

工业副产煤气的资源化利用研究进展

刘辉¹, 王雯^{1*}, 魏晓明², 黄燕¹, 刘广青¹

(1. 北京化工大学生物质能源与环境工程研究中心, 北京 100029;

2. 北京联合创业环保工程股份有限公司中关村科技园区, 北京 100161)

摘要:在我国能源供给日益紧张, 煤气消费需求不断增长的前提下, 分析了我国工业副产煤气的特点, 详细论述了基于我国国情的燃烧供热及发电、生产石灰、生产直接还原铁、分离提取二氧化碳、分离提取合成气生产化工产品以及合成甲烷制备替代天然气等几种工业副产煤气的利用方法, 并对这些工业可燃气体的高效利用及我国节能减排事业的发展进行了总结和展望。

关键词:高炉煤气; 焦炉煤气; 转炉煤气; 资源化利用; 甲烷化

中图分类号: TQ519

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)04-0046-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.04.011

Research progress of utilization of industrial by-product gas

LIU Hu¹, WANG Wen^{1*}, WEI Xiao-ming², HUANG Yan¹, LIU Guang-qing¹

(1. Biomass Energy and Environmental Engineering Research Center, Beijing University of Chemical Technology,

Beijing 100029, China; 2. Zhongguancun Science and Technology Park, Beijing United Pioneer Environmental

Engineering Co., Ltd., Beijing 100161, China)

Abstract: Based on the increase of the shortage of energy supply and the demand of coal gas, the characteristics of China's industrial by-product gas are introduced. Then, several kinds of utilization methods are discussed and summarized, including combustion for electro-generating or heating, energy for lime production, direct-reduced-iron production, carbon dioxide separation, synthetic gas separation for chemical products production, as well as methanation for alternative natural gas production. Different high-added-value product generation methods are also compared. Finally, efficient utilization of these industrial by-product gas is prospected.

Key words: blast furnace gas; converter gas; coke-oven gas; utilization; methanation

近年来,我国工业持续迅速发展,钢铁焦化行业产量逐年增高,根据国家统计局2014年统计年鉴统计结果显示^[1],2013年,我国生铁产量已达7.08亿t,焦炭产量达4.79亿t,粗钢产量达7.78亿t。在这些工业生产过程中,会伴随产生大量的焦炉煤气(炼焦)、高炉煤气(炼铁)及转炉煤气(炼钢)。这些副产煤气总量每年可达上万亿立方米,并呈逐年增加的趋势。副产煤气作为钢铁焦化企业主要的生产燃料来源,在其能源总收入中占30%~40%^[2-3]。根据《中国节能技术大纲》(2006)的要求,钢铁冶金重点企业高炉煤气和焦炉煤气排放损失率必须低于4%和1%。据中钢协统计,到2014年我国注册钢协会会员的企业对工业副产煤气的回收利用率不断提高,与2005年相比,这些企业的高炉煤气回收率已经由90.74%提高至97.26%,焦炉煤气回收率由95.48%提高至98.90%,转炉煤气回收量由每吨钢47.5 m³提高至105 m³,回收率达到96.77%^[4]。虽然随着国家政策的要求提高和技术的更新进步,工业煤气的回收利用率不断提高,但是

我国工业副产煤气量巨大,放散及未被有效利用的煤气量仍然非常可观,工业煤气总体资源化利用率较低,加之我国钢铁企业规模大小不一,市场混乱复杂,难以管理和控制。有统计表明,我国每年有200亿m³以上的高炉煤气未被有效利用^[5],高炉煤气总体放散率仍然在6%左右,转炉煤气利用率不到90%^[6]。若将我国每年放散及低值利用的富余大量副产煤气回收并合理利用,将会产生巨大的经济价值。

本文中在分析了我国工业副产煤气(焦炉煤气、高炉煤气、转炉煤气)的特点的基础上,探讨了当前我国钢铁冶金及焦化工业发展状况下,不同的工业副产煤气的资源化利用途径。着重探讨了目前快速发展的化学法及生物法煤气甲烷化制天然气技术,最后对这些工业副产煤气的综合高效利用进行了展望。

1 各种工业煤气的特性分析

焦炉煤气、高炉煤气、转炉煤气这些工业副产煤

收稿日期:2015-09-29;修回日期:2016-02-03

基金项目:国家科技支撑计划课题资助项目(2012BAC25B06,2012BAC25B05);北京市科技计划课题资助项目(Z151100001115006)

作者简介:刘辉(1990-),男,硕士生;王雯(1987-),女,博士,副教授,研究方向为有机废弃物资源化利用,通讯联系人,010-64429591, wangwen@mail.buct.edu.cn。

气大多以 H_2 、 CO 、 CO_2 、 N_2 、 CH_4 为主要成分,此外包含如 O_2 、 H_2O 、 H_2S 、氨、苯、焦油等少量及微量成分,各种气体主要性质参数如表 1^[7] 所示。这些气体总量巨大,成分复杂,作为能源利用有的热值较低(如高炉煤气、转炉煤气),有的因含有有毒及腐蚀性成

分易造成设备损坏(如焦炉煤气),而且容易给环境带来难以承受的污染和危害。因此如何有效地改善生产工艺和技术,利用好这些能源以降低生产成本和减少环境危害,是我国钢铁企业所必须克服的难题,也是今后国家发展战略的重点。

表 1 几种工业煤气性质参数对照关系

气体种类	来源	产生量/($m^3 \cdot t^{-1}$)	体积分数/%					其他成分	热值/($kJ \cdot m^{-3}$)
			CO	H_2	CH_4	CO_2	N_2		
高炉煤气	炼铁	1600~2200(生铁)	25~30	1.3~3.0	0.2~0.5	9~15	55~60	O_2	3000~3800
转炉煤气	炼钢	70~100(粗钢)	55~66	0~2	—	16~20	18~25	O_2	7500~9000
焦炉煤气	炼焦	300~430(焦炭)	5~8	55~60	23~27	1.5~3	3~7	C_nH_m , O_2 , 萘, 硫, 氨, 苯	17000~19000

1.1 高炉煤气

高炉煤气是高炉炼铁的副产煤气,每生产 1 t 生铁可得到 1 600~2 200 m^3 的高炉煤气,按照 2013 年我国生铁产量 70 897 万 t ^[1] 计算,我国每年高炉煤气产生量将超过 1.2 万亿 m^3 。高炉煤气中的可燃成分主要为 CO,约占 25%, H_2 、 CH_4 的含量很少, CO_2 、 N_2 的含量较高,约占总体积的 70%,因而高炉煤气的热值普遍较低,平均只有 3 500 kJ/m^3 左右。高炉生产过程中所用的燃料、所炼生铁的品种以及冶炼工艺的不同会造成高炉煤气的成分和热值差别很大,大型钢铁企业因为设备精良、工艺先进、焦比较低,因而所产高炉煤气的热值也低,而中小型企业则会因为炉容较小、焦比高,造成高炉煤气的热值偏高。由于各工艺的喷煤和焦比不同,因而高炉煤气的可燃成分及含量也不尽相同。

虽然在工业煤气中高炉煤气为低热值气体燃料,燃烧温度相对较低,但其回收后仍可产生满足热机要求的足够高的燃气或蒸汽温度,如用于锅炉发电、燃气蒸汽联合循环发电(combined cycle power plant,CCPP)等,从能源品位来看,目前仍属于高品位能源。因此回收和高效利用剩余高炉煤气具有重要的经济和环境意义。

1.2 转炉煤气

转炉煤气也称 LDG(linz-donawitz gas)或 LD 煤气,是转炉吹氧炼钢时的副产煤气,通常在同一个冶炼过程中转炉煤气的发生量并不均衡,其成分变化也很大。目前每生产 1 t 粗钢可回收 70~80 m^3 转炉煤气,按照 2014 年我国粗钢产量 77 898 万 t 计算^[1],转炉煤气每年产生量约为 500 亿 m^3 。在生产过程中,转炉煤气会伴随大量的氧化铁粉尘一并从炉口喷出,并且温度很高,因此需经过降温、除尘等

一系列处理后方能利用,回收后可供应热轧、冷轧车间使用,用于炼钢烤包等。净化后的转炉煤气主要成分是 CO 和 CO_2 ,以及少量 N_2 、 H_2 和微量 O_2 ,是一种无色、无味、易燃、易爆的气体,在运输、储存和使用过程中需严格操作,防止泄露。转炉煤气在钢铁企业生产过程中属于中等热值的燃料,着火温度为 650~700 $^{\circ}C$,其理论燃烧温度比高炉煤气要高。

1.3 焦炉煤气

焦炉煤气是炼焦用煤在高温炼焦生产过程中的副产品,是产出焦炭和焦油的同时所附产的一种可燃性气体。2013 年,我国焦炭产量 47 933 万 t ^[1],按照每炼 1 t 焦炭可产生 350~400 m^3 的焦炉煤气,我国每年焦炉煤气产生量超过 1 500 亿 m^3 。

焦炉煤气主要由 H_2 和 CH_4 构成,并含有少量 CO、 CO_2 、 N_2 、 O_2 和其他烃类,且含有苯、萘及 SO_2 、 H_2S 等多种有毒有害气体,因此向用户供应时必须经过脱萘、脱氨、脱苯、脱硫等净化处理。焦炉煤气属于高热值气体燃料,是一种有毒、有臭味的易燃易爆气体,其着火温度为 550~650 $^{\circ}C$,理论燃烧温度在 2 150 $^{\circ}C$ 左右。虽然焦炉煤气中的 CO 体积分数不足 8%,但也会造成中毒事故。对于没有利用的富余焦炉煤气,需点燃后放散,这些点燃后放散的焦炉煤气,会对环境造成严重污染。如何合理解决这部分富余煤气是炼焦企业面临的一个亟需解决的问题。

2 工业副产煤气的利用途径

2.1 发电及供热

钢铁工业副产煤气富含大量的可燃性成分,经处理后可作为优质、高效、清洁的燃料。除了作为替代燃料或混合使用,富余的煤气可用于发电,从而有

效地减少对环境造成的酸污染与粉尘污染,改善环境,降低钢铁企业能耗。我国目前大多数钢铁厂所回收的副产煤气主要用于自生产过程中的各类炉窑加热,作为燃料供应的这部分主工艺所利用的煤气占煤气总资源量的 50% ~ 80%, 剩余部分供自备电厂发电,方式有全烧(或掺烧)煤气锅炉发电和燃气蒸汽联合循环发电(CCPP),而多余部分则放散^[8-9]。

低热值煤气如高炉煤气因其可燃成分含量相对较低,因而燃烧温度低,不稳定,且烟量大,不利于直接燃烧。对低热值煤气通常采用富化的措施,即掺烧一部分高热值煤气(如焦炉煤气),按要求配成各种不同热值和燃烧温度的混合煤气使用,或对各种工业炉窑进行技术和结构改进,使其直接或添加无烟煤混合燃烧。陈奎^[10]通过详细的热平衡计算,对比分析了不同煤气热值及供热方式下加热炉的节能效果,为炉子设计选择合理的供热方案提供参考,以节约燃耗和提高炉子热效率。黄东宁^[7]通过针对高炉煤气热值降低和转炉煤气有所富余的情况,对转炉煤气掺烧到高炉煤气锅炉的可行性进行了分析并通过实验验证了其效果。在煤气发电方面,应用焦炉煤气部分或全部替代电厂传统使用的燃煤,不仅能够很大程度提高发电量、降低输电成本,而且能够降低污染、保护环境。焦炉煤气作为发电用气体燃料,其利用价值非常可观。目前,国内焦炉煤气内燃发电机组单机功率一般在 500 ~ 2 000 kW, 该种发电方式因其单机功率相对小,建站灵活,为目前国内焦炉煤气发电采用的主要方式^[11]。2010 年以来,我国多个省份包括河北、山西、江苏、内蒙古等地的焦化厂已经陆续采用焦炉煤气进行内燃机发电。

2.2 生产石灰

石灰是钢铁冶炼过程中重要的物料,国内许多大型企业需要大量高质量、高活性度的冶金石灰,以满足企业冶炼高品质钢材的需求。目前以工业煤气为气源煅烧石灰已经是相对成熟的技术,现钢铁企业中一般采用燃气炉窑如回转窑、弗卡斯窑等窑型,利用企业自身的副产煤气(如焦炉煤气、高炉煤气)或外购燃气作为燃料,来煅烧石灰石^[12]。根据工艺对温度的要求,石灰窑煅烧一般采用热值中等的气体燃料,目前国内石灰行业的煅烧石灰方式通常是用高热值气体(焦炉煤气)作为主要燃烧气体,低热值气体(高炉、转炉煤气)只能起到辅助燃烧作用,因此在生产过程中,通过添加高炉煤气降低燃料成本,是降低能源消耗的有效途径^[13]。

采用煤气石灰窑生产石灰,特别是利用剩余高

炉煤气和焦炉煤气,在国内外均有很成功的经验,从技术到设备都已切实可行。与固体燃料相比,煤气石灰窑不仅使得工业废气资源得到有效利用,而且燃烧后排放的有害气体减少,从而保护了环境,并且煤气石灰窑炉内因气体燃料可在所有空隙中充分燃烧,故而气烧火焰和温度十分均匀,可做到快速燃烧和快速冷却,石灰活性更好。因此,若将目前我国放空的可观数量的工业煤气进一步加以回收利用生产石灰,经济效益将十分显著,不仅可以节约大量煤(焦)资源,实现三废综合治理,还可以减少污染排放,有利于环境保护。

2.3 生产直接还原铁

直接还原铁(DRI)又称为海绵铁,是一种不用高炉高温冶炼而通过还原剂在炉内经低温还原形成的多孔状金属铁,其化学成分稳定,主要用作电炉炼钢的原料,是重要的冶炼特钢有害元素稀释剂和转炉炼钢连铸冷却剂。直接还原铁根据还原剂的不同可分为煤基还原和气基还原 2 种,目前,全世界 90% 以上的直接还原铁是通过气基直接还原工艺生产的。气基 DRI 生产技术的关键是还原性气体的制备,一般要求气体还原气氛中体积分数($H_2 + CO$) > 90% (例如,在 2 种代表性的气基直接还原铁工艺中, Midrex 工艺中($H_2 + CO$) > 95%, HYL 工艺中($H_2 + CO$) > 90%。而 $(CO_2 + H_2O)/(CO_2 + H_2 + CO + H_2O) < 5%$ ^[14])。目前,由于焦炭生产能力的逐年提高,产生了大量富余焦炉煤气,为开展大规模气基 DRI 生产提供了条件。

传统的气基竖炉直接还原铁生产工艺主要以天然气为原料生产直接还原铁。天然气的主要成分是甲烷,而甲烷无法直接参与还原反应,需首先将其分解为 H_2 和 CO 进行气体重整后才可参与生产反应。天然气中 CH_4 体积分数占 90% 以上,可裂解成 70% H_2 + 30% CO ,需耗用大量的能量。工业煤气中含有丰富的 CO 和 H_2 ,只需要较少的裂解重整即可满足生产要求,例如焦炉煤气中 H_2 体积分数为 56% ~ 58%, CH_4 体积分数仅为 24% ~ 26%,裂解耗能仅为天然气耗能的 1/3 ~ 1/4^[15]。因此仅从节能而言,使用焦炉煤气优于使用天然气生产直接还原铁。综合性钢厂可使用焦炉煤气和转炉煤气混合气作为工艺气体,用于直接还原铁的生产,以高炉煤气作为燃料来加热还原性气体和蒸汽,并且生产出来的直接还原铁可以替代废钢在转炉中使用或作为金属化炉料加入高炉中,以降低焦炭和喷吹煤粉的消耗量。

且近年来关于 CO 吸附剂的研究也取得了巨大进展,因此该技术目前同深冷分离法、膜分离法、溶剂吸收法等方法一道在工业上都有着广泛的应用。

通过变压吸附提氢及 CO 分离纯化技术,所获得的 H₂ 和 CO 不仅可以作为清洁替代能源,还可以作为化学化工原料生产各种高附加值产品(如图 1 所示),用于机械、农业、医疗、印染、电子及军事等行业。通过这些化工产品的生产和应用,不仅增加了工业富余煤气的利用途径,获得了较好的经济效益,又大大降低了环境污染的可能性。例如,生产甲醇,或者以甲醇为原料生产甲醛、醋酸、甲胺、二甲醚等下游化工产品已成为目前我国煤气资源化利用的主要方式之一。

2.6 合成甲烷制备替代天然气

我国天然气资源稀少,然而需求与日俱增,供应的缺口正逐年加大,对外依存度更是呈快速上升趋势。据中石油经济技术研究院发布的《2013 年国内外油气行业发展报告》统计显示,2013 年我国天然气进口总量达到 530 亿 m³,预计到 2020 年,国内天然气缺口将达 2 000 亿 m³ 以上^[18]。目前,我国在“十二五”发展战略中大力发展煤制天然气项目,以补充天然气资源的不足,缓解我国天然气供求矛盾。而通过甲烷化技术可将工业煤气中的 CO、CO₂ 和 H₂ 转化为 CH₄,以达到提升产品气热值、降低环境污染的目的,不仅对工业可燃气体的高效洁净综合利用具有十分重要的意义,也为我国天然气缺口的补充提供了一条切实可行的途径。

2.6.1 化学法甲烷化技术

甲烷化技术是从焦炉煤气等气源制取天然气过程的关键技术,由于反应过程复杂,在化学甲烷化过程中可能发生的反应如表 2^[19] 所示。通过使用不同的催化剂和反应条件,CO 和 H₂ 发生化学反应可以选择性地生成酚醛、甲醇、甲烷或者液态烃类等不同物质,属于典型的选择性催化反应,因此在该工艺过程中甲烷化催化剂是核心关键^[20]。目前,工业上化学甲烷化反应催化剂主要使用氧化物负载型,负载于 AlO₃、SiO₂、TiO₂ 等氧化物载体上的 Ni、Rh、Ru、Pd 等过渡金属是最为常见的一类。而甲烷化催化剂需要解决的主要问题是催化剂的活性和稳定性,由于甲烷化反应是强放热反应,绝热温升高,因此耐高温稳定性催化剂的开发、新型反应器的设计、过程能量的优化利用是甲烷化应用的难点和关键^[21]。

表 2 化学甲烷化工程中可能发生的反应

反应种类	ΔH	编号
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{298\text{K}}^0 = -206.1 \text{ kJ/mol}$	(1)
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{298\text{K}}^0 = -165.0 \text{ kJ/mol}$	(2)
$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	$\Delta H_{298\text{K}}^0 = -247.3 \text{ kJ/mol}$	(3)
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\Delta H_{298\text{K}}^0 = -172.4 \text{ kJ/mol}$	(4)
$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	$\Delta H_{298\text{K}}^0 = -41.2 \text{ kJ/mol}$	(5)
$\text{CH}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{C}$	$\Delta H_{298\text{K}}^0 = +74.8 \text{ kJ/mol}$	(6)
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{298\text{K}}^0 = -131.3 \text{ kJ/mol}$	(7)
$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{298\text{K}}^0 = -90.1 \text{ kJ/mol}$	(8)
$n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 \rightleftharpoons$		(9)
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$		
$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$		(10)

从 20 世纪 70 年代以来,由于受到能源危机的影响,世界各国能源企业和科研单位大力发展煤制合成天然气项目,到现在已经形成了数十种甲烷化工艺,根据工艺中甲烷化反应器的不同形式,主要可分为固定床反应器工艺和流化床反应器工艺 2 种。甲烷化固定床反应器发展较早,但固定床反应器因其本身结构的缺陷,传热效率不高,反应效果不够好而被逐渐取代。与固定床反应器相比,流化床反应器具有传热效率高,移热能力强,较能适应放热的甲烷化反应,从而实现大规模的工业生产。由于甲烷化反应属于分子质量减少的反应,从化学平衡角度而言,加压对甲烷化反应有利,因此单位体积上加压流化床反应器会比常压固定床反应器放出的热量更多^[22]。对于放热的甲烷化反应而言,热量能否及时移除并加以有效利用是化学甲烷化技术面临的一个重要挑战。相比于固定床反应器,流化床反应器具有传热速率快、给热系数大、热量利用效率高等优点,因此更加适合大规模高放热的甲烷化反应^[23]。

利用工业副产煤气制取天然气技术有着巨大的市场需求和广阔的应用前景,是低值能源清洁高效转化的有效途径。目前国内外关于化学法甲烷化技术的研究已经非常成熟,我国可以利用钢铁企业富余的副产煤气就地进行天然气项目建设,通过日趋完善的天然气管网系统进行产品的输送与销售,以缓解我国日益严重的天然气供需矛盾。据新华网报道,2014 年,我国首套利用焦炉气合成天然气装置在山西成功投产,年产合成天然气 1 亿 m³,产品质量符合城市居民用气等国家标准要求,可实现年减排二氧化碳 20 万 t 以上,开辟了我国高效利用工业副产煤气制备清洁能源的新途径。

2.6.2 生物法甲烷化技术

生物法甲烷化是指在微生物作用下,利用工业煤气(或其他工业废气)中的CO、H₂和CO₂等气体使其转变为甲烷的反应,其基本原理完全不同于化学法甲烷化技术,是近年来随着生物科技的进步而发展起来的。生物法甲烷化技术工艺简单,反应条件温和易于操作,不需要催化剂,因而发展潜力巨大。

生物甲烷化转化过程如图2所示,表3显示了利用工业煤气合成甲烷的生物转化路径以及完成这些反应所需的微生物催化剂。微生物反应器中可以含有多种具有CO转化、甲烷化功能的微生物,这些微生物均可以从自然界中分离出来进行扩大繁殖培

养,因此生物甲烷化工艺简单,操作方便,直接把净化处理后的煤气缓慢通过装有微生物培养液的反应器中即可。煤气生物甲烷化反应可以在不同的反应器中分步进行,也可以在一个含有多种共生繁殖但具有不同转化功能的微生物反应器中,使甲烷化各步反应同时进行,以缩短工艺流程,提高转化效率^[24]。

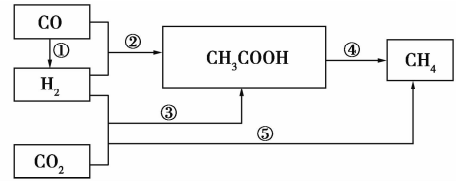


图2 生物甲烷化反应转化关系

表3 工业煤气成分合成甲烷生物路径

反应过程	反应式	菌群	主要具体菌种
①	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	<i>Hydrogen-producing Bacteria</i> (产氢菌)	<i>Rhodospseudomonasgelatinosa</i> ^[25] , <i>Rhodospirillumrubrum</i> ^[25]
②	$4\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{CO}_2$ $4\text{H}_2 + 2\text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	<i>Acetogen</i> (产乙酸菌)	<i>Peptostreptococcusproductus</i> ^[25] , <i>Clostridium barkeri</i> ^[25] , <i>Eubacteriumlimosum</i> ^[25]
③	$2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	<i>Homoacetogenic Bacteria</i> (同型产乙酸菌)	<i>Clostridium glycolicum</i> ^[26] , <i>Clostridium difficile</i> ^[26] , <i>Clostridium mayombi</i> ^[26] , <i>Clostridium pasteurianum</i> ^[27] , <i>Clostridiumbutyricum</i> ^[27]
④	$\text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$	<i>Acetotrophic Methanogens</i> (耗乙酸产甲烷菌)	<i>Methanosarcinabarkeri</i> ^[25] , <i>Methanotherixsoehngeni</i> ^[25]
⑤	$4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	<i>Hydrogenotrophic Methanogens</i> (耗氢产甲烷菌)	<i>Methanobacterium</i> ^[28] , <i>Methanothermus</i> ^[28] , <i>Methanococcus</i> ^[28] , <i>Methanocaldococcus</i> ^[28] , <i>Methanomicrobium</i> ^[28] , <i>Methanocorpusculum</i> ^[28]

生物甲烷化技术可以将工业煤气及合成气中的主要成分H₂、CO等转化利用,该类生物转化条件温和,不需要化学催化,对气体纯度要求不高,操作简单,因而转化成本大大降低,并且发酵过程中不易出现酸积累,可保持长期稳定运行,因此该项技术具有很大的潜在市场和应用价值。但目前我国生物甲烷化技术还不够成熟,开发成本较高,应用技术方面也基本上是空白,而且由于CO浓度过高时,会阻碍微生物的生长繁殖,因此需分离出更加高效地利用CO的菌株和研究新型的微生物培养和反应工艺,以开发出具有我国自主知识产权的生物甲烷化新技术^[29]。

3 结语

我国每年排放大量富含CO、H₂和CH₄的工业副产煤气,无论从节约资源还是保护环境的角度,均须回收利用,虽然目前还有很大一部分被直接烧掉

或放散,但学者们已经开始研究资源化回收利用这些工业副产气体,除了直接燃烧用于发电及供热、用于生产石灰及直接还原铁外,还可以分离转化生产各种高附加值化工产品及合成天然气。其中利用化学或生物的方法将工业废气转化为甲烷作为替代天然气是实现生物质资源化高效转化利用和二氧化碳减排的重要途径之一,符合我国国家战略的重大需求。目前,化学法甲烷化技术已经比较成熟,但存在能耗高、利用不完全等缺陷;生物法甲烷化尚处于基础研究阶段,应用较少,但该技术近两年发展迅速,具有很大的潜在市场和经济价值,因此也将是未来工业副产煤气处理的一个重要发展方向。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2014.
- [2] 李雨. 提高钢铁企业煤气综合利用降低煤气放散的探讨[J]. 冶金能源, 2011, 30(2): 3-5.

- [3] 胡建江, 谢国威. 钢铁企业煤气资源的利用途径[J]. 冶金能源, 2015, 34(3): 3-6.
- [4] 李保军. 会员钢铁企业节能减排统计月度简析[R]. 中国钢铁工业协会网, 2014.
- [5] 张新波, 杨宽辉, 何洋, 等. 焦炉气甲烷化制天然气技术开发[J]. 化工进展, 2012, (s1): 218-219.
- [6] 中国行业研究网. 当前国内钢铁厂高炉煤气放散率分析[R/OL]. [2013-09-26]. <http://www.chinairm.com/news/20130926/142809589.html>.
- [7] 黄东宁. 高炉煤气锅炉掺烧转炉煤气的可行性分析与试验[J]. 科技传播, 2014, (14): 142-143.
- [8] 吴礼云, 唐智新, 吴刚, 等. 低温多效海水淡化技术在钢铁企业煤气和蒸汽“零”排放中的应用[J]. 中国钢铁业, 2014, (s1): 36-39.
- [9] 中国行业研究网. 中国钢铁企业煤气资源及利用现状浅析[R/OL]. [2013-08-26]. <http://www.chinairm.com/news/20130826/091659204.html>.
- [10] 陈奎. 不同供热方案下加热炉节能效果的对比分析[J]. 工业加热, 2015, 44(1): 63-65.
- [11] 杨丽, 汪红有. 焦炉煤气的综合利用技术[J]. 河北化工, 2011, 34(2): 11-12.
- [12] 夏玉平, 范跃翔, 闫炳宽, 等. 高炉煤气在活性石灰回转窑中节能降耗的探讨[J]. 价值工程, 2015, 34(9): 63-65.
- [13] 王岗, 彭婷, 赵兴江. 使用低燃值煤气煅烧石灰的探索与应用[J]. 四川冶金, 2014, 36(4): 84-86.
- [14] 曹朝真, 张福明, 毛庆武, 等. 利用焦炉煤气生产直接还原铁关键技术分析[C]. 2011年全国冶金节能减排与低碳技术发展研讨会文集, 2011.
- [15] 高成亮, 王太炎. 利用焦炉煤气生产直接还原铁技术[J]. 燃料与化工, 2010, 41(6): 15-17.
- [16] 孙正平. 工业废气二氧化碳的回收利用[J]. 中国高新技术企业, 2009, (13): 88-89.
- [17] 王瑾辉. 变压吸附制氢技术在邯钢冷轧工程中的应用[J]. 冶金动力, 2006, (1): 53-56.
- [18] 蔺华林, 李克健, 赵利军. 煤制天然气高温甲烷化催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(8): 1739-1743.
- [19] Amin N A S, Nikoo M K. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation[J]. Fuel Process Technol, 2011, 92(3): 678-691.
- [20] 赵亮, 陈允捷. 国外甲烷化技术发展现状[J]. 化工进展, 2012, (s1): 177-178.
- [21] 朱艳艳, 袁慧, 郭雷, 等. 国内外甲烷化技术进展研究[J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2014, 39(4): 77-82.
- [22] Kopyscinski J, Schildhauer T J, Biollaz S M A. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass. A technology review from 1950 to 2009[J]. Fuel, 2010, 89(8): 1763-1783.
- [23] 胡大成, 高加俭, 贾春苗, 等. 甲烷化催化剂及反应机理的研究进展[J]. 过程工程学报, 2011, 11(5): 880-893.
- [24] 张文辉, 戴和武. 煤气生物甲烷技术研究进展[J]. 煤炭转化, 1995, 18(3): 37-41.
- [25] 李东, 袁振宏, 吕鹏梅, 等. 合成气生物利用的研究进展[J]. 生物质化学工程, 2007, 41(2): 54-58.
- [26] 张丽娟, 符波, 罗衍, 等. 同型产乙酸菌富集物的群落解析及转化合成气产乙酸[J]. 应用与环境生物学报, 2014, 20(6): 1052-1057.
- [27] 李玉友, 褚春风, 堆洋平. 厌氧发酵生物制氢微生物及工艺开发的研究进展[J]. 环境科学学报, 2009, 29(8): 1569-1588.
- [28] Demirel B, Scherer P. The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: A review[J]. Reviews in Environmental Science & Biotechnology, 2008, 7(2): 173-190.
- [29] 刘晓凤, 刘莉, 尹小波, 等. 一氧化碳的生物甲烷化研究进展[J]. 中国沼气, 2005, 23(4): 14-17. ■

陶氏宣布在中国新建高新材料工厂

2016年3月8日陶氏化学大中华区宣布计划在中国西部新建一家高新材料生产厂。中国建筑和工业涂料市场越来越需要更具创新力、更加先进的解决方案, 这项投资正是陶氏应对这一客户需求的战略步骤之一。该工厂将位于四川成眉石化园区, 距离成都市约50公里。工厂将于2016年10月开始动工建设, 2018年初建成投产, 预计全部投入运营后的年销售额大约为人民币6亿元。该工厂的建设和运营将严格遵循陶氏全球一致的环境、健康和标准。工厂的废水、废气和固态废弃物将按陶氏先进的技术进行处理, 并符合中国国家和地方的环保要求。

陶氏大中华区总裁林育麟先生表示:“陶氏在绿色建筑、能效、环境保护等方面能够提供丰富的创新解决方案, 因此, 随着可持续城镇化的进一步推进, 中国作为陶氏最重

要市场的地位将进一步凸显。继2012年在成都开设业务中心后, 此次我们在西部投资建厂更是印证了陶氏不断加强本地化创新、制造和服务网络, 与中国市场共同成长的坚定承诺。”

陶氏涂料材料业务部亚太区业务总监安世轲先生表示:“陶氏的涂料材料具有低气味、低挥发性有机物、高性能等特点, 在可持续性方面有着很大优势, 我们在中国西部设厂, 对这些材料进行本地化生产, 将使我们能够更好地响应这一区域不断增长的客户需求, 为他们提供广泛的解决方案。陶氏涂料材料业务部目前在上海、广东和台湾设有生产基地, 随着新工厂的建成, 我们的生产布局将更为强大, 从而能够更好地服务大中华区各大区域的客户。”(肖宇涵)