



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93121253.7

[45]授权公告日 1998年9月23日

[11] 授权公告号 CN 1039899C

[22]申请日 93.11.27 [24]颁证日 98.6.27

[21]申请号 93121253.7

[30]优先权

[32]92.11.27 [33]GB [31]9224852.5

[32]93.5.25 [33]GB [31]9310720.9

[73]专利权人 菲尔金顿玻璃有限公司

地址 英国默西赛德

[72]发明人 R·夸克 D·A·伯德

I·N·W·舒尔瓦

R·W·辛托思

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标

事务所

代理人 段承恩

审查员 41 09

权利要求书 1.5 页 说明书 7.5 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 操作玻璃窑炉的方法及玻璃窑炉

[57]摘要

一种操作蓄热式玻璃熔窑的方法，该熔窑用于熔化玻璃以生产成型的玻璃制品，为了使离开熔窑的废气中含有最少的 NO_x 排出物。该熔窑具有作为热交换器的密封的蓄热室。本发明还涉及一种用于上述方法的蓄热式玻璃熔窑。本发明还提供一种用于降低废气中 CO 排出物的方法，所说废气是从用于熔化玻璃以生产成型的玻璃制品的横火焰蓄热式玻璃熔窑中排出的，该熔窑具有作为热交换器的密封的蓄热室。

权利要求书

1.用于操作熔化玻璃的蓄热式玻璃窑炉(2)的方法,以使离开窑炉系统(2)的废气中的 NO_x 的散发量降至最小,该窑炉(2)包括熔化室(18)和起热交换器作用的蓄热室(4,6),该方法包括提供空气并向窑炉(2)的熔化室(8)供入燃料,以确保以所要求的生产速率生产所要求质量的玻璃,其特征在于,该窑炉用于熔化玻璃以生产成型的玻璃制品,蓄热室(4,6)是封闭的,并且至少向熔化室(18)或封闭的蓄热室(4,6)提供比保证要求的玻璃质量和生产速率所需更多的燃料,使得在封闭蓄热室(4,6)的废气中含有可与废气中的 NO_x 反应的可燃物,然后使所述可燃物与足量的空气反应,以确保通过蓄热室(4,6)离开窑炉(2)并排放到大气中的废气中含有允许量的可燃物和允许量的 NO_x 。

2.根据权利要求1的方法,其中封闭的蓄热室(4,6)包括格子砖砌体结构。

3.根据权利要求1或2的方法,其中玻璃是在亚化学计量状态下操作的熔化室(18)熔化的,由此,该可燃物与废气一起离开熔化室(18)。

4.根据权利要求3的方法,其中熔化室(18)中的过量空气量至多为-3%。

5.根据权利要求4的方法,其中熔化室(18)中的过量空气量的范围为-8%~-10%。

6.根据权利要求1或2的方法,其中该窑炉(2)是一个具有多个小炉的窑炉,并且化学计量一般沿窑炉(2)从第一个小炉到最后一个小炉逐渐增加。

7.根据权利要求6的方法,其中在最后小炉中的燃烧条件比直接在其上游的小炉稍稍更不还原。

8.根据权利要求1或2的方法,其中玻璃是在基本上化学计量的条件下在熔化室(18)中熔化的,在废气离开熔化室(18)进入封闭的蓄热室(4,6)时,将过量的燃料提供到废气中。

9.根据权利要求8的方法,其中按照已提供到熔化室(18)的燃料量计算至少有3%的过量燃料被提供到废气中。

10.根据权利要求9的方法,其中按照已提供到熔化室(18)的燃料量计算,8—10%的过量燃料被提供到废气中。

11.根据权利要求8的方法,其中燃料是经置于窑炉(2)的小炉口中的附加烧嘴提供到废气中的。

12.根据权利要求8的方法,其中该燃料是在逆循环中提供燃料到窑炉(2)中的熔化室(18)的烧嘴(24,26)提供给废气的。

13.根据权利要求1或2的方法,其中玻璃是在亚化学计量条件下操作的熔化室(18)中熔化的,由此可燃物与废气一起离开该熔化室(18),在废气离开熔化室(18)进入封闭的蓄热室(4,6)时,附加的燃料被提供到废气中。

14.根据权利要求13的方法,其中在熔化室(18)中的过量空气的量至多为-2%以及,至少有3%基于提供到熔化室(18)中的燃料的过量燃料被提供到废气中。

15.根据权利要求1或2的方法,其中蓄热室(4,6)包括格子砖砌体结构(10),过量的空气被允许从格子砖砌体结构(10)的下游进入蓄热室(4,6),以确保超过化学计量燃烧所需的过量燃料在废气中实质上完全燃烧。

16.根据权利要求1或2的方法,其中排放到大气中的任何废气中的 NO_x 散发量低于在TALuft条件下测定的 $500\text{mg}/\text{m}^3$ 。

17.根据权利要求1或2的方法,其中蓄热室(4,6)包括格子砖砌体结构(10),该方法进一步包含通过在高于约 650°C 的温度下在蓄热室(4,6)的格子砖砌体结构(10)下游燃烧CO,从蓄热室(4,6)的废气中除去CO。

18.根据权利要求17的方法,其中根据未燃烧燃料的存在量和使用的一氧化碳的燃烧温度,空气存在于格子砖砌体结构(10)的下游,其量足以造成一氧化碳实质上完全燃料。

19.根据权利要求17的方法,其中空气是在格子砖砌体结构(10)下方供入到蓄热室(4,6)中。

20.根据权利要求17的方法,其中排放到大气中的任何废气中散发的CO浓度低于TALuft条件下测定的 $300\text{mg}/\text{m}^3$ 。

21.根据权利要求1或2的方法,该方法还包括在根据用于所提供燃料的燃烧空气计算约8%的过量空气中,在 650°C 以上的温度下通过燃烧CO,从蓄热室(4,6)的废气中除去CO。

22.用于熔化玻璃的蓄热式玻璃窑炉,该窑炉(2)具有熔化室(18)和起热交换器作用的含有格子砖砌体结构(10)的蓄热室(4,6),该窑炉(2)进一步还具有用于降低离开窑炉(2)废气中 NO_x 散发量的装置,该装置包括当废气离开窑炉(2)的熔化室(18)时将附加燃料提供到废气中的装置,其特征在于,该窑炉用于熔化玻璃以生产成型玻璃制品,蓄热室(4,6)是封闭的,该窑炉(2)可在使排放到大气中的任何废气中的 NO_x 散发量降至低于 $500\text{mg}/\text{m}^3$ 的条件下操作,在TALuft条件下测定,并且该窑炉(2)还包括在格子砖砌体结构下方提供空气的加热烧嘴,该烧嘴能使格子砖砌体结构(10)下方的温度保持在至少 650°C ,以使CO被热空气氧化,由此,使排放到大气中的任何废气中的CO散发量降低至低于 $300\text{mg}/\text{m}^3$,在TALuft条件下测定。

本发明涉及操作玻璃窑炉以降低废气中 NO_x 含量的方法。该废气是由用于熔化玻璃以生产成型玻璃制品的蓄热式玻璃窑炉的蓄热室排出的,以及涉及一种能降低废气中 NO_x 和CO含量的玻璃窑炉,其中所述 NO_x 是氮的氧化物如NO和 NO_2 的简写符号。

人们早已知道,以亚化学计量地操作燃料燃烧器(即空气与燃料之比小于完全燃烧所需要的),产生的 NO_x 小于以化学计量条件下操作所产生的 NO_x ,已有描述以这种方式操作而设计的燃烧器,例如US-A-4878830,该文件也评述了此技术领域的已有技术状况。JP-A-55-8361(已审查的481334/84)描述一种使用后燃烧器操作玻璃熔窑的方法,将附加的燃料引入熔窑中,即在小炉口,蓄热室,热交换室或烟道的附近。US-A-4347072研究了JP-A-55-8361所述的方法,并指出以该方法操作玻璃熔窑所存在的问题。US-A-4347072描述了另一种操作方法,将碳氢化合物供入废气中,避免燃料燃烧,即在玻璃熔化的上面,然后,在窑中燃烧这过量的燃料,以便将热能供于熔化过程中。

人们一直认为,以降低的熔化条件来操作玻璃熔窑,即亚化学计量条件,将生产质量差的玻璃。

主要玻璃制造厂PPG的US-A-4559100,描

述一种方法,其条件是,在熔化的玻璃附近要避免出现亚化学计量状况,从而避免生产质量差的玻璃。该方法要求,应以足以在玻璃上方提供富 O_2 区有富燃料区的流速和体积的附加燃料喷入熔化室,并进一步提供总的较低过量空气和当燃烧气离开熔化室至少基本上是完全燃烧。在玻璃熔窑时常意外地发生亚化学计量状况,当已生产出质量差的玻璃,应提示工人不要用降低的条件连续对窑进行操作。

我们已经发现,通过保证离开熔窑和进入蓄热室的废气包括有未完全燃烧的燃料,那么可以降低从玻璃熔窑的烟道出来的废气的 NO_x 含量。所有用非化学计量操作的已有方案都与熔化室有关。并且在熔化室范围内始终要保持氧化条件和提供过量燃料,以保证在进入蓄热室前的燃烧,或是当燃烧通过蓄热室时仍继续地氧化。根据本发明的揭示,靠保证通过蓄热室的废气中含有可燃物,使从蓄热式玻璃熔窑排出的废气中的 NO_x 减至最小是可能的。该可燃物是未燃烧燃料的混合物,通过热对燃料和其它在热解中产生的基的影响而产生出可燃物。部分这些可燃物能与废气中的 NO_x 反应,并转化成无害的成分。这是必须的,即用密封的蓄热室操作,以致进入的空气进到蓄热室,以避免在耐火材料衬料和格子砖砌体结构范围内不受控制的燃烧,它会降低从废气中有效地除去 NO_x 。特别是,燃烧器要密封的装入蓄热室的小炉砖/小炉膛耐火材料中。要保证在格子砖砌体结构中没有过量空气,这些空气将引起在格子砖砌体结构范围内的燃料的不受控制的燃烧,由于过热它将破坏结构。通过加入空气使可燃物燃烧,最好可燃物已离开蓄热室的格子砖砌体结构之后,或它在格子砖砌体结构范围内的一位置之后,这取决于在蓄热室内的温度状态。

根据本发明,提供一种蓄热式玻璃熔窑的操作方法,该熔窑用于熔化玻璃以生产成型的玻璃制品,以便使熔窑排出的废气中的 NO_x 降至最小,熔窑具有密封的蓄热室,它作为热交换器。该方法包括供给过量燃料,即超过化学计量燃烧所需要的燃料,以保证在要求的生产率下获得符合质量要求的玻璃,离开窑炉通过蓄热室的废气含有可燃物,并以充足的空气与所说的可燃物进行反应,以保证排到大气中的废气中含有允许的可燃物值和含有允许

的 NO_x 值。最佳是蓄热室包括格子砖砌体结构。

熔窑可以是一种马蹄焰窑或横火焰窑。成型的玻璃制品的试样是容器，例如瓶或罐，饮用玻璃杯，餐具，压制玻璃制品等。

完成本发明的一种方式（下文称“1型”操作）是通过将过量燃料供给于熔化区，并允许可燃物离开熔窑经过蓄热室与废气混合，基本上以亚化学计量的条件进行操作。完成本发明的另一种方式（下文称“2型”操作），在熔窑内的操作条件是，用限量的燃烧空气以便基本上是化学计量和燃料供给废气中，所说的废气是当它离开熔化区并进入密封的蓄热室。在此种方案中，在熔窑中可能出现或是过量空气或是过量燃料。通过现有的燃烧器或是在小炉口区附加另外的燃烧“燃烧器”将后处理炉用燃料加入。在两种情况下，将空气加入到离开蓄热室的格子砖砌体结构的废气内，通过用加入的空气燃烧其中的可燃物，这样可基本上去除所有的可燃物。

在典型的煤气加热玻璃熔窑中，实现熔化的条件是，有大约 5% 过量空气，它一般地在烟囱废气中产生的 NO_x 量为大约 $2500\text{mg}/\text{m}^3$ 。在本说明书中，涉及的浓度（例如 mg/m^3 ）是以 TALuft 条件，即以 80% 干的 O_2 测定的，干废气体积和 NO_x 排出物表示为 NO_2 排出物。全部规定在 760mmHg 和 0°C 下测量体积，而百万分之一（ppm）规定为体积术语。我们已发现，用比公知熔窑少的过量空气，即以化学计量或亚化学计量条件下，不仅在熔化室产生较少的 NO_x ，而且在蓄热室中残留燃料减少出现于 N_2 中的 NO_x 。这种双效应引起烟囱的废气中明显地减少 NO_x 量。本发明可达到烟囱中 NO_x 排出物小于 $500\text{mg}/\text{m}^3$ 。

我们已发现，尽管已有的看法，在基本上降低的条件下操作玻璃熔窑，将导致玻璃质量低劣，而供到熔窑的燃料和空气量使得反应条件基本上是亚化学计量而没有负作用是可能的。我们相信这仅仅是可能的，如果在窑炉内仔细控制化学计量，和使用过量燃料以产生亚化学计量条件，即宁可空气不足，否则在熔化过程能量供应不足，导致玻璃质量和/或生产率降低。优选是，不仅在小炉口出口处监测氧含量，而且在该处也监测未燃烧可燃物的量。这是需要的，如果熔窑操作条件是亚化学计量，要保证充足的燃料燃烧以便为在满意的生产率和质量下提供熔化玻璃新需要的热量。

本发明的另一方面，提供降低废气中 NO_x 含量的方法，所说的废气是由用于熔化玻璃以生产成型的玻璃制品的蓄热熔窑中的燃料燃烧产生的，该熔窑具有一熔化室和密封的蓄热室。该方法包括少至在熔化室的一个点测定废气中的可燃物和氧，根据测定的结果调节燃料和燃烧空气的供给量，以保证在熔化室内，平均的化学计量基本上低于完全燃烧所需的量，同时保证实际上燃烧的部分燃料不小于在熔化区进行的熔化和精炼过程需要输入热量的值，在废气离开熔化室（有时称为熔化和精炼室）后和排入大气之前，将附加的燃烧空气供入废气中，以保证残留在废气中的任何可燃物基本上完成燃烧。

熔窑可以是马蹄焰或横火焰的熔窑。优选马蹄熔窑具有一对小炉口，它沿着熔化和精炼室的一端设置，一对密封的蓄热室，它各自与其中之一的小炉口连接。

用于本发明优选方法的马蹄熔窑，一般用于熔化玻璃以生产容器。

本发明可以测定气体中的氧和可燃物。可以在离开熔化和精炼室的废气中进行测量例如在小炉口。

正如以上所指示的，另一方法是，通过将燃料供到离开经过熔窑的小炉口的废气中，以保证用废气使可燃物通过蓄热室。将燃料供给装置设置在后燃烧器的位置，即可完成上述的燃料供给。后燃烧器可以设置在排出的废气经过的途径中。燃料可以相同的流动方向或是逆流方向在接进入废气中，后燃烧器可以是单独的装置，用以将燃料供入废气流中，或是可以使用在熔窑的废气出口端设置沸点火燃烧器，以便将燃料引入废气流中。在熔化室内，其操作条件优选是保持在或低于化学计量，以避免燃烧的燃烧多于为 NO_x 降低过程所需要的燃料。

在蓄热室/烟道系统的范围内将二次空气引入，允许可燃物引燃使其完成燃烧，并保证进入到大气的的气体基本上不含有可燃物。这是必需的，即蓄热室对进入的空气基本上是密封的，以致可以控制引入的二次空气，并且需要的燃烧仅仅发生在蓄热室衬料/格子砖砌体的外面。

在小炉口出口的可燃物和氧的量可以就地测量，或抽样用合适的仪器分析。此种仪器可包括一种氧化锆探测器用于测量氧气，和一催化剂测定池

(Catalyticcell) 用于测定可燃物。Teledyne980 气体分析器可获得满意的测量目的。可使用 Lancom6500 手提式烟道气分析器或一种信号化学发光分析器测量 NO_x 。

本发明还包括一种降低废气中 CO 排出物的方法，所说的废气是从用于熔化玻璃以制造成型玻璃制品的蓄热式玻璃熔窑中排出的，该熔窑具有作为热交换器的密封的蓄热室，该方法包括从蓄热室的废气中除去 CO，即通过根据所供燃料需要的燃烧空气，以大约 8% 过量空气燃烧 C，并且是在温度大于 650°C 下进行。

本发明还提供一种用于熔化玻璃以制造成型的玻璃制品的蓄热式玻璃熔窑，该熔窑具有密封的蓄热室，它包括格子砖砌体结构，作为热交换器，该熔窑还具有用于降低离开熔窑的废气中的 NO_x 排出物的设备，该设备包括一种装置，它用于将附加燃料供到离开熔窑的熔化室的废气中，从而使烟囱中废气的 NO_x 排出物降低至小于 $500\text{mg}/\text{m}^3$ ，该值在 TALuft 条件下测得。

现将描述本发明的一实施例，关于附图仅仅是作为范例。其中：

图 1 是-马蹄焰窑的剖面简图；

图 2 是图 1 所示窑的横剖视简图；

图 3 至 7 表示当使用本发明的方法和设备时，在废气中的变量，例如 NO_x 和 CO 的不同操作参数的曲线图；

图 1 的 2 表示蓄热式玻璃熔窑 2，是马蹄焰的，通常是用于熔化玻璃以制造容器。然而，可以选用横火焰窑，横火焰窑可以是多个小炉口的熔窑。

所示实例的熔窑 2 是-马蹄焰窑，它包括一对并列设备的密封的蓄热室 4、6。蓄热室 4、6 可提供能打开的检修口，以便观察，引入空气以烧光燃料，引入测量仪器等。每一蓄热室 4、6 具有一下室 3，一耐熔化的格子砖砌体结构 10，它位于下室 8 的上面，和上一室 12，位于格子砖砌体结构 10 的上面。每一蓄热室 4、6 各具有小炉口 14、16，使各蓄热室的上室 12 与熔窑 2 的熔化和精炼室 18 连接，和各具有燃烧空气入口 20、22，各自与蓄热室 4、6 的下室 8 连接。燃烧空气入口 20、22 以及连通的燃烧空气源与烟囱（未示）连接，以排出气体。一个或多个燃烧器 24、26（图上仅

示出一个）位于各自小炉口 14、16 的预部 28、30。设置燃烧器 24、26 用于燃烧燃料，例如天然气，液化石油气，燃烧油或其它气体和液体燃料，上述燃料适合用于玻璃熔窑，从而为室 18 中的玻璃材料的熔化和精炼提供热量。在一端部 32 将玻璃材料喂入熔化和精炼室 18，在该端部设置一鼓形罩 33，而在其另一端部 34 设置熔化的玻璃分配器 36，该分配器包括一连串的排出口 38，通过该排出口 38 可以将熔化的玻璃从熔化和精炼室 18 排出。玻璃可以从熔化/精炼室通过一狭口至分配器 36。

使用时，在燃烧空气和排气之间交替循环使用蓄热室 4、6。例如，在一循环中，燃烧空气通过入口 20，进入蓄热室 4 的下室 8。然后燃烧空气向上通过蓄热室 4 的格子砖砌体结构，空气被预热，然后通过上室 12，小炉口 14 和颈部 28，由此燃烧空气喂入熔化和精炼室 18。燃烧器 24 工作。从熔化和精炼室 18 的废气通过另一蓄热室 6 的小炉口 16，并向下通过另一蓄热室 6，并从导管 22 排出。在下一循环中气体从相反的方向进入，燃烧器 26 以代替燃烧器 24 工作。

燃烧器 24、26 可以有多种可能的方位排列，例如，一是通过小炉口的位置，一是在小炉口的侧面位置，或是在小炉口的下面位置。在燃烧循环中，将燃料，例如天然气，从燃烧器 24（在本实施例中，燃烧器放在小炉口下面）送入来自蓄热室 4 的预热空气流中，生成的火焰和在火焰中产生的燃烧产物从小炉口 14 通过，穿过熔化的玻璃表面，并将热传导给熔化和精炼室 18 中的玻璃。在每一小炉口，和蓄热室 4、6 的出口以及烟囱的底部，设置测量离开熔化和精炼室 18 的气体的可燃物和氧气的装置。沿着废气路线设的测量点用图 1 中的 (1) 表示。熔窑 2 是以这样的方式操作，即未燃烧的/部分地燃烧的/热解的材料，在窑炉的排气端进入蓄热室。因此，在气体离开熔化和精炼室 18 后，需要将附加的空气加入到废气中，以便保证基本上的完全燃烧和没有或非常少可燃物经烟囱排到大气。空气可以通过烟道的孔谨慎地加入，或是通过自然地漏入，上述空气量大约是熔窑空气总需要量的 10%。附加的空气可以从图 1 中所示的 (2) 供给。之后在图示的 (3) 处，使任何残余的可燃物发生最终的燃烧。在废气中大约有

70%的可燃物是带有主要是氢的残余物的一氧化碳。

按照本发明的一实施例的图1和2所示的玻璃熔窑的操作中(即1型操作),燃料喂至燃烧器,和通过在小炉口和格子砖顶部测量氧和可燃物的量可以对燃烧空气的进给进行控制,以便保证在熔化室范围内或是沿着熔化室的许多位置,所供给的燃烧空气小于喂入燃料完全燃烧所需要的空气量。这是正常的,即把任何供给的燃烧室空气量大于所供燃料的化学计量空气需要量表示为过量空气的百分率,而在该情况下是正数。在本实施例中空气的量小于完全燃烧的需要量,为了易于控制,用相同的方式表达,但表示为负数。这意味着,用相同的方式,无论供给的空气大于或小于完全燃烧的需要量,过量空气的变化是可以监测和记录。在本发明的一实施例中,喂入每个炉口的燃料和燃烧空气量是按照监测进行调节的,因此,在熔窑的熔化室内的过量空气为化学计量燃烧空气量的-3%至-10%,最好为燃烧空气量的-8%至-10%。对于多个小炉口熔窑,从小炉口至小炉口优选的过量空气为,在第一小炉口从-15%至最后小炉口0%。介于第一小炉口和最后小炉口之间的中间小炉口可以是-15%,或分阶段地降至平均数-9%。

图3表示 NO_x 排出量与在窑炉的小炉口过量空气值的关系。实线表示在小炉口的 NO_x 浓度,而虚线表示在烟囱的 NO_x 浓度。可以看出,在小炉口过量空气低于-2%,即在烟囱中的 NO_x 浓度相对于在小炉口中的浓度降低,这表示在小炉口和烟囱之间,在蓄热室内已发生 NO_x 降低。由于过量燃料降低其中的 NO_x 值,因此在格子砖砌体结构中已发生主要的除- NO_x 反应。过量空气负值等于相应的过量燃料正值。对于1型操作,空气的亏数应该为最多-3%的化学计量值,即在小炉口最多大约-3%的过量空气,作为初始的除- NO_x 反应,导致在格子砖顶部中大约为最多-3%的过量空气,从而使在格子砖砌体结构中的过量燃料引起其中的 NO_x 降低。在较大量的负值过量空气,即较大的空气亏数下,已经发现,某些除- NO_x 反应发生在蓄热室的上室。

我们已经发现,对于多小炉口的窑炉,只要最后的小炉口保持比前面的小炉口较少的还原/更多的氧化条件下对玻璃的质量没有不利的影响。由于

离开熔化室的未燃烧材料和随着正操作的熔窑结构的不同以及地方对排出物的要求,因此,选择过量空气值不仅要求限制 NO_x 排出值而且也涉及热的损失。在某些情况下,在上游小炉口控制过量空气保持在大约-4%,在最后的小炉口升至大约-1%至0%,这是可能的。基于对废气(氧和可燃物)的调节的监测,如果需要,可以对供入的燃料和燃烧空气进行调节,从而对每一小炉口的过量空气进行严密的控制,因此可以避免任何不能接受的提高的 NO_x 排出值或玻璃质量降低。对于每一小炉口需形成最佳的空气和燃烧值,以便获得排出物的指标。这是因为精确的量将取决于每个小炉口的特性。对于一个小炉口一个小炉口的逐个排列,利用手提式测量仪器,最佳在过渡烟道测量 NO_x 浓度,在烟囱处进一步核对。

在2型操作中,熔窑基本上是在化学计量的条件下操作,即大约0%过量空气、并将过量的燃料加到炉腔外面的废气中。这是一种后处理窑。通过非火端的燃烧器可将方便地加入燃料。为了效率和格子砖砌体结构的安全,只是在小炉口的过量空气接近于化学计量,或是更理想的亚化学计量时,才将后处理窑燃料加入。在小炉口的废气中出现过量空气的结果是,某些加入的燃料被消耗,引起在上室和格子砖砌体结构的废气温度提高继而提高格子砖砌体结构的温度。

图4表示在小炉口(实线)和在烟囱(虚线)的 NO_x 浓度和在小炉口过量空气之间的关系。可以看出,在化学计量的条件下工作,通过增加加入后燃料的量,在烟囱中的 NO_x 浓度可以降低,上述的增加的燃料量引起在格子砖砌体结构中 NO_x 的降低,导致在烟囱气体中的 NO_x 深度降低。为了在蓄热室的初始除- NO_x 反应。至少3%过量燃料,即在作为主燃料附加的百分率加入,而最好是加入大约8%至10%的过量燃料。2型操作的优点是,除了上述的在非火端将燃料喷入的附加设备以外,基本上不需要改变玻璃熔窑。此外,2型操作一般适合于那些不适合于在熔化池中,在亚化学计量条件下熔化的玻璃。

利用1型和2型混合式的条件下操作熔窑降低 NO_x 是可能的。在此种操作中,在亚化学计量的条件下操作熔窑,例如小炉口出口最多为-2%过量空气,而过量燃料,例如至少3%过量燃料在非

火端喷入废气中。图 5 表示在烟道中的 NO_x 浓度与格子砖砌体结构上部的过量空气之间关系，在非火端具有附加燃料加入。可以看出，在大约 -2% 过量空气和具有附加燃料下， NO_x 浓度大为降低。

在本发明的另一实施例中，玻璃熔窑的特性是，在窑内装有电热装置以提供热量，使熔窑的热点火温度 (Thermal firing) 降低。

在 1 型和 2 型两种操作中，和在 1 型和 2 型混合操作中，用于降低 NO_x 所需要增加的燃料供给量是比在所需的效率和质量下正常生产玻璃所需的燃料量多 5% 至 15%。

为降低 NO_x 而提高玻璃熔窑所需要的燃料，为节约开支，我们可以此种方式操作以弥补增加的燃料成本，即通过提高玻璃熔窑总的热效率，例如，将蒸汽加到正供入窑内的燃烧空气中。

加入的蒸汽最好约为供入窑内用于燃烧的空气的化学计量体积的 6%，(所有的体积以 0℃ 760mmHg 为标准) 加入的蒸汽可使玻璃熔窑的热效率提高 5%。通过增加在燃烧空气中易吸收热辐射的气体种类，使格子砖砌体结构和更重要的蓄热室上室之间的热辐射传导加快，来加强空气预热。

为了这样或那样的目的，可直接将废气中可得到的热量的增加量用来生产蒸汽，该增加量是用于降低 NO_x 所需要在窑里燃烧燃料的 5—15%。

按照本发明除- NO_x 操作对熔窑操作的其它排出物的影响已作了研究。附加的后处理燃料对熔窑排放的 SO_2 排出物，不具有任何长远的影响，和在测量烟囱的废气中没有发现 H_2S 、 HCN 或 NH_3 的存在。

此外，附加的后处理窑燃料不影响从烟道的静电过滤器回收的烟尘组分。

本发明人也监测了从玻璃熔窑的烟囱排放的一氧化碳排出物。利用密封的蓄热室，将少量空气漏入到上室或格子砖砌体结构，和以化学计量或亚化学计量进行操作的窑炉，在小炉口加入的某些燃料作为未燃烧的气体仍存在于熔窑的炉条旋中，即蓄热室的下游。在从烟囱排出之前，未燃烧的气体需要燃烧，而未燃烧气体是复杂的混合物，典型地为大约 70% 的带有主要是氢的残留物的一氧化碳，此外，加入的燃料可产生直到 30% 或更多的可燃

物，如一氧化碳，将指望通过燃烧将其容易地分解。这是需要的，即将充足的空气加到格子砖砌体结构下游的废气中，以便产生完全燃烧。从而使一氧化碳和其它的可燃物氧化。此种空气会出现的，即由于自然渗漏或是将空气加到格子砖砌体结构下游的废气中。这是需要的，一旦有足够的空气，以便有足够高的温度用于在合理的速度下发生氧化。在蓄热室的底部和烟道中的一氧化碳和其它可燃物燃烧的同时，释放出热使废气温度升高，假设渗漏进去的冷空气没有过量。举例说，本发明人发现将烟道中的一氧化碳降低到或低于标准值，该标准值设在蓄热室底部和烟道区域的温度在大约 650℃ 以上，并有足够的空气以完全燃烧可燃物。本发明人已意外地发现，只要在蓄热室底部和烟道区域的温度高于 650℃，即开始除 CO 反应，然后继续到熔窑的中央烟道，在那里气体作长时间的停留，以保证完全除去 CO。通过在蓄热室的底部用一个或多个燃烧器供给热空气，使蓄热室的温度高到大约 700℃，即在烟囱的排出物中达到可以接受的 CO 低含量。已经发现，在炉条旋或甚至格子砖砌体结构较高的位置，直接加入非常低温的空气，在蓄热室下室的过渡烟道就不能获得有效的一氧化碳充分燃烧，这是因为温度太低，即低于大约 650℃ 的最低限度值。如果窑的操作是，所有的小炉口用后处理窑燃料，那么在烟囱可以得到大约 180ppm 的 CO 低值，这是因为在主烟道发生充足的燃烧，从而保证所有的废气达到大约 650℃ 的临界值，正如主烟道的温度提高到 680℃。只要主烟道的耐火衬里具有的温度极限大于在烟道内 CO 燃烧所达到的温度，这样在熔窑可以容易地提供较高的烟道温度。此外，如果在烟道内装有废热锅炉，该预装锅炉入口温度可能需要升高，或锅炉入口需装旁路，从而锅炉的热容量不致超过。此外，废气在通过污染处理装置和静电过滤器之前，冷却废气可能是需要的。可以通过喷水和 / 或附加的空气冲淡而获得。为保证 CO 完全燃烧的足够空气，可以在蓄热室底部和烟道区域的合适位置提供谨慎的渗漏空气。

本发明人已确定，为了达到 CO 和其它可燃物的完全燃烧，其理想位置是，在蓄热室系统的下室，在炉条旋的下面。本发明人已确定，最大量的 CO 完全燃烧发生在具有大约 8% 漏入的空气，该

空气使 CO 降至大约 200ppm。图 6 表示 CO 值与附加空气（实线）之间，温度与附加空气（虚线）之间的关系。上述关系是指在图 1 和 2 所示的熔窑的口 2 炉条旋处，基本上在过渡烟道的中心 B 位置测量 CO 值和温度大小。在漏入空气之前，在炉条旋处的大约 3% 至 6% 未燃烧气体，并且废气的温度小于 650℃，因此，温度和氧含量太低不能开始除去 CO。漏入的空气可进入下室，在口 2 通过清扫孔，它刚好在炉条旋的上面，这样降低炉条旋的 CO 浓度，该处为 25000—30000ppm。在过渡烟道 B 处的 CO 为大约 5000ppm 降至大约 2000ppm。从图 6 可以看出，增加漏入空气，则增加 CO 的完全燃烧，直到最大除-CO 发生在大约 8% 的附加空气，排出的 CO 大约为 2000ppm。漏入空气大于上述的值，不能获得一氧化碳的进一步完全燃烧。随着附加空气的增加，也是在附加空气大约 8% 处，温度提高至大约 650℃。废气温度提高直至该漏入值的百分率，但是随着更高的漏入值，温度逐渐降低。这表明，高于一定的漏入值，有效地冷却废气，阻止 CO 氧化。烟囱的肉眼检查显示淡兰纤细的火焰，表明 CO 氧化，出现在或正好在炉条旋的下面，并连续至烟道，并且在清扫孔漏入的空气与废气相遇。图 6 的结果表明，在漏入空气值大约 8%，和温度高于大约 650℃，可以获得一氧化碳有效地烧光。

为获得改进的一氧化碳的烧光，通过在炉条旋的下面附加加热以提高空气 CO 混合物的温度。通过调节在蓄热室系统内的烟道调节板也可以提高温度。设置天然气点火，高过量空气燃烧器，能提供的空气温度直到 900℃，在该实施例中，只在窑的一小炉口设置。燃烧器提供的空气为高于大约 800℃，燃烧器气体的速度接近于 50m³/小时，等于大约 6% 的小炉口燃料，可提高废气温度大约 20 至 30℃。使得在过渡烟道 B 位置的 CO 小于 300mg/m³，如图 1 所示，这里因为提高了对 CO 的清除。

图 7 表示 CO 含量与燃烧器的天然气输入量（实线）之间和过渡烟道 A 和 B 的位置的温度（虚线）与天然气输入量之间的关系。可以看出，当燃烧器的气体输入量提高，在位置 A 和 B 的温度也都升高，而 CO 的浓度迅速下降。此外，当气体输入量提高，在炉条旋下面的过量空气也增加，因为

燃烧器提供热的空气，还可以看出，在 A 位置的温度大约为 650℃，CO 值降低至大约 800mg/m³。

在本发明的方法的 2 型操作中，如果将后处理窑的燃料加到小炉口，可测出废气的温度升高，并在炉条旋处伴随着火焰，表示带有过量的自然的燃烧，但有自然漏入的空气。此种燃烧会引起某些一氧化碳氧化，它出现在燃烧产物中。如果在主烟道的废气温度大于 650℃，可获得极佳的除-CO 效果，而要注意的是，在主烟道中会继续燃烧。并通过测量点。随着自然的漏入空气，在对烟道的 CO 大约为 500ppm，在烟囱中降为大约 180ppm。可以与原来常规操作条件下烟囱的 CO 浓度为 250ppm 进行比较。因此，本发明的方法可以降低从玻璃熔窑排出的 CO 浓度。

可以相信，在废气中有 H₂O 存在，有助于在相对低于大约 650℃ 和高于该温度的 CO 氧化清除，所说的废气是燃料燃烧的产物，特别是以甲烷为燃料的情况下。可以相信，在气体中存在 H₂O，在较低的温度下会发生 CO 氧化，并且在该温度下会发生大量的 CO 氧化。

为将从制造成型玻璃制品的玻璃熔窑排放的 NO_x 排出物基本上降至小于 500mg/m³，本发明可提供显著的技术优点，而不需明显改变窑的操作和结构，并且对玻璃质量没有负作用。可以容易地控制其它排出物。例如，CO 可控制降至 300mg/m³ 以下，而烟尘循环和静电过滤器不起作用。为了保证玻璃和质量和生产率，这样提高了燃料用量直到 15%，所以热效率降低，但降低了 NO_x 的排出量。然而，因为使用了便宜的除 NO_x 催化系统，这样本发明的方法能容易地和成本合理地应用到现存的玻璃熔窑中。因此，本发明能以较低的投资费用和较低的操作成本以替代已有技术的 NO_x 控制技术，例如选择催化还原 (SCR)，选择非催化还原 (SNCR) 和氧化燃烧技术。

参照以下不受限制的实施例进一步说明本发明。

实施例 1

一马蹄焰蓄热式熔窑，具有类似于图 1 和 2 所示的“马蹄形”结构，并具有密封的三通道蓄热室，日产熔化玻璃 75 吨。原料包括 55% 重量的碎玻璃，燃烧器是小炉下口燃烧器，以重燃料油燃烧，

炉窑生产的玻璃用于优质的压制品, 熔化速度为 2 吨/米²/日。在该炉窑操作中, 在小炉口的废气平均为 1430℃。在小炉口的出口, 过量空气为 +15%, 在废气中 NO_x 的值为 1000mg/M³。

根据实施例燃烧得到完善, 所以在小炉口的出口过量空气降至-5%。从而引起在烟囱底部的废气中 NO_x 降至 250mg/m³。因此, 本发明通过亚化学计量的条件下操作熔窑, 能降低废气中大约 75%的 NO_x。

实施例 2

用具有类似实施例 1 结构的蓄热式熔窑进行操作, 在小炉口的出口过量空气大约为-7%, 在烟囱底部的 NO_x 值大约为 275mg/m³ 引入商品丙烷, 逆流至废气流经冷却水通过小炉口燃烧器。丙烷气体相当于输入窑炉用于熔化工艺的热量的大约 15%。在烟囱底部测得的 NO_x, 其值降至大约 100mg/m³。

在这说明书中过量空气和 NO_x 量是以 0℃ 和 760mmHg 为标准。在实施例 1 和 2 中, NO_x 浓度表示为在湿废气中当量的 NO₂, 尽管在实施例 3 表示为在干废气中当量的 NO₂。体积也是以 8% 氧含量为标准, 这合适于干样品。

实施例 3

该 NO_x 降低技术可应用于产生玻璃制品的 4 小炉口横火焰熔窑。熔化透明钠钙硅玻璃以生产瓶和罐。用重燃料油通过小炉口使窑燃烧。装有电辅助加热装置, 使用的装置平均为 650KW。其结果概括在下表中。通过应用后燃烧器使 NO_x 排出物降低, 从开始的 1795mg/M³ 降至小于 500mg/m³。流入窑的燃料油平均大约 1550 升/小时。(表见文后)

表中一列表示原始的状况, 即在小炉口的出口测得的 NO_x 排出物平均为 1785mg/m³。在小炉口的平均过量空气为 24%。在烟囱相应的 NO_x 排出物为 1785mg/m³。过量空气减少至 0%, 作有效地化学计算, 以便为将天然气在小炉口的出口经后燃烧器进入废气流体准备。在化学计量条件下, 在小炉口测得的 NO_x 排出物降至 1300mg/m³ (在烟囱为 1270mg/m³)。

天然气经后燃烧器加到所有 4 个小炉口的废气流中, 分阶段地直到 8.6% 的矿物燃料能供到熔窑。

结果表明, 在应用中所需要的后燃烧器燃料的量是:

- 4% 用于起始除 NO_x;
- 6% 用于 NO_x 的有效降低;
- 8% 用于达到 < 500mg/m³。

供到熔窑废气中的总量为 123m³/hr 的天然气, 通过侧面小炉口燃烧器供入, 所说的侧面小炉口燃烧器作为后燃烧器用。

使用后燃烧器, 在小炉口的 NO_x 值降至平均为 1175mg/m³, 但在烟囱, 由于在密封的蓄热室 NO_x 降低, 其 NO_x 排出物降至 < 500mg/m³。某些除 NO_x 反应也发生在蓄热室的上室, 此时在蓄热室的顶部 NO_x 值为 865mg/m³。

正如从表可以看出, 当移动表中 1 至 3 列的读数, CO 排出物是稳定地升高。如果窑的过量空气降低到化学计量, CO 的排出物为 1200ppm。

当燃料通过后燃烧器加入, 在烟囱的 CO 值升至 1830ppm。为试图从废气中除去 CO, 控制引入到蓄热室底部的冷空气量。然而, 在蓄热室底部的温度不足以得到需要的除 CO 值, 用该方法仅仅勉强地降到 1200ppm。

采用高过量空气燃烧器, 以大约 900℃ 的热空气供入, 用熔窑消耗量 4% 的燃烧器燃料供给 (除去辅助加热), 蓄热室底部的废气温度升高。由于在小烟道内有限的停留时间, 所需要大约 650℃ 的烧光温度延伸到主烟道、所以可以达到所需要的除 CO 值。在这些条件下, 蓄热室底部的温度升至大约 800℃, CO 的排出物降至 165ppm。

在降低 NO_x 对熔窑操作的所有改进过程中, 始终保持玻璃的质量和颜色。

相信本发明的工艺可应用于所有生产容器玻璃的熔窑中。可以相信, 使用本发明的方法对生产的玻璃质量没有负作用。

虽然已经表明本发明的方法能使 NO_x 排出物降至低值, 甚至低于 500mg/m³, 但仅仅在试验的基础上取得。

很显然, 没有定形的玻璃质量的标准定义, 不同的厂家和用户对于它们的产品有不同的质量要求。可以相信, 使用本发明的方法对任何此种质量要求不会有负作用。

	采用降低 NO _x 技术的结果			
	1	2	3	4
	原始状况	调节至接近于化学计量	经后燃烧器加入后处理窑炉燃料	在蓄热室底部没有高过量空气燃烧器
产量吨/天	300	316	327	327
后燃烧器气体-m/hr	0	0	120	120
-%	-	-	8.6	8.6
过量空气燃烧器				
燃料-%	-	-	-	4.0
燃烧条件				
过量空气%	24	-0	-0	-0
NO _x mg/m ³ @8%O	1785	1300	1175	1175
烟囱%O	10.0	7.7	7.0	7.1
ppm CO	10	1225	1830	165
过量空气%	90	57	49	50
NO _x mg/m ³ @8%O	176.5	1270	295	295
COmg/m ³ @8%O	16	1660	2410	215

说明书附图

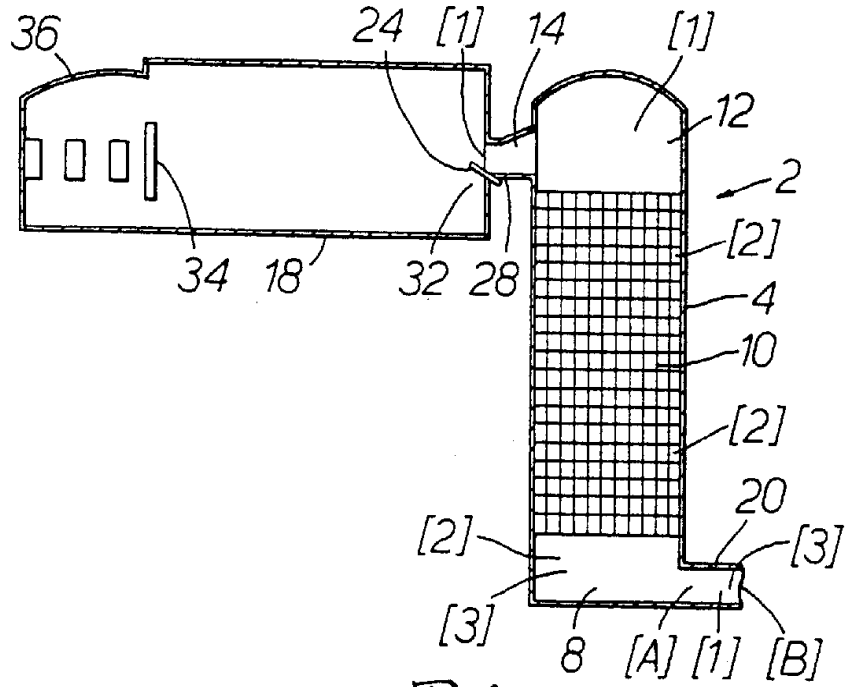


图1

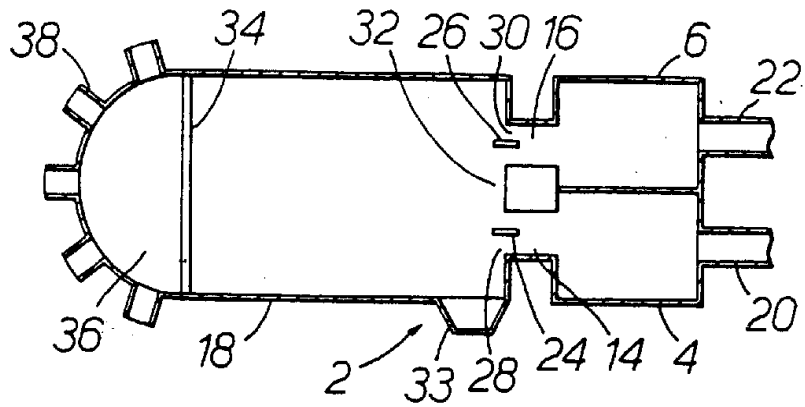


图2

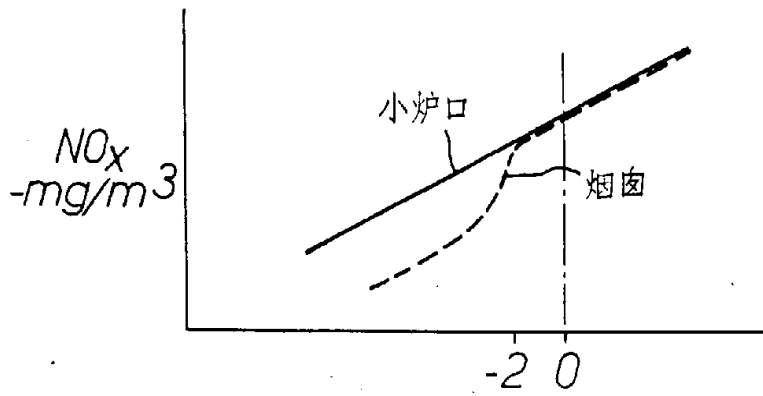


图3

%过量空气
在小炉口

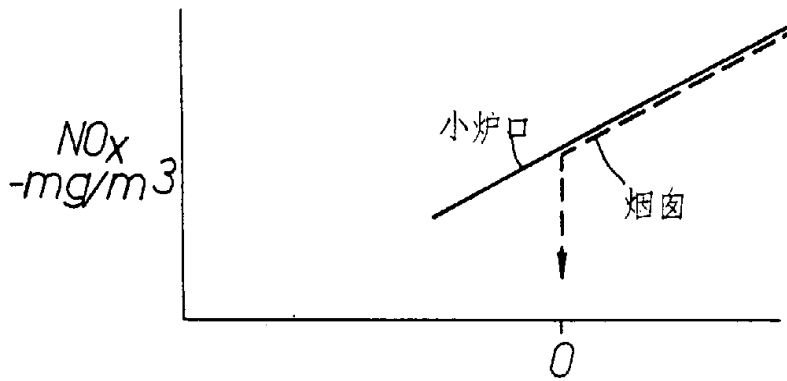


图4

%过量空气
在小炉口

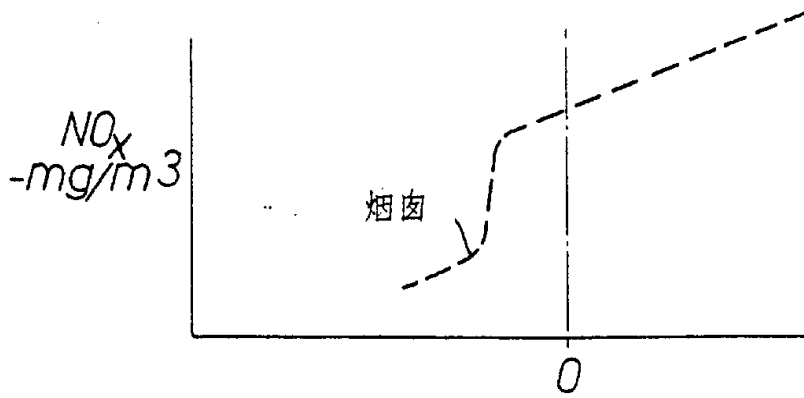
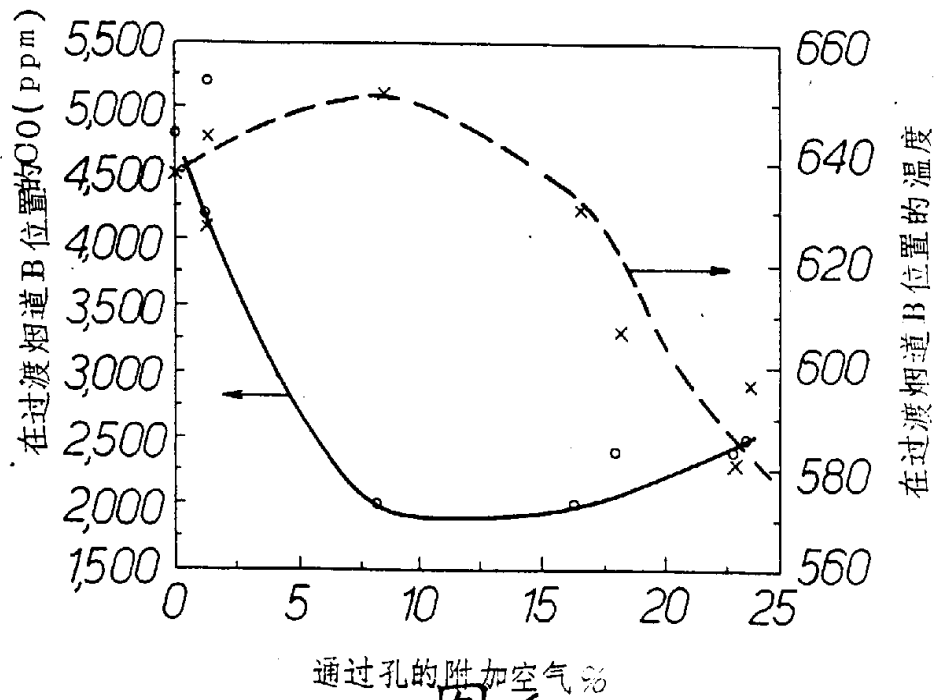


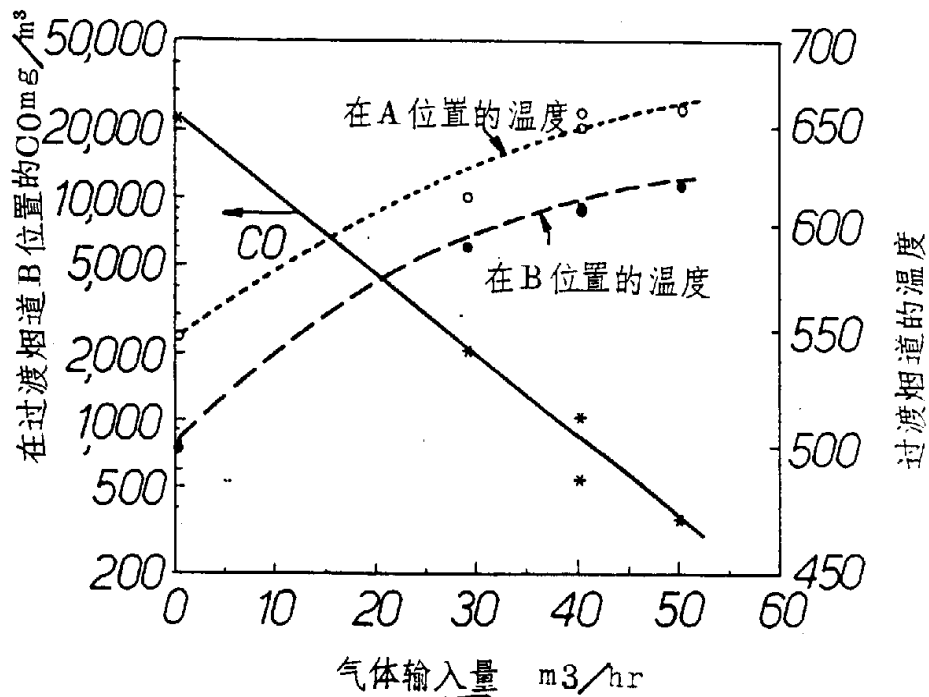
图5

%过量空气
在格子砖上部



通过孔的附加空气%

图6



气体输入量 m³/hr

图7