分析裂解技术在砂型铸造空气污染控制中的应用研究

王玉珏,赵琪,陈颖,汪诚文
(清华大学环境科学与工程系,北京 100084)

摘要:采用分析裂解技术模拟砂型铸造过程中原材料的热解过程,并采用 GC-FID/MS 等对分析裂解产生的挥发性有机物与危险性空气污染物进行了分析. 通过与实际铸造过程中产生的空气污染物的对比发现,分析裂解与实际铸造过程中产生的空气污染物在种类与构成上都十分相似,主要由苯、甲苯和酚组成. 此外,采用分析裂解技术比较不同原材料的空气污染物产生量,可以准确地预测使用不同原材料进行铸造生产时的空气污染物相对变化趋势. 分析裂解与实际铸造的空气污染物检测结果均表明,与传统的酚醛树脂黏合剂相比,采用新型的无萘型酚醛树脂黏合剂进行铸造,可减少 50% 以上的多环芳烃污染物;采用动物蛋白质胶型黏合剂可减少 90% 以上的危险性空气污染物. 与传统的在试验性铸造厂进行小规模实际铸造,并对空气污染物进行检测以获取原材料空气污染物清单的方法相比,分析裂解技术可以更为快速和准确地建立原材料的空气污染物清单,比较不同原材料的空气污染物的相对变化趋势,从而为铸造企业选用合适的清洁原材料以及新型清洁原材料的研究和改进提供理论指导和科学依据.

关键词:分析裂解技术;砂型铸造;空气污染控制;挥发性有机物;危险性空气污染物
中图分类号:X502;X38 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)02-0547-06

Application of Analytical Pyrolysis in Air Pollution Control for Green Sand Casting Industry

WANG Yu-jue, ZHAO Qi, CHEN Ying, WANG Cheng-wen
(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Analytic pyrolysis was conducted to simulate the heating conditions that the raw materials of green sand would experience during metal casting process. The volatile organic compound (VOC) and hazardous air pollutant (HAP) emissions from analytical pyrolysis were analyzed by gas chromatograph-flame ionization detector/mass spectrometry (GC-FID/MS). The emissions from analytical pyrolysis exhibited some similarity in the compositions and distributions with those from actual casting processes. The major compositions of the emissions included benzene, toluene and phenol. The relative changes of emission levels that were observed in analytical pyrolysis of the various raw materials also showed similar trends with those observed in actual metal casting processes. The emission testing results of both analytic pyrolysis and pre-production foundry have shown that compared to the conventional phenolic urethane binder, the new non-naphthalene phenolic urethane binder diminished more than 50% of polycyclic aromatic hydrocarbon emissions, and the protein-based binder diminished more than 90% of HAP emissions. The similar trends in the two sets of tests offered promise that analytical pyrolysis techniques could be a fast and accurate way to establish the emission inventories, and to evaluate the relative emission levels of various raw materials of casting industry. The results of analytical pyrolysis could provide useful guides for the foundries to select and develop proper clean raw materials for the casting production.

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

金属铸造业是汽车、机械制造等行业的基础产业,在国民经济中具有十分重要的地位. 在多种铸造方式中,砂型铸造由于生产成本低、工艺简单等优点,在世界上被普遍和大量使用. 据统计,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,我国铸造业 2006 年排放的废气约为 300 ~600 亿 m^3,其中绝大部分是砂型铸造企业排放的[3]. 近年来的研究发现,砂型铸造厂排放的废气中除含有人们熟知的 CO、CO_2 等温室气体外,还含有数量众多的挥发性有机物(volatile organic compound, VOC)和危险性空气污染物(hazardous air pollutant, HAP). 在美国环保局列出的 188 种危险性空气污染物中,砂型铸造厂废气中已经检测出的多达 40 余种,如甲醛、苯和苯酚等[4~6].

研究发现,砂型铸造过程中产生的 VOC 和 HAP 主要来源于制作砂型和砂芯的原材料(如煤粉和有机黏合剂等)在铸造过程中的热解[7~9]. 当熔化的

收稿日期:2009-04-21;修订日期:2009-07-08
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
作者简介:王玉珏(1975~),男,博士,助理研究员,主要研究方向为工业污染控制,E-mail:wangyujue@tsinghua.edu.cn

金属浇铸进入砂型后,煤粉和有机黏合剂等在高温和缺氧的情况下热解,产生大量的 VOC,其成分主要为苯、酚以及它们的多种烃基替代衍生物,其中的多种有机物由于毒性和致癌性较大而被美国环保局列为了 HAP.

近年来,各工业发达国家都非常重视铸造业 VOC 与 HAP 的污染控制技术研究. 各国相继研制了种类众多的新型型砂添加剂和型芯黏合剂,期望能够替代传统的原材料,在满足铸造生产要求的同时减少空气污染物[10~17]. 然而,在实际生产中大量使用这些新型原材料前,对其空气污染物的特征进行研究是十分必要的. 目前国外通常采用在试验性铸造厂中进行小规模的实际铸造,检测铸造过程产生的空气污染物以获取各种原材料的空气污染物清单[4,5,18~20]. 然而,此方法存在干扰因素多、工作量大、耗时长和费用高等缺点,难以满足种类众多的新型原材料的分析要求. 因此,本研究的主要目标是建立能准确模拟铸造过程中原材料热解反应的实验室模拟方法,并与现代分析技术结合,定性和定量地分析原材料热解反应产生的空气污染物,快速可靠地建立原材料的空气污染物清单,以期为新型原材料的研究和改进,为铸造企业选择合适的新型清洁原材料提供理论依据和指导.

1 材料与方法

1.1 使用材料

本研究所测试的砂型铸造原材料均由铸造厂提供,其中,烟煤煤粉和酚醛树脂黏合剂(phenolic urethane binder)是该铸造厂目前日常生产中所采用的原材料,动物蛋白质胶型黏合剂与无萘型酚醛树脂黏合剂是新研制的型芯黏合剂,目前还在测试阶段,尚未在大规模实际生产中使用.

煤粉未经进一步处理,直接用于分析裂解实验. 而 3 种型芯黏合剂则按铸造厂制备型芯的方法与硅砂按一定比例混合后制作成型芯,再经破碎与研磨成为颗粒后用于分析裂解实验[21~23].

1.2 实验方法

本研究采用分析裂解(analytical pyrolysis)技术模拟铸造过程中原材料的热解反应,使用 JHP-22 型居里点热裂解仪(Japan Analytical Industry Corp)在 0.1~0.2 s 的时间内将合金箔片所包裹的样品迅速加热至920℃,裂解时间 3 s. 这充分模拟了铸造过程中熔化的金属浇铸进入砂型后原材料的快速热解反应过程. 分析裂解产生的空气污染物由与裂解仪直接相连的气相色谱仪(Hewlett Packard GC 5890)进行分离,并经质谱(mass spectrum, MS)和火焰电离检测器(flame ionization detector, FID)进行鉴定和分析[21~23].

为了验证分析裂解产生的空气污染物能否较好地代表实际铸造过程中产生的空气污染物,本研究将分析裂解过程中产生的空气污染物与美国试验性铸造厂进行的实际铸造空气污染物的检测结果进行了对比[18~20].

2 结果与讨论

图 1 显示了分析裂解产生的有机空气污染物的 GC-FID 检测结果. 其中,C1~C5 为包含 1~5 个碳原子的有机物,主要成分是甲烷,还有少量乙烷、丙烷以及低分子量的 HAP,如乙醛等[21~23]. C6~C16 是停留时间在己烷与十六烷之间的有机物,其总和通常被美国铸造业作为 VOC 的代表参数[4~6]. 由图 1 可见,4 种原材料的 VOC 产物中,HAP 占了很大比例,其具体名称参见表 1,其余一些主要的峰经 MS 鉴定,不属于 HAP 而未在图 1 中注明,分析裂解产生的 HAP 定量分析结果参见文献[21~23].

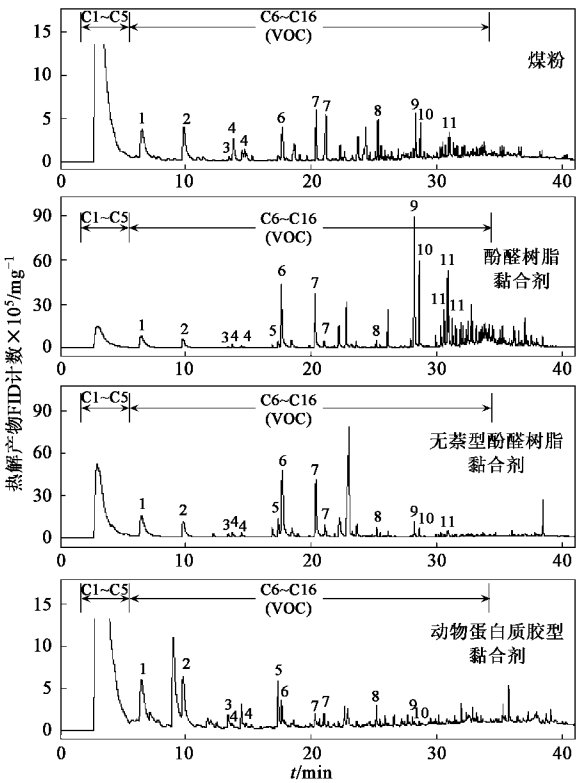

图 1 分析裂解产生的烃类空气污染物 GC-FID 检测结果

Fig. 1 GC-FID responses to the hydrocarbon emissions of the bituminous coal and core binders during analytical pyrolysis

表 1 列出了在试验性铸造厂进行的实际铸造空气污染物的检测结果,其中,酚醛树脂 A 与酚醛树脂 B 为传统的酚醛树脂黏合剂,动物蛋白质胶型黏合剂为美国 GM 公司研制的新型黏合剂,无萘型酚醛树脂黏合剂则是传统酚醛树脂黏合剂的改进产品[20].酚醛树脂 A 与动物蛋白质胶型黏合剂、酚醛树脂 B 与无萘型酚醛树脂是 2 组对比试验,用于比较在同一铸造条件下使用不同型芯黏合剂进行铸造生产时产生的相对空气污染物水平.由于 2 组对比试验的铸造条件不同,所以空气污染物不能进行比较,而只能比较同一组内的 2 种黏合剂的空气污染物水平.

通过对比分析裂解与实际铸造过程中检测到的 HAP 物质成分发现,二者的主要成分十分相似.除动物蛋白质胶型黏合剂外,表 1 中所列的 11 种 HAP 物质的总和占实际铸造过程中检测到的所有 HAP 物质总量的 90% 以上.因此,采用分析裂解技术获取铸造过程中主要 VOC 与 HAP 物质的空气污染物清单是可行的.动物蛋白质胶型黏合剂热解时产生的低分子量 HAP 物质(如乙醛、丁酮等)较多,可大约占到 HAP 总量的 15%[18].由于这些低分子 HAP 未包括在表 1 所列的 11 种 HAP 物质中,因此,这 11 种 HAP 只占动物蛋白质胶型黏合剂产生的 HAP 总量的 82%.

表 1　分析裂解与实际铸造过程产生的主要危险性空气污染物

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

图 1 中的 HAP 物质		实际铸造过程中铸件的 HAP 排放因子[18~20]/g·t^{-1}				
序号	名称	煤粉	酚醛树脂 A	动物蛋白质胶型黏合剂	酚醛树脂 B	无萘型酚醛树脂
1	苯	25.95	47.13	8.48	64.27	82.69
2	甲苯	17.01	10.39	6.26	17.69	22.36
3	乙苯	1.68	0.36	0.41	1.35	1.59
4	二甲苯	10.25	3.95	0.95	9.53	11.30
5	苯胺	—	29.26	—	12.38	12.97
6	苯酚	2.72	53.07	0.59	44.00	55.07
7	甲苯酚	—	18.46	—	10.12	13.47
8	萘	3.13	12.70	0.59	6.44	6.08
9	2-甲基萘	2.31	20.09	—	5.62	2.59
10	1-甲基萘	1.32	10.43	—	3.22	1.63
11	二甲基萘	—	13.61	—	1.34	0.64
实际铸造过程以上 11 种 HAP 总和(A)		64.36	219.45	17.28	175.96	210.38
实际铸造过程所有种类 HAP 总和(B)		71.30	238.54	21.05	179.94	214.50
A/B/%		90.27	91.99	82.11	97.79	98.08

进一步对分析裂解与实际铸造产生的 HAP 构成进行分析,可以发现两者的构成也是十分相似的.图 2(a)和 2(d)比较了传统酚醛树脂黏合剂在分析裂解和实际铸造中产生的各种 HAP 物质占 HAP 总量的质量分数.可以看出,分析裂解与实际铸造产生的 HAP 物质构成十分相似,主要成分均为苯、苯酚、甲苯酚和多环有机物(polycyclic organic matter, POM).其中,实际铸造过程 POM 在 HAP 总量中所占比例比分析裂解 POM 的比例低,这主要是因为在实际铸造过程中,POM 由于沸点较高,容易凝结在粉尘等物质上而未被作为气态污染物检测到.与之相比,分析裂解试验中产生的 POM 直接进入 GC 进行分析而没有损失.因此可以认为,分析裂解更好地反映了原材料热解产生的空气污染物总量(包括冷凝与不冷凝的部分),而实际铸造的检测结果则更好地反映了气态空气污染物的情况(不包括冷凝在粉尘等物质上的 POM).

如表 1 所示,分析裂解与实际铸造的空气污染物分析结果都显示了使用无萘型酚醛树脂进行铸造时,POM 的产生量大幅下降,这也是研制无萘型酚醛树脂黏合剂的主要目的.由于无萘型酚醛树脂产生的 POM 只占 HAP 总量的很小部分,因此,POM 冷凝基本上不会对实际铸造中观测到的气态 HAP 构成产生影响.此时,分析裂解与实际铸造 HAP 构成的相似性得到了很好的体现,如图 2(b)和 2(e)所示.可以发现,分析裂解很好地反映了实际铸造过程中产生的 HAP 物质的构成.

图 2(c)和 2(f)比较了动物蛋白质胶型黏合剂在分析裂解与实际铸造中产生的 HAP.可以看出,动物蛋白质胶型黏合剂热解产生的 HAP 主要是苯和甲苯,其他种类的 HAP 所占比例较小.由于动物蛋白质胶型黏合剂产生的 HAP 量大幅下降,一些 HAP 物质的浓度过低,因此在实际铸造的空气污染物检测中未被检测到,但这并不意味着动物蛋白质

胶型黏合剂不会产生这些 HAP. 在实际铸造空气污染物的检测中一般采用活性炭管等材料吸附空气中的 HAP 物质,随后再使用萃取剂(1 ~ 2 mL)提取活性炭吸附的 HAP,然后将少量(1 ~ 2 μL)含有 HAP 的萃取剂注射进入 GC 进行分析,在此过程中,由于吸附与解附过程中样品的损失,加之被注射进入 GC 的萃取剂只占解附时所使用萃取剂的很小比例,稀释倍数较大(约1 000倍),因此,当空气中某些 HAP 浓度较低时就有可能检测不到. 与之相比,分析裂解的产物直接进入 GC 进行分析,不存在样品损失与稀释的问题,检测的阈值可以大幅度提高,检测得到的空气污染物清单将更为完整和准确. 如表 1 与图 2(c)和 2(f)所示,分析裂解实验中检测到了一些在实际铸造空气污染物检测中未检测到的 HAP,更准确地反映了动物蛋白质胶型黏合剂热解时可能产生的空气污染物清单.

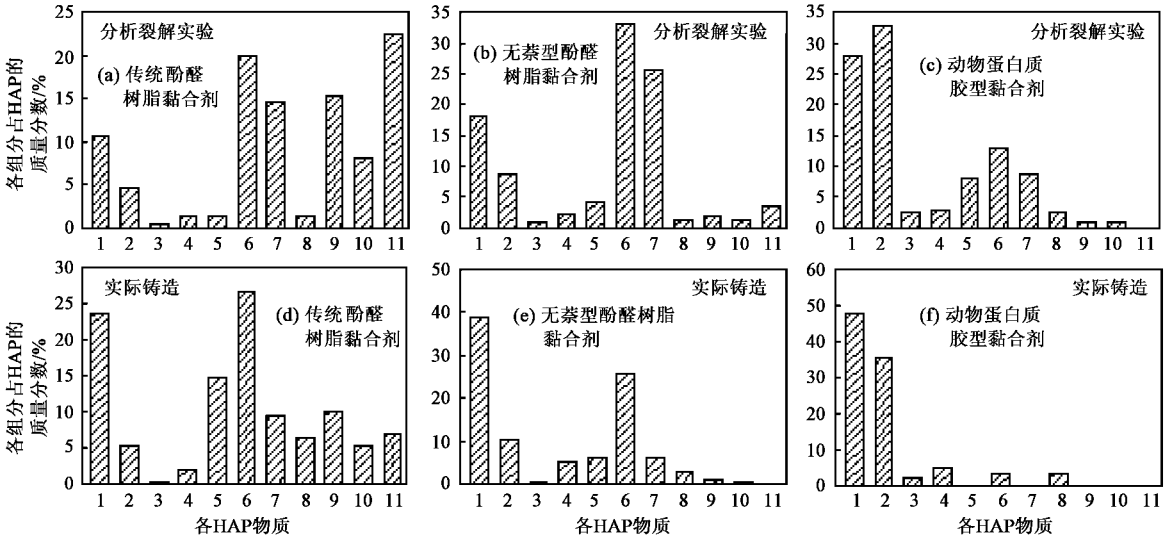

图 2 分析裂解与实际铸造过程中产生的主要危险性空气污染物构成

Fig. 2 Distributions of major hazardous air pollutant emissions from analytical pyrolysis and actual metal casting

由于影响铸造空气污染物排放因子的因素很多,实际铸造企业的排放因子与其生产情况密切相关,一般需要经过实地检测才能确定. 因此,无论是在试验性铸造厂进行实际铸造获得的排放因子,还是分析裂解获得的排放因子都不能直接用于估算实际铸造企业的空气污染物排放量. 但是,在试验性铸造厂进行不同铸造原材料和铸造工艺的空气污染物对比试验具有十分重要的意义,对铸造企业选择清洁的原材料和生产工艺都有着十分重要的指导意义. 美国铸造协会、环保局等单位为此成立了专门的研究机构在试验性铸造厂中对众多的原材料和铸造工艺进行了空气污染物的研究,用于比较各种原材料和铸造工艺的空气污染物的相对变化趋势[4, 18 ~ 20]. 然而,采用小规模实际铸造进行空气污染物的对比试验存在着工作量大、费用高、耗时长、干扰因素多等问题. 因此,本研究尝试了采用分析裂解技术对砂型铸造多种原材料的空气污染物相对变化趋势进行预测,以期降低分析的工作量和费用,提高分析效率.

图 3 比较了分析裂解与实际铸造空气污染物的 2 组对比实验结果. 图 3(a)显示了在相同铸造条件(铸件重量、形状、浇铸温度等)下,采用传统酚醛树脂黏合剂与无萘型酚醛树脂黏合剂进行实际铸造的空气污染物相对变化趋势,以及采用分析裂解时,两者的相对变化趋势. 可见,采用无萘型黏合剂进行铸造时,POM 的产生量有了较大的下降,但低沸点的 HAP,如苯、甲苯等的产生量都有一定量的增加. 分析裂解很好地预测了这一趋势,分析裂解中检测的主要 HAP 的变化趋势与实际铸造中观察到的变化趋势完全一致. 其中,除乙苯、苯胺的预测结果与实际铸造检测结果在相对变化的程度上有较大差距外,其他 HAP 的相对变化趋势都与实际铸造的检测结果大致相符(POM 变化趋势上的差异主要是由于实际铸造中 POM 冷凝造成的).

图 3(b)比较了采用传统酚醛树脂黏合剂与动物蛋白质胶型黏合剂的空气污染物变化趋势. 可以发现,除乙苯有小幅度上升外,采用动物胶型黏合剂大幅度地降低了实际铸造中产生的多种 HAP. 同时

发现,分析裂解再次准确地预测了这一变化趋势,分析裂解中检测的主要 HAP 的变化趋势与实际铸造中观察到的趋势完全一致. 除甲苯与苯胺的预测结果与实际铸造检测结果在相对变化的程度上有较大差距外,其他 HAP 的相对变化趋势都与实际铸造的检测结果大致相符.

采用分析裂解技术研究不同原材料的在铸造过程中的空气污染物变化趋势是可行的,可以极大地降低采用小规模实际铸造进行空气污染物分析的工作量、费用和时间,提高了分析的效率.

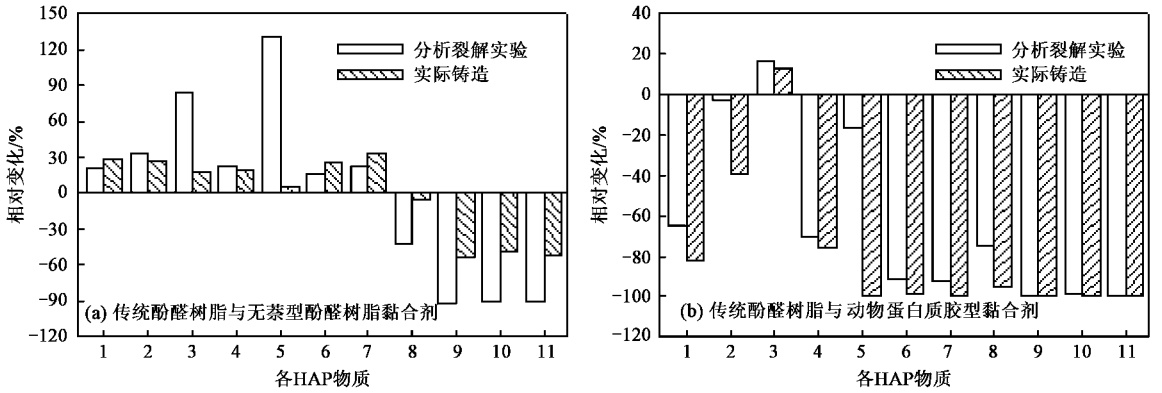

图 3　不同型芯黏合剂的空气污染物相对变化趋势

Fig. 3　Relative emission changes of the various core binders

3　结论

(1)分析裂解技术较好地模拟了铸造过程中原材料的热解反应过程,分析裂解产生的空气污染物与实际铸造过程中产生的空气污染物在种类与构成上都大致相同. 由于避免了在实际铸造空气污染物检测过程中可能在采样、样品处理与分析过程中发生的样品损失与稀释等问题,采用分析裂解技术获得的原材料空气污染物清单更为完整和准确.

(2)采用分析裂解技术预测的不同原材料空气污染物的相对变化趋势与实际铸造的空气污染物检测结果一致,分析裂解技术可以用于对不同原材料的空气污染物水平进行比较和分析,从而为新型原材料的研制与改进提供科学依据,为铸造企业选用清洁的原材料进行生产提供理论指导.

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] 张红. 绿色铸造标准研究[J]. 机电产品开发与创新,2008,**21**(6):1-5.

[4] Technikon Environmental Development Center. Pre-production air emission test report; Part 1-3 [R]. McClellan, CA: Technikon Environmental Development Center, 2001.

[5] 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.

[6] Goudzwaard J E, Kurtti 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.

[7] Allen G R, Archibald J J, Keenan T. Hazardous air pollutants: a challenge to metal casting industry [J]. Am Foundry Soc Trans,1991,**99**:585-593.

[8] McKinley M D, Jefcoat I A, Herz W J, *et al*. Air emissions from foundries: a current survey of literature, suppliers and foundrymen [J]. Am Foundry Soc Trans,1993,**101**:979-990.

[9] Fox J R, Adamovits M, Henry C. Strategies for reducing foundry emissions [J]. Am Foundry Soc Trans,2002,**110**:1299-1309.

[10] Eppley M C, Laitar R A, Pahr E R, *et al*. Improved phenolic urethane cold box foundry resin system [J]. Am Foundry Soc Trans, 2005, **113**:505-510.

[11] LaFay V S, Neltner S L, Taulbee D N, *et al*. Evaluating emission characteristics of sea coal and sea coal supplements using advanced analytical techniques [J]. Am Foundry Soc Trans, 2000, **108**:713-718.

[12] Giese S R, Thiel G R, Herreid R M, *et al*. Influence of protein-based biopolymer-coated olivine core sands on olivine green sand molding properties [J]. Am Foundry Soc Trans, 2002, **110**: 595-601.

[13] 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.

[14] 李英民,高丽艳,娄桂艳,等. 新型动物胶粘结剂 CO_2 吹气硬化工艺[J]. 沈阳工业大学学报, 2008, **30**(6):639-642.

[15] Thiel G, Giese S R. Effects of using causticized lignite as a seacoal replacement on mold gas emissions [J]. Am Foundry Soc

Trans, 2005, **113**: 471-484.

[16] Trinowski D M, Ladegourdie G, Löchte K. New coldbox binder system for improved productivity [J]. Am Foundry Soc Trans, 1999, **107**: 51-57.

[17] 谢华生,李汉锟,吕德志,等. 坚持循环经济,开发绿色铸造粘结剂,推进铸造业走清洁生产之路[J]. 制造技术与机床, 2008, **10**: 15-19.

[18] Technikon Environmental Development Center. Hormel core test in aluminum and Hormel core test in iron [R]. McClellan, CA: Technikon Environmental Development Center, 2001, February 7. 1-111.

[19] Technikon Environmental Development Center. AO process test iron [R]. McClellan CA: Technikon Environmental Development Center, 2003, June 1. 1-67.

[20] Technikon Environmental Development Center. Emission comparison of phenolic urethane binders with standard solvents and naphthalene-depleted solvents [R]. McClellan, CA: Technikon Environmental Development Center, 2003, July 30. 1-85.

[21] 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**: 1559-1564.

[22] Wang Y J, Cannon F S, Salama M, *et al*. Characterization of hydrocarbon emissions from green sand foundry core binders by analytical pyrolysis [J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**: 7922-7927.

[23] 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.