

Preparation and Determination of Potassium Aluminum Sulfate from Scrap Aluminum

Rongfang Li, Jiahui Du

College of Chemistry and Chemical Engineering, Luoyang Normal University, Luoyang Henan
Email: 2002sooner@163.com

Received: Nov. 4th, 2017; accepted: Nov. 16th, 2017; published: Nov. 24th, 2017

Abstract

This paper designs a scrap aluminum and KOH and sulfuric acid as the raw material preparation of alum, by changing the ratio of reactants, reaction temperature and material order to find the best conditions for the preparation of alum; and through the determination of product yield and Al content of the preliminary analysis of the product quality, with the reaction yield and content of Al, the optimal preparation conditions are judged comprehensively. The results of the powder diffraction experiments also showed that the purity of the prepared samples was good.

Keywords

Preparation of Alum, Aluminum Content, Design Experiment

由废铝片制备明矾及其铝含量的测定

李荣芳, 杜佳慧

洛阳师范学院化学化工学院, 河南 洛阳
Email: 2002sooner@163.com

收稿日期: 2017年11月4日; 录用日期: 2017年11月16日; 发布日期: 2017年11月24日

摘要

本文设计了用废铝片和KOH及硫酸为反应原料制备明矾, 通过改变反应物的配比、加物料顺序及反应温度等条件来找到制备明矾的最佳条件; 并通过测定产物产率及Al含量等对产物品质进行初步分析, 用反应的产率和Al含量综合判断较优制备条件。产品的粉末衍射实验结果也表明制得样品的纯度很好。

关键词

明矾制备, 铝含量, 设计性实验

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

明矾最早载于《神农本草经》，原名“矾石”，白色透明，须经焙烧炼制[1]。明矾也称钾矾、钾铝矾，可用化学式 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 表示。明矾作为一种常见的化工原料，其在化工生产中有着极其广泛且重要的用途。例如通过添加明矾参与凝聚剂来处理煤泥水，操作简单，投资少，在不需改造选煤厂现有设备和工艺流程的情况下就可以实现煤泥水的澄清作用[2]。在铅锌矿废水净化处理中，明矾作为混凝剂来使用[3]。明矾还可用于制备铝盐、发酵粉、中药、油漆、鞣料、染布用的澄清剂、胶片的硬化剂、媒染剂、造纸、防水剂、食品添加剂等。

明矾又是一种常见的矿物材料，可用于绘画、入药。煅烧后的明矾具有较高的活性，掺入水泥可提高水泥的实际使用性能，还可用于靛蓝染料回收[4]。

本实验的目标是通过使用废弃的铝片来设计一条高产率、高纯度的明矾合成路线。文献资料显示，明矾制备过程中的主要影响因素有加料顺序、反应物配料比、反应温度等[5]。所以本实验通过改变反应物配料比、加料顺序、反应温度等条件，测定不同条件下所得产物产率及 Al 含量，找出合成明矾的较优制备条件。

2. 仪器及试剂

2.1. 仪器

电热恒温水浴锅，干燥箱，秒表，岛津 AY120 型电子分析天平(岛津国际贸易(上海)有限公司)，250 mL 烧杯，50 mL、10~50 mL 量筒，布氏漏斗，抽滤瓶，表面皿，蒸发皿，循环水真空泵，容量瓶(250 mL)，移液管(25 mL)，锥形瓶(250 mL)，酸式滴定管，MiniFlex600 型 X-射线粉末衍射仪(日本理学公司)，SDT Q600 热分析仪(美国 TA 仪器公司)。

2.2. 试剂

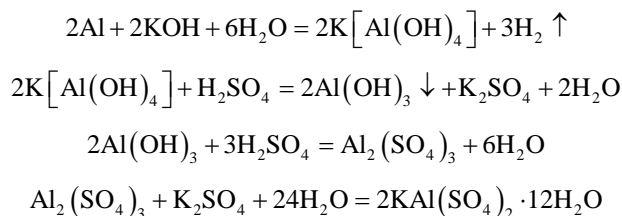
2 mol·L⁻¹ 的 HCl，体积比 1:1 的 NH₃·H₂O，2~5 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 溶液，体积比 1:3 HCl 溶液，KOH (s)，易拉罐或其他铝制品(实验前充分剪碎)，pH 试纸(1~14)，无水乙醇，EDTA(固体)，ZnO 固体，0.2 g·L⁻¹ 二甲酚橙指示剂，20% 六次甲基四胺溶液，20% NH₄F 溶液。所有原料试剂均为分析纯，购于市场。

3. 实验方法

3.1. 明矾制备方法

明矾有许多种制备方法[6] [7]，其中通常的制备方法有铝矾石法、氯氧氯化法、明矾石法[8]和伊利石法[9]等等，但这会消耗大量的铝土资源。本着环保节约的原则，本实验以废铝片为原料加碱方法来制备明矾[5]。具体方法为：快速称取 4 g KOH 固体，放入 250 mL 干净烧杯中，加 50 mL 蒸馏水溶解。将

2 g 剪碎的废铝片分多次加入此 2 mol/l KOH 溶液中, 将烧杯置于热水浴中加热, 充分反应后, 滴加 H₂SO₄ 溶液至白色沉淀完全溶解, 抽滤, 滤液适当浓缩, 然后用自来水冷却结晶, 所得晶体即为 KAl(SO₄)₂·12H₂O 的碎晶, 反应方程式为:



3.2. 明矾产品中 Al 含量的测定

铝含量的测定方法较多[10] [11] [12], 有重量法、容量法、分光光度法和原子吸收法等。本实验采用的是有容量法的配位滴定法。由于 Al³⁺容易水解, 与 EDTA 反应较慢, 且对二甲酚橙指示剂有封闭作用, 故一般在使用配位滴定法对其进行测定时采用返滴定法测定 Al 含量。

3.2.1. 配置 0.02 mol·L⁻¹ EDTA 标准液

准确称取 2.0 g EDTA, 放入到 100 mL 烧杯中, 再加入蒸馏水 50 mL, 温热并不停搅拌使其完全溶解, 冷却后转入 250 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度后转入试剂瓶备用。

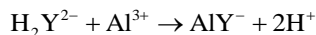
3.2.2. 配置 0.02 mol·l⁻¹ Zn²⁺标准液

准确称取 0.405 g 基准 ZnO, 放入到 100 mL 烧杯中, 再加 10 mL 6 mol·l⁻¹ HCl 溶液, 盖上表面皿待 ZnO 完全溶解后, 定量转移 Zn²⁺溶液于 250 mL 容量瓶中, 并以少量水冲洗表面皿和烧杯内壁, 一并转移如容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

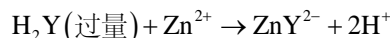
3.2.3. 测定明矾样品中的 Al 含量

准确称取 1.2 g 明矾试样于 100 mL 烧杯中, 加入 3 mL 2 mol⁻¹ HCl 溶液, 加水溶解, 将溶液转移至 250 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀。

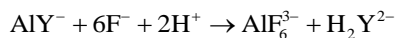
移取上述稀释液 25.00 mL, 加入 20 mL 0.02 mol·l⁻¹ EDTA(Y)溶液及 2 滴二甲酚橙指示剂, 小心滴加 1:1 的 NH₃·H₂O 调至溶液恰呈紫红色, 然后滴加 3 滴(1:3) HCl。将溶液煮沸 3 min, 冷却, 加入 20 mL 20% 六次甲基四胺溶液, 此时溶液应呈黄色或橙黄色, 否则可用 HCl 调节。



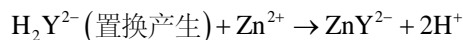
再补加 2 滴二甲酚橙指示剂, 用锌标准溶液滴定至溶液由黄色恰变为紫红色(此时不计滴定体积)。



加入 10 mL 20% NH₄F 溶液, 摇匀, 将溶液加热至微沸, 流水冷却, 补加 2 滴二甲酚橙指示剂, 此时溶液应呈黄色或橙黄色, 否则应滴加(1:3) HCL 调节。



再用锌标准溶液滴定至溶液由黄色恰变为紫红色, 即为终点。



记录所用锌标准溶液的量 V, 平行滴定三次。其相对平均偏差不得大于 0.2%, 计算公式为:

$$w(\text{Al})\% = \frac{C_{\text{Zn}^{2+}} V \times 10^{-3} \times M(\text{Al})}{m_s \times \frac{25}{250}} \times 100$$

式中 $w\%$ 为质量百分数, m_s 为明矾样品的质量, M 为摩尔质量。

4. 结果与讨论

4.1. 制备明矾最佳条件的探索

4.1.1. 反应物配比对产物的影响

取 4 个相同的小烧杯, 依次在每个烧杯中倒入 50 mL 2 mol/l 的 NaOH 溶液, 并分次各加 2 g 的废铝片, 放入热水浴中, 不断搅拌, 约 5 分钟后, 在每个小烧杯内分别对应加入 2 mol/l、3 mol/l、4 mol/l、5 mol/l 的 H_2SO_4 溶液 50 mL, 反应结束后, 计算产率, 结果见表 1。

由表 1 可以看出, 当 $V_{KOH}:V_{H_2SO_4}=1:2$ 时, Al 的质量百分含量比较接近理论值(5.7%)。当 $V_{KOH}:V_{H_2SO_4}=1:1$ 和 $V_{KOH}:V_{H_2SO_4}=1:1.5$, 可能是有没有反应完的 $Al(OH)_3$ 或 $KAlO_2$ 存在, 而当 $V_{KOH}:V_{H_2SO_4}=1:2.5$ 时, 可能有 $Al(SO_4)_3$ 存在导致铝含量升高。所以 KOH 和 H_2SO_4 的最佳反应比为 1:2, 这时效果最好。

4.1.2. 反应物温度对产物的影响

按如上求得的比例 $V_{KOH}:V_{H_2SO_4}=1:2$ 把反应的 4 个烧杯分别放在 30°C, 50°C, 70°C, 90°C 的恒温水浴中一段时间后, 按照前述的方法进行实验, 结果见表 2。

从表 2 可知, 反应温度对产量和产率都影响不大, 但随着温度的升高, 反应时间减少。温度超过 50°C, 反应趋于合理, 产量产率恒定。

4.1.3. 酸化顺序对产物的影响

实验中, 生成 $K[Al(OH)_4]$ 后采用先过滤滤液再加硫酸酸化和不过滤直接加硫酸溶解沉淀两种方法对比, 对应的结果列于表 3。

由结果可知, 按文献上所述, 先过滤杂质, 再酸化, 会把大量的产品流失掉。因为在 Al 片溶于碱液后会生成 $K[Al(OH)_4]$ 和 $Al(OH)_3$ 不溶胶体, 在抽滤的过程中损失掉, 而先加入硫酸能充分溶解胶体变成产品。

Table 1. The influence of reactant proportion on the yield

表 1. 反应物配比对产率的影响

KOH浓度(mol/l)	H_2SO_4 浓度(mol/l)	明矾样品质量(g)	W (Al)%
2	2	16.5	6.24
2	3	18.6	5.86
2	4	20.7	5.69
2	5	22.3	6.67

Table 2. The influence of different temperatures on product yield

表 2. 不同温度下对产物产率的影响

$t/^\circ C$	溶液变澄清的时间/min	产率/%	W(Al)%
30	8.9	86.6	5.05
50	4.5	87.5	5.68
70	3.8	88.1	5.60
90	3.5	87.8	5.69

4.2. 粉末衍射分析

通过 X-射线粉末衍射仪测试后, 根据粉末衍射的结果讨论得: 由图 1 可以看出, 制得的明矾晶体和分析纯标样的纯度基本一样, 说明制得的明矾样品非常纯, 结晶很好。

4.3. 热重分析

取 5.4 mg 制备得的明矾晶体, 放入陶瓷坩埚中, 在 40 mL/min 的氮气流中, 从室温升温到 821°C, 测量明矾受热分解的情况, 其失重百分比对温度的图像如图 2 所示。由图 2 可知, 从 70°C 开始, 晶体的重量开始损失, 到大约 260°C, 为明矾中结晶水的失去, 因为测得失重率为 45.56%, 而理论失重率为 45.53%, 这相当于 12 个结晶水分子失去。第二步的重量损失在约 680°C~780°C 之间, 测得失重百分率为 25.50% (理论失重值为 25.31%), 相当于失去 1.5 个 SO_3 分子, 生成最后产物为 K_2SO_4 和 Al_2O_3 , 各失重阶段失重率的实验值与计算值吻合比较好。根据以上推断, 可推测出明矾的受热分解方程式为:

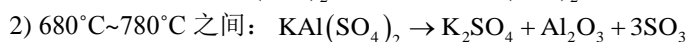
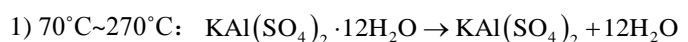


Table 3. The influence of reagent order on product yield

表 3. 加料顺序对产物产率的影响

处理 $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 方式	产率/%	W (Al)%
先过滤杂质再酸化	12	2.3
先酸化再过滤杂质	92	5.6

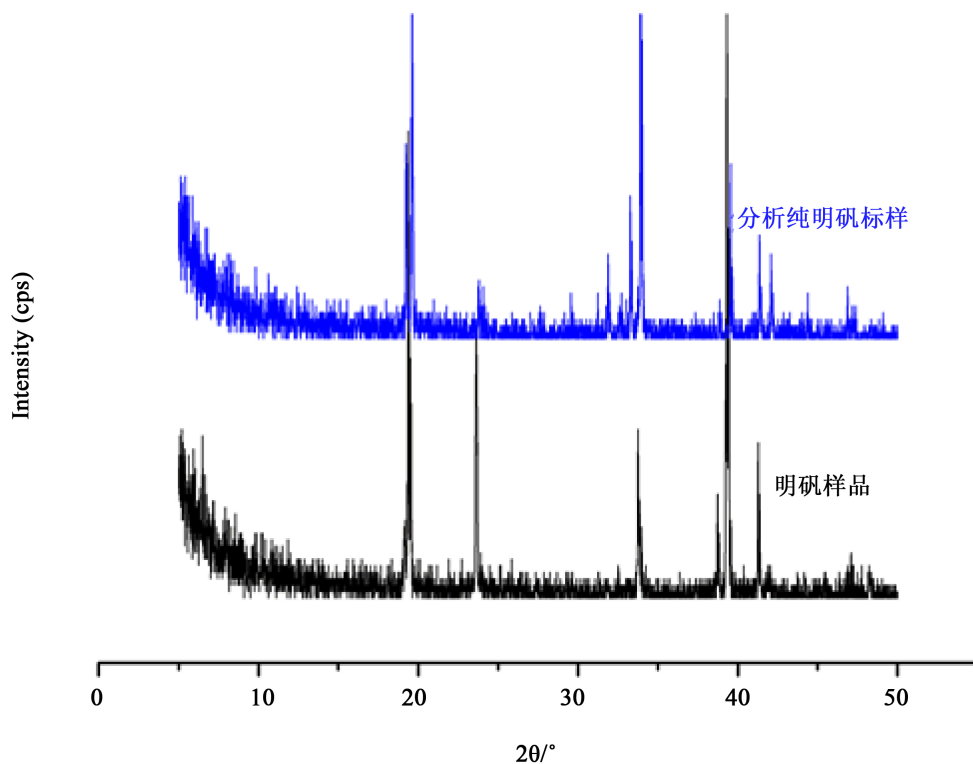


Figure 1. XRPD patterns for alum

图 1. 明矾样品粉末衍射图

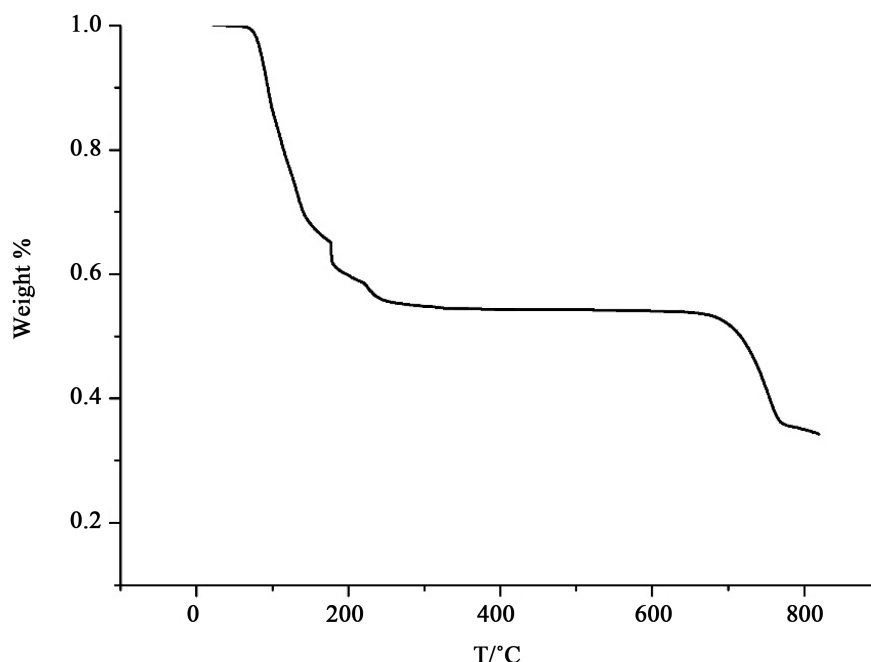


Figure 2. The TGA curve of alum sample
图 2. 明矾的热重图

5. 结论

1) 该实验内容综合了无机化学和分析化学等课程的内容, 实验内容接近科研和生产实际。在实验条件允许的情况下, 还可以制备大颗粒的明矾晶体, 再用 X-射线衍射分析晶体, 这样可以进一步确定产物明矾的组成及纯度。

2) 制备明矾的实验反应最佳条件为: 温度 50°C , 配比 $V_{\text{KOH}}:V_{\text{H}_2\text{SO}_4}=1:2$, 反应过程中酸化顺序为先加入硫酸酸化再抽滤可得明矾中铝的含量为 5.69%, 最接近理论值。

3) 通过分析得到的最佳合成明矾条件, 合成出明矾样品, 经过粉末衍射测试, 发现纯度达到分析纯; 再把样品进行热重分析, 得到了明矾的热分解方程式。

参考文献 (References)

- [1] 王亚龙. 明矾在纸质文物中的应用研究[J]. 南方文物, 2013(1): 154-156.
- [2] 李明, 张东杰, 章晋英, 赵孟. 絮凝剂与凝聚剂在选煤厂煤泥水处理中的应用[J]. 安徽化工, 2010, 36(4): 32-34.
- [3] 赵学中, 周廷熙, 王进, 贺昶友. 铅锌矿废水净化处理及回用试验研究[J]. 矿冶, 2010, 19(1): 88-90.
- [4] 邱滔, 朱超华, 徐圃清, 刘子辉, 张晟. 氧化絮凝法回收染色废水中的靛蓝染料[J]. 江苏工业学院学报, 2009, 21(1): 38-41.
- [5] 程相春. 由废铝制备明矾及其组成测定[J]. 化学工程师, 2011, 25(2): 14-17+21.
- [6] 王红云, 钟四姣. 硫酸铝钾制备实验的改进研究[J]. 化工设计通讯, 2009, 35(2): 56-57+65.
- [7] 马毓晨. 回收铝制备明矾晶体的实验探究[J]. 中国科教创新导刊, 2010(6): 55.
- [8] 陈双莉, 车金龙, 白光辉. 废铝制备明矾单晶[J]. 应用化工, 2011, 40(6): 1052-1054+1058.
- [9] 王玉国. 伊利石制取钾明矾[J]. 化工矿物与加工, 2002, 31(2): 1-3.
- [10] 师玉荣. 铝盐中铝含量的测定中出现的问题及解决方法[J]. 广东化工, 2006, 33(9): 58-59.
- [11] 阳小宇, 姜玉梅. EDTA 置换滴定法和返滴定法测定矿石中铝含量[J]. 辽宁化工, 2009, 38(6): 424-425.
- [12] 孔德明, 李一峻. 返滴定法测定未知物中铝含量的实验改进[J]. 实验室科学, 2009(5): 79-80.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2161-8844，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：hjctet@hanspub.org