

张辰 杨丽 朱金伟 等. 玻璃窑炉烟气可持续深度处理的可行性分析[J]. 环境工程技术学报 2015 5(3):205-208.

ZHANG C , YANG L , ZHU J W , et al. Feasibility analysis of sustainable and advanced treatment of glass furnace exhaust Gas [J]. Journal of Environmental Engineering Technology 2015 5(3):205-208.

玻璃窑炉烟气可持续深度处理的可行性分析

张辰¹ 杨丽^{1,2} 朱金伟¹ 束韞¹ 崔宇韬¹ 王洪昌^{1*}

1. 中国环境科学研究院 北京 100012

2. 中国矿业大学(北京) 北京 100083

摘 要: 玻璃行业是我国国民经济的基础产业,同时也是污染严重行业之一。近年来,随着国家环保要求日趋严格,深度处理已成为各工业行业污染控制的主要发展方向。总结了我国玻璃行业污染物排放现状和污染控制手段,对玻璃行业污染控制的难点和现有技术的应用条件进行了讨论,并通过分析新型的 RECO 全效趋零深度控制技术在玻璃窑炉中试验结果,提出了玻璃窑炉尾气可持续深度处理的可行性。

关键词: 深度控制; 玻璃窑; 污染物控制; 尾气处理

中图分类号: X701 文章编号: 1674-991X(2015)03-0205-04 doi: 10.3969/j.issn.1674-991X.2015.03.032

Feasibility Analysis of Sustainable and Advanced Treatment of Glass Furnace Exhaust Gas

ZHANG Chen¹ , YANG Li^{1,2} , ZHU Jin-wei¹ , SHU Yun¹ , CUI Yu-tao¹ , WANG Hong-chang¹

1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences , Beijing 100012 , China

2. China University of Mining & Technology , Beijing 100083 , China

Abstract: Glass industry is the basic industry of the national economy , and also one of the serious pollution industries. In recent years , advanced treatment has become the main development direction of the pollution control in various industries , with the increasingly stringent environmental requirements. The emission status and the control measures of pollutants in the glass industry were summarized. The difficulty of glass industry emission control and the application conditions of the existing technologies were discussed. The feasibility of the advanced treatment of glass kiln emission was proposed , based on the analysis of the pilot experimental results of the RECO technology , a total-effect , near zero-emission advanced control technology , in glass furnace.

Key words: advanced treatment; glass furnace; pollutant control; exhaust gas treatment

我国是玻璃生产大国,全国已有近 300 条浮法玻璃生产线,玻璃工业从生产规模、产品结构、技术结构方面有了很大变化^[1]。玻璃工业属于高耗能及排污产业,截至 2013 年,中国平板玻璃产量接近 8 亿重箱,连续多年居世界首位,年排放烟粉尘约

1.2×10^4 t, SO_2 约 1.6×10^5 t, NO_x 约 1.4×10^5 t^[2]。

随着国家节能减排政策的推出及 GB 26453—2011《平板玻璃工业大气污染物排放标准》的颁布,玻璃工业污染物排放及能耗问题备受关注,开展玻璃工业的污染物深度处理,降低排放烟气中污染物的浓

收稿日期: 2015-02-25

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2012AA062505); 科学技术部科研院所技术开发研究专项(2013EG166140)

作者简介: 张辰(1989—)男,助理工程师,主要从事大气污染控制技术研究, hkyzhangchen@163.com

* 责任作者: 王洪昌(1981—)男,副研究员,博士,主要从事大气污染控制技术研究, w-h-c@163.com

度迫在眉睫。

1 玻璃窑炉烟气特点及排放现状

1.1 玻璃窑炉烟气特点

玻璃窑炉最大特点是在一个窑龄内不能停窑,窑龄是指玻璃窑炉自点火生产到停窑之间的时间周期,通常燃用重油的玻璃窑炉窑龄为 8~10 年^[3]。因此,玻璃窑炉的烟气污染控制对技术和设备的稳定性要求很高。玻璃窑炉另一特点是生产时烟气压力要求稳定,且由于两侧换火,玻璃窑炉烟气流速波动也较大。另外,玻璃窑炉烟气温度较高,出口烟气温度一般为 400~500℃,多配有余热锅炉。

1.2 我国玻璃窑炉烟气污染现状

我国玻璃行业使用燃料种类较多,主要为石油焦粉、重油、天然气、煤制气等。因燃料特性不同,玻璃窑炉烟气污染物成分也不尽相同,以重油为燃料的玻璃窑炉烟气为例,烟气中的主要污染物是 SO₂、NO_x 及烟尘,烟气中还含有多种酸性气体如 HCl、HF 等,且烟尘成分复杂、黏性大;而以天然气、煤制气为燃料的玻璃窑炉,烟气中 SO₂ 及粉尘等含量则相对较少^[4-5]。表 1 为燃用不同燃料的玻璃窑炉污染物排放^[6]。

表 1 平板玻璃窑炉烟气污染物初始排放浓度

Table 1 The emission original concentration of glass furnace gas pollutants

燃料	烟尘	SO ₂	NO _x
石油焦粉	约 1 000	2 000~5 000	1 500~3 200
重油	约 500	2 000~3 000	1 600~3 200
天然气	<300	<400	2 000~2 700
煤制气	<400	<800	2 200~3 200

注:数据为标准状态下,含氧量按 8% 折算。

由表 1 可以看出,使用不同燃料,玻璃窑炉污染物排放浓度差别较大,其中以石油焦粉、重油为燃料的玻璃窑炉污染物原始排放浓度高,且污染物浓度波动范围较大。

相比燃煤锅炉,玻璃窑炉废气中烟尘浓度并不是很高,各种玻璃窑炉计算出的废气中所含的烟尘排放浓度如表 2 所示。

表 2 玻璃窑炉废气中的烟尘排放浓度

Table 2 Glass furnace exhaust dust

emission concentration		mg/m ³	
玻璃种类	燃料	烟尘排放浓度	
		范围	平均值
钠钙玻璃	天然气	68~280	130
	重油	103~356	200
钾精制玻璃	天然气/轻质重油	45~402	—
铅玻璃	天然气/轻质重油	272~1 000	—
硼硅酸盐玻璃	天然气/轻质重油	120~957	—
硼硅酸盐玻璃纤维	天然气/轻质重油/LPG	1 426~2 425	—

注:数据均为标准状态下,烟尘的排放浓度是换成空气过剩系数为 1.7,含氧量为 8% 的数据。

玻璃窑炉的 SO₂ 排放主要来源于 2 个方面:1) 窑炉采用的燃料中存在含硫成分(例如,采用重油或石油焦粉作为燃料)的氧化;2) 原料中芒硝(Na₂SO₄,作为玻璃澄清剂,约占平板玻璃配料总量的 5%)的分解。虽然近年来,在中国逐步提高平板玻璃工业环评准入门槛及大力促清洁能源使用的大背景下,平板玻璃工业天然气作为燃料的比例在逐年增加,但仍有部分企业采用重油或石油焦粉作为燃料。因此,玻璃工业的 SO₂ 控制仍不容忽视。

玻璃熔窑废气中 NO_x 的产生主要来源于 3 个方面:原料中少量硝酸盐(一般为 KNO₃)分解、燃料型 NO_x 和热力型 NO_x。由于平板玻璃工业采用的燃料含氮量较低,而平板玻璃熔炉火焰温度高达 1 650~2 000℃,因此,热力型 NO_x 是最主要的产生途径。一般平板玻璃窑炉 NO_x 浓度高达 2 000 mg/m³(标准状态,全文同)以上。以天然气为原料的熔窑,由于天然气热值较高,熔窑的温度相对燃烧重油和热煤气的熔窑温度要更高,因此,NO_x 的排放浓度也较燃烧重油和热煤气的熔窑要高,一般在 1 800~3 500 mg/m³。

2 玻璃窑炉烟气减排技术现状

2.1 除尘技术

我国玻璃行业使用的主要除尘技术为布袋除尘技术,也有少量采用电除尘技术。由于玻璃窑炉烟气中烟尘具有成分复杂、黏性大等特点,会影响电除尘器的除尘效率,直接采用布袋除尘也易发生糊袋等问题,布袋及电除尘技术并不适合玻璃窑炉的除尘^[7]。因此,玻璃窑炉烟气除尘一般选择添加脱黏

剂后再使用布袋除尘,或者与脱硫结合,在干法或半干法脱硫后进行布袋除尘。

2.2 脱硫技术

玻璃窑炉烟气脱硫技术已经较为成熟,一般可分为湿法脱硫、半干法脱硫与干法脱硫3种:1)干法脱硫是将石灰粉末喷入吸收塔,该工艺钙硫比较大,对石灰粉末要求较高,虽然不存在腐蚀、结露等问题,且具有烟气温度降低少,利于排烟扩散等优势,但其脱硫效率较低,且运行费用高、占地面积大^[8-9];2)半干法脱硫是利用脱硫浆液进行脱硫,脱硫滴遇高温烟气蒸发,在干燥过程中脱硫剂与SO₂进行反应,脱硫效率相较于干法脱硫有所提高^[10],是新标准发布前玻璃行业开展较多的脱硫方式,但该法的脱硫效率有限,在新标准颁布后,如何改进工艺提高脱硫效率是该法能够继续应用的关键;3)湿法脱硫是在液相状态下进行反应,脱硫效率高,目前玻璃行业常有的有石灰石法和双碱法等,但该类脱硫技术存在腐蚀、结露问题,且处理后烟气湿度较大,不利于排烟。

2.3 脱硝技术

玻璃工业NO_x排放限值在《平板玻璃工业大气污染物排放标准》中首次提出,因此,相对于玻璃窑炉脱硫技术与除尘技术起步较晚。玻璃窑炉的特点决定了其不适合SNCR脱硝技术的开展,因此,目前玻璃窑炉脱硝技术主要采用低氮燃烧结合SCR或湿法脱硝^[11-13]。在玻璃工业中,为了防止烟气粉尘中含有的大量碱金属氧化物造成SCR催化剂中毒,一般需将SCR放置于除尘设备之后。但目前SCR技术的应用受限于催化剂的技术发展,低温催化剂工业应用极少,所以玻璃行业使用SCR工艺一般需与高温烟气除尘装置结合使用。由于高温烟气除尘装置国内生产较少,主要依靠国外厂家提供,这就大大增加了设备的初期投资。此外,SCR技术采用氨或尿素作为还原剂,而玻璃窑炉一般NO_x初始排放浓度很高,SCR的运行费用很高。

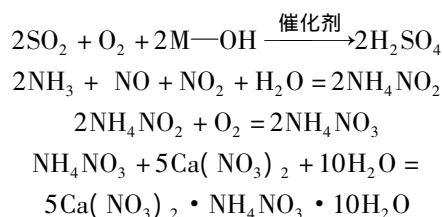
2.4 一体化资源化治理技术

玻璃工业现开展的技术如SCR脱硝、半干法脱硫等大多是火电技术的移植,并未充分考虑玻璃窑炉烟气特点,如NO_x初始排放浓度高,一般是燃煤电站的3~6倍,烟气中碱金属粉尘含量大、黏度大等,这也造成现有技术在玻璃窑炉应用过程中存在占地面积大、投资运行费用高等问题,导致许多企业在污染物控制装置方面“只上不用”,不能真正达到

合格排放。因此,玻璃工业急需投资运行成本低、脱除效率高的可持续的污染物深度控制技术^[14-15]。中国环境科学研究院科研人员针对玻璃窑炉烟气特点,经过多年的试验及实践摸索,在国家“863”课题的支持下,开发了一种适合玻璃窑炉烟气污染治理的RECO全效趋零排放技术。该技术为一体化控制技术,对污染物脱除效率高,并且将烟气中的NO_x转化成农业用肥,SO₂转化为硫酸产品,通过副产品的商品化销售可实现低成本的运行。

2.4.1 RECO全效趋零排放技术原理

RECO技术脱硝主要基于N₂O₃可溶于碱性溶液的原理,通过自研的催化剂在低浓度的硝酸中催化氧化烟气中的NO,创造NO和NO₂比例约为1:1的合成N₂O₃条件,再利用氨等碱液吸收脱除NO_x。副产物硝酸铵通过氢氧化钙等钝化生成硝酸铵钙农肥产品。脱硫则通过自制稀土催化剂的氧化液与烟气中的SO₂反应生成稀硫酸,经浓缩提纯为硫酸产品或与灰渣中的金属反应制备硫酸盐产品。同时在脱硫段,由于吸收液和催化剂的氧化性可将烟气中的零价汞氧化为二价汞并将其在该段内吸收脱除,使得硫汞汞在同一个塔内一体化脱除,实现经济、高效、无次生污染的烟气趋零排放。该技术涉及主要反应包括:



2.4.2 技术主要优势

相比于现有的单一污染治理技术,RECO技术的主要优势在于:1)污染物脱除效率高,实施方便易行;2)脱硫副产物为硫酸,易商品化,且无副产物二次污染问题;3)脱硝副产物硝酸铵钙可作为农用化肥,解决了环境保护与农业“争粮”问题,实现环境保护与农业协调发展;4)脱硫阶段可将烟气中的零价汞氧化并吸收,不仅可协同脱除汞,还可避免汞的二次污染问题;5)烟气中NO_x的氧化反应与烟气其他成分无关,对不同污染源、不同浓度NO_x适应性强;6)在保证较高脱硫脱硝脱汞效率的同时,通过副产品的商品化销售可实现较高的经济效益;7)无废水排放等。

2.4.3 中试试验结果

该技术在武汉某玻璃厂已经完成了1 000 m³/h

的中试试验研究,结果如表 3 所示。

表 3 武汉某玻璃厂应用 RECO 技术中试
原烟气与净烟气数据

Table 3 Application RECO technology pilot raw gas
and the net gas data from glass furnace in Wuhan

指标	原烟气浓度/ (mg/m^3)	净烟气浓度/ (mg/m^3)	脱除 效率/%
NO	1 450 ~ 1 600	20 ~ 120	>92
NO ₂	240 ~ 650	10 ~ 80	>88
SO ₂	4 200 ~ 4 800	5 ~ 12	>99.5

注:数据均为标准状态值。

由表 3 可以看出,RECO 技术对 SO₂ 的排放控制极为明显,脱硫效率可达到 99% 以上,SO₂ 的排放浓度基本控制在 20 mg/m^3 以下;对 NO_x 也有很高的脱除效率,总脱除效率在 90% 以上,NO_x 的排放浓度可控制在 300 mg/m^3 以下。

3 玻璃窑炉烟气可持续深度控制可行性的探讨

由于以前玻璃工业相比火电、水泥等行业而言规模较小,能源消耗量不大,因此,其污染控制并未受到太大的重视,玻璃窑炉的排放标准采用的是工业窑炉的统一标准。而随着我国经济的快速发展,尤其是房地产行业的迅猛发展,玻璃行业的产能成倍增加,玻璃窑炉的烟气污染控制也逐渐得到了重视,2011 年我国颁布的平板玻璃的大气污染排放标准,大幅度地提高了污染物排放限制的要求,其中 SO₂ 为 400 mg/m^3 ,NO_x 为 700 mg/m^3 (干烟气中含氧量 8% 状态下的排放浓度限值)。然而,相比于其他行业,现有玻璃窑炉的排放标准还是比较宽松,无论是 SO₂ 还是 NO_x 都还有进一步减排空间,目前需要针对玻璃窑炉烟气可持续深度控制技术的开发与应用。以 RECO 全效趋零技术为例,如果其在玻璃窑炉上推广应用,可将 SO₂ 浓度控制在 50 mg/m^3 以内,NO_x 浓度控制在 300 mg/m^3 ,大幅消减玻璃行业的污染物排放量。以 2012 年平板玻璃行业为例,中国浮法玻璃产量为 7.1 亿重量箱,SO₂ 排放量在 1.6×10^5 t 左右,NO_x 排放量在 1.4×10^5 t 左右。如按照 SO₂ 排放浓度 50 mg/m^3 ,NO_x 排放浓度 300 mg/m^3 计算 (干烟气中含氧量 8% 状态下的排放浓度限值),仅平板玻璃工业的 SO₂ 和 NO_x 就可分别减排 1.5×10^5 和 9.6×10^4 t。可见,玻璃工业具有很大的深度控制的空间。

4 结论

玻璃行业的烟气特点使得其对污染物控制技术

的稳定性要求较高,且需要低成本的高效脱除技术。RECO 全效趋零排放技术由于副产物为农用化肥和硫酸盐产品,可通过副产物产品化销售降低运行成本,且其污染物脱除效率高,SO₂ 可去除 99% 以上,NO_x 脱除率在 90% 以上,是一种非常适合玻璃窑炉烟气脱除的一体化技术。考虑到现有的玻璃工业的污染物排放标准相对其他行业比较宽松,通过 RECO 等技术的推广应用,可以实现玻璃行业的污染物可持续深度控制,大幅减少玻璃工业的 SO₂ 和 NO_x 等污染物排放量。

参考文献

- [1] 王芸,马立云.浅谈平板玻璃行业节能[J].建材世界,2009,30(2):28-29.
- [2] LI Z W, HE X J, WANG Y Q, et al. Design of a flat glass furnace waste heat power generation system [J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 63(1): 290-296.
- [3] 胡帆,史庆玺,任冬,等.玻璃窑余热利用关键技术问题的探讨[J].动力工程学报,2011,31(5):381-386.
- [4] 罗运平.玻璃窑高温烟气净化工艺设计[J].环境工程,2011,29(6):73-75.
- [5] 管承浩,万淑敏,杨杰,等.玻璃窑炉烟气干法脱硫脱硝除尘一体化技术应用[J].玻璃,2012(4):3-6.
- [6] 刘清宝.浮法玻璃窑烟气治理技术探讨[J].玻璃,2011(5):49-51.
- [7] 何振声,付良恩.玻璃熔窑废气处理讨论[J].玻璃纤维,2004(3):5-10.
- [8] ZHANG X P, WANG N H. Effect of humidification water on semi-dry flue gas desulfurization [J]. Energy Procedia, 2012(14):1659-1664.
- [9] SCALA F, d' ASCENZO M, LANCIA A. Modeling flue gas desulfurization by spray-dry absorption [J]. Separation and Purification Technology, 2004, 34(1/2/3):143-153.
- [10] RAHIMI A, HATAMIPOUR M S, GHOLAMI M, et al. Non-isothermal modeling of the flue gas desulphurization process using a semi-dry spouted bed reactor [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2011, 89(6):777-784.
- [11] YANG B, SHEN Y S, SHEN S B, et al. Regeneration of the deactivated TiO₂-ZrO₂-CeO₂/ATS catalyst for NH₃-SCR of NO_x in glass furnace [J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(2):130-136.
- [12] BENEDETTO D, FALCITELLI M, PASINI S, et al. Simulation of NO_x formation in glass melting furnaces by an integrated computational approach: CFD + reactor network analysis [J]. Computer Aided Chemical Engineering, 2000(8):421-426.
- [13] FALCITELLI M, PASINI S, TOGNOTTIC L. Modelling practical combustion systems and predicting NO_x emissions with an integrated CFD based approach [J]. Computers & Chemical Engineering, 2002, 26(9):1171-1183.
- [14] WANG Z H, ZHOU J H, ZHU Y Q, et al. Simultaneous removal of NO_x, SO₂ and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection: experimental results [J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(8):817-823.
- [15] HOFFMANN P, ROIZARD C, LAPICQUE F, et al. A process for the simultaneous removal of SO₂ and NO_x using Ce(IV) redox catalysis [J]. Process Safety and Environmental Protection, 1997, 75(1):43-53. ○