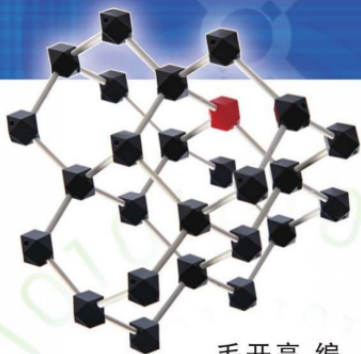


中学理科课程资源

结识 科学 能源



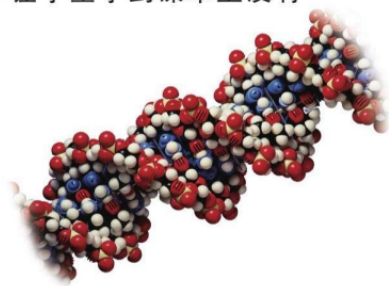
毛开亮 编

追溯数理化的演变历程
对话最新颖权威的方法
探索最成功的课程教学
感受最前沿的科技动态
理科教育的全程解码
数理化的直面写真

远方出版社



本套丛书从数理化三个方面介绍了中学阶段的知识要点，并且联系当今社会的发展，高科技的前沿，让学生学到课本上没有的知识。



责任编辑：胡丽娟
封面设计：璐莎

ISBN 978-7-80723-068-7



9 787807 230687 >

中学理科课程资源

结识科学能源

毛开亮 编

远方出版社

图书在版编目(CIP)数据

结识科学能源/毛开亮编. —2版. —呼和浩特:远方出版社,2007.8
(中学理科课程资源)

ISBN 978-7-80723-068-7

I. 结… II. 毛… III. 能源—青少年读物 IV. TK01—49

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 116930 号

中学理科课程资源 结识科学能源

编 者	毛开亮
出 版	远方出版社
社 址	呼和浩特市乌兰察布东路 666 号
邮 编	010010
发 行	新华书店
印 刷	廊坊市华北石油华星印务有限公司
版 次	2007 年 11 月第 2 版
印 次	2007 年 11 月第 1 次印刷
开 本	850×1168 1/32
印 张	306
字 数	3315 千
印 数	3000
标准书号	ISBN 978-7-80723-068-7
总 定 价	936.00 元(共 36 册)

远方版图书,版权所有,侵权必究。
远方版图书,印装错误请与印刷厂退换。

前 言

随着人们对新课程观的理解,课程资源的开发和利用越来越受到重视,其开发和利用是保证新课程实施的基本条件。新课程倡导学生主动参与、探究发现、交流合作,而课程资源对学生的发展具有巨大的推动作用,因此开发利用一切课程资源,为实施新课程提供环境成为当务之急。

在执行新课程计划中,应当树立新的课程资源观,教师应该成为学生开发和利用课程资源的引导者。学生应该成为课程资源的主体和学习的主人,应当学会主动地有创造性地利用一切可用资源,为自身的学习、实践、探索性活动服务。

为此,我们开发了《中学理科课程资源》丛书。这套丛书共 36 本,分为数学、物理和化学三个方面。根据新课标的改革方向,每个方面又分为教学、百科和新方位三个方向,是针对中小学教师和学生而编写的精品丛书。

《中学理科课程资源》的开发和利用说到底是为了学生的发展而展开的,让每一位理科教师在进行理科课程资源的开发和利用时能更多地关注学生自身存在的一切资源,激发和唤醒学生的多种潜能,为学生以后能主动学习、主动探索、主动发展奠定坚实的基础。

在本套丛书的编写过程中,我们得到了许多理科方面的专家及学者的指导和帮助,在此表示衷心的感谢。由于编者水平有限,错误、疏漏之处,希望广大读者批评、指正。

编 者

目 录

第一章 煤化学	1
第一节 绪 论	1
第二节 煤中硫和氮的变迁行为	3
第三节 煤中的矿物质及其反应行为	30
第四节 煤中微量元素的研究	41
第二章 太阳能利用的化学	71
第一节 引 言	71
第二节 太阳能转化光伏电池	84
第三节 太阳能与环境化学过程	89
第四节 其 他	99
第三章 燃料电池	103
第一节 绪 论	103
第二节 电催化剂	108
第三节 燃料电池系统简介	121



第四章 生物质能和生物制氢	127
第一节 引 言	127
第二节 生物质气化技术	143
第三节 生物质液化技术	163
第四节 生物质燃料乙醇	179
第五节 生物制氢	197
第六节 生物柴油简介	226
第五章 储氢研究进展	235
第一节 概 述	235
第二节 储氢原理	242
第三节 高压压缩	246
第四节 氢气液化	247





第一章 煤化学

第一节 绪 论

在中国乃至全世界,煤炭是最丰富的化石燃料,约占世界化石燃料资源的 75%。目前煤炭约占世界一次能源消耗的 30%。

目前,我国煤炭剩余探明可采储量在 1100 亿吨左右,石油剩余探明可采储量不足 30 亿吨,天然气为 1.7 万亿立方米(相当于 15 亿吨石油)。这种煤炭储量相对丰富,石油、天然气资源明显不足的国情,决定了我国是世界上少有的几个以煤炭为主要能源的国家。长期以来,煤炭在我国一次能源生产和消耗方面的比例均在 70%左右。2003 年我国煤炭产量约为 13 亿吨,原油产量约为 1.6 亿吨,进口油品达 1 亿吨。预计到 2050 年,煤炭在我国一次能源构成中的比例仍将在 50%以上。因此,在未来的几十年内,煤炭在我国能源结构中的主导





地位不会发生根本的改变。

煤炭的能源利用方式很多,但从社会需求、技术发展和经济承受能力来看,在未来的几十年内,煤炭的主要利用方式仍将是燃烧。直接燃烧仍将为主,但其比例可能会逐步下降,通过焦化、气化、液化、热解将煤转化为洁净气体、液体、固体燃料和化学原料的比例会逐步增加。煤中的有效组分在这些过程中转化为不同的能源形态,煤中的污染组分也同时发生着复杂的化学反应和形态变化。由于社会生态环境意识的逐步增强,环境因素已成为制约和影响煤炭能源利用的重要因素。因此,煤炭能源利用的发展方向是煤的高效洁净转化,而煤炭能源中的主要化学问题是以解决效率、污染和能源形式转化问题为核心的。

煤化学研究大约已有 170 年的历史,然而目前总体来说,煤化学还处于半理论、半经验状态,是一门不成熟的科学。煤组成结构是煤炭能源利用的基石,人们对煤组成结构的认识还是零散的、模糊的、宏观的,人们对煤极其复杂组成结构的研究,还停留在对其外部特征和个别性质的定性描述水平。现在主要的煤炭能源利用过程如燃烧、焦化、气化,主要依靠的还是煤炭的宏观和平均性质。现有有限的煤结构和反应性、煤中污染组分赋存状况和变迁规律的认识,还不足以在指导煤炭能源过程的技术进步方面产生显著的作用。煤化学研究还处在资料积累、信息收集和规律归纳的阶段。





尽管如此,近几十年来随着新技术和新方法的应用,以及社会发展和环境保护要求的推动,煤化学的研究还是取得了迅速发展,人们更加注重对煤组成结构、污染组分和有害元素的认识,以及这些组分在不同转化过程和阶段中的变化行为。本章力图对这些方面的新进展进行介绍性的描述。

第二节 煤中硫和氮的变迁行为

一、引 言

硫和氮属于煤中含量较高的杂原子,是煤转化利用过程中的主要污染源。长久以来,在燃烧前或加工过程中,有效降低煤中硫的含量,实现煤转化过程中含硫污染物的控制排放,一直是人们努力的目标。近年来,氮氧化物所引起的酸雨、光化学烟雾、臭氧层的破坏等环境影响也日益引起人们的重视。因此,对于煤中硫和氮的形态分布,以及各种形态在燃烧、转化利用过程中所发生的化学反应和转变规律的完整认识,将有助于指导煤转化过程中硫、氮控制排放工作的进一步深入。

二、煤中硫的变迁行为

煤中硫的形态、分布和反应性对其转变和变迁行为





有着极大的影响,因此准确测定其含量和形态是了解其变迁行为的前提。

1. 煤中硫的形态及分布

硫在煤中的含量从 0.2% 到 10% 不等。低硫煤中的硫主要来源于成煤植物中的含硫物质,例如植物中的蛋白质和含硫氨基酸——胱氨酸、半胱氨酸等。许多证据表明,高硫煤中的硫主要来源于在成煤过程中细菌对煤层受海水侵蚀而含有硫酸盐的还原。煤中的硫根据其存在形式分为物理掺入的杂质无机硫和煤分子结构组成部分的有机硫。

无机硫主要是硫化物、硫酸盐以及少量的单质硫。黄铁矿和白铁矿是煤中主要的硫化物,二者是化学组成相同、结晶形式不同的矿物。黄铁矿为立方晶体(密度 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$),白铁矿为斜方晶体(密度 $4.87\text{g}/\text{cm}^3$)。黄铁矿较稳定,反应性比白铁矿差,白铁矿加热到 450°C 能缓慢转化成黄铁矿。黄铁矿在煤中比较常见,同时二者化学性质相近,因此通常统称为黄铁矿,很少区别研究。黄铁矿在煤中以下面的形式存在:矿脉的形式;结核的形式;不连续的微晶。

煤中硫化物硫除黄铁矿外,另外含有少量的闪锌矿(ZnS)、方铅矿(PbS)、黄铜矿(CuFeS_2)等。在新开采的煤样中有很少的硫酸盐矿物,如:石膏和重晶石。放置后煤样中的硫酸盐主要是各种水合态的硫酸亚铁、硫酸铁,其来源于煤储存过程中黄铁矿的氧化。硫酸盐在煤中的





含量一般低于 0.1%，而且由于它的水溶性，因此这种形式的硫在煤的净化过程中一般不考虑。元素硫在煤中的比例同样很小，一般小于 0.2%。Duran、Vorres、Hackky 等应用气相色谱法、同位素³⁴S/³²S 比值法、色谱质谱法，对新开采的煤与风化煤的对比研究表明，新开采的煤中未检测到单质硫的存在，因此认为单质硫不是煤的天然组成，黄铁矿的氧化是其来源。在风化煤中单质硫是以 S₆、S₇、S₈ 的形式存在。

有关煤中有机硫存在形态的数据相对较少。一个原因是有机硫是煤大分子结构的一部分，以难溶、难脱除的交联结构及杂环形式存在；另一方面采用剧烈反应的研究方法会改变含硫组成的形态和结构。一般认为有机硫可分为以下几类。

①脂肪和芳香硫醇 R—SH, Ar—SH。

②脂肪、芳香或混合硫醚 R—S—R, ArS—Ar, R—S—Ar。

③脂肪、芳香或混合二硫化物 R—S—S—R, Ar—S—S—Ar, R—S—S—Ar。

④噻吩类杂环化合物。

⑤硫醌类。

Sutherland 和 Solomon 采用电子扫描显微探针法，对无机硫和有机硫的不同空间分布检测表明，无机硫是以簇形分布，而有机硫是相对均匀的形式分布。虽然有有机硫是煤分子结构的一部分，但是在煤的各个显微组分





中并不是均匀分布的。Harris 和 Raymond 用电子探针显微分析法对高硫煤的研究表明,不同显微组分中有机硫含量存在如下顺序:壳质组 > 镜质组 > 惰质组。Hsieh 和 wert 等用透射电镜(TEM)对 Illinois No. 5 煤的研究也发现,镜质组中孢子体有机硫的含量显著高于其他显微组分。Tseng 等对另外三种煤分离的各显微组分的研究得到与此相同的结果。

2. 煤中硫的测定

国家标准 GB 214—83 提供了三种煤中全硫的测定方法:重量法(艾什卡法)、库仑滴定法和高温燃烧中和法。美国材料与试验协会 ASTM 标准 D 3177—75 所列是艾什卡法、氧弹法和高温燃烧法。

无机硫的测定主要是指煤中硫酸盐硫和黄铁矿硫的测定。国标 GB 215—82 及美国 ASTM D 2492—80 提供类似的测定方法,都基于下面两个假设:煤中的硫仅存在为硫酸盐硫、黄铁矿硫和有机硫三种形态;硫酸盐硫都溶于稀盐酸,黄铁矿和有机硫则不溶,黄铁矿溶于稀硝酸,有机硫则不溶。

这几种测定无机硫的方法虽在工业上广泛使用,但像许多研究者所指出的那样,存在下面一些问题:煤中可能存在的非黄铁矿硫化物没有被测定;黄铁矿被煤颗粒包裹而没有被完全分析等。

煤中有机硫的测定包含两方面的内容,一是有机硫含量的测定,一是有机硫形态的测定。





我国标准及 ASTM 标准对煤中有机硫含量的测定都采用差减法。

有机硫 = 总硫 - 硫酸盐硫 - 黄铁矿硫 (1-1)

由于间接差减法将黄铁矿和硫酸盐的分析误差并入有机硫,许多学者提出不同的直接测量的改进方法。McGowan 提出利用高氯酸逐级氧化分析煤中各种硫的方法。Sutherland 和 Solomon 提出显微探针分析法(EPM)。Raymond 采用 EPM 法对 29 种美国煤中有机硫进行了分析。Timmer 等将扫描电子显微镜与能量色散 X 射线(SEM—EDX)相结合用于煤中有机硫的分析,除两种高黄铁矿煤外,和化学分析取得较好的一致性。HSieh 和 Wert 等用透射电镜(TEM)对煤中有机硫进行分析,此法可以避免色散效应、黄铁矿和硫酸盐对有机硫的影响。这些仪器分析方法都需要对样品进行特殊处理,因为所用样品量少以及煤的不均一性,所以要做许多样品分析,并进行统计平均,以克服每次分析的随机误差,才能对一个煤样得出具有代表性的结果。这些方法主要适合于煤的微观结构和某一显微组分中硫含量的测定。

分析煤中有机硫的化学结构和形态是极困难的。化学方法,如快速热解法、程序升温还原法、程序升温氧化法等,可提供一定有关有机硫形态的信息,但是这些方法都不同程度地存在下面一些缺点:由于质量传递的限制导致逆反应的发生;较差的硫平衡;黄铁矿和有机硫峰的





重合,导致谱图解析困难;特别是剧烈反应使有机硫可能从一种形态转变为另一种更稳定的形态。所以近年来非破坏性的物理测试方法得到较快发展。

X 射线光电子能谱(X-ray photo electron spectroscopy,XPS)是目前最常用,也最为有效的煤中硫形态仪器测试方法。当物体被单色 X 射线照射时,电子被激发,电子的动能是由元素和它的化学键的状态所决定的。硫是通过观测其 2p 电子的跃迁来研究其存在的化学状态。硫的 XPS 谱 2p 峰是一个从 162~166eV 的不对称宽峰,包括 $S^2p^{\frac{1}{2}}$ 和 $S^2p^{\frac{3}{2}}$ (比例为 1/2)。早期工作发现,硫在 164.0eV 出现一个所有二价硫的总包峰,因此不可能进一步区分硫醇、硫醚、二硫醚、噻吩和黄铁矿。Kelemen 等通过模型化合物与煤中硫的对比研究,把硫的 2p 峰分解为两个信号,在 164.1eV 的峰确定为噻吩类硫的信号,在 163.3eV 的峰为脂肪硫的信号。XPS 所确定的脂肪硫包括硫醇、硫醚、二硫醚等,进一步的区分是不可能的。Kelemen 采用 XPS 的研究同时显示,噻吩类硫在有机硫中的比例随煤阶的升高而增加,以及在热解过程中部分脂肪类热不稳定有机硫可以转化为噻吩类有机硫。虽然 XPS 能对煤中有机硫的形态提供一定的信息,但 XPS 是一种表面分析技术,受电子逸出深度的影响,通常只能分析表面下 2~4nm,同时硫 2p 峰的分辨率较低,光谱的解析比较困难。

X 射线吸收光谱也被成功地用于煤中硫的形态分





析。当来自同步辐射光源的一束强 X 射线通过样品时,随 X 射线能量增大,吸收逐渐改变,当有足够能量激发吸收原子的电子时,吸收迅速上升构成吸收边。在这吸收边区域的谱线即 X 射线吸收近边谱(X-ray absorption near edge spectroscopy, XANES)。在略为高一些的能量范围,观察到的吸收振荡谱称为扩展 X 射线吸收精细谱(extended X-ray absorption fine structure spectroscopy, EXAFS)。Hussam 等研究了硫的 K 一边(2472eV)XANES 和 EXAFS 谱。K 一边谱对应于硫原子最内层(k 层)电子的激发即 s-p 电子跃迁。通过对煤样品中硫的分析发现,谱图至少可以区分为六个峰和一些肩峰,因此认为此项技术可用于化石燃料中硫的分析。Huffman 与 Gorbaty 等以一系列模型化合物为对照,利用 XANES 和 EXAFS 技术,对煤中硫化物进行了仔细研究。应用最小二乘法和微商法可以定量分析煤中硫的主要形态。这些形态包括脂肪硫、噻吩硫、砒、亚砒、黄铁矿硫和硫酸盐硫。

3. 硫在转化中的变迁

不同形态的硫在煤的转化过程中表现出不同的变迁行为,一般将煤中的硫分为黄铁矿硫和有机硫两大类来研究。

(1)燃烧过程。煤中的硫无论其存在形态,在燃烧过程中都转化为 SO_2 。少部分 SO_2 与碱性矿物质反应,以硫酸盐形式留存在灰渣中,还有极少的 SO_2 转化

