

湿型砂鲕化层沉积动力学研究

祁雨阳¹, 彭昕¹, 殷亚军^{1*}, 林鹏飞², 万鹏³, 计效园¹, 周建新¹, 李远才¹

(1. 华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074; 2. 黄石东贝铸造有限公司, 湖北 黄石 435100;
3. 武汉工程大学机电工程学院, 湖北 武汉 430205)

*通讯作者: 殷亚军, 男, 副教授, 博士。E-mail: yinyajun436@hust.edu.cn

摘要: 湿型砂由于在浇注中反复受热, 其中失效的膨润土黏结剂在砂粒表面沉积积累形成鲕化层。鲕化层的厚薄会影响型砂的使用性能和再生性能。本文研究了膨润土在高温下的转变, 并将膨润土与原砂混合, 充分反应, 在实验室再现了在 500℃ 至 1000℃ 的高温下鲕化层的形成过程, 并研究了煤粉的影响。结果表明: 在 500℃ 以上, 本文使用的膨润土开始发生脱羟基反应, 晶体结构逐渐被破坏, 部分与砂粒形成化学键, 开始沉积而形成鲕化层; 继续升温至 800℃, 膨润土几乎完全转变为失效黏土, 其鲕化层主要为玻璃态硅铝酸盐。当温度上升到 800℃ 以上, 发生重结晶过程, 生成方石英、蓝晶石和赤铁矿。将实验室制备的鲕化砂与铸造现场湿型砂旧砂比较, 两者表面的基团相同、组分相近, 表明均由膨润土高温沉积而形成; 煤粉不是鲕化层的组分, 但影响其形成过程。适当地控制煤粉含量有利于抑制鲕化层的累积, 进而有利于提高湿型砂的复用性。

关键词: 湿型砂; 膨润土; 鲕化层; 沉积动力学; 煤粉

Formation and Kinetics of Oolitic Deposits on Green Sand

Qi Yuyang¹, Peng Xin¹, Yin Yajun^{1,*}, Lin Pengfei², Wan Peng³, Ji Xiaoyuan¹, Zhou Jianxin¹,

Li Yuancail¹

(1. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, Hubei, 430074, People's Republic of China; 2. Huangshi Dongbei Casting Co., Ltd., Huangshi, Hubei, 435100, People's Republic of China; 3. School of Mechanical & Electrical Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan, Hubei, 430205, People's Republic of China)

Abstract: Due to the repeated heating of the green sand in the casting process, the failed bentonite binder deposited and accumulated on the surface of the sand to form oolitic deposits. This will affect the service performance and reclamation performance of moulding sand. Bentonite was mixed with sands and fully reacted at high temperatures ranging from 500℃ to 1000℃. And the influence of seacoal additives was investigated. At temperatures above 500℃, the dehydroxylation of the bentonite begins, the crystal structure of bentonite begins to be disrupted, and some form chemical bonds with sands, beginning to deposit and form oolitic deposits. When the temperature rises to 800℃, the bentonite is almost completely transformed into dead bentonite, and the oolitic deposits is mainly glassy silicaluminate. In this process, the oolitic content continues to increase with the increase of temperature. When the temperature rises above 800℃, recrystallization process occurs, generating cristobalite, kyanite, and hematite. Compared with the used sands, the oolitic sands have the same surface functional groups and similar composition, both formed by high-temperature deposition of bentonite. Seacoal is not a component of the oolitic deposits, but it affects the degree of reaction. Proper control of seacoal content is conducive to inhibiting the accumulation of oolitic deposits, which is conducive to improving the service life and reclaim value of moulding sand.

Keywords: Green sand; Reclamation; Oolitic; Deposition mechanism; Kinetics

1 前言

目前, 湿型黏土砂是世界范围应用最多的铸造型砂^[1]。它的黏结剂是膨润土, 是一种以蒙脱石为主要矿物成分的非金属矿产。蒙脱石为硅氧四面体和铝氧四面体组成的层状结构, 它具有很强的吸附性, 常吸附有 Na、Ca、Fe、Mg 等元素, 吸水时膨胀, 通过氢键使型砂间产生粘结力^[2, 3]。

由于铸造湿型砂用量巨大, 生产中会尽可能将溃散后的型砂回用于继续造型, 或进行专门的再生处理, 以求达到最大的环保和经济价值。这使得型砂反复承受铸件浇注过程中高温金属液的热作用, 从而在型砂中发生鲎化现象。关于鲎化层的认识, 早期 Kurokawa 等^[4-6]认为存在两种鲎化层类型: 易于剥离的和难以剥离的。但根据 Khan、Miksovsky 等^[7, 8]的观点, 膨润土经高温作用而失效, 其中一部分与砂松散结合, 成为泥分, 另一部分可能会与砂发生相互作用, 紧紧粘附在砂粒表面, 后者为鲎化层。本文采用后一种观点, 即只有难以剥离的死黏土层才是鲎化层。铸造生产中, 型砂的泥分含量可以通过除尘等处理而控制。而鲎化层难以去除, 会在多次热作用下逐渐累积。型砂中鲎化层的含量用鲎化率来表示, 即不含黏结剂或煤粉添加物等组分的砂粒中, 鲎化层的质量占比。此外, 煤粉作为型砂中不可缺少的添加剂^[9], 其与鲎粒沉积的关系尚未明确。Kurokawa 等^[10]认为, 失效煤粉也是易剥蚀鲎化层的一部分。然而, 在 Khan、Miksovsky 等^[7, 8]的研究中, 鲎化层中是否存在煤粉仍然是未知的。本文对此作了进一步的研究。

对于用于造型的砂, 鲎化层的含量如果控制不佳, 可能导致型砂性能和铸件质量产生波动。Hofmann^[11]认为鲎化过程会导致相关砂的颗粒增大, 也会导致颗粒变圆。并指出适度鲎化有利于减少热膨胀, 从而避免砂膨胀缺陷。但当鲎化率过高时, 由于包裹较厚的鲎化层耐火性能不足, 会导致砂型渗透甚至烧穿, 引起铸件表面粗糙甚至严重粘砂。Kurokawa 等^[12]认为鲎化层能提高型砂的吸水、保水性能。当鲎化层处于湿润状态, 混砂时水分可以从鲎化层转移到膨润土中, 型砂性能在短时间改善, 提高混砂效率。当砂和鲎化层都处于干燥状态, 由于鲎化层先吸水, 紧实率提升缓慢。

对于用于再生的砂, 需要尽可能低的鲎化率。因为鲎化层的 pH 值为碱性, 随着鲎化率的增加, 再生砂的酸耗值增加。这会极大地影响材料的制芯性能^[13]。Zanetti 与 Fiore 等^[14, 15]在研究湿型黏土砂

的湿式机械处理、干式机械处理、干式机械加热处理等工艺时, 均对再生砂的鲎化率有严格的控制。砂表面烧结的鲎化层难以清除, 因此如果砂源鲎化率过高, 则再生将非常困难。从经济的角度来说, 希望用于再生的砂源能保持尽可能低的鲎化率。

许多研究已经阐明了浇注后活性膨润土黏结剂在湿型砂中的脱水失活变化^[16, 17]。通过减少灰分, 加入新鲜的膨润土、煤粉和水, 可以恢复型砂的工艺性能(如强度、压实率、渗透性等)^[18]。然而, 膨润土沉积对硅砂的影响往往被忽视。这可能是由于鲎化率的变化在短期内对型砂的性能没有明显的影响。对于一些铸造厂来说, 只有当鲎化率过高, 产品大量出现问题时, 才会尝试通过添加新砂来解决。因此, 加强对鲎化机理的认识, 有助于控制型砂质量, 避免经济损失。另一方面, 随着环保意识的提高和硅砂天然资源的匮乏^[19], 铸造砂的再生利用变得越来越重要^[20]。鲎化动力学的研究有助于定量控制型砂的鲎化率, 为湿型砂的完全再生提供更多的优质砂源。

为了控制湿型砂系统的鲎化率, 以稳定型砂质量、提高铸件的出品率, 以及利于湿型砂的再生, 需要系统地阐明鲎化层的形成机理。本文通过高温热作用制备含有鲎化层的样品, 考察膨润土转变和沉积过程。并与铸造厂的旧砂样品对比, 确认该反应条件能模拟鲎化层的形成过程, 揭示鲎化层的形成机理。

2 试验过程

旧砂样品来自中国黄石东贝铸造厂。膨润土为该铸造厂所用的某商业膨润土。实验室用砂为大林标准砂。

将膨润土在不同温度下(500℃、600℃、700℃、800℃、900℃、1000℃)分别保温 40min, 以分析膨润土受热时的反应。为研究高温下鲎化层的形成过程, 将大林砂与质量分数 10% 的膨润土混匀, 在不同温度下分别保温 4min~40min, 冷却后, 洗去泥分, 并干燥。以此获得受热后含有鲎化层的型砂样品, 本文中将其称为鲎化砂。为研究煤粉对鲎化层沉积的影响, 向上述混合物分别加入不同含量的煤粉(2%、4%、5%、6%), 然后进行相同的处理。

样品的鲎化率通过一种多次逼近的方法来测量。它的流程包括预处理操作、空白对照组设计、多次与 KOH 反应以及最终计算鲎化率。

首先就要通过预处理(水洗、灼烧、酸洗)去除回用的湿型砂中的杂质。预处理的第一步是水洗。

将湿型旧砂样品充分加水洗涤,至浑浊的溶液变得清澈,以去除其中的可溶于水的杂质和泥分。第二步是灼烧,将样品加热到 900℃ 并保温 1h,在高温下充分灼烧,以使得残留的煤粉等有机物挥发而被去除。第三步是酸洗。向第二步灼烧后的样品加入 200mL 6mol/L 的盐酸溶液。加热到 300℃,反应 30min 后取出,以去除浇注过程中渗入型砂的金属微粒。

样品的鲕化率通过多次氢氧化钾逼近法测试。每次反应操作如下,向样品加入取 24g 片状 KOH 和 100mL 蒸馏水。然后将溶液加热至 300℃,并保持沸腾状态 20min。反应后,将残留的砂粒清洗,烘干并称重。首先取 20g 预处理后的原砂,进行一次反应,做为空白对照。获得剩余样品质量(记为 M_0)。这是为了评判实验条件下 KOH 对原砂的腐蚀能力。测试待测样品的鲕化率时,取 20g 样品(记为 M_1)与 KOH 反应一次,获得剩余样品质量(记为 M_2)。用残留的样品继续反应,得到质量 M_3 , M_4 M_n 。当 $M_{n-1} - M_n \approx M_0$ 时,认为 M_{n-1} 已经反应完全。鲕化率(OC)采用如下公式计算:

$$OC = \frac{M_1 - M_{n-1}}{M_1} \times 100\%。$$

热重分析仪(TGA)被用来分析膨润土高温下的质量变化。设备型号为 Pyris1 TGA。在氮气中,粉末样品以 20℃/min 的升温速率,在室温至 1200℃ 的温度范围内进行分析。通过扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线能谱仪(EDS)等表征了砂粒表面的形貌和成分。SEM 和 EDS 的设备型号是 JSM-7600F 以及其搭载的 X 射线能谱仪,测试电压为 10 kV。X 射线衍射仪(XRD)被用来确定样品的物相组成,设备型号为 SHIMADZU XRD-7000,辐射源为 Cu 靶,波长 1.54 埃。探测器为阵列探测器。测试中扫描范围 2 θ 为 5°~80°,扫描速度为每分钟 10°。采用设备型号为 Nicolet iS50R 的傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析样品的基团。其分辨率优于 0.09cm⁻¹,波数精度优于 0.005cm⁻¹。样品采用 KBr 法制备。光谱范围 400~4000 cm⁻¹。X 射线光电谱仪(XPS)被用来分析样品的表面元素及其价态。设备型号为 AXIS-ULTRA DLD-600W。所用射线源为双阳极 Al/Mg 靶。

3 试验结果及分析

3.1 膨润土的高温转变

鲕化层的形成与膨润土在高温下的转变有关。从膨润土的热分析实验(图 1a)可以看出,在低温

区,61.5℃ 时膨润土开始发生吸热脱水过程,此时去除的是样品中的吸附水和层间水,导致质量下降 2.99%,而蒙脱石的晶体结构不受影响。当温度升高至 651.5℃,开始发生吸热脱羟基过程,蒙脱石的两个羟基形成一个水分子脱出,剩余一个化学结合的氧,作为晶格中的超氧化物,蒙脱石的晶体结构开始被破坏,样品质量下降 6.07%。在 800℃ 以上的玻璃态转变和 900℃ 以上发生的固体相变不会导致质量变化,因此在 TG/DTG 曲线上没有显示。

不同温度下膨润土的 XRD 结果如图 1b 所示。常温下,5.9°、19.7°、29.6°、35.2° 处的衍射峰分别指示的是蒙脱石(Ca_{0.2}(Al, Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂•4H₂O, JCPDS 13-0135)的(001)、(100)、(005)和(110)晶面。在 28.0° 处的衍射峰指示的是蓝晶石(Al₂SiO₅, JCPDS-11-0046)的(-211)晶面。蓝晶石也可视作 Al₂O₃ 与 SiO₂ 的复合物。同时样品中也含有一些成分均为 SiO₂,但晶体结构不同的物相。具体来说,在 21.6° 处的衍射峰指示的是方石英(JCPDS 27-0605)的(111)晶面。在 26.6° 处的衍射峰指示的是石英(JCPDS 46-1045)的(101)晶面。在 23.2° 处的衍射峰指示的是硅酸盐(JCPDS 47-0715)。当温度从室温上升到 600℃,各组分没有明显变化。升温至 700℃ 时,蒙脱石在 29.6° 处的衍射峰强度大幅下降,说明在脱去层间的自由水和羟基结构水后,蒙脱石晶体的层状结构首先延着法向被破坏。由于层状结构坍塌,可能发生细颗粒的聚集,Wang et al.观察到加热使膨润土晶粒尺寸急剧增加一个数量级以上^[21]。继续升温至 800℃,蒙脱石的衍射峰变弱,表明其晶体结构被破坏。升温至 900℃,蒙脱石的衍射峰彻底消失,表明其几乎完全转变为玻璃态。当温度升到 1000℃ 时,方石英、蓝晶石的衍射峰明显变强,并且在 33.4° 出现了赤铁矿(Fe₂O₃, JCPDS 33-0664)的衍射峰。说明蒙脱石组分发生了重结晶,部分 Si 与 O 形成晶态的方石英,部分 Si、O 和 Al 结合形成蓝晶石。样品中的 Fe 则氧化形成晶态的赤铁矿^[22]。蒙脱石作为膨润土的主要组分,其热稳定性是其中最差的。蒙脱石在高温下的转变直接导致了它在硅砂表面沉积形成鲕化层。

3.2 鲕化层表征结果

实验室不同温度下制得的湿型旧砂样品表面形貌如图 2 示。由图 2(a、b)可见,在 500℃ 及以下的较低温度条件下,砂粒表面与未处理的原砂相似,十分光滑。无层片状结构,说明鲕化层基本上没有形成。图 2(c、d)中,温度达到 600℃ 以上时,片

状膨润土在砂粒表面沉积，形成多孔褶皱状的包覆层，表明鲕化层已开始形成。再对比图 2 (c-h)，随着温度从 600℃升高到 900℃，膨润土沉积的趋势更强，样品表面从褶皱状转变为完整的一致性高的包覆层，包覆层表面还可以观察到一些孔洞。

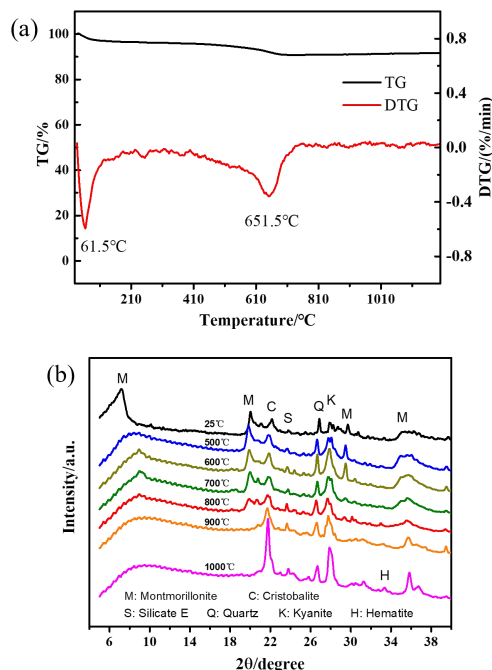


图 1 (a) 膨润土的 TG/DTG 曲线；(b) 不同温度下膨润土的 XRD 图谱

Figure1 (a) TG/DTG results of bentonite, (b) XRD of bentonite at different temperatures

铸造厂的湿型旧砂形貌如图 3 所示，在浇注时高温反复作用下，砂粒表面也形成了明显较厚的包覆层，即鲕化层，同时其夹杂物较多，在电镜照片中还有较多的颗粒。

不同温度下膨润土的 FTIR 分析结果如图 4a 所示。在 3447cm^{-1} 和 1640cm^{-1} 处的吸收带分别与吸附水中 -OH 基团的伸缩振动和 H-O-H 基团的弯曲振动有关。其强度随着温度升高而下降，这是由于蒙脱石在高温脱水导致。在 3628cm^{-1} 处的吸收带与蒙脱石中的 -OH 基团有关，包括 Al-OH 和 Si-OH。随着温度上升到 600℃以上，蒙脱石失去结构水，该处吸收带的强度明显下降，直至消失。在 1035cm^{-1} 处，存在属于层状硅酸盐的 Si-O 面内拉伸振动的吸收带，这也是蒙脱石结构的特征。在 800℃以上受到高温作用，该吸收带强度明显减弱。膨润土中的 Al-O-Si 在 521cm^{-1} 处产生了吸收带，并随着温度上升到 800℃以上而消失。此外，在室温下时，膨润土在 915cm^{-1} 和 877.47cm^{-1} 处观察到较弱的吸收带，

分别与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{AlFe}(\text{OH})_3$ 的弯曲振动有关。它们也随着温度升高而消失。这些都表明蒙脱石的晶体结构在高温下被破坏。

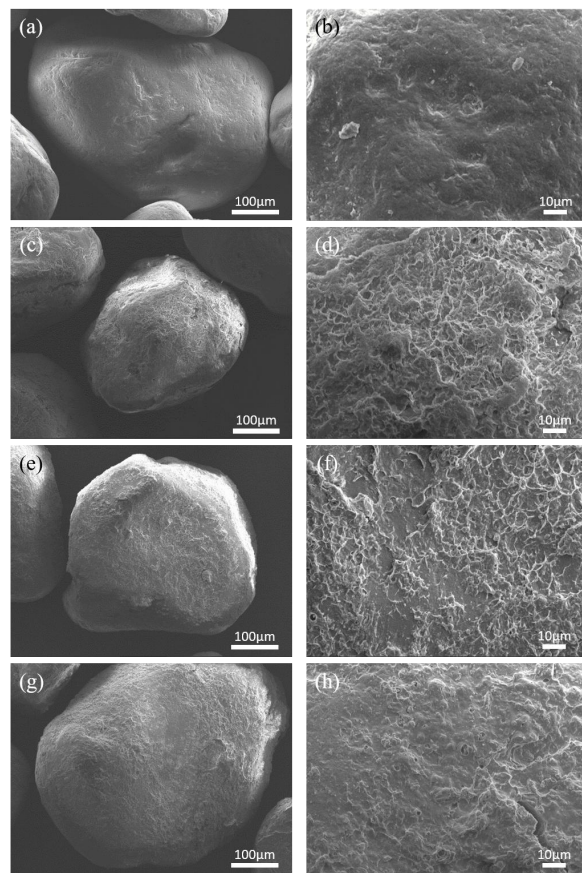


图 2 实验室在不同温度下制备的湿型砂样品 SEM 照片 (a) 500℃样品低倍照片；(b) 500℃样品高倍照片；(c) 600℃样品低倍照片；(d) 600℃样品高倍照片；(e) 800℃样品低倍照片；(f) 800℃样品高倍照片；(g) 900℃样品低倍照片；(h) 900℃样品高倍照片

Figure 2 SEM photos of sand samples prepared at different temperatures in the laboratory

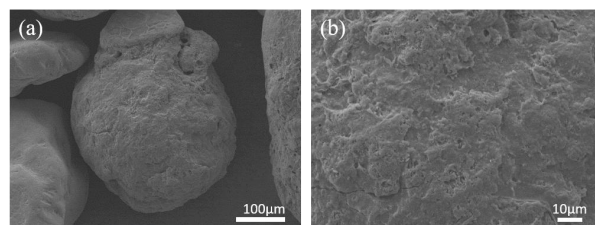


图 3 铸造厂旧砂 SEM 照片

Figure3 SEM photos of used sand

由图 4b 可见，含有鲕化层的鲕化砂和铸造厂旧砂的红外光谱与高温处理后的膨润土基本相同。在 3434cm^{-1} 和 1622cm^{-1} 处的吸收带与吸附水有关。

在 1080 cm^{-1} 、 778 cm^{-1} 、 694 cm^{-1} 和 458 cm^{-1} 处的吸收带来自 SiO_2 ，这表明了膨润土在高温下向方石英的转变。也说明实验室制备的鲕化砂能还原铸造厂旧砂的表面基团状态，这些基团均由膨润土沉积转变而来。

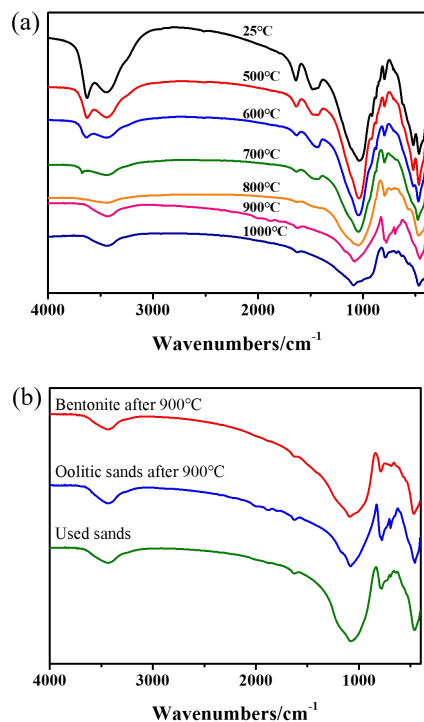


图 4 (a) 不同温度下膨润土; (b) 含鲕化层样品的 FTIR 谱图

Figure 4 FTIR spectra of (a) bentonite at different temperatures; (b) samples with oolitic deposits

对实验室 500°C 、 900°C 制备的样品和铸造厂旧砂进行 EDS 能谱分析，检测三者的成分，观测有无鲕化层之间的元素组分差异，以及实验室制备样品与工厂实际生产样品之间的组分差异。EDS 结果如图 S1 所示。由于 EDS 存在一定的误差，对于 EDS 原子比结果在 1% 以下的，近似认为不存在该元素组分。对实验室 500°C 制备的样品能谱分析可以看出，其主要成分为 O、Si 元素，Al 元素含量仅 1.83%，可能来自原砂矿中的杂质，说明几乎没有形成鲕化层。而对实验室 900°C 制备的样品，除了 O、Si 元素，Al 元素含量提高到了 3.83%，Fe 元素含量 1.75%，这些元素来自膨润土，说明 900°C 高温处理后膨润土沉积在砂粒表面，形成了鲕化层。铸造厂样品的 Al、Fe 含量分别为 6.19% 和 1.95%，比实验室样品略高一些，说明其工厂样品的表面成分中鲕化层和夹杂物会略多一些，但相差量并不大，因此本实验的实验砂可以大致模拟实际生产中砂的表面

情况。

XPS 被用来分析样品表面的元素变化。如图 S2 所示，膨润土， 900°C 热处理的膨润土， 900°C 热处理的鲕化砂和旧砂的主要元素成分均为 Si、C、O、Fe、Na、Al。图 5 (a-f) 为主要元素的高分辨 XPS 图谱。各元素的含量如表 S1 所示。 900°C 热处理的膨润土（红色曲线）和 900°C 热处理的鲕化砂（蓝色曲线）的 Si、O、Al、Fe、Na 的特征峰可以一一对应，强度相似，说明其各元素含量几乎完全一致。这说明所制备的鲕化砂表面被膨润土高温沉积层包覆。相对于新鲜膨润土（黑色曲线）和旧砂（绿色曲线）， 900°C 热处理膨润土和 900°C 热处理鲕化砂的各元素特征峰均向高结合能方向偏移，这可能是由于实验室热处理过程中比实际浇注时氧化性气氛更强，使其电子密度下降。旧砂各元素的特征峰与新鲜膨润土相比，Si、O 的特征峰向低结合能方向偏移，Fe、Na 的特征峰向高结合能方向偏移，Al 的特征峰基本不变。这说明在形成鲕化层的过程中，膨润土中吸附的金属离子被氧化，电子向非金属元素转移，除了 Al 原本就与 O 成键，所以基本不变。相比于实验室制备的鲕化砂，旧砂的 Si、O 特征峰强度更高，Al、Fe 特征峰强度较低。表明旧砂鲕化层的 Si、O 含量更高，这可能是由于在反复的浇注过程中，部分基底反应的组分进入鲕化层而累积，Al 和 Fe 氧化物相应的被稀释，而 Na 在热作用下随着脱水过程而流失。尽管在反应中有煤粉等含 C 的添加物，旧砂的 C 含量依然最低，这说明添加物的 C 并不构成鲕化层的组分。总体而言，所制备的鲕化砂组分与铸造厂的旧砂相同，只是比例有些差异。鲕化层是无定型硅铝酸盐结构、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等的混合物，具体比例随反应条件和原材料变化可能有区别。

为研究煤粉对鲕化层沉积的影响，通过 SEM 和 EDS 观察了样品的表面形貌和元素含量，如图 S3、S4 所示。在混砂时分别加入 2%、4%、6% 煤粉后，样品表面同样被鲕化层包覆，煤粉的增加似乎并没有带来更多的孔隙。而与不加煤粉的样品相比（图 2g, h），加入煤粉后的鲕化层没有那么均匀，这可能是由于煤粉受热挥发造成的扰动。对于元素含量，尽管在混砂时加入了煤粉，也就是更多 C 元素，但是充分受热后的样品内 C 元素含量并没有增加。这说明煤粉已经在这个过程中完全挥发，并没有与膨润土或砂形成碳化物。因此，所形成的鲕化层不包含 C 组分，煤粉的加入量不会影响鲕化层的成分。

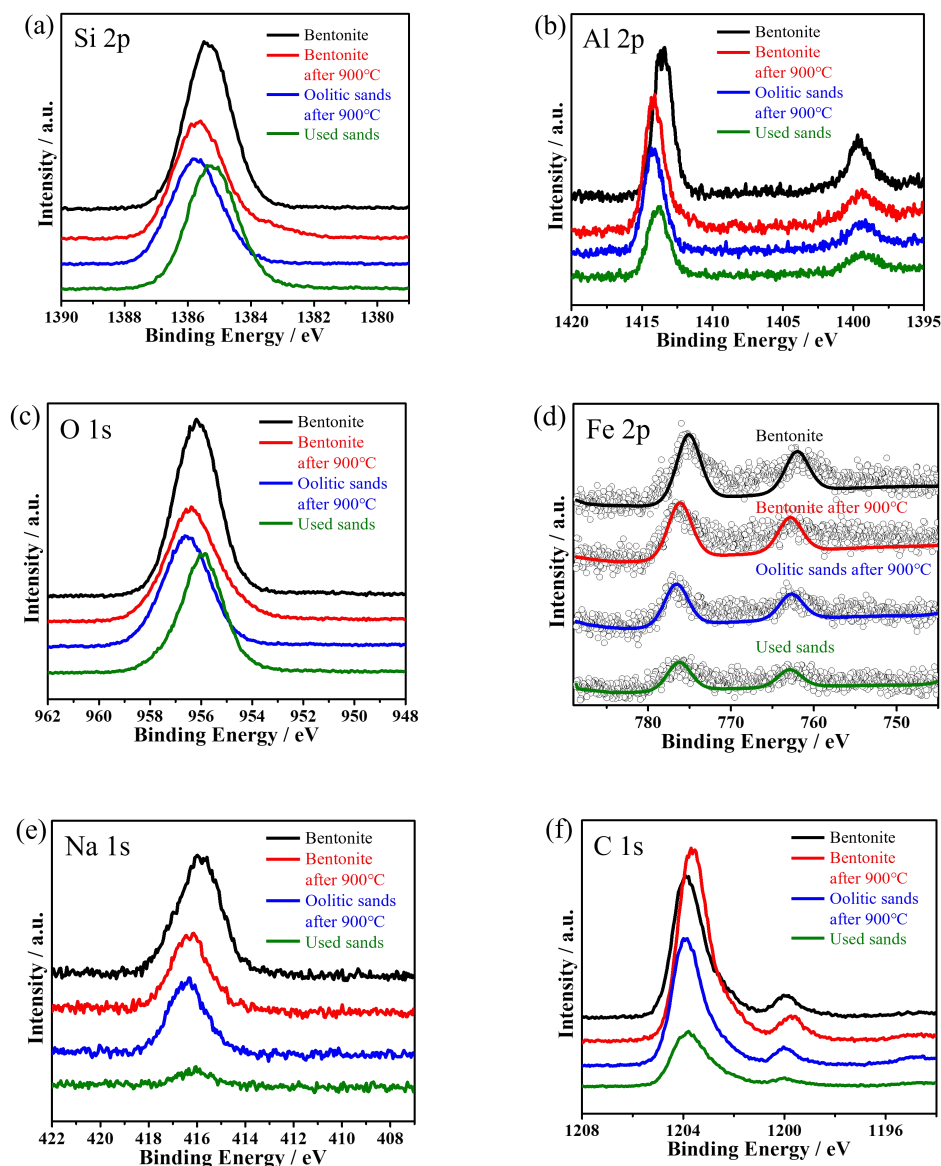


图 5 膨润土、鲕化的砂和旧砂的主要元素 XPS

高分辨谱图 (a) Si, (b) Al, (c) O,

(d) Fe, (e) Na, (f) C

Figure 5 XPS high resolution spectra of main elements in bentonite, oolitic sand and used sand (a) Si, (b) Al, (c) O, (d) Fe, (e) Na, (f) C

基于以上分析, 可以获得鲕化层形成的机理, 如图 6 所示。对于本文所使用的膨润土, 在 500~700°C, 膨润土发生脱羟基反应, 晶体结构开始被破坏, 部分与砂粒形成化学键, 开始沉积而形成鲕化层。尤其是当蒙脱石晶体转变为无定形结构时, 与 SiO_2 基体大量形成化学键, 鲕化率随温度升高而快速上升。这种无定形的硅铝酸盐是鲕化层的主要组分之一。当升温至 800°C, 膨润土几乎完全转变为死黏土, 鲕化率更高, 鲕化层主要为玻璃态硅铝酸盐。当温度上升到 800°C 以上, 发生重结晶过程, 生成方石英、蓝晶石和赤铁矿, 该过程基本不影响鲕化率。总体而言, 鲕化层是由膨润土高温沉积而形成

的玻璃态硅铝酸盐物质与 SiO_2 、 Al_2SiO_5 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等高温相组成的混合物。

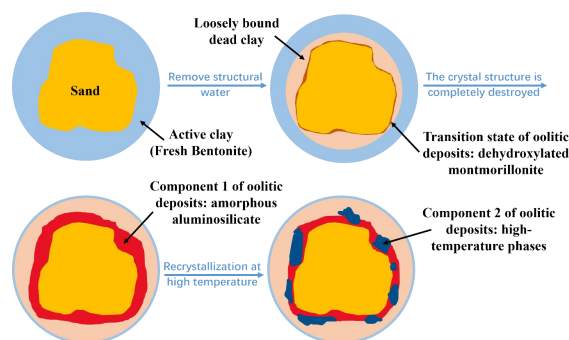


图 6 鲕化层形成的示意图

Figure 6 Schematic diagram of oolitic deposits formation

3.3 鲕化层沉积动力学

在这不同温度下, 改变保温时间, 测量不同时间的鲕化率来探寻其鲕化层沉积速率的规律。结果如图 7a 所示。在相同温度下, 随着保温时间的上升, 湿型旧砂的鲕化率也随之提高, 并且上升趋势随着时间的增加趋于平缓, 趋近于一个定值。从室温到 500℃, 几乎没有鲕化层形成。因为此时膨润土只失去吸附水, 其结构没有改变。并且增长速率极为缓慢, 最终鲕化率仅 0.4%。而在 600℃以上, 鲕化率大幅上升。600℃保温 40min 后鲕化率为 1.7%, 而在 700℃保温 40min 后鲕化率升至 5.2%。这是由于蒙脱石发生了脱羟基反应, 其晶体结构被破坏, 发生玻璃态转变, 并与砂粒表面的 Si-O 键相结合, 形成了强化学结合的鲕化层。鲕化层的沉积速率随温度升高而提升。在 900℃以上, 鲕化率趋于稳定, 在 8%左右, 此时包覆在砂粒表面的活性膨润土向鲕化层的转化达到平衡。此时鲕化层的晶体结构会发生重结晶, 但不影响鲕化率的值。膨润土整体的转化率约为 80%, 其余部分为松散结合的死黏土和结构水的质量损失。在 600℃以上, 鲕化层的快速沉积都在前 20min 以内发生, 之后趋于平缓。在铸造厂生产过程中, 浇注后砂型通常冷却时间远高于此, 因此相应的高温区域膨润土会充分转化。

研究了煤粉对鲕化层沉积动力学的影响, 在混砂时分别加入 2%、4%、5%、6%煤粉后, 样品在 900℃保温了不同时间, 产物的鲕化率如图 7b 所示。随着煤粉含量的增加, 样品最终的鲕化率呈现先增后减的趋势。在煤粉含量达到 4%时, 形成鲕化层的倾向最大, 之后煤粉含量的增加会抑制鲕化层的沉积。以上研究说明, 煤粉尽管不是鲕化层的组分, 但其含量会影响鲕化层沉积的速度和反应的平衡。

通过图 7 研究了鲕化层沉积的动力学表达式。经本文分析, 鲕化层的形成与高温下膨润土的转变直接相关, 因此, 其形成过程可以认为由相关化学反应控制。通过化学反应的动力学方程非线性回归拟合图中曲线, 二级反应方程取得了很好的效果。动力学方程如下所示:

$$\frac{1}{c-x} - \frac{1}{c} = Kt \quad (3.1)$$

式中: K 为化学反应速度常数; n 为化学反应级数; C 为反应物浓度; X 为反应产物, 即鲕化层浓度。

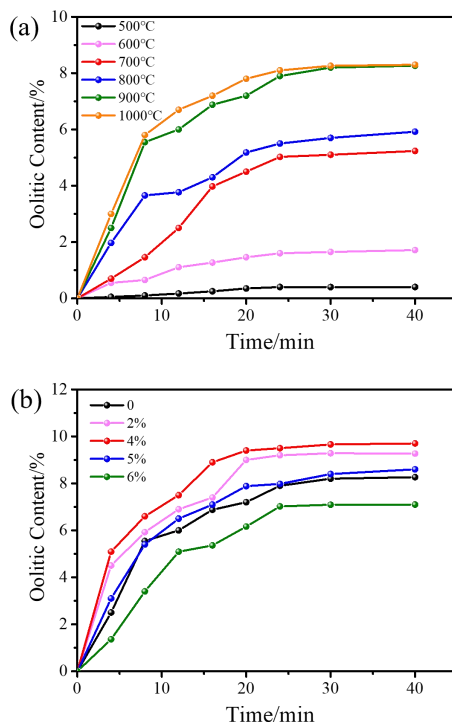


图 7 鲕化率随温度和保温时间变化的曲线图

Figure 7 Curve of oolitic content (a) with temperature and holding time, (b) with holding time under different seacoal content

通过煤粉含量对方程进行矫正。煤粉含量的变化不会影响曲线的走势, 因此将其认为是等比例变化。鲕化率和煤粉含量的关系可用分段函数表示。

$$X = 8.36 + 36Y, 0 < Y \leq 4\% \quad (3.2)$$

$$X = 14.97 - 130Y, Y > 4\% \quad (3.3)$$

式中: Y 为煤粉浓度。

速度常数 K 采用阿伦尼乌斯方程, 即

$$K = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.4)$$

式中: E 为反应活化能 (kJ/mol); A 为阿伦尼乌斯的指前因子 (min^{-1}); R 为理想气体常数, 其值为 8.314 J/(mol·K)。

鲕化层的形成涉及两种化学反应, 即脱羟基-玻璃化转变反应和高温重结晶反应, 当温度在 500~800℃, 主要发生脱羟基和玻璃化转变反应, 当温度高于 800℃时, 主要发生高温重结晶反应。由此, 通过阿伦尼乌斯图得到二级反应动力学方程中的活化能 E_{rc} 和 E_{OR} , 如图 8 所示, 脱羟反应活化能和重结晶反应活化能分别为 99.78 kJ/mol 和 156.30 kJ/mol。但是, 在 700-800℃的温度范围内,

脱羟化和玻璃化同时发生, 因此无法明确计算膨润土转化过程中玻璃化过程的活化能。

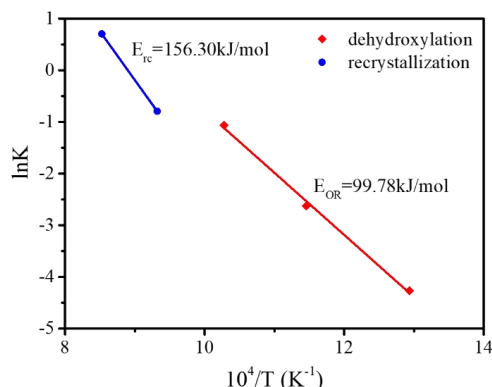


图 8 阿伦尼乌斯图和活化能计算

Figure 8 Arrhenius diagram and activation energy calculation

4 结果或结论

本文研究了膨润土从室温到 1000℃ 的转变, 并模拟了铸造厂浇注过程中膨润土在砂粒表面沉积形成鲕化层的过程。分析结果表明, 膨润土的结构受温度影响显著, 在 500℃ 以上, 蒙脱石开始脱去结构水, 其晶体结构逐渐被破坏。随着温度上升到 1000℃, 其经历了玻璃态转变与重结晶过程, 生成方石英、蓝晶石和赤铁矿。当膨润土与砂混合, 温度达到 600℃ 以上时, 膨润土晶体结构被破坏, 部分与砂粒形成化学键, 沉积而成鲕化层。随着温度继续升高, 膨润土沉积的趋势更强。在 900℃ 以上趋于稳定, 更高温度的重结晶不影响鲕化率的值。FTIR 结果表明, 所制备的鲕化砂和旧砂表面的基团相同, 都由膨润土高温沉积而形成。XPS 结果进一步表明, 膨润土在高温下沉积在砂表面。煤粉添加物不形成鲕化层的组分, 只影响其反应进程。鲕化层的沉积速率随温度升高而升高, 遵循二级化学反应动力学方程。鲕化砂与旧砂的鲕化层均为无定形硅铝酸盐、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等的混合物。

参考文献:

[1] Y Wang, F S Cannon, M Salama, et al. Characterization of hydrocarbon emissions from green sand foundry core binders by analytical pyrolysis. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41 (22): 7922-7927.

[2] E Eren, B Afsin. An investigation of cu(ii) adsorption by raw and acid-activated bentonite: a combined potentiometric, thermodynamic, xrd, ir, dta study. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151 (2-3): 682-691.

[3] J Kamińska, S Puzio, M Angrecki, et al. The effect of the

addition of bentonite clay to traditional sand mixtures on the surface quality of iron castings. *Journal of Ecological Engineering*, 2020, 21 (1): 160-167.

[4] Y Kurokawa, M Ichioka, H Ota, et al. Effects of green sand materials on oolitics formation and peeling. *Chūzō Kōgaku*, 1998, 70 (11): 800-805.

[5] Y Kurokawa, N Ozoe, H Ota. Observation of oolitics with scanning electron microscope and calculation of water absorption percentage. *Chūzō Kōgaku*, 1998, 70 (8): 543-549.

[6] Y Kurokawa, H Kambayashi, F Ota, et al. Effects of oolitics on green sand properties and casting defects. *Transactions of the American Foundry Society*, 2001, 9: 799-808.

[7] M M Khan, S M Mahajani, G N Jadhav. Transformation of bentonite used in green sand molds during metal casting process and its relevance in sand reclamation. *Applied Clay Science*, 2021, 206: 106072.

[8] F Mikovsky, P Lichy. The oolitization rate determination of bentonite moulding mixtures. *Archiv. Foundry Eng.*, 2008, 8 (2): 103-106.

[9] Y Wang, F S Cannon, R C Voigt, et al. Effects of advanced oxidation on green sand properties via iron casting into green sand molds. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40 (9): 3095-3101.

[10] Y Kurokawa, J Yaoi, H Kambayashi, et al. Control of green sand by oolitics. *铸造工学*, 2001: 187-192.

[11] F Hofmann, S R D G Head, L Fischer, et al. Property changes and conditioning of repeatedly circulating foundry system sands. *Transactions of the American Foundry Society*, 1967, 75 (24): 338-352.

[12] Y Kurokawa, M Ichioka, N Ozoe, et al. Water absorption and water retention in oolitics. *Chūzō Kōgaku*, 2000, 72 (5): 328-333.

[13] Z Chengyan, Z Xijun, Z Fang, et al. Review of study on oolitization of used-clay-sand. *Hot Working Technology*, 2012, 41 (03): 34-37. (in Chinese)

[14] M C Zanetti, S Fiore. Foundry processes: the recovery of green moulding sands for core operations. *Resources, Conservation and Recycling*, 2003, 38 (3): 243-254.

[15] S Fiore, M C Zanetti. Industrial treatment processes for recycling of green foundry sands. *International Journal of Cast Metals Research*, 2013, 21 (6): 435-438.

[16] K Schiebel, G Jordan, A Kaestner, et al. Effects of heat

and cyclic reuse on the properties of bentonite-bonded sand. European Journal of Mineralogy (Stuttgart), 2018, 30 (6): 1115-1125.

- [17] S Paż, D Drożyński, M Górny, et al. Properties of bentonites and bentonite mixtures used in casting processes. Archives of Foundry Engineering, 2019, 19 (2): 35.
- [18] Y Wang, F S Cannon, S Komarneni, et al. Mechanisms of advanced oxidation processing on bentonite consumption reduction in foundry. Environmental Science & Technology, 2005, 39 (19): 7712-7718.
- [19] [19] J Sadarang, R K Nayak, I Panigrahi. Challenges and future prospective of alternative materials to silica sand for green sand mould casting: a review. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2021, 74 (12): 2939-2952.
- [20] S Ghormley, R Williams, B Dvorak. Foundry sand source reduction options: life cycle assessment evaluation. Environments (Basel, Switzerland), 2020, 7 (9): 66.
- [21] W M C, B J M, A A M. The effect of heating on engineering properties of clays. Astm International, 1990.
- [22] S Mahmoudi, A Bennour, E Srasra, et al. Characterization, firing behavior and ceramic application of clays from the gabes region in south tunisia. Applied Clay Science, 2017, 135: 215-225.

补充数据:

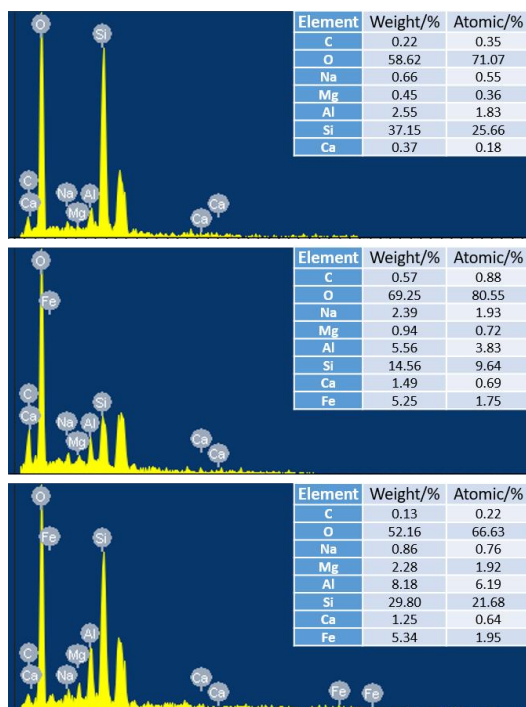


图 S1 能谱分析结果 (a) 实验室 500℃ 制备的样品; (b) 实验室 900℃ 制备的样品; (c) 铸造厂的旧砂

Figure S1 EDS results of (a) oolitic sand after 500°C; (b) oolitic sand after 900°C; (c) used sand

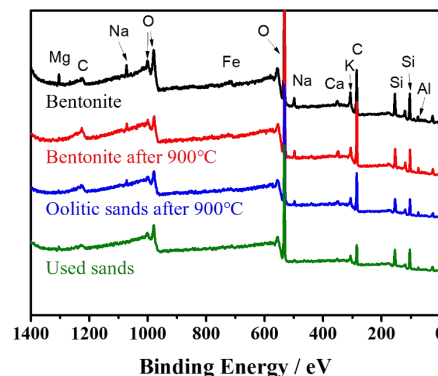


图 S2 膨润土、鲕化的砂和旧砂的 XPS 元素总谱

Figure S1 Total XPS spectra of bentonite, oolitic sand and used sand

表 S1 膨润土、鲕化的砂和旧砂的表面元素含量

Table S1 The element content on the surface of bentonite, oolitic sand and used sand

Element	Atomic/%			
	Bentonite	Bentonite after 900°C	Oolitic sand after 900°C	Used sand
Si	9.6	8.5	9	13.2
O	56.5	45.8	52.7	63.6
Al	2.9	2.7	2.7	2.4
Fe	0.7	0.7	0.6	0.7
Na	2.3	1.3	1.8	0.4
C	28	41.1	33.2	19.7

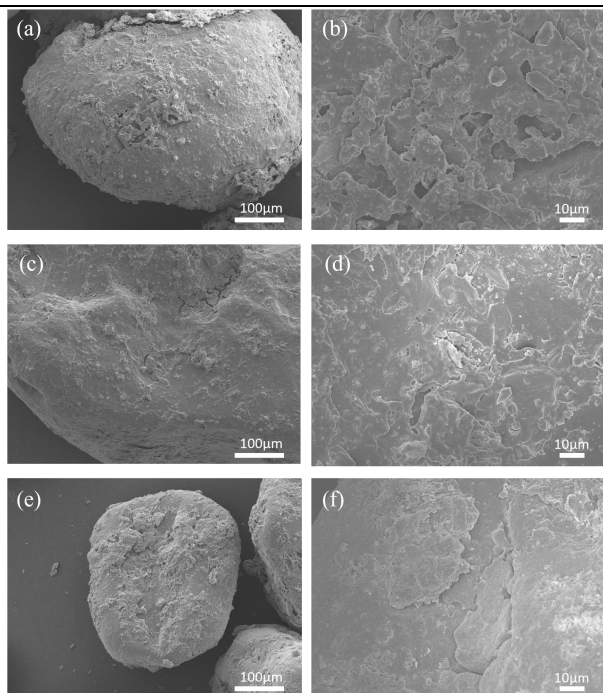


图 S3 实验室在不同煤粉含量下制备的湿型砂样品 SEM 照片 (a, b) 煤粉含量 2% 样品照片; (c, d) 煤粉含量 4% 样品照片; (e, f) 煤粉含量 6% 样品照片

Figure S2 SEM photos of green sand samples prepared in the laboratory under different seacoal content (a, b) 2%, (c, d) 4%, (e, f) 6%

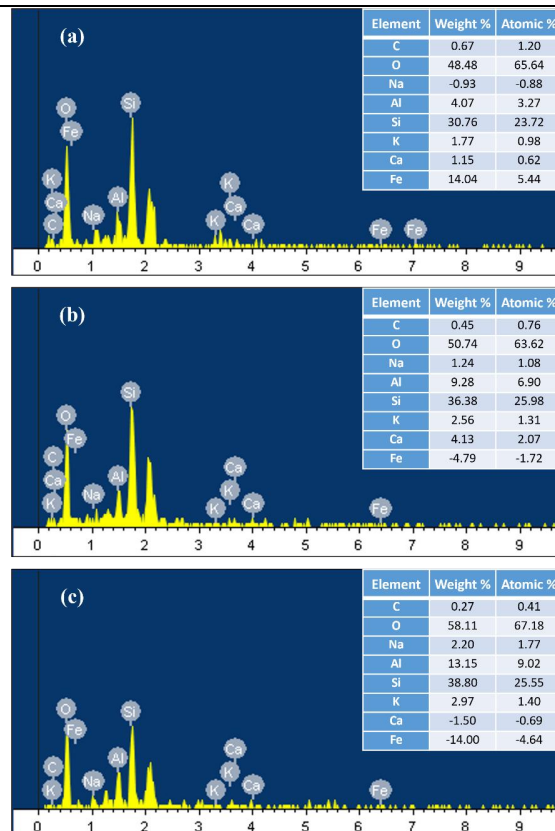


图 S4 能谱分析结果 (a) 新砂样品; (b) 煤粉含量 4% 的样品; (c) 煤粉含量 6% 的样品

Figure S3 Results of EDS (a) new sand, (b) sample containing 4% seacoal, (c) sample containing 6% seacoal