



响应曲面法对铝灰中 AlN 的水解行为

张 勇, 郭朝晖, 王 硕, 肖细元

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要: 铝冶炼过程中会产生大量铝灰, 铝灰中 AlN 对其综合利用和安全处置会产生显著影响。在系统分析 AlN 水解热力学基础上, 以再生铝生产过程中产生的铝灰为原料, 运用 Design Expert 软件设计二次正交旋转试验, 研究铝灰中 AlN 的水解特征。结果表明: 在 303~373 K 的温度范围内, 铝灰中 AlN 的水解自发进行; 液固比和水解时间对水解 pH 影响显著($P < 0.01$); 水解温度和液固比间的交互作用影响明显($P < 0.01$)。水解 pH 值与水解温度、液固比和水解时间的二次回归方程理论预测值与试验值相对误差仅为 1%, 可以用来预测和指导铝灰中 AlN 水解行为。

关键词: 铝灰; AlN; 水解; 响应曲面

中图分类号: TF09

文献标志码: A

铝冶金过程中产生大量铝灰^[1-2]。铝灰中不仅含大量 Al_2O_3 , 还含有一定量的 AlN, 在水溶液反应中会释放 NH_3 。因此, 铝灰堆放、填埋或作为路基材料受到雨水淋溶后有可能造成环境污染^[3-4]。DAVID 等^[5]研究表明, 铝灰在作为优质耐火材料或路基材料前必须进行预处理, 否则其中 AlN 会释放大量潜在的有毒或易燃气体。DASH 等^[6]对铝灰进行酸浸提铝的研究也发现同样的问题。LI 等^[7]在研究 CO_2 对铝灰中铝重熔过程的影响中发现铝灰在反应中释放 NH_3 , 对环境体系构成威胁同时导致材料性能不稳定。因此, 研究铝灰中 AlN 水解行为对铝灰资源综合化、无害化和可持续利用具有重要意义。

国内外对 AlN 水解已有研究报道。FUKUMOTO 等^[8]研究表明, 铝灰中 AlN 水解过程存在两个行为: 1) 当温度小于 351 K, AlN 水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 并释放出 NH_3 ; 2) 当温度大于 351 K, AlN 水解生成无定型 AlOOH 并释放出 NH_3 , 无定型 AlOOH 可进一步水解转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 反应体系中 HCl 和 NaOH 都会促进铝灰中 AlN 水解。姜澜等^[9]研究表明, 铝灰中 AlN 水解 pH 随水解温度升高、水解时间延长而变大, 在 373 K 水解 24 h 后, AlN 几乎全部转为 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 298 K 下, 液固比 2.5~15, 液固比越小, 水解 pH 越大。张宇等^[10]研究发现 80 °C 下 AlN 水解产物为 AlOOH , 在 pH=5 条件下, AlN 形成了一个保护层, 在 pH=12 条件下,

氨水会使水解产物形成团聚。ZHANG 等^[11]研究发现添加硅胶或有机酸等表面剂可以降低 AlN 水解, 从而减少 NH_3 的释放, 水解 192 h 后生成无定型 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 红外谱图未见明显 O—H 键; 水解 250 h 后生成晶型 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 红外谱图可明显见到 O—H 键的存在。AZIZI 等^[12]利用响应曲面法对低品位锰矿提锰工艺进行优化, 再结合统计分析和方差分析, 确定硫酸浓度、草酸浓度、溶出时间和温度的较佳工艺条件, 使锰、铁浸出率分别达到 93.44% 和 15.72%。LI 等^[13]对微波焙烧氧化锌烟尘脱氟、氯研究中采用响应曲面法, 优化工艺的同时还得到焙烧温度、保温时间对氟、氯的去除影响最显著。YANG 等^[14]基于响应曲面统计学原理优化无氧条件下蔗渣焙烧还原低品位软锰矿工艺, 结果表明渣矿比和焙烧温度对浸出过程影响高于焙烧时间, 渣矿比和焙烧温度的线性项, 二次项及之间交互作用影响显著, 焙烧时间的影响却较小。LI 等^[15]同样利用响应曲面法优化微波干燥富硒渣脱水率并进行验证, 结果表明, 试验结果与回归方程预测较一致。

然而, 铝灰中 AlN 水解过程中, 水解温度、水解时间和液固比等因子对水解 pH 的影响及各因子间的交互作用如何暂未见系统的研究报道。本文作者在对 AlN 热力学进行系统计算基础上, 采用响应曲面法对 AlN 水解进行二次正交旋转组合试验设计, 研究水解温度、液固比和水解时间 3 个单因素的显著程度以及

因素间交互作用影响,利用统计分析和方差分析得到 AlN 水解 pH 二次回归方程,并对方程准确性进行验证,相关显著性结论及回归方程为铝灰中 AlN 水解 pH 数据进行一定补充,为铝灰综合利用提供科学依据。

1 实验

1.1 铝灰

供试铝灰来自江西某再生铝企业熔炼工艺的二次铝灰。将供试铝灰置于刚玉研钵中磨细,过孔径为 150 μm 筛后保存备用。SEM 和 EDS 分析表明,供试铝灰表面呈不均匀、疏松多孔状。X 荧光光谱仪分析进一步表明铝灰主要成分为铝和氧,分别占铝灰质量的 30.72% 和 31.30%,此外,还含有少量的 Na、Mg、F 和 Si。

对供试铝灰进行 XRD 分析,其 XRD 结果如图 1

表 1 铝灰主要化学成分

Table 1 Chemical composition of aluminum dross (mass fraction, %)

O	F	Na	Mg	Al	Si	Others
31.30	4.44	8.59	4.38	30.72	2.69	17.88

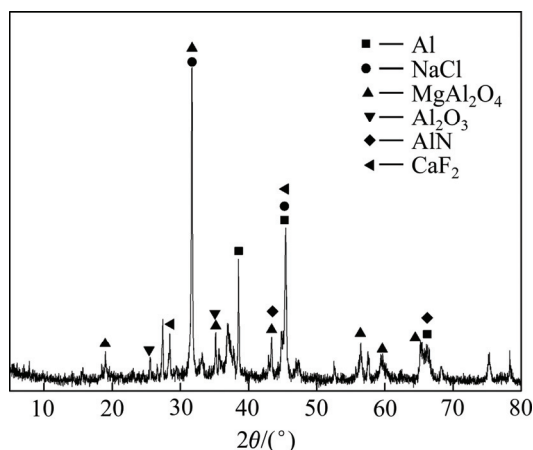


图 1 铝灰的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of aluminum dross

表 2 AlN、H₂O、Al(OH)₃ 和 NH₃ 的热力学数据

Table 2 Thermodynamic parameters for AlN, H₂O, Al(OH)₃ and NH₃, respectively

Substance	c_p	$H_{298}^{\ominus}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S_{298}^{\ominus}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
AlN	$c_p = 32.267 + 22.686 \times 10^{-3} - 7.904 \times 10^5 T^{-2}$	-317.98	20.15
H ₂ O	$c_p = 32.267 + 10.711 \times 10^{-3} + 0.335 \times 10^5 T^{-2}$	-241.81	188.72
Al(OH) ₃	$c_p = 30.602 + 209.786 \times 10^{-3} T$	-1284.49	71.13
NH ₃	$c_p = 25.793 + 31.623 \times 10^{-3} T + 0.351 \times 10^5 T^{-2}$	-45.94	192.67

所示。从图 1 可看出,铝灰中主要成分为 Al、Al₂O₃、MgAl₂O₄ 及 AlN,同时含有 NaCl、CaF₂ 等成分。

1.2 热力学计算原理

冶金热力学过程中,不同温度下反应的吉布斯自由能计算如下式所示:

$$H_n^{\ominus}(T) = \Delta_f H_n^{\ominus} + \int_{298}^T c_p dT \quad (1)$$

$$\Delta H^{\ominus} = \sum v_n H_n^{\ominus}(T) \quad (2)$$

$$S_n^T(T) = S_{n,298}^{\ominus} + \int_{298}^T c_p d \ln T + \sum \frac{\Delta H_n^{\ominus}}{T_n} \quad (3)$$

$$\Delta S^{\ominus} = \sum v_n S_n^{\ominus}(T) \quad (4)$$

$$\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T \Delta S^{\ominus} \quad (5)$$

式中: $H_n^{\ominus}(T)$ 为 n 物质在温度 T 下的生成焓; $\Delta_f H_n^{\ominus}$ 为 n 物质标准摩尔生成焓; $\Delta H^{\ominus}$ 为化学反应焓变; $\sum v_n H_n^{\ominus}(T)$ 为 T 温度下生成焓与反应焓之差; v_n 为 n 物质的化学计量数; $S_n^T(T)$ 为 n 物质在温度 T 下的熵; c_p 为等压热容; $\sum v_n S_n^{\ominus}(T)$ 为 T 温度下生成熵与反应熵之差。AlN、H₂O、Al(OH)₃ 和 NH₃ 4 种物质热力学数据见表 2^[16-17]。

4 种物质随温度变化的生成焓如下:

$$H_{\text{H}_2\text{O}}^{\ominus}(T) = \Delta_f H_n^{\ominus} + \int_{298}^T c_p dT = -251.11 + 2.9999 \times 10^{-2} T + 5.3555 \times 10^{-6} T^2 - 0.335 \times 10^2 T^{-1} (\text{kJ/mol}) \quad (6)$$

$$H_{\text{AlN}}^{\ominus}(T) = \Delta_f H_n^{\ominus} + \int_{298}^T c_p dT = -331.26 + 3.2267 \times 10^{-2} T + 1.1343 \times 10^{-5} T^2 + 7.904 \times 10^2 T^{-1} (\text{kJ/mol}) \quad (7)$$

$$H_{\text{Al(OH)}_3}^{\ominus}(T) = \Delta_f H_n^{\ominus} + \int_{298}^T c_p dT = -1302.11 + 3.0602 \times 10^{-2} T + 1.0483 \times 10^{-4} T^2 (\text{kJ/mol}) \quad (8)$$

$$H_{\text{NH}_3}^{\ominus}(T) = \Delta_f H_n^{\ominus} + \int_{298}^T c_p dT =$$

$$-54.91 + 2.5794 \times 10^{-2} T +$$

$$1.581 \times 10^{-5} T^2 - 35.17 T^{-1} \text{ (kJ/mol)} \quad (9)$$

1.3 AlN 水解二次正交旋转组合试验设计

采用 Design Expert 软件^[18]设计铝灰中 AlN 水解反应试验, 主要考察水解温度(A)、液固比(L/S, B)和水解时间(C) 3 个因素对水解反应显著程度及三因素间交互作用的影响, 具体设计见表 3。

表 3 反应因子编码表

Table 3 Response factors code table

Codified value	Experiment factor		
	Reaction temperature, A/°C	Liquid-solid ratio, B/(mL·g ⁻¹)	Reaction time, C/min
1.68	30	5	10
1	50	10	30
0	70	15	50
-1	90	20	70
-1.68	100	25	90

同时, 采用 3 个单因素系列试验进行验证: 固定水解温度 30 °C, 液固比 20, 水解时间依次为 10、30、50、70、90 min; 固定液固比 20, 水解时间 30 min, 水解温度依次为 30、40、50、60 °C; 固定水解温度 30 °C, 水解时间 30 min, 液固比依次为 10、15、20、25。实验具体操作如下: 称取 5 g 铝灰置于 250 mL 锥形瓶中, 按试验设计液固比加入去离子水, 然后将锥形瓶置于设定温度水浴锅(反应温度超过 100 °C 在油浴锅)中进行水解反应。

1.4 测试与分析

铝灰中 AlN 水解 pH 测定采用 PHSJ-3FpH 计(上海精科雷磁公司生产), 铝灰微观形貌分析采用 JSM-6360V 扫描电子显微镜(日本电子公司生产), 铝灰中主要元素及其含量分析采用 AXIOS 型 X 荧光光谱仪(荷兰 PANalytical 生产), 物相组成分析采用 D/MAX 2500X 型 X 射线衍射仪(日本理学公司生产)。

1.5 数据分析

为了确定自变量影响铝灰中 AlN 水解 pH 值, 选择多项式模型对试验数据进行拟合, 采用下面的多项式模型^[19-20]:

$$Y = B_0 + \sum B_i x_i + \sum B_{ii} x_i^2 + \sum B_{ij} x_{ij} + \varepsilon \quad (10)$$

式中: Y 为反应变量; B_0 因变量初始值; B_i 、 B_{ii} 、 B_{ij} 分别为线性相、平方相、交互项的回归系数; x_i 、 x_j 为不同变量的线性响应值(其中 $i \neq j$); x_i^2 为自变量非线性作用值; x_{ij} 为两个独立变量交互作用值; ε 为误差值。特别地, 当优化目标是使独立变量最小化或最大化时, 可分别采用如下最小或最大化公式:

$$d(x_i) = \begin{cases} 1, & x_i \leq L \\ (x_i - L)/(U - L), & L < x_i < U \\ U, & x_i > U \end{cases} \quad (11)$$

$$d(x_i) = \begin{cases} 1, & x_i \geq U \\ (U - x_i)/(U - L), & L < x_i < U \\ 0, & x_i \leq L \end{cases} \quad (12)$$

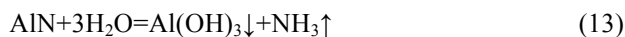
式中: L 和 U 分别为独立变量的上下限。

中心组合设计实验(CCD)18 个($N = 2^k + 2k + n_c = 2^3 + 2 \times 3 + 4 = 18$), 其中: N 试验总数; k 独立变量数; n_c 中心点运行数, 一般为 3 或 4。

2 结果与讨论

2.1 AlN 水解的热力学计算

常温条件下, 铝灰中 AlN 水解方程:



AlN、H₂O、Al(OH)₃ 和 NH₃ 4 种物质随温度变化的生成焓如下:

$$H_{\text{AlN}}^{\ominus}(T) = \Delta_f H_n^{\ominus} + \int_{298}^T c_p dT =$$

$$-331.26 + 3.2267 \times 10^{-2} T +$$

$$1.1343 \times 10^{-5} T^2 + 7.904 \times 10^2 T^{-1} \text{ (kJ/mol)} \quad (14)$$

$$H_{\text{H}_2\text{O}}^{\ominus}(T) = \Delta_f H_n^{\ominus} + \int_{298}^T c_p dT =$$

$$-251.11 + 2.9999 \times 10^{-2} T +$$

$$5.3555 \times 10^{-6} T^2 - 0.335 \times 10^2 T^{-1} \text{ (kJ/mol)} \quad (15)$$

$$H_{\text{Al}(\text{OH})_3}^{\ominus}(T) = \Delta_f H_n^{\ominus} + \int_{298}^T c_p dT = -1302.11 +$$

$$3.0602 \times 10^{-2} T + 1.0483 \times 10^{-4} T^2 \text{ (kJ/mol)} \quad (16)$$

$$H_{\text{NH}_3}^{\ominus}(T) = \Delta_f H_n^{\ominus} + \int_{298}^T c_p dT = -54.91 + 2.5794 \times$$

$$10^{-2} T + 1.581 \times 10^{-5} T^2 - 35.17 T^{-1} \text{ (kJ/mol)} \quad (17)$$

在 303~373 K 温度范围内采用 4 种物质 298 K 熵值进行近似计算:

$$\begin{aligned}\Delta H^{\ominus} &= H_{\text{NH}_3}^{\ominus}(T) + H_{\text{Al(OH)}_3}^{\ominus}(T) - \\ &[3H_{\text{H}_2\text{O}}^{\ominus}(T) + H_{\text{AlN}}^{\ominus}(T)] = -300.80 - 6.5868 \times 10^{-2}T + \\ &9.3295 \times 10^{-5}T^2 - 9.26 \times 10^2 T^{-1} \text{ (kJ/mol)}\end{aligned}\quad (18)$$

$$\begin{aligned}\Delta S^{\ominus} &= S_{\text{NH}_3}^{\ominus}(298 \text{ K}) + S_{\text{Al(OH)}_3}^{\ominus}(298 \text{ K}) - \\ &[3S_{\text{H}_2\text{O}}^{\ominus}(298 \text{ K}) + S_{\text{AlN}}^{\ominus}(298 \text{ K})] = -322.51 \text{ (kJ/mol)}\end{aligned}\quad (19)$$

$$\begin{aligned}\Delta G^{\ominus} &= \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus} = -300.798 + 0.2566T + \\ &9.3295 \times 10^{-5}T^2 - 9.26T^{-1} \text{ (kJ/mol)}\end{aligned}\quad (20)$$

计算 303~373 K 下 AlN 水解反应的标准 Gibbs 能值, 如表 4 所列。由表 4 可知, 在 303~373 K 范围内, 铝灰中 AlN 水解反应的吉布斯自由能在 -217.54~-194.59 kJ/mol 范围内, 说明 AlN 水解反应热力学在标准条件下可自发进行。

2.2 AlN 水解反应后铝灰 XRD 及 SEM 分析

对水解前后铝灰进行 XRD 分析, 分析结果如图 2 所示。从图 2 可看出, 原铝灰 AlN 在 38°、44°和 65°附近 3 条特征峰非常明显, 水洗铝灰中难溶于水的尖晶石相和刚玉相依然存在。然而, 经水解后铝灰在 44°特征峰发生明显减弱, 表明铝灰中 AlN 发生化学反应, 水解后铝灰中 AlN 晶格常数 $a=3.111$, 小于原铝灰 AlN 晶格常数($a=4.045$), 水解后 AlN 含量降低; 但 38°和 65°特征峰并未明显减弱, 表明水解反应并非强烈的化学反应, 水解后铝灰中依然存在部分 AlN。在 18.703°、20.368°和 40.514°处可见 Al(OH)_3 特征峰, 可能由于生

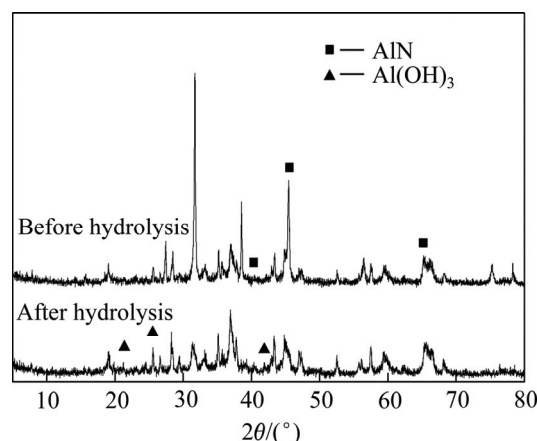


图 2 水解前后铝灰 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of aluminum dross before and after hydrolysis

表 5 铝灰与水洗后铝灰 AlN 的晶格常数

Table 5 Lattice parameters (a , b , c) of AlN in aluminum dross before and after hydrolysis

Material	a	b	c
Before hydrolysis	4.045	4.045	4.045
After hydrolysis	3.111	3.111	4.979

成 Al(OH)_3 含量较低, 导致其特征峰不明显所致。

供试铝灰与水解后铝灰 SEM 分析进一步表明, 原铝灰形貌表面不均匀、疏松多孔状, 水解后变为紧密颗粒团聚状, 粒子之间出现一定的团聚, 表明水解反应使水分子介入, 促进 AlN 水解产物的晶粒长大, 加强了产物的凝胶作用, 这也与张宇等^[10]的研究相一致。

表 4 303~373 K 下 AlN 水解反应的 Gibbs 能

Table 4 Gibbs energy of AlN hydrolysis at temperature from 303 to 373 K

T/K	$\Delta G^{\ominus}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
303	$\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus} = -300.798 + 0.2566T + 9.3295 \times 10^{-5}T^2 - 926T^{-1} =$ $-300.798 + 0.2566 \times 303 + 9.3295 \times 10^{-5} \times 303 \times 303 - 926 \times 1/303 = -217.539$
323	$\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus} = -300.798 + 0.2566T + 9.3295 \times 10^{-5}T^2 - 926T^{-1} =$ $-300.798 + 0.2566 \times 323 + 9.3295 \times 10^{-5} \times 323 \times 303 - 926 \times 1/323 = -211.0497$
343	$\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus} = -300.798 + 0.2566T + 9.3295 \times 10^{-5}T^2 - 926T^{-1} =$ $-300.798 + 0.2566 \times 343 + 9.3295 \times 10^{-5} \times 343 \times 343 - 926 \times 1/343 = -204.5078$
363	$\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus} = -300.798 + 0.2566T + 9.3295 \times 10^{-5}T^2 - 926T^{-1} =$ $-300.798 + 0.2566 \times 363 + 9.3295 \times 10^{-5} \times 363 \times 363 - 926 \times 1/363 = -197.9098$
373	$\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus} = -300.798 + 0.2566T + 9.3295 \times 10^{-5}T^2 - 926T^{-1} =$ $-300.798 + 0.2566 \times 373 + 9.3295 \times 10^{-5} \times 373 \times 373 - 926 \times 1/373 = -194.5888$

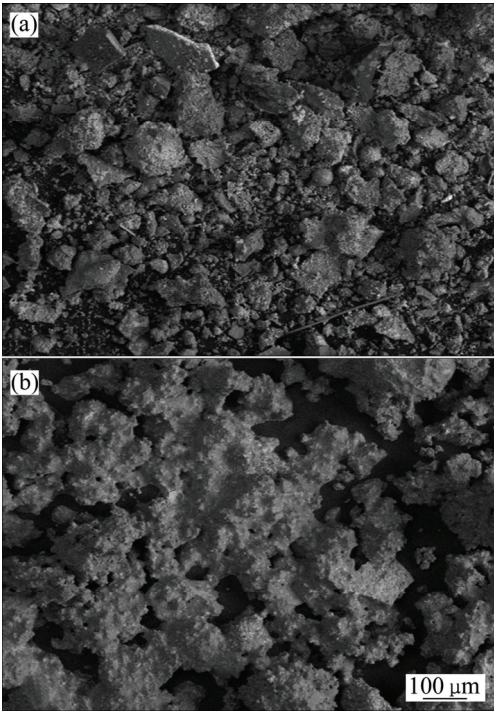
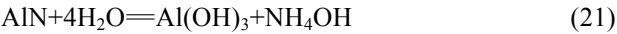


图 3 水解前后铝灰的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of aluminum dross before(a) and after(b) hydrolysis

2.3 水解条件对 AlN 水解 pH 的影响及验证试验

由于铝灰中 AlN 在水解过程发生以下反应^[8]:



水解产生 OH⁻，使溶液 pH 变大，所以某种程度上，水解过程中 pH 值的变化可以用来表征 AlN 的水解程度。对铝灰中 AlN 水解开展二次正交旋转组合试验，其结果如表 6 所列。从表 6 可看出，AlN 水解 pH 值在 8.65~9.79 范围内波动，铝灰中 AlN 水解呈现弱碱性。对 AlN 水解 pH 进行方差分析，其结果见表 7。从表 7 看出，水解温度对 AlN 水解 pH 影响不显著，而液固比和水解时间则影响明显($P<0.01$)，且水解温度和液固比两者对水解 pH 存在明显交互作用($P<0.01$)。

利用响应曲面法对铝灰中 AlN 水解交互特性进行研究，得出部分等高线图呈现椭圆状交互作用明显($P<0.01$)^[21]。对于铝灰中 AlN 水解响应曲面研究，在固定某一影响因子的前提下，考虑其他两个因素间的交互作用。水解温度液固比响应曲面图及等高图见图 4。从图 4 可看出，水解时间 50 min、水解温度为 30~100 ℃时，水解 pH 随水解温度整体变化趋势一致，随水解温度升高 pH 而增大，水解温度由 30 ℃增大到

表 6 二次正交旋转组合设计实验结果

Table 6 Results based on the two orthogonal rotational experiments

Experimental No.	Reaction temperature, A/℃	Liquid-solid ration, B/(mL·g ⁻¹)	Reaction time, C/min	pH
1	65	15	50	8.96
2	65	15	50	8.97
3	100	25	90	9.72
4	65	15	50	8.92
5	6.14	15	50	9.59
6	100	5	10	9.20
7	65	15	50	8.92
8	30	5	10	9.19
9	100	25	10	8.65
10	30	25	10	8.90
11	65	15	50	8.96
12	65	15	117.27	9.42
13	65	31.82	50	8.76
14	30	25	90	9.19
15	100	5	90	9.79
16	65	15	50	8.98
17	30	5	90	9.53
18	123.86	15	50	9.35

表 7 pH 方差分析

Table 7 Analysis of variance on pH

Source	Means square	F value	Prob>F
A-A	2.74×10^{-3}	0.35	0.57
B-B	0.67	86.78	$<0.0001^1)$
C-C	0.28	17.73	$0.003^1)$
AB	0.14	17.73	$0.0030^1)$
AC	1.01×10^{-3}	0.13	0.73
BC	5.51×10^{-3}	0.71	0.42

1) $P<0.01$.

65 ℃，水解 pH 逐渐增大，水解温度由 65 ℃升高到 100 ℃范围，水解 pH 继续增大但增幅更加明显，这是由于在 pH 缓慢上升的区域称为孕育区^[8]，在孕育区内 pH 上升的同时伴有 NH₃ 产生，NH₃ 溶于水形成氨水，呈弱碱性，水分子不断冲击 AlN 表面，这一过程扩散起主要影响，溶液 pH 随反应进行不断升高。水解温度越低，溶液 pH 越低，温度升高，pH 越高。高温有利于 $\text{AlN}+3\text{H}_2\text{O}=\text{Al}(\text{OH})_3+\text{NH}_3$ 向右进行，升温有利于提高化学反应速率，提高传质过程。液固比 5~25

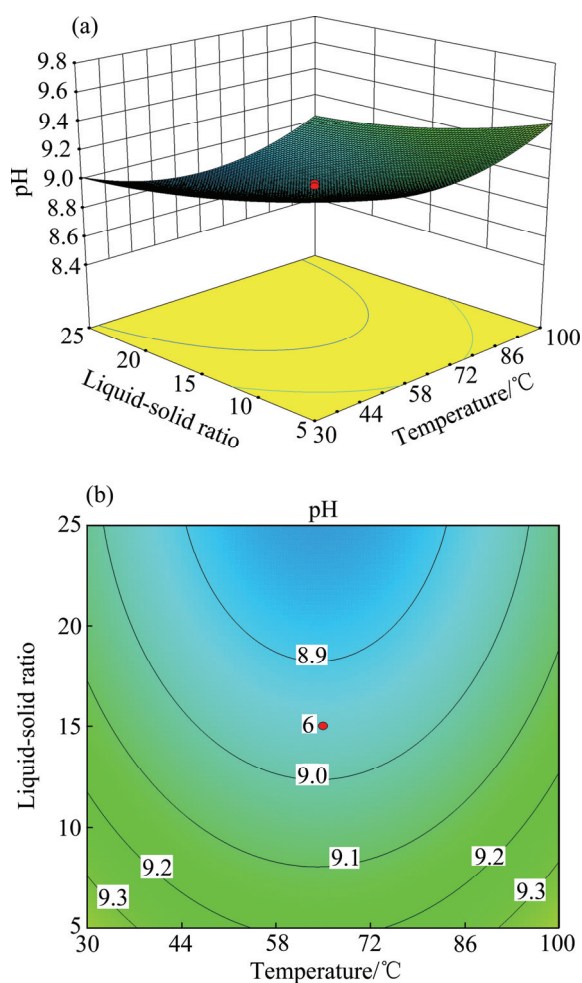


图4 $Y=F(\text{水解温度, 液固比})$ 响应曲面图及等高图

Fig. 4 Response surface plot(a) and contour plot(b) showing interactive effects of reaction temperature and liquid-solid ratio on pH

范围内, 水解 pH 随液固比的降低先降低后升高, 当液固比由 25 降到 12 时, 水解 pH 缓慢降低; 当液固比由 12 降到 5, 水解 pH 变化趋势发生改变而出现明显增大。液固比较低条件下, 整个体系体积小 AlN 局部浓度过高, 此时产生的 NH_3 大量溶解在小范围溶液内, 导致水解 pH 偏高, 宏观体现 pH 较大, 但在响应曲面交互实验研究中, 随着液固比降低, 水解 pH 却呈现先降低后升高的过程, 这是因为水解温度和液固比两者对水解 pH 存在交互作用, 且交互作用明显 ($P < 0.01$)。

水解温度、反应时间响应曲面图及等高图见图 5。从图 5 可看出, AlN 水解体系液固比为 15 时, 水解温度 30~100 °C 范围内, 水解 pH 随水解温度增大先降低后升高。具体而言, 水解温度在 30 °C 到 65 °C 时, 水解 pH 逐渐降低, 这与前人报道不一致, 并非 AlN 水解 pH 随水解温度升高而呈现增大趋势^[9], 这可能是

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 伴随温度升高, 锥形瓶内氨水在一定比例液固比条件下不断分解成 NH_3 和 H_2O , 破坏原有平衡, NH_3 挥发致使体系 pH 减小, 这也表明 AlN 水解温度与液固比之间交互作用确实影响 AlN 水解 pH; 水解温度再由 65 °C 上升到 100 °C 时, 水解 pH 增大, 水解温度与液固比交互作用减弱, 这可能是由于水解温度的升高, $\text{AlN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NH}_3$ 反应平衡向右进行, 产生的 NH_3 溶于溶液致使 pH 变大; 当水解时间 10~90 min 范围内, 水解时间由 90 min 降到 10 min, 水解 pH 不断减小, 变化趋势明显。这可能是由于随着水解时间的延长, AlN 表面薄层 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 逐渐被侵蚀而失去保护作用, AlN 直接与水分接触, 水解反应可能由原来的扩散过程控制转为化学反应控制的快速水解阶段, 溶液中 OH^- 浓度增大, 水解 pH 变大, 水解时间的减少, 可能有利于 AlN 水解反应由快速地化学反应控制阶段向扩散控制阶段转化, 这有利于抑制铝灰中 AlN 水解。

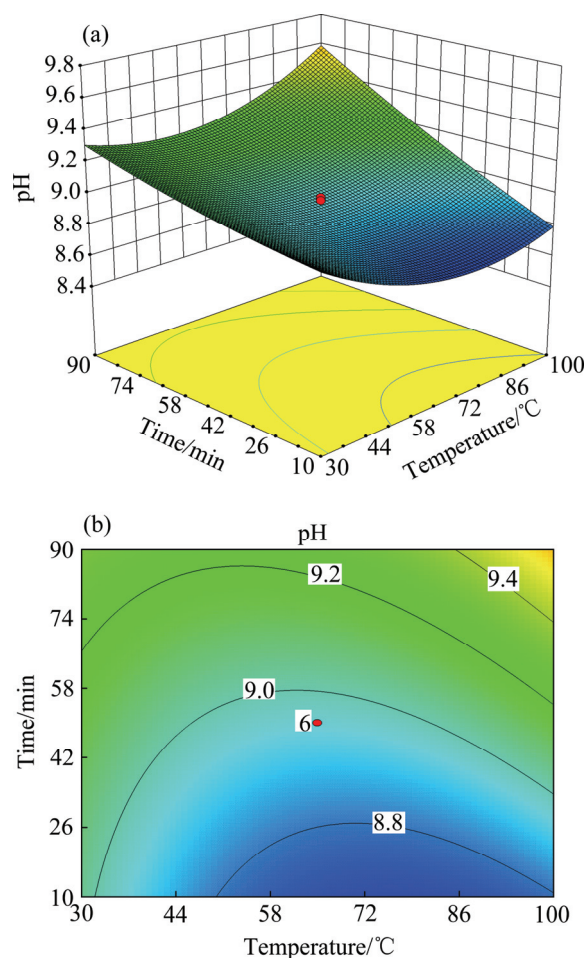


图5 $Y=F(\text{水解温度, 反应时间})$ 响应曲面图及等高图

Fig. 5 Response surface plot(a) and contour plot(b) showing interactive effects of reaction temperature and reaction time on pH

液固比、反应时间响应曲面图及等高图见图 6。从图 6 可看出, 水解温度 65 ℃ 时, AlN 水解体系液固比 5~25 范围内, 水解 pH 变化随液固比降低而增大。液固比由 25 降到 5, 水解 pH 呈明显增大趋势; 水解时间 10~90 min 范围内, 水解 pH 随水解时间增加而逐渐增大。铝灰中 AlN 水解过程中, 水解 pH 随水解温度升高、液固比减小、水解时间延长而增大趋势与前人研究报道一致^[8-10], pH 都呈现增大趋势, 然而, 由响应曲面法试验得到, 在水解温度较低条件下, 液固比较高, 或水解温度变幅较大时, 铝灰中 AlN 水解 pH 受水解条件因子(水解温度, 体系液固比)间的交互作用影响, 而不再呈现单纯地随水解温度增大而变大趋势, 可能会出现先降后增的变化规律。

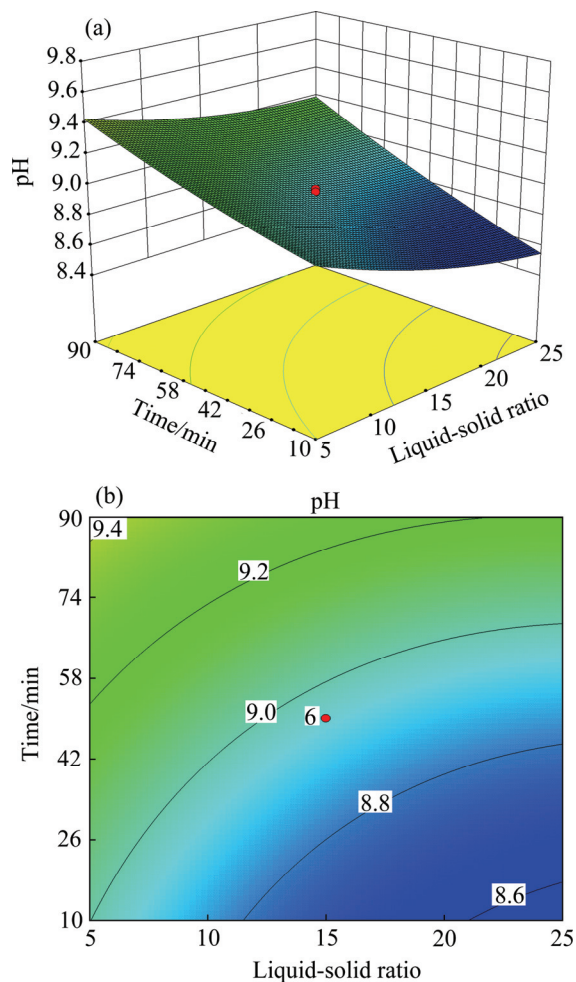


图 6 $Y=F(\text{液固比, 反应时间})$ 响应曲面图及等高图
Fig. 6 Response surface plot and contour plot showing interactive effects of liquid-solid ratio and reaction time on pH

对上述水解过程中水解 pH 与水解温度、液固比和水解时间的关系进行二次回归分析, 得到如下二次回归方程:

$$R_1 = 9.75 - 0.01 \times A - 0.03 \times B + 3.28 \times 10^{-5} \times C - 3.75 \times 10^{-4} \times A \times B + 8.04 \times 10^{-6} \times A \times C + 6.56 \times 10^{-5} \times B \times C + 1.48 \times 10^{-4} \times A^2 + 8.59 \times 10^{-4} \times B^2 + 2.95 \times 10^{-5} \times C^2 \quad (23)$$

通过单因素试验对上述二次回归方程准确性进行验证, 具体结果见表 8。从表 8 可看出, 两者相对误差的绝对平均值仅为 1.00%, 数据准确性较好, 表明二次回归方程对铝灰中 AlN 水解 pH 值有一定的预测性。

表 8 AlN 水解 pH 实验值与理论值比较
Table 8 Experimental and calculated pH values of AlN hydrolysis

Experimental No.	Experimental value	Calculated value	Relative error/%
1	8.95	8.91	-0.39
2	8.98	8.97	-0.11
3	9.09	9.05	-0.45
4	9.06	9.15	1.00
5	9.08	9.28	2.13
6	8.96	8.88	-0.85
7	8.94	8.80	-1.58
8	8.90	8.75	-1.75
9	9.18	9.38	2.15
10	9.10	9.06	-0.49
11	8.94	8.97	0.34
12	8.91	8.98	0.78

3 结论

1) 303~373 K 试验温度范围内, 铝灰中 AlN 水解反应热力学在标准条件下可自发进行, 液固比和水解时间对铝灰中 AlN 水解影响显著($P<0.01$); 水解温度

和液固比之间存在交互作用明显($P<0.01$)。

2) 铝灰中 AlN 水解 pH 值与水解温度、液固比和水解时间的二次回归方程为

$$R_1 = 9.75 - 0.01 \times A - 0.03 \times B + 3.28 \times 10^{-5} \times C - 3.75 \times 10^{-4} \times A \times B + 8.04 \times 10^{-6} \times A \times C + 6.56 \times 10^{-5} \times B \times C + 1.48 \times 10^{-4} \times A^2 + 8.59 \times 10^{-4} \times B^2 + 2.95 \times 10^{-5} \times C^2$$

该二次回归方程理论计算值与单因素试验结果值相对误差绝对平均值仅为 1.00%, 对铝灰中 AlN 水解 pH 有一定预测性。

REFERENCES

- [1] MURAYMA N, MAEKAWA I, USHIRO H, MIYOSHI T, SHIBATA J, VALIX M. Synthesis of various layered double hydroxides using aluminum dross generated in aluminum recycling process[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2012, 110/111: 46–52.
- [2] 李远兵, 孙莉, 赵雷. 铝灰的综合利用[J]. *中国有色冶金*, 2008(6): 63–65.
LI Yuan-bing, SUN Li, ZHAO Lei. Utilization of aluminum ash[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2008(6): 63–65.
- [3] 曾令可, 李得家, 刘艳春, 王慧. 利用铝加工废渣制备堇青石材料[J]. *材料导报*, 2009, 23(1): 90–92.
ZENG Ling-ke, LI De-jia, LIU Yan-chun, WANG Hui. Application of industrial sludge of aluminum[J]. *Factory in Producing Cordierite*, 2009, 23(1): 90–92.
- [4] SHINZATO M C, HYPOLITO R. Solid waste from aluminum recycling process characterization and reuse of its economically valuable constituents[J]. *Waste Management*, 2005, 25(1): 37–46.
- [5] DAVID E, KOPAC J. Hydrolysis of aluminum dross material to achieve zero hazardous waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, (209/210): 501–509.
- [6] DASH B, DAS B R. Acid dissolution of alumina from waste aluminum dross[J]. *Hydrometallurgy*, 2008(92): 48–53.
- [7] LI Peng, GUO Min. Leaching process investigation of secondary aluminum dross: The effect of CO₂ on leaching process of salt cake from aluminum remelting process[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2012, (43): 1220–1221.
- [8] FUKUMOTO S, HOOKABE T H. Hydrolysis behavior of aluminum nitride in various solutions[J]. *Journal of Materials Science*, 2000, (35): 2743–2748.
- [9] 姜澜, 邱明放, 丁友东, 苏楠, 姚泉. 铝灰中 AlN 的水解行为[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(12): 3555–3557.
JIANG Lan, QIU Ming-fang, DING You-dong, SU Nan, YAO Quan. Hydrolysis behavior of AlN in aluminum dross[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(12): 3555–3557.
- [10] 张宇, 刘盟, 唐建成. pH 值对 AlN 粉末水解产物的影响[J]. *陶瓷学报*, 2011, 32(2): 231–233.
ZHANG Yu, LIU Meng, TANG Jian-cheng. Influence of the pH on the hydrolysis product of AlN powder[J]. *Journal of Ceramics*, 2011, 32(2): 231–233.
- [11] ZHANG Yong-heng, BINNER J. Hydrolysis process of a surface treated aluminum nitride powder—A FTIR study[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2002, 21(10): 803–805.
- [12] AZIZI D, SHAFAEI S Z, NOAPARAST M, ABDOLLAHI H. Modeling and optimization of low-grade Mn bearing ore leaching using response surface methodology and central composite rotatable design[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(9): 2295–2305.
- [13] LI Zhi-qiang, LI Jing, ZHANG Li-bo, DENG Jin-hui, WANG Shui-xing, MA Ai-yuan, WANG Bao-bao. Response surface optimization of Fand Cl zinc oxide fume by microwave roasting[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(3): 973–980.
- [14] YANG Ke-di, YE Xian-jia, SU Jin, LONG Yun-fei, LV Xiao-yan, WEN Yi-yuan, WANG Bao-bao. Response surface optimization of Fand Cl zinc oxide fume by microwave roasting[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(2): 548–555.
- [15] LI Ying-wei, PENG Jin-hui, LIANG Gui-an, LI Wei, ZHANG Shi-min. Optimization of processing parameters for microwave drying of selenium-rich slag using incremental improved back-propagation neural network and response surface methodology[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2011, 18(5): 1441–1442.
- [16] DEAN J A. 兰氏化学手册[M]. 北京:科学出版社, 2003.
DEAN J A. Lange's chemistry handbook[M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [17] 戴永年. 有色金属冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 2009.
DAI Yong-nian. Nonferrous metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.
- [18] YANG K D, TAN F X, WANG F. Response surface optimization for process parameters of LiFePO₄/C preparation by carbothermal reduction technology[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2012, 20(4): 793–802.
- [19] DEROSI A, SEVERINI C, DEL MASTRO A, DE PILLI T. Study and optimization of osmotic dehydration of cherry tomatoes in complex solution by response surface methodology and desirability approach[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 60: 641–648.
- [20] FAN Tao, HU Jian-guo, FU Li-dan, ZHANG Li-jin. Optimization of enzymolysis-ultrasonic assisted extraction of polysaccharides from *Momordica charabtia* L. by response surface methodology[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 115: 701–706.
- [21] 徐颖, 李明利, 赵选民, 卢凤纪. 响应曲面回归分析法——一种新的回归分析法在材料研究中的应用[J]. *稀有金属材料与工程*, 2001, 30(6): 429–433.
XU Ying, LI Ming-li, ZHAO Xuan-min, LU Feng-ji. The response curved surface regression analysis technique—The application of a new regression analysis technique in materials research[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2001, 30(6): 429–433.

Hydrolysis behavior of AlN in aluminum dross with response surface methodology

ZHANG Yong, GUO Zhao-hui, WANG Shuo, XIAO Xi-yuan

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A large quantities of aluminum dross are produced from aluminum smelting activities. The reuse or disposal of the dross is significantly affected by AlN in aluminum dross. The hydrolysis thermo-dynamic behaviors of AlN in the aluminum dross were studied through the Design Expert for two orthogonal rotational experiments, which is from the recycled aluminum process. The results show that the hydrolysis reaction of AlN in aluminum dross is spontaneous at the temperature from 303 K to 373 K. The pH value in hydrolysis system is significantly affected by the liquid-solid ratio (L/S ratio) and reaction time ($P < 0.01$), respectively. The interaction between reaction temperature and L/S ratio is significant ($P < 0.01$). Based on the quadratic regression equation between the pH of hydrolysis system and the parameters, such as hydrolysis temperature, L/S ratio and hydrolysis time, the relative error between the theoretical value and the trial value is only 1%, and the result shows that it is reliable to prospective the hydrolysis behaviors of AlN in aluminum dross.

Key words: aluminum dross; AlN; hydrolysis; response surface

Received date: 2015-05-19; **Accepted date:** 2015-11-05

Corresponding author: GUO Zhao-hui; Tel: +86-731-88879325; E-mail: zhguo@csu.edu.cn

(编辑 李艳红)