



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101573173 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 12

(21) 申请号 200780048785. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007. 11. 08

B01D 61/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

审查员 王丹

60/858, 245 2006. 11. 09 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 06. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/023541 2007. 11. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02008/060435 EN 2008. 08. 21

(73) 专利权人 耶鲁大学

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 R·L·麦金尼斯 M·以利梅勒克

J·麦卡琴

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 吴鹏 厉锦

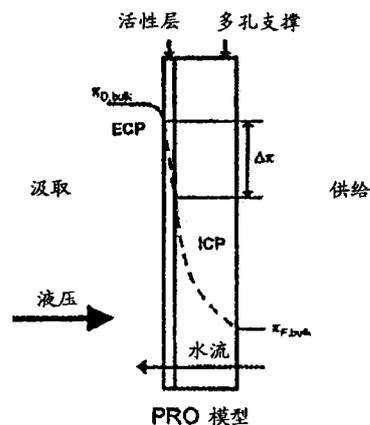
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 4 页

(54) 发明名称

渗透式热机

(57) 摘要

一种利用半透膜将渗透压转化为电能、从而将热能转化为机械功的方法。称为渗透式热机(OHE)的闭环压力延迟渗透(PRO)处理利用浓的氨-二氧化碳汲取溶液产生高的渗透压,其逆着液压梯度产生一通过半透膜的水流。涡轮机内汲取溶液的增大的体积的压降产生电力。通过将稀释的汲取溶液分离成在渗透式热机中被再利用的再次浓缩的汲取溶液和去离子水工作流体,将处理保持在稳定运转状态下。



1. 一种利用氨 - 二氧化碳渗透式热机发电的方法, 该方法包括步骤:
  - a) 在半透膜的第一侧将浓的汲取溶液加压至低于其渗透压的液压, 其中, 所述浓的汲取溶液包括比例至少为 1 : 1 的氨和二氧化碳;
  - b) 在所述半透膜的相对侧引入一部分基本去离子的稀释的工作流体;
  - c) 使一部分所述稀释的工作流体穿过半透膜进入加压的汲取溶液中, 以形成使得所述汲取溶液的体积膨胀的流体流, 从而形成稀释的汲取溶液;
  - d) 引导所述汲取溶液流通过涡轮机以产生电力; 以及
  - e) 从所述稀释的汲取溶液中热分离出氨和二氧化碳; 以及
  - f) 再循环氨和二氧化碳以再次浓缩成浓的汲取溶液。
2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述浓的汲取溶液中氨与二氧化碳的比例在 1 : 1 至 2.5 : 1 之间。
3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述浓的汲取溶液的浓度在 0.1 至 12 摩尔每升之间。
4. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中, 所述浓的汲取溶液的浓度在 3 至 6 摩尔每升之间。
5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 从所述稀释的汲取溶液中热分离出氨和二氧化碳包括气体剥离处理。
6. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中, 所述气体剥离处理包括利用低温蒸汽。
7. 根据权利要求 6 所述的方法, 其中, 在 35°C 至 250°C 的温度下和 0.05 个大气压至 10 个大气压的压力下进行所述气体剥离处理, 其中所述温度与压力成比例。
8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述流体流至少为  $25 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ 。
9. 一种渗透式热机, 包括:
  - 具有半透膜的膜系统, 该半透膜具有第一侧和相对侧;
  - 与半透膜的相对侧流体连接的稀释的工作流体的源;
  - 与半透膜的第一侧流体连接的浓的汲取溶液的源, 该浓的汲取溶液包括比例至少为 1 : 1 的氨和二氧化碳;
  - 将浓的汲取溶液加压的压力交换器;
  - 在半透膜的第一侧的下游流体连接到膜系统的涡轮机;
  - 与涡轮机的下游流体连接的分离处理装置; 以及
  - 与半透膜的第一侧和相对侧流体连接的再循环系统。
10. 根据权利要求 9 所述的渗透式热机, 其中, 所述浓的汲取溶液中氨与二氧化碳的比例在 1 : 1 至 2.5 : 1 之间。
11. 根据权利要求 10 所述的渗透式热机, 其中, 所述浓的汲取溶液的浓度在 0.1 至 12 摩尔每升之间。
12. 根据权利要求 9 所述的渗透式热机, 其中, 所述分离处理装置包括气体剥离处理装置。
13. 根据权利要求 12 所述的渗透式热机, 还包括与气体剥离处理装置热连接的低等级的热源。
14. 根据权利要求 9 所述的渗透式热机, 其中, 该渗透式热机的每单位膜面积的功率输出至少为  $150 \text{W}/\text{m}^2$ 。

## 渗透式热机

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求申请号为 60/858245、申请日为 2006 年 11 月 9 日的美国临时申请的优先权,在此以参引的方式将其全文结合入本文中。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及一种将热能转化为机械功的渗透式热机,其利用半透膜将渗透压转化为电力。

### 背景技术

[0004] 伴随着对二氧化碳排放的进一步控制,能量需求的全球性增长扩大了对可再生能源、以及提高燃料利用率的兴趣。然而,关于采用新燃料和能源技术的一个重要限制是用这些手段产生能量的成本。虽然补贴和其他形式的人工支持可以帮助这些可再生能源的引进,但是必须通过总能量成本来驱动对传统燃料的成功取代。

[0005] 压力延迟渗透 (PRO)——或者通常提及的“盐能”——为一种基于膜的渗透压能量转化处理。PRO 利用穿过半透膜的渗透流来发电。例如,在授予 Loeb 的美国专利 NO. 3906250、授予 Weingarten 等的美国专利 NO. 3587227、以及授予 Jellinek 的美国专利 NO. 3978344 中论述了 PRO 处理,在此以参引的方式将所有文献的全文都结合入本文中。

[0006] 首先,认为使用 PRO 技术的合适位置集中在诸如海洋、死海或大盐湖等盐水体的河流三角洲处。在这些位置,在来自河流的淡水与海水自由混合处存在渗透压梯度。PRO 处理利用这种化学能并将其转化为电。在现有技术中的 PRO 处理中,盐水被加压并相对于半透膜位于淡水的相对侧。海水和淡水之间的渗透压差(大于施加在海水上上的液压)导致一穿过膜的渗透流的形成。当渗透流进入加压的海水中时,经由水轮机(或其他装置)通过膨胀释放压力,从而发电。

[0007] 在河流三角洲处的 PRO 处理——也称为“开环”PRO——具有几个操作和设计上的限制。首先是类似脱盐处理所需的对供给和汲取流进行昂贵的预处理以防止处理中膜和组件的污垢。

[0008] 另一个困难来自许多自然供给水之间的渗透压差是低的。即,可利用的渗透压差不是非常的高,除非盐水体是超咸的,例如死海或大盐湖。不幸的是,进入这些水体的水的体积流量有些小,因此即使是设计良好的 PRO 处理也将产生有限的电力。例如海水具有大约 2.53MPa (25atm) 的渗透压,这并不是有效发电所期望的高液压。在考虑更高浓度的液流的情况下,可以采用更高的液压,但是处理效率会显著地受到发生于用于处理的膜的支撑结构中的内部浓差极化 (ICP) 的影响。这种现象特别地由于增大的支撑层厚度——需要支撑层厚度增大以抵抗由更浓液流导致的液压升高——而加剧。

[0009] 最后一个要考虑的是需要将电力设施置于自然水流之间的分界面处——其经常是具有可观的环境价值的区域,例如河口、沼泽地和海湾。

[0010] 然而,可行的 PRO 处理的主要障碍是较差的膜性能。针对 PRO 的先前调查发现,膜

流量性能太差,使得发电是不可行的。低流速需要使用更多的膜区域来达到足够的体积流量以发电,其原因是称为浓差极化的现象。

[0011] 流动是从稀“供给”溶液(淡水)往浓“汲取”溶液(海水)。当上述情况发生时,沿着供给侧,溶质在膜的表面处积聚。在膜的渗透侧,沿膜的表面,溶剂稀释溶解的溶质。由于膜表面处的溶质浓度决定了膜两侧的实际渗透压差,因此,这种浓差极化现象必须被最小化以保证高的流量。可以通过横流减轻浓差极化现象的严重程度,其中膜表面附近的湍流能够减少这些边界层的厚度。

[0012] 不幸的是,目前所使用的膜在结构上是不对称的。在这些膜中,一个薄分隔层(斥盐层,也称为“活性层”)由一多孔支撑层支撑,该多孔支撑层为膜提供机械强度。这些膜设计用于压力驱动的膜处理——例如反向渗透(RO)。在反向渗透中,由于水严格地由液压迫使而通过膜,因此这些支撑层不会抑制流动。另一方面,在渗透流中,渗透压驱动力只形成于薄的活性层上。多孔支撑层在渗透流量性能中起到重要的、并且通常是抑制性的作用。

[0013] 如图1所示,在位于供给侧的多孔支撑层内可形成显著的浓差极化层。称为“内部浓差极化”(ICP),该层对渗透压的影响远远大于膜外部的浓差极化层(ECP)。ICP的最小化或消除对压力延迟渗透(pressureretarded osmosis)的可行性是至关重要的。膜必须能够高度斥盐,却能高度透水。

[0014] 对于PRO的应用,为了产生适量的电力,汲取溶液必须具有高渗透压。然而,在河流三角洲PRO中,渗透压梯度相当小。较小的渗透压梯度需要更多的膜面积来产生大体积的流量。该问题与ICP以及污垢现象一起,使得可用渗透压更小。与汲取溶质相关的其他问题包括与系统部件和膜的兼容性。海水会对金属零件有腐蚀性,并且淡水和海水都可能含有导致包括膜的系统部件产生生物污垢的生物成分。

[0015] 河流三角洲PRO还在开环结构中运行。这意味着在PRO处理完成后,供给和汲取溶液返回到海洋中。当将海水和河水引入PRO系统时,它们必须分别被过滤和消毒来防止污垢和生物膜的形成。除了增加了项目的总成本外,被添加到这些水中的任何化学制剂必须或者被冲到海里、或者通过物理或化学手段除去。处理消毒化学制剂和消毒副产品可能产生不可预见的环境影响。河水分流可能也会对脆弱的河流三角洲生态产生环境影响。

[0016] 因此,为了创建可行的压力延迟渗透处理,提出了一种尝试使用低温热来循环渗透剂的闭环PRO系统。这种方法不利用自然含盐量梯度而是利用渗透压作为介质做功,从而可以将于无害环境的低温热源转化为电力。在几种处理中,汲取溶液是诸如氯化钠等离子盐的溶液,例如在授予Loeb的美国专利No. 3906205中所公开的。作用到OHE上的热量通过将一部分水蒸发为蒸汽来再次浓缩汲取溶液,该蒸汽然后被冷凝以形成去离子工作流体。其他处理包括除去挥发性的有机溶质或溶质的化学析出、然后再次溶解。

[0017] 这些OHE所面临的主要困难是由于水和有机溶质蒸发所需的高热量输入而导致的较差的热效率。在化学可析出溶质的情况下,化学原料的消耗会造成经济运作上的困难。一个另外的挑战是难以获得足够彻底的溶质分离以避免供给水中的浓差极化效应。当水被蒸发和再冷凝为蒸馏的工作流体时,这并不是问题,但是,当使用难以彻底除去的可除去汲取溶质时,会造成很大的问题。

[0018] 这导致了渗透式驱动膜处理中的一个另外的、重复出现的问题——难以发现一种既能产生高渗透压又易于除去以供再次使用的溶质。基本彻底地去除是非常重要的,因为

工作流体（供给溶液）中的内部浓差极化效应会显著减小膜的水流量。因此，理想的渗透式热机应该使用具有如下特征的汲取溶质：(1) 高度易溶；(2) 可彻底去除；(3) 在膜系统中具有高的扩散性以实现有效的质量传递，以及 (4) 为去除溶质，水或高度易溶有机溶质蒸发所需的热量较少。

[0019] 在这里描述的本发明试图通过提出一种替代的发电装置来克服现有技术中的一些引起注意的问题，该装置利用渗透压从低等级的热源产生电力。虽然已经提出了一些利用渗透现象来产生电力的在先研究——例如通过混合自然盐水和淡水来转化“盐能”，相对少有研究着眼于利用渗透现象通过热转化来发电。

## 发明内容

[0020] 本发明的目的是提供一种渗透式热机，其包括作为工作流体的稀释的（基本去离子的）水和膜，所述膜被构造为使得内部浓差极化不阻碍渗透水流穿过膜。

[0021] 本发明的另一个目的是提供一种渗透式热机，其具有与所有的系统部件完全兼容的汲取溶质。

[0022] 本发明的另一个目的是提供一种渗透式热机，其使用高度易溶且可彻底去除的汲取溶质。

[0023] 本发明的另一个目的是提供一种渗透式热机，其具有提供大渗透压梯度的汲取溶质。

[0024] 本发明的另一个目的是提供一种渗透式热机，其减轻 PRO 处理的环境影响。

[0025] 最后，本发明总体上涉及使用可再循环汲取溶质的闭环 PRO 处理。

[0026] 在一实施例中，本发明涉及一种利用氨 - 二氧化碳渗透式热机来发电的方法，包括以下步骤：

[0027] a) 将浓的汲取溶液加压至比其半透膜第一侧的渗透压要低的液压；

[0028] b) 在半透膜的相对侧引入稀释的（基本去离子的）工作流体；

[0029] c) 使一部分稀释的工作流体穿过半透膜进入加压的汲取溶液中，以形成使得汲取溶液的体积膨胀的水流；

[0030] d) 使汲取溶液的膨胀体积流通过涡轮机以产生电力；以及

[0031] e) 通过适当温度和压力的蒸馏塔处理体积膨胀了的汲取溶液，从汲取溶液中分离出溶质，从而产生新的汲取溶液和工作流体流以在系统中再利用。

## 附图说明

[0032] 为了更全面地理解本发明，结合附图参照以下的说明，其中

[0033] 图 1 示出一 PRO 处理，其中在膜的供给侧存在内部浓差极化和在膜的汲取溶液侧存在外部浓差极化。

[0034] 图 2 示出了根据本发明的渗透式热机系统。

[0035] 图 3 示出了流量数据并说明了膜的水流量和汲取溶液浓度之间的关系。

[0036] 图 4 示出了膜功率密度与本发明的渗透式热机内的液压和渗透压之间的相对关系。

[0037] 图 5 以卡诺热机效率的百分比示出了渗透式热机的效率与汲取溶液的液压和渗

透压两者的差的相对关系。

### 具体实施方式

[0038] 本发明总体上涉及一种使用氨-二氧化碳渗透式热机发电的方法,包括以下步骤:

[0039] a) 将浓的汲取溶液加压至比其半透膜第一侧的渗透压要低的液压,其中,浓的汲取溶液包括氨和二氧化碳;

[0040] b) 在半透膜的相对侧引入稀释的工作流体,其中,稀释的工作流体包括基本去离子水;

[0041] c) 使一部分稀释的工作流体穿过半透膜进入加压的汲取溶液中,以形成使得汲取溶液的体积膨胀的水流;

[0042] d) 使汲取溶液的膨胀体积流通过涡轮机以产生电力;以及

[0043] e) 通过适当温度和压力的蒸馏塔处理体积膨胀了的汲取溶液,从汲取溶液中分离出溶质,从而产生新的汲取溶液和工作流体流以再次进入系统中。

[0044] 这里所述的渗透式热机被设计为与其它类型的热机相竞争,包括燃气轮机(布雷顿循环)、汽轮机(兰金循环)、内燃机(汽油机,柴油机)、以及外燃机(斯特林循环)。

[0045] 本发明涉及一种闭环渗透式热机。系统使用氨-二氧化碳汲取溶液和去离子水工作流体。去离子水工作流体由充分(或基本)去离子水形成。基本去离子意味着去离子水工作流体包含少于 1ppm 的氨-二氧化碳并且没有其它溶质。汲取溶液是高度易溶、可有效渗透的,并且包含可彻底去除并可再循环的溶质。通过消除内部浓差极化效应,使用去离子水作为工作流体使膜的质量传递最大化。

[0046] 汲取溶液由通过将氨和二氧化碳引入水中所形成的铵盐组成,并在本发明的 OHE 中使用以产生电力。通过混合碳酸氢铵盐和氢氧化铵形成一复杂的铵盐溶液来配制汲取溶液,该铵盐溶液包含碳酸氢铵、碳酸铵以及氨基甲酸铵。最小化所加入的氢氧化铵的量,使得汲取溶液中未电离的氨的浓度最小化。浓汲取溶液中氨与二氧化碳的比例在 1 : 1 至 2.5 : 1 之间。另外,汲取溶液的浓度在 0.1 和 12 摩尔每升(molar)之间,优选地在大约 3 到大约 6 摩尔每升之间。

[0047] 该汲取溶液具有一些理想的特征,包括(1)铵盐的高溶解性;(2)化学物类的相对低的分子量和高扩散性,这导致高渗透压和适度的外部浓差极化效应;(3)溶质基本可彻底去除,因为在适当的温度和压力(例如,60°C、101.3kPa(1atm))下加热汲取溶液时,铵盐分解成氨和二氧化碳气体,其可容易地被去除至低于 1ppm 的水平;以及(4)从一定量的水中去除和再循环这些溶质所需的热能显著低于蒸发水本身所需的热能。

[0048] 在本发明的氨-二氧化碳渗透式热机中,将浓汲取溶液加压至低于其渗透压的液压,稀释的工作流体(包含少于 1ppm 的氨和二氧化碳的去离子水)通过半透膜流入加压的溶液,并且该水流使汲取溶液的体积膨胀,引起通过涡轮机的液流,从而产生电力。热量被传导至渗透式热机以使得溶质从溶液中分离出,导致更新的汲取溶液和工作流体流。类似于在反向渗透(RO)脱盐中所使用的压力交换器被用于保持膜的汲取溶液侧的压力处于稳定的操作状态。

[0049] 本发明在 PRO 中使用可再循环的汲取溶质,其中热被输入到系统中用以再生汲取

溶质,多余的热以某种方式被释放至环境中。该系统被公知为“渗透式热机”,因为热被吸收并释放而且做功。虽然先前已经构思了这种系统的不同设想,但较差的膜的性能和 / 或热量的不充分利用限制了进一步的发展,部分原因是所选择的汲取溶剂成分的不适当的性能以及严重的内部浓差极化效应。

[0050] 为了克服现有技术的不足,本发明提出了使用氨 - 二氧化碳 ( $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ ) 渗透式热机。图 2 示出了该热机,该热机使用混合在溶液中的氨和二氧化碳气体的混合物。这些气体在溶液中形成高度易溶的铵盐,其能产生大于 250 个大气压的渗透压,大于海水的渗透压 10 倍。汲取溶液高度易溶、有效渗透、并且包含易于去除和可再循环的溶质。使用去离子水作为工作流体通过消除内部浓差极化效应而使得膜质量传递最大化。这里所提供的结果证实了将低温热源实际转化为电力的渗透式热机的可行性。

[0051] 本发明的渗透式热机依赖于去离子水(即包含极少的或不包含溶解的溶质)工作流体的使用。因为不会发生 ICP,所以将这种流体作为膜的供给流是有利的。虽然盐分通过膜从汲取溶液的渗漏会导致 ICP,但是,膜被选择为是高度斥盐的,其作用是抵消这种趋势。膜是半透膜,具有朝向汲取溶液方向的活性层、以及朝向供给溶液方向的背衬层。典型地,膨胀了汲取溶液体积的水流至少约为  $25 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ 。

[0052] 本发明的高效渗透式热机处理的一个关键是从稀释的汲取溶液中分离出纯水所需的热。使用氨和二氧化碳汲取溶液的好处变得显而易见,因为可以利用低温蒸汽成功地将这些气体从水中剥离去。使用 Aspen **HYSYS®**(可由 Aspen Technology, Burlington, MA 提供)来模拟气体去除,其显示在真空气体剥离处理中可使用温度低至  $40^\circ\text{C}$  的蒸汽。这使得可以使用通常不具有可利用性的并且成本很低甚至几乎没有成本的多种热源。

[0053]  $\text{NH}_3\text{-CO}_2$  渗透式热机使用低等级的热,这对于其作为发电替代方案的可实施性而言是非常重要的。低等级热源来自多种工业处理,示例而非限制地包括金属制造(钢厂)、玻璃制造、炼油以及热力发电。所有这些工业处理使用精心设计的方法来回收他们的废热,但是低等级的热总是通过水冷或废气散发到环境中。

[0054] 还可以使用可再生的热源。地热源丰富,但是很难有足够高的品质来直接发电。典型地,可以使用这些热源来加热和冷却住宅,但是,这些热源还可用于一双循环构造中,其利用热来蒸发诸如氨的第二液体,并使蒸汽膨胀通过涡轮机。然后,可以通过将热量散发至空气或地表水中以冷凝蒸汽。利用海洋中暖水的类似的方面为海洋热能转化(OTEC)。该系统包括一热机,该热机利用暖的表面海水作为热源并利用冷的深层海水作为冷源。与地热双循环类似地,OTEC 利用暖水蒸发诸如氨的液体,其然后膨胀通过涡轮机。然后气体被冷的深层海水冷凝并被再循环。对于这两种处理,气体被用作工作流体,因此,必须使用大涡轮机(即直径至少约为 10 米的蒸汽轮机 OTC)。当用本发明的渗透式热机替换通常使用的氨蒸汽系统时,该设计限制可以减少。通过利用暖水来剥离  $\text{NH}_3\text{-CO}_2$  汲取溶液、

[0055] 本发明的渗透式热机的一个优点是能够成功地将低等级的热源转化为电能。本发明热机的构造由于其闭合回路结构以及可再循环的汲取溶质而解决了许多先前的河流出口 PRO 的经济和环境问题。由于能量的成本仅涉及设备的分摊到其寿命上的投资成本和维护,所以低等级热源的使用还提供了基本上免费的能源。从溶液中分离出汲取溶质所需要的热量典型地以大约  $35$  到  $250^\circ\text{C}$  的温度引入。此外,从溶液中分离出汲取溶质所需要的温度与压力成比例,并且典型地引入大约 0.05 至大约 10 个大气压的压力。

[0056] 示例：

[0057] 在实验室进行了流量试验以判定本发明的渗透式热机处理的可行性。如果要有效发电，则水流量必须为高。以前的利用反渗透膜的流量试验显示流量很少超出最小值（不大于每天每平方英寸膜面积 2-3 加仑 (gfd) 并且通常远小于 1gfd）。

[0058] 发明人研究了一种可购得的膜，其专用于渗透处理，并发现流量要好得多。在  $\text{NH}_3\text{-CO}_2$  汲取溶液的情形下，在膜的活性层上获取数据。供给去离子水来模拟渗透式热机的状态。对两个温度 20°C 和 40°C 进行了测试，对于这两个系列的测试，供给和汲取溶液保持在相同的温度下。结果在图 3 中示出。

[0059] 在一渗透压范围内测试两个温度。在一些测试中得到了超过 50gfd 的流量，表明所使用的该特殊的膜比一些之前测试过的膜好 50 倍，这对产生给定电量所需的膜的量具有显著的影响。更高的流量使得所需的膜面积更小。注意，在这些测试中不对渗透流加压（在以前的调查研究中也未加压）。

[0060] 通过此数据，可以通过在 Aspen HYSYS<sup>®</sup>（可由 Aspen Technology Burlington, MA 提供）中模拟该处理而估算出发电数据。在一渗透压范围内使用各种汲取溶液浓度，可利用下式计算能量产出量：

[0061] 功 = ( 涡轮机效率 ) × ( 液压 ) × ( 体积流量 ) (1)

[0062] 涡轮机效率通常超过 90%，且总驱动力导致穿过膜的流动。当渗透流中的液压能增大时，流量降低，但获得一最大发电点。图 4 针对一汲取溶液浓度范围示出了该特征，并示出在本发明的渗透式热机中不同汲取溶液浓度性能随渗透侧液压范围的变化。利用 HYSYS<sup>®</sup>（可由 Aspen Technology, Burlington, MA 提供）模拟能量产出。

[0063] 应当注意，来自于天然盐度梯度——诸如那些位于河流 / 海水交界面处的盐度梯度——的期望能量产生将远远低于这些模拟的能量输出。利用之前研究的膜，在开环的淡水 / 海水 PRO 中每膜面积输出的功率为最多  $1.4\text{W}/\text{m}^2$ 。这个数据表明本发明的  $\text{NH}_3\text{-CO}_2$  渗透式热机——其利用此专门的渗透膜——在特定的情形下能够超出该输出的 200 倍。由于膜面积还用来度量投资成本，并且由于输入至系统的热量基本上是免费的，因此，更高的每膜面积能量产出值与发电的总成本有直接关系。

[0064] 另外，本发明的氨 - 二氧化碳 OHE 的性能设计还基于水流量的实验数据、涡轮机和压力恢复系统的能量转化效率的计算、以及用于除去和再循环 OHE 汲取溶质所需的能量的模拟。

[0065] 测量通过 PRO 结构中的定向半透膜（背衬层朝向供给流，活性层朝向汲取溶液）的水流量，这提供了用于估算热机性能的数据。利用横流膜单元 (crossflow membrane cell) 和相关的系统部件获取膜水流量数据。沟槽的尺寸为长 77 毫米宽 26 毫米深 3 毫米。导网 (mesh spacer) 安插在沟槽之间，以提高对膜的支撑并促进湍流和质量传递。具有复式泵压头的可变速蠕动泵（可从 Masterflex of Vernon Hills, IL 获得）用于以闭环的方式泵送供给和汲取溶液。恒温水浴（可从 Neslab of Newington, NH 获得）用于维持流入和汲取溶液的温度。在水浴内，热传递通过浸没在搅动水浴内的成列的不锈钢热交换器盘管而发生。汲取溶液搁置在一天平（可从 Denver Instruments of Denver, CO 获得）上，且随时间测量重量变化以确定渗透水流量。膜被置于单元内，使得汲取溶液与活性层相面对，供给溶液与支撑层相面对。

[0066] 用于收集流量数据的膜设计用于正向渗透脱盐,所述膜可从 Hydration Technologies, Inc. (Albany, OR) 得到。膜的化学组成是有所有权的,但是认为其包含醋酸纤维聚合物。结构关于一由相对薄的(即小于约 50  $\mu\text{m}$ ) 支撑结构支撑的隔层不对称。由嵌入聚合物支撑层内的聚酯网提供进一步的支撑。

[0067] 针对汲取溶液的一个浓度范围确定渗透水流量。通过将碳酸氢铵盐 ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) 与氢氧化铵 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 混合来制造汲取溶液,形成包括碳酸氢铵、碳酸铵和氨基甲酸铵的铵盐的复合溶液,在浓溶液中后者(氨基甲酸铵)的含量最高。添加的  $\text{NH}_4\text{OH}$  的量根据汲取溶液的浓度及其使用温度而变化。 $\text{NH}_4\text{OH}$  的量被最小化,以最小化汲取溶液中未电离的氨的浓度。OHE 模拟中所使用的汲取溶液性能包括渗透压、密度、粘度和 pH 值,结合来自 OLI System, Inc. (Morris Plains, NJ) 的电解质物性包 (property package), 上述性能通过 Aspen HYSYS <sup>®</sup> (可由 Aspen Technology, Burlington, MA 提供) 得到。

[0068] 膜的水流量实验数据被用于计算拟合的(表观)质量传递系数,以预测膜和用于驱动热机水流的浓汲取溶液的界面处的外部浓差极化 (ECP)。基于薄膜理论,通过拟合的质量传递系数来预测 OHE 膜系统中的浓汲取溶液的 ECP 影响,同时,基于对实验数据的归纳计算出高浓度的 ECP 影响。考虑到 ECP 影响对于 OHE 膜系统的预期重要性、以及传统的薄膜理论不足以描述高浓度非理想溶液流中的质量传递现象,这种模型拟合和归纳被认为是必要的。在实验数据的范围内,发现利用拟合效率来预测的膜流量与观测到的水流量性能良好地符合。

[0069] 在非加压条件下的水流量测量被认为是预测了本发明的加压 OHE 系统内的流量,在不同的渗透压和液压条件下遵循 PRO 控制方程:

$$[0070] \quad J_w = A(\sigma \Delta \pi_m - \Delta P) \quad (2)$$

[0071] 这里, A 为水渗透系数,  $\sigma$  为反射系数,  $\Delta \pi_m$  为在分界面(即膜活性层表面)处位于汲取和供给溶液之间的膜两侧的渗透压差,  $\Delta P$  为汲取溶液侧和工作流体之间的液压差。在如上所述地计入 ECP 效应后,由汲取溶液的总渗透压 (bulk osmotic pressure) 计算  $\Delta \pi_m$ 。

[0072] 由于使用的 FO 膜的相对较高的斥力,在所有的计算中均假设  $\sigma = 1$ 。此外,假设水渗透系数 A 与所施加的液压无关,表示可忽略膜的压缩。膜、操作压力和系统温度的选择考虑了基于这些假设的预测的精度。

[0073] 通过 OHE 产生的功率 (W) 是每单位时间移动通过其涡轮机的水量 (V)、涡轮机内的压降 ( $\Delta P$ )——其等于施加于汲取溶液侧的液压、以及涡轮机效率 (E) 的函数:

$$[0074] \quad W = EV \Delta P \quad (3)$$

[0075] 涡轮机效率 E 典型地大于 90%。用于维持汲取溶液的稳态加压的压力交换器的效率典型地大于 95%。在上述模拟中,对于能量产出设计,这两个部件的综合效率近似等于 90% 的总效率,导致在上述等式 2 中 E 的值为 0.9。每单位时间内流过涡轮机的体积 (V) 等于通过 OHE 膜的水流量 ( $J_w$ ) 与总的膜表面面积的乘积。该流量为系统的液压和渗透压两者的函数,如上式 1 所示。相对于渗透压增大液压,则增大了每单位体积的通过涡轮机的水的功率输出,但是也会因为膜水流量的减小而减小了水的总体积。减小液压将获得相反的效果。

[0076] 通过测量产生的电量与使用的热量(用于分离和恢复汲取溶液)的相对关系,计

算出热效率。在评价热机的性能时可考虑两个效率度量标准：热效率和卡诺效率。热效率就是热机输出功率与输入热量的简单比值。卡诺效率是热机相对于卡诺热机的效率度量，卡诺热机是这样的一种热机：其基于完全可逆的过程从给定的热流产生最大量的理论功。

[0077] 可以基于用于从稀释的汲取溶液分离出氨和二氧化碳、从而产生再次浓缩的汲取溶液和去离子的工作流体的蒸馏塔的热负荷来计算热机效率的“热量”分量。结合来自 OLI System, Inc. (Morris Plains, NJ) 的电解质物性包，遵循在估算正向渗透脱盐所需能量时所采用的步骤，通过 Aspen HYSYS®（可由 Aspen Technology, Burlington, MA 提供）模拟蒸馏塔热负荷。

[0078] 卡诺热机的效率（ $\eta$ ）如下

[0079]

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (4)$$

[0080] 其中， $T_H$  为传递到热机的热的绝对温度（例如来自燃料燃烧）， $T_L$  为热量散发至环境中时的绝对温度。测量 OHE 效率与卡诺热机效率的相对值，由此确定 OHE 相对于其所使用的热量的效率。例如，利用 200℃ 的热的地热发电站获得 20% 的热效率，从热效率度量的角度来看，似乎不是非常有效率的发电站。然而，这种热机的卡诺效率将达到 55%，近似等于在 537℃ 下工作的烧煤的发电站的卡诺效率。当考虑温度低至比环境温度高 20℃ 的热源时——其时最大理论热效率非常低，这是在热机技术之间进行比较的一种特别有用的方法。

[0081] 当两个溶液之间的渗透压差增大时，通过分隔开两个溶液的半透膜的流量也将增大。由于膜表面的浓差极化效应，这种关系是非线性的。在其中用去离子水作为供给流的 PRO 模式中（汲取溶液位于膜的活性层侧），假设膜高度斥盐，则仅会发生外部浓差极化。图 3 示出了膜的水流量和汲取溶液浓度之间的关系。

[0082] 利用未加压的  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  汲取溶液、同时去离子水作为供给流、其中供给溶液和汲取溶液等温，估计膜的渗透水流量性能。基于汲取溶液的总渗透压计算驱动力。虚线表示用相同的膜通过反向渗透试验确定的纯水的液压渗透性。这些线和实验数据之间的差别源于外部浓差极化。

[0083] 示出了 20 和 40℃ 下的数据，其中在各种情况下供给和汲取溶液都是等温的。示出了流量和汲取溶液的渗透压之间的相当关系。由于温度对膜的透水性以及对汲取溶质的扩散性的影响，较高的温度导致较大的水流量。当 FO 膜在 PRO 模式下工作、同时供给去离子水时，水流量超过  $25 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ （或者每天每平方英尺膜为 50 加仑，GFD）。所示出的非线性关系源于 ECP，由位于膜渗透侧的膜表面处的汲取溶液的稀释导致。这些实验流量数据被用于计算 OHE 的功率输出，如下所述。

[0084] 优化 OHE 的一个准则是选择液压和渗透压，以产生每单位膜面积最高的功率输出，或最高的膜“功率密度”。基于膜的水流量、汲取溶液液压、以及 OHE 膜系统中的预期的 ECP 效应来计算功率密度。使用通过在 PRO 模式下的实验流量试验得到的拟合质量传递系数  $1.78 \times 10^{-5} \text{m/s}$  来计算 ECP 效应。水轮机和压力恢复装置的综合效率假设为 90%。OHE 中渗透压和液压与膜功率密度之间的关系如图 4 所示。每条曲线对应于一固定的氨-二氧化碳汲取溶液浓度。

[0085] 模拟示出,当液压为渗透压的约 50%时,获得最大膜功率密度。对于液压为 10.13MPa(100atm)的 OHE,使用产生 19.16MPa(197atm)的渗透压的 4.6M 汲取溶液所提供的功率密度大约为 170W/m<sup>2</sup>。这与河水/海水盐度 PRO 电力设备所期望的功率密度——其典型地处于 4W/m<sup>2</sup>的范围——相比是相当高的。

[0086] 可以通过提高汲取溶液流的横流速度(以减小 ECP 影响)或 OHE 膜系统的液压来进一步提高功率密度。横流速度显著升高(在 0.05cm 高的流道内为 5m/s)的 OHE 的模拟示出 OHE 功率密度将比具有上述(在 0.3cm 高的液流通道内为 0.46m/s)研究中所用测试单元的流体动力学参数的膜系统的功率密度增大约 61%。对于在 10.13MPa(100atm)液压下工作的 OHE,在这种情况下最大功率密度约为 274W/m<sup>2</sup>。

[0087] 具有 20.26MPa(200atm)的工作液压的 OHE 模拟示出功率密度比 10.13MPa(100atm)系统的功率密度提高了额外的 47%。然而,增大的横流速度会导致额外的功率消耗,并且增加的液压会需要更昂贵的处理部件。这些运行条件在优化处理时是必要因素,与处理流体泵功率消耗和设备投资以及更新成本等相关因素彼此平衡。

[0088] 在一渗透压和液压范围内模拟 OHE 的卡诺效率。在计算热机的热效率时,对于被检测的渗透压和液压的组合,将汲取溶液的分离和再循环处理的热负荷和电负荷与 OHE 发电涡轮机的电力产出相比较。因为汲取溶质的分离和再循环所需要的电能是可以忽略的,因此热效率实际上是 OHE 的电力产出和分离汲取溶质所需的热能之间的比。该效率与运行在同样的高温热流和低温热流之下的卡诺热机的理论效率相比,给出 OHE 性能的“卡诺效率百分比”度量。

[0089] 为了确定汲取溶质去除和再循环处理的热负荷和电负荷,在 HYSYS<sup>®</sup>化学模拟模型中规定一具有足够浓度以产生期望渗透压的汲取溶液。该溶液的液流被导入一蒸馏塔,该蒸馏塔的特性适用于去除。这种模型的一个示例规定单个蒸馏塔,实现从一 6M(基于 CO<sub>2</sub>)汲取溶液的液流中分离出汲取溶质,该 6M 汲取溶液在 OHE 膜系统中产生 31.94MPa(315.26atm)的渗透压,蒸馏塔具有高度为 2.35m(7.7ft)(30 理论级)的整装填料、供应有 50°C 的热。这种蒸馏塔在底部的 10.62kPa(0.1048atm)的压力和 46.96°C(假设再沸热交换器中的 ΔT 为 3°C)的温度、以及顶部的 10.54kPa(0.1040atm)的压力和 35.55°C 的温度下运行。被供给至蒸馏塔顶部的液流被预加热到 32°C,其需要 3196.8MJ/m<sup>3</sup>(产生每 m<sup>3</sup>的工作流体)的能量。蒸馏塔热负荷为 3454.6MJ/m<sup>3</sup>,被供给到再沸器。将所有液流保持在规定温度下所需的补充热量是 385.7MJ/m<sup>3</sup>,总热负荷为 7037.1MJ/m<sup>3</sup>。在分离处理中用于流体泵送的电负荷相对可忽略(0.48MJ/m<sup>3</sup>)。在表 1 中总结地给出了模拟中所使用的在典型浓度下分离汲取溶质所需的热负荷和电负荷。该表还提供了一些与 OHE 性能模拟有关的汲取溶液的性能。

[0090]

汲取溶液 浓度 (M)	渗透压 (atm)	NH <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub> 比	热负荷 (MJ/m <sup>3</sup> )	电负荷 (MJ/m <sup>3</sup> )
1	43.7	1.1	358.0	0.12
2	84.4	1.2	593.4	0.13
3	120.1	1.2	865.7	0.16
4	157.8	1.3	1319.0	0.19
5	229.6	1.6	2847.7	0.26
6	319.7	1.8	7037.1	0.48

[0091] 在一供热温度范围内基于上述模型计算 OHE 的整体卡诺效率。多个温度下的效率相当一致。在图 5 中,示出了在 OHE 膜系统的渗透压和液压范围内于 50℃ 的热下运行的 OHE 的卡诺效率。对于各压力的组合,温度保持恒定,其中高温或所供应能量的温度为 50℃,而低温或周围环境的温度为 25℃。

[0092] 图 5 为以卡诺热机效率百分比表示的 OHE 热机效率与汲取溶液的液压和渗透压两者的差之间的关系。对于 50℃ 的高温 and 25℃ 的低温,当合驱动力 ( $\Delta \pi - \Delta P$ ) 接近零时,最大理论热机效率的(卡诺)百分比达到约 16% 的最大值。渗透压  $\Delta \pi$  基于汲取溶液的总渗透压。

[0093] 结果表明当渗透压和液压两者的差接近零时,获得的热机效率最高。假设在零流量的平衡状态下渗透压和液压相等,提高渗透压将会增大膜的水流量,从而增大由 OHE 涡轮机产生的电量。通过提高汲取溶液的浓度来提高渗透压。浓度越高的渗透溶液需要越多呈供给热形式的能量来去除和再循环溶质。因此,当渗透压升高时,电力产出、膜的水流量、以及溶质再循环系统所需的热负荷均同时升高。

[0094] 然而,对于溶质再循环系统所使用的蒸馏塔而言,从稀释的汲取溶液中去除  $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$  的效率是低的。一些水蒸汽也被去除,这需要热量,该热量无法转化成电力产出。当汲取溶液的浓度升高时,蒸馏塔中形成的水蒸汽量也升高,这种固有的分离低效率导致 OHE 效率的整体降低。然而,渗透压的提高导致水流量的提高,通过膜功率密度的升高而有利于 OHE 运行。对于给定的能量,较高的膜功率密度需要较少的膜面积,从而需要较小的膜成本。这表明膜投资成本和热机效率之间的折衷,在设计 OHE 系统时必须对此进行优化。

[0095] 从以上说明可知,尽管热机的整体效率非常低,最大值接近 16% 的卡诺效率,并且很可能以 5-10% 的效率运行,但是单位膜面积的功率输出可以相当高,超过  $250\text{W}/\text{m}^2$ 。如果 OHE 使用 40-100℃ 范围内的热源,则输入至热机的能量成本可忽略不计。一个重要的考虑是该处理的投资和人工费及其对发电成本的影响。

[0096] 本发明的氨-二氧化碳渗透式热机的使用允许通过各种不同的能源发电,其中例如有来自于现有电厂废液流的热、否则是不能用于发电的低温地热源、低密度太阳热能、生物热(非燃烧)以及海洋热能转化。在上述所有情况下,本发明的过程产生可循环的和无碳的电力。

[0097] 虽然已经参照具体实施方式对本发明进行了以上说明,显然可以作出不偏离这里所公开的发明构思的许多改变、修改和变型。因此,意图将所有这些改变、修改和变型包括在所附权利要求的精神范畴内。这里所引用的所有专利申请、专利和其他出版物的全文以参引的方式结合入本文中。

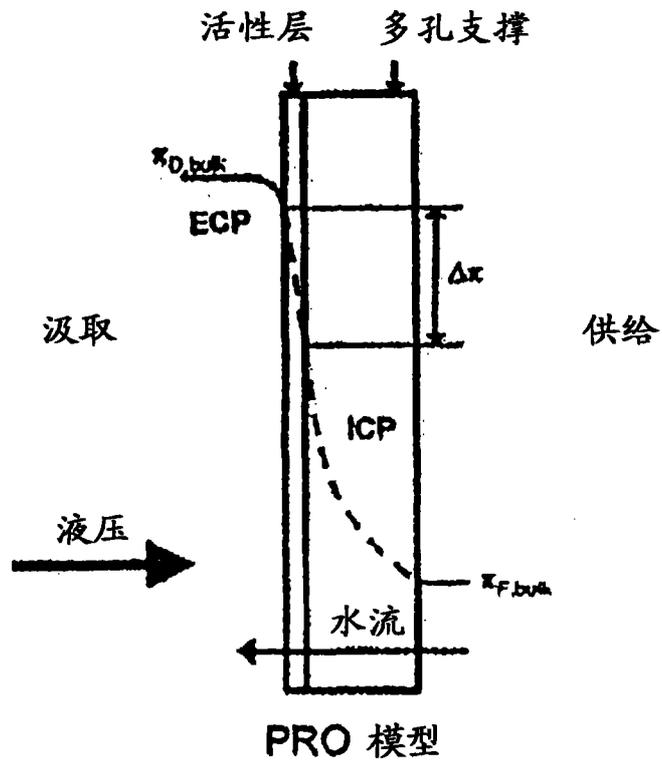


图 1

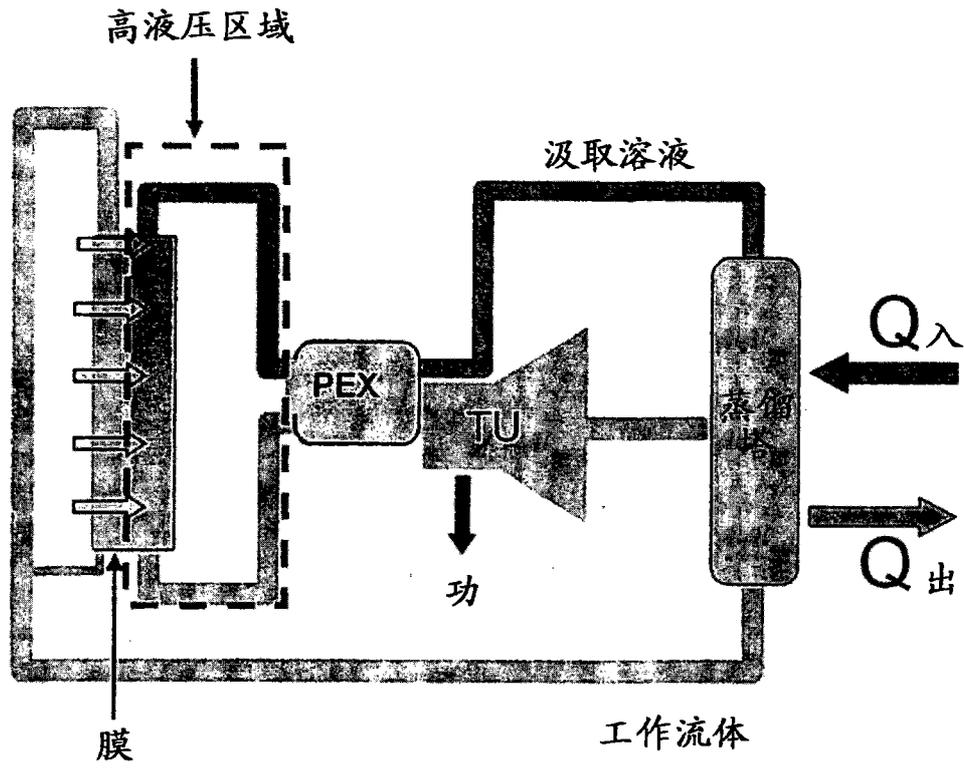


图 2

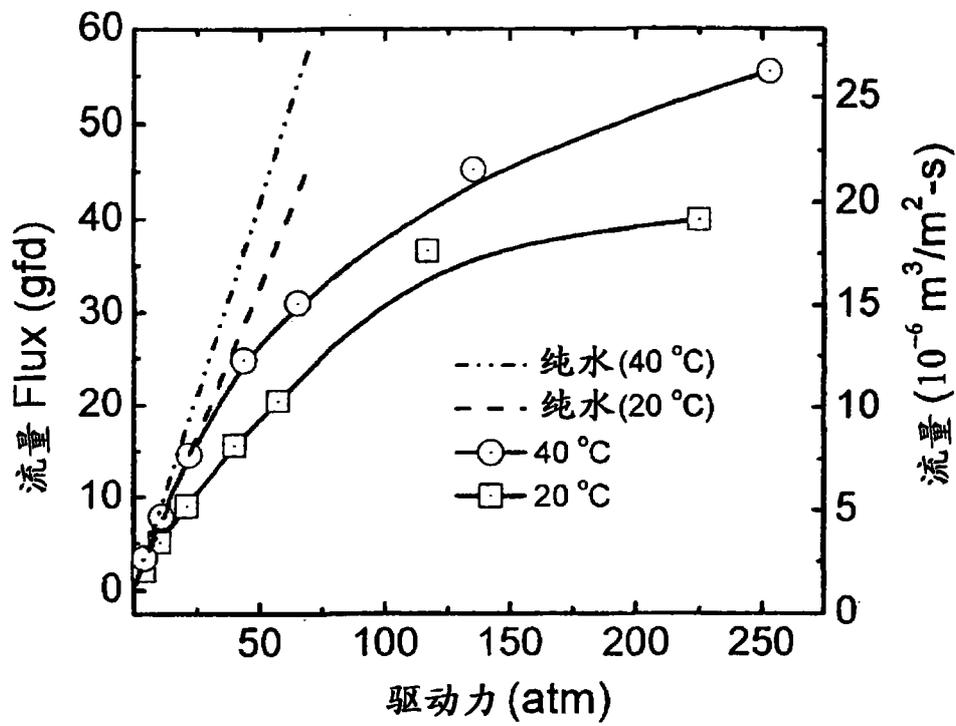


图 3

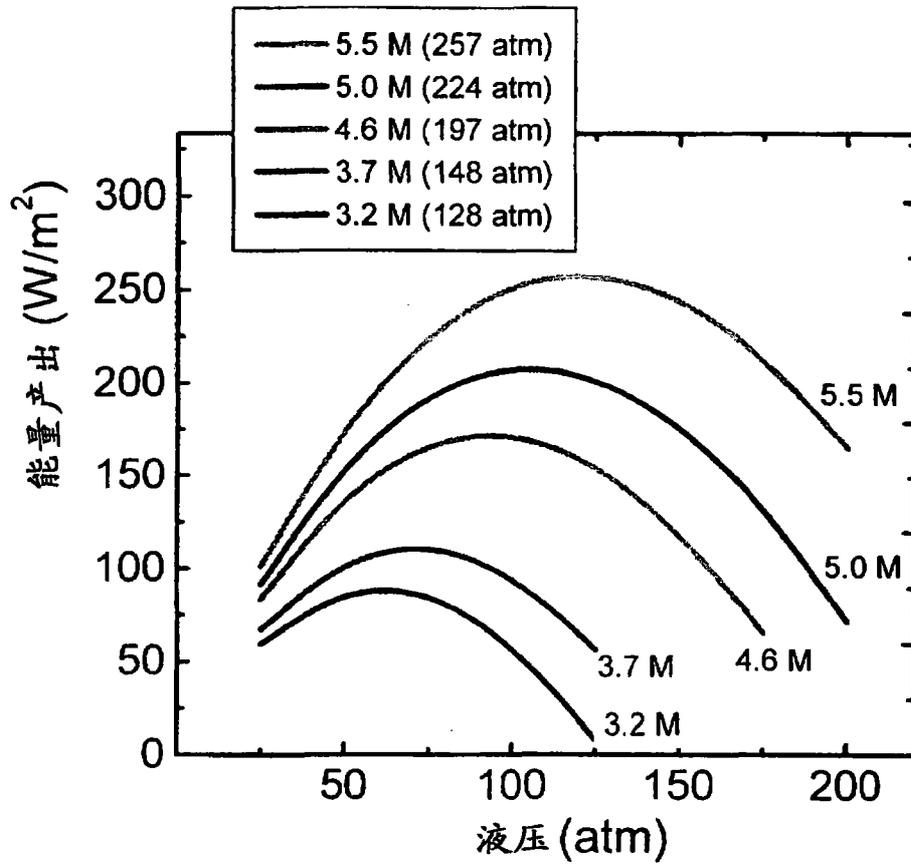


图 4

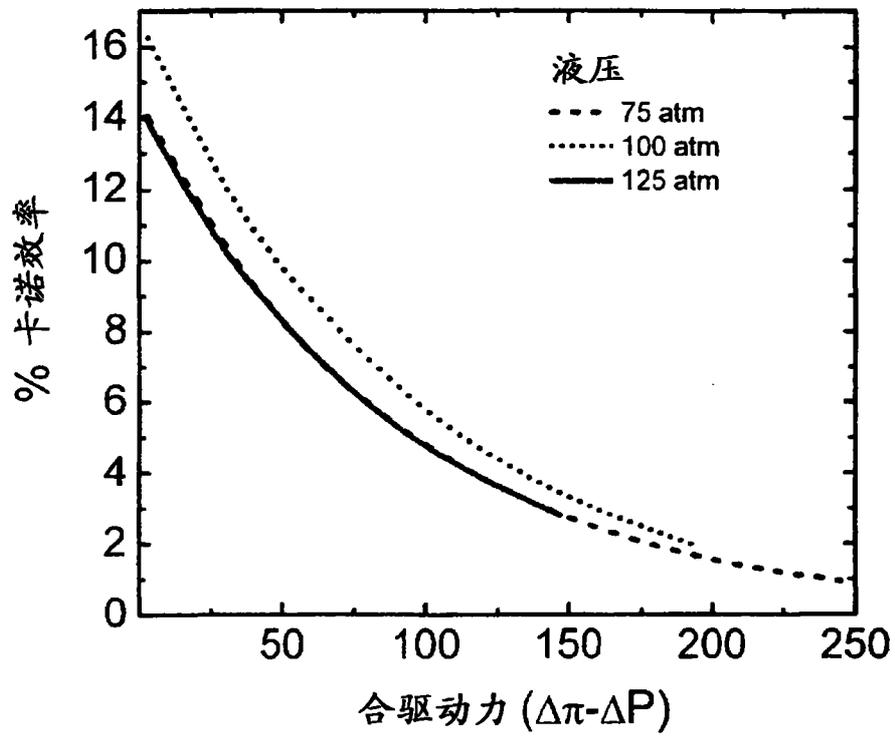


图 5