



移动扫码阅读

左慧琮, 江磊, 李丹阳, 等. 碳中和背景下钢厂煤气资源化发展分析与前景 [J]. 能源环境保护, 2025, 39(4): 74-87.

ZUO Huicong, JIANG Lei, LI Danyang, et al. Analyses and Prospects of Steel Mill Gas Resource Utilization and Development Under Carbon Neutrality Background [J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(4): 74-87.

碳中和背景下钢厂煤气资源化发展分析与前景

左慧琮^{1,2}, 江磊^{1,2}, 李丹阳^{1,2}, 王华^{1,2}, 李孔斋^{1,2,*}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南昆明 650093; 2. 昆明理工大学
复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南昆明 650093)

摘要: 我国是世界上最大的钢铁和化学产品生产国, 其生产原料高度依赖煤炭资源。受能源资源禀赋的影响, 我国钢铁行业短期内难以大规模推广电弧炉生产技术。目前, 传统的高炉-转炉工艺仍占主导地位, 该工艺具有能源结构高碳化、粗钢产量大、碳排放机理复杂等特点, 并伴生以碳、氢为主要成分的钢厂煤气, 包括焦炉煤气、高炉煤气和转炉煤气。然而, 目前钢厂煤气主要作为燃料使用, 能量转换效率较低, 未能充分挖掘其潜在价值。实际上, 钢厂煤气中的 H₂、CO、CO₂、CH₄ 等成分是化工行业生产的主要载碳、载氢原料。通过有效回收和利用富余钢厂煤气生产化工产品, 能够实现钢铁与化工行业协同降耗, 推动低碳减排和绿色发展。基于我国能源结构的实际情况, 结合钢铁和化工行业的发展现状, 探讨了钢厂煤气的产生与利用情况, 综述了国内外相关案例, 分析了钢厂煤气合成化工产品的现状与发展潜力, 并提出了加快钢化联产发展的建议。从长远来看, 我国钢铁行业要实现“双碳”目标, 必须依托氢冶金、碳捕集、利用与封存(CCUS)等先进技术, 同时需要制度变革和政策的支持。实现我国“双碳”目标不仅需要技术创新, 还需要加强跨界思维与跨行业协作, 以推动钢铁和化工行业的绿色转型和可持续发展。

关键词: 钢厂煤气; 钢化联产; 碳减排; 资源化; “双碳”目标

中图分类号: X51

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2025)04-0074-14

Analyses and Prospects of Steel Mill Gas Resource Utilization and Development Under Carbon Neutrality Background

ZUO Huicong^{1,2}, JIANG Lei^{1,2}, LI Danyang^{1,2}, WANG Hua^{1,2}, LI Kongzhai^{1,2,*}

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: China is the world's largest producer of steel and chemicals, the production of which heavily relies on coal resources. Although China's steel industry has made considerable progress in reducing energy consumption, the total annual energy consumption continues to rise due to the industrial scale and increased production capacities. The "Carbon Peak and Carbon Neutrality" initiative has accelerated China's energy revolution, driving the development of emerging energy sources and the construction of a modern energy system. Due to limitations in energy resources, it is difficult for China's steel industry

收稿日期: 2024-12-10

修回日期: 2025-03-14

接受日期: 2025-03-17

DOI: 10.20078/j.eep.20250408

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52174279, 52266008)

第一作者: 左慧琮(1997—), 男, 河北邢台人, 博士研究生, 主要研究方向为能源催化。E-mail: 402467081@qq.com

*通讯作者: 李孔斋(1981—), 男, 河南平顶山人, 教授, 主要研究方向为冶金过程炉气/烟气碳氢气体资源化利用和能源催化。

E-mail: kongzhai.li@foxmail.com

to adopt electric arc furnaces (EAFs) on a large scale in the short term. The traditional blast furnace/basic oxygen furnace (BF-BOF) integrated steelmaking route is characterized by a high-carbon energy structure, a significant crude steel output, and complex carbon emission mechanisms. This process also produces steel mill gases, primarily composed of coke oven gas (COG), blast furnace gas (BFG), and Linz-Donawitz gas (LDG). Currently, steel mill gases are primarily used as fuels, a practice with relatively low energy conversion efficiency. However, the hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, and methane within these gases represent valuable sources for chemical production. Through continuous technological advancements in recovering surplus steel mill gases for use in chemical manufacturing, the steel and chemical industries can collaborate to achieve energy conservation, emission reduction, and sustainable development. This study examines the generation and utilization of gases across various steel production processes in the context of China's energy structure and the development status of its steel and chemical industries. It also reviews domestic and international cases of integrated steel-chemical production and gas resource utilization, analyzes the current state and potential for synthesizing chemical products from steel mill gases, and proposes strategies to accelerate the adoption of new steel-chemical integration technologies. The ultimate goal is to establish a novel, sustainable industrial ecosystem, with the steel industry as the foundation, in synergy with the chemical industry. Achieving the long-term goal of "Carbon Peak and Carbon Neutrality" in China's steel industry will depend on advancing hydrogen metallurgy, carbon capture, utilization, and storage (CCUS) technologies, along with institutional reforms and policy support. In addition, the application and development of life cycle assessment (LCA) research can track the carbon footprint of the steel industry in more detail and systematically analyze its energy consumption and environmental impact. However, systematic LCA analyses of China's steel industry are still limited. Overall, realizing China's carbon neutrality objectives will require broader cross-disciplinary approaches and innovative strategies.

Keywords: Steel mill gas; Steel chemical integration; Carbon emission reduction; Resource utilization; Dual carbon goals

0 引 言

2021年,我国更新了《巴黎协定》的国家自主贡献目标(NDC),明确提出2030年前碳达峰、2060年前碳中和的目标,对我国准确测算碳排放清单、厘清未来碳中和路径提出了更高的要求。近日,中国气象科学研究院综合考虑了全球2℃温控目标和我国碳排放现状与减排政策,发布了一条适合我国实现“双碳”目标的代表性碳排放路径。该路径下,我国碳排放量将于2028—2029年达峰,峰值约为12.8亿t CO₂,此后2035年稳步下降至11.2亿t CO₂左右,2050年降至约3.6亿t CO₂,2060年降至约0.9亿t CO₂^[1]。

钢铁产业是我国国民经济的支柱产业之一,也是一个资源、能源、技术和资金密集型行业。我国钢铁行业受能源资源禀赋影响,具有能源结构高碳化、粗钢产量大、企业数量多、碳排放机理

复杂的基本特征。我国一次能源结构中煤炭的占比高达70%,导致了我国钢铁行业具有非电行业占全国碳排放总量16%以上的高碳特征^[2]。自“双碳”目标提出后,钢铁行业面临碳排放强度的“相对约束”、碳排放总量的“绝对约束”,以及严峻的“碳经济”挑战,绿色低碳已逐渐成为未来钢铁行业发展的主旋律。目前,我国大部分钢铁企业处在自主碳数据核算、初步实践低碳发展的阶段,碳减排潜能尚存。

目前,钢铁行业独立发展模式下的降碳潜能已经接近极限,持续提升能源利用效率,加快能源消费方式转变已成行业共识。国务院在2021年发布的《2030年前碳达峰行动方案》明确提出:推广先进适用技术,深挖节能降碳潜力,鼓励钢化联产。钢铁行业需跨区域联动,实现多区碳中和,并逐步与化工、建材、能源、环保、市政设施等产业融合发展。钢铁生产活动产生的钢厂煤气因含

有大量的气态碳元素和氢元素,被认为是钢化联产路径中取代煤化工的宝贵原料。将钢厂煤气中的碳和氢元素分离提质后生产醇、烃类等化工产品是实施钢化联产过程的主要方式。本文根据钢厂煤气利用现状和典型案例,从化工合成和生产流程两大方面分析钢厂煤气在碳中和战略中的潜力,为我国早日实现“双碳”目标提供参考。

1 钢厂煤气的产生与利用现状

传统钢铁生产工艺主要包括 2 种:高炉-碱性氧气炉(BF-BOF)和电弧炉(EAF)。BF-BOF 工艺在全球初级钢铁生产中占比约 90%,以煤炭、铁矿石和焦炭为主要原料,可满足全球 70% 的钢铁需求,也产生了较高的能耗和温室气体排放量。2020 年钢铁行业电力消耗为 6 786 亿 kW·h,总能耗为

6.68 亿 t 标准煤,占我国总能耗的 13.4%。国内重点区域钢铁企业外购煤炭占外购能源约 95% 以上,其中约 48% 的煤炭转换成钢厂煤气^[3]。因此,钢铁生产过程实际上是煤炭在能量流网络中传输、转化、利用和回收的动态过程(图 1)。钢铁行业高碳排放主要来源于钢厂煤气,包括煤气的燃烧、放散或其他利用。据统计,我国钢厂煤气年产量超过 1.4 万亿 kg/m³,相当于约 2.66 亿 t 煤炭的热量。钢铁生产全过程生命周期评价(LCA)关于能量流评估中显示,约 70% 的总能量转化为低级二次能源(钢厂煤气和高温废热)^[4]。目前,我国钢铁行业二次能源利用水平仍然较低,远低于欧美、日本和韩国^[5]。随着钢铁行业绿色发展工作的深入进行,钢厂煤气的高质量利用成为“超低排放”和“碳中和”双重背景下的一个重要环节。

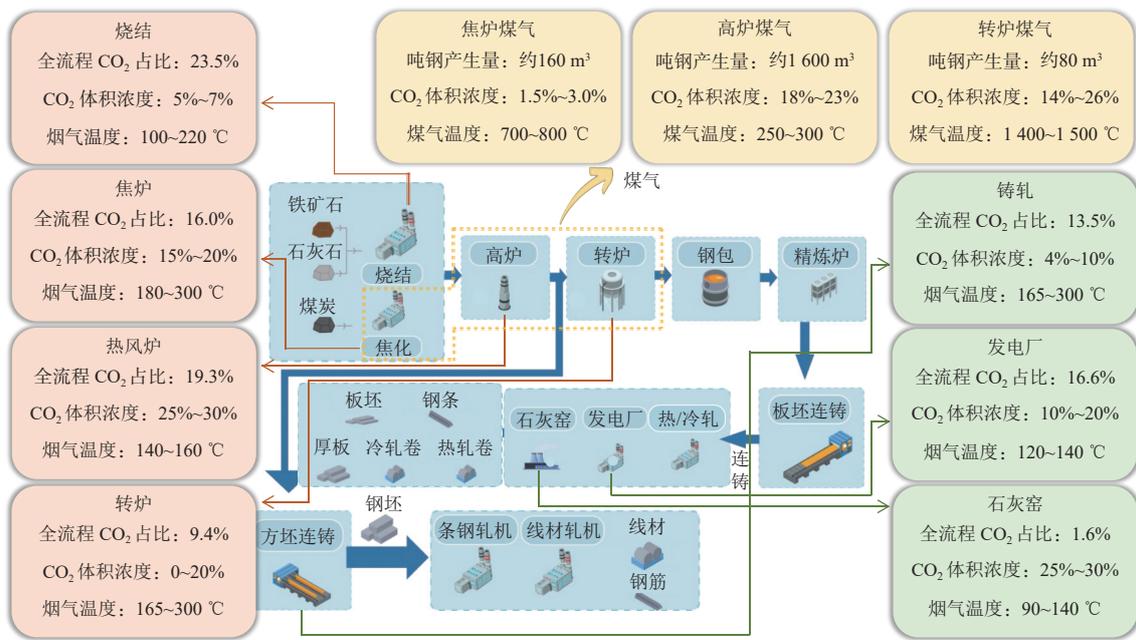


图 1 钢铁制造流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of steel manufacturing process

1.1 钢厂煤气的产生

钢铁生产流程中主要产生焦炉煤气(COG)、高炉煤气(BFG)和转炉煤气(LDG)3 种钢厂煤气,以 H₂、CH₄、CO、CO₂ 和 N₂ 为代表成分(表 1)。具体而言,焦炉煤气主要以高浓度 H₂(55.0%~60.0%)为主,而高炉和转炉煤气主要以 CO(分别为 23.0%~27.0% 和 50.0%~70.0%)为代表成分^[6]。焦炉、高炉和转炉煤气的产量比例约为 3 : 6 : 1^[7]。

相比德国和日本等国家,我国钢铁企业处于生产转型的早期阶段,仍有约 50% 的钢厂煤气当

作燃料被消耗,剩余部分主要用于现场发电,其热效率仅为 30%~40%^[8]。钢厂煤气发电(主要是 CO 燃烧)属于高碳排放,CO 发电的碳排放系数为 1 940 g CO₂/(kW·h),远高于我国电网供电(590 g CO₂/(kW·h))与煤炭发电(930 g CO₂/(kW·h))^[9]。

1.2 钢厂煤气的利用现状

1.2.1 焦炉煤气利用现状

2021 年,我国焦炭产量达到 4.64 亿 t,焦炉煤气总产量约为 1 800 亿 kg/m³,主要来源于钢铁企业、煤矿区等焦化工序。从生产流程角度分析,

表 1 钢厂煤气主要成分和特性
Table 1 Compositions and characteristics of various steel mill gases

主要成分/特性	焦炉煤气	高炉煤气	转炉煤气
w(H ₂)/%	55.0~60.0	1.5~3.0	0~3.0
w(CH ₄)/%	22.0~28.0	—	0~1.0
w(CO)/%	6.5~10.0	23.0~27.0	50.0~70.0
w(CO ₂)/%	1.5~3.0	18.0~23.0	14.0~16.0
w(N ₂)/%	3.0~5.0	55.0~60.0	10.0~20.0
w(O ₂)/%	0.3~0.8	0.2~0.4	0~2.0
w(C _m H _n)/%	2.0~3.0	—	—
密度/(kg·m ⁻³)	0.45~0.48	1.29~1.30	1.69~1.76
热值/(kJ·m ⁻³)	17 580~18 420	3 000~3 800	6 800~10 000

约 50% 的焦炉煤气返回内部工序或掺混高炉煤气燃烧,但也有部分中小型企业“只焦不化”,放散丢弃。目前,我国不断优化整体能源资源利用率,焦炉煤气作为燃料在钢铁生产中的比例逐年下降,而作为主体能源或还原剂用于生产海绵铁发展较快,可实现入炉综合焦比降低 14.43%,综合减排 10%~20%。东北大学李海峰教授及团队提出源头生物质燃料替代、过程中富氢气体喷吹和末端碳捕集与封存固碳全过程的低碳高炉炼铁技术路径,为焦炉煤气的利用场景提供了技术支持^[10]。从经济角度出发,焦炉煤气用于燃气蒸汽联合循环发电机组(CCPP)发电的利润并不显著,存在生产设备投资大、运行维护成本高和并网发电难等实际问题^[11],而焦炉煤气喷吹替代部分碳基燃料的生产设备投资小、流程短和环境负荷低^[12]。

1.2.2 高炉煤气利用现状

从生产流程角度分析,约 33% 的高炉煤气返回热风炉、焦炉和原矿石烧结等内部工序消耗^[13]。目前,对于高炉煤气富裕的钢铁企业,通常采取以下措施:一是掺混含氧量>20.9% 的富氧气体用于燃烧^[14];二是将高炉炉顶煤气经变压吸附提纯后,作为还原性气体用于高炉喷吹低碳炼铁;三是与高热值煤气(如焦炉煤气、天然气、液化石油气等)掺混后形成混合煤气,并采用高温蓄热式燃烧技术(HTAC)用于轧钢加热炉等。部分中小型企业因产能不足放散丢弃的高炉煤气,约占年产量的 10%。从经济角度分析,利用富裕高炉煤气发电(高炉煤气余压透平发电机组(TRT)或高炉鼓

风能量回收透平机组(BPRT)),其效率为 24%~40%,发电量超过 50 (kW·h)/t 生铁^[15]。按我国低热值 CCPP 发电效率统计,其效率可达 45% 以上^[16]。近日,宝钢德盛不锈钢有限公司 50 MW 高炉煤气发电项目顺利并网发电,预计年发电 3.6 亿 kW·h,节能 4.4 万 t 标煤,减少 25 万 t CO₂ 排放,实现降本约 9 000 万元^[16]。

1.2.3 转炉煤气利用现状

从生产角度分析,转炉煤气可循环利用于炼钢工序内部消耗,也可作为轧钢加热炉、石灰窑和其他锅炉的气体燃料消耗。无论是过程中使用还是用作燃料使用,实质均是利用 CO 的热能。从经济角度分析,富裕转炉煤气掺混高炉煤气结合 CCPP 技术发电效益显著。陕西略阳钢铁有限责任公司高炉、转炉煤气回收及 30 MW 煤气发电机组顺利并网,转炉煤气最高日发电量 63 万 kW·h,年供电量达 1.73×10⁶ kW·h,在满足日常电力需求的同时为企业创造净利润近 7 000 万元^[2]。

2 钢厂煤气在钢化联产中的应用

2.1 钢化联产工艺路线

2022 年,我国国家发展和改革委员会、工业和信息化部、生态环境部联合发布《关于促进钢铁工业高质量发展的指导意见》,提出积极推进钢铁与建材、电力、化工、有色等产业耦合发展^[17]。清华大学刘竹教授及团队发布首个涵盖七部门的实时网格化 CO₂ 日排放量数据集(Global Gridded Daily CO₂ Emissions Dataset),可帮助快速评估政策效果,优化未来减排路径^[18]。

钢化联产过程是以钢铁生产活动中产生的钢厂煤气为资源纽带,分离提质后作为气体原料取代煤制气,在化工生产中合成化学品(醇、氨、聚合物和天然气等高附加值产品),实现跨区应用。将煤气中的碳元素固定到化工产品中,实现“以化固碳”,避免了将钢厂煤气全部转化为高碳排放系数的电能,同时节约部分煤化工制气消耗的煤炭,这种多行业耦合增效在将来尤为重要。钢化联产的核心是将碳从燃料属性转变为原料属性,由钢厂煤气转变为化工品。同时利用钢铁工业的余热蒸汽、水处理等公辅设施,实现化工工业低能耗、低排放生产。简化的钢化联产过程如图 2 所示。

钢化联产是在我国富煤贫油少气的资源禀赋和钢铁行业被纳入全国碳市场的双重背景下应运



图 2 钢化联产过程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the steel-chemical integration process

而生的发展路径。以 1 000 万 t 钢/a 规模的钢化联合企业核算结果为例,经煤气平衡测算,每年可优化转炉煤气 13 亿 kg/m^3 、焦炉煤气 16.38 亿 kg/m^3 。若采用钢化联产模式,每年可产甲醇约 56.5 万 t (CO_2 减排 77.69 万 t)、天然气 3.8 亿 kg/m^3 (CO_2 减排 80.57 万 t),剩余的弛放气和富余的高炉煤气发电产能约为 17 亿 $\text{kW}\cdot\text{h}$ (CO_2 减排 136 万 t)。

2.2 钢厂煤气深度净化预处理

钢厂煤气含有多种有害杂质,除常规除尘等处理外,还需深度净化。钢厂煤气若未经深度处理,易毒化下游化工产业催化剂活性位点,削减其使用寿命。焦化企业采用焦炭作为吸附剂脱除焦油和萘,采用铁钼或铁锰催化剂加氢精脱硫,去除焦炉煤气中大部分有害杂质,即 H_2S ($0\sim 0.8 \text{ mg}/\text{m}^3$)、萘 ($0\sim 4.0 \text{ mg}/\text{m}^3$) 和焦油 ($0\sim 1.0 \text{ mg}/\text{m}^3$)。华菱衡阳钢管有限公司和山西晋南钢铁集团有限公司采用水解和吸附法将高炉煤气中总硫含量降至 $1.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ 以下^[19]。西南化工研究设计院有限公司采用变温吸附法脱除转炉煤气中大部分有害杂质,即 PH_3 ($0\sim 4.5 \text{ mg}/\text{m}^3$)、 COS ($0\sim 2.7 \text{ mg}/\text{m}^3$)、 HF ($0\sim 0.09 \text{ mg}/\text{m}^3$) 和 H_2S ($0\sim 1.5 \text{ mg}/\text{m}^3$),并在四川省达州钢铁集团有限责任公司、建龙钢铁控股有限公司等企业成功应用^[6]。

2.3 高炉煤气、转炉煤气分离提质利用

对于以 CO 、 CO_2 和 N_2 为代表成分的高炉煤气或转炉煤气,主要包括 2 种分离提质路径: CO 与 N_2 分离路径、 CO_2 捕集路径。

2.3.1 CO 与 N_2 分离路径

CO 与 N_2 在分子量 (28)、沸点 ($-191.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $-195.6 \text{ }^\circ\text{C}$)、分子直径 (0.376 nm 、 0.364 nm) 和四极距 ($0.33\times 10^{-10} \text{ m}^2$ 、 $0.31\times 10^{-10} \text{ m}^2$) 等基本性质上

非常相似,常规的变压吸附法、深冷法、膜分离法及分子筛分离法并不适用。北京北大先锋科技股份有限公司(以下简称“北大先锋”)自主研发了一种基于 Cu^+ 络合 CO 原理的高效铜系 CO 吸附材料,经过实验验证, CO 富集后纯度达到 99% 以上^[20]。目前,我国已经突破了从 N_2 氛围中提取高纯度 CO 的技术瓶颈^[21],其中 CO 主要用于化工产品的羰基化, N_2 主要作为合成氮肥/氨的原料。2013 年,华菱衡阳钢管有限公司投产了我国首个高炉煤气变压吸附提纯 CO 工业装置,可消纳 67 000 $\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 的高炉煤气, CO 产品浓度超过 70%,折合标煤 3.8 万 t^[3]。山东石横特钢集团有限公司(以下简称“石横特钢”)2016 年启动全球首套转炉煤气提纯 CO (纯度为 98.5%) 制甲酸项目,每年减少煤炭用量 102 万 t、废水排放 47 万 t、 CO_2 排放 32 万 t。石横特钢阿斯德项目主体上下游产品连接成链,探索出了一条钢厂煤气取代煤基 CO 用于化工生产化学品的发展路径^[8]。GUO 等^[9] 依据全国 272 家钢铁厂和 187 家煤化工厂的 H_2/CO 供需规模,预估了我国钢铁厂从钢厂煤气中可获取 2.18 亿 t/a 的 CO (85% 来自高炉煤气,15% 来自转炉煤气),相当于煤化工 CO 需求量 (1.21 亿 t/a) 的 180%。未来高炉煤气可能是钢化联产中 CO 的主要来源,因此还需开发新一代低成本高炉煤气提纯、分离技术^[22]。

2.3.2 CO_2 捕集路径

高炉煤气和转炉煤气中 CO_2 的含量均在 20% 左右,捕集这部分 CO_2 有利于煤气热值和品质的再提升,脱碳后的高炉煤气可返回高炉工序替代部分焦炭或冶金煤。国外钢铁企业主要使用日本 JFE 物理吸附法、新日铁化学吸收法、浦项化学吸收法 (氨水为吸收剂)、安赛乐米塔尔氧气高炉法等典型方法捕集煤气中的 CO_2 。我国受电价限制,多采用分子筛变压吸附和有机胺液相吸收法^[23]。目前,国家能源集团低碳研究院联合浙江公司自主开发的 NICE- CO_2 -AD1 高性能 CO_2 物理吸附剂完成第一批 5 t 生产, CO_2 吸附量较文献报道同类吸附剂最佳值高 40% 以上,标志着我国碳捕集技术成功应用至工业生产,为低成本吸附法碳捕集技术中吸附材料百/千吨级的应用奠定基础^[9]。清华大学、东方电气集团东方锅炉股份有限公司建成全球最大的 4 MW_{th} 化学链燃烧全流程热态示范系统,并进行 5 MW_{th} 的相关测试,是全球性碳捕集标杆创新技术^[12]。化学链燃烧技术避免了高耗能的空分制氧,能够在较低能耗下

实现 CO₂ 的源头捕集。CO₂ 捕集成本不到传统碳捕集技术的三分之一,可应用于电力、供热、石化、化工、油气等高排放行业的大规模碳捕集,具有显著的环境效益和社会效益。

2.4 焦炉煤气分离提质利用

焦炉煤气中主要有用组分为 H₂ 和 CH₄,通常采用物理法制 H₂、转化为合成气和生产天然气 3 种分离提质路径。

2.4.1 焦炉煤气物理法制 H₂

H₂ 对于向净零能源系统过渡非常重要,预计至 2050 年, H₂ 需求会增加 6 倍^[24]。在高 H₂ 需求场景中,焦炉煤气可能成为廉价 H₂ 的有力供应源。采用 H₂ 冶金将减少高含碳的钢厂煤气的产生,预计 CO₂ 排放可减少 90% 以上。目前从钢厂煤气中可提供 350 万 t/a 纯化的 H₂,相当于煤化工工厂 H₂ 需求量(1 800 万 t/a)的 19%^[9]。

目前,主流的焦炉煤气制 H₂ 技术主要分为变压吸附(PSA)、深冷分离和膜分离 3 种。变压吸附法选用 Al₂O₃、分子筛、活性炭等具有选择性吸附和高容量特性的材料作为吸附剂,纯度大于 99.999%,可满足各种应用场景需求,但存在设备繁琐、占地大、工艺复杂、成本高等缺陷。唐山钢铁集团有限责任公司和邯郸钢铁集团有限责任公司采用焦炉煤气变压吸附制 H₂ 工艺,建设了高纯 H₂(99.999%)产线,制 H₂ 能力分别为 1 400 m³/h 和 1 600 m³/h^[25]。深冷分离法是最早用于焦炉煤气物理制 H₂ 的方法,也适用于 CH₄、CO 等气体的提取,常与变压吸附法联用,但深冷分离法设备操作难度系数大、分离 H₂ 难度大、预冷时间长、需实时监控等缺陷限制了其发展^[26]。膜分离法选用有机、无机、复合基质膜作为气体分离膜,成本低、操作简单,适用于对 H₂ 纯度要求低的场景^[11]。当前国内氢能发展进入加速培育期,焦炉煤气中制 H₂ 占比达 44%,构成灰氢产业中的主要环节。尽管已有较多的应用案例,未来仍需要研发更经济、环保的 H₂ 制备方法^[27-28]。

2.4.2 焦炉煤气转化为合成气

钢铁行业中,大部分合成气通过焦炉煤气转化获得^[29],而化工行业中合成气通过天然气和石油催化蒸汽重整反应获得^[30]。焦炉煤气转化为合成气的方法主要有纯氧转化(非催化和催化转化)、基于甲烷部分氧化的氧传输膜重整转化(OTM)、蒸汽/干重整转化及化学链重整转化等。

纯氧转化焦炉煤气生产合成气和 H₂ 已得到

工业化应用^[31],尽管非催化转化是一种成熟的工艺,但催化转化可以显著降低温度、压力等操作条件,降低工艺成本。此外,催化转化应注意解决催化剂失活和纯氧供应等相关问题^[32]。

目前,OTM 已得到小范围工业化应用,单个装置可实现氧分离和焦炉煤气部分氧化,避免消耗纯氧,降低与 H₂ 生产相关的能源和成本投入^[33]。然而 OTM 应注意氢脆、CO₂/SO₂/H₂S 毒化、膜面积受密封性和高压降限制,及氧离子和电子之间传输速率慢相关问题^[34]。

蒸汽重整转化是目前研究和应用最多的工艺,可生产高 H₂/CO 比的合成气,适用于多种化学品的合成。同样,蒸汽重整转化应注意解决与逆水煤气变换副反应相关问题^[35]。干重整转化将 2 种温室气体(CO₂ 和 CH₄)以合成气和 H₂ 的方式固定,可生产低 H₂/CO 比的合成气。干重整转化应注意解决积碳导致催化剂失活等相关问题^[36]。

化学链重整转化具有高能源效率(58.33%)和高碳捕集效率(约 100%),比煤气化制 H₂ 更具竞争优势^[37]。从小试到中试,证明了化学链技术在制取富 H₂ 合成气和 H₂ 方面具有工业化可行性^[38]。环境生命周期评价显示化学链技术可将与制 H₂ 过程相关的全球变暖潜能值降低 80.00%、土壤酸化危险性降低 66.85%、臭氧消耗潜力降低 49.81%、潜在毒性、矿产资源消耗潜力等指标降低 5%~7%^[39]。化学链重整转化应注意解决反应器大型化、稳定规模化载氧体设计、耐毒化和组分间竞争性反应等相关问题^[40-41]。

2.4.3 焦炉煤气生产天然气

焦炉煤气除了 55%~60% 的 H₂,还存在 22%~28% 的 CH₄。焦炉煤气在净化提质达到标准(例如硫含量小于 0.15 mg/m³)后可采用物理分离或甲烷化法生产天然气。其中,物理分离法多采用变压吸附、低温分离、膜分离和富集法。甲烷化法多采用焦炉煤气(6%~13% CO_x)作为自身碳源和将高炉煤气或转炉煤气作为外部补充碳源的方式生产天然气。由于镍基催化剂对甲烷的高选择性被广泛用于焦炉煤气甲烷化^[42],同时关于甲烷化机理的研究也较为完善^[43]。然而甲烷化工艺应注意碳源不同时氢碳比不同、竞争性副反应及积碳导致催化剂失活等相关问题^[44]。

2.5 钢厂煤气化工利用

钢化联合企业生产主要路径是提取和纯化钢厂煤气(包括焦炉煤气、高炉煤气和转炉煤气等)

中的 CO 和 H₂, 替代煤基 CO 和 H₂, 经催化生产醇、烃、氨及尿素等载碳化学品, 从而实现化工固碳。

2.5.1 合成甲醇路线

提取焦炉煤气中的 H₂ 作为合成甲醇的原料, 高炉煤气或转炉煤气作为碳原料, 调整氢碳比后即可实现甲醇生产(CO 加氢和 CO₂ 加氢路径)^[45]。从工艺角度分析, 采用焦炉煤气生产醇等化工产品属于焦煤在化工领域的延伸。合成甲醇工艺的高选择性催化剂研发和低成本气体提纯分离技术是关系到钢化联产广泛推广的关键。关于催化剂的研发, 中国科学院大连化学物理研究所(以下简称“大连化物所”)肖建平团队与浙江大学肖丰收团队合作开发了一种可将数十种中间体以及过渡态的吸附能简化到 2 个维度(CO 和 OH 的吸附能), 并以此描述不同催化剂对产物的选择性和设计催化剂的新方法(图 3)^[46]。具体而言, CO 与 Rh 基、Co 基催化剂结合能力强, 适合甲烷生产; CO 与 Cu 基催化剂结合能力弱, 适合甲醇生产; 当 CO 与催化剂的结合能力可以使 CH₂* 和 CO*/CHO* 共存时适合乙醇生产。

昆明理工大学王华教授及团队提出高炉煤气(碳源)和焦炉煤气(氢源)共氢化制甲醇技术路线(图 4), 构建了反相结构限域的双活性位共氢化催化剂, 设计了高炉煤气-焦炉煤气共氢化制甲醇年产 3 万 t 的示范生产线, 有望为钢铁工业碳中和提供解决方案^[47]。

在经济性和生命周期评价中, 焦炉煤气合成醇工艺的碳足迹明显优于煤基工艺^[48-49]。目前, 我国甲醇产能较高, 回收和固定 CO₂ 生产甲醇也仍然具有重要意义^[50]。

2.5.2 合成乙醇路线

高炉或转炉煤气中富含的 CO 可作为合成乙醇的碳源, 通过直接催化加氢或间接催化加氢法实现乙醇生产。其中, 直接催化加氢法工艺路线短, 但存在碳链中间体不稳定、易生成烷烃、烯烃或醛类等多种副产物的问题。间接催化加氢法衍生于合成甲醇技术, 主要通过 CO 加氢生成甲醇后, 经过羰基化和加氢等系列反应制备乙醇, 技术相对成熟^[51]。目前, 钢化联合企业已经实现将转炉煤气提纯 CO 后直接催化加氢生产乙醇, 例如大连化物所和江苏索普集团有限公司合作的 CO 直接催化制 C₂ 含氧化合物千吨中试项目^[17]。

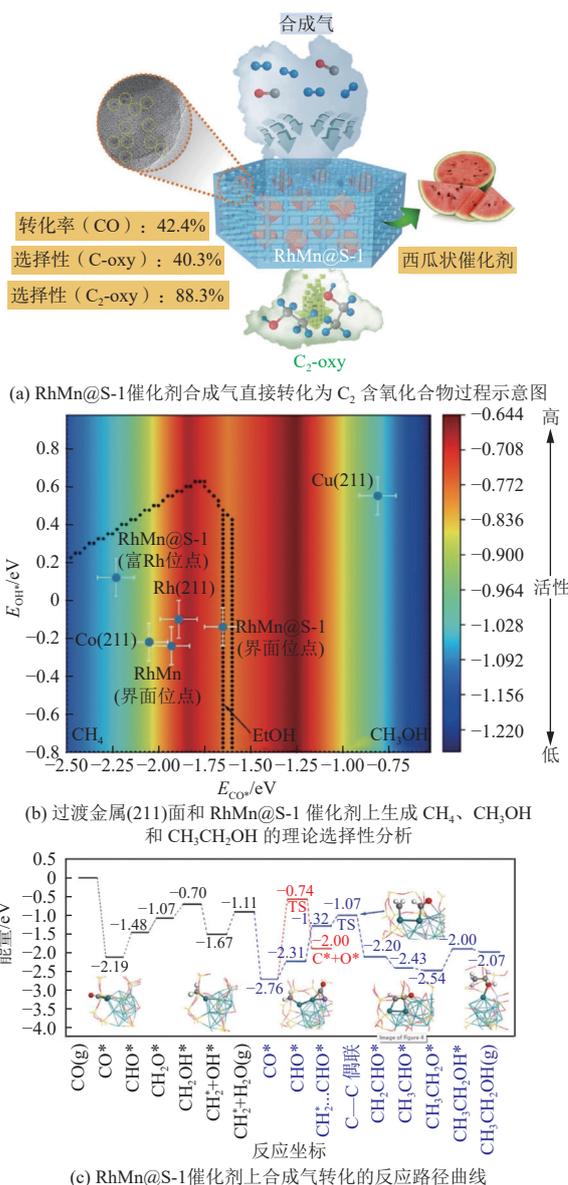


图 3 RhMn@S-1 催化剂合成气转化为乙醇的理论选择性和反应路径^[46]

Fig. 3 Proposed theoretical selectivities and reaction pathways for syngas-to-ethanol conversion using the RhMn@S-1 catalyst^[46]

2.5.3 合成氨/尿素路线

当前国内氮肥企业多采用煤制气(煤基 H₂)作为合成氨的气体原料, 以非无烟块煤为原料合成氨能耗平均约 1 554 kg 标煤/t 氨。钢厂煤气中的氢、氮和碳元素经过净化提质、整合配比后是生产氨及下游生产尿素理想的原料, 可缓解当前 1.87 t CO₂/t 氨高碳排放。福州大学刘福建教授及团队指出以焦炉煤气为原料合成氨能耗约 1 554 kg 标煤/t 氨, 而以高炉或转炉煤气为原料合成氨, 能耗预计可降至 1 142 kg 标煤/t 氨^[52]。山东

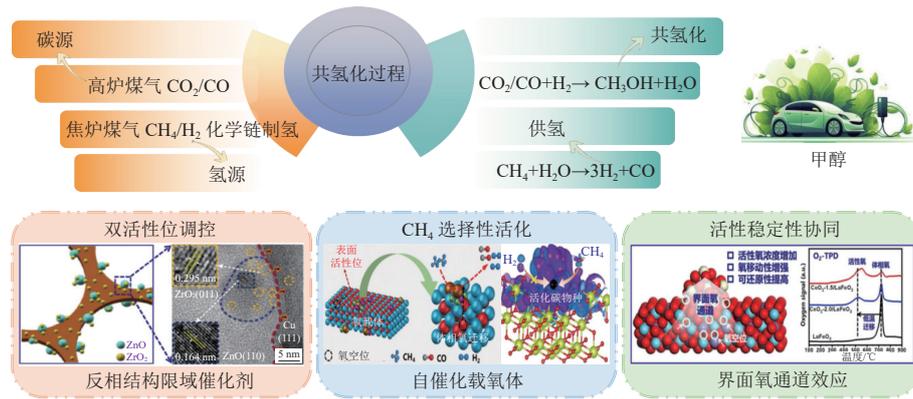


图4 高炉-焦炉煤气共氢化示意图

Fig. 4 Schematic diagram of blast furnace gas-coke oven gas co-hydrogenation

大学朱维群教授及团队提出了利用一部分 H_2 与 N_2 反应成 NH_3 , 在一定工艺条件下 NH_3 与 CO_2 反应得到 CO_2 含量最高的稳定固体产品三嗪醇(合成每吨三嗪醇消耗 1 t CO_2), 剩余未转化的 H_2 继续用于发电的新技术, 可以在现有燃气或燃煤电厂、煤制天然气及煤制油领域进行 CO_2 的封存利用^[53]。太原理工大学王建成教授及团队提出, 利用化学链过程将焦炉煤气和煤粉协调转化为甲醇和氨, 获得了 88.8% 的 H_2 利用率和 78.7% 的有效能。预估每年消纳 0.576 亿 t 焦炉煤气和 0.175 亿 t 煤粉, 生产 0.44~0.86 亿 t 甲醇和 0~0.36 亿 t 氨^[54]。安徽大学项东教授及团队提出结合变压吸附技术的焦炉煤气化学链制 H_2 与合成氨之间的灵活转化, 消耗 1 mol 焦炉煤气最高可生产 1.29 mol H_2 或者 0.86 mol NH_3 , 获得了 68.5%~73.6% 的有效能和约 100% 的直接 CO_2 捕集效率^[55]。目前, 在高炉/转炉煤气经过净化、配比后制取绿氢, 并作为原料用于合成氨方面, 我国自主研发的铁钉连串催化成套技术实现了氨合成产业从跟跑到领跑的蜕变^[52]。

2.5.4 CO_2 合成化学品路线

近年来, 相关企业对 CO_2 制醇类、烯烃、芳烃等高端化学品工艺及相应催化剂基础理论的关注越来越多^[56]。大连化物所李灿院士团队用光伏发电制 H_2 (绿 H_2), H_2 和 CO_2 生产甲醇, 年产 1 000 t 的工业试验已经成功^[57]; 中国科学院过程工程研究所(以下简称“过程工程研究所”)联合深圳新宙邦科技股份有限公司自主研发并建成 10 万 t 级离子液体催化 CO_2 合成电池级碳酸二甲酯(DMC)的工业装置, 能耗低于传统工艺 37%^[52]; 浙江石油化工有限公司年产 20 万 t DMC 联产 13.2 万 t 乙

二醇项目已成功开车^[17]; 过程工程研究所张锁江院士团队开发的羰基化反应器及醇解-共沸精馏耦合技术, 已经在辽宁奥克化学股份有限公司建成世界首套工业化示范装置并稳定运行^[8]。未来, 回收和固定高炉或转炉煤气中的 CO_2 可能也是钢化联产领域的一条工艺路线(图 5)。

在日益严峻的环保高压态势下, 我国钢铁和化工两大高污染、高能耗行业迫切需要转型发展。我国钢铁与焦化工序联合生产企业多, 具备大规模发展钢化联产的基础条件和潜力。我国钢厂煤气以焦炉煤气为主, 少部分高炉和转炉煤气以调节碳氢比的作用参与联产, 大部分仍然用于掺烧发电和过程供热。同时受限于气体分离成本高、氢气产量有限、吸附剂/催化剂依赖外购、副反应多、氢/碳竞争性还原机制复杂、全生命周期工程内产品碳足迹/物质流/能量流评价建设起步较晚等问题, 目前仍处于起步阶段。

3 钢厂煤气在钢化联产路线中发展趋势

我国钢铁行业的能源消耗和温室气体排放水平与全球不同, 应采用生命周期评价方法更好地评估情况^[58]。从物质流角度分析钢铁生产过程, 65% 以钢铁产品的形式输出, 另外 35% 则以废水/废气/废渣等污染物及化学品副产品形式输出, 同时散发大量未利用的余热, 能量-物质归趋多元化。我国钢铁生产主要依赖高炉-转炉长流程工艺, 在高炉流程中, 重点关注高炉富氢工艺和碳循环氧气高炉工艺(TGR-OBF)。其中, 高炉富氢工艺在提升铁矿石还原速度和碳基化石燃料气化速度方面具有显著优势。高炉富氢冶炼以喷吹焦炉煤气为典型, 技术相对成熟。TGR-OBF 工艺则依靠富氧鼓风技术阻止 N_2 进入高炉, 炉顶煤气分离

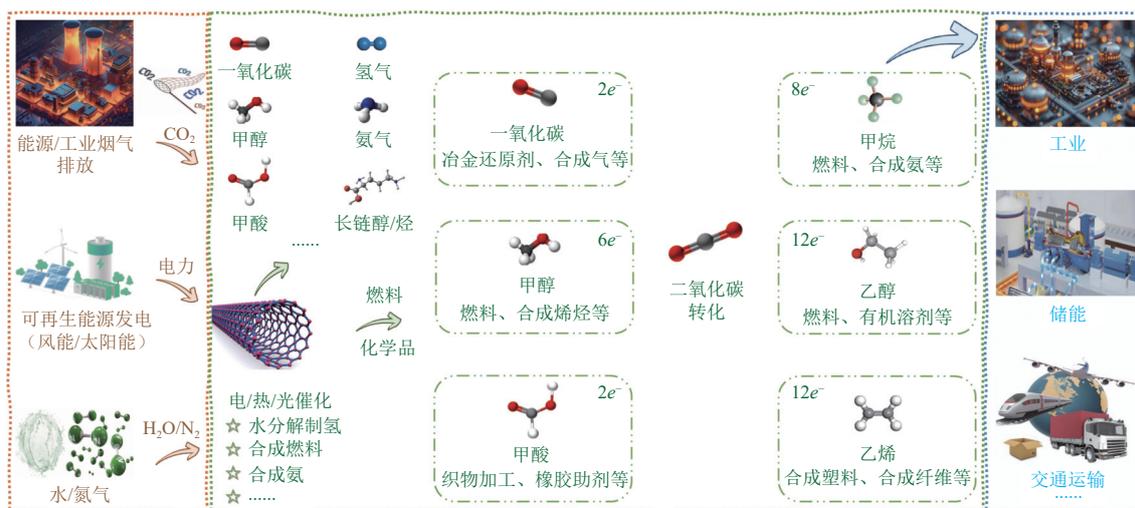


图 5 CO₂ 催化转化制绿色燃料/化学品示意图

Fig. 5 Schematic diagram of catalytic CO₂ conversion to green fuels/chemical products

后高浓度 CO 输送至炉缸或炉身的风口重新返回炉内, 实现碳素化学能的循环利用^[59]。随着我国“双碳”目标的提出, 钢厂煤气除了现行的“以化固碳-钢化联产”路线, 还应考虑更全面的“以化固碳-钢化联产-低碳冶金”路线实现减碳、固碳。

3.1 氢冶金为核心的钢铁-化工联产路线

WEI 等^[60]提出了基于 H₂ 冶金的氧化还原合成和压实方法, 通过将金属提取、合金化和热机械加工合并到一个单一的固态操作中以改革传统的合金制造, 其本质是以氢能逐步替代炼钢过程碳还原的过程。然而, H₂ 的来源是目前遇到的最大难题。我国煤制 H₂ 占比约为 62%, 天然气制 H₂ 占比约为 19%, 工业副产制 H₂ 占比约为 18% (焦炉煤气、氯碱尾气等作为原料, 通过变压吸附等技术将其中的 H₂ 分离提纯), 可再生能源制 H₂ 占比仅为 1%^[61]。其中, 可再生能源所制 H₂ 被称为“绿 H₂”, 但受限于电价和催化剂效率, 短期内很难成为 H₂ 的主要来源。目前, 西湖大学孙立成院士团队开发出性能较优的碱性电解水催化剂 (CAPist-L1, 镍铁基材料), 在 1 mol/L KOH 和 2.0 V 电压的反应条件下, 水电解性能达到了 7 350 mA/cm², 并在 1 000 mA/cm² 下稳定运行了 1 500 h^[62]。

总体来说, 钢铁企业要根据自身和周边资源状况综合考虑 H₂ 的来源。处于电价颇高区域的企业采用焦炉煤气为 H₂ 原料向高炉喷吹仍旧是优良选择, 如山东晋南钢铁集团有限公司高炉喷吹焦炉煤气工业化项目^[63]。处于运行钢化联产区域的企业可将产品端输出的富 H₂ 气体返回钢厂工序, 从源头上降低高炉、烧结等工序的煤炭消

耗, 实现“以氢代碳”。

3.2 碳循环为核心的钢铁-化工联产路线

采用变压吸附对富余高炉煤气提纯 CO 后进入高炉炉顶煤气循环, 用于高炉喷吹, 可大幅度降低入炉焦比。碳循环利用离不开以碳为主要载体的元素 (H、C、O) 流和能量流, 获得氢-碳-氧的平衡关系是碳循环利用可持续的核心 (图 6)。北京科技大学郭汉杰教授团队结合冶金物理化学模型计算和模拟提出向炉内喷吹高挥发分的褐煤实现高浓度 CO 气体循环方法^[64]。朱荣教授团队提出将 CO₂ 作为煤粉载气, 经热风炉加热后喷入高炉, CO₂ 与含碳物质生成 2 倍体积的 CO 气体^[65]。

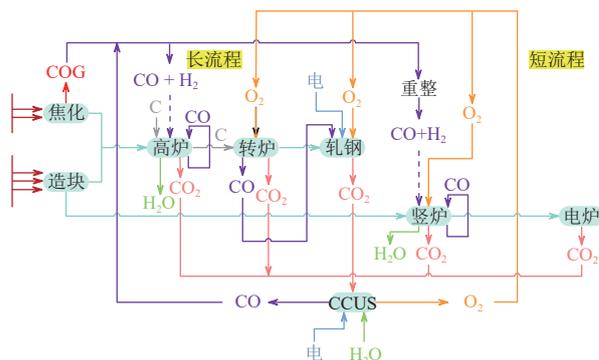


图 6 长短流程耦合的“氢-碳-氧”平衡关系

Fig. 6 Hydrogen-carbon-oxygen balance in the coupling of long and short processes

各种钢铁生产活动末端产生的煤气中均存在不同含量的 CO₂, CCU 过程后的 CO₂ 可以在厂内碳循环及厂外跨行业钢化联产。CO₂ 在钢铁行业的循环应用 (如钢渣矿化、转炉炼钢等) 和在化工行业与焦炉煤气中的 H₂ 的协同应用均具有潜

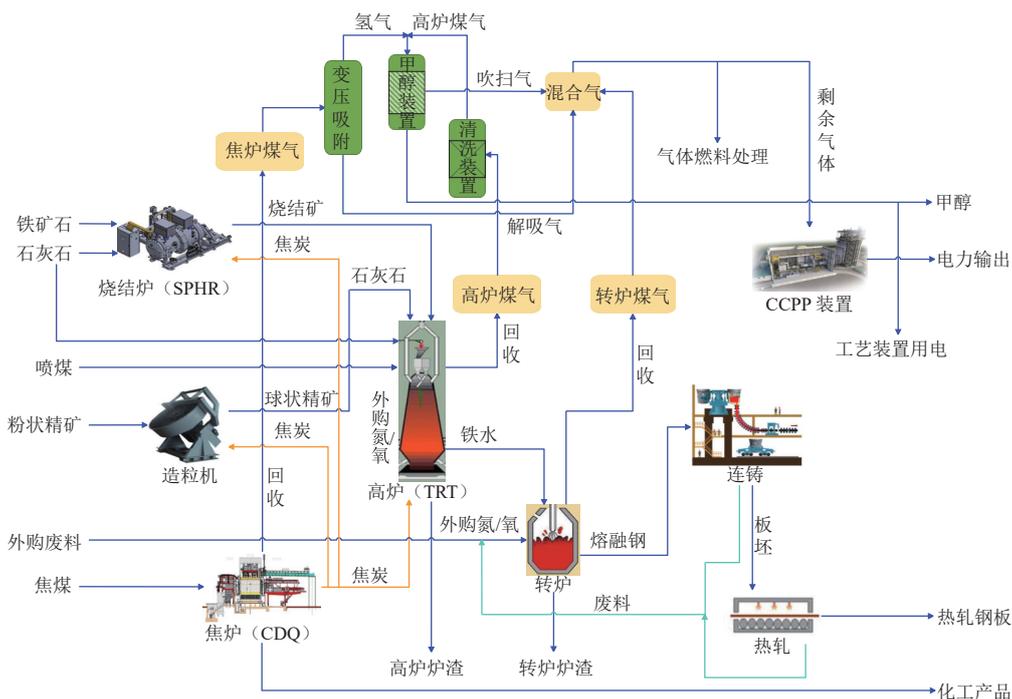


图 7 低碳炼钢工艺路线示意图

Fig. 7 Schematic diagram of process routes for low-carbon steelmaking

力。例如，喷吹炼钢过程中 CO_2 与含碳物质反应产生的 CO ，可进一步与绿色可再生能源并网制备大宗基础化学品，形成循环产业链。常见的低碳炼钢与 CO_2 转化为化工产品工艺路线如图 7 所示。

3.3 钢厂煤气在低碳冶金路线中的应用

河钢集团有限公司 120 万 t H_2 冶金示范项目是由传统“碳冶金”向新型“ H_2 冶金”转变的一个重要里程碑，采用“焦炉煤气零重整竖炉直接还原”的短流程新工艺，以“氢”代“碳”作为铁矿石的还原剂和过程燃料，摆脱了传统炼铁过程需消耗化石能源的限制。较同级别“高炉-转炉”长流程工艺，每年减少 CO_2 排放 80 万 t， SO_2 、 NO_x 、烟粉尘排放分别减少 30%、70% 和 80% 以上。该项目还将 H_2 冶金脱硫后排出的 CO_2 尾气作为原料气，采用吸附低温精馏法制取纯度大于 99.9% 的食品级和纯度大于 99.5% 的工业级 CO_2 产品，年生产精制 CO_2 产品约 6 万 t，实现 CO_2 变废为宝、增值创效^[66]。

中冶赛迪集团有限公司 3R 低碳高炉示范项目采用富 H_2 煤气与富 CO 煤气耦合喷吹还原碳氢高炉新工艺，将 2 种还原剂的协同增效最大化发挥，高炉燃料比降低 20~30 kg/t，其中降焦 5~8 kg/t，煤气平均置换比 0.35~0.60 kg/m³。较同级别高炉工艺减碳约 10%，每年减少 CO_2 排放 40 万 t，铁水日均产量提升 3%，铁水成本降低 10~30 元/t^[67]。

宝钢湛江钢铁有限公司百万吨级 H_2 基竖炉项目自主集成并开发富 H_2 气体净化、 H_2 基竖炉还原、 CO_2 捕集、直接还原产品冷却等绿色短流程工艺，形成直接还原焦炉煤气精制、工艺灵活调配、冷态直接还原铁产品处置及应用等系列领先技术的创新应用^[68]。

宝钢集团新疆八一钢铁有限公司 2 500 m³ HyCROF 商业化示范项目将高炉产生的煤气，经过一系列压缩和 CO_2 脱除等工艺后循环回用至高炉内，降低燃料消耗和碳排放强度。与传统高炉相比，固体燃料消耗降低 30%，铁水碳排放强度整体下降 21% 以上，每年预计减少 100 万 t CO_2 排放^[66]。

北京科技大学魏光升教授团队采用 CO_2 喷吹工艺，优化了 1 t 量子电弧炉的喷吹技术。 CO_2 喷吹替代传统 N_2 载气喷吹，并结合 Ar 和 CO_2 的动态混合底吹工艺，生产出低氮高品质钢种，优化了冶炼电耗、周期及碳排放等性能指标，为全废钢电弧炉的绿色高效发展提供了新思路^[69]。

Ramboll Iberia 公司建立了高炉风口共喷 H_2 和 CO_2 的一维稳态模型，通过 LCA 发现 H_2 与 CO_2 共喷可减少焦炭消耗、优化炉内操作条件，提高效率并降低碳排放^[70]。

以上案例为钢厂煤气用于“以化固碳-钢化联产-低碳冶金”的工业化奠定了一定基础，相较于

现行的“以化固碳-钢化联产”模式,碳减排力度更大。目前,全面钢化联产模式快速发展的同时,还面临高氢比还原过程中“质”与“能”的匹配度差、焦炭高温热强度受 CO_2 和 H_2O 影响的规律、抑制焦炭溶损反应的方法、软熔带的调控、约束条件下的极限焦比等方面还未完全掌握的问题,是当前的重点研发方向。

3.4 钢厂煤气余热、余能在钢化联产路线中的应用

在生产过程中钢铁和化工企业会产生大量余热、余能,若未得到有效回收利用,将造成资源的损失。以钢铁企业为例,约70%总用能转化成二次能源,其中约30%的二次能源未得到充分回收利用,煤气显热回收率仅为14.92%,发电效率普遍不高^[71]。在所有余热、余能资源中,钢厂煤气所占比例最大约为74.60%,其中焦炉煤气、高炉煤气、转炉煤气分别占比为22.29%、43.66%、9.02%。随着钢化联产模式的发展,钢厂煤气余热、余能资源可采用余热能量综合利用技术产生低品位蒸汽或热水,用于热源需求更低的化工生产^[72]。钢厂煤气余热、余能利用方式主要分为直接应用和按品质分类应用。直接应用即将煤气显热直接输送到下道工序使用。关于按品质分类应用,对于高温($>400\text{ }^\circ\text{C}$)介质的显热或化学能,通常是将高温蒸汽发电循环使用或转化为化学能用于强吸热重整反应使用^[73];对低温($<400\text{ }^\circ\text{C}$)介质的显热,通常进行热交换后用于生产过程,如预热空气或煤气,制备蒸汽或热水。将钢铁生产活动中产生的钢厂煤气及余热、余能与化工生产活动相互耦合,进行全方位的高值化利用,是完善碳中和背景下钢化联产的重要举措。未来,建成及优化全面节能和低品位热回收技术的大规模热网将被视为解决钢化联产节能问题的一种方法^[74]。

4 结论与展望

我国钢铁行业正经历着从“黑色冶金”向“绿色智造”的深刻变革。“双碳”目标在钢铁和化工两大行业深入推进,“以化固碳-钢化联产-低碳冶金”路线将在钢铁、焦化联合企业进一步发展。钢厂煤气中碳和氢元素对钢化联产发展具有巨大价值,将推动钢铁与化工行业的工业生态链接。钢厂煤气用于钢化联产过程中的降碳效应主要来自煤气发电和煤制氢的减少,成本削减主要来自原料煤成本减少和碳交易收益增加。为推进钢化联产技术的应用,需要转变传统认知中钢厂煤气是

用来加热和发电是高效化利用的两种观念,将“燃料”变“原料”,将污染物转化为化工原料/产品,向“用炭不排碳”的方向发展。企业在开展钢化联产过程前应综合考虑能耗、碳排放以及自身的经营情况,选择合适的联产模式,优化方法和终端输出产品。行业内应以降碳提效为基石,优化传统高炉生产流程,推进 CO_2 用于厂内循环,最大限度利用钢厂煤气的余热余能。挖掘钢厂煤气中各个组分的降碳潜力,重点构建以氢冶金为核心的钢化联产系统。行业外应打通与化工行业相关的上下游产业链,优化上游电力结构,明确下游产品市场竞争力和容量,协调产能和市场消纳的矛盾。全面、客观地审视产品全生命周期过程中能源与环境问题,收集企业实测碳数据,支撑我国本土碳因子数据库建设,开发纵向(上下游价值链)、横向(竞争材料)全生命周期碳足迹评价技术,集 LCA 建模、数据库、多种下游加工工艺、行业特征于一体,从计算过程和结果中挖掘碳减排潜力,为企业持续改善工艺、开发低碳减排技术提供内在支撑,为下游企业筛选低碳产品提供参考。

参考文献 (References):

- [1] ZHANG Da, HUANG Xiaodan, ZHONG Junting, et al. A representative CO_2 emissions pathway for China toward carbon neutrality under the Paris Agreement's $2\text{ }^\circ\text{C}$ target[J]. *Advances in Climate Change Research*, 2023, 14(6): 941-951.
- [2] 李毅仁, 邢奕, 孙宇佳, 等. 钢铁工业低碳绿色发展路径与实践[J]. *工程科学学报*, 2023, 45(9): 1583-1591.
LI Yiren, XING Yi, SUN Yujia, et al. Low-carbon green development path and practice of the iron and steel industry[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2023, 45(9): 1583-1591.
- [3] NA Hongming, DU Tao, SUN Wenqiang, et al. Review of evaluation methodologies and influencing factors for energy efficiency of the iron and steel industry[J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 43(11): 5659-5677.
- [4] BACKES J G, SUER Julian, PAULIKS N, et al. Life cycle assessment of an integrated steel mill using primary manufacturing data: Actual environmental profile[J]. *Sustainability*, 2021, 13(6): 3443.
- [5] SONG Hanlin, ZHANG Jimpeng, XUE Xiangxin. Highly efficient use technology of the by-product gas in iron and steel making process[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 541(1): 012012.
- [6] 上官方钦, 干磊, 周继程, 等. 钢铁工业副产煤气资源化利用分析及案例[J]. *钢铁*, 2019, 54(7): 114-120.
SHANGGUAN Fangqin, GAN Lei, ZHOU Jicheng, et al.

- Analysis and case on material conversion utilization of by-product gases in steel industry[J]. *Iron & Steel*, 2019, 54(7): 114–120.
- [7] 周继程, 酆秀萍, 上官方钦, 等. 钢铁制造流程能源转换机制与能源利用效率分析 [J]. *钢铁*, 2019, 54(4): 73–82.
- ZHOU Jicheng, LI Xiuping, SHANGGUAN Fangqin, et al. Energy conversion mechanism and energy efficiency of steel manufacturing process[J]. *Iron & Steel*, 2019, 54(4): 73–82.
- [8] 郭玉华, 周继程. 中国钢化联产发展现状与前景展望 [J]. *中国冶金*, 2020, 30(7): 5–10.
- GUO Yuhua, ZHOU Jicheng. Current situation and future outlook of steel chemical co-production in China[J]. *China Metallurgy*, 2020, 30(7): 5–10.
- [9] GUO Yang, LU Jieyi, ZHANG Qi, et al. Co-production of steel and chemicals to mitigate hard-to-abate carbon emissions[J]. *Nature Chemical Engineering*, 2024, 1: 365–375.
- [10] 李海峰, 郭铖乾, 王新东, 等. 高炉低碳炼铁技术路径分析及发展建议 [J]. *钢铁*, 2024, 59(9): 56–70+101.
- LI Haifeng, GUO Chengqian, WANG Xindong, et al. Technical path analysis and development suggestion of blast furnace low carbon ironmaking[J]. *Iron & Steel*, 2024, 59(9): 56–70+101.
- [11] RAZZAQ R, LI Chunshan, ZHANG Suojian. Coke oven gas: Availability, properties, purification, and utilization in China[J]. *Fuel*, 2013, 113: 287–299.
- [12] LI Zhaoyang, QI Zheng, WANG Zhongxue, et al. Numerical investigation of coke oven gas (COG) injection into an ironmaking blast furnace (BF) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(73): 31109–31128.
- [13] MARIÑOS ROSADO D J, ROJAS CHÁVEZ S B, AMARO GUTIERREZ J, et al. Energetic analysis of reheating furnaces in the combustion of coke oven gas, Linz-Donawitz gas and blast furnace gas in the steel industry[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 169: 114905.
- [14] YI Zhengming, ZHANG Chou, HU Xuman, et al. Numerical investigation of blast furnace gas and coke oven gas combustion under different O₂/CO₂ environments[J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2022, 12(3): 339–348.
- [15] WU Ping, YANG Chunjie. Identification and control of blast furnace gas top pressure recovery turbine unit[J]. *ISIJ International*, 2012, 52(1): 96–100.
- [16] 王涛, 潘洋, 王平, 等. 高炉煤气的CCPP发电系统运行特性分析 [J]. *冶金能源*, 2024, 43(3): 39–43.
- WANG Tao, PAN Yang, WANG Ping, et al. Study on operational characteristics of CCPP with blast furnace gas[J]. *Energy for Metallurgical Industry*, 2024, 43(3): 39–43.
- [17] 石春艳, 张国帅, 李益, 等. 碳中和背景下的钢化联产发展趋势 [J]. *过程工程学报*, 2022, 22(10): 1317–1324.
- SHI Chunyan, ZHANG Guoshuai, LI Yi, et al. Development trend for co-production of steel and chemical in the context of carbon neutrality[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2022, 22(10): 1317–1324.
- [18] DOU Xinyu, HONG J, CIAIS P, et al. Near-real-time global gridded daily CO₂ emissions 2021[J]. *Scientific Data*, 2023, 10: 69.
- [19] 郭玉华. 高炉煤气净化提质利用技术现状及未来发展趋势 [J]. *钢铁研究学报*, 2020, 32(7): 525–531.
- GUO Yuhua. Current station and tendency of purification and upgrading of blast furnace gas[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2020, 32(7): 525–531.
- [20] PENG Junjie, XIAN Sikai, XIAO Jing, et al. A supported Cu(I)@MIL-100(Fe) adsorbent with high CO adsorption capacity and CO/N₂ selectivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 270: 282–289.
- [21] 汤娇娣, 孙艳. 一氧化碳分离提纯技术进展 [J]. *天然气化工(C1化学与化工)*, 2012, 37(5): 62–67.
- TANG Jiaodi, SUN Yan. Progress in technology for separation and purification of carbon monoxide[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2012, 37(5): 62–67.
- [22] SINGH V, BUELENS L C, POELMAN H, et al. Carbon monoxide production using a steel mill gas in a combined chemical looping process[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 68: 811–825.
- [23] HU Yichao, RUFFORD T E, CHEN Jian, et al. Opportunities to reduce energy consumption and CO₂ emissions from ironmaking blast furnace using CO₂ electrolysis to CO for carbon recycling[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 389: 135997.
- [24] WEI Shijie, SACCHI R, TUKKER A, et al. Future environmental impacts of global hydrogen production[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(6): 2157–2172.
- [25] MORAL G, ORTIZ IMEDIO R, ORTIZ A, et al. Hydrogen recovery from coke oven gas. comparative analysis of technical alternatives[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(18): 6106–6124.
- [26] SZESZKO T. Production of hydrogen from coke oven gas in JSW group[J]. *New Trends in Production Engineering*, 2020, 3(1): 9–20.
- [27] LIU Wenguo, ZUO Haibin, WANG Jingsong, et al. The production and application of hydrogen in steel industry[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(17): 10548–10569.
- [28] 石照江. 焦炉煤气制氢在首钢京唐的应用 [J]. *冶金能源*, 2014, 33(6): 43–45.
- SHI Zhaojiang. Application of hydrogen production from coke oven gas in Shougang Jingtang[J]. *Energy for Metallurgical Industry*, 2014, 33(6): 43–45.
- [29] CHEN Yanbiao, ZUO Haibin. Review of hydrogen-rich ironmaking technology in blast furnace[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2021, 48(6): 749–768.
- [30] RAMOS L, ZEPPIERI S. Feasibility study for mega plant

- construction of synthesis gas to produce ammonia and methanol[J]. *Fuel*, 2013, 110: 141–152.
- [31] CORBO P, MIGLIARDINI F. Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(1): 55–66.
- [32] YORK A P E, XIAO Tiancun, GREEN M L H. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas[J]. *Topics in Catalysis*, 2003, 22(3): 345–358.
- [33] ZHANG Yuwen, LIU Jiao, LIU Yong, et al. Perovskite-type oxygen-permeable membrane $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ for partial oxidation of methane in coke oven gas to hydrogen[J]. *Rare Metals*, 2010, 29(3): 231–237.
- [34] ZHANG Yuwen, CHENG Hongwei, LIU Jiao, et al. Performance of a tubular oxygen-permeable membrane reactor for partial oxidation of CH_4 in coke oven gas to syngas[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2010, 19(3): 280–283.
- [35] YANG Zhibin, ZHANG Yunyan, WANG Xueguang, et al. Steam reforming of coke oven gas for hydrogen production over a NiO/MgO solid solution catalyst[J]. *Energy Fuels*, 2010, 24(2): 785–788.
- [36] ZHANG Guojie, DONG Yue, FENG Meirong, et al. CO_2 reforming of CH_4 in coke oven gas to syngas over coal char catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(3): 519–523.
- [37] 陈良, 罗冬梅, 王正豪, 等. 工业副产气化学链回收氢气技术研究进展 [J]. *化工进展*, 2024, 43(7): 3729–3746.
CHEN Liang, LUO Dongmei, WANG Zhenghao, et al. Research progress of industrial by-product gas-fueled chemical looping hydrogen generation technology[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2024, 43(7): 3729–3746.
- [38] WANG Fangjun, CHEN Shiyi, DUAN Lunbo, et al. Carbon dioxide capture and hydrogen production with a chemical looping concept: A review on oxygen carrier and reactor[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(21): 16245–16266.
- [39] CHISALITA D A, PETRESCU L, GALUSNYAK S C, et al. Environmental evaluation of hydrogen production employing innovative chemical looping technologies—A Romanian case study[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(32): 12112–12128.
- [40] NEWBY R A, KEAIRNS D L, STEVENS R W. Chemical looping combustion oxygen carrier production cost study[J]. *Applied Energy*, 2023, 345: 121293.
- [41] ZUO Huicong, LU Chunqiang, JIANG Lei, et al. Hydrogen production and CO_2 capture from Linz-Donawitz converter gas via a chemical looping concept[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477: 146870.
- [42] DA SILVA D C D, LETICHEVSKY S, BORGES L E P, et al. The Ni/ZrO₂ catalyst and the methanation of CO and CO₂[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(11): 8923–8928.
- [43] XU Jingxuan, LIN Wensheng, XU Shilong. Hydrogen and LNG production from coke oven gas with multi-stage helium expansion refrigeration[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(28): 12680–12687.
- [44] WANG Wei, WANG Shengping, MA Xinbin, et al. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(7): 3703–3727.
- [45] KIM S, KIM J. The optimal carbon and hydrogen balance for methanol production from coke oven gas and Linz-Donawitz gas: Process development and techno-economic analysis[J]. *Fuel*, 2020, 266: 117093.
- [46] WANG Chengtao, ZHANG Jian, QIN Gangqiang, et al. Direct conversion of syngas to ethanol within zeolite crystals[J]. *Chem*, 2020, 6(3): 646–657.
- [47] WANG Yuhao, GAO Wengui, LI Kongzhai, et al. Strong evidence of the role of H₂O in affecting methanol selectivity from CO₂ hydrogenation over Cu-ZnO-ZrO₂[J]. *Chem*, 2020, 6(2): 419–430.
- [48] LI Jingying, MA Xiaoxun, LIU Heng, et al. Life cycle assessment and economic analysis of methanol production from coke oven gas compared with coal and natural gas routes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 185: 299–308.
- [49] LI Changhang, BAI Hongtao, LU Yuanye, et al. Life-cycle assessment for coal-based methanol production in China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 188: 1004–1017.
- [50] PEPLOW M. The race to upcycle CO₂ into fuels, concrete and more[J]. *Nature*, 2022, 603(7903): 780–783.
- [51] LI Shang, FENG Li, WANG Hengwei, et al. Atomically intimate assembly of dual metal-oxide interfaces for tandem conversion of syngas to ethanol[J]. *Nature Nanotechnology*, 2025, 20(2): 255–264.
- [52] 刘福建, 郑勇, 曹彦宁, 等. 高炉煤气/转炉煤气低碳高效合成氨工艺流程 [J]. *过程工程学报*, 2023, 23(3): 350–358.
LIU Fujian, ZHENG Yong, CAO Yanning, et al. Low-carbon and high-efficiency ammonia synthesis process from blast furnace gas/converter gas[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2023, 23(3): 350–358.
- [53] ZHAO Yaxian, ZHAO Yingjie, YI Qun, et al. Highly flexible and energy-efficient process for converting coke-oven gas and pulverized coke into methanol and ammonia using chemical looping technology[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 248: 114796.
- [54] ZHAO Yaxian, ZHAO Yingjie, WANG Jiancheng, et al. Highly simplified and efficient process for methanol and ammonia synthesis from coke-oven gas and pulverized coke using chemical looping technology[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(99): 39330–39346.
- [55] XIANG Dong, ZHOU Yunpeng. Concept design and

- techno-economic performance of hydrogen and ammonia co-generation by coke-oven gas-pressure swing adsorption integrated with chemical looping hydrogen process[J]. *Applied Energy*, 2018, 229: 1024–1034.
- [56] KOHSE HÖINGHAUS K. Combustion, chemistry, and carbon neutrality[J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(8): 5139–5219.
- [57] LI Junguo, WU Changning, CAO Daofan, et al. Green methanol—An important pathway to realize carbon neutrality[J]. *Engineering*, 2023, 29: 27–31.
- [58] REN Lei, ZHOU Sheng, OU Xunmin. The carbon reduction potential of hydrogen in the low carbon transition of the iron and steel industry: The case of China[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 171: 113026.
- [59] 张淑会, 武校章, 刘然, 等. 喷吹富氢气体高炉冶炼特点及存在问题的探讨 [J]. 钢铁, 2024, 59(1): 1–11.
ZHANG Shuhui, WU Xiaozhang, LIU Ran, et al. Discussion on smelting characteristics and problems of blast furnace with hydrogen-rich gas injection[J]. *Iron & Steel*, 2024, 59(1): 1–11.
- [60] WEI Shaolou, MA Yan, RAABE D. One step from oxides to sustainable bulk alloys[J]. *Nature*, 2024, 633(8031): 816–822.
- [61] 李志强, 王华, 李孔斋. 焦炉煤气制氢技术研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2023, 29(4): 31–48.
LI Zhiqiang, WANG Hua, LI Kongzhai. Research progress on hydrogen production technology from coke oven gas[J]. *Clean Coal Technology*, 2023, 29(4): 31–48.
- [62] LI Zhiheng, LIN Gaoxin, WANG Linqin, et al. Seed-assisted formation of NiFe anode catalysts for anion exchange membrane water electrolysis at industrial-scale current density[J]. *Nature Catalysis*, 2024, 7(8): 944–952.
- [63] 高建军, 朱利, 克俊超, 等. 晋南钢铁高炉喷吹富氢气体工业化实践 [J]. 钢铁, 2022, 57(9): 42–48.
GAO Jianjun, ZHU Li, KE Junchao, et al. Industrialized application of hydrogen-rich gas injection into blast furnace of Jinnan Steel[J]. *Iron & Steel*, 2022, 57(9): 42–48.
- [64] ZHU Tingyu, LIU Xiaolong, WANG Xindong, et al. Technical development and prospect for collaborative reduction of pollution and carbon emissions from iron and steel industry in China[J]. *Engineering*, 2023, 31: 37–49.
- [65] 冯超, 董凯, 朱荣, 等. 120 t 转炉顶吹 CO₂ 冶炼工艺研究与应用 [J]. 炼钢, 2023, 39(5): 11–16.
FENG Chao, DONG Kai, ZHU Rong, et al. Smelting process research and application of CO₂ top blowing in 120 t converter[J]. *Steelmaking*, 2023, 39(5): 11–16.
- [66] ZHANG Fucheng, HONG Lukuo, XU Ying. Prospects for green steelmaking technology with low carbon emissions in China[J]. *Carbon Energy*, 2024, 6(2): e456.
- [67] NA Hongming, YUAN Yuxing, DU Tao, et al. Multi-process production occurs in the iron and steel industry, supporting 'dual carbon' target: An in-depth study of CO₂ emissions from different processes[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2024, 140: 46–58.
- [68] FENG Chao, ZHU Rong, WEI Guangsheng, et al. Typical case of carbon capture and utilization in Chinese iron and steel enterprises: CO₂ emission analysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 363: 132528.
- [69] 李层, 李欣, 魏光升, 等. 115 t 量子电弧炉 CO₂ 喷吹工艺的影响研究 [J]. 炼钢, 2023, 39(6): 1–7+22.
LI Ceng, LI Xin, WEI Guangsheng, et al. Study on the influence of CO₂ injection process of 115 t quantum electric arc furnace[J]. *Steelmaking*, 2023, 39(6): 1–7+22.
- [70] SHATOKHA V. A study on the potential of carbon dioxide utilization through its co-injection with hydrogen into the blast furnace tuyeres[J]. *Steel Research International*, 2024, 95(11): 2300397.
- [71] 方桂平. 钢铁行业新型余能余热发电技术研究 [J]. 冶金能源, 2019, 38(2): 38–41.
FANG Guiping. Research on new technology of residual energy and waste heat power generation in iron and steel industry[J]. *Energy for Metallurgical Industry*, 2019, 38(2): 38–41.
- [72] 邢奕, 崔永康, 田京雷, 等. 钢铁行业低碳技术应用现状与展望 [J]. 工程科学学报, 2022, 44(4): 801–811.
XING Yi, CUI Yongkang, TIAN Jinglei, et al. Application status and prospect of low carbon technology in iron and steel industry[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2022, 44(4): 801–811.
- [73] REN Binglang, WANG Guang, ZUO Haibin, et al. Reforming of converter gas with coke oven gas for thermochemical energy storage and carbon dioxide emission reduction[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 222: 106957.
- [74] WANG R Q, JIANG L, WANG Y D, et al. Energy saving technologies and mass-thermal network optimization for decarbonized iron and steel industry: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 274: 122997.