



[12] 发明专利申请说明书

[21] 专利号 ZL 91100816

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C03B 5/04

[45]授权公告日 1993年3月31日

[24]颁证日 93.1.17

[21]申请号 91100816.0

[22]申请日 91.1.30

[30]优先权

[32]90.1.30 [33]US [31]474,200

[73]专利权人 气体产品与化学公司

地 址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 陈世宽 科宁·F·佩因特

史蒂文·P·帕斯托 加里·S·罗斯

戴维·C·温切斯特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 适用于玻璃制造的热有效的熔融

[57]摘要

氧气增浓制玻璃熔炉的综合方法被披露, 该方法也从热的综合利用及 CO<sub>2</sub> 与能量回收得益。

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种利用燃烧热于制玻璃熔炉内熔融制造玻璃材料的制造玻璃的综合方法, 该方法包括:

(a) 以燃料与含氧30% 以上的氧化剂流燃烧于一制玻璃熔炉内以加热制造玻璃材料的批料及玻璃屑进料;

(b) 从该制玻璃熔炉移出包含实质上含有二氧化碳的燃烧产物及进料挥发物质的热排气, 并且用一相对较冷的工艺液流骤冷该排气以凝结出该挥发物质;

(c) 以进入该制玻璃熔炉的燃料及至少该制造玻璃材料的一部分进一步冷却至少该排气的一部分;

(d) 从该排气中分离出实质上纯的二氧化碳作为本方法的一种产品; 及

(e) 回收本方法产品之一的已澄清的玻璃液。

2. 根据权利要求1 的方法, 其中排气的一部分由批料和/ 或玻璃屑进料来冷却, 但在二氧化碳分离前再循环并与从制玻璃熔炉排出的热排气混合, 以骤冷及冷却该热排气。

3. 根据权利要求1 的方法, 其中步骤(c) 的排气被分离出二氧化碳产品, 排出流和水。

4. 根据权利要求3 的方法, 其中至少该水的一部分被用于骤冷该热排气。

5. 根据权利要求1 的方法, 其中该排气的一部分与该玻璃屑进行热交换将排气冷却而该玻璃屑被加热。

6. 根据权利要求1 的方法, 其中该排气与该批料进行热交换, 使该排气冷却而该批料被加热。

7. 根据权利要求1的方法, 其中该二氧化碳分离为低温蒸馏分离。
8. 根据权利要求1的方法, 其中该二氧化碳分离为吸附分离。
9. 根据权利要求1的方法, 其中该二氧化碳分离为薄膜分离。
10. 根据权利要求1的方法, 其中该氧气增浓气体为商业上纯氧。
11. 根据权利要求1的方法, 其中该氧气增浓气体为至少93% 氧气。
12. 一种利用燃烧热于制玻璃熔炉内熔融制造玻璃材料的制造玻璃的综合方法, 该方法包括:
  - (a) 以燃料与含氧30% 以上的氧化剂流燃烧于一制玻璃熔炉内以加热制造玻璃材料的批料及玻璃屑进料;
  - (b) 从该制玻璃熔炉移出包含实质上含二氧化碳的燃烧产物及进料挥发物的热排气, 并且以高压气流进行非直接热交换而冷却该排气, 该高压气流于该热交换中被加热, 经一涡轮膨胀回收能量, 以外部冷却流体冷却, 并再次压缩以用作高压气流;
  - (c) 以进入该制玻璃熔炉的燃料及至少该制造玻璃材料的一部分进一步冷却至少该排气的一部分;
  - (d) 从该排气中分离出实质上纯的二氧化碳作为本方法的一种产品及
  - (e) 回收作为本方法产品之一的已澄清的玻璃液。
13. 根据权利要求12的方法, 其中该高压气流为空气。
14. 根据权利要求13的方法, 其中该高压气体的一部分用作空气分离过程的进料以产生用于该制玻璃熔炉的氧气增浓的气体。

## 适用于玻璃制造的热有效的熔融

本发明是关于氧气增浓制玻璃熔炉的改良的生产方法，该方法是采用热与工艺液流的综合方法。更准确地说，本发明是有关在制玻璃熔炉中使用商业上可获得纯氧，并从排气中回收热，由于氧气纯度，使该热气中的二氧化碳占主要含量，并且该二氧化碳被回收作为再循环气及作为一种产品移出。

玻璃制造工业中已经作了多种尝试以促进制玻璃熔炉的效率，这些熔炉大多利用非常传统的燃烧技术。

例如，多个专利已尝试于制玻璃熔炉中利用富氧燃烧气体，例如美国专利第3,337,324号披露了使用氧气增浓的空气以提升燃烧温度及传热速率以熔融制玻璃熔炉中的批料。美国专利第3,592,662及3,592,623号建议使用氧-燃料燃烧器以加速熔炉中批料的熔融。美国专利第3,627,504号披露了一种浸没燃烧器用于促进加入于批料的玻璃着色料的均匀混合。美国专利第3,856,496号披露了使用两对装置于制玻璃熔炉壁上的氧气增浓空气的燃烧器，熔融熔炉中的生批料。美国专利第4,473,388号建议将低动量氧-燃料火焰瞄准批料/玻璃界面处(其覆盖了整个熔炉的宽度)，以改良熔融及澄清。美国专利第4,531,960号教导了合并使用空气-燃料火焰及氧气-燃料火焰以加热制玻璃熔炉中的批料。美国专利第4,539,035号披露了装置于熔炉壁顶端的氧燃烧器以向下射出火焰，并以大量玻璃屑环绕该火焰以加热该等玻璃屑且保护该炉壁。美国专利第4,622,007及4,462,047号披露了适用于两阶段燃烧以熔融物质例如玻璃的液冷式氧-燃料燃烧器之设计。美国专利第4,761,13

2 号披露了两阶段燃烧以控制玻璃工业的 $\text{NO}_x$  的氧增浓的气体燃烧器。英国专利第2,140,910 号披露了适用于玻璃熔融槽的氧-燃料燃烧器设计,该燃烧器不会减少火焰长度。一标题为“于玻璃制造熔炉中使用氧气”的论文, H. R. Miller 及K. Royds 著,载于“玻璃工艺”期刊第14卷,第6册,第171-181 页,1973 年12月,该论文讨论了制玻璃熔炉中氧-燃料的试验。

从制玻璃熔炉回收废热以发电已为数篇文献所讨论的主题,包括美国专利第4,528,012 号,其中建议了数种回收有用能源的方法,该方法是将离开制玻璃熔炉再生器的热废气的热传送至压缩空气流中,接着膨胀此热空气而产生能量。压力降低的膨胀过的空气接着被用于该制玻璃熔炉内的燃烧。

玻璃制造工业也已经找出以制玻璃熔炉废热加热玻璃屑及批料的多种方法,例如美国专利第3,880,639 号披露了于玻璃熔融过程中降低污染的方法,该方法是将热废气与凝块碱性玻璃批料进行逆向直接热交换。该废气中的硫化物借着与该碱性玻璃批料反应而被除去。美国专利第4,350,512 号建议用玻璃屑从热废气中回收热及粒子。静电装置可用于促进该粒子的收集。美国专利第4,441,906 号建议了以加热的介质预热玻璃批料的一种方法,该加热的介质接着再为熔炉排出气体所加热,及使用该被加热介质预热该玻璃批料。气体凝结物的介质的清洁技术也包括在该方法中。美国专利第4,696,690 号建议了一种方法,该方法使用热废气于一砂床预热生物料、粒子玻璃屑至约 $716^\circ\text{F}$ ,而该被冷却的废气接着被送至一湿式洗涤器以除去 $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  粒子。

先有技术也已考虑从玻璃制造方法中回收二氧化碳,如玻璃制造手册第1 卷第394 页所描述, Faye v. Toolcy 博士编辑, 第三版, Ashlee 出版公司1984 年出版,其中二氧化碳是作为玻璃熔体排气中的一种成分从全电动的玻璃熔化器被回收。

虽然先有技术中已建议了多种不同技术以逐渐增进玻璃熔融过程的效率，该玻璃熔融操作仍为明显耗费能源的过程，此与有限的热回收及大量排出物的处理有关。本发明提供一种独特的综合方法以克服效率及污染问题，并在以下作更详细的说明。

本发明为一种于制玻璃熔炉中利用燃烧热以熔融制造玻璃材料的制造玻璃的综合方法，包括：于制玻璃熔炉中以氧气增浓的氧化剂流与燃料燃烧而加热制造玻璃材料的批料及玻璃屑进料，从该制玻璃熔炉中移出包含实质上含二氧化碳燃烧产物及进料挥发物的热排气，及使用相对较冷的工艺液流骤冷该排气以凝结出该挥发物，以进入该制玻璃熔炉的燃料及至少一部分的制造玻璃材料来进一步冷却至少该排气的一部分，从该排气中分离出实质上纯的二氧化碳作为本方法的一种产品，并回收作为本方法产品之一的已澄清的玻璃液。

该排气的一部分，在被该批料和/或玻璃屑进料冷却后及分离出二氧化碳前，最好再循环并与制玻璃熔炉的热排气混合，以骤冷及冷却该热排气。

最好将该排气分离成二氧化碳产品，排出流及水。另一方面，该排气所分离出的一部分水可用于骤冷从制玻璃熔炉排出的热排气。

最好将该排气的一部分与该玻璃屑进行热交换而使排气冷却同时加热该玻璃屑。

最好将该排气与该批料进行热交换而使排气冷却，同时加热批料。

该二氧化碳分离最好是低温蒸馏。该二氧化碳分离也可选择吸附分离。该二氧化碳分离还可选用薄膜分离。

该氧气增浓的气体较佳为商业上可获得纯氧。该氧气增浓的气体更佳为至少93%氧。

更准确地说，本发明的方法为一种于制玻璃熔炉中利用燃烧热以熔融制造玻璃材料的制造玻璃的综合方法，包括：于制玻璃熔炉中以氧

气增浓的氧化剂流与燃料燃烧以加热制玻璃材料的批料及玻璃屑进料，从该制玻璃熔炉中移出包含有一种实质上含二氧化碳燃烧产物及进料挥发物质的热排气，及与一高压气流进行非直接热交换而冷却该排气，而该气流则于热交换中被加热，并膨胀经过一涡轮而回收能量，再被一外部冷却流体冷却，且接着被再度压缩而再用作高压气流，以进入该制玻璃熔炉的燃料及至少有一部分制造玻璃材料来进一步冷却至少该排气的一部分，从该排气中分离出实质上纯的二氧化碳作为本方法的一种产品并回收作为本方法产品之一的已澄清的玻璃液。

该高压气流较好为空气。最好该高压气体的一部分用作空气分离过程的进料以生产用于该制玻璃熔炉的氧气增浓的气体。

图1 为说明本发明第一个实施例的排气再循环的流程图。

图2 为说明本发明第二个实施例的水再循环的流程图。

图3 为说明本发明第三个实施例的从废热回收能量的流程图。

本发明披露了适用于制玻璃熔炉的另一种热有效的玻璃熔融方法。本发明利用了纯度为93%的氧或更高纯度的氧于制玻璃熔炉的燃烧中，此不仅增加了对熔炉内熔融批料的传热速率，且因氮气不存在(如果使用空气而非氧气作为制玻璃熔炉的氧化气体，存在有氮气)流速减小而明显地降低了烟道气带出的显热损失。此外，于该方法中使用高纯度氧气可得到高纯度的二氧化碳副产品。另一方面，有用的机械能或电能可以被回收使用于，例如，空气分离，制玻璃熔炉的电辅助加热或简单地传送至其它工艺过程中。

图1 显示了本发明的第一个优选实施例，可用于制造，例如，每天250吨的玻璃。管路1中的空气于空气分离单元2以低温蒸馏，薄膜或吸附的PSA或VSA系统分离，以产生每小时约48,200标准立方英尺的93%氧，4%氩，及3%氮的高纯度氧气流3。另外，废氮气流也产生于管路4中。输入能源如线路5所示为约610千瓦，施用于该空气分离。管

路3 中的氧气可以直接导入熔炉9 或( 虽然未显示于图中) 可被从制玻璃熔炉排出的热废气进一步非直接加热。管路6 中的天然气或其它合适燃料, 流量每小时为25,000 标准立方英尺(25 MMBTU/hr HHV), 经过热交换器7 而被从制玻璃熔炉排出的于管路23b 的热废排气加热至温度约1,000 °F。将管路8 中的被加热的天然气流导入熔炉9 进行燃烧。每小时约7,110 磅的玻璃屑进料10( 再循环玻璃) 于玻璃屑预热器11 中被管路23a 的热废排气加热至约1200 °F, 而每小时进料16,600 磅的批料13( 砂, 即SiO<sub>2</sub>, 及一种或多种氧化铝, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, 石灰, 长石, 碳酸钠或碳酸钙, 及澄清的化学物质) 于批料预热器14 中也被热废排气24 加热至约490 °F。管路12 的预热过的玻璃屑与预热过的批料15 两者相混合, 并将管路16 的混合物导入制玻璃熔炉9 中。

于制玻璃熔炉9 中, 以天然气与氧气燃烧所释放出的强热来熔融制造玻璃材料的混合物而形成熔融玻璃状态。该熔炉由电辅助加热器17 提供约1,000 千瓦输入功率(90%热效率)。每天大约250 吨的热玻璃18, 约2,430 °F, 离开熔炉9 的熔融区, 并且流至图中未显示的澄清区。来自制玻璃熔炉9, 经管路19 排出的热废排气, 其流量为每小时110,000 标准立方英尺, 约2,190 °F, 于直接热交换骤冷塔20 中借助与管路30 中的每小时100,000 标准立方英尺的再循环冷排气混合而被骤冷至约1300 °F。于该热气体骤冷塔20 中, 热的凝结物例如硫酸钠, 硼酸盐, 氟化物及其它物质( 进料挥发物), 以及批料粒子, 被回收并由管路22 排出。部分的热的凝结物可以被冷却, 固化且再循环至批料物质作为澄清剂( 虽然未显示于图中)。其余部分可视为废弃物排除。管路21 的排气被分成流23a 及流23b, 其中流23b 经过热交换器7 而非直接加热管路6 的天然气, 此加热过的天然气再由管路8 进入制玻璃熔炉9。管路23a 的排气于玻璃屑预热器( 热交换器)11 加热该玻璃屑而本身被冷却后, 与管路23b 之排气混合而产生管路24 中的排气, 此排气于批料预热器( 热交换

器)14 加热批料而本身被进一步冷却。含有约50% 二氧化碳及50% 水蒸汽及少量氮与氩, 微量NO<sub>x</sub> 与SO<sub>x</sub> 及粒子的管路25的排气, 于冷却器26 中由外部冷却流体例如水进一步冷却至约200 °F, 而获得流27, 此流27 被导入再循环鼓风机28。管路29 已冷却的排气的一部分经由管路30 被再循环至热气体骤冷塔20。其余部分的排气由管31 被送至二氧化碳回收系统32, 从其中生产出每小时约54,000 标准立方英尺的高纯度二氧化碳产品33, 及少量排出气体34 及凝结水35。管路36 的二氧化碳流的一部分可以取代再循环气体30 而用作骤冷气体, 如图中虚线所表示者。

此方法的总的热能量效率约53%。与使用空气的方法比较, 能量消耗可减少23%。

图2 公开了本发明方法的第二个优选实施例, 其中水和/ 或蒸汽可以被用于骤冷该制玻璃熔炉的排气, 相对于图1 中使用冷却过再循环排气或二氧化碳副产品。于空气分离单元202 中使用线路205 供给的能量, 将管路201 中的空气分离成商业上纯氧203 及废氮气204。该废氮气205 由管路204 移出, 同时管路203 中的氧导入制玻璃熔炉209。管路206 中的天然气经由热交换器207 被预先加热再经由管路208 导入制玻璃熔炉209。在制玻璃熔炉209 中借助电辅助加热器217 将玻璃熔融, 熔融玻璃由管路218 移出。燃料与氧燃烧所产生的实质上为含二氧化碳的排气由管路219 移出, 并于骤冷塔220 中以水, 蒸汽或再循环水221 骤冷。热的凝结物由管路222 移出。管路223 中的骤冷过的排气分成支流224(此支流如上所说明的于热交换器207 中将燃料预热), 及一残留流。此残留热排气于玻璃屑预热器(热交换器)211 中由管路210 进来的玻璃屑进料进一步冷却, 再由此热交换器排出于管路225 而与管路224 中的一部分排气合并形成流226。管路212 的加热过的玻璃屑212 与管路215 的批料合并, 管路216 的合并物作为新鲜进料导入制玻璃熔炉209。被再次合并的排气226 于热交换器227 中由外部流体, 例如冷却水,

所冷却，再经由管路228 进入再循环鼓风机229 。管路230 中的排气于是被输送至二氧化碳回收区231 。使用低温蒸馏，薄膜或吸附分离，二氧化碳作为本方法的一种产品被提取至管路232 中，而水于管路234 中，微量排出气体于管路233 中。净得的水被移出至管路235 中，但于管路236 中的部分水可被再循环用作热排气骤冷塔220 中的骤冷或部分骤冷。

如上所示，此实施例是以管路221 中的水( 每小时2,970 磅) 喷洒骤冷塔220 的排气219, 将其温度由约2,200 °F 骤冷至约1300 °F 。

另一方面，可能使用从空气分离单元分离出来的于管路204 的废氮气作为骤冷用，但这对管路230 中冷排气中的二氧化碳含量有极大的影响及降低了回收二氧化碳分离计划的可行性，同时由于须进行氮二氧化碳分离而降低了可销售的二氧化碳副产品的回收。

再一个方面，有可能使用进料物质的一部分，例如批料，石灰或玻璃屑作为骤冷介质，例如于流化床，喷淋床或移动床进行直接热交换接触。

至于图3 则为本发明的第三个优选实施例，其中管路301 的空气被导入空气分离单元302, 其使用能源如管路305 中所示，每小时生产62,000 标准立方英尺的高纯度氧通到管道303 中，而废氮气通到管路304 中。该能量消耗为780 千瓦。管路306 中的天然气以每小时30,400 标准立方英尺导入非直接热交换器307, 而为管路313 的部分排气预热至1,000 °F, 接着由管路308 送入该制玻璃熔炉309 而与管路303 导入的氧气增浓的气体进行燃烧。于管路310 中, 每小时大约7,100 磅玻璃屑进料于玻璃屑预热器( 热交换器) 311 中由热废排气加热至860 °F, 并与每小时16,600 磅管路315 的批料混合。所获得混合物于管路316 中，然后导入制玻璃熔炉309 中。该制玻璃熔炉以电辅助加热，其输入能量如线路317 所示1,000 千瓦。该玻璃材料借助温度为2,670 °F 的燃烧气体

的导入而被熔融至约 $2,430^{\circ}\text{F}$ 。该制玻璃熔炉309中所生产的玻璃每天约250吨，由管路318移出。每小时大约有137,400标准立方英尺温度为 $2,220^{\circ}\text{F}$ 的热废排气，由管路319移出。此热废排气于回热器320(作成圆筒型及管状型非直接热交换器)中冷却，使管路321中的排气的温度为 $1,100^{\circ}\text{F}$ 。

该冷却是将管路322的压缩气体，例如空气，通过回热器热交换器320而达成。其金属表面的温度必须维持低于约 $1,400^{\circ}\text{F}$ 以避免金属损坏。任何热的凝结物，例如硫酸钠，可以从该回热器流出，(图中未示出)。管路323中的加热过的热空气接着经膨胀器324膨胀而产生能量，此能量的一部分可为压缩机328所消耗(用于热交换气体的压缩)。净得的能量325可以借助合适驱动发动机而产生轴能量或电能。此能量可达300千瓦。此净能量可用于制玻璃熔炉的电辅助加热或可用于空气分离单元302。此外，此净能量也可用于二氧化碳回收系统或简单地提供输出。管路326中的膨胀过的空气于非直接热交换器346以外部冷却流体例如冷却水所冷却，并且接着与管路329的任何需要的进料气体，例如空气，合并形成流327，此流327于压缩机328进行压缩至高压。该高压气体的一部分，如果为空气，可以从管路330移出，并且作为管路301中空气的一部分而与进料空气导入空气分离单元302。此循环性封闭管路系统借助非直接热交换回热器320提供了冷却制玻璃熔炉排气319的冷却工作，同时潜在地提供了空气及净能量。

管路321的冷却过的排气被分成管路331的残留排气及管路313的排气分流。此分流于非直接热交换器307借加热燃料或天然气(其于受热状态下由管路308导入制玻璃熔炉309)而本身被冷却至约 $400^{\circ}\text{F}$ 。管路314中冷却过的排气分流再与从玻璃屑预热器(热交换器)311排出于管路332的其它排气合并。管路310中的玻璃屑被移出于管路312并与管路315的批料合并，而成管路316的合并进料而导入制玻璃熔炉

309。管路332及314的排气流再次合并所形成的合并排气流333,于非直接热交换器334中以外部冷却流体,例如水,所冷却。现于管路335的再次合并的排气流,可通过喷射器336而增大压力(该喷射器是由管路339导入空气并经过鼓风机338及管路337)。该排气接着由烟囱340排出。

另一方面,管路335的排气可于二氧化碳分离单元342中进行处理而产生排出气345,二氧化碳产品343及废水344。

此第三个优选实施例获得的总的热效率大约50%。与使用空气的方法比较,其能源消耗降低18%。

本发明方法使用高纯度氧(30%以上氧),以80%以上的氧较佳,于制玻璃熔炉中与燃料进行燃烧而实质上获得对玻璃的高热通量(high heat flux)并且实质上降低废气流动速率。于是降低了热损失及缩小了设备尺寸,也使得废热回收更容易和更经济地进行。而且,高纯度二氧化碳可以回收作为有价值的副产品。因为氮实质上降低了,NO<sub>x</sub>产量会缩减,因而不需昂贵的去除NO<sub>x</sub>-设备。缩减热气流通过该设备,结果减少了携带的粒子。于是免于使用昂贵的去除固体粒子的设备例如静电集尘器或袋式收尘器。本发明方法中使用直接热气体骤冷,需要的只是捕捉凝结物例如硫酸钠。通过高度整体化的热回收系统及能量回收系统,总热能量的降低超过20%(与使用空气的操作比较)。

本发明与先有技术不同之处在于以冷却过再循环的气体,水和/或喷吹蒸汽,二氧化碳再循环或固态介质(砂,玻璃屑,石灰,批料)将热气体骤冷至较低温度,最小限度为1300°F,以使得在传统热回收系统中能简易进行热回收。而且,热的凝结物,例如硫酸钠,可移除,而较佳是再循环至制玻璃熔炉,而不需使用昂贵的防污染设备。除了因于制玻璃熔炉中使用高纯度氧而降低主要NO<sub>x</sub>的形成,且因为该热废气的快速骤冷而降低次要NO<sub>x</sub>的形成。

先有技术并没有建议此整体化方法计划，尤其结合高纯度氧增浓。由于排气中氮含量降低，排气主要为二氧化碳。本发明的另一不同之处在于从冷却过的排气流回收二氧化碳。唯一有关的先前建议为从全使用电熔融的方法回收二氧化碳，其中二氧化碳单一地从批料物质中碳酸盐的分解而产生。对于使用空气与燃料燃烧的制玻璃熔炉方法来说，由于氮气稀释剂的影响，二氧化碳的回收不具吸引力。

本发明的一个实施例与先有技术比较，不同之处还在于使用气体涡轮能量循环将废热转化成有用的机械能或电能，本发明的构思与先有技术不同之处在于压缩热空气不用于制玻璃熔炉，而用作布雷顿 (Brayton) 燃气轮循环中的热载体或者部分地作为空气分离单元的空气进料为制玻璃熔炉的燃烧提供氧气增浓。借助使用布雷顿气体涡轮机循环，有可能在对呈主要气流的二氧化碳添加气体体积或污染物下，移除制玻璃熔炉排气中的热凝结物。由于未增加气体体积，所以减小了热回收设备的体积。所获得的能量，尤其是电能，可用于辅助制玻璃熔炉的加热或空气分离工作，使该方法接近于自给自足。

本发明已通过若干个优选实施例作了说明，但本发明之全部范围应由下列权利要求确定。



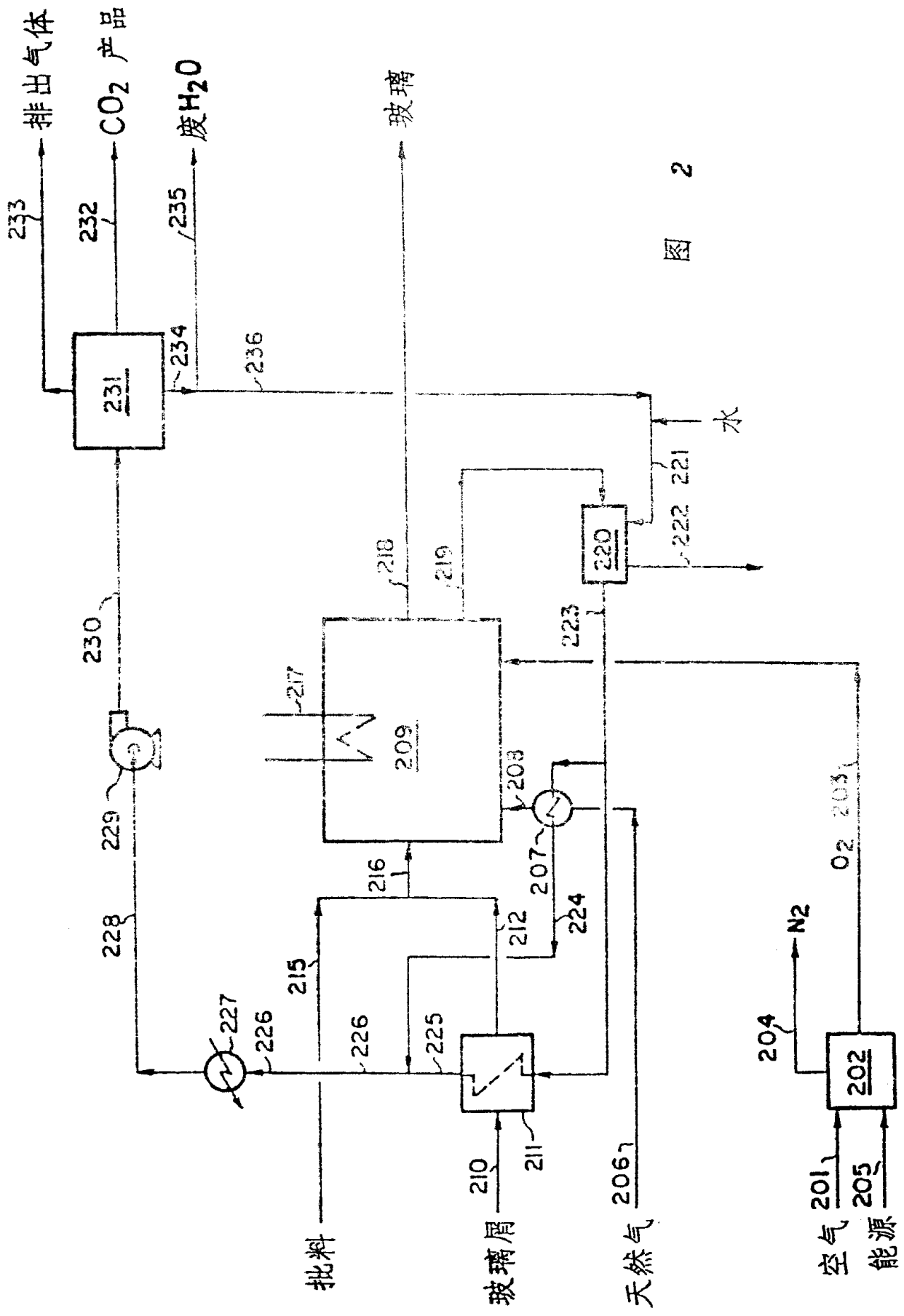


图 2

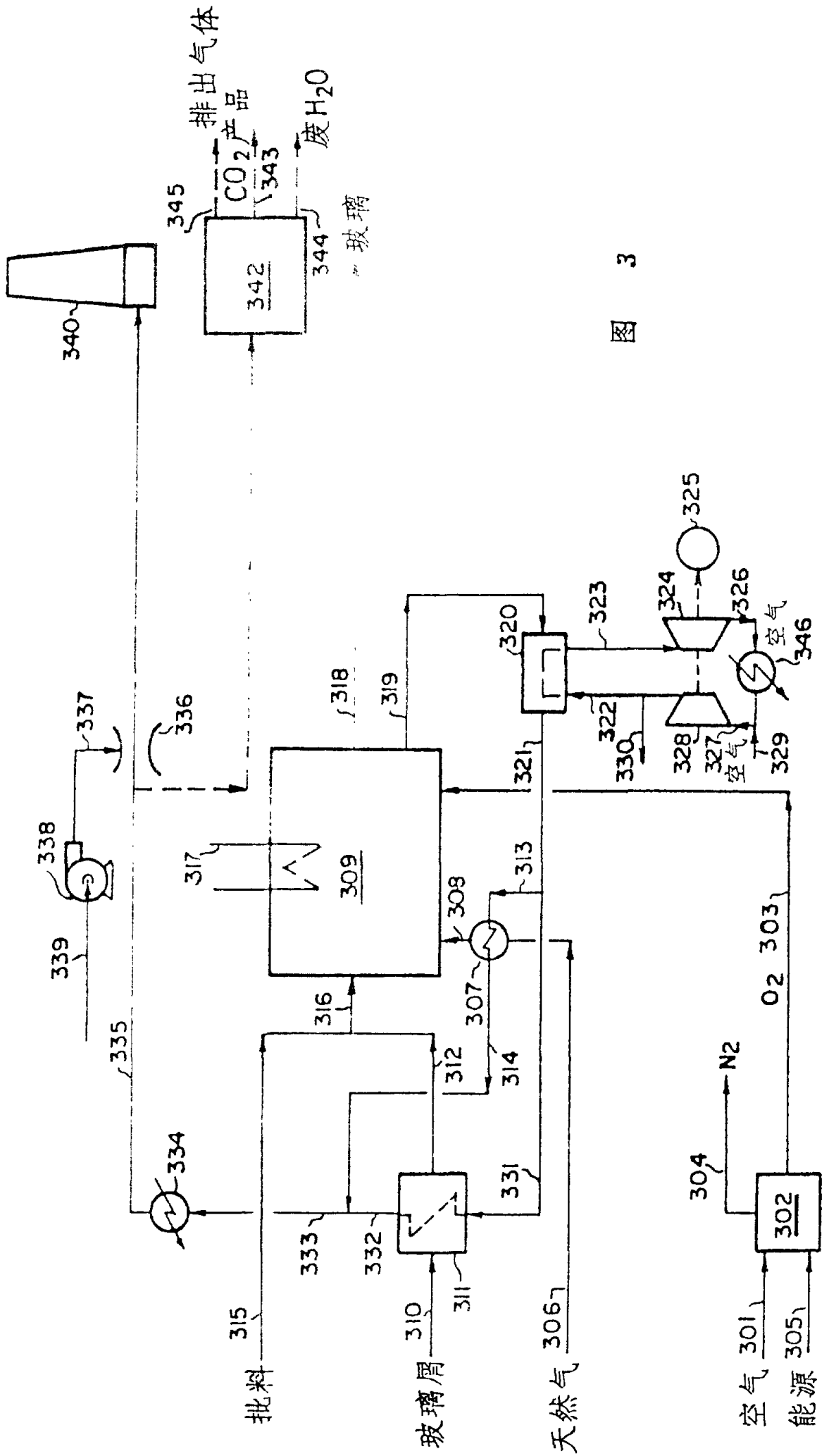


图 3