日用玻璃炉窑烟气治理技术规范 编制说明

《日用玻璃炉窑烟气治理技术规范》编制组 二〇二〇年二月

目 录

| 1 | 任务来源1 |
|---|----------------------------|
| 2 | 主要工作过程1 |
| 3 | 标准制定必要性2 |
| | 3.1 国家环境保护政策的需要2 |
| | 3.2 日用玻璃企业烟气治理的需要2 |
| | 3.3 环境保护部门管理的需要 2 |
| 4 | 国内外相关标准研究 3 |
| | 4.1 国内相关政策和标准3 |
| | 4.2 国外日用玻璃废气排放的环保标准6 |
| 5 | 同类工程现状调研7 |
| | 5.1 日用玻璃企业的燃料结构7 |
| | 5.2 主要生产工艺8 |
| | 5.3 炉窑烟气污染物分析11 |
| | 5.4 炉窑烟气污染物控制技术13 |
| | 5.5 典型烟气治理工程案例分析 19 |
| 6 | 主要技术内容及说明21 |
| | 6.1 适用范围 21 |
| | 6.4 规范性引用文件21 |
| | 6.5 术语与定义 21 |
| | 6.6 污染物和污染负荷 21 |
| | 6.7 总体要求 22 |
| | 6.8 工艺设计 23 |
| | 6.9 工艺设备和材料 26 |
| | 6.10 检测与过程控制27 |
| | 6.11 辅助工程 27 |
| | 6.12 劳动安全与职业卫生27 |
| | 6.13 施工与验收27 |
| | 6.14 运行与维护27 |
| 7 | 标准实施的环境效益与经济技术分析27 |
| 8 | 标准字施建议 |

1 任务来源

为适应国家环境保护工作需要,中国日用玻璃协会提出了制定《日用玻璃烟气治理技术规范》(原下达计划名,计划号为: RBTB-jh001-GL)团体标准的任务。

2019年7月,轻工业环境保护研究所受中国日用玻璃协会的委托,开展了《日用玻璃烟气治理技术规范》团体标准的编制工作,参编单位有山东力诺特种玻璃股份有限公司、温州市康尔微晶器皿有限公司、烟台长裕玻璃有限公司、青岛荣泰玻璃制品有限公司、北京济元紫能环境工程有限公司、山东景耀玻璃集团有限公司、四川省宜宾环球集团有限公司、广东华兴玻璃股份有限公司。

2 主要工作过程

(1) 成立编制组

2019年7月,中国日用玻璃协会与轻工业环境保护研究所签订了《日用玻璃烟气治理技术规范》团体标准的任务合同书,2019年9月,轻工业环境保护研究所会同各项目参编单位,成立了项目编制组。

(2) 资料收集与现场调研

资料收集主要包括收集、整理、分析了国内外日用玻璃行业的产业政策、技术规范、污染物排放标准等,以及《日用玻璃工业污染物排放标准》编制时的调研资料,确定了本标准的编制思路,初步确定了现场调研内容。

现场调研主要结合我国日用玻璃行业的产品结构、生产工艺、废气治理类型等因素,选择了国内日用玻璃主要生产地的多家企业进行调研,考察了不同日用玻璃产品的生产工艺、烟气治理工程的实际运行情况、投资运行费用和治理效果等,编制组成员还与多家玻璃行业废气治理公司进行了技术交流,收集了相关治理技术的资料。

(3) 开题报告研讨会

2019年9月11日,中国日用玻璃协会在北京组织召开了团体标准开题报告研讨会,标准编制组成员与多位行业代表、专家参加了此次会议,与会专家对标准初稿提出了以下建议:需进一步明确标准的适用范围;梳理标准的技术内容,细化工艺参数;精简标准文字,使用更加简洁的表述方式。会后,编制组对标准初稿和开题报告进行了认真修改,并根据专家建议及征求中国日用玻璃协会意见后,为突出本团体标准的针对性,将《日用玻璃烟气治理技术规范》改为《日用玻璃炉窑烟气治理技术规范》。

(4) 形成征求意见稿

根据开题研讨会专家意见,编制组通过进一步的调研、内部专家讨论,形成了《日用玻璃炉窑烟气治理技术规范》(征求意见稿)和《日用玻璃炉窑烟气治理技术规范》(征求意见稿)编制说明。

3 标准制定必要性

3.1 国家环境保护政策的需要

《"十三五"生态环境保护规划》中提出,以钢铁、水泥、石化、有色金属、玻璃、燃煤锅炉、造纸、印染、化工、焦化、氮肥、农副食品加工、原料药制造、制革、农药、电镀等行业为重点,推进行业达标排放改造。

《国家环境保护标准"十三五"发展规划》中提出,制修订玻璃、活性炭、电石、铸造、铝型材等行业大气污染物排放标准,继续加强对二氧化硫、氮氧化物、颗粒物以及重金属的排放控制。重点推进火电、钢铁、水泥、玻璃、石化、化工、包装印刷、涂装等行业环境工程技术规范修订。

2019年7月,生态环境部、国家发展和改革委员会、工业和信息化部和财政部等四部门联合印发了《工业炉窑大气污染综合治理方案》的通知,要求"到2020年,完善工业炉窑大气污染综合治理管理体系,推进工业炉窑全面达标排放,工业炉窑装备和污染治理水平明显提高,实现工业行业二氧化硫、氮氧化物、颗粒物等污染物排放进一步下降,推动环境空气质量持续改善和产业高质量发展。"

日用玻璃行业是典型的气型污染行业,生产过程中产生的污染物主要来自于炉窑燃烧时排放的大量烟气。对日用玻璃行业企业炉窑烟气治理进行规范,将对我国大气环境质量的改善起到重要作用。

3.2 日用玻璃企业烟气治理的需要

2018年7月12日,生态环境部对《日用玻璃工业污染物排放标准》(后改为《玻璃工业大气污染物排放标准》)进行了第三次公开征求意见,该标准预计将在2020年正式颁布实施。标准中对日用玻璃行业中的典型大气污染物如颗粒物、二氧化硫、氮氧化物、氯化氢、氟化物等的排放限值进行了详细规定,今后日用玻璃行业企业大气污染物排放将执行《玻璃工业大气污染物排放标准》,不再执行《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996)。

与工业炉窑排放标准对比,《玻璃工业大气污染物排放标准》将对大气污染物排放限值 进行更为严格的规定,现有日用玻璃企业如需满足排放标准要求,必须对原有烟气治理工程 进行提标改造。为配合《玻璃工业大气污染物排放标准》的顺利实施,确保日用玻璃行业企 业在建设烟气治理设施时采用成熟、先进的技术,少走弯路,对日用玻璃行业烟气治理工程 进行规范很有必要。

3.3 环境保护部门管理的需要

环境保护标准化是我国环境保护工作的一项重要任务,建立各行业的环境工程技术规范, 对保证环境工程的建设和运行管理,为环境管理提供技术支撑和保障,具有重要意义。

本标准的颁布实施,将有利于日用玻璃行业炉窑烟气治理工程的标准化建设,从设计、建设到运行维护的全过程能够有统一的技术标准进行管控,促使工程建设单位自觉遵守规范

的技术要求,从而使日用玻璃行业炉窑烟气治理设施建设与运行得到可靠的技术保障,也将使环境保护主管部门拥有监管日用玻璃行业炉窑烟气治理工程质量和日常运行的技术依据,以保证工程的建设和运行治理,促进环境技术管理的深化,同时,本标准的制订也是健全日用玻璃行业环境管理体系建设的重要组成部分。

4 国内外相关标准研究

4.1 国内相关政策和标准

玻璃行业作为国家环保规划重点治理的行业之一,在十二五、十三五期间,先后发布了许多与玻璃行业建设、生产、运行有关的环境保护政策、法律法规和标准规范等,其中与日用玻璃行业废气排放有关的环境保护政策、法规标准如下:

日用玻璃行业废气目前执行《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996)和《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996),2018年7月12日,生态环境部办公厅函环办标征函[2018]27号文件,对《日用玻璃工业污染物排放标准》(征求意见稿)及其编制说明进行了第三次公开征求意见,征求意见稿中与日用玻璃企业现行排放标准对比如下表所示。

表 1 《日用玻璃工业污染物排放标准》(征求意见稿)与现行标准废气排放限值的对比情况

| 污染物 | 监控位置 | 日用玻璃工业污染 | 工业炉窑大气污染 | 大气污染物综合排 | | |
|--|----------------|-----------|-----------|----------|--|--|
| 行来初 | 血红瓜直 | 物排放标准 | 物排放标准 | 放标准 | | |
| 颗粒物 | 称量、混合等 | 30 (20) | 200 (二级) | / | | |
| 村以个生 170 | 你里、 此百守 | 30 (20) | 300 (三级) | / | | |
| 颗粒物 | | 30 (20) | 200 (二级) | / | | |
| <i>本</i> 从个生 1分 | | 30 (20) | 300 (三级) | / | | |
| 二氧化硫 | | 400 (200) | 850 (二级) | / | | |
| —— 羊 【化例L | | 200 (电熔窑) | 1200 (三级) | / | | |
| 氮氧化物 | | 500 (400) | / | / | | |
| 氯化氢 | 玻璃熔窑 | 30 (30) | / | / | | |
| 氟化物(以总F计) | 以 | 5 (5) | 6 | / | | |
| 無化物(以心 「 | | | 15 | / | | |
| 砷及其化合物 | | 0.5 (0.5) | / | / | | |
| 锑及其化合物 | | 1 (1) | / | / | | |
| 铅及其化合物 | | 0.5 (0.5) | 0.1 | / | | |
| 氨 | | 8 (8) | / | / | | |
| NMHC | | 80 (60) | / | 120 | | |
| TVOC ^d | 喷漆、调漆、 | 100 (80) | / | / | | |
| 苯系物 ° | 烘干、烤花等 | 40 (20) | / | / | | |
| 苯 | | 1 (1) | / | 12 | | |
| 注: 括号中数值为大气污染物特别排放限值。 | | | | | | |

《日用玻璃工业污染物排放标准》(征求意见稿)中还对颗粒物和 VOCs 的无组织排放 控制要求进行了相关规定,并规定企业边界任何 1 小时大气污染物平均浓度应符合表 2 中浓度限值要求。

表 2 企业边界大气污染物浓度限值

单位: mg/m³

| 序号 | 污染物项目 | 适用条件 | 浓度限值 |
|----|--------|----------------------------|-------|
| 1 | 砷及其化合物 | 使用砷化合物作为澄清剂 | 0.003 |
| 2 | 铅及其化合物 | 铅晶质玻璃制品 | 0.006 |
| 3 | 氨 | 使用氨水、尿素等含氨物质作为还原剂去除烟气中氮氧化物 | 1.0 |
| 4 | 苯 | 喷漆、调漆、烘干、烤花等工序 | 0.4 |

山东省《建材工业大气污染物排放标准》(DB37/2373-2018)规定了山东省玻璃企业大气污染物排放限值,2017年1月1日前建成投产或环境影响评价文件通过审批的企业,自标准实施之日起至2019年12月31日部分控制区执行表11规定的排放限值,自2020年1月1日起按照所在控制区执行表11中的排放限值。

表 3 山东省建材工业大气污染物排放浓度限值(单位: mg/m³, 基准含氧量: 12%)

| 受控工艺或设备 | 污染物项目 | 现有企业 | 重点控制区 | 一般控制区 |
|---------|--------|------|-------|-------|
| | 颗粒物 | 25 | 10 | 20 |
| | 二氧化硫 | 150 | 50 | 100 |
| | 氮氧化物 | 400 | 100 | 200 |
| 所有玻璃熔窑 | 氟化物 | 5 | 5 | 5 |
| | 氯化物 | 30 | 30 | 30 |
| | 烟气黑度 | 1 | 1 | 1 |
| | 氨 | 8 | 8 | 8 |
| | 铅及其化合物 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 砷及其化合物 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 日用玻璃熔窑 | 锑及其化合物 | 1 | 1 | 1 |
| | 镉及其化合物 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | 铬及其化合物 | 1 | 1 | 1 |

除山东省外,部分省市也颁布了工业炉窑的大气污染物排放标准,如河北省《工业炉窑 大气污染物排放标准》(DB13/1640-2012)、重庆市《工业炉窑大气污染物排放标准》 (DB50/659-2016)、天津市《工业炉窑大气污染物排放标准》(DB12/556-2015)、河南省 《工业炉窑大气污染物排放标准》(DB41/1066-2015),上述省市日用玻璃企业需执行相应 的地方标准。

工业和信息化部 2017 年 11 月颁布《日用玻璃行业规范条件(2017 年本)》,对企业项目布局、生产工艺和装备、产品质量与品种、资源能源消耗和资源综合利用、环境保护、

安全生产和工业卫生、劳动者权益保障和监督管理等方面进行了规定,与炉窑设计与烟气治理有关的要求具体如下:

- (1) 燃料:应优先使用清洁能源。可选用优质煤制热煤气燃料,即用两段煤气发生炉气化含硫量小于 0.5%、灰分含量小于 10%的优质煤生产的热煤气,通过热煤气管道直接送至玻璃熔窑燃烧。
- (2) 玻璃熔窑:熔窑设计应符合玻璃熔窑设计的相关标准和规范。以天然气、优质燃料油、优质煤制热煤气为主要燃料的玻璃熔窑规模应达到《日用玻璃熔窑的规模》各项指标要求。熔窑要做到定期检查保养,确保达到《日用玻璃熔窑的玻璃熔制质量》和《日用玻璃熔窑能源消耗限额》所列的指标要求;优化和配置计算机控制系统,控制熔窑温度、窑压、换向、液面及空燃比等参数,确保玻璃熔制过程中各类工艺参数的稳定性和精确性,使熔制温度控制精度达到±3℃,实现低空燃比燃烧。严禁新建燃煤和发生炉煤气的坩埚窑。
- (3)生产企业对污染物排放应采取有效的环境保护措施,并依法取得排污许可;向城镇排水设施排放污水的,还应取得污水排入排水管网许可,污染物排放必须符合国家或地方相关标准要求。企业应按有关规定安装污染物在线监测系统,自觉接受国家或地方环保部门的监督和检查。
- (4)严格遵守《中华人民共和国安全生产法》《中华人民共和国消防法》等安全生产、 消防方面的法律、法规、规章和标准。严格遵守《中华人民共和国职业病防治法》等职业病 防治方面的法律、法规和标准。
- 2019年7月1日,生态环境部发布《工业炉窑大气污染综合治理方案》,方案中要求涉及使用工业炉窑的企业应达到以下要求:
- 1、加快燃料清洁低碳化替代。对以煤、石油焦、渣油、重油等为燃料的工业炉窑,加快使用清洁低碳能源以及利用工厂余热、电厂热力等进行替代。重点区域禁止掺烧高硫石油焦(硫含量大于3%)。玻璃行业全面禁止掺烧高硫石油焦。加大煤气发生炉淘汰力度。2020年年底前,重点区域淘汰炉膛直径3米以下燃料类煤气发生炉;集中使用煤气发生炉的工业园区,暂不具备改用天然气条件的,原则上应建设统一的清洁煤制气中心。
- 2、实施污染深度治理。暂未制订行业排放标准的工业炉窑,包括铸造,日用玻璃,玻璃纤维、耐火材料、石灰、矿物棉等建材行业,应参照相关行业已出台的标准,全面加大污染治理力度;重点区域原则上按照颗粒物、二氧化硫、氮氧化物排放限值分别不高于 30、200、300 毫克/立方米实施改造,其中,日用玻璃、玻璃棉氮氧化物排放限值不高于 400 毫克/立方米;已制定更严格地方排放标准的地区,执行地方排放标准。
- 3、全面加强无组织排放管理。严格控制工业炉窑生产工艺过程及相关物料储存、输送等无组织排放,在保障生产安全的前提下,采取密闭、封闭等有效措施,有效提高废气收集率,产尘点及车间不得有可见烟粉尘外逸。生产工艺产尘点(装置)应采取密闭、封闭或设置集气罩等措施。煤粉、粉煤灰、石灰、除尘灰、脱硫灰等粉状物料应密闭或封闭储存,采

用密闭皮带、封闭通廊、管状带式输送机或密闭车厢、真空罐车、气力输送等方式输送。粒 状、块状物料应采用入棚入仓或建设防风抑尘网等方式进行储存,粒状物料采用密闭、封闭 等方式输送。物料输送过程中产尘点应采取有效抑尘措施。

《产业结构调整指导目录(2019 年本)》中鼓励类: 节能环保型玻璃炉窑(含全电熔、电助熔、全氧燃烧技术、NOx 产生浓度≤1200mg/m₃的低氮燃烧技术)的设计、应用; 玻璃熔窑 DCS 节能自动控制技术。限值类: 未达到日用玻璃行业清洁生产评价指标体系规定指标的玻璃炉窑。

原环境保护部 2009 年发布的《工业锅炉及炉窑湿法废气脱硫工程技术规范》(HJ 462-2009),对工业锅炉及炉窑湿法废气脱硫工程的总体设计、脱硫工艺系统、材料和设备选择、施工与验收、运行于维护提出了技术要求。

2018年1月15日发布的《石灰石/石灰-石膏法湿法烟气脱硫工程通用技术规范》(HJ 179-2018),规定了石灰石/石灰-石膏湿法烟气脱硫工程设计、施工、验收、运行和维护的技术要求。

原环境保护部 2010 年发布的《火电厂烟气脱硫工程技术规范 选择性催化还原法》(HJ 562-2010),规定了火电厂废气脱硝工程的设计、施工、验收、运行和维护所遵循的技术要求,其适用范围明确燃煤、燃气、燃油的工业炉窑烟气脱硝工程可参照执行。

原环境保护部 2010 年发布的《袋式除尘工程通用技术规范》(HJ 2020-2012),规定了袋式除尘工程的设计、施工与安装、验收、运行与维护管理的通用技术要求。该标准适用于各种规模的袋式除尘工程,不适用于煤气净化袋式除尘工程。

4.2 国外日用玻璃废气排放的环保标准

4.2.1 欧盟

欧盟玻璃工业排放控制是基于采用最佳适用技术(BAT)的,不仅考虑了排放浓度的限值,还充分考虑了熔窑热耗(玻璃熔化能耗)对污染物排放量(kg/t 玻璃液)的影响,更全面的反映了玻璃熔窑的治污水平。

(1) 颗粒物

熔炉颗粒物以电除尘或袋式除尘技术为依据对新源和现有源进行了研究,对新源经研究发现排放水平可以达到 5-10mg/Nm³, 0.01-0.03kg/t 玻璃液; 现有源经研究发现排放水平可以达到 10-30mg/Nm³, 0.02-0.05kg/t 玻璃液。

(2) 二氧化硫

对 SO_2 的控制基于干法和半干法脱硫技术、尽量减少硫酸盐原料的使用和采用低硫燃料,针对不同燃料研究得出了不同的排放水平。采用天然气为原料的玻璃熔窑 SO_2 排放值为 $200-300mg/m^3$,采用重油为原料的 SO_2 排放值为 $1000mg/m^3$ 。

(3) 氮氧化物

对氮氧化物的排放控制是基于两种技术:

清洁生产技术,包括燃烧改良、炉型设计、电熔、纯氧燃烧。 排放废气处理技术(特种玻璃): SCR、SNCR 处理技术。

全氧燃烧

 污染物
 排放水平

 mg/Nm³
 kg/t玻璃液

 燃烧改进
 <500~1000</td>
 <1.25-2.5</td>

 NOx
 全电熔
 <100</td>
 <0.3</td>

不采用

< 0.5-1.5

表 4 欧盟采用 BAT 最佳可行技术后 NOx 排放水平

(4) 重金属

对重金属的控制主要基于:尽量减少重金属含量高的原料的使用、尽量减少着色剂脱色剂的使用、干法或半干法处理技术。

4.2.2 德国

对于颗粒物,控制限值为 30mg/m³。

 SO_2 ,浓度限值按照燃料重油和天然气分类,天然气为燃料的为 $800mg/m^3$,重油为燃料的为 $1500mg/m^3$ 。

NOx 分为两类,采用低氮燃烧控制技术的排放限值为 800mg/m³,在此基础上进一步进行尾气清洗技术的 NOx 排放限值为 500mg/m³。

氯化氢排放限值为 30mg/m³。

氟化物排放限值为 5mg/m³。

5 同类工程现状调研

5.1 日用玻璃企业的燃料结构

目前,我国日用玻璃工业大多采用发生炉煤气、煤焦油、石油焦、天然气、电等作为炉窑的能源,其中使用发生炉煤气的玻璃炉窑数量约占总量的一半以上,玻璃熔制过程中,炉窑的能耗约占整个产品综合能耗的 70%左右。各种能源从使用效果看,各有其特点。我国煤炭资源最为丰富,应用最为广泛,在现行的能源价格体系下,具有非常明显价格优势。发生炉煤气的热值低、燃烧状态难以控制,煤的储运和煤气制备过程产生污水和煤气泄露及生产过程中排放的粉尘、SO₂、NOx 等都会对环境造成污染。

重油具有热值高、易控制、热能利用率高的优点,但燃烧产生的烟气,如不经处理直接排放,烟气中的粉尘和二氧化硫含量,很难达到国家规定的排放标准。

天然气同样具有热值高、易控制的特点,但燃烧的火焰黑度较低,传热效果稍差,热能 利用率比重油稍低。天然气是一种清洁能源,燃烧产生的烟气对环境的污染小。我国石油、 天然气资源比重较低,价格较高,受天然气供应能力与价格的影响,仅在四川、重庆等西部 地区及西气东输沿线地区的部分玻璃企业使用天然气。

利用电能作为热源熔制玻璃在 1920 年以后才在工业上推行。电熔玻璃大致可分为三种方式: (1) 利用电阻发热体间接加热; (2) 利用高频电感应加热; (3) 利用电极通电入玻璃液直接加热。直接电阻电熔窑的应用最为广泛,它以玻璃液本身直接作为电阻来加热。这种熔窑主要是在有廉价电力供应的地区,用来熔制含高挥发份的玻璃,极深色玻璃和某些高质量的玻璃。电熔炉一般熔化面积较小,比较适应多品种、小批量生产方式,但因电力成本较高,一般生产高附加值产品。大型玻璃熔窑一般增加电助熔装置,以提高玻璃熔化质量和增加产量。

除玻璃熔制外,在玻璃成形、退火等生产工序和辅助设备中,以电能和天然气消耗为主。

5.2 主要生产工艺

日用玻璃行业包含玻璃仪器制造、日用玻璃制品及玻璃包装容器制造、玻璃保温容器制造。日用玻璃的生产工艺因玻璃种类、用途、质量和生产量而不同,但基本包括原料制备、熔制、成形、退火等一系列工序,主要包括:配合料制备、熔制、成型、退火、表面处理和加工、检验和包装等工序。

(1)配合料制备:包括原料的贮存、称量、混合及配合料的输送。要求配合料混合均匀,化学成分稳定。

日用玻璃配合料主要包括石英砂、纯碱、石灰石、白云石、长石、硼砂等。此外,还有 澄清剂、着色剂、脱色剂、乳浊剂等辅助材料。主要原料种类及来源如表 3 所示。

| 原料 | 来源 | | | |
|--------------------------------|---|--|--|--|
| SiO ₂ | 石英砂等; | | | |
| B ₂ O ₃ | 硼砂 (NaB4O7)、硼酸 (H3BO3) 等; | | | |
| Al ₂ O ₃ | 氧化铝(Al ₂ O ₃)、氢氧化铝(Al(OH) ₃)长石等; | | | |
| 碱金属原料 | 纯碱(Na ₂ CO ₃)等; | | | |
| 碱土金属原料 | 方解石(CaCO ₃)、白云石(MgCO ₃ • CaCO ₃)等; | | | |
| | 氧化物澄清剂: 氧化锑(Sb ₂ O ₃)、硝酸盐、二氧化铈等; | | | |
| 澄清剂 | 硫酸盐型澄清剂: 硫酸钠、硫酸钡、硫酸钙等; | | | |
| | 卤化物澄清剂: 氟化物、氯化钠、氯化铵等 | | | |
| 着色剂 | 离子着色剂: 锰化合物、钴化合物、镍化合物、铜化合物、铬化合物、钒化合物、铁化 | | | |
| 1 色剂 | 合物、硫、稀土元素氧化物、铀化合物 | | | |

表 5 日用玻璃主要原料种类及来源

| 原料 | 来源 | | |
|----------------------|----------------------------|--|--|
| | 胶态着色剂: 金化合物、银化合物、铜化合物 | | |
| 硫硒化合物着色剂: 硒与硫化镉、锑化合物 | | | |
| 脱色剂 | 化学脱色剂:硝酸钠、三氧化二锑、二氧化铈、卤素化合物 | | |
| 加 巴介 | 物理脱色剂: 二氧化锰、硒、氧化钴、氧化钕、氧化镍 | | |
| 乳浊剂 | 氟化合物、磷酸盐、锡化合物、氧化砷和氧化锑 | | |
| 助熔剂 | 氟化合物、硼化合物、硝酸盐、钡化合物 | | |

(2) 熔制: 把配置合格的配合料加入到熔炉内,配合料在高温加热的作用下形成符合要求的玻璃液的过程为玻璃熔制过程。玻璃的熔制包括物理、化学、物理化学反应,玻璃配合料在这些高温反应过程中,使各种原料的机械混合物变成了复杂的熔融物。根据个过程中的不同变化实质,一般认为玻璃的熔制过程有五个阶段。包括硅酸盐形成阶段、玻璃的形成阶段、玻璃液的澄清阶段、玻璃液的均化阶段和玻璃液的冷却阶段。

玻璃熔炉是由多种耐火材料砌筑的熔制玻璃的主要热工设备。熔炉的任务就是将混合好的配合料在高温的作用下,经过一系列的物理化学反应,使之成为质量均匀的无结石、条纹、气泡等缺陷,并适宜于成形各种玻璃制品的玻璃液。

玻璃熔炉按加热方式分为火焰炉和电熔炉。日用玻璃行业火焰炉主要为蓄热式马蹄焰池炉,按其燃料的不同分为发生炉煤气、天然气等热源形式。具体炉型如下:

- 1) 蓄热式马蹄焰池窑:主要用于各类瓶罐、钠钙玻璃器皿的生产。采用的燃料为发生炉煤气、天然气、石油焦、重油等。
- 2) 电熔炉:主要用于耐热玻璃制品(器皿)、仪器玻璃、太阳能集热管、晶质高脚杯、泡壳的生产。目前,其熔化面积一般在20平方米以下。
 - 3) 坩埚炉: 主要用于艺术玻璃(琉璃)的生产与新产品开发。
- (3) 成型:把已熔化好并符合成形要求的玻璃液,通过一定方法转变为具有固定几何 形状制品的过程,称为玻璃制品的成型。日用玻璃品种繁多,形状各异,其成型方法也彼此 不同。通常有吹制成型、压制成型、压吹成型、离心浇注等成型方法。
- (4) 退火:玻璃器皿制品特别是厚度不匀、形状复杂的制品,在成型后从高温冷却到常温这一过程中,如冷却过快,则玻璃制品产生的内外层温度差和由于制品形状关系而产生的各部位温差,会使玻璃制品产生热应力。当制品遇到机械碰撞或受到急冷急热时,该应力将造成制品破裂。为了消除玻璃制品中的永久应力,就需要对玻璃制品进行退火处理。退火是先把玻璃制品加热,然后按照规定的温度制度进行保温和冷却,这样玻璃制品的永久应力就会减少到实际允许值,把这种处理过程称为退火。
 - (5)表面处理:一般通过在退火炉的热端和冷端涂层的方法对玻璃瓶罐进行表面处理。

热端涂层是将成型后处于炽热状态(500~600℃)的瓶罐置于气化的四氯化锡、四氯化钛或四氯化锡丁酯的环境中,使这些金属化合物在热的瓶罐表面上经过分解氧化成氧化物薄膜,以填平玻璃表面微裂纹,同时防止表面微裂纹的产生,提高玻璃瓶罐的机械强度。

冷端涂层是用单硬脂酸盐、油酸、聚乙烯乳剂、硅酮或硅烷等,在退火炉出口处对温度约 100~150℃的瓶罐表面进行喷涂,形成一层润滑膜,以提高瓶罐表面的抗磨损、润滑性和抗冲击强度。

(6) 加工和装饰

玻璃器皿制品在完成了成型和退火工序后,大多数要进行加工。玻璃器皿制品的加工工序方法复杂而多样化,包括爆口、磨口、抛光、烘口、切割钻孔、钢化等。

为了美化玻璃器皿制品和提高制品的艺术性,玻璃器皿制品一般都要进行各种装饰。因此,装饰也是玻璃器皿制品生产的重要环节。装饰按工艺特点分为成形过程的热装饰方法和加工后的冷装饰方法两类。热装饰是把热衷不同颜色的易熔玻璃制成各种图案、颗粒、粉体等,利用成形时制品的高温作用,把其粘结或喷洒在制品表面。冷装饰方法是把已完成各种加工后的制品,用低温颜色釉料、玻璃花纸、有机染料等,通过彩绘、印花、贴花、喷花等工艺,使制品达到装饰效果。

玻璃瓶罐生产工艺如图 1 所示。

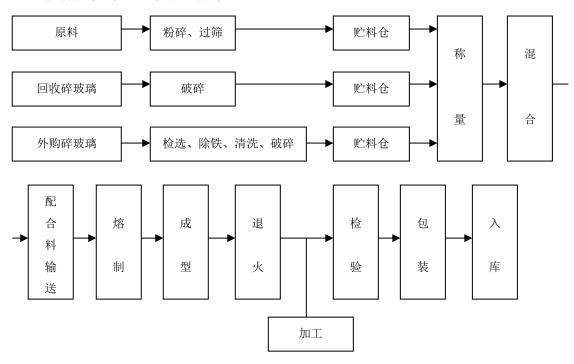


图 1 玻璃瓶罐生产工艺

瓶胆生产工艺包括配合料制备、玻璃熔制、成型、退火、割口、拉底、封口、镀银、抽 真空等工序。其中:

(1)割口:将内瓶坯的头口和外瓶坯的底割去,采用火焰加热切割法对玻璃瓶坯进行切割,火焰温度约 500℃。

- (2) 拉底:将外瓶坯的开口底部在900℃火焰上加热烧熔,拉除余料,再熔封成底。
- (3) 封口:将内瓶坯及外瓶坯的两瓶口进行熔封。
- (4) 镀银:在瓶胆内外瓶夹层的玻璃壁面镀银。将一定量的银氨络合物溶液及还原液通过尾管灌入内外瓶坯夹层中,进行银镜反应,银离子被还原沉淀在玻璃表面形成镜面银膜薄层。镀银溶液中银氨络合物以 Ag(NH₃)₂OH 为主,还原液以葡萄糖为主。

镀银液的配制:

 $AgNO_{3} + 2NH_{4}OH - - - [Ag(NH_{3})_{2}]NO_{3} + 2H_{2}O$

 $[Ag(NH_3)_2]NO_3 + NaOH - - [Ag(NH_3)_2]OH + NaNO_3$

还原液的配制:

 $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$ —— $C_6H_{12}O_6$ (葡萄糖)+ $C_6H_{12}O_6$ (果糖)

镀银反应:

 $2[Ag(NH_3)_2]OH + C_6H_{12}O_6 - 2Ag + C_6H_{12}O_7 + 4NH_3 + H_2O$

保温瓶胆生产工艺如图 2 所示。

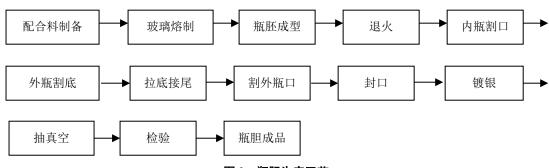


图 2 瓶胆生产工艺

5.3 炉窑烟气污染物分析

日用玻璃炉窑熔制玻璃过程中对大气的污染主要有以下两个方面: 一是燃料燃烧产生的颗粒物、二氧化硫(SO_2)、氮氧化物(NOx)等; 二是玻璃熔窑高温熔制时产生的含有高活性 Na^+ 、少量重金属及具有粘附性的碱性烟尘。

(1) 颗粒物

颗粒物主要是原料及燃料在炉窑内燃烧产生的。

(2) SO₂

玻璃熔炉排出废气中的 SO_2 , 主要来自燃料中的含硫成分。另外,部分来源于配合料中 芒硝分解产生的。

(3) NOx

玻璃熔炉烟气中的 NOx 产生主要来源于助燃空气中氮的燃烧,当温度高于 1300℃,空气中氮气就会与氧气反应生成 NOx;此外,还有一小部分来源于配合料中少量硝酸盐的分解及燃料中含氮物质的燃烧。

(4) 氯化氢

由于使用了含氯原料(如使用氯化钠作澄清剂)或原料中含有氯化物杂质,当配合料熔制时会生产一定量的氯化氢。

(5) 氟化氢

氟化氢主要来源于含氟原料(如使用萤石氟化钙作乳浊剂、助溶剂)以及原料中含有的 含氟杂质。

(6) 重金属污染物

玻璃熔窑的重金属主要来源于燃料、碎玻璃以及澄清剂等原辅材料的添加。

玻璃配合料中常加入白吡(As_2O_3)作为澄清剂、脱色剂。砷氧化物在炉窑的高温作用下可以挥发进入烟气。砷及其化合物是人类已确定的致癌物,人体长期暴露于低剂量砷(如mg/L级)就能导致严重的健康问题,长期砷暴露也会对人体产生一些非致癌性的疾病,包括皮肤病变(如皮肤色素沉着、皮肤角化及黑病变)、心血管疾病、精神错乱和第二类糖尿病等疾病。

铅晶质玻璃由于要求有较高的折射率、色散与比重,故加入较多量的氧化铅。按其中氧化铅的含量,分为全铅晶质玻璃(含 PbO30%~35%),中铅晶质玻璃(含 PbO24%~30%),低铅晶质玻璃(含 PbO12%以下)。铅晶质玻璃表面张力低,熔制过程挥发量大。熔制时玻璃组成中含 PbO 越高,或温度越高,则挥发量越大。在 1420~1440°C之间,每上升 10°C,挥发量增加 0.5%~0.6%。熔制时间越长,挥发量也越大。通常在熔制时 PbO 挥发量可达 10%~12%。

环境中的无机铅及其化合物十分稳定,不易代谢和降解。铅及其化合物主要以粉尘或烟雾的形式通过呼吸道或消化道进人人体,进人消化道的铅 5%~10%被吸收,通过呼吸道进入肺部的铅吸收沉积率可达 30%~50%。铅及其化合物对人体的毒性影响主要是损害造血和心血管系统、神经系统和肾脏。当血铅达到 60~80μg/100mL 时就会出现头疼、头晕、疲乏、记忆力减退和失眠,并伴有便秘、腹疼等症状。

炉窑烟气主要大气污染物生产浓度如表 6 所示。

| 炉窑类型 | 颗粒物 | SO ₂ | NO _x | 氯化氢 | 氟化物 | 重金属 |
|--------------|-----------|-----------------|-----------------|------|------|------|
| 天然气 | 300-500 | 100-400 | 2000-4000 | | | |
| 煤制气、焦炉 煤气 | 400-1000 | 600-2000 | 1800-3000 | 5-90 | 1-20 | 1-15 |
| 煤焦油 | 500-1000 | 800-3000 | 1800-3000 | | | |
| 石油焦 | 1000-3000 | 1500-3500 | 2000-3500 | | | |

表 6 炉窑废气主要成份及原始浓度(mg/m³)

从调研的情况看,大中型企业大都安装了除尘脱硫脱硝设施,但小企业废气治理设施不健全。日用玻璃行业内对污染物的治理水平存在着较大差异。主要大气污染物排放情况如表7所示。

表 7 日用玻璃大气污染物排放水平

(干烟气、273K、压力 101.3kPa、8%含氧量状态下)

| 污染物 | 吨产品排放量(欧盟水平)(kg/t) | 吨产品排放量(我国水平)(kg/t) | |
|-------------------------|------------------------|----------------------------|--|
| 颗粒物 | i物 0.2~0.6 0.31~2.96 | | |
| 硫氧化物(SO ₂ 计) | 0. 5 [~] 7. 1 | 1. 2~12. 8 | |
| 氮氧化物(NO2计) | 1. 2~3. 9 | 1.5~11.7 | |
| 氯化氢 | 0. 02~0. 08 | 0. 03 [~] 0. 23 | |
| 氟化物 | 0. 001~0. 022 | 0. 002 [~] 0. 045 | |
| 重金属 | 0.001~0.011 | 0. 002 [~] 0. 027 | |

5.4 炉窑烟气污染物控制技术

5.4.1 颗粒物治理技术

通过对调研的日用玻璃企业进行分析,日用玻璃工业应用较多的是静电除尘技术、湿式 电除尘技术和袋式除尘技术,此外,金属纤维滤袋除尘和陶瓷纤维滤管除尘技术也已经在日 用玻璃企业中开始得到成功应用。

通常在脱硝前采取静电除尘技术,对熔窑烟气进行预处理除尘,在湿法脱硫后采取湿式 电除尘技术,在干法、半干法脱硫后采取袋式除尘技术。

从安全角度考虑,一般情况下,采用发生炉煤气为燃料的企业不采用静电除尘器,而使 用袋式除尘器。

袋式除尘器是一种利用有机或无机纤维过滤布将含尘气体中的粉尘过滤出来的净化设备,因滤布多做成袋式,所以称袋式除尘器。袋式除尘器采用深层过滤或表面过滤的过滤机理将粉尘阻挡在滤布外部而通过洁净气体,为维持持续稳定的处理能力和较高的净化效率,需要采取清灰机构将附着的粉尘抖落。袋式除尘器具有除尘效率高、适应性强、维护简单等优点。

袋式除尘器的最高使用温度在 250℃左右,如果温度再高,除尘布袋就会烧坏,然而日用玻璃炉窑烟气出口温度通常大于 300℃,要满足除尘布袋的使用温度就需要现将含尘气体的温度降低到 250℃以下,需要增加降温工艺流程,另外,炉窑产生的含尘气体其温度往往会出现波动变化,即使在设计布袋除尘器时考虑到温度控制,也不可避免的会因温度突然升高而引起烧袋、除尘布袋过滤失效等问题。相反,在温度过低时(如低于 100℃),布袋除尘器中局部气体温度急剧下降,气体中的水分析出,从而产生结露现象,结露将导致布袋除尘器出现糊袋而过滤失效。金属纤维滤袋除尘作为一种高效的除尘技术,已有部分日用玻璃企业采用该技术用于颗粒物的除尘设计,该技术具有结构简单、安装方便、抗静电性能好、使用寿命长等优点,能处理温度最高温度可达 600℃的含尘气体。

陶瓷纤维滤管除尘作为一种新型的除尘技术,通常和干法脱硫、SCR 脱硝复合使用,起到同步除尘脱硫脱硝的目的。该技术可大大减少占地面积,同时陶瓷纤维滤管的复合结构避免了布袋的挠性,除尘效果更优,同时避免糊袋隐患,其寿命可达 8-10 年,大大优于滤

袋寿命。同时,脱硝反应发生在脱硫、除尘之后,烟气中的 SO₃、重金属等都被提前去除,大大减小了复合陶瓷滤筒中催化剂中毒风险,复合陶瓷滤筒的微孔结构有利于烟气与催化剂的大面积接触,提高脱硝效率,可实现较长时间脱硝效果不发生明显衰减。

5.4.2 二氧化硫治理技术

二氧化硫治理技术包括过程控制和末端治理。过程控制主要是使用低硫燃料和减少原料 中硫酸盐的使用。末端治理主要是对烟气进行脱硫处理。

1、燃料的低硫化

目前,我国日用玻璃行业使用的主要燃料为发生炉煤气、天然气、重油和石油焦。

减少二氧化硫最简便的方法是使用含硫量低的燃料。但是低硫燃料的来源有限,且价格较高,所以还可采用对燃料进行低硫化的方法。燃料脱硫主要包括气体燃料脱硫、重油脱硫和煤脱硫。气体燃料的脱硫较容易做到,主要去除方法有氧化铁法、活性炭吸附法、氧化锌法、干式氧化法等。重油一般是在催化剂作用下,用高压加氢方应进行脱硫,但成本高、技术复杂。

2、原料中硫酸盐的消减

在日用玻璃熔炉中,通常为确保熔化或质地品质,使用芒硝代替部分纯碱。配合料中 Na₂SO₄的硫成分一部分留在玻璃中,其余的 SO_x 随废气排放。如果减少芒硝使用量,SO_x 就会减少。

3、电熔窑技术

玻璃电熔窑技术是指通过电极把电能直接输送到火焰加热的熔炉内,加强熔化。其原理如图 3 所示。电极由池底(或池壁)插入,通电后,电极附近的玻璃液在焦耳热效应的作用下温度逐渐升高,密度变小,玻璃液向上运动,上升到液面后向两边,形成热障。电能产生的焦耳热效应使得热点和投料端温度差加大,强化了热点的作用,所产生的有益对流,有助于配合料的合理分布,便于稳定熔炉操作。

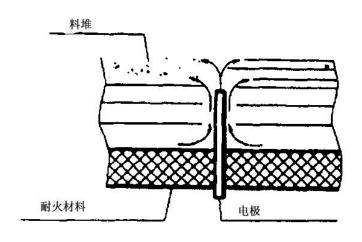


图 3 电熔窑技术原理示意图

电熔窑具有以下优点:

- (1) 热效率高。在火焰加热的池窑中,大型池窑热效率仅为 25%~30%, 小型池窑 10% 左右。电熔窑中,由于电能在玻璃液内部变为热能,而且玻璃液被配合料覆盖,向周围介质散失的热量可以降低至最低限度,而且没有废气带出的热损失,大型电熔窑为 75%~80%, 小型电熔窑也可达到 60%。
- (2)适合于熔制高质量玻璃。在火焰加热的池窑中,为了获得无条纹,无气泡,无结石的高质量玻璃,必须具备按玻璃组成所需要的稳定的高温和产生改善玻璃均化的对流。而在电熔窑中则依靠窑的结构、电极的位置、调节改变通入的电流,就很容易取得。熔制钠钙硅酸盐玻璃时,可提高合格率 2%~4%;当熔制乳白硼硅酸盐玻璃和铅玻璃时,可提高合格率约 20%。
- (3)最适宜于熔制含高挥发物组份的玻璃和极深色玻璃。火焰加热的池窑中熔制含氟、氧化铅、磷酸盐、硼硅酸盐及相类似的玻璃时,火焰掠过玻璃液面,大量挥发物飞逸进入烟囱,造成环境污染,而且玻璃液表面层会形成不同于下层的玻璃组成,导致不均一性。在电熔窑中熔制时,由于在池深处加热,玻璃液面上有冷的配合料覆盖层,在玻璃熔融和澄清过程中的挥发物,遇冷的配合料层即冷凝而被捕集。采用电熔的方法可节约含挥发性的原料,如熔制乳浊玻璃时,在火焰加热的池窑中氟化物的损失约35%~40%,而在电熔窑中只损失2%~4.5%。熔制硼硅酸盐玻璃时,在一般池窑中B₂O₃的损失约6%~10%,而在电熔窑中只损失1%。在电熔窑中熔制铅玻璃时可节约PbO10%~20%。
- (4)避免环境污染。电熔窑作业环境良好,没有喷嘴和燃烧时的噪音,没有燃烧废气带出的二氧化硫、氮氧化物等。

电熔窑的缺点是: (1)绝大部分地区,电费较贵,经济上不合算; (2)电熔窑上耐火 材料,不能经受如同火焰加热池窑那样长的使用时间,如果操作较好,使用周期仍可达 3~4 年。

4、燃烧烟气脱硫

从排烟中去除二氧化硫的技术称为烟气脱硫,烟气脱硫的方法很多,主要分为三大类,湿法、干法和半干法。对于日用玻璃企业的烟气治理,应优先考虑干法和半干法脱硫技术,湿法脱硫适用于烟气量较大的炉窑烟气治理,但是湿法脱硫后会产生脱硫石膏等副产物,还会有废水排放,易造成二次污染,故不鼓励日用玻璃企业采用湿法脱硫技术。

干法脱硫采用粉状或粒状吸收剂来脱除烟气中的 SO_2 ,吸收剂通常采用钠基($NaHCO_3$) 或钙基(消石灰),特点是处理后的烟气温度降低很少,烟气湿度没有增加,有利于烟囱的排气扩散,同时在烟囱附近不会出现雨雾现象。但是干法脱硫时 SO_2 的吸附或吸收速度较慢,因而脱硫效率低,且设备庞大,投资费用高。

半干法脱硫技术包括旋转喷雾干燥法(SDA 技术)、循环流化床法(CFB 技术)和新型脱硫除尘一体化技术(NID 技术)。旋转喷雾干燥法是利用喷雾干燥的原理向热烟气中喷入石灰浆液并形成雾滴,烟气中的 SO_2 与雾滴中的 Ca (OH) $_2$ 发生化学反应,生产性质稳

定的、溶解度低的 CaSO₃·1/2H2O 及少量的 CaSO₄·2H₂O,从而达到脱除 SO₂的目的。但是该技术目前应用于日用玻璃企业的烟气脱硫尚不成熟,烟气不能稳定达标排放,能成功应用的企业在全国范围内并不多,因此,在本规范中未作为推荐的脱硫技术。

循环流化床法(CFB 技术)是利用循环流化床反应器,通过吸收塔内与塔外的吸收剂的多次循环,增加吸收剂与烟气接触时间,提供脱硫效率和吸收剂的利用率。该方法具有工艺流程简洁、占地面积小、节能节水、排烟无需再热、烟囱无需特殊防腐、无废水产生等特点,副产物为干态,便于处理处置。烟气循环流化床脱硫效率受吸收剂品质、钙硫比、反应温度、喷水量、停留时间等多种因素影响,其中,吸收剂品质对脱硫效率影响较大,一般要求消石灰粉细度小于 2mm,氧化钙含量不小于 80%,加适量水后 4min 内温度可升高到 60℃。

新型一体化烟气脱硫技术(NID 技术)通常采用生石灰为脱硫剂,生石灰在消化器中加水消化成 Ca(OH)₂粉末,Ca(OH)₂粉末与从除尘器下来的大量循环灰进入混合器进行增湿混合,然后以流化风为动力进入直烟道反应器中,从而除去烟气中的 SO₂等酸性气体分子。该技术具有对脱硫剂品质要求不高、系统简单等特点,且对玻璃熔窑因换火造成的烟气成分波动变化具有较好的适应性。

湿法烟气脱硫(湿式吸收法)是采用液体吸收剂洗涤烟气去除 SO₂,脱硫反应速度快,所以湿法脱硫效率高,且设备不大,投资也相对较少。但处理后的烟气温度降低,含水量增加。为了提高扩散,防止烟囱附近形成雨雾,还需对烟气进行再加热,但由于近年节能意识不断提高,且水蒸气并不污染空气,所以也有不再加热烟气的例子。湿法脱硫以石灰-石灰石法应用最为普遍,其次是氢氧化镁、苛性(活性)碱、氨法等,湿法脱硫除尘的工艺流程如图 4。湿法脱硫除尘系统复杂,运行中易存在处理不当出现腐蚀、结垢、除尘效率低、水污染物排放二次污染等问题,在日用玻璃烟气处理中的应用逐渐减少。

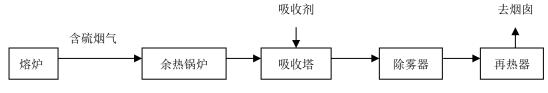


图 4 湿法脱硫除尘工艺图

1、石灰-石灰石法

此法是用石灰石浆或石灰浆洗涤含 SO₂ 的烟气,在高效脱硫除尘装置内烟气中的 SO₂ 与碱性脱硫剂作用,生成亚硫酸钙,部分被氧化成硫酸钙,并随洗涤液排出。这种方法的优点是脱硫效率高、工艺设备简单、投资和运行费用低,但易结垢且会产生二次污染物。

2、钠碱法

此法就是用苛性碱溶液与废气中的二氧化硫反应,生成亚硫酸盐和亚硫酸氢钠。

$$SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

$$Na_2SO_3 + H_2O + SO_2 \rightarrow 2NaHSO_3$$

吸收液中的 Na_2SO_3 经过氧化,形成芒硝(Na_2SO_4),而吸收液中的 $NaHSO_3$ 过多时,就要加入苛性碱溶液,与 Na_2SO_3 分离、氧化,形成芒硝。

$$Na_2SO_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Na_2SO_4$$

$$NaHSO_3 + NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

5.4.3 氮氧化物治理技术

燃料燃烧时产生的 NOx 分为两种,一种是燃料中的 N 经过氧化生成的 NOx,另一种为燃烧空气中的 N_2 与 O_2 在高温下剧烈反应生成的热 NOx。玻璃熔炉一般都是在高温下运行,所以热 NOx 占大部分。NOx 主要是指 NO 和 NO₂。玻璃熔炉废气中的 NOx,初始 90~95%为 NO,但在排放过程中,随着温度的下降而逐渐转化为 NO₂。

日用玻璃炉窑 NOx 控制技术可分为一次措施和二次措施,控制技术参见表 8。日用玻璃炉窑烟气脱硝技术主要为选择性催化还原法(SCR)脱硝技术。

| 4-11-12-24 | 一次措施 | | 二次措施 |
|------------|----------------------------|----------------|------------------------|
| 控制技术 | 燃烧技术改进 | 纯氧燃烧 | SCR |
| 去除效率 | 40%~60% | 70%~90% | 70%~95% |
| 排放浓度 | 480~1800mg/Nm ³ | 0.5~1.5kg/t玻璃液 | <500mg/Nm ³ |

表 8 玻璃熔炉 NOx 控制技术

(1) 低 NOx 燃烧技术

低 NOx 燃烧技术是通过控制燃烧过程中空气-燃料的化学计量比和温度的变化限制 NOx 的生成。这种控制是通过预先对空气和燃料按一定的比例强制分配和混合而实现的。因此,要抑制 NOx 的生成量就必须从燃烧入手。依靠减少过剩空气降低 NOx 排放值见表 9。

| 过剩系数n | NO _x 排放值(mg/Nm³) | 与通常炉窑运行相比改变率% |
|-------|-----------------------------|---------------|
| 1.165 | 1035 | +14.2 |
| 1.125 | 908 | 0 |
| 1.035 | 381 | -58.0 |
| 1.026 | 281 | -69.0 |
| 1.009 | 234 | -74.2 |
| 1.0 | 197 | -78.2 |

表 9 过剩系数与 NOx 排放值关系表(空气预热温度为 600℃)

(注: 计算 NOx 浓度按 NO₂ 计)

根据降低 NOx 的燃烧技术,低氮氧化物燃烧器大致分为以下几类:

a) 阶段燃烧器

根据分级燃烧原理设计的阶段燃烧器,使燃料与空气分段混合燃烧,由于燃烧偏离理论当量比,故可降低 NOx 的生成。

b) 自身再循环燃烧器

一种是利用助燃空气的压头,把部分燃烧烟气吸回,进入燃烧器,与空气混合燃烧。由于烟气再循环,燃烧烟气的热容量大,燃烧温度降低,NOx减少。另一种自身再循环燃烧器是把部分烟气直接在燃烧器内进入再循环,并加入燃烧过程,此种燃烧器有抑制氧化氮和节能双重效果。

c) 浓淡型燃烧器

其原理是使一部分燃料作过浓燃烧,另一部分燃料作过淡燃烧,但整体上空气量保持不变。由于两部分都在偏离化学当量比下燃烧,因而 NOx 都很低,这种燃烧又称为偏离燃烧或非化学当量燃烧。

d) 分割火焰型燃烧器

其原理是把一个火焰分成数个小火焰,由于小火焰散热面积大,火焰温度较低,使"热反应 NOx"有所下降。此外,火焰小缩短了氧、氮等气体在火焰中的停留时间,对"热反应 NOx"和"燃料 NOx"都有明显的抑制作用。

e) 混合促进型燃烧器

烟气在高温区停留时间是影响 NOx 生成量的主要因素之一,改善燃烧与空气的混合,能够使火焰面的厚度减薄,在燃烧负荷不变的情况下,烟气在火焰面即高温区内停留时间缩短,因而使 NOx 的生成量降低。混合促进型燃烧器就是按照这种原理设计的。

f) 低 NOx 预燃室燃烧器

预燃室是近 10 年来我国开发研究的一种高效率、低 NOx 分级燃烧技术,预燃室一般由一次风(或二次风)和燃料喷射系统等组成,燃料和一次风快速混合,在预燃室内一次燃烧区形成富燃料混合物,由于缺氧,只是部分燃料进行燃烧,燃料在贫氧和火焰温度较低的一次火焰区内析出挥发分,因此减少了 NOx 的生成。

(2) 纯氧燃烧

纯氧气助燃,是燃料燃烧时直接使用氧气助燃,一般含氧量大于90%。纯氧燃烧玻璃熔窑的特点主要是采用纯氧燃烧技术、配合料余热技术及需使用天然气等含氮成分很少的高热值燃料,生产运行中具有熔窑热耗低,烟气量少,NOx 排放浓度高但吨玻璃液 NOx 生成量少的优点。在纯氧燃烧技术及配合料余热技术正常使用的条件下,熔窑热耗比空气助燃玻璃熔窑低40%,吨玻璃液 NOx 排放量低于1.5kg/t。

(3) 电熔窑技术

同 5.4.2。

(4) 末端治理技术

是指对已经产生的 NOx 进行处理,从而降低 NOx 的排放浓度和排放量,日用玻璃企业采用的脱硝技术主要是选择性催化还原法(SCR 法)。选择性非催化还原法(SNCR)的最佳反应温度为 900-1200℃左右,需在蓄热室里进行反应和还原,由于普通蓄热室的格子体顶部温度普遍超过 1350℃,格子体通常又用筒形砖或十字形砖摆砌,格孔之间基本相互隔

绝,因此在低于格子体顶面温度的部位很难向蓄热室内均布添加天然气或氨水,使之进行反应和还原,故在玻璃工业中很少被采用。采用全氧燃烧的日用玻璃炉窑排放的氮氧化物通常低于 700mg/m³,可选用 SNCR 处理技术,但是该方法处理效率较低,通常在 40% 左右。

SCR 法是目前最成熟的烟气脱硝技术,结合静电除尘器,可满足各种燃料玻璃窑 NOx 长期稳定达标运行。SCR 法是在废气处理过程中使用氨水、尿素等作还原剂、在特殊的合金催化剂的催化作用下,使 NH₃ 与废气中的 NO 在催化剂表面进行还原反应而生成对环境无害的氮气和水蒸汽。SCR 具备技术成熟、运行稳定、脱硝效率高等优势;同时也存在催化剂活性温度窄、投资运行成本高、氨逃逸、废催化剂处置等问题。

SCR 法应用于日用玻璃企业炉窑烟气脱硝已逐渐成熟,目前已开发出适用于日用玻璃炉窑烟气脱硝中低温的脱硝催化剂,低温催化剂入口烟气温度一般控制在 220~320°C,中温催化剂入口烟气温度一般控制在 320~400°C,但是目前低温催化剂价格普遍较高,一般是中温催化剂价格的 2 倍以上。需要注意的是,采用低温脱硝技术时,脱硝反应器入口 SO_2 浓度一般不能超过 50mg/m³,主要原因是在含 SO_X 的低温烟气,在采用低温脱硝催化剂脱硝时,烟气中的 SO_3 会与还原剂发生反应,生成具有粘稠性物质硫酸铵/硫酸氢铵,该物质在烟气中的露点温度约 300°C,硫酸铵/硫酸氢铵附着在催化剂表面后把催化剂表面覆盖,催化剂失效。

5.4.4 氯化氢、氟化物和重金属治理技术

在大多数情况下,氟化氢、氯化氢和重金属的排放是由于原料中含氯物质、含氟物质和含重金属物质的燃烧分解引起的,所以减少氟化氢、氯化氢和重金属的排放首先可以从原料来考虑,一是使用含 NaCl 少的纯碱,二是减少含氟原料的使用,三是减少碎玻璃的用量。其次可通过末端治理来减少氟化氢、氯化氢和重金属的排放,一般是随着烟气脱硫一起进行的,不论是干法、半干法还是湿法均可去除氯化氢、氟化物和重金属。

5.5 典型烟气治理工程案例分析

5.5.1 案例一:烟气调质+干式电除尘+中温 SCR 脱硝+余热回收+湿法脱硫+湿式电除尘 该企业拥有 6 座蓄热式马蹄焰炉窑,主要产品为玻璃瓶,年产玻璃瓶 50 万吨,使用的燃料为石油焦,炉窑烟气采用"烟气调质+干式电除尘除尘+中温 SCR 脱硝+余热回收+湿法脱硫+湿式电除尘"处理工艺,处理前后的废气污染物排放情况如下表所示。

| 类别 | 颗粒物 | SO ₂ | 氮氧化物 | 执行标准 |
|---------------|------|-----------------|------|--|
| 污染物产生浓度 | 1000 | 1869 | 1076 | 山东省《建材工业大 气污染物排放标准》 (DB37/2373-2018) |
| 污染物排放情况 | 24 | 79 | 443 | |
| 排放标准(含氧量:12%) | 25 | 150 | 400 | |
| 排放标准(含氧量:8%) | 36 | 216 | 578 | (DB3//23/3-2018) |

表 10 企业污染物排放数据(单位: mg/L)

5.5.2 案例二: 干法脱硫+布袋除尘+低温脱硝

该企业拥有 4 座 100m^2 蓄热式马蹄焰炉窑,主要产品为啤酒瓶,年产量 45 万吨,炉窑燃料为发生炉煤气,单条炉窑废气流量为 6~7 万 m^3/h ,炉窑烟气采用"余热锅炉+干法脱硫+布袋除尘+低温脱硝"处理工艺,低温 SCR 脱硝温度控制在 220° C以下,布袋进口温度不高于 250° C,干法脱硫剂为小苏打(NaHCO₃),处理前后的废气污染物排放情况如下表所示。

| 类别 | 颗粒物 | SO ₂ | 氮氧化物 | 执行标准 |
|---------------|---------|-----------------|-----------|--|
| 污染物产生浓度 | 400-500 | 1200-1800 | 1800-2200 | ルカル // カサエルナ |
| 污染物排放情况 | 5-7 | 20-80 | 120-200 | 山东省《建材工业大 气污染物排放标准》 (DB37/2373-2018) |
| 排放标准(含氧量:12%) | 25 | 150 | 400 | |
| 排放标准(含氧量: 8%) | 36 | 216 | 578 | (DB3//23/3-2018) |

表 11 企业污染物排放数据(单位: mg/L)

5.5.3 案例三: 中温 SCR 脱硝+余热锅炉+干法脱硫+布袋除尘

该企业拥有 3 座蓄热式马蹄焰炉窑,炉窑面积分别为 65m²、99m²和 99m²,主要产品为玻璃瓶,年产量 13 万吨,炉窑燃料为发生炉煤气,其中 2 座炉窑烟气治理系统采用"中温 SCR 脱硝+余热锅炉+干法脱硫+布袋除尘"处理工艺,中温 SCR 脱硝温度控制在 280℃左右,布袋进口温度不高于 250℃,干法脱硫剂为小苏打,处理前后的废气污染物排放情况如下表所示。

| 类别 | 颗粒物 | SO ₂ | 氮氧化物 | 执行标准 |
|---------------|-----|-----------------|------|--|
| 污染物产生浓度 | 500 | 900 | 2000 | 山东省《建材工业大 气污染物排放标准》 (DB37/2373-2018) |
| 污染物排放情况 | 16 | 80 | 150 | |
| 排放标准(含氧量:12%) | 25 | 150 | 400 | |
| 排放标准(含氧量: 8%) | 36 | 216 | 578 | |

表 12 企业污染物排放数据(单位: mg/L)

5.5.4 案例四: 静电除尘→中温 SCR 脱硝→余热锅炉→NID 半干法脱硫→布袋除尘

该企业拥有 2 座蓄热式马蹄焰炉窑,主要产品为中高档玻璃瓶,年产量 60 万吨,炉窑燃料为天然气,炉窑烟气治理系统采用"静电除尘→中温 SCR 脱硝→余热锅炉→NID 半干法脱硫→布袋除尘"处理工艺,电除尘器入口烟气温度在 350°C左右,布袋进口温度 90-160°C,SCR 脱硝温度控制在 300-360°C左右,半干法脱硫剂为生石灰,处理前后的废气污染物排放情况如下表所示。

| | G | | | |
|---------------|---------|-----------------|-----------|--|
| 类别 | 颗粒物 | SO ₂ | 氮氧化物 | |
| 污染物产生浓度 | 300-500 | 350 | 2500-3000 | |
| 污染物排放情况 | 25-45 | 100-200 | 500-600 | |
| 排放标准(含氧量: 8%) | 50 | 400 | 700 | |

表 13 企业污染物排放数据(单位: mg/L)

6 主要技术内容及说明

6.1 适用范围

本标准以全面达到《玻璃工业大气污染物排放标准》(征求意见稿)排放要求为目的, 对日用玻璃行业炉窑烟气治理工程的设计、施工、验收、运行和维护管理提出技术要求。

本标准确定适用范围按照原《日用玻璃工业污染物排放标准》(征求意见稿)的范围来确定,适用范围为:玻璃仪器、日用玻璃制品以及玻璃包装容器、玻璃保温容器生产企业的炉窑烟气治理工程。

本标准涉及的日用玻璃制品包括了国民经济行业分类中的 3053 玻璃仪器制造、3054 日用玻璃制品制造、3055 玻璃包装容器制造以及 3056 玻璃保温容器制造四大类,具体产品包括:各类实验室及医用玻璃器皿、玻璃仪器、玻璃量器、玻璃烧器、各类包装用玻璃瓶罐、日用及家用玻璃器皿、玻璃杯、玻璃餐具、酒具、水具、玻璃工艺品、玻璃装饰品、各类玻璃保温瓶胆及玻璃保温瓶等。

本标准适用于日用玻璃炉窑烟气治理工程、日用玻璃行业企业建设项目的环境影响评价、环境保护设施设计、验收及其投产后的大气污染设施的运营和监督管理,涵盖工程的建设规模、工程构成、总平面布置、工艺路线选择、工艺设计要求、工艺设备和材料、检测与过程控制、辅助工程、劳动安全与职业卫生、施工与验收、运行与维护等各方面内容所涉及的一般规定、备选参数范围和应达到的标准及要求。

6.2 规范性引用文件

根据标准技术内容的需要,本标准引用了部分现行的相关国家标准、行业标准以及相关国家法规作为本标准的延伸技术规定,引用文件的管理规定和技术要求视为本标准的一部分。

引用的现行污染物排放(控制)标准以及工业企业环保类标准,是制订本标准的法律依据,其中有关条文是本标准的技术基础,引用此类文件将使本标准更具合法性和权威性。

日用玻璃烟气治理工程中关于总图、工艺、设备、辅助设施等方面的规定,引用了现行的国家及行业标准,同时,本标准还引用了关于建设项目涉及的配套工程的工程施工、安装、调试、验收规范等方面的标准。

6.3 术语与定义

根据本标准的内容,给出了日用玻璃炉窑烟气、烟气循环流化床脱硫工艺、新型一体化烟气脱硫工艺和氨逃逸浓度的术语和定义,并进行了相应的解释。规范性引用文件中的术语和定义,视为本标准的一部分,不再重复。

6.4 污染物和污染负荷

日用玻璃熔窑烟气中的污染物包括颗粒物、二氧化硫、氮氧化物(NOx)、氯化氢、氟化氢和重金属污染物等。颗粒物来源于原料及燃料在炉窑内的燃烧; SO_2 来源于燃料中的含硫成分和配合料中芒硝的分解;NOx来源于助燃空气中氮的燃烧、燃料中含氮物质的燃烧

和配合料中少量硝酸盐的分解;氯化氢来源于含氯原料(如使用氯化钠作澄清剂)的使用和原料中含有的氯化物杂质;氟化氢来源于含氟原料(如使用萤石氟化钙作乳浊剂、助溶剂)的使用和原料中含有的含氟杂质;重金属污染物来源于燃料、碎玻璃以及澄清剂等原辅材料的添加。

结合行业排放标准规定,确定日用玻璃炉窑烟气污染物主要为颗粒物、 SO_2 、氮氧化物 (NOx) 等三项。

污染负荷结合日用玻璃企业实际生产过程中的产排污情况,设置了主要污染物的污染负荷。通过对山东、河北、浙江、广东等地日用玻璃企业的调研,收集了玻璃炉窑的污染符合相关数据,结合烟气治理工程原始设计数据,本标准给出了不同燃料类型主要污染物治理前的污染负荷范围。由于不同炉窑面积的吨玻璃液烟气排放量差别较大,结合国内实际情况,炉窑日熔量大部分都在400t/d以下,因此,本标准给出的烟气排放量适用于日熔量400t/d以下的生产钠钙玻璃的日用玻璃炉窑,超过400t/d的钠钙玻璃炉窑,吨玻璃液烟气排放量可适当减少,生产其他材质玻璃的炉窑可参照执行。

此外,炉窑烟气排放量的多少,与燃料的热值、助燃风机的大小、炉窑的使用年限、系统漏风率等密切相关。

6.5 总体要求

6.5.1 一般规定

(1) 政策法规要求

规定了日用玻璃企业炉窑烟气治理工程的设计、施工与运营管理应该遵守国家相关法律法规、产业政策、准入制度以及各级各类标准的规定,切实做到依法建设、依规运营。

(2) 环境管理要求

规定了日用玻璃烟气治理工程的设计、施工、运行各阶段所应遵守的环境影响评价制度、"三同时"制度、污染物排放标准制度、主要污染物总量控制制度以及环境监测制度。

此外,本部分还提出了废气排放口规范化和废气污染源在线监测的要求。

6.5.2 源头控制

源头控制是环境污染预防和控制的基本理念。为从源头控制污染,国家相关部门要求大力推进清洁生产工艺技术,实行清洁生产审核制度。日用玻璃企业应结合自己的实际情况,按照清洁生产的要求,全厂综合考虑,对废气进行全过程控制。

结合《日用玻璃行业规范条件(2017 年本)》的要求,本标准对日用玻璃企业可采取的清洁生产技术、优先采用的清洁能源、过程优化控制和全过程管理等做出了规定。全氧燃烧技术在日用玻璃行业中应用尚未成熟,本规范未做推荐。

6.5.3 工程构成

日用玻璃烟气治理工程的组成除烟气治理系统的建(构)筑物与设备等主体工程外,还 应包括保证治理系统正常运行的辅助工程和配套设施。其中的烟气治理系统的主体工程,根 据烟气污染物治理设施的不同分为除尘系统、脱硫系统和脱硝系统。

另外,本节还说明了辅助工程和公用工程的组成内容。

6.5.4 总平面布置

本标准规定了总平面布置应符合的相关标准和规范,要求日用玻璃烟气治理设施应纳入企业总体规划中,并与其相关的工艺布置统一考虑,合理布局。《工业企业总平面设计规范》(GB 50187)是关于工业企业总平面布置的指导性标准,标准从厂址选择、总体规划、总平面布置、运输路线及竖向设计、管线综合布置、绿化布置、主要技术经济指标等方面作了系统的规定,应作为日用玻璃烟气治理工程选址和总体布置的依据。应综合考虑治理设备与污染源的距离、安装维护等方面的要求合理布置,此外,还应考虑风向等因素。

6.6 工艺设计

6.6.1 一般规定

根据《玻璃工业大气污染物排放标准》(征求意见稿)的要求,企业应结合废气特性、污染物初始浓度及排放要求选择相应的治理工艺。优先采用技术先进、经济可行、运行稳定的工艺,并优先采用具备余热综合利用功能的先进工艺,鼓励采用多污染物协同治理技术,

6.6.2 工艺选择

玻璃炉窑烟气含氮氧化物、二氧化硫、颗粒物以及氟化物、氯化物、重金属等多种污染物,使用发生炉煤气和焦炉煤气作为燃料的企业,烟气中还会残留较高浓度的焦油,因此应结合实际,合理确定设置脱硫脱硝除尘系统选用的工艺。

根据含尘烟气的理化性质、产生浓度、粒径分布、处理效率和处理成本等因素综合选择除尘治理工艺。目前,日用玻璃企业应用较多的除尘技术是是电除尘和袋式除尘,对执行特别排放限值的日用玻璃企业,可采用金属纤维滤袋除尘和陶瓷纤滤管等除尘技术,颗粒物的排放浓度可降低到10mg/m³以下。根据烟气条件,选择在脱硫脱硝前是否进行预处理除尘,预处理除尘可采取干式电除尘技术,并在脱硫后根据采用的脱硫工艺选取袋式除尘器或湿式电除尘器进行进一步除尘,如采用煤焦油、石油焦等燃料的玻璃炉窑,烟气中污染物初始浓度通常较高,烟气具有较强的黏着性,不宜直接进行脱硫脱硝,因此首先应进行除尘,以不影响后续处理装置的正常运行。

不同除尘技术的工艺特点如下表所示。

表 14 除尘工艺及除尘效率

| 处理工艺 | 除尘原理 | 技术特点 | 经济特性 | 优缺点 |
|-------|----------|--------|------------|----------|
| 干式电除尘 | 利用静电力把粉尘 | 设备制作和操 | 设备造价较高,运行费 | 除尘效率较高,阻 |

| 处理工艺 | 除尘原理 | 技术特点 | 经济特性 | 优缺点 |
|----------|----------|--------|------------|----------|
| | 从烟气中分离出来 | 作要求高 | 用相对较低 | 力低,占地面积大 |
| 袋式除尘 | 利用纤维性滤袋过 | 设备制作要求 | 设备造价低,运行费用 | 除尘效率高,阻力 |
| | 滤粉尘 | 较高 | 低 | 较大,占地面积小 |
| 湿式电除尘 | 利用静电力把粉尘 | 设备制作和操 | 设备造价较高,运行费 | 除尘效率较高,阻 |
| | 从烟气中分离出来 | 作要求高 | 用相对较低 | 力低,占地面积大 |
| 金属纤维滤袋除尘 | 利用金属膜滤管过 | 设备制作和操 | 设备造价高,运行费用 | 除尘效率高,阻力 |
| | 滤粉尘 | 作要求较高 | 低,使用寿命长 | 较大,占地面积小 |
| 陶瓷纤维滤管除尘 | 利用陶瓷纤维膜滤 | 设备制作和操 | 设备造价最高,运行费 | 除尘效率高,阻力 |
| | 管过滤粉尘 | 作要求较高 | 用低,使用寿命最长 | 大,占地面积小 |

脱硫工艺可采用湿法、干法和半干法等,企业应根据实际情况选取适应的脱硫工艺,达标排放,优先推荐企业采用干法和半干法脱硫技术,旋转喷雾干燥法(SDA技术)目前在日用玻璃行业中成功应用的较少,故在本规范中不做推荐。不同脱硫工艺的对比情况见技术规范附录 A。

对于脱硝工艺,推荐采用 SCR 技术,日用玻璃行业应用较多的是中温 SCR 脱硝和低温 SCR 脱硝,企业应根据烟气温度及选择的工艺路线确定采用的脱硝工艺。日用玻璃炉窑由于烟气温度较低,不适用采用 SNCR 技术,且使用 SNCR 法脱硝时,还原剂直接喷洒到烟道内,还存在一定的安全隐患,容易产生塌窑等风险,故本规范不推荐采用 SNCR 法进行脱硝。

氟化物、氯化物等污染物在脱硫时可同时脱除,无论是干法、半干法还是湿法均可去除, 因此,不再单独考虑氟化物和氯化物的去除工艺。袋式除尘、金属纤维滤袋除尘和陶瓷纤维 滤管除尘对重金属也有较好的去除效果,因此也不再单独考虑。

6.6.3 工艺路线

技术规范条款 6.3 对日用玻璃炉窑烟气治理工程的工艺路线做出了规定,针对使用不同燃料类型、不同烟气温度条件给出了可选择的 14 种不同的烟气处理工艺路线。通常根据炉窑的规模、生产工艺、产品类型的不同,进入到废气处理系统内的烟气温度也有所不同,不同的处理工艺对烟气温度有较高的要求,如采用袋式除尘器,烟气入口温度应低于 250℃,因此烟气在进入袋式除尘前应首先进行降温,通常采用的方式为加装余热锅炉,既能回收烟气中的余热进行再利用,又可有效控制烟气温度,保证布袋的长期稳定运行。日用玻璃炉窑烟气入口温度通常在 200~300℃左右,最高不超过 400℃,采用 SCR 脱硝时应严格根据烟气温度选择低温脱硝或者中温脱硝。

对于采用天然气作为燃料的企业,由于天然气中本身不含有硫元素,但是通常由于天然 气不纯,或者原辅材料中含硫物质的燃烧,导致烟气中含有一定量的 SO₂,因此,企业可根 据实际烟气实际情况和排放标准等要求,确定工艺路线中是否设置脱硫系统。 对于采用发生炉煤气和焦炉煤气作为燃料的企业,虽然废气治理系统中会配备电捕焦系统,烟气中通常还会残留一定量的未净化完全的煤焦油,若烟气中焦油含量偏高,不适合直接采用中温 SCR 脱硝前置的处理工艺,若采用中温脱硝,可首先配备干式电除尘器对烟气进行预处理,或采用先脱硫除尘后低温脱硝的处理工艺。

6.6.4 工艺设计要求

结合日用玻璃行业烟气特点,分别对除尘系统、脱硫系统和脱硝系统的工艺设计提出了要求,各系统设计时除应满足已经出台的相关技术规范要求,含应满足本规范的要求。

(1) 除尘工艺要求

除尘工艺设计分别对电除尘、袋式除尘、金属纤维滤袋除尘和陶瓷纤维滤管除尘设计中的重要参数作出了规定。

对于电除尘器,规定了干式电除尘和湿式电除尘的适用条件,湿式电除尘器可用于炉窑烟气湿法脱硫后的进一步除尘,可解决湿法脱硫烟气携带"石膏雨"、次生颗粒的问题,由于湿式电除尘器对入口颗粒物浓度要求较高,因此规定了其入口烟气颗粒物浓度,其处理效率也与入口浓度相关,给出了其去除效率。

对袋式除尘器,规定了不同排放标准下应满足的设计要求,金属纤维滤袋除尘和陶瓷纤维滤管除尘效率通常较高,在满足给定的设计条件下,颗粒物浓度可降低到 10mg/m³以下。

技术规范条款 6.4.1.3,由于氯离子和氟化物对金属纤维滤袋有较强的腐蚀作用,因此规定了金属纤维滤袋入口处的氯离子、氟化物浓度。

技术规范条款 64.1.4,由于湿度对陶瓷纤维滤管除尘效率有较大影响,因此规定了陶瓷纤维滤管入口处的湿度要求。

(2) 脱硫工艺要求

脱硫工艺设计分别对干法脱硫、循环流化床脱硫技术、新型一体化烟气脱硫技术和石灰/石灰石-石膏法脱硫设计中的重要参数作出了规定,按照推荐采用的脱硫技术依次给出,优先推荐采用干法脱硫技术,干法脱硫时产生的副产物硫酸钠、硫酸钙,可作为澄清剂进行循环使用,减少二次污染。

技术规范条款 6.4.2.1,采用干法脱硫时对脱硫剂的品质要求较高,因此详细规定了脱硫剂的细度要求,并给出了干法脱硫的最高去除效率。

技术规范条款 6.4.2.4,结合烟气湿法脱硫的工程案例,提出应采取避免产生"石膏雨"的措施,日用玻璃企业可采取增加烟气换热器抬升排烟温度、净烟道上加装湿式除尘器、加装除雾器、控制合适的浆液密度等措施。同时在调研中发现,部分采用石灰/石灰石-石膏法脱硫的企业,烟气不能连续、稳定达标排放,且湿法脱硫会产生脱硫废水,如不进行处理,废水很难达标排放,因此,不推荐新建或改建企业采用湿法脱硫技术。

(3) 脱硝工艺要求

日用玻璃企业烟气脱硝,主要采用 SCR 脱硝技术,规定了脱硝反应器的主要设计参数和催化剂、还原剂的选择原则,并提出了日用玻璃炉窑烟气不适用以玻璃纤维为基材的波纹板式催化剂,主要是由于波浪形的结构设计在增大与烟气的接触面积的同时也会导致飞灰沉积且极易磨损,限制了在工业上的应用。波纹板式催化剂市场占有率很低,国内产品大部分来自进口。三种不同类型催化剂的比较如下表 15 所示。

催化剂类型 构造 特点 工况条件 挤压成型、蜂窝载体负载 表面积大,活性高,耐磨 蜂窝式催化剂 适合各种工况条件 性好, 再生性好 成型 金属板/网为骨架,表面负 拆卸方便、催化剂用量少, 适用于烟气状况较为干 平板式催化剂 载活性涂层 耐磨性较差 净的状况 以波纹状玻璃纤维为载 比表面积中等,质量轻, 条件苛刻,烟气必须较为 波纹板式催化剂 体,负载活性涂层 但易沉积阻塞 清洁

表 15 3 种类型催化剂比较

6.6.5 二次污染控制

针对日用玻璃烟气治理容易出现的二次污染问题,提出了控制要求,规定了日用玻璃炉窑烟气治理过程中产生的粉尘、副产物、废水和噪声等的控制措施和处理方法,并提出了脱硝系统控制氨逃逸的方法以及应满足的要求。氨逃逸浓度主要通过合理的催化剂选型、催化剂用量以及 SCR 脱硝反应装置的合理流场设计予以控制。结合《玻璃工业大气污染物排放标准》(征求意见稿)的要求,规定氨逃逸质量浓度应控制在 8mg/m³以下。

6.7 工艺设备和材料

本标准对日用玻璃烟气治理工程的主要设备和材料的选择,总结实际工程的成功经验,结合引用标准的规定,提出了选型要求和性能要求,设备和材料的选择首先应根据确定的工 艺路线和特点,主要设备材料的性能应能满足烟气治理系统的要求,在满足系统可靠性和经济性的同时,还应满足国家相关标准的要求。

由于日用玻璃炉窑烟气有较强的腐蚀性,因此规定袋式除尘器的滤料材质应采用聚四氟乙烯(PTFE)基材+聚四氟乙烯覆膜材料,或其他经验证可用于日用玻璃烟气治理的复合滤料。

日用玻璃烟气治理工程设计和日常运行管理中,应加强防腐措施。防腐蚀技术应符合国 家现行标准的规定。

采用发生炉煤气作为燃料的日用玻璃炉窑,在煤气换向时发生炉产生的煤气未经过燃烧直接进入到烟气处理设施内,存在一定的安全隐患,因此,炉窑烟气治理系统必须采取有效的防爆措施,一般包括以下4个方面:1.采用防爆电机;2。采用防爆型除尘器;3。安装检测控制设施(CO在线检测报警装置);4.增加CO的回收和处理装置,一般采用火炬直接进行燃烧。

6.8 检测与过程控制

检测与过程控制是烟气治理工程稳定运行、达标排放的必要控制手段。本标准结合日用 玻璃烟气的特点,对主要工艺参数的检测项目和排放烟气的在线监测指标进行了规定。检测 项目与监测指标不同,其主要目的是了解和解决系统中存在的问题,为达到标准规定的监测 指标服务。

此外,本章还规定了配备烟气排放连续监测系统和采用手工监测的企业监测频次的要求, 采取手工监测的日用玻璃企业,废气检测记录表可参考技术规范中附录 A 进行记录。

6.9 辅助工程

工程配套设施是日用玻璃烟气治理工程的重要组成部分,是实现工艺目标的辅助手段。根据烟气治理工程的特点和要求,标准规定了配套的建筑与结构、供配电、给排水和消防、通风与空气调节等方面的技术要求,规定了应该符合的相关标准和规范。

6.10 劳动安全与职业卫生

日用玻璃烟气治理工程在建设、运行过程中会产生各种安全及职业卫生隐患,标准有针 对性地提出控制要求,严格执行国家现行劳动安全、职业卫生方面的相关标准。

6.11 施工与验收

工程施工与验收是日用玻璃烟气治理工程建设的重要环节。本章规定了施工的工作程序和管理要求,规定了安装工程应遵守的技术规范、文件,规定了使用的设备、材料、配件与国家相关标准和产品质量验证文件等的符合性要求,规定了工程验收应遵守的验收规范。

6.12 运行与维护

主要引用相关标准对运营与维护要求进行规定。在烟气治理工程运营单位的技术力量配置、上岗人员的技能培训、营运及关停的报批、运行目标、运行维护应达到的技术管理指标等方面进行了明确的规定。要求运行部门或单位应制定一系列操作规程和巡检制度,建立系统运行记录制度,明确应记录的主要内容,规定了记录格式、填写和管理要求。对烟气治理工程运行过程中产生的固体废弃物,应如实记录其转移处置情况。运行人员应按照制度履行好自己的职责,确保系统稳定运行。

7 标准实施的环境效益与经济技术分析

日用玻璃生产企业是典型的气源污染企业,其排放的污染物主要是炉窑燃烧时产生的颗粒物、二氧化硫和氮氧化物等,随着日用玻璃行业大气污染物排放标准的日趋严格,污染物治理新技术、新设备的出现,迫切需要整理和规范成熟、稳定、经济的废气治理技术,以指导日用玻璃企业在对炉窑烟气治理设施进行改造时少走弯路。本规范的实施,可促进日用玻璃行业环保技术水平的提高,为烟气治理达标排放提供坚实的技术支撑。

8 标准实施建议

本标准在编制过程中,有关条款直接引用了现有国家标准或行业标准的内容,尽量避免重复,力求简化。内容上力求突出日用玻璃行业烟气治理工程特有的技术要求,层次上尽量体现与各标准之间的衔接。本标准为中国日用玻璃协会首次制定的团体标准,将在协会会员单位内推广实施。