

铸造型砂热解气体产物的快速检测与分析方法

杨淑圳¹, 朱世根¹, 骆祎岚¹, 白云峰¹, 丁浩¹, 胡菊芳²

(1. 东华大学机械工程学院纺织装备教育部工程研究中心, 上海 201620;

2. 义乌云溪新材料科技有限公司, 浙江义乌 322000)

摘要: 建立了一种型砂热解气体产物的快速检测与分析方法。采用管式高温炉热解型(芯)砂, 并将型(芯)砂热解后的气体产物通入到装有高精度传感器组的气室, 进行实时检测。将热解前后气体浓度的最大增量作为检测结果。试验前, 采用渗透管传递法检验了传感器的准确度, 确保检测数据的准确性; 试验后, 采用格鲁布斯法剔除检测结果中离散的异常数据。利用该方法, 对铸造厂普遍使用的煤粉湿型砂进行了检测验证。结果表明: 使用的气体传感器满足准确度要求。检测的8组试样中, 只有其中一组VOCs数据存在异常, 说明该检测方法具有较好的可重复性。煤粉湿型砂检测到的热解气体中, 产物除CO₂外, 还包括部分CO、SO₂、VOCs等气体。

关键词: 型砂; 热解气体; 格鲁布斯法; 气体监测

砂型铸造行业污染严重。据统计, 我国铸造行业每年废气排放量达数亿吨^[1], 并且随着铸件产量的增加而增加。为此, 国家十分重视铸造污染物的排放控制。

砂型铸造工艺简单、成本低, 能生产各类复杂形状铸件, 是目前最主要的铸造方法^[2], 同时也是铸造行业废气排放的主要来源。砂型铸造采用原砂、陶土粘结剂及煤粉等添加物混合而成的型砂造型。浇注过程中, 型砂与高温的熔融金属液接触时, 型砂的一些组分快速热解而产生大量有害气体。其中, 型砂的主要成分石英由 β 相向 α 相转变, 呈现高温稳定性^[3]且不会产生热解。故型砂热解产生的气体主要来源于陶土粘结剂和煤粉等附加成分。

湿型砂中添加少量煤粉, 可使铸型具有良好的抗粘砂能力, 获得表面光洁的铸件^[4-6]。然而, 煤粉湿型砂热解产生的绝大部分气体来源于煤粉的热解, 其中可检测到的危险性空气污染物(HAP)达40多种^[7]。为实现绿色铸造, 研究造型材料的热解气体产物的种类与排放量, 成为研究者密切关注的课题。

过去的十几年里, 研究人员先后发现, 淀粉、生物柴油、动物胶等添加剂可以代替煤粉的部分作用, 并分别采用热解-气相色谱/质谱联用技术(Py-GC/MS)^[8], 热解-气相色谱/火焰离子化检测器(Py-GC/FID)^[9-11], 热重-傅里叶变换红外光谱(TGA-FT-IR)等方法分析碳质添加剂高温裂解后的挥发性有机物(VOCs)清单。这些分析方法检测精度高, 但仪器价格昂贵、对测试环境要求高、操作复杂、测试时间长, 不适合铸造工厂(车间)实验室的实际应用。因而, 研发简便易行的型砂热解气体的快速检测和分析方法, 具有重要的现实意义。

本研究采用管式高温炉热解型砂试样, 将热解后的气体产物通过管道通入装有传感器组的气室, 并由传感器组检测气室内CO、CO₂、SO₂、VOCs等主要气体成分的浓度。将热解前后气体浓度的最大增量作为热解气体的实际检测数据。所得的结果采用格鲁布斯法来检验、判断试验的可重复性, 采用渗透管传递法检验气体传感器的准确度, 以保证检测数据的准确性。最后以煤粉湿型砂检测数据为基础, 采用等级法表征造型材料气体排放程度。

作者简介:

杨淑圳(1993-), 男, 硕士, 主要研究方向为造型材料与铸造工艺。电话: 18019362103, E-mail: 2841825652@qq.com

通讯作者:

朱世根, 男, 博士, 教授, 博士生导师。电话: 021-67792813, E-mail: sgzhu@dhu.edu.cn

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)

09-0952-06

收稿日期:

2020-04-06 收到初稿,

2020-05-29 收到修订稿。

1 材料和方法

1.1 试验材料与仪器

试验材料为煤粉湿型砂，主要由石英砂、膨润土、煤粉（技术指标见表1）及其他添加剂配制，样品取自山东济南某铸造厂的造型生产线上。

试验仪器：SGH双盘红外线烘干机，SFZ型智能控制发气性能试验仪，Thermo Scientific™ 146i型多气体校准器，标准钢气瓶，自制型砂热解气体产物检测仪。自制型砂热解气体产物检测仪主要包含三个模块：型砂热解模块、气体检测模块和数据获取模块。其原理如图1所示，型砂热解模块由能加热到1 000 ℃以上的管式炉实现，管式炉的耐高温石英管末端与气室相连。气体检测模块的核心是气室内阵列的高精度气体传感器组，气体传感器每秒获得一组数据。通过GPRS数据传输单元将传感器组检测的数据（串口数据）转换成TCP/IP数据包，并实时传输到计算机上的气体监测平台。气体检测模块中，气室内的气体传感器组主要包括CO、CO₂、SO₂、VOCs等气体传感器。

1.2 试验方法

为了分析型砂在特定温度下高温热解的情况，先通过型砂发气性试验确定型砂完全分解的温度和在此温度下完全分解所需的时间，并以此作为型砂热解模块的条件。然后在此条件下，测试空载（无试样）和加载（有试样）时的气体，再通过计算空载和加载时对应气体浓度最大变化量（最大增量）来表征单位质量型砂热解产物的检测结果。试验流程见图2。

1.2.1 加热温度

浇注过程中，表层型砂在热传导和热辐射作用下迅速升温至700~1 400 ℃（由浇注温度决定）。目前能准确反映加热温度与型砂热解情况关系的方法是热分析法，主要包括差热分析与差示扫描量热法（DTA，DSC）、热重分析法（TGA）^[12]。近年来，许多研究者分别对煤粉湿型砂做过热分析试验，结果表明：煤粉湿型砂在高于1 000 ℃后质量基本保持恒定^[7, 13]。另外，国家标准《铸造用砂及混合料试验方法》中规定型砂发气性实验加热温度为1 000 ℃^[14]。由此，为较好地反映型砂与铁液接触瞬间的实际情况，在型砂热解气体检测试验中，型砂加热温度均设置为1 000 ℃。

1.2.2 加热时间

型砂发气性试验是研究型砂热解气体与时间关系的一种重要手段。该试验是将单位质量的型砂，在特定的恒温条件下，保温至型砂热解产生的气体量达到最大值（即发气量）。同质量型砂试样的条件下，不同加热温度进行的发气性试验所得到的发气量有所不

同^[15]。达到发气量所需要的时间即为型砂在该温度下完全热解所用的时间。

试验前先分别将煤粉湿型砂试样放入SGH双盘红外线烘干机烘干，而后取1 g试样放入SFL发气性试验仪的电炉中，电炉的保温温度设置为1 000 ℃。同时记录下气体量与时间的关系曲线。

试验结果如图3所示，型砂在50 s内快速分解，剩

表1 湿型用煤粉SMF-II的技术指标
Table 1 Technical index of pulverized coal SMF-II for green sand

质量分数/%				焦炭特性
光亮碳	挥发分	硫分	灰分	
10	30	0.8	7	4~6级

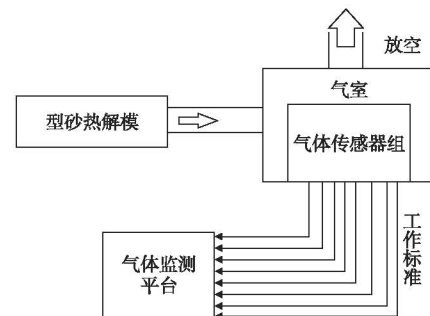


图1 型砂热解气体检测设备原理图

Fig. 1 Schematic diagram of green sand pyrolysis gas detection equipment

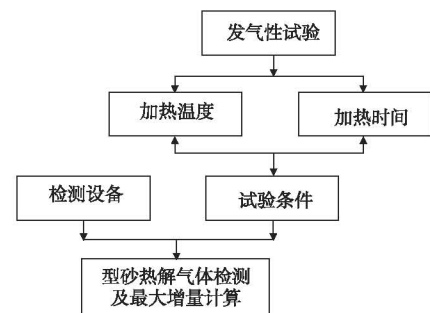


图2 试验流程图

Fig. 2 Experimental flowchart

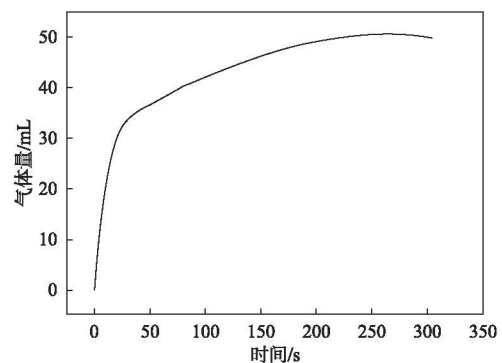


图3 气体量与时间的关系曲线

Fig. 3 Relation curve of gas quantity and time

下的难分解物质在持续高温下缓慢分解,直到250~275 s时基本分解完毕。据此,为了型砂在1 000 °C完全热解,型砂气体检测的加热时间可设定为5 min。

1.3 试验室气体检测

通过以上试验,获得了气体检测的工艺参数,就可以进行型砂高温热解试验了。具体步骤为:将烘干后的空载瓷舟和加载瓷舟(1 g型砂试样),分别放入温度为1 000 °C的管式炉中,并保温5 min,热解出的气体由试管经过装有冷却装置的橡胶管,再进入气体检测传感器组检测,即可得到检测结果。从试样热解到气体检测,再到获得检测结果共需要6 min。

1.4 气体传感器标定试验

在进行上述试验前,先对气体传感器进行标定,以确保数据的准确性。传感器准确度检测参照HJ/T 193—2005《环境空气质量自动检测技术规范》^[16]中点式自动监测仪器的准确度审核办法——渗透管传递法,其原理如图4所示,先用零气发生器产生的不含待测组分的空气将气室内的气体排出,再控制工作标准钢气瓶的气体输出流量,经校准器内的传递标准渗透管调试出标准气,并传输到气室内检测。调试出的标准气浓度记为 X

(见表2),检测时传感器的响应值记为 Y_i 。

2 试验结果与分析

2.1 气体传感器标定

图5示出了传感器在标准气下的检测情况。从图中可以看出,传感器检测的结果均分布在标准气体浓度附近。由公式1得到每次响应时气体传感器的百分误差 d_i ,并计算出 d_i 对应的平均值 \bar{d} 和 S_d (见公式2),计算结果见表3。

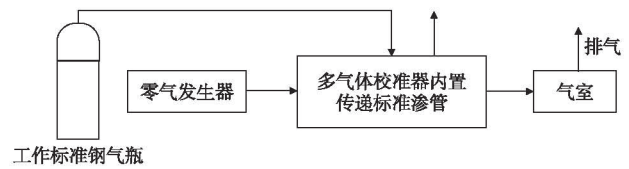


图4 气体传感器准确度检验原理图
Fig. 4 Schematic diagram of gas sensor accuracy test

表2 调试出的标准气浓度
Table 2 Adjusted standard gas concentration mg/m³

CO	CO ₂	SO ₂	VOC
1.0	850.0	0.015	1.000

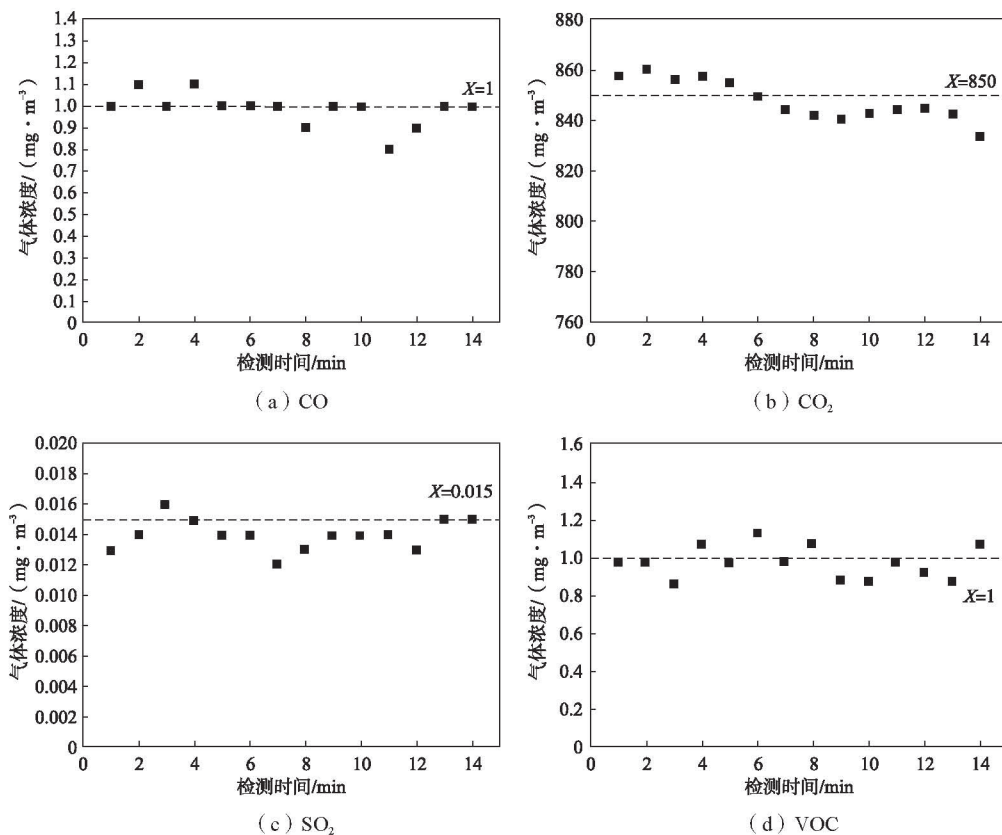


图5 传感器在标准气下的检测结果
Fig. 5 Detection results of sensor under standard gas

$$d_i = \frac{Y_i - X}{X} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum d_i^2 - (\sum d_i)^2}{k-1}} \quad (2)$$

由表3可知, 准确度95%的可信度区间 ($\bar{d} \pm 1.96S_d$) $\leq \pm 20\%$, 满足HJ/T 193—2005《环境空气质量自动检测技术规范》规定的准确度审核要求, 说明使用的气体传感器准确度较高。

2.2 煤粉湿型砂热解气体产物检测

图6显示了传感器组检测到热解产物在气室内的最大浓度增量。其中, 煤粉湿型砂热解产物以CO、CO₂为主要组分, 并包含部分SO₂、VOCs。SO₂主要来源于煤粉中硫酸盐、含硫有机物的高温分解, VOCs为碳在高温下发生复杂的有机合成反应形成的。

2.3 数据的有效性检验

分析试验数据有无异常的方法很多, 常用的有格鲁布斯法、狄克逊法和拉依达法^[17]。其中, 格鲁布斯法是将试验数据升序(或降序)排序, 然后通过格

表3 传感器误差分析参数
Table 3 Sensor error analysis parameters

气体成分	误差的平 均值 \bar{d} /%	S_d /%	准确度95%的可信度区间/%	
			区间上边界 ($\bar{D} + 1.96S_d$)	区间下边界 ($\bar{d} - 1.96S_d$)
CO	-1.4	7.7	13.7	-16.5
CO ₂	-0.2	0.9	1.6	-2.0
SO ₂	-6.7	6.9	6.8	-19.8
VOCs	-2.3	8.6	14.6	-19.2

注: 负号表示向低于标准气浓度方向偏离

布斯公式计算最大值与最小值的格鲁布斯值, 并根据样品数量和置信度确定对应的格鲁布斯临界值。当计算得到的格鲁布斯值超过格鲁布斯临界值时, 即为无效的试验数据。剔除无效数据后重新采用格鲁布斯法检验, 直到不出现无效数据为止。该方法常用于化学分析中数据有效性的判别^[18-20]。通过对试验结果升序排序获得最大值和最小值, 而后对检测结果的平均值和标准偏差(式3)进行了计算, 结果见表4。

将所得的数据代入到格鲁布斯公式(公式4)中计算, 结果见表5。

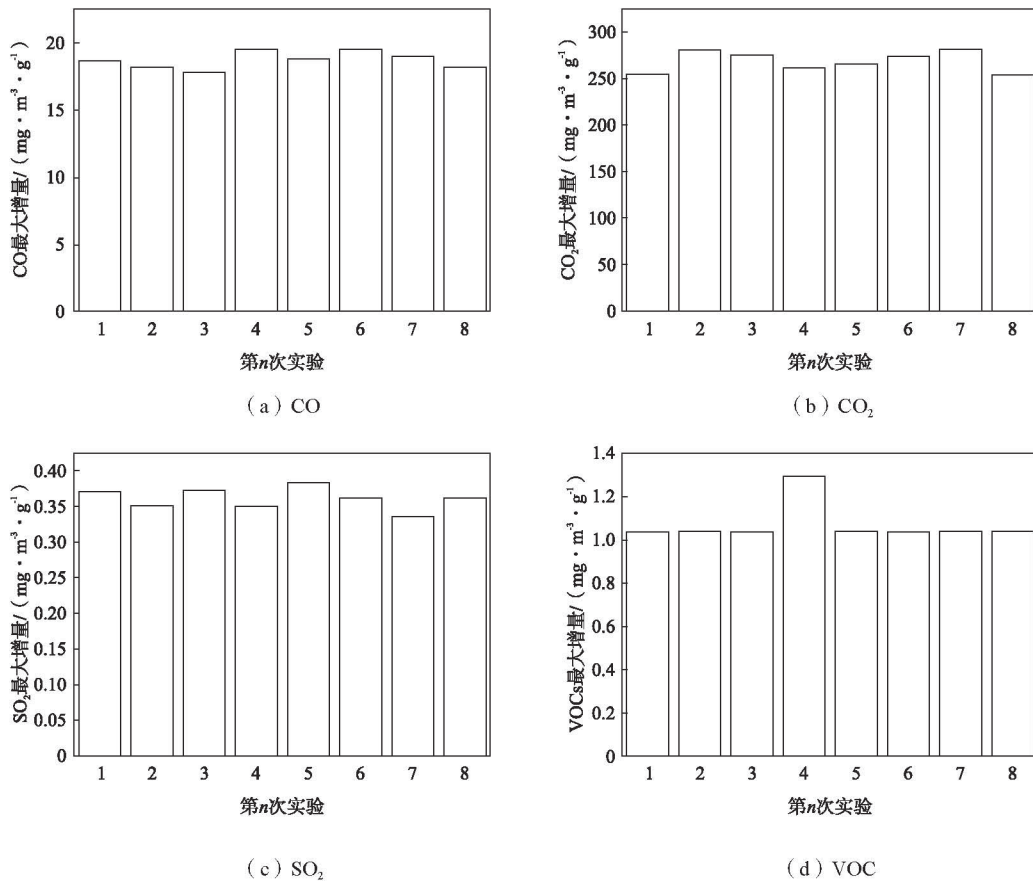


图6 气体传感器组检测结果
Fig. 6 Gas sensor test results

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$

$$G_j = \frac{|X - x_j|}{S} \quad (4)$$

式中： n 为试验次数，且 $n < 20$ ； x_i 为每次检测的数据； \bar{x} 为检测结果的平均值。

通常选择95%的置信区间。查Grubbs表值，可得8个样品时， $G(0.95, 8) = 2.13$ 。与表5的计算结果相比较，只有在煤粉砂的VOCs成分取最大值（ $1.295 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{g}^{-1}$ ）时，Grubbs值超过规定的Grubbs临界值，故可以将此异常点剔除。而剩余的7个VOCs数据均为同一值（ $1.036 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{g}^{-1}$ ），所以不需要进行第二轮计算。说明结果数据可靠。

2.4 等级表示法

由于检测结果是在特定气室环境下检测到的相对值，还需要采用其他固定的表示方法。目前除煤粉砂外，其他最新投入使用或尚在研究的造型材料，其成分和配比均未公开。若要统一表示各种新型造型材料相对于煤粉湿型砂而言危害程度减轻了多少，就需要以煤粉湿型砂检测结果为基准，用比值的方法表示待测造型材料的污染程度。本研究将煤粉湿型砂的检测结果记为 $K_{煤}$ ，取 $K_{煤} = 1$ ，待测造型材料用 $K_{待}$ 表示， $K_{待} = C_{待}/C_{煤}$ ，其中 $C_{待}$ 为待测造型材料检测结果， $C_{煤}$ 为煤粉

表4 检测结果的平均值与标准偏差

Table 4 Mean and standard deviation of test results

气体成分	最大值	最小值	平均值	标准差
O	19.5	17.8	18.71	0.62
CO ₂	281.5	255.3	268.96	10.77
SO ₂	0.382	0.335	0.358 8	0.017 4
VOCs	1.295	1.036	1.030	0.110

表5 最大值与最小值对应的Grubbs值

Table 5 Grubbs value corresponding to maximum and minimum values

气体成分	最大值	最小值
CO	1.274	1.468
CO ₂	1.164	1.268
SO ₂	1.333	1.368
VOCs	2.409	0.054

湿型砂检测结果。

为了使结果清晰，减小检测误差产生的影响，以煤粉湿型砂数据为基准，将比值范围转化为对应的等级，采用等级法表征其他各种型砂的检测结果。即将煤粉湿型砂的检测数据计为十级，其他检测数据的等级表示见表6。根据表6的等级规定，即可确定待测造型材料各种气体成分的排放等级。

表6 比例值范围对应的等级

Table 6 Level corresponding to scale value range

比值范围	0~0.1	0.1~0.2	0.2~0.3	0.3~0.4	0.4~0.5	0.5~0.6	0.6~0.7	0.7~0.8	0.8~0.9	0.9~1	1~2	2~3	3~4
等级	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

3 结论

(1) 实现了型砂热解气体产物的快速检测，检测煤粉湿型砂的热解气体产物需要6 min。

(2) 使用的气体传感器满足准确度要求，保证了检测数据的准确性。

(3) 所检测的煤粉湿型砂的高温热解气体产物均以CO₂为主，还包括部分CO、SO₂、VOCs等气体。从检测的数据看，使用煤粉湿型砂铸造，空气污染物排放较严重。

(4) 采用格鲁布斯法对试验结果数据有效性的检验，表明传感器组检测的结果具有一定的可重复性。对于空气中不含或含量少的气体成分，实验室内检测的结果比较稳定，在一定程度上反映了气体传感器组检测的合理性。

(5) 以煤粉湿型砂数据为基准，将比值范围转化为对应的等级，采用等级法可表征其他各种型砂相对于煤粉湿型砂的危害程度。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴2013 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2013.
- [2] 李荣德, 米国发. 铸造工艺学 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2013.
- [3] 石德全. 造型材料 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2009.
- [4] 杨屹, 程宽中. 湿型砂中碳质材料的选用依据及其防粘砂机理 [J]. 铸造, 1997 (8): 36-38.
- [5] BROWN A, 刘金城. 碳在湿型砂中的作用 [J]. 铸造, 2010, 59 (1): 84-89.
- [6] BROWN A. Graded coal-its role in iron casting production from greensand systems [J]. China Foundry, 2011, 8 (2): 235-238.
- [7] 王玉珏, 黄天佑, 金亮君. 铸造业挥发性有机物与危险性空气污染物控制技术研究 [J]. 铸造, 2010 (2): 16-21.

- [8] DUNGAN R S, REEVES III J B. Pyrolysis of foundry sand resins: a determination of organic products by mass spectrometry [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2005, 40 (8) : 1557-1567.
- [9] WANG Y, ZHANG Y, SU L, et al. Hazardous air pollutant formation from pyrolysis of typical Chinese casting materials [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (15) : 6539-6544.
- [10] WANG Y, CANNON F S, LI X. Comparative analysis of hazardous air pollutant emissions of casting materials measured in analytical pyrolysis and conventional metal pouring emission tests [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (19) : 8529-8535.
- [11] ZHANG H, ZHAO H, ZHENG K, et al. Diminishing hazardous air pollutant emissions from pyrolysis of furan no-bake binders using methanesulfonic acid as the binder catalyst [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 116 (1) : 373-381.
- [12] XU Q W, XU K L, YAO X W, et al. Thermal decomposition characteristics of foundry sand for cast iron in nitrogen atmosphere [J]. *ROYAL SOCIETY OPEN SCIENCE*, 2018 (12) : 181091.
- [13] 朱世根, 陶李洋, 骆祎岚, 等. 云溪环保型砂铸造性能的研究 [J]. *机械工程学报*, 2016, 52 (6) : 92-98.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 2684—2009铸造用砂及混合料试验方法 [S]. 中国标准出版社, 2009.
- [15] 李浩. 型砂发气性检测及工艺实验研究 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2016.
- [16] 国家环境保护总局. HJ/T 193—2005环境空气质量自动检测技术规范 [S]. 中国环境科学出版社, 2005.
- [17] BROWN T. *Modern Analytical Chemistry* [M]. 2000.
- [18] LI Y F, HOSEY-COJOCARI C, BASIT A, et al. Optimized renal transporter quantification by using Aquaporin 1 and Aquaporin 2 as anatomical markers: application in characterizing the ontogeny of renal transporters and its correlation with hepatic transporters in paired human samples [J]. *AAPS*, 2019, 21 : 88.
- [19] VEMA S P, ROSALES-RIVERA M, DIAZ-GONZALEZ L, et al. Improved composition of Hawaiian basalt BHVO-1 from the application of two new and three conventional recursive discordancy tests [J]. *TURKISH JOURNAL OF EARTH SCIENCES*, 2017, 26 : 331-353.
- [20] PANG G F, FAN C L, CAO Y Z, et al. High throughput analytical techniques for the determination and confirmation of residues of 653 multiclass pesticides and chemical pollutants in tea by GC/MS, GC/MS/MS, and LC/MS/MS: collaborative study, first action [J]. *Journal of Aoac International*, 2014 (5) : 5.

Rapid Detection and Analysis Method of Pyrolysis Gas Products of Green Sand

YANG Shu-zhen¹, ZHU Shi-gen¹, LUO Yi-lan¹, BAI Yun-feng¹, DING Hao¹, HU Ju-fang²

(1. College of Mechanical Engineering, Engineering Research Center of Advanced Textile Machinery of the Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Yiwu Yunxi New Material Science and Technology Company, Yiwu 322000, Zhejiang, China)

Abstract:

A method for rapid detection and analysis of gas products from sand pyrolysis was established. In this method, a tubular high temperature furnace was adopted to pyrolyze the green sand, and the pyrolysis gas products of green sand were passed into the gas chamber equipped with a high-precision sensor group and then detected in real time. The maximum increment of gas concentration before and after pyrolysis was taken as the detection result. Before the experiment, the accuracy of the sensor was checked by the permeation tube transfer method to ensure the accuracy of the test data. After the experiment, the Grubbs method was used to eliminate the discrete abnormal data in the test results. Using this method, the green sand commonly used in foundries was tested, and the results showed that the gas sensor used meets the accuracy requirements. And only one of the eight groups of samples tested had abnormal VOCs data, indicating that the detection method has good reliability. Among the pyrolysis gas detected by green sand, the products include CO, SO₂, VOCs and other gases besides CO₂.

Key words:

molding sand; pyrolysis gas; Grubbs method; gas monitoring