

能源化学导论

廖晓垣 编著

华中理

社

内 容 提 要

化学能是重要的能的形态。本书从能源和能的角度论述与化学能的变换有关的化学问题，把物质看成是能的载体，把化学反应看成是变换化学能的一种手段。

全书由八章组成。绪论之后，是能源化学的理论基础；以后分别讨论了热能、电能与化学能的相互变换和光能的化学变换；介绍了煤的气化、液化和重油的分解；论述了有效能的概念及其应用；以及新能源体系中的氢能体系、合成气化学体系和节能问题。

本书可作高等院校有关能源科学方面高年级学生的参考教材，亦可供能源专业的师生和从事能源研究的科技工作者参考。

能 源 化 学 导 论

廖晓垣

责任编辑 戴康本

*

华中理工大学出版社出版发行

(武昌喻家山)

新华书店湖北发行所经销

华中理工大学出版社印刷厂印刷

*

开本：787×1092 1/32 印张：10.625 字数：233 000

1989年12月第1版 1989年12月第1次印刷

印数：1—1 000

ISBN 7-5609-0378-9/O·64

定价：2.12元

前 言

物质和能是不可分割的。两者总是同时存在，要么两者都没有。而且当其中的任何一种发生变化时，另一种也必然随之发生变化。能量的变化是物质变化的单值函数。

能源化学把物质看成是能的载体，把化学变化仅仅看成是变换化学能的一种手段。这与传统的化学科学和化学工程科学的着眼点是不同的，后者侧重点在“物质”，能源化学的侧重点在“能”。

由于化学能在能的储存、变换、输送和利用等方面具有特殊的意义，所以能源化学在整个能源科学中也应占有重要的位置。然而事实上，能源化学似乎尚未形成一个独立的体系。国内至今也没有一本能源化学方面的专著。这与当今大力开展能源科学的研究和发展能源工业的实践是很不适应的。

有鉴于此，作者萌发了写一本能源化学方面的书的念头，并得到了编者的支持和鼓励。可是动笔写起来，才知道这不是一件容易事。能源化学所涉及的内容太宽，作者仅在某些领域作过些许研究，在没有现成参考书的情况下，要将散在于多种学科中的材料组织成章，需要有很广的知识面，又要有组织和驾驭材料的能力，但作者无论从哪方面来说都是很不胜任的。

人所共知，能有多种表现形态。而且各种能态之间可以相互变换。我们“用能”，就是通过物质的运动和变化引起能态的变换才得以实现的。所以，本书的重点是各种能态与化学能之间的相互变换。在绪论和热力学基础之后，用了四章的篇幅来论述这种变换。考虑到节能的科学意义和实用价值，在第七

章介绍了对节能有理论指导意义的有效能概念及其应用，并在最后一章——新能源体系中，专门有一节论述了节能体系。作为新能源体系，本书重点介绍了诱人的氢能体系。

本书承鲍银堂教授审阅，谨致谢忱。

由于作者水平有限，书中缺点、错误在所难免，若蒙读者批评指正，则不胜感谢之至。

作者 谨识

1987年8月于武昌珞珈山

目 录

第一章 绪论	(1)
§1.1 能源问题的重要性	(1)
1.1.1 能源与国民经济的关系	(1)
1.1.2 世界能源供求	(2)
1.1.3 我国能源形势	(5)
1.1.4 能源的变迁	(6)
1.1.5 节约能源	(6)
1.1.6 能源与环境	(7)
§1.2 能与能源	(8)
1.2.1 能的概念	(8)
1.2.2 能源	(8)
1.2.3 能源的种类	(10)
1.2.4 能的形态	(11)
§1.3 能源化学	(12)
1.3.1 化学能的重要性	(12)
1.3.2 能源化学	(14)
参考文献	(17)
第二章 能的变换及其原理	(18)
§2.1 热力学基础	(19)
2.1.1 能态变换的守恒原理	(19)
2.1.2 能态变换的限制	(24)
2.1.3 能态变换的推动力	(29)
§2.2 化学能	(34)
2.2.1 化学能的本质	(34)
2.2.2 化学能的释放	(39)

2.2.3 化学能变换的限度	(43)
§2.3 能的变换概观	(47)
参考文献	(52)
第三章 热能与化学能的相互变换	(53)
§3.1 燃烧反应	(53)
3.1.1 矿物燃料	(53)
3.1.2 燃烧反应	(56)
3.1.3 燃料燃烧对大气的污染及防治	(72)
§3.2 热能向化学能的变换	(77)
3.2.1 化学热管	(78)
3.2.2 化学热泵	(81)
参考文献	(83)
第四章 电能与化学能的相互变换	(85)
§4.1 概 述	(85)
4.1.1 电化学反应的特点	(85)
4.1.2 电极电势	(89)
4.1.3 电极反应	(90)
§4.2 化学能向电能的变换	(95)
4.2.1 一次电池	(95)
4.2.2 燃料电池	(113)
§4.3 电能向化学能的变换	(139)
4.3.1 能量平衡关系	(140)
4.3.2 能的转换效率	(142)
4.3.3 电解槽的电流电压特性	(142)
4.3.4 理论工作电压	(145)
4.3.5 电流效率	(146)
4.3.6 经济电流密度	(148)
§4.4 二次电池	(150)
4.4.1 构成实用二次电池的条件	(151)

4.4.2	实用二次电池	(152)
4.4.3	新型二次电池	(158)
	参考文献	(163)
第五章	光能的化学变换	(165)
§5.1	概 述	(165)
§5.2	光能的化学变换	(169)
5.2.1	光化学反应的一般原理	(169)
5.2.2	光化学反应的敏化效应	(171)
5.2.3	光化学反应的基本形式	(173)
5.2.4	几种储能型光化学反应	(175)
§5.3	光能的电化学变换	(178)
5.3.1	半导体 - 溶液的界面特性	(179)
5.3.2	光敏电解	(180)
5.3.3	电化学光电池	(181)
5.3.4	色素敏化	(183)
5.3.5	局部光电池反应	(185)
5.3.6	光再生电池	(186)
§5.4	光能的生物化学变换	(188)
5.4.1	光合作用	(189)
5.4.2	人工光合作用	(196)
5.4.3	生物质能	(204)
	参考文献	(210)
第六章	燃料加工化学基础	(212)
§6.1	煤的气化	(212)
6.1.1	概 述	(212)
6.1.2	煤的干馏	(213)
6.1.3	炭与气化剂的反应	(215)
6.1.4	气化过程	(216)
§6.2	煤的液化	(225)

6.2.1 概 述	(225)
6.2.2 煤的液化机理	(228)
6.2.3 煤的液化方法	(230)
§6.3 重油的分解	(237)
参考文献	(241)
第七章 有效能	(243)
§7.1 有效能的概念及有效能的损耗	(244)
7.1.1 能的质与量	(244)
7.1.2 环境的影响	(245)
7.1.3 能的价值尺度——有效能	(247)
7.1.4 有效能的损耗	(250)
§7.2 物理有效能与化学有效能	(252)
7.2.1 物理有效能	(252)
7.2.2 化学有效能	(253)
§7.3 工业过程的有效能分析	(264)
7.3.1 热效率与有效能效率	(264)
7.3.2 等温化学反应体系	(265)
7.3.3 绝热过程的有效能损耗	(266)
7.3.4 电化学过程	(266)
7.3.5 应用示例	(268)
参考文献	(272)
第八章 新能源体系	(273)
§8.1 氢能体系	(273)
8.1.1 概 述	(273)
8.1.2 氢的制造	(275)
8.1.3 氢的输送和储存	(293)
8.1.4 氢的利用	(303)
§8.2 合成气化学体系	(304)
8.2.1 由合成气制甲醇	(306)

8.2.2 由甲醇合成汽油	(307)
§8.3 节能体系	(308)
8.3.1 能源联合企业和总能体系	(308)
8.3.2 排热的回收利用	(310)
参考文献	(326)

第一章 绪 论

近年来，能源问题的重要性越来越为人们所认识。这不仅因为能源是发展国民经济的重要物质基础和前提条件，还因为人类正面临着能源形势的严峻挑战，以及因能源而引起的环境污染等问题。所以，各国都有自己的能源政策，不少国家都把能源问题当成本国的战略重点来对待。

§1.1 能源问题的重要性

1.1.1 能源与国民经济的关系

无论是日常生活还是生产活动，人们时刻不能离开能源。随着生产的发展，社会的进步，人们所消耗的能源也日益增多。

早期的人类社会，主要靠人力从事生产活动，所以那时的生产水平是很低的，社会发展也十分缓慢。经过几千年的奋斗，18世纪中叶，发明了蒸汽机，在开始大规模使用化学能源之后，才导致了产业革命，社会生产力才有了大幅度增长。以后又发明了气轮机、内燃机，用能规模越来越大。人类学会使用电能并实现了将燃料的化学能向电能的变换之后，能源消耗量飞速地增长，生产力飞速地发展，社会也飞速地进步，社会财富空前地丰富起来。因此可以说，现代化社会是建筑在巨大的能源消耗之上的。

大量统计资料表明，一个国家的国民生产总值和它的能源消耗量大体上成正比。衡量一个国家的发展水平有多种尺度，但唯有国民人均能源年消耗量可以作为综合尺度。联合国正是

以这种综合尺度来衡量世界各国的发展水平，即消耗的能源折合成标准煤计，达到1.5吨/(人·年)以上的为工业化国家，1.0吨/(人·年)以下的为发展中国家。这是比较科学的划分方法。1980年我国总能源消耗约6亿吨标准煤，但我国人口众多，人均年能源消耗量尚不到1.0吨标准煤，所以我国是发展中国家。到2000年，我国能源总消耗量将达14.6亿吨标准煤（第三章表3.1），因此，我们可以由发展中国家进入小康水平，为下一世纪进入发达国家的行列打下基础。60年代初，日本的能源消耗仅达1.4吨标准煤/(人·年)左右，还算不上工业化国家。10年后，日本的能源消耗量是10年前的3倍多，这是惊人的增长速度。在此期间，日本取得了世界第一的国民经济增长率，一跃而超过西欧诸国，成为资本主义世界中仅次于美国的经济大国。

现代家庭中的直接用能也日益增多。冬天的暖气、夏天的冷气需要消耗能源，电视机、电冰箱、洗衣机、电热锅等也要能来驱动。如果能源短缺，电力供应不足，这些现代家用电器则顶多不过是些赏心悦目的陈列品而已。倘若夜间突然停电，当我们不得不又重新燃起蜡烛或点起油灯的时候，我们定然会切身体会到现代日常生活中能源的重要性。

能源与国防现代化的关系更不待言。不但生产各种武器需要消耗大量的能源，而且使用各种武器也需要能源。倘若飞机、坦克、舰艇、大炮、导弹等没有能源来驱动，则不论其制作如何精良，性能如何先进，也是枉然。一句话，如果能源不足，国家的安全是得不到可靠保障的。

总之，能源与国民经济、国防建设以及人们日常生活的关系至为密切，所以各国对于能源问题都十分重视。

1.1.2 世界能源供求

目前，全世界人口已达到50亿左右，这是一个庞大的数

字。全世界的能源消耗量自然也是一个庞大的数字。如果将各种能源折算成标准石油，且用 Mt ($1\text{Mt} = 4.4 \times 10^{-2} \text{EJ}$) 为单位计，1977年世界总能耗达到6498Mt (表1.1)^[1]。其中美国能耗

表 1.1 世界能源供求概况 (Mt 标准石油, 1977年)

国家 或地区	需求 (A)	供 给 (B)						(B) - (A)
		煤	石油	天然气	原子能	水电及 其它	合 计	
美国	1817.0	394.4	469.2	449.9	63.8	55.2	1432.5	- 384.5
加拿大	203.4	15.7	77.2	59.9	6.7	56.2	215.7	+ 12.3
日本	342.9	11.2	0.6	2.7	7.2	17.4	39.1	- 303.8
英国	214.3	71.1	39.1	34.7	9.9	1.0	155.8	- 58.5
联邦 德国	264.7	83.6	5.5	14.9	8.6	4.2	116.8	- 147.9
意大利	143.8	1.2	1.1	11.5	0.8	13.0	27.6	- 116.2
资本主义 世界	4658.4	854.4	2434.5	976.9	115.0	310.1	4690.9	+ 32.5
苏联	979.3	350.2	546.0	279.7	8.3	35.0	1219.2	+ 239.9
东欧	405.1	267.1	21.1	44.6	2.7	5.4	340.9	- 64.2
中国	455.2	339.0	94.0	14.0	0	19.2	466.2	+ 11.0
全世界	6498.0	1810.7	3095.6	1315.0	125.9	369.7	6716.9	+ 218.9

最多，占世界总能耗的28%，为苏联能耗的185.5%。我国能耗仅次于美、苏，居世界第三位，为日本能耗的132.8%。发达的资本主义国家，其能源大多不能完全自给。能源资源最为缺乏的国家是日本，几乎所需能源的90%靠进口解决；其次分别是意大利、法国和联邦德国。美国能源进口虽然只占总能耗的21.2%，但其绝对数量却很大，甚至超过了日本的全年总能源消耗量。

本世纪50年代初到70年代中，资本主义世界的能源消耗几乎成直线增长（图1.1）。后来，人们特别注重节能，能源消耗的增长速度有所减慢，但逐年增长的总趋势是难以改变的。

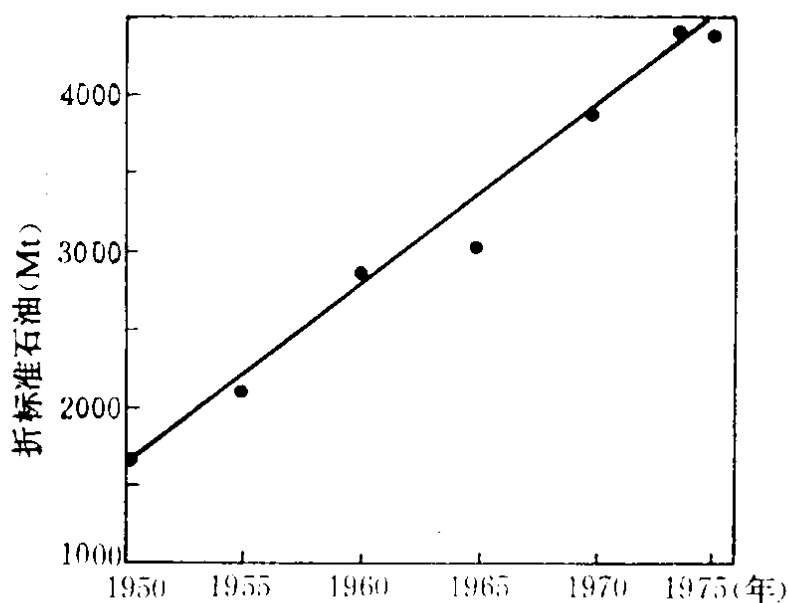


图 1.1 资本主义世界能源消耗的增长

另一方面，在世界能源结构中目前占主导地位的矿物燃料是一种非再生性能源，它有自己的极限储量。消费多少，它的储量就减少多少，即沿着所谓“硬能途径”(hard energy path) 单调地趋向枯竭。世界矿物燃料的储量如表1.2所示^[2]。

表 1.2 世界矿物燃料的储量

项 目	石 油	天 然 气	煤 炭	铀
探明可采储量	1978年	1977年	1977年	1975年
(R)	$1.02 \times 10^{11} \text{m}^3$	$1.13 \times 10^{13} \text{m}^3$	$6.4 \times 10^{14} \text{kg}$	$1.31 \times 10^9 \text{kg}$
年生产量	1978年	1977年	1977年	1974年
(P)	$3.5 \times 10^9 \text{m}^3$	$2.43 \times 10^{11} \text{m}^3$	$2.47 \times 10^{12} \text{kg}$	$1.85 \times 10^7 \text{kg}$
R/P(年)	29	46.5	259	71

探明可采储量 R 是通过下式计算出来的：

$$R = R_0 + \sum_y D(y) - \sum_y P(y) \quad (1.1)$$

式中， R_0 为基准年份的探明可采储量， D 为年 (y) 新发现量， P 为年开采量。

1.1.3 我国能源形势

新中国成立以来，我国能源工业发展很快。1980年与解放初期相比，煤的产量增加了18倍，石油产量增加了880多倍，天然气产量增加了1200多倍，水力发电增加了80多倍。同期能源消耗总量增加了24倍，比世界能源消耗的平均增长速度大6倍。

我国能源资源储量比较丰富，水力资源占世界第一位，煤炭资源占世界第三位。资源的品种也比较齐全，不仅有各种可燃性矿物燃料，而且核燃料的储量也相当可观。但是，我国人口众多，人均能源资源储量却并不乐观。例如据统计，我国人均拥有的可采矿物能源资源只有139吨标准煤，不及苏联的1/7，不及美国的1/5。我国的能源结构中，煤炭约占70%，石油仅占20%左右。而且在今后相当长的一段时间内，这种基本结构不会有大的改变。“七五”期间我国将建设核电站，从而填补核能的空白。但核能所占能源的比重微乎其微。

1980年我国总能源消耗量约6亿吨标准煤。如果按照目前的能耗水平，到本世纪末，国民生产总值翻两番，则总能源消耗量也要翻两番，从而达到24亿吨左右标准煤。由于新建能源基地投资大，建设周期长，显然不可能达到这个数字，据估计，只可能达到14亿吨左右标准煤的数字。由此可见，我国的能源供应同国民经济的发展速度不相适应的矛盾是十分突出的，这需要开源与节流并重，而且在近期内要把节能放在优先

地位。

1.1.4 能源的变迁

人类利用能源经历了柴草时期、煤炭时期、石油和天然气时期，现在已开始进入核能时期，下一世纪将进入太阳能与核聚变能时期。这种能源的变迁是人类社会进步的必然结果。

柴草时期持续的时间最长久。直到上一世纪50年代，柴草所提供的能量还占人类全部能耗的90%。但此后不过几十年，柴草迅速让位给煤炭。1900年，煤炭占了人类总能耗的70%。本世纪50年代末、60年代初，石油逐渐取代煤炭而登上了能源“霸主”的宝座，一些工业化国家相继完成了由煤向石油为主要能源的过渡。这些国家赶上了“廉价石油时代”，得到了不少好处。特别是日本，10年工夫便从一个中等国家一跃而成为世界经济大国。

1973~1975年，石油两次涨价，价格上涨4倍多，“廉价石油时代”已一去不复返。因而，目前人类又面临着一次新的能源更替。这次能源更替是由矿物燃料向核能、太阳能过渡。这是历史上任何一次能源更替所无法比拟的、更高层次的、复杂但又是一劳永逸的能源更替。

1.1.5 节约能源

目前人类每年消耗的能源如此之多，人们不禁要问，这些消耗的能源，其利用率是否很高了呢？显然不是这样。目前的情况是，工业窑炉的热效率一般低于50%，冶金炉的热效率大多为20~30%。以煤或重油为燃料的大型现代化火力发电厂，其能量转换效率最高也不过40%。至于在原子能发电站，由核燃料所释放的核能，甚至只有百分之几转换成了电能。

在我国，由于科学技术比较落后，能源的利用率更低，浪费也更加惊人。世界资源研究所的一份报告的统计数字表明，

每生产1美元的国民生产总值，目前我国的耗能量(43394 kJ)是法国耗能量(8719 kJ)的4.98倍，日本耗能量(9797 kJ)的4.43倍，印度耗能量(26346 kJ)的1.65倍。

因此，提高能源利用率，节约能源具有重大意义。据估计，节约1吨石油比多开采1吨石油要合算得多。即使没有别的效益，我们至少还多保存了1吨石油。所以，有人称节能为“第五大能源”，这是很有道理的。

但节能也不是一件简单的事，一要引起全人类足够的重视，二要依靠科学技术的进步。苏联科学家契尔科夫指出：“人们的观点从来也没有统一过，但在节约能源的问题上却需要统一意志，就象共乘一条船的人需要统一意志一样。”^[3]将燃料在燃料电池中进行“冷燃烧”，其化学能中的有效部分至少在理论上可以100%地转化为电能(见4.2.2)；如果将水冷式原子反应堆改为高温气冷反应堆(HTR)，其高温热通过循环化学法分解水制氢(§8.1)之后再推动气轮机发电，其总的能源利用效率可望大为提高。这些都需要依靠科学技术的进步。

1.1.6 能源与环境

能源问题的重要性还在于由能源引起的环境污染的严重性。火力发电厂及原子能发电站排出的大量废热能引起“热污染”；工业城市林立的烟囱排出的大量烟尘使大气的可见度降低；硫的氧化物能形成酸雨；充斥街头的汽车排放出的大量氮的氧化物能形成毒性很强的光化学烟雾；……。这一切，都与能源(特别是大量燃烧矿物燃料)有密切关系。人类大量使用矿物燃料所建设起来的文明社会，却面临着矿物燃料的燃烧所造成的公害的威胁。污染问题不但直接危害人类的生存，而且破坏生态平衡，间接对人类构成威胁。可以说，污染问题是人类所面临的几个最大问题(还有人口问题、能源问题等)之一。

解决污染问题除了认真治理（见3.1.3）之外，根本的办法是大力开发太阳能（第五章）和氢能（§8.1）等“清洁能源”，以减少矿物燃料的使用量。

§1.2 能与能源

1.2.1 能的概念

要给能下一个简单而确切的定义是颇困难的。能(energy)一词来源于希腊语“*ενεργεια*”，是“作功的本领”之意。于是，不少书上把能定义为“作功的本领”^[4]，或者换一种说法，说能是“产生某种效果（变化）的能力”^[5]。但是人所共知，我们周围的环境如大气、海洋中含有极其丰富的能。它们为什么不能为人类提供“作功的本领”和“产生某种效果的能力”呢？英国物理学家开尔文曾说：“能量中有可用能(available energy)和不能变为有用功的扩散能(diffuse energy)。”显然，大气和海洋中的能对我们来说，就是开尔文所说的“扩散能”，是不具有作功本领的。

本书试给能下一个较长的定义，即能是和物质相互依存而且可以按爱因斯坦公式

$$E = mc^2 \quad (1.2)$$

相互转化的某种东西。其变化量 ΔE 是物质运动变化的单值函数，可表示为广义的势(potential) ΔJ 之减少与广义的通量(flux) Q 的乘积之和

$$\Delta E = \sum(-\Delta JQ) \quad (1.3)$$

式(1.2)中， E 为能量； m 为质量； c 为光速。

1.2.2 能源

能源虽然不象能那样抽象，但也不容易下一个简单而精确