文章编号：1008－8857(2022)02－0063－07　**DOI**: 10.13259/j.cnki.eri.2022.02.001

CNs–$Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 复合体系制备及光催化降解性能研究

王誉清[1,2]，常　飞[2]，孙俊荣[3]，雷　彬[4]，刘登国[5]

（1. 上海理工大学 材料与化学学院，上海 200093；2. 上海理工大学 环境与建筑学院，上海 200093；
3. 昌邑天元嘉汇环境科技有限公司，山东 潍坊 261300；4. 中原环保股份有限公司，河南 郑州 450000；
5. 上海市环境监测中心，上海 200235）

摘　要：采用简易水解法制备了一系列 CNs–$Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 复合半导体材料并对其物相、光学性质和光催化降解性能进行了分析表征。X 射线衍射光谱表明复合体系衍射峰与四方晶相 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 一致，紫外可见漫反射光谱证明复合材料在可见区域具有较强的光吸收能力，由此可提高光催化活性。在可见光照射下，复合体系相对于纯 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 对亚甲基蓝具有更高的降解效率，特别是具有合适组分的样品 CB50 可以在 180 min 后完全去除 20 $mg·L^{-1}$ 的亚甲基蓝分子，这主要是由于 CNs 的引入抑制了光生载流子的复合，使复合体系表现出更高的光催化降解性能。最后，提出了可能的光催化机理。

关键词：$Bi_{12}O_{17}Cl_2$；CNs；光催化；亚甲基蓝；机理

中图分类号：O647.3　　**文献标志码**：A

Preparation of CNs-$Bi_{12}O_{17}Cl_2$ binary composites and their photocatalytic degradation performance

WANG Yuqing[1,2]，CHANG Fei[2]，SUN Junrong[3]，LEI Bin[4]，LIU Dengguo[5]

(1. School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 3. Changyi Tianyuan Jiahui Environmental Technology Co., Ltd, Weifang 261300, China; 4. Central Plains Environmental Protection Co., Ltd, Zhengzhou 450000, China; 5. Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200235, China)

Abstract: In this study, a series of binary composites CNs-$Bi_{12}O_{17}Cl_2$ were prepared through a facile hydrolysis method and their phase composition, optical property and photocatalytic degradation performance were further characterized. Their XRD patterns were consistent with those of tetragonal $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ phase. In addition, these composites showed relatively enhanced visible-

收稿日期：2021－11－03
基金项目：国家自然科学基金项目(21207089)；上海市自然科学基金项目(17ZR1419200)
第一作者：王誉清(1997—)，男，硕士研究生。研究方向：光催化技术。E-mail：2929161479@qq.com
通信作者：常　飞(1978—)，男，副教授。研究方向：光催化技术。E-mail：feichang@usst.edu.cn
刘登国(1976—)，男，高级工程师。研究方向：机动车尾气控制。E-mail：liudengguo@tongji.edu.cn

light absorption capacity. It could reinforce the photocatalytic degradation performance over methylene blue (MB). Especially, the candidate CB50 with suitable composition was able to completely remove 20 mg·L^{-1} MB under visible light after 180 min, which was associated with efficient transfer of charge carriers across interfaces after the incorporation of CNs. Finally, possible photocatalytic mechanism was proposed.

Keywords: $Bi_{12}O_{17}Cl_2$; CNs; photocatalytic; methylene blue; mechanism

近年来随着社会和科技的发展，环境污染特别是河流、湖泊等地表水污染问题日益严峻，同时能源短缺问题也日渐严重，传统的化工产业能耗过高，严重制约其进一步发展。半导体光催化技术由于可直接利用自然界取之不尽、用之不竭的太阳能，且反应条件温和，具有廉价、无二次污染等特点[1–2]，被视为一种新兴的、绿色环保的催化氧化技术，受到了国内外研究人员的广泛关注。光催化技术的核心是光催化材料。铋系半导体材料具有独特的形貌和电子结构，且在可见光下具有良好的光催化性能，从而成为研究的热点。

富氧氯氧化铋（$Bi_{12}O_{17}Cl_2$）以其独特的结构特点和优异的光催化性能受到广大科研工作者的青睐[3]。$Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 是一种三元半导体材料，因其具有较强的层间结合和范德华力相互作用，形成了典型的层状结构。这种层状结构导致铋氧与氯原子层之间存在不均匀电荷分布，形成了内部静电场，从而促进了载流子的迁移和分离，提高了光催化性能[4–5]。然而，$Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 的光催化性能受到载流子复合相对较高的限制，这是单相催化剂的共性特征[6]。因此，研究人员主要围绕半导体复合对其进行修饰，调控界面光生载流子，抑制载流子的复合率，以提高体系的光催化降解性能[7–9]。

石墨相氮化碳（g–C_3N_4）具有成本低、无毒、化学稳定性和生物相容性好等特点[10]。另外，其带隙较窄（～2.7 eV），在可见光下即可激发，与有机污染物发生氧化还原作用，使其矿化成二氧化碳和水及其他无毒物质，因此在光催化领域中具有广阔的应用前景[11]。对体相 g–C_3N_4 进行剥离制备片层，可提供较多的活性位点，适合于与其他能带匹配的半导体复合。

本文采用简易水解法制备了一系列 CN_S–$Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 复合半导体光催化材料，并对其物相、光学性质和光催化降解性能进行分析，讨论体系光催化降解活性增强的原因，并进一步提出可能的光催化机理。

1 试验部分

1.1 试验试剂

氯化铋（$BiCl_3$），无水乙醇（C_2H_6O），三聚氰胺（$C_3H_6N_6$），亚甲基蓝（$C_{16}H_{18}ClN_3S$，MB），氢氧化钠（NaOH）。以上试剂均为分析纯，采购自国药集团化学试剂有限公司，使用前未经进一步纯化。

1.2 仪器设备

ME204E 型电子分析天平，梅特勒–托利多国际贸易（上海）有限公司；DHG 电热鼓风干燥箱，SX2–5–12TP 箱式电阻炉，上海一恒科学仪器有限公司；TGL–20B 离心机，上海安亭科学仪器有限公司；85–2 恒温搅拌器，上海国华科学仪器有限公司；SK2210LHC 超声清洗机，上海科导超声仪器有限公司；756PC 紫外可见分光光度计，上海舜宇恒平科学仪器有限公司；CEL–HXF300 光化学反应仪，中教金源科技有限公司；D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪，德国 Bruker 公司；UV–2600 型紫外–可见漫反射分光光度计，日本 Shimadzu 公司。

1.3 催化剂制备

取 20 g 三聚氰胺置于坩埚中并在马弗炉中 550 ℃ 煅烧 4 h，冷却至室温，研磨成粉末状 g–C_3N_4 样品。取 0.5 g g–C_3N_4 平铺在表面皿上，在马弗炉中以 10 ℃·min^{-1} 的速率升温至 500 ℃ 并煅烧 2 h，冷却至室温，研磨过 100 目筛，得

到 CNs 样品。

取 1.261 g $BiCl_3$ 溶解于 40 mL 无水乙醇中，搅拌 0.5 h。然后加入适量 CNs，将混合搅拌 0.5 h 后缓慢滴入 40 mL 氢氧化钠溶液（1.8 mol·L^{-1}），搅拌 20 min 后离心处理。将固体样品用去离子水和乙醇分别洗涤 3 次，在鼓风干燥箱中 60 ℃ 烘干 12 h，研磨过 100 目筛得到 CNs−$Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 复合样品。根据实验中 CNs 的添加量（质量分数分别为 0、1%、10%、20%、50%、200%），将样品分别命名为 CBx，其中 x=0、1、10、20、50、200。

1.4　标准曲线的绘制

采用 100 mL 容量瓶配制质量浓度分别为 20、40、100、160、200 mg·L^{-1} 的 MB 溶液备用。准确量取一定量的 MB 溶液，用蒸馏水 20 倍定容，摇匀。将溶液在超声反应器中震荡分散 10 min，采用紫外可见光分光光度计在最大吸收波长 664 nm 下测定溶液的吸光度，并绘制 MB 质量浓度–吸光度标准曲线，结果如图 1 所示，图中：X 表示溶液的质量浓度；Y 表示对应质量浓度下的吸光度；R^2 代表线性拟合关系，其数值越大，表示拟合效果越好。

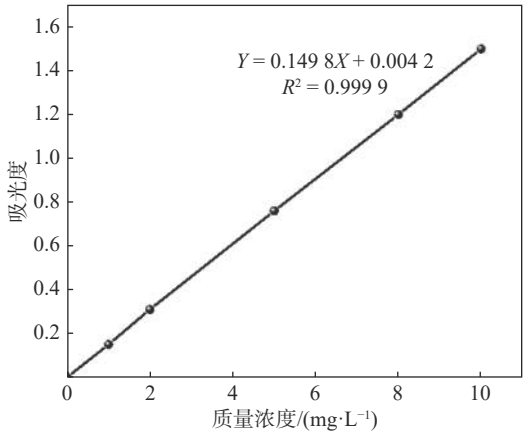

图 1　MB 溶液质量浓度–吸光度标准曲线

Fig. 1　Standard curve between mass concentration of MB solution and its absorbance

1.5　光催化降解试验

可见光光催化降解试验在光化学反应仪中进行，目标污染物为质量浓度为 20 mg·L^{-1} 的 MB 溶液。仪器光源为 300 W 氙灯，使用 400 ～ 780 nm 石英滤光片去除紫外光与红外光，反应液面距光源的高度保持在 20 cm。反应过程中，通过循环冷却水避免光源温度升高对反应造成影响。称取 40 mg 催化剂加入到 80 mL 溶液中，在黑暗条件下搅拌 1 h 以达到吸附脱附平衡，使催化剂表面与污染物充分接触。打开光源后，每隔 30 min 取样一次，静置，离心，取上清液，使用紫外可见分光光度计测量其吸光度。

2　结果与讨论

2.1　X 射线衍射（XRD）

图 2 为样品的 XRD 谱图，其中 2θ 为 X 射线入射角。由图中可知，利用水解法制备的样品结晶度较低，但其主要的衍射峰位于 23.2°、29.2°、32.9°，分别与四方晶相纯 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 的标准图谱 JCPDS No.37−0702 的（113），（117），（220）晶面一致[12]，没有发现其他物质的峰，表明合成的复合材料具有较高的纯度[13]。CNs 的衍射峰也没有出现，这与其含量较低有关。随着 CNs 添加量的增加，$Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 衍射峰逐渐变弱，表明其表面逐渐有 CNs 覆盖。当 CNs 与 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 质量比达到 2:1 时，谱图上出现了一个杂峰。经分析可知，26.6°处的峰为四方晶相 $Bi_4O_5Cl_2$ 的（312）晶面，可能是由于 CNs 添加量过高促进了 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 向 $Bi_4O_5Cl_2$ 的转变[14]。

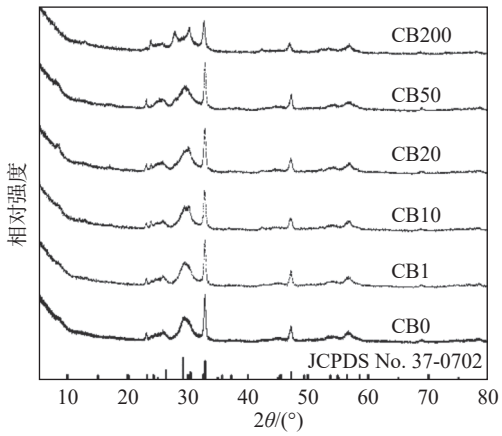

图 2　样品的 XRD 谱图

Fig. 2　XRD patterns of samples

2.2　紫外可见漫反射（UV−Vis DRS）

图 3 为样品的紫外可见漫反射谱图。CNs 和

$Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 的吸收边分别位于 430 nm 和 550 nm，复合样品的可见光区响应能力有所增强，且从紫外光区域到可见光区域均有吸收。半导体催化材料的带隙能(E_g)可由式(1)计算求得[15–16]，即

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

式中：α、h、ν、A 分别代表吸收系数、普朗克常量、光波频率和常数；n 代表半导体光跃迁的类型(n=1，表示直接跃迁；n=4，表示间接跃迁)[17]。

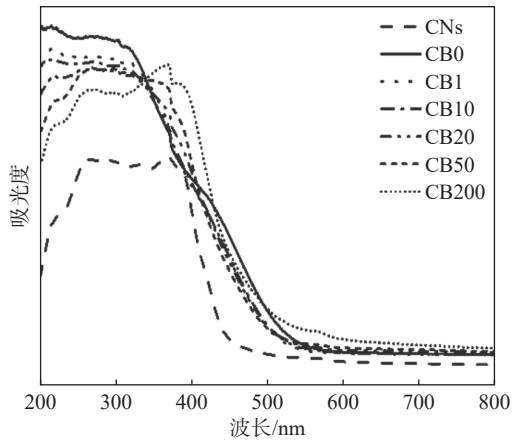

图 3 样品的紫外可见漫反射谱图

Fig. 3 UV-Vis DRS spectra of samples

$Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 样品的 n 值推测结果如图 4 所示。为确定 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 样品的 n 值，将式(1)左右两侧分别取对数，选用一个 E_g 近似值作出 $\ln(\alpha h\nu) - \ln(h\nu - E_g)$ 的关系图。图 4 中直线部分的斜率为 0.621 44，近似接近于 1，因此 n 值取 1，这一结果与文献[18]报道的一致。样品的带隙能计算结果如图 5 所示。$(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 作图的延长线的切线与 X 轴的交点即为 E_g，则 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 和 CNs 的带隙能分别为 2.49、2.96 eV。这一结果与文献[19–20]报道的数据接近。复合样品 CB50 的带隙能为 2.83 eV，介于两个纯组分带隙能之间。

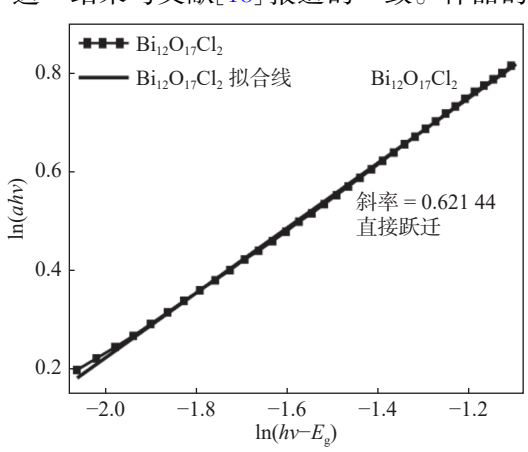

图 4 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 样品的 n 值推测

Fig. 4 Estimation of n value for $Bi_{12}O_{17}Cl_2$

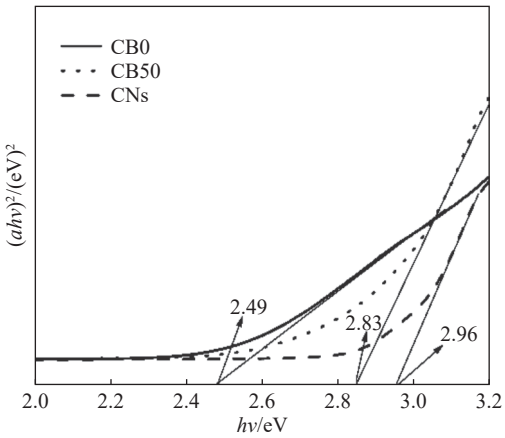

图 5 样品的带隙能计算结果

Fig. 5 Calculation result of E_g for samples

2.3 固体荧光光谱(PL)

图 6 为样品的 PL 谱图。$Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 样品的谱图中出现了两个比较明显的特征峰，位于 488 nm 和 466 nm 处的峰分别对应于价带与导带间的电荷转移和表面缺陷[21]。CNs 样品的谱图中出现了两个比较明显的特征峰，位于 435 nm 和 460 nm 处的峰分别对应 g–C_3N_4 价带与导带间的电荷转移以及表面缺陷[22]。复合样品中 CNs 与 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 的衍射峰发生蓝移，说明两相

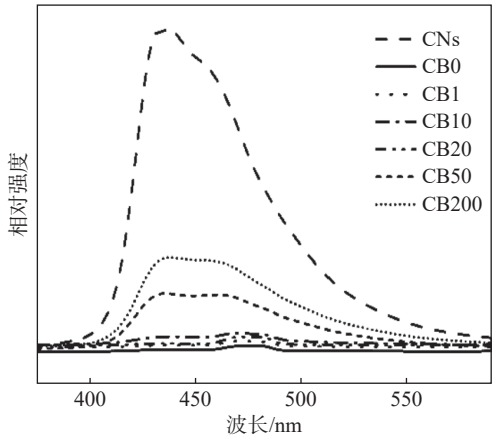

图 6 样品的 PL 谱图

Fig. 6 Photoluminescence spectra of samples

确实存在化学相互作用。另外，随着 CNs 添加量逐渐增加，复合样品的 PL 峰值逐渐增大，这也说明两相成功结合为二元复合体系。

2.4　光催化活性测试

选取质量浓度为 20 mg·L^{-1} 的 MB 溶液作为目标污染物溶液，在可见光下测试样品的光催化降解性能。图 7 为不同样品的光催化降解 MB 图，其中：C_0 为初始溶液的吸光度；C 为反应中某时刻溶液的吸光度；C/C_0 表示降解率。由图中可知，没有催化剂时，空白试验中 MB 分子降解了约 10 %，说明染料 MB 本身具有一定光解能力，但不是很强。从图中可以观察到，相比 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 和 CNs，纯复合样品的 MB 光催化降解性能明显增强。随着 CNs 添加量的增加，样品的吸附能力越来越强，但光催化降解性能出现了最佳值，即样品 CB50 在 180 min 后可完全降解溶液中的亚甲基蓝分子。

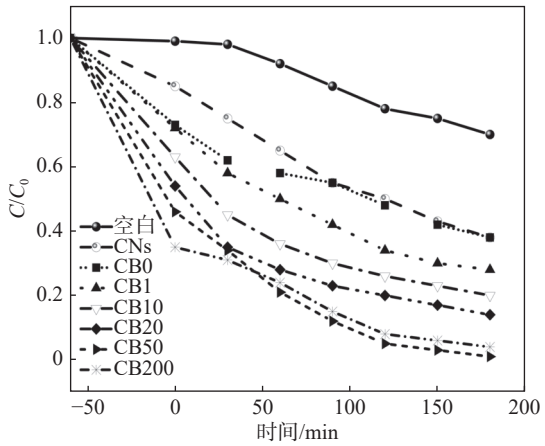

图 7　不同样品的光催化降解 MB 图

Fig. 7　Photocatalytic degradation of MB over various composites

$Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 具有光生载流子复合率较低、可见光响应良好等特点，而 CNs 具有化学稳定性好、比表面积大、吸附性较好等特点。复合体系结合了两者的优点，其光催化降解性能明显增强。其主要原因有：①CNs 与 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 的复合可以有效提高复合光催化材料的比表面积，增大催化剂与染料之间的接触，从而提高了吸附性[23–24]，进而进一步提高了光催化降解率；②能带匹配的两相结合可促进光生载流子的界面转移；③两相产生协同作用。因此 CB50 光催化降解性能最高。

2.5　光催化机理

根据文献 [25–26] 报道的 CNs 和 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 的能带结构，对复合体系的光催化机理进行了初步推测，结果如图 8 所示。在可见光照射下，因为 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 和 CNs 具有合适的带隙能，它们同时被激发产生光生电子–空穴对。由于 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 的导带底电位 E_{CB} (−0.47 V) 低于 CNs 的 E_{CB} (−1.26 V)，因此 CNs 表面的光生电子会迁移到 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 的导带上。同时，由于 CNs 的价带顶电位 E_{VB} (1.70 V) 低于 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 的 E_{VB} (2.02 V)，$Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 表面的光生空穴也会迁移到 CNs 的价带上。这样就抑制了光生电子–空穴对的复合，使两者在相界面上得以分离。在后续光催化反应中，$Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 导带上的 e^- 与表面吸附的 O_2 结合，形成·O_2^- 自由基，这是因为 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 的 E_{CB} (−0.47 V) 比·O_2^-/O_2 的电位 −0.046 V 更负[27]。超氧自由基与 CNs 的价带上累积的 h^+ 可以用作活性物种充分氧化吸附在催化剂表面的 MB，从而增强复合材料的光催化活性，因此复合材料体现出比单一材料更强的光催化降解能力。

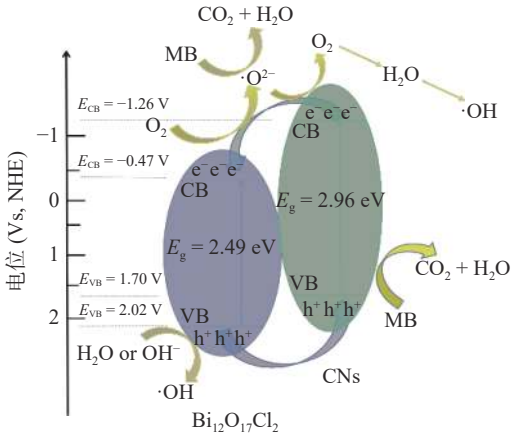

图 8　复合体系可能的光催化机理图

Fig. 8　Proposed photocatalytic mechanism of the composites

3　结　论

采用简易水解法制备了一系列 CNs−$Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 二元复合材料，并对其物相、光学性质和光催化

降解性能进行了系统分析。X 射线衍射光谱证明复合体系出峰与四方晶相 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 一致，紫外可见漫反射光谱证明复合材料在可见区域具有较强的光吸收能力。在可见光下降解亚甲基蓝试验表明，复合体系的催化活性优于两种纯组分，组分比例合适时样品具有最佳的光催化降解性能。最后，通过能带分析，初步推测了该二元复合体系的光催化机理。

参考文献：

[1] 张楠, 张燕辉, 潘晓阳, 等. 光催化选择性氧化还原体系在有机合成中的研究进展 [J]. 中国科学:化学, 2011, 41(7): 1097 − 1111.

[2] 罗洁茹, 常飞, 倪晶晶. 一锅法水热制备 Bi_3O_4Cl−BiOCl 复合材料及可见光催化性能研究 [J]. 能源研究与信息, 2018, 34(2): 63 − 69.

[3] ZHENG J J, CHANG F, JIAO M Z, et al. A visible-light-driven heterojuncted composite $WO_3/Bi_{12}O_{17}Cl_2$: Synthesis, characterization, and improved photocatalytic performance[J]. Journal of Colloid Interface Science, 2018, 510: 20 − 31.

[4] 焦明智. 富氧氯氧化铋半导体材料的改性制备及催化性能研究 [D]. 上海: 上海理工大学, 2018.

[5] CHANG F, WU F Y, ZHENG J J, et al. In-situ establishment of binary composites α-$Fe_2O_3/Bi_{12}O_{17}Cl_2$ with both photocatalytic and photo-Fenton features[J]. Chemosphere, 2018, 210: 257 − 266.

[6] CHANG F, YAN W J, LEI B, et al. In-situ constructing Bi_2S_3 nanocrystals-modified $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ nanosheets with features of rich oxygen vacancies and reinforced photocatalytic performance[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 235: 116171.

[7] SHI L, SI W W, WANG F X, et al. Construction of 2D/2D layered g-$C_3N_4/Bi_{12}O_{17}Cl_2$ hybrid material with matched energy band structure and its improved photocatalytic performance[J]. Royal Society of Chemistry Advances, 2018, 8(43): 24500 − 24508.

[8] 张熙, 李生娟, 索路路, 等. ZnO/Zn/CNT 三维多孔复合结构的制备及对甲基橙的无光催化降解 [J]. 上海理工大学学报, 2016, 38(4): 335 − 340.

[9] LI J, ZHAN G M, YU Y, et al. Superior visible light hydrogen evolution of Janus bilayer junctions via atomic-level charge flow steering[J]. Nature Communications, 2016, 7: 11480.

[10] QI S Y, LIU X T, ZHANG R Y, et al. Preparation and photocatalytic properties of g-C_3N_4/BiOCl heterojunction[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2021, 133: 108907.

[11] 吴桧, 陈雪燕, 邹贵容, 等. 石墨相氮化碳在光催化降解领域的研究进展 [J]. 辽宁化工, 2021, 50(09): 1318 − 1320.

[12] CHANG F, WU F Y, YAN W J, et al. Oxygen-rich bismuth oxychloride $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ materials: construction, characterization, and sonocatalytic degradation performance[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 50: 105 − 113.

[13] TIEN L C, LIN Y L, CHEN S Y, et al. Synthesis and characterization of $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ nanowires obtained by chlorination of α-Bi_2O_3 nanowires[J]. Materials Letters, 2013, 113: 30 − 33.

[14] KELLER E, KETTERER J, KRÄMER V. Crystal structure and twinning of $Bi_4O_5Br_2$[J]. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 2009, 216(11): 595 − 599.

[15] TIAN H, TENG F, XU J, et al. An innovative anion regulation strategy for energy bands of semiconductors: a case from Bi_2O_3 to $Bi_2O(OH)_2SO_4$[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 7770.

[16] 张天旭, 亓迎飞, 都峙烨, 等. FeOOH−SiC 光芬顿体系的简易制备及性能研究 [J]. 有色金属材料与工程, 2020, 41(5): 16 − 21.

[17] BI C J, CAO J, LINA H L, et al. Enhanced photocatalytic activity of $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ through loading Pt quantum dots as a highly efficient electron capturer[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2016, 195: 132 − 140.

[18] CHANG F, ZHANG X Y, CHEN H Y, et al. Ag/AgCl nanoparticles decorated 2D-$Bi_{12}O_{17}Cl_2$ plasmonic composites prepared without exotic chlorine ions with enhanced photocatalytic performance[J]. Molecular Catalysis, 2019, 477: 110538.

[19] HE G P, XING C L, XIAO X, et al. Facile synthesis of flower-like $Bi_{12}O_{17}Cl_2$/β-Bi_2O_3 composites with enhanced visible light photocatalytic performance for the degradation of 4-tert-butylphenol[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2015, 170-171: 1 − 9.

[20] KURIAKOSE S, SAHU K, KHAN S, et al. Facile synthesis of Au-ZnO plasmonic nanohybrids for highly efficient photocatalytic degradation of methylene

blue[J]. Optical Materials, 2017, 64: 47 − 52.

[21] CHANG F, WANG X F, LUO J R, et al. Ag/$Bi_{12}O_{17}Cl_2$ composite: a case study of visible-light-driven plasmonic photocatalyst[J]. Molecular Catalysis, 2017, 427: 45 − 53.

[22] SINGH J, SAHU K, PANDEY A, et al. Atom beam sputtered Ag-TiO_2 plasmonic nanocomposite thin films for photocatalytic applications[J]. Applied Surface Science, 2017, 411: 347 − 354.

[23] 常飞, 程文博, 张天旭. 生物炭吸附去除水中有机污染物的研究进展 [J]. 能源研究与信息, 2018, 34(4): 187 − 194.

[24] 王杰, 常飞, 罗洁茹, 等. 形貌可控介孔 W−SBA15 的制备及染料吸附性能研究 [J]. 能源研究与信息, 2019, 35(2): 63 − 68,105.

[25] 王晓方, 张天旭, 孙俊荣, 等. Ag 沉积 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 半导体制备及光催化活性研究 [J]. 有色金属材料与工程, 2019, 40(2): 34 − 39.

[26] CHANG F, XIE Y C, ZHANG J, et al. Construction of exfoliated g-C_3N_4 nanosheets-BiOCl hybrids with enhanced photocatalytic performance[J]. Royal Society of Chemistry Advance, 2014, 4(54): 28519 − 28528.

[27] HUANG Y C, FAN W J, LONG B, et al. Visible light $Bi_2S_3/Bi_2O_3/Bi_2O_2CO_3$ photocatalyst for effective degradation of organic pollutions[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2016, 185: 68 − 76.

信息

我国首个深水气田群外输天然气突破 500 亿 m^3

5 月 17 日，中海油深圳分公司宣布，位于南海东部海域的我国首个深水气田群外输天然气突破 500 亿 m^3，惠及 10 个城市、100 余家大中型企业和 8 000 多万人口，减排效果相当于种植近 7 亿棵大树，助力粤港澳大湾区建设国内领先的清洁低碳、安全高效、智能创新的现代能源体系。

南海东部海域是我国重要的油气产区，现有在产油田 38 个、气田 9 个，是我国第七大、海上第二大油气田。2005 年底，惠州 21−1 气田的天然气在珠海横琴登陆，拉开了广东省大规模利用天然气的序幕。2014 年 4 月，我国首个深水气田荔湾 3−1 投产。此后，中海油以荔湾 3−1 气田为核心，滚动开发周边深水天然气资源，流花 34−2、番禺 34−1、流花 29−1 等 7 个气田相继投产，形成了我国南海第一个深水气田群。近三年，南海东部油田的天然气年产量保持在 60 亿 m^3 以上，天然气在油气总产量中的比例超过三分之一。

国金创 350 MW 超临界 CFB 机组连续运行新纪录

5 月 12 日，中电联电力评价咨询院及电力行业超临界循环流化床发电专委会组织专家对晋能控股电力集团国金电力公司#1 机组连续运行情况进行了认证核查。结果显示，#1 机组连续安全稳定运行 367 d，在此期间累计发电量 20.282 5 亿 kW·h，创造 350 MW 超临界循环流化床机组长周期运行新纪录。

山西国金电力有限公司成立于 2009 年 7 月，位于山西文水经济开发区，建设运营 2×350 MW 低热值煤发电和 2×200 万 $t·a^{-1}$ 固废综合利用项目（水泥生产），是全国首家同时建设经营发电与水泥项目的资源综合利用型企业。发电项目选用东锅 1 215 $t·h^{-1}$ 超临界循环流化床锅炉，双抽气、三缸、间接空冷汽轮机组，采用炉内加石灰石脱硫+炉外半干脱硫方式，同步建设 SNCR 脱硝装置，经处理后的烟气各项污染物浓度满足超低排放的要求。#1 机组于 2015 年 9 月通过 168 h 试运行，成为世界首台投入商业运营的 350 MW 超临界循环流化床锅炉。

（王　波）