

湿型砂铸造中危险性空气污染物的测试与分析

王玉珏¹, 赵琪¹, 张英¹, 洪朝鹏¹, 黄天佑²

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 清华大学机械工程系, 北京 100084)

摘要:用分析裂解技术模拟湿型砂铸造过程中湿型砂与煤粉的热解过程, 并采用 GC-FID/MS 等对分析裂解产生的危险性空气污染物 (hazardous air pollutant, HAP) 进行了分析. 研究表明, 湿型砂铸造过程中产生的 HAP 主要是由于湿型砂中的煤粉热解产生的, 其主要成分为苯、甲苯、二甲苯、苯酚和萘等. 慢速热解时, HAP 主要产生在 350 ~ 700℃. 快速热解时, HAP 的产率明显高于慢速热解时的产率. 通过与实际铸造过程中产生的 HAP 对比发现, 分析裂解与实际铸造过程中产生的 HAP 成分十分相似. 因此, 可以采用分析裂解实验获取铸造过程的 HAP 清单. 与传统的采用实际铸造获取 HAP 清单的方法相比, 分析裂解实验可以大幅度降低获取铸造过程 HAP 清单的检测成本和检测时间.

关键词:湿型砂铸造; 空气污染控制; 分析裂解技术; 危险性空气污染物

中图分类号:X502 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2010)10-2507-05

Study on the Mechanisms of Hazardous Air Pollutant Emissions from Green Sand Casting

WANG Yu-jue¹, ZHAO Qi¹, ZHANG Ying¹, HONG Chao-peng¹, HUANG Tian-you²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Analytic pyrolysis was conducted to simulate the heating conditions that green sand and bituminous coal would experience during metal casting process. The hazardous air pollutant (HAP) emissions from analytical pyrolysis were analyzed by GC-FID/MS. The major components of the HAP emissions included benzene, toluene, xylene (BTX), phenol, and naphthalene. These HAPs were generated from the pyrolysis of bituminous coal that was added as carbonaceous additives in the green sand. During TGA slow pyrolysis, HAPs were mainly generated at 350~700℃. The yield of HAPs increased considerably when the coal was flash pyrolyzed. The HAP emissions from analytical pyrolysis exhibited some similarity in the compositions and distributions with those from actual casting processes. Compared with the conventional actual metal pouring emission tests, analytical pyrolysis techniques offered a fast and cost-effective way to establish the HAP emission inventories of green sand during metal casting.

Key words: green sand casting; air pollution control; analytical pyrolysis; hazardous air pollutant (HAP)

砂型铸造是世界上最主要的铸造方式,在我国和世界范围内,使用砂型铸造生产的铸件占铸件生产总量的 70% ~ 80%^[1,2]. 然而,砂型铸造的空气污染问题十分严重,特别是铸造企业排放的危险性空气污染物 (hazardous air pollutant, HAP) 对人类和环境都构成了严重的威胁,其排在工业发达国家受到严格控制. 据美国环保署统计,在美国 500 多家砂型铸造厂中,有 100 多家被列为了危险性空气污染物的主要污染源. 由于 HAP 的严重危害性,美国环保署在 2004 年颁布的危险性空气污染物国家排放标准 (National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants) 中规定,2007 年 4 月 23 日以后,对这些被列为 HAP 主要污染源的铸造企业将采用美国现行标准中最为严格的“最大可实现控制技术” (Maximum Achievable Control Technology) 标准,在不考虑经济因素的情况下采取一切必要的技术来满足 HAP 的排放标准^[3]. 与美国的铸造企业相比,我国

铸造业的空气污染控制技术和设备还十分落后,很多铸造车间内的空气污染物基本未经处理而采用自然通风等方式直接排放,对环境的影响较为严重.

根据铸造厂实际监测的结果,铸造企业排放的 HAP 中,绝大部分为有机物^[4,5],其来源主要是砂型原材料在铸造过程中的热解. 当熔化的金属浇注进入砂型后,砂型中的一些原材料在高温和缺氧的情况下热解,从而产生大量的 HAP,其主要成分为苯、酚以及它们的多种烷基替代物^[6~8]. 目前我国对砂型铸造 HAP 的研究还很少,对铸造过程的主要 HAP 污染源还缺乏充分的认识,少量的研究主要集中在砂芯的有机黏合剂方面^[9,10],而忽视了湿型砂热解产生的 HAP 问题. 因此,本研究的目的是采用分析

收稿日期:2009-11-27;修订日期:2010-04-16

基金项目:国家重点实验室专项基金项目 (09Y01ESPCT); 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室专项经费资助项目

作者简介:王玉珏 (1975 ~),男,博士,副研究员,主要研究方向为工业污染控制, E-mail: wangyujue@tsinghua.edu.cn

裂解实验模拟铸造过程,探讨湿型砂热解产生 HAP 的机制和影响因素,确定湿型砂热解产生的 HAP 清单,从而为铸造空气污染控制策略与铸造清洁生产技术的研究提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究中使用的砂型铸造原材料均由铸造厂提供,包括湿型砂以及配制湿型砂的各种组分原材料,包括石英砂、煤粉和黏土等。湿型砂的组分分析结果表明,该湿型砂含有 7.18% 的活性黏土,5.28% 强热失量(主要成分为煤粉),以及少量在铸造过程中积累的热解产物,如失效黏土等,其余成分为硅砂。以上样品在烘箱中 105℃ 干燥 24 h 后保存在干燥皿中待测。

1.2 实验方法

湿型砂在铸造过程中的热解条件十分复杂,当熔化的金属浇注进入砂型后,在金属与砂型界面附近的湿型砂在瞬间的时间内被加热至 700 ~ 1 400℃ 左右(由浇注的金属种类和浇注温度决定),而距离界面较远的湿型砂则在铸件冷却与固化的过程中,随着铸件热量向砂型的传递而被逐渐加热,但是其升温速率和达到的最高温度都远低于界面处的情况^[1-13]。为了模拟湿型砂在不同位置差异巨大的热解条件,本研究采用下列 2 种分析裂解技术来模拟砂型中不同位置的湿型砂及其原材料的热解反应。

1.2.1 居里点裂解仪快速热解实验

使用居里点裂解仪(JHP-22, Japan Analytical Industry Corp.)对湿型砂进行快速热解实验,样品在氮气的环境下在 0.1 ~ 0.2 s 的时间内迅速加热至 920℃,这充分模拟了湿型砂及其原材料在铸件与砂型界面附近快速热解的条件。裂解时间为 3 s,裂解产生的 HAP 由与裂解仪直接相连的在线气相色谱(Hewlett Packard GC 5890)进行分离,并由质谱(mass spectrum, MS)与火焰电离检测器(flame ionization detector, FID)进行鉴定和定量分析^[14]。

1.2.2 热重分析仪(thermogravimetric analyzer, TGA)慢速热解实验

使用 TGA(Cahn TG-431, Thermo Electron Inc.)对湿型砂及其组分材料进行氮气环境下的慢速热解实验,采用 10 ~ 20℃/min 的升温速率将样品从室温加热至 1 000℃,这充分模拟了湿型砂及其原材料在距离铸件与砂型界面较远处的慢速热解条件。加热过程中产生的有机物采用在线 FID 进行在线监测;

加热过程中产生的 HAP 采用美国环保署挥发性有机物的检测方法(U. S. EPA method 18)进行定量检测,即采用活性炭管吸附收集 TGA 出气中的 HAP,再经二硫化碳解附后注射进入 GC-MS/FID 进行定量分析,具体操作见文献[14]。

为确定慢速热解过程中各 HAP 物质产生的温度范围,使用 TGA(TGA 2050, TA Instruments)与在线质谱(Thermostar GSD 301T, Pfeiffer Vacuum Inc.)联用的方式在线监测热解过程中各 HAP 物质的逸出^[14]。

2 结果与讨论

图 1 显示了湿型砂的热重分析结果,热解过程中释放的有机物通过在线的 FID 检测。可以发现,湿型砂的失重主要发生在 400 ~ 750℃ 之间。与之相应,FID 的检测结果表明,湿型砂热解产物中的有机物(其中包括了各种 HAP)也主要产生在 400 ~ 700℃ 之间。进一步对比湿型砂与其组分原材料的差示热重分析(differential thermogravimetric, DTG)曲线发现(见图 2),湿型砂在 200℃ 以下的失重主要是由于黏土中自由水的挥发造成的,在 400 ~ 500℃ 之间的失重主要是由于煤粉的热解失重造成的,而在 500℃ 以上的失重则是由于煤粉热解失重与黏土的层间水和结构水的挥发共同造成的。其中,湿型砂与煤粉在 400 ~ 550℃ 之间的差示热重曲线几乎完全一致,且与 FID 检测到的有机热解产物曲线很好地耦合。这表明了湿型砂热解产物中的有机物主要由湿型砂中煤粉的热解而产生。

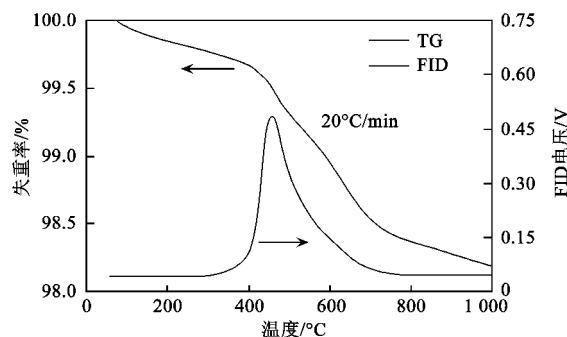


图 1 型砂的 TG 与 FID 曲线

Fig.1 TG and FID profiles of green sand

对煤粉 TGA 慢速热解的产物采用在线 MS 分析,发现煤粉热解的主要产物为甲烷、二氧化碳和水,主要 HAP 为苯、甲苯、二甲苯、酚、正己烷等物质(见图 3)。各 HAP 产生的温度不完全一致,但主要

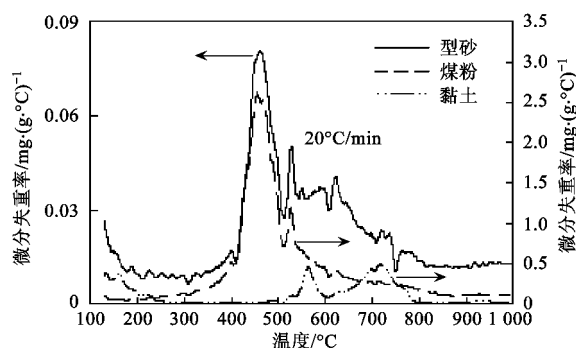


图2 型砂、煤粉与黏土的DTG曲线

Fig. 2 DTG profiles of green sand, bituminous coal, and bentonite clay

集中在400~700℃,部分HAP在更高温度下产生。由于在金属浇注以后的铸件固化和冷却过程中,砂型的大部分都会被缓慢加热至400℃以上^[1-13],因此,这些位置的湿型砂将会发生热解反应而产生HAP。

湿型砂在TGA慢速热解条件下的HAP产物GC-FID检测结果如图4,定量分析结果见表1,其中,HAP的排放因子表示为每g湿型砂热解时产生的HAP量。其中,C1~C5(分子结构中含有1~5个碳原子)是以甲烷为主的小分子烃类,C6~C16(分子结构中含有6~16个碳原子)被美国铸造业作为挥发性有机物的代表,其中含有多种HAP。由图4可知,湿型砂慢速热解的产物主要以小分子的烃类为主,主要的HAP为苯、甲苯、二甲苯。TG-MS检测到的一些高沸点HAP物质在TGA慢速热解的GC-FID分析实验中未能检出,这主要是由于U. S. EPA Method 18检测的主要是低沸点的挥发性HAP,高沸点的HAP容易凝结在活性炭管之前的传输管路中而不能被活性炭充分收集。此外,在EPA Method 18的样品采集和预处理过程中,样品的稀释倍数较大,因此,当高沸点HAP在活性炭管中的吸附量较少时将不能被检出^[5]。

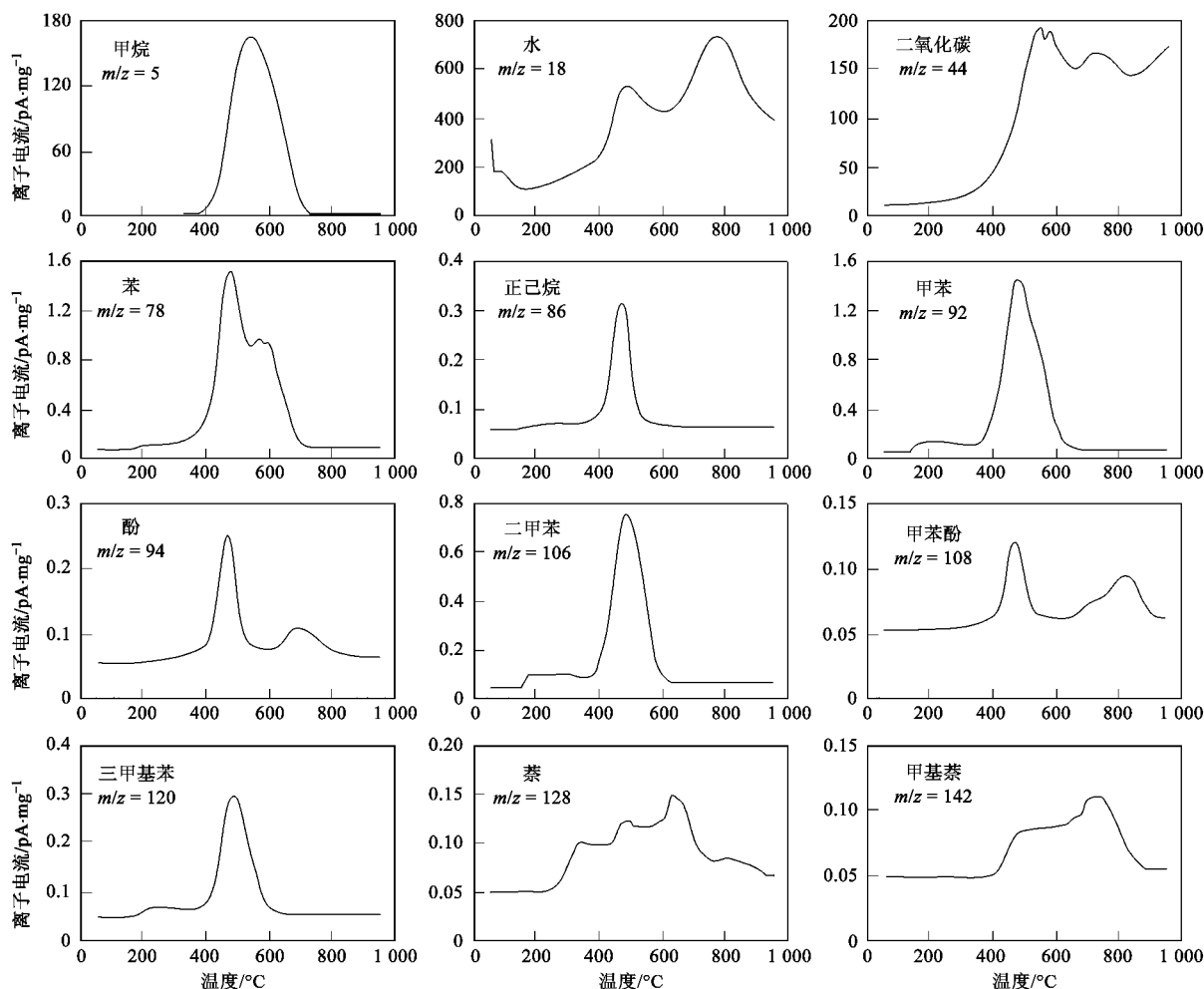


图3 煤粉的TG-MS曲线(20℃/min)

Fig. 3 TG-MS profiles of bituminous coal (20°C/min)

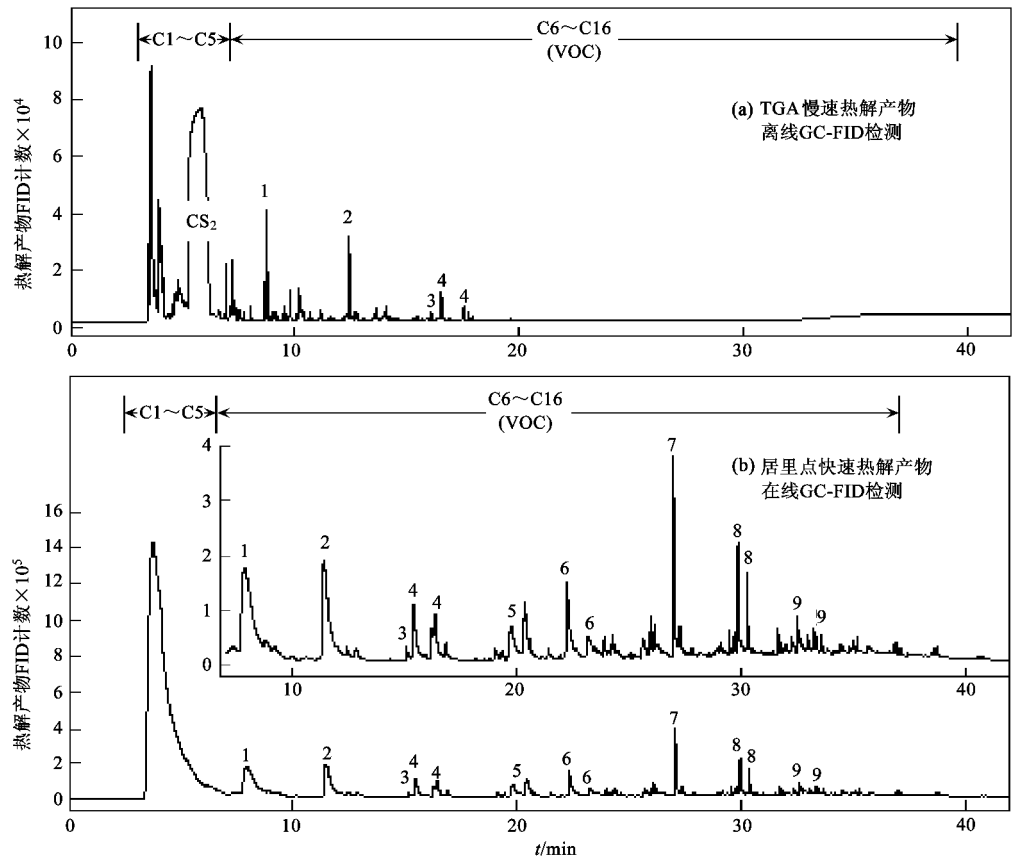


图 4 分析裂解产生的烃类空气污染物 GC-FID 检测结果

Fig.4 GC-FID responses to the hydrocarbon emissions of the bituminous coal and core binders during analytical pyrolysis

表 1 分析裂解与实际铸造过程中检测到的危险性
空气污染物排放因子

Table 1 Major hazardous air pollutant emissions from analytical
pyrolysis and actual metal casting process

图 4 中的编号 及 HAP 物质	湿型砂分析裂解实验		实际铸造 /g·t ⁻¹
	慢速热解 /g·g ⁻¹	快速热解 /g·g ⁻¹	
1 苯	17.12	51.02	65.77
2 甲苯	14.63	46.91	33.75
3 乙苯	1.04	3.81	3.787
4 二甲苯	4.78	32.83	22.95
5 苯酚		22.61	3.266
6 甲苯酚		43.19	6.268
7 萘		16.48	5.761
8 甲基萘		27.22	2.722
9 二甲基萘		9.14	0.440 4
10 正己烷			5.806
11 苯乙烯			1.692
12 甲醛			1.256
13 乙醛			1.601
14 2-丁酮			0.621 4
15 丙醛			0.299 8
A:前 9 种 HAP 总和			144.71
B:所有 HAP 总和			155.99
A/B /%			92.77

与 EPA Method 18 相比,湿型砂居里点裂解仪快速热解的 HAP 产物直接传输至在线 GC-FID 进行分析,避免了样品冷凝损失与稀释的问题,因此,检测到的 HAP 成分较为完整(见图 4),定量分析结果见表 1,HAP 的排放因子表示为每 g 湿型砂热解时产生的 HAP 量.在目前设置的 GC 条件下,检测到的主要 HAP 物质有 9 种(邻、间、对同分异构体视为同种物质),其它 HAP 物质可通过改变 GC 设置加以检测^[6].

对比湿型砂 TGA 慢速热解与居里点快速热解的结果,发现湿型砂快速热解的产物比慢速热解的产物要复杂,且产率也高很多.这主要是因为快速热解会导致煤分子结构更加彻底地裂解,并抑制了自由基的重组,有利于产生挥发性的 HAP^[7].因此,湿型砂快速热解的挥发性 HAP 产率远远高于慢速热解时的产率.以上实验的结果表明,在砂型中不同位置的湿型砂由于热解条件的不同,产生的 HAP 组分和产率会有较大的差异.

表 1 同时列出了实际湿型砂铸造过程中检测到的所有 15 种 HAP^[8],其中 HAP 的排放因子表示为

浇铸每 t 铸件产生的 HAP 量. 对比居里点快速热解中获得的 HAP 清单发现,居里点快速热解实验中检测到的这 9 种 HAP 也是实际铸造中检测到的 HAP 清单中的主要成分:这 9 种 HAP 物质占 HAP 总量的 92.77%. 因此,可以认为分析裂解实验检测到的 HAP 和实际铸造检测到的 HAP 成分基本一致的,采用分析裂解技术获取湿型砂铸造过程产生的主要 HAP 清单是可靠的. 同时,与进行实际铸造获取 HAP 清单的方法相比,快速裂解实验极大地降低了获取铸造过程 HAP 清单的检测成本和检测时间.

进一步对比快速分析裂解与实际铸造的 HAP 构成发现,与快速裂解分析实验相比,实际铸造中检测到的高沸点 HAP 组分在 HAP 总量中所占比例较低,这主要是因为在实际铸造过程中,高沸点 HAP 产物中的很大部分会冷凝在砂型中温度较低的区域和粉尘颗粒物上^[1,19],由于实际铸造中采用的 HAP 检测方法(EPA Method 18)检测的是气态污染物,因此冷凝部分的高沸点 HAP 未被定量计入到表 1 中. 与之相反,快速分析裂解中的 HAP 产物直接送入在线 GC-FID 进行分析,避免了高沸点 HAP 产物由于冷凝而未被检测的问题. 因此,快速分析裂解获取的 HAP 清单更为完整和准确地反映了湿型砂热解时的 HAP 产物构成,而实际铸造获取的 HAP 清单则主要反映了铸造过程中作为气态污染物排放的 HAP 构成(值得指出的是,部分冷凝的高沸点 HAP 在通风、受热等条件下,仍然会进入大气环境中).

3 结论

(1)湿型砂铸造过程产生的 HAP 主要是由于湿型砂中的煤粉热解产生的. 煤粉在慢速加热至 350℃ 以上时开始产生各种 HAP,其主要成分为苯、甲苯和二甲苯(BTX),绝大部分的 HAP 产生在 350~700℃. 煤粉快速热解时的 HAP 产率明显高于慢速热解时的产率,且 HAP 的成分构成也更为复杂,主要成分除 BTX 外还有苯酚、萘、甲基萘等物质.

(2)分析裂解实验较好地模拟了铸造过程中湿型砂的热解反应过程,分析裂解实验中检测到的 HAP 物质和实际铸造中检测到的 HAP 物质成分基本一致. 因此,采用分析裂解实验获取铸造过程的 HAP 清单的方法是可行的. 与传统的采用实际铸造获取 HAP 清单的方法相比,分析裂解实验可以大幅度降低获取铸造过程 HAP 清单的检测成本和检测时间.

参考文献:

- [1] 黄天佑. 粘土湿型砂及其质量控制 [M]. 北京:机械工业出版社,2007. 1-3.
- [2] U. S. EPA Office of Compliance Sector Notebook Project. Profile of the metal casting industry. EPA/310/R-97/004 [R]. Washington DC: U. S. Environmental Protection Agency,1998. 4-7.
- [3] Modern Casting Staff Report: Change is in the air [J]. Modern Casting, 2006, 96(10): 22-24.
- [4] Schifo J F, Radia J T, Crandell G R, *et al.* Iron foundry hazardous air pollutants "what we know and what we don't" [J]. Am Foundry Soc Trans, 2003, 111: 1173-1190.
- [5] Crandell C R, Schifo J F, Mosher G C. Organic HAP emission measurements for iron foundries and their use in development of an AFS HAP guidance document [J]. Am Foundry Soc Trans, 2006, 114:819-835.
- [6] Technikon Environmental Development Center. Pre-production air emission test report; Part 1-3 [R]. McClellan, CA: Technikon Environmental Development Center, 2001.
- [7] Glowacki C R, Crandell G R, Cannon F S, *et al.* Emissions studies at a test foundry using an advanced oxidation-clear water system [J]. Am Foundry Soc Trans, 2003, 111: 579-598.
- [8] Goudzwaard J E, Kurti C M, Andrews J H, *et al.* Foundry emissions effects with an advanced oxidation blackwater system [J]. Am Foundry Soc Trans,2003, 111: 1191-1211.
- [9] 石晶玉,黄天佑,石红玉,等. 铸造动物蛋白质胶型芯砂的清洁生产工艺 [J]. 中国环境科学,2001,21(4):339-342.
- [10] 李英民,高丽艳,姜桂艳,等. 新型动物胶粘结剂 CO₂ 吹气硬化工艺 [J]. 沈阳工业大学学报,2008,30(6):639-642.
- [11] Shih T S, Hsiua S S, Hong C H. Movements of vaporization interface and temperature distributions in green sand molds [J]. Am Foundry Soc Trans, 1996, 104: 481-489.
- [12] Hsiao S S, Chang W J. Cooling analysis of castings in green sand molds [J]. Am Foundry Soc Trans, 1998, 106: 595-600.
- [13] Wang Y J, Cannon F S, Voigt R C, *et al.* Effects of advanced oxidation on green sand properties via iron casting into green sand molds [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(9): 3095-3101.
- [14] Wang Y J, Huang H, Cannon F S, *et al.* Evaluation of hydrocarbon emission characteristics of typical carbonaceous additives in green sand foundries [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41: 2957-2963.
- [15] Wang Y J, Cannon F S, Salama M, *et al.* Characterization of pyrolysis products from a biodiesel phenolic urethane binder [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(5): 1559-1564.
- [16] Dungan R S, Reeves J B. Pyrolysis of foundry sand resins: a determination of organic products by mass spectrometry [J]. J Environ Sci Heal A, 2005, 40(8): 1557-1567.
- [17] Berkowitz N. The chemistry of coal [M]. New York: Elsevier Science, 1985.
- [18] Technikon Environmental Development Center. Baseline pouring, cooling, shakeout of coreless greensand with seacoal poured with iron [R]. McClellan CA: Technikon Environmental Development Center, 2003. 1-57.
- [19] Chang M C O, Chow J C, Watson J G, *et al.* Characterization of Fine Particulate Emissions from Casting Processes [J]. Aerosol Sci Technol, 2005, 39(10): 947-959.