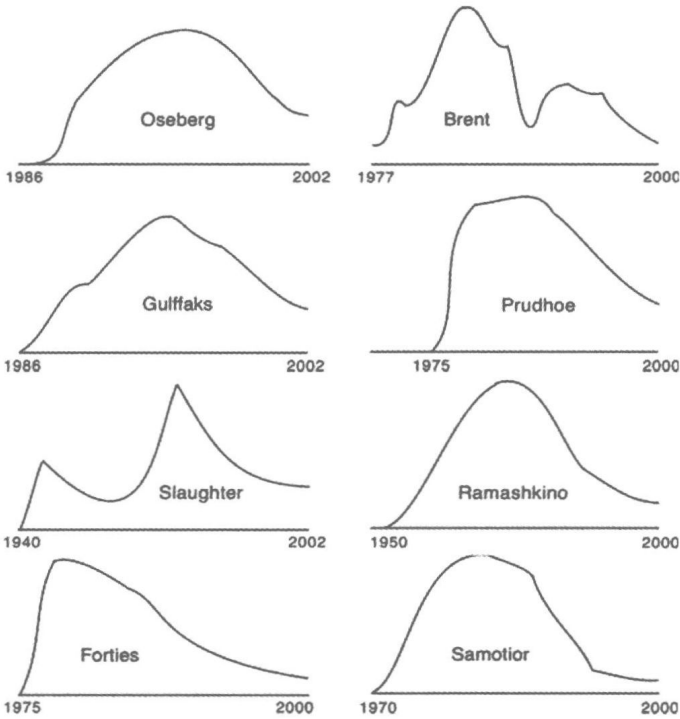


图 4 主要油田相对产油率的时间依赖性(修改自文献[3])

可以预见,世界范围内已开采的原油总量将在未来达到一个峰值(如果现在还没有达到的话),这将使人们不得不去发展替代能源,而世界人口快速增长使得这一需求更为迫切。从图 5 可以看出,全世界人均原油生产总量已经达到了峰值,并正在下降。

在此背景下,人们突然发现“石油时代”即将迎来一个尾声,并且这个时代在世界历史,或者说现代文明历史上,也只是一个小插曲。这一点可以在图 6 中看出。

基于上述内容很容易推断出:部分(也可能是全部)欠发达国家的居民都期望着能够像发达国家的人们那样大量地利用能源。

长期来看,原油供应的局势十分严峻。煤炭、石油化学产品、化石燃料等与木材不同,需要数百万年才能形成,属于不可再生能源。因此,当务之急是对原油资源采取保护措施,并积极寻找其替代品。



图5 世界人均石油生产量(修改自文献[4])

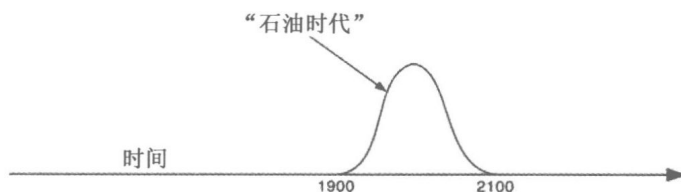


图6 容易获得石油化学产品的时间段在整个时间轴上的位置

其他可能的固体化石能源

之前我们已经简要地讨论过煤炭和它的各种衍生产品,相关的天然含碳资源也相继被发现,并且在对一些特定地区的勘测中发现其储量十分丰富。典型代表如焦油砂和油页岩矿床,人们对于提取和使用它们的呼声十分强烈,有时这种呼声甚至会被政治所控制和利用。

这些资源的特点是碳含量较低,可以将它们提取浓缩后转换为我们可以直接使用的燃料,但成本很高。此外,在转换过程中需要用到别的能源与材料,比如天然气和水。

虽然在许多地区存储着大量的固体碳氢化合物资源,但是我们必须认识到这些资源也将会耗尽,且其再生周期同样十分漫长,也就是说这些固体碳氢化合物只能被使用一次,属于不可再生能源。

天然气

天然气主要由甲烷(CH_4)组成,在煤床中与液体化石燃料混合在一起,在海洋中则以汽水化合物的形式存在。具体内容见下一节。

天然气在地下的高压条件下溶解在油中。当油被泵到地面上时,天然气就会从油

中释放出来。相较于石油而言,这些溶解在其中的天然气的价值比较小,因此这些天然气会被当做废气直接燃烧掉。在夜幕下的中东上空俯瞰,可以通过天然气废气燃烧的光亮轻松辨认油井的位置。随着天然气价格的上升,开发者们越来越倾向于收集并且利用这些溶解的天然气,而不是简单地把它当做废气烧掉。

石油一般位于地下 7500~15000ft 深的地方,压力越大,气温会越高,石油中的大分子越容易分裂成小单元。在 15000ft 下的地方,石油被分解成只含有一个碳原子的分子,比如甲烷。因此,天然气井的深度要比石油井的深度多得多。

事实上,早在第一口石油井出现之前,就有早期的天然气井出现了。1821 年,第一个天然气井在纽约建成,这比位于宾夕法尼亚北部著名的德瑞克石油井还要早上 35 年。

钻天然气井要比石油井成本低,而且工期短。目前,美国天然气井的数量远远多于石油井。然而,获取关于天然气储量的信息要比石油困难得多,预测石油储量可以采用 Hubbert 方法,而预测天然气储量则尚无方法可循。

在天然气中,除了甲烷以外还含有较多数量的多碳烷烃,例如乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、二氧化碳、氮气、硫化氢、氨气等也经常存在于天然气中。人们一直试图从中分离、获取一些更有价值的成分。

非化石类有机物质(如粪便与废弃物)的厌氧分解,也可以产生富含甲烷的气体,这就是典型的沼气。

甲烷被氧化后会生成二氧化碳和水蒸气,释放到大气中会导致温室效应,因此其也被认为是一种污染物。甲烷的氧化过程可以被视为一个拥有 7 年半衰期的动力学过程。

天然气可以作为蒸汽轮机或者工作温度更高的燃气轮机的燃料来发电。天然气比煤和石油更加清洁,产生单位热量时释放的二氧化碳更少。当产生相等的热量时,燃烧天然气比燃烧煤和石油要分别少释放 45% 和 30% 的二氧化碳,因此天然气被认为是最清洁的化石能源。天然气在生活中可用于生火做饭和取暖,并且可以取代汽油和柴油用作交通工具的燃料。

在室温和常压下,衡量天然气体积的标准单位是 1000ft^3 (28.3m^3)。这些天然气能提供大约一百万 BTUs(英制热量单位),也就是约 1GJ。 6000ft^3 (169.8m^3) 的天然气所蕴含的能量和一桶原油相当。

在第 8 章中我们将介绍,一些从天然气中产生的氢气,可以在高压条件下通过 Haber 方法与氮气化合产生氨(一种重要的生产化肥原料)。世界上 3%~5% 的天然气被用于这一用途。

天然气可以用管道稳定地输送。它在液化后可以用冷冻罐储存和运输,因此也可以用船跨越海洋运输。

氢气

氢气其实并不是一种能源,因为它必须通过消耗能量来获取,所以它一般被认为是一种能量载体。当今美国每年的氢气产量约为 900 万至 1000 万 t。氢气有很多用途,比如作为化学工业、石油提炼和金属焊接的原料或者产物。将分子量较大的石油转化为分子量更小的分裂物的过程称为加氢裂化。当前,氢气在交通及燃料电池方面的应用只是其应用的一小部分。

目前获得氢气的方法有很多,其中成本最低廉、使用次数最多(占 95%)的方法是利用高温精炼天然气来获得。地球上天然气的成分随地区的不同差别很大,某些地区的天然气中含有相当多的硫成分。有时,天然气只是精炼石油过程中得到的副产品。正如前面所提到的,在中东地区,精炼石油时得到的天然气副产品常常被直接烧掉,这是因为相比储存和运输天然气的成本,其自身的价值就微不足道了。

氢气还能通过其他途径获取,其中最常见的是电解水法,约 4% 的氢气是采用该方法获得的。以上方法的选择会在第 8 章中进行详细讨论。

可燃冰

另一种储量丰富、在未来可能会使用的能源是天然气水合物,它蕴藏在海洋深处。这种物质也被称作甲烷水合物或者可燃冰,是一种内含有可燃物的晶格结构的冰。

可燃冰在 19 世纪 60~70 年代首次被大量发现。现在它已经被认为是浅层(小于 2000m)海洋岩石圈的常见组成部分,表现为深海沉淀或大洋底部的突起。它一般蕴藏于深度大于 300m、底部温度在 2℃ 左右的海洋中。同时,它也在大陆架上广泛存在,经常出现于较深的湖泊,如西伯利亚的贝加尔湖。

此外,可燃冰在比较寒冷的区域,如阿拉斯加、西伯利亚和加拿大北部深度不到 800m 的大陆架中的砂岩或者粉砂岩里也能发现。

可燃冰在低氧水环境中由有机物质通过细菌降解产生。事实上,大量的甲烷可能会以自由气体气泡的形式出现于可燃冰区域的下方。它们稳定存在的温度约为 0℃,高于其分解形成液态水和气体甲烷的温度。

典型的可燃冰成分中 1mol 甲烷对应 5.75mol 的水。因此,在标准大气压下,1L 固体可燃冰融化可产生 168L 甲烷气体。

一般有两种方法可用来从这些可燃冰中提取甲烷。一种是通过加热,另一种是通过减压,显然后者耗能更少。

人们对于地球上可燃冰的蕴藏量众说纷纭,但是随着时间的推移预测值有所下

降。近期的估计值为 $1 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{15} \text{ m}^3$, 其能量相当于 500~2500 亿 t 标准煤, 比所有其他化石燃料储能之和(合 5000 亿 t 标准煤)的估计值要小, 但远远高于目前天然气(主要成分是甲烷)储能的预测值。

虽然可燃冰是一个非常重要的潜在燃料来源, 但是迄今为止仅在俄罗斯诺里尔斯克附近有一个商业开发的案例。目前, 日本和中国正在研究和开发该类项目。

由于可燃冰的蕴藏量可能非常巨大, 对经济的发展和解决能源困境意义重大, 因此被看作重要的潜在能源。

化学衍生燃料

在自然界中, 除了已发现的不可再生能源之外, 人们正高度关注由可再生资源(除了木材)生产的液体燃料。

在几百年前的亚洲和欧洲, 人们就已通过榨取油菜籽获得油, 并用作油灯燃料、机器润滑剂以及烹调用油。最近, 人们又发现了一种更好的油料植物, 由它榨出的油可以作为内燃机燃料。这种植物在德国叫做“Raps”, 在美国和加拿大叫做“Canola”。它在春天会开出嫩黄色的漂亮花朵。它们在德国北部大面积生长, 成为一道道亮丽的风景线。

世界上还有许多可用于提取燃料的生物原料。其中农作物燃料通常有以下两类。一种来自油料作物, 例如油菜籽、大豆、棕榈油, 以及一些富含植物油的种子和坚果。其中, 麻疯树坚果含油量高达 40%。另一种常见的农业燃料是富含糖分的农作物, 例如甘蔗、甜菜、甜高粱, 或富含淀粉的植物, 例如玉米、柳枝稷。这些作物经过一次酵母发酵处理后将产生可作为液体燃料的乙醇。在巴西, 乙醇约占其燃料的 45%, 所有的汽车都使用乙醇燃料。

当化石燃料的价格很高的时候, 人们开始利用玉米生产更经济的替代燃料。这导致很大一部分原本作为粮食的玉米被用来生产燃料, 从而使得相关食品的价格不断上升并发展成政治问题。

从动物脂肪中获取燃料正变得越来越具有吸引力。从鲸鱼脂肪中提取的鲸鱼油是第一种具有商业可行性的动物油燃料, 它常常被用作灯油和制造蜡烛。通过酯交换反应(催化作用下脂肪与短链脂肪族醇类发生的反应)可以利用很多动物粪便生产液体燃料。该方法最显著的优点是它提供了一种处理肉类加工场或鸡餐厅动物粪便的方法。

其他替代能源

人们正在研究开发一些其他的能源, 其中有的正在逐渐地取代旧能源, 以满足社会的能源需求。太阳能和风能是其中前景较好的替代能源。其他一些替代能源还包

括地热能、收集降水以及利用蕴含在海洋的潮汐和洋流中的能量等等。人们还在进一步探讨如何从自然现象中获取能量,提出了许多利用海浪能的计划^[5]。

出于经济性的考虑,人们一直对利用核裂变来供暖以及发电非常感兴趣。然而,在如何处理那些会长期存在的放射性废物的问题被解决之前,利用核裂变发电的安全隐患将一直存在。

绝大多数替代能源都有一个重要的特征,那就是时变特性。水资源的多少随着四季更替以及天气的变化而不同。太阳东升西落,风则来无影去无踪,而潮汐也具有明显的周期性。为此,我们要么将能源与需求在时间上进行合理匹配,要么发展有效的储能技术。

解决这一问题的关键在于找到一个能够有效匹配供需的能源存储机制,这一点将在后文详细阐述。

目前一个较为可行的方法是用大规模输电网对这些替代能源加以消纳。尽管核能和水电在某些地方也得到了应用,但是电网中的能源主要还是由化石燃料提供,例如煤炭和原油。当我们利用间歇性能源发电时,其可以被电网消纳,从而减少电网对化石燃料的需求。当电网用户的用电需求较大并且增加额外容量的成本较高时,使用这类替代能源尤其具有经济性。

电能的需求具有显著的日周期性与周周期性,且会因天气和一年中时间的变化而不同。为保证负荷平衡而产生的大规模储能问题(有时也被称作“削峰填谷”)将在后文进行讨论。生活中还有很多其他非稳态储能的例子,如用石油、天然气或者电来产生热量。

利用交通工具或者便携设备(如电脑、手机)储能是另外一种情况。在此情况下,能量的传输是单向的,能量储存设备直接或间接地从电网充电。

能量储存有很多种不同类型的需求,需要我们提供相应的解决方案。这些正是本书将要讨论的话题。

传统能源的枯竭和开发可替代能源的迫切需求,已经引起了全球政府机构的高度关注,并促使他们采取相应的行动。美国国会通过了《能源独立与安全法案》,并在2007年12月正式立法^[6]。这项法律旨在提高能量利用效率和可再生能源的利用率,具体内容包括提高交通工具、电气、照明的能量利用效率以及提高生物燃料产量,加速研发其他替代能源以及相关的能量储存方法。

2009年2月正式签署的《2009美国复苏与再投资法案》^[7]更进一步,除了提高能源利用效率、发展可再生能源及相关领域方面的研发资金大幅增加外,还有相当一部分资金投入到了研制电化学储能装置。

不难看出,能源问题在全球范围内正在获得越来越多的关注。在未来能源供应的蓝图中,储能技术将会变得越来越重要。当替代能源(如间歇性的太阳能和风能)得到更加广泛的利用时,储能技术将会变得极为重要。

本书接下来的章节将对储能技术展开讨论。

致谢 感谢斯坦福大学材料科学系固态离子实验室中很多学生和同事,以及德国乌尔姆的太阳能能源中心和德国基尔基督教耳底大学氢研究中心的工作者,他们对这个领域的发展做出了重要贡献。

参考文献

[1] M. King Hubbert, “Nuclear Energy and the Fossil Fuels”, American Petroleum institute Drilling and Production Practice Proceedings (1956), p. 5

[2] M. King Hubbert, “Energy Resources”, in National Research Council, Committee on Resources and Man, *Resources and Man*, W. H. Freeman (1969), p. 196

[3] M. R. Simmons, *Twilight in the Desert: The coming Saudi Oil Shock and the World Economy*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2005)

[4] K. S. Deffeyes, *Beyond Oil: The View from Hubbert's Peak Hill and Wang*, New York (2005)

[5] J. Cruz, ed., *Ocean Wave Energy: Current Status and Future Perspectives*, Springer (2008)

[6] *Energy Independence and Security Act of 2007*, which became law in the United States in December, 2007

[7] *American Recovery and Reinvestment Act of 2009*, which became law in the United States February, 2009

(梅生伟 译)

Preface

Introduction

Energy is necessary for a number of reasons, the most basic and obvious involve the preparation of food and the provision of heat to make life comfortable, or at least, bearable. Subsequently, a wide range of technological uses of energy have emerged and been developed, so that the availability of energy has become a central issue in society.

The easiest way to acquire useful energy is to simply find it as wood or a hydrocarbon fossil fuel in nature. But it has often been found to be advantageous to convert what is simply available in nature into more useful forms, and the processing and conversion of raw materials, especially petrochemicals have become a very large industry.

Wood

Wood has been used to provide heat for a great many years. In some cases, it can be acquired as needed by foraging, or cutting, followed by simple collection. When it is abundant there is relatively little need for it to be stored. However, many societies have found it desirable to collect more wood than is immediately needed during warm periods during the year, and to store it up for use in the winter, when the needs are greater, or its collection is not so convenient. One can still see this in some locations, such as the more remote communities in the Alps, for example. One might think of this as the oldest and simplest example of energy storage.

It was discovered long ago that it is possible to heat wood under oxygen-poor conditions such that some of its volatile constituents are driven off, leaving a highly porous carbon-rich product called charcoal. Charcoal has a higher heating value per unit weight than the wood from which it was produced, approximately

30,400 kJ kg⁻¹, instead of 14,700 kJ kg⁻¹. Thus, it is more efficient to store and to use to produce heat. This is an example of the conversion of a simple fuel into one with a higher energy value before storage.

Fossil Fuels

Coals

Natural deposits of carbon were also discovered long ago, and it was found that they can likewise be readily burned to produce heat. These solid carbon-rich materials are often described as various types of coal, with different energy contents. The lowest energy content form is called peat, followed by lignite (brown coal), subbituminous coal, bituminous coal, and then hard coal, or anthracite. Their approximate specific energy contents are shown in Fig. 1.

The harder forms have sufficient energy contents that it is economical to not only store them, but also transport them to other locations. Coals constitute the largest fossil fuel resource in the world and are now the most important energy source in a number of places. Where it is available, coal is the least expensive fuel, less than oil or natural gas.

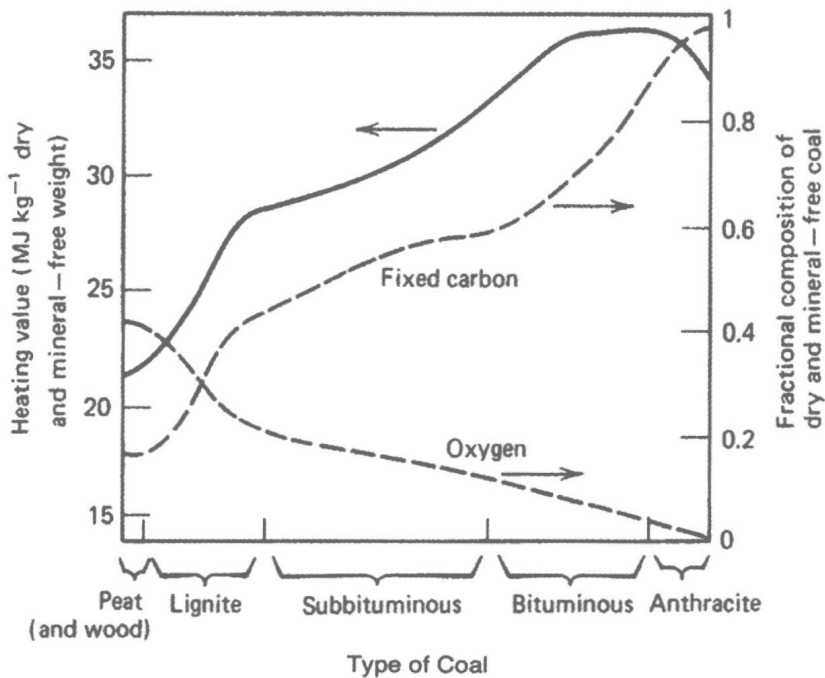


Fig. 1 Energy content and carbon, and oxygen contents of the different types of coal. Based on US DOE data