

# 玻璃窑炉烟气选择性催化还原脱硝应用

陈玉龙<sup>1\*</sup>, 戴子剑<sup>1</sup>, 单春波<sup>1</sup>, 吴涛<sup>1</sup>, 孙冬梅<sup>2</sup>

(1. 常州埃瑞克环保科技有限公司, 江苏常州 213125;

2. 常州化工设计院有限公司, 江苏常州 213003)

**摘要:**介绍了玻璃窑炉烟气特点, 针对玻璃窑炉高浓度氮氧化物(NO<sub>x</sub>)及黏性粉尘的特性, 采用选择性催化还原法进行烟气脱硝(SCR), 可有效地控制NO<sub>x</sub>的排放, 并分别介绍了还原剂液氨及氨水在玻璃窑炉脱硝中的应用, 以及脱硝催化剂的选型与其用量的计算。

**关键词:**玻璃窑炉; 氮氧化物; 液氨; 氨水; 烟气脱硝; 脱硝催化剂

中图分类号: X701

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)01-0164-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.01.039

## Application of selective catalytic reduction in flue gas denitration of glass kiln

CHEN Yu-long<sup>1\*</sup>, DAI Zi-jian<sup>1</sup>, SHAN Chun-bo<sup>1</sup>, WU Tao<sup>1</sup>, SUN Dong-mei<sup>2</sup>

(1. Changzhou ELEX Environmental Co., Ltd., Changzhou 213125, China;

2. Changzhou Chemical Design Institute Co., Ltd., Changzhou 213003, China)

**Abstract:** The characteristic of flue gas in glass kiln is introduced. Due to the high concentrations of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) and sticky dust, the use of selective catalytic reduction of flue gas denitrification (SCR) is effective to control the NO<sub>x</sub> emission. The applications of the liquid ammonia and ammonia water in the SCR of glass kiln as reducing agents are described. The selection and calculation of the denitrification catalyst are also involved.

**Key words:** glass kiln; nitrogen oxides; liquid ammonia; ammonia water; flue gas denitration; denitrification catalyst

玻璃行业作为我国工业污染控制领域的重点行业之一, 据《平板玻璃工业大气污染物排放标准》编制说明报道, 平板玻璃行业年颗粒物排放总量约1.2万t, SO<sub>2</sub>约16万t, NO<sub>x</sub>约14万t, HCl和HF分别为4000t和1200t。2011年发布的《平板玻璃工艺大气污染物排放标准》(GB 26453—2011)规定, 新建玻璃窑炉颗粒物排放量50 mg/m<sup>3</sup>, SO<sub>x</sub>排放量400 mg/m<sup>3</sup>, NO<sub>x</sub>排放量700 mg/m<sup>3</sup>。而重点城市的地方标准更是高于国家标准, 如《北京地方标准》(DB 11/501—2007)中规定排放的大气污染物中粉尘含量为20 mg/m<sup>3</sup>, NO<sub>x</sub>排放量为200 mg/m<sup>3</sup>, SO<sub>x</sub>排放量为200 mg/m<sup>3</sup>。选择性催化还原法烟气脱硝(SCR)针对玻璃窑的规模及烟气特性等因素因厂制宜, 可以有效地控制NO<sub>x</sub>的排放, 减少环境污染。

## 1 玻璃窑炉烟气特点

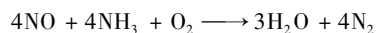
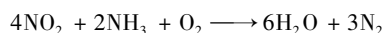
玻璃窑炉烟气中的NO<sub>x</sub>来源主要有玻璃原料中硝酸盐的分解<sup>[1]</sup>、重油燃料<sup>[2]</sup>、高温下氮气热力型燃烧<sup>[3]</sup>等。绝大多数玻璃窑炉NO<sub>x</sub>含量在2000~2870 mg/m<sup>3</sup>, 粉尘含量在99~280 mg/m<sup>3</sup>, 粉尘细微且具有一定的黏性, 主要成分为碱性金属氧化物; 燃烧天然气烟气中产生的SO<sub>x</sub>在0~400 mg/m<sup>3</sup>, 燃烧

重油烟气中产生的SO<sub>x</sub>含量在365~3295 mg/m<sup>3</sup><sup>[4]</sup>。玻璃窑炉的烟气流程基本上为: 玻璃窑—余热锅炉—引风机—烟囱, 在适当的位置增加SCR反应器, 适用于各类不同吨位玻璃窑, 包含新建及改造项目。

## 2 SCR技术和特点

### 2.1 SCR原理

SCR脱硝的化学反应式如下:



将280~450℃的工艺段预处理烟气引出, 通入装有由TiO<sub>2</sub>覆载V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、WO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>等活性金属氧化物组成的催化剂的反应器内<sup>[5]</sup>, 在反应器入口烟道内喷入还原剂氨气或氨水, 氨气分子和NO<sub>x</sub>分子吸附在催化剂表面, 发生氮元素的归中反应, 产生无害的N<sub>2</sub>和水蒸汽。

而玻璃窑烟气中较具黏性的粉尘易吸附在催化剂的表面, 堵塞催化剂的孔道, 碱性金属及其氧化物更会导致催化剂活性的降低<sup>[6]</sup>。因此一般在SCR之前要辅以高温静电除尘器降低粉尘的含量, 并于催化剂表面设置吹灰装置。

作为脱硝核心的催化剂分为板式、蜂窝式、波纹

式3种。板式催化剂以不锈钢金属板压成的金属网为基材,将 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等混合物黏附其上,经压制煅烧组装成块,具有优良的耐磨性能;蜂窝式催化剂是将 $\text{TiO}_2$ 与 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等活性金属氧化物以陶瓷挤出设备制成的匀质催化剂,具有较高的活性组分;波纹式催化剂以玻璃纤维加强的 $\text{TiO}_2$ 为基材将 $\text{WO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等活性成分浸渍到催化剂的表面,具有降低 $\text{SO}_2$ 氧化率的特点。针对玻璃窑烟气低含量 $\text{SO}_x$ ,高含量 $\text{NO}_x$ 的特性,以及前置静电除尘器捕捉后的低粉尘性,玻璃脱硝催化剂选取蜂窝式的催化剂。

## 2.2 SCR氨水脱硝工艺

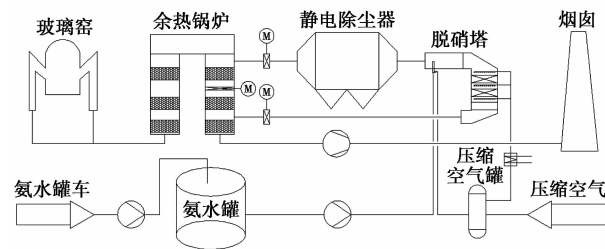


图1 氨水脱硝工艺流程图

图1为SCR氨水工艺,质量分数20%~25%氨水通过卸氨泵进入氨水罐进行储存,氨水罐通过氨水输送泵将氨水不断输入双流体喷枪,辅以压缩空气进行雾化,待氨水在烟气中雾化、蒸发、混合,进入SCR塔内参与脱硝反应。氨水的投加量可以通过防爆变频泵或管路调节阀的开度实现精度调节。氨水为易挥发液体,挥发的氨气具有强烈的气味,对人的眼睛和嗅觉产生敏感的刺激,卸氨过程中应佩戴防毒面具,另外氨区应设置洗眼器或冲洗水等安全措施。脱硝反应是一个放热反应,理论上喷氨脱硝SCR出口温度略高于入口温度,但实际过程中因SCR塔入口氨水蒸发吸热及环境热损均带走一部分热量,SCR出口烟气温度可能会略低于其入口。在催化剂选型计算中,脱硝温度应该按氨水蒸发引起烟气降温后的温度进行催化剂体积的设计。氨水

耗量由烟气量、烟气水含量、进/出口 $\text{NO}_x$ 浓度及氨逃逸等决定,计算过程如下:

$$m_{(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = Q \times (1 - \omega_{\text{H}_2\text{O}}) \times [(\omega_{\text{NO}_x(\text{Inlet})} - \omega_{\text{NO}_x(\text{Outlet})}) / \omega_{\text{NO}_x(\text{Inlet})}] + (\omega_{(\text{NH}_3)} / \omega_{\text{NO}_x(\text{Inlet})}) \times (M_{\text{NH}_3} / 22.4\varphi)$$

式中, $Q$ 为烟气流量, $\text{m}^3/\text{h}$ ; $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ 为烟气含水质量分数,%; $\omega_{\text{NO}_x(\text{Inlet})}$ 为进口 $\text{NO}_x$ 质量分数, $10^{-6}$ ; $\omega_{\text{NO}_x(\text{Outlet})}$ 为出口 $\text{NO}_x$ 质量分数, $10^{-6}$ ; $\omega_{(\text{NH}_3)}$ 为氨逃逸, $10^{-6}$ ; $\varphi_{(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 为氨水质量分数,%。

## 2.3 SCR液氨脱硝工艺

图2为SCR液氨工艺,液氨通过液氨压缩机进入液氨储罐,液氨储罐通过液氨输送泵将液氨不断输送至液氨蒸发器,经40~60℃水浴加热,产生的氨气进入氨气缓冲罐,缓冲罐出口设置调节阀与SCR出口的在线监测连锁,控制氨气的投加量,为安全考虑,氨气进入喷氨格栅前,需要由低风量高压的风机将氨气稀释成 $\leq 5\%$ 的氨气/空气混合气。因液氨为易燃易爆液体,液氨储罐需单独隔离,并设置自动连锁的紧急喷淋装置、氨气泄露检测器、洗眼器等装置。

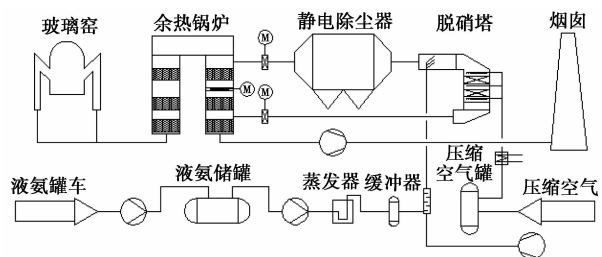


图2 液氨脱硝工艺流程图

液氨耗量计算同上述公式,仅将 $\varphi_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}$ 取为100%即可。

稀释风量计算如下:

$$q = m_{\text{NH}_3} / (\rho_{\text{NH}_3} \cdot \alpha)$$

式中, $q$ 为稀释风量, $\text{m}^3/\text{h}$ ; $\alpha$ 为稀释后氨气体积分数,%。

(上接第163页)

- [12] Kondo S, Takizawa K, Takahashi A. On the temperature dependence of flammability limits of gases[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 187: 585-590.
- [13] Kondo S, Takahashi A, Takizawa K. On the pressure dependence of flammability limits of  $\text{CH}_2 = \text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  and methane[J]. Fire Safety Journal, 2011, 46: 289-293.
- [14] 胡八一, 刘仓理. 浅谈提高爆炸容器使用安全性的技术措施[J]. 中国安全科学学报, 2001, 11(5): 25-27.
- [15] 樊保龙, 胡双启. 可燃液体蒸汽爆炸特性试验装置[D]. 太原: 中北大学, 2007.

- [16] 田贯三, 马一泰, 杨昭. 可燃制冷剂爆炸理论与燃烧爆炸抑制机理的研究[D]. 天津: 天津大学, 2000.
- [17] Carson P A, Mumford C J. The Safe Handling of Chemicals in Industry[M]. New York: Longman Scientific & Technical, 1995: 11-15.
- [18] 张增亮, 李萃梅. 常见工业可燃气体(液体)最大允许氧含量的特性研究[J]. 煤炭学报, 2007, 32(5): 513-516.
- [19] Zlochower I A, Green G M. The limiting oxygen concentration and flammability limits of gases and gas mixtures[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2009, 22(4): 499-505.
- [20] 熊焰, 虞大红. 可燃性气体爆炸极限测定基础教学型实验的开发[J]. 实验室研究与探索, 2010, 29(11): 250-253. ■

## 2.4 SCR 本体系统

SCR 本体系统由本体钢结构、催化剂、吹灰器等组成。

### 2.4.1 SCR 本体钢结构

SCR 本体钢结构由入口层、反应层、出口层、楼梯平台等组成。入口层与外界预处理烟道相连,内部需设置烟气斜分布板和水平分布板,将入口的烟气均布后进入 SCR 本体。反应层常设为 2+1 层,上部 2 层填充催化剂,底部 1 层备用。出口层将处理后烟气与外界烟道相连。每层均设有检修人孔、吹灰器、电加热器等。顶层平台设置电动葫芦及吊装支架,顶层及中层平台设置 2.1 m × 1.1 m 的活动门以方便催化剂模块的吊装。催化剂模块从平台顶部吊入,经平台活动门逐一放下。在各层平台上的催化剂,小批量的催化剂模块可经人工使用手动葫芦依次拉入 SCR 塔,而大批量催化剂模块需要在 SCR 塔体内设置专门的催化剂轨道及小车。

### 2.4.2 催化剂

脱硝催化剂可根据预处理烟气中粉尘的含量由经验数据选取特定节距的催化剂。常规催化剂模块由 6 × 12 个单元组成,每个单元为 150 mm × 150 mm 的催化剂单元组成,每个单元的长度在 0.65 ~ 1.30 m。由既定的催化剂体积即可推算出催化剂的模块数量,模块布置后可根据塔体截面尺寸确定塔内流速,确保该流速在 1.5 ~ 4.0 m<sup>3</sup>/s 之间。

为提高催化剂长期稳定的活性,应减少液态水对催化剂活性的影响<sup>[7]</sup>,催化剂底部可设置电加热系统,在开车、停车过程中始终保证 SCR 塔内温度高于 100℃,当烟气温度高于 130℃ 时,电加热程序自动关闭。

催化剂核算过程如下:

$$V_{\text{cat}} = [Q/(K_0 \cdot \beta)] \cdot K'$$

$$K' = 0.5 \cdot \ln[\zeta/(1-\eta) \cdot (\zeta-\eta)]/(\Psi_1 \cdot \Psi_2)$$

$$K_0 = 471 \cdot u^{0.4} \cdot e^{-1.661/(273+T)}$$

式中, $K_0$  为初始反应速率, m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h);  $u$  为反应器内烟气流速,取 1.5 ~ 4.0 m/s;  $T$  为脱硝温度,℃;  $\beta$  为催化剂比表面积, m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>;  $\zeta$  为氨氮摩尔比;  $\eta$  为脱硝效率,%;  $\Psi_1$  为裂化因子,0.7 ~ 0.9;  $\Psi_2$  为排列因子,0.7 ~ 0.9。

常用的脱硝催化剂比表面积见表 1。

表 1 常用脱硝催化剂比表面积

节距/mm	3.7	4.2	4.9	5.9	6.7	7.4
比表面积/(m <sup>2</sup> ·m <sup>-3</sup> )	913	791	686	575	510	455

### 2.4.3 吹灰器

吹灰器作为保持 SCR 催化剂表面清洁、提高脱硝效率的重要设备,其选型与设计应该给予足够的重视。按吹灰方式可分为激波吹灰和耙式吹灰。对于激波吹灰,压缩空气通过声波发生器转变成声能,产生的声波牵动烟气中的粉尘微粒同步振动,致使粉尘微粒烟气穿过催化剂孔道,但由于其能量较小,仅适合蓬松的粉尘,对结渣、黏性强的积灰作用不大。对于耙式吹灰,可采用蒸汽或者压缩空气吹灰,伸缩式的耙管冲刷出的高速流体介质直接吹扫催化剂上表面,对结渣、灰熔点低和较黏的灰具有较好的效果。

对于玻璃窑烟气 SCR,推荐使用可伸缩压缩空气耙式吹灰器,压缩空气经蒸汽加热或电加热至 100℃ 以上进行吹灰,能长期维持催化剂较高的活性。吹灰器的运行可与反应层的布置压差变送器连锁吹灰,或通过 DCS 程序定时吹灰。

某 200 t 玻璃窑使用 CERAM 蜂窝式催化剂,设置催化剂电加热、催化剂耙式吹灰器,该项目 2014 年 3 月运行,还原剂使用该厂区已有的液氨,至今 2 年整,NO<sub>x</sub> 含量、氨逃逸均达标,无需更换催化剂。

## 3 工程运用实例

以某 900 t 浮法玻璃生产线为例,烟气参数见表 2。该生产线为改造项目,原流程为玻璃窑→余热锅炉→引风机→烟囱。余热锅炉出口温度为 180 ~ 200℃。若直接脱硝,200℃ 的催化剂活性较低,需要烟气再加热系统,而对于 900 t 浮法玻璃窑,其工况烟气量较大,热源成本较高。现采用余热锅炉改造,将余热锅炉内部添加调节型风门,上部引出 350 ~ 400℃ 左右的烟气,经脱硝、除尘及新增增压风机后返回该余热锅炉,由原引风机引入烟囱。

表 2 烟气参数

名称	数值	备注
烟气量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	145000	
温度/℃	330 ~ 420	按 330℃ 设计
颗粒物/(mg·m <sup>-3</sup> )	50	静电除尘器后
H <sub>2</sub> O/%	10	
O <sub>2</sub> /%	10	
NO <sub>x</sub> /(mg·m <sup>-3</sup> )	2300	出口 200 设计
SO <sub>x</sub> /(mg·m <sup>-3</sup> )	200 ~ 400	

由表 2 可知,该玻璃窑烟气中 NO<sub>x</sub> 含量较高,

为  $2\ 300\ \text{mg}/\text{m}^3$ , 由于该玻璃窑燃料为天然气, 硫含量较低, 燃烧产生的  $\text{SO}_x$  为  $200 \sim 400\ \text{mg}/\text{m}^3$ , 在不掺用重油燃料的情况下, 完全满足国家标准, 无需新建脱硫设备。脱硝前设置了高温静电除尘器, 脱硝入口粉尘按  $50\ \text{mg}/\text{m}^3$  设计。

均在 2+1 层布置及  $2 \times 5$  模块/层布置的条件下, 选定不同节距  $3.7 \sim 6.7\ \text{mm}$ 、不同温度  $330 \sim 410^\circ\text{C}$  等因素对脱硝催化剂进行设计, 催化剂的节距、反应温度对催化剂体积的影响见图 3, 催化剂节距、高度对催化剂压降的影响见图 4。

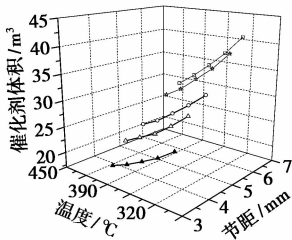


图3 温度和节距对催化剂体积的影响

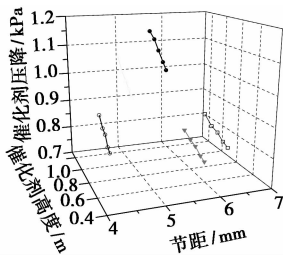


图4 催化剂高度和节距对催化剂压降的影响

由图 3 可知, 不同节距的催化剂均随反应温度的增高活性不断增高, 致使所需催化剂的体积不断地减小。相同脱硝设计条件下小节距催化剂因比表面积大, 与烟气接触面积较大, 致使相应所需催化剂的体积较低。由图 4 可知, 催化剂单体高度越高, 催化剂的压降越大; 催化剂的节距越大, 催化剂的压降越低。而较低节距的催化剂对脱硝入口的粉尘含量要求较为严格, 如  $3.7\ \text{mm}$  节距要求催化剂的粉尘含量低于  $10\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。 $4.2$ 、 $4.9\ \text{mm}$  节距的催化剂具有较大的压降, 综合选取了  $5.9\ \text{mm}$  的催化剂, 而工况低温如  $330^\circ\text{C}$  应同样满足排放的  $\text{NO}_x$  达到国标排放要求, 相应的脱硝设计参数见表 3。

表3 脱硝设计参数

名称	$\text{NO}_x$ 出口 $\leq 200$	$\text{NO}_x$ 出口 $\leq 700$
催化剂体积/ $\text{m}^3$	38.6	31.1
催化剂高度/m	1.19	0.96
催化剂节距/mm	5.9	5.9

催化剂布置	2+1 层	2+1 层
层布置	$2 \times 5$	$2 \times 5$
液氨耗量/ $(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$	86	60.4
20% 氨水/ $(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$	430	302.1
压降/Pa	760	650
氨逃逸/ $10^{-6}$	3	3

表 3 可知, 氨水的耗量是液氨的 5 倍, 氨水脱硝为双流体喷枪直喷工艺, 易导致烟气的温降, 液氨脱硝为蒸发后氨气通过喷氨格栅喷入, 不仅需要热源作为蒸发剂, 还需要空气稀释至 5% 以下。对于大烟气量的烟气, 喷氨温降可以忽略。

考虑到液氨的易燃、易爆等危险性, 本项目最终以 20% 的氨水设计, 因催化剂较为昂贵, SCR 塔体按  $\text{NO}_x$  出口  $200\ \text{mg}/\text{m}^3$  设计, 催化剂暂按国标  $\text{NO}_x$  出口  $700\ \text{mg}/\text{m}^3$  设计, 本项目于 2015 年 10 月运行, 各项指标均达标。

## 4 结语

针对玻璃窑炉的烟气特性及原有工艺对余热锅炉进行改造, 引出介于  $280 \sim 420^\circ\text{C}$  的烟气, 进入脱硝塔, 脱硝后烟气返回余热锅炉, 不影响烟气余热的利用。对玻璃窑炉 SCR, 设置催化剂电加热、催化剂压缩空气耙式吹灰器等措施可以有效保护催化剂。对于小吨位的玻璃窑, 可使用厂区已有的液氨进行脱硝, 其用量较小, 不足以影响玻璃窑的生产。对于大吨位的玻璃窑, 考虑到液氨的危险性及用量较大, 可采用氨水工艺脱硝。

## 参考文献

- [1] 张会来, 周欣, 朱东波, 等. 700 t/d 浮法玻璃窑脱硝技术工艺比选[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(120): 460-462.
- [2] 刘清宝. 浮法玻璃窑烟气治理技术探讨[J]. 节能与环保, 2011, 38(5): 49-50.
- [3] 苏云, 邵萍, 睦国荣, 等. 玻璃熔窑烟气脱硝技术探讨[J]. 环境工程, 2012, 30(4): 73-75.
- [4] 张昆峰. 玻璃窑炉脱硫技术的探讨[J]. 科技资讯, 2009, (19): 70-71.
- [5] 谭青, 冯雅晨. 我国烟气脱硝行业现状与前景及 SCR 脱硝催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2011, (S1): 709-713.
- [6] 曹林岩, 吴碧君. SCR 烟气脱硝催化剂湿活原因分析及再生方法探讨[J]. 电力科技与环保, 2012, 8(6): 7-9.
- [7] 姚微, 刘小峰, 赵益飞, 等. SCR 催化剂中毒及相关预防措施研究[J]. 现代化工, 2015, 35(6): 22-25. ■