

黏土矿物增白技术的研究进展

丁 铸, 张 洋, 洪成雨, 李玉玉, 刘 派

(深圳大学 土木与交通工程学院; 广东省滨海土木工程耐久性重点实验室, 广东 深圳 518061)

摘要: 黏土矿物具有良好的可塑性、耐火性、绝缘性和化学稳定性, 是重要的基础性工业原料, 广泛应用于陶瓷、耐火材料、造纸、塑料橡胶等领域。黏土矿物的白度是评价其质量等级的重要指标, 其主要影响因素是铁、钛、碳等致色元素和有机质的存在。综述现阶段采用物理法、化学法和微生物法进行除色增白的原理和技术, 分析各类方法的增白效果以及存在的问题, 指出黏土增白技术的发展方向。

关键词: 黏土矿物; 白度; 增白技术

中图分类号: TD985

文献标志码: A

Review on progress of clay mineral whitening technology

DING Zhu, ZHANG Yang, HONG Chengyu, LI Yuyu, LIU Pai

(College of Civil and Transportation Engineering; Guangdong Provincial Key Laboratory of Durability for Marine Civil Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518061, China)

Abstract: Clay minerals have good plasticity, fire resistance, insulation and chemical stability, which are the important basic industrial raw materials and are widely used in ceramics, refractory materials, paper making, plastics, rubber and other fields. The whiteness of clay minerals is an important indicator for evaluating its quality grade. The main influencing factors are the presence of coloring elements such as iron, titanium and carbon and organic matter. The principles and techniques of color removal and whitening by physical, chemical and microbiological methods were reviewed. The whitening effects and existing problems of various methods were analyzed and the development direction of clay whitening technology was also proposed.

Keywords: clay mineral; whiteness; whitening technology

黏土矿物主要含有高岭石、蒙脱石、伊利石等, 是构成黏土岩和土壤的主要矿物组分。黏土矿物具有良好的可塑性、黏结性、烧结性及耐火性等性质, 广泛应用于陶瓷、搪瓷、造纸、橡胶、耐火材料和重金属污染治理等领域^[1-3]。

白度是衡量黏土矿物经济价值和产品质量最重要的指标之一。一般情况下, 高岭土的天然白度比较低, 难以符合 GB/T 14563—2008《高岭土及其试验方法》的要求, 极大地限制了其市场价格和应用范围^[4]。

本文中综述了现阶段采用物理法、化学法和微生物法进行黏土矿物除色增白的原理和技术, 分析了各类方法的增白效果以及存在的问题, 指出了黏土增白技术的发展方向。

1 黏土矿物增白原理

引起黏土矿物白度降低的因素可分为3类: 第一类是由有机质造成的, 它们以有机碳的形式沉积在黏土矿物中, 将其染成黑色或灰色; 第二类是由 Fe、Ti、V、Cr、Cu、Mn 等致色元素造成的^[5]; 第三类是

收稿日期: 2019-04-12, 修回日期: 2019-05-26。

基金项目: 国家自然科学基金项目 编号: 41602352。

第一作者简介: 丁铸(1962—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为新型胶凝材料、无机胶纤维复合材料等。E-mail: dz3693@qq.com。

暗色矿物造成黏土矿物染色,如黑云母、绿泥石等,通常它们对黏土矿物的白度影响较小。

研究^[6-7]表明:影响黏土矿物的主要致色元素是Fe和Ti。三价铁的氧化物会使黏土矿物呈现红褐色、棕色、黄色和黄褐色,含有亚铁的化合物会使黏土矿物呈现绿色;元素Ti主要以锐钛矿型或钛矿型TiO₂的形式伴生于黏土矿物之中,使黏土矿物烧成色泽在氧化环境中变黄或在还原环境中发灰,严重影响黏土矿物的成品色泽。

黏土矿物增白原理主要有2种:一种是除去黏土矿物中的铁、碳、钛等杂质;另一种是通过包覆法在黏土矿物颗粒表面沉积层其他成分,从而达到增白的效果。

2 各种增白处理技术

对黏土矿物的增白处理技术目前有物理、化学和微生物学方法。物理法又包括机械粉碎法、浮选法、磁选法等,化学法则包括酸浸法、氧化法、还原法、氧化还原法、煅烧增白法等^[8],微生物处理技术主要有生物氧化浸出法和生物还原浸出法^[9-10]。

2.1 物理法

物理法工艺流程简单,成本低廉,但除铁效率较低。利用物理方法仅能分离出黏土矿物中的暗色矿物和有机质,增白的效果有限,且产品难以满足工业标准要求,所以相关技术与设备仍需要进一步提高和改进。

2.1.1 机械粉碎法

机械粉碎法是浮选法和磁选法的基础,通过将物料粉碎磨细来增加黏土矿物的比表面积后,再使用浮选法和磁选法增白黏土矿物,从而提高黏土矿物的白度。

2.1.2 浮选法

浮选法利用矿物表面物理、化学性质的不同和矿物可浮性的差异来分离杂质,常用的有吸附浮选法和双液层浮选法。吸附浮选法通过使用目标化学试剂从黏土矿物中分离出杂质以达到增白的目的^[11]。

任瑞晨等^[12]对唐山某煤系高岭土矿样进行了浮选法除铁增白实验研究,探究了磨矿细度、抑制剂用量、捕收剂用量以及pH对提纯高岭土的影响,使煤系高岭土矿样的Fe₂O₃质量分数从2.96%降至0.74%,精矿产率达到92.14%,为低品位煤系高岭土高质化提供了有效可行的方法。

2.1.3 磁选法

磁选法是利用不同的磁场强度分离黏土矿物中磁性物质与非磁性物质。因为铁质矿物与硅铝质矿物的磁性不同,所以磁选法可将矿浆中的铁杂质与黏土矿物分离,降低黏土矿物的含铁率,增加黏土矿物的白度^[13]。

Yokoyama等^[14]研究了高梯度磁分离除铁技术,将氧化铁细粉添加到黏土矿物浆料中进行多项试验来验证磁选法除铁能力。结果表明,流速设置为2 L/min可以将质量分数90%以上的赤铁矿颗粒从矿浆中分离出来。

袁廷英等^[15]使用浮选-高梯度磁选法提纯永春介福高岭土,将Fe₂O₃的质量分数由0.76%降低至0.42%,Al₂O₃的质量分数则由13.71%提高到了27.39%,使产品可用于生产优质陶瓷。

2.2 化学法

化学法增白技术首先利用黏土矿物中着色物质能被化学药剂选择性溶解的特点,通过溶解、漂洗和过滤除去着色物质,然后根据着色物质的类型,选用不同的化学试剂和增白方法。

当附着离子为Fe³⁺,即以Fe₂O₃的形式存在时,采用还原剂将Fe³⁺还原成二价铁盐,然后通过漂洗、过滤等工艺除去^[16];对于附着的杂质离子为Fe²⁺,即以FeS₂的形式存在于黏土矿物中时,使用氧化剂将Fe²⁺氧化为具有可溶性、易被漂洗的无色氧化物除去^[4];对于同时混有Fe³⁺和Fe²⁺着色杂质的黏土矿物,利用氧化-还原法先将Fe²⁺氧化为Fe³⁺,再将Fe³⁺还原为Fe²⁺,经过漂洗、过滤除去浆料中的铁盐^[17]。

对于含有碳和有机质的黏土矿物可以Na₂S₂O₄(保险粉)、二氧化硫脲等为还原剂,采用还原法增白工艺除去杂质^[18]。

氯化钛盐具有熔点低、挥发性高的特点,采用氯化焙烧法可以除去黏土矿物中的钛杂质,有效地提高黏土矿物的白度^[19]。

下面分别讨论各种化学增白方法。

2.2.1 氧化漂白法

氧化漂白法是使用强氧化剂(过氧化氢、次氯酸钠、高锰酸钾等)将处于还原状态的铁杂质在水介质中氧化为可溶于水的亚铁离子,然后通过水洗除去的方法。对于黏土矿物中的深色的有机质也可被强氧化剂氧化为无色氧化物。

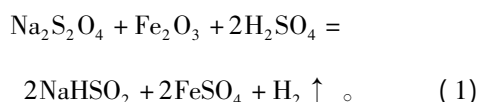
氧化漂白法对于实验条件要求高,氧化过程受

到 pH、黏土矿物特性、温度、试剂剂量、矿浆浓度和漂白时间等因素控制。工业生产中常使用次氯酸钠 (NaOCl) 作为强氧化剂,在弱酸性介质中氧化黄铁矿物^[20]。

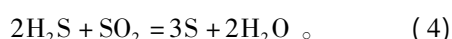
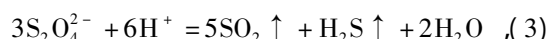
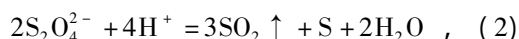
张乾等^[21]分别用双氧水和次氯酸钠进行漂白高岭土试验,表明单一使用某一种氧化剂漂白高岭土的效果并不理想,白度仅提高 2% 左右,但使用双氧水 (H₂O₂) 和 NaOCl 联合漂白后,最终白度可达 79.3%,提高了 5.9%。

2.2.2 还原漂白法

还原漂白法通常用于除去黏土矿物中难溶的三价铁,目前最普遍使用的还原剂是 Na₂S₂O₄ (保险粉),其除去铁的基本化学反应方程式^[22]为



高玉娟等^[16]发现,影响增白效果的主要因素依次为矿浆浓度、保险粉剂量、pH、漂白时间,但是 Na₂S₂O₄ 在酸性环境中会被分解生成 S、H₂S、SO₂ 等物质,且 H₂S 和 SO₂ 会发生进一步反应生成单质 S,化学反应方程式^[22]为



通常,Na₂S₂O₄ 单独使用时对黏土矿物的漂白效果不明显,不但造成很多化学药品的浪费,还会由于 Na₂S₂O₄ 在酸性环境中分解产生有害物质引起环境污染。如果漂白后的黏土矿物未能够及时漂洗,就会使漂白后的产品变黄,影响产品质量。

为了解决 Na₂S₂O₄ 漂白黏土矿物产品容易返黄的问题,一般会在反应过程中加入适量的络合剂(草酸等),防止 Fe²⁺ 再次氧化,然后再用水清洗除去^[4]。王明华等^[23]用 0.2% 的还原剂(Na₂S₂O₄) 和 0.3% 的络合剂(草酸)对萍乡地区高岭土进行增白实验,使高岭土的白度由原来的 74.75% 增加至 86.50%。

Na₂S₂O₄ 由于稳定性差,并且需要在酸性的环境中漂白黏土矿物,所以需要研究一种高效环保、稳定性好的还原剂。Veglio^[24]用硫脲作为还原剂漂白高岭土,在 90 °C 的温度下反应 150 min,除铁率达到 94%。Xia 等^[25]在功率为 500 W、超声频率为

80 kHz 的实验条件中,将 0.4% 硫脲加入到高岭土浆料中处理 20 min,有效地提高了高岭土的白度,漂白后的样品白度可达 89%。

2.2.3 酸溶漂白法

酸溶漂白法是指用酸溶液(硫酸、盐酸、草酸等)作为浸出剂处理黏土矿物。将不溶化合物转化为可溶化合物,使原料矿物在加温的环境中被漂白^[2]。根据使用酸溶液的种类,可分为无机酸漂白法和有机酸漂白法。酸溶漂白效果与酸溶液的类型、矿浆浓度、酸浓度、反应温度等因素有关^[26]。

无机酸漂白法是以盐酸或硫酸等无机酸作为浸出剂在一定的温度下除铁增白。王喜全等^[2]实验研究盐酸的除铁率高于硫酸的除铁率:在 60 °C 的环境下使用体积浓度为 15% 的盐酸对质量浓度为 15% 的矿浆处理 120 min 时,除铁率为 50%,使黏土的产品等级达到陶瓷工业用途产品的一级高岭土标准。该方法对盐酸的需求量大,在高温的环境下使用强酸会对工业设备造成严重腐蚀,且在增白处理的过程不仅需要大量的水资源,工业废水还会对环境造成破坏。

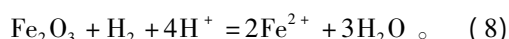
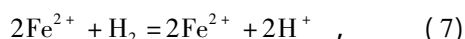
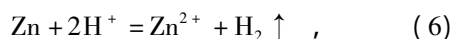
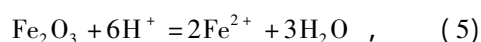
有机酸漂白法是通过葡萄糖酸、柠檬酸、草酸等有机酸作为浸出剂来增白处理黏土矿物的方法。马淞江等^[27]使用葡萄糖酸、柠檬酸、草酸漂白高岭土细尾矿,结果表明:葡萄糖酸和柠檬酸作为浸出剂时除铁率低,不适用于工业生产,而草酸的溶铁量则较大,增白效果较好。草酸具有一定的酸性、络合性和还原性,可有效溶解黏土矿物中的杂质,而且 [Fe(C₂O₄)₃]³⁻ 在紫外线的照射下会转化为具有催化能力的 [Fe(C₂O₄)₃]²⁻,能加快铁的溶解速率^[28]。

夏畅斌^[29]研究了 pH 值、浸出液浓度、温度等因素对漂白高岭土细尾矿的影响,在 pH 值为 1.1、温度为 80 °C 的浸取环境中浸出 5 h,可使白度达到 80% 以上,使高岭土细尾矿的产品等级符合工业应用的标准,但是当 pH > 7 时,氧化铁基本不溶出。草酸漂白黏土矿物与传统的保险粉还原法增白黏土矿物的工艺相比,草酸漂白法不产生有害气体 SO₂,不会出现黏土矿物产品返黄、含硫量增加等问题,是一种经济可行的黏土增白工艺,拥有广阔的工业应用前景。

2.2.4 酸溶氢气还原法

酸溶氢气还原法是一种基于酸溶法进行改进而提高黏土矿物白度的新方法。它是用酸和还原剂将不溶于水的氧化铁转化为水溶性的亚铁化合物,然

后过滤除去。主要流程为:首先用酸将黏土矿物中的氧化铁转化为 Fe^{3+} ,然后通过酸与活泼金属反应生成的 H_2 将 Fe^{3+} 还原为可溶于水的 Fe^{2+} ,最后过滤除去杂质二价铁的化合物^[30]。其化学反应方程式为



张培萍等^[30]发现酸溶氢气还原法对于黏土矿物的增白效果与酸的类型、酸的体积分数、活泼金属类型、活泼金属用量及反应时间等因素有关。田春燕等^[31]采用酸溶氢气还原法对海洋黏土沉积物进行增白实验研究,将体积分数为25%的硫酸以及2 g/L的用锌量添加到液固体积比为4:1的黏土矿物浆料中作用4 h,铁溶出率达98.5%,再经过800 °C煅烧后,使海洋黏土的白度由原来的23.8%提高到73.1%。酸溶氢气还原法的除铁率优于传统的漂白方法,是一种经济环保的新型工艺,具有较好的工业应用前景。

2.2.5 氧化-还原漂白法

在铁以复杂的状态赋存于黏土矿时,即同时含有 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、有机质等着色物质的情况,单一采用氧化法或还原法增白黏土矿物难以奏效。通过使用氧化-还原法可以分别除去黏土矿物中不同的着色物质。

郑成等^[17]用质量分数为0.5%的高锰酸钾作为氧化剂,质量分数为4%的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 作为还原剂,在pH为3~4的酸性环境下先氧化漂白3 h再还原漂白30 min,将高岭土的白度提高到75%,增加了10%。

矿浆浓度、pH、试剂用量、漂白时间等因素都会影响氧化-还原法增白黏土矿物的效果。周枚花等^[32]研究发现,在pH为3、质量分数为10%的矿浆中加入矿浆质量5%的保险粉,可以将高岭土的白度从26.2%提高到78.6%。

氧化-还原法对于除去黏土矿物中少量星点状和浸染状的杂质有比较好效果,白度增加明显,但是对于含有大量有机质的黏土矿物,氧化-还原法增白黏土矿物的效果并不令人满意。

2.2.6 氯化焙烧法

高温含氯的空气在专用的容器中可将黏土矿物

中的铁、钛的氧化物转化为气态的氯化铁盐和氯化钛盐。这是由于 FeCl_3 的沸点为315 °C, TiCl_4 的沸点为136 °C,具有高挥发性,能够高效除去铁、钛的氧化物。C被氧化为 CO 、 CO_2 ,从而使C和有机质以气体的形式从黏土矿物中分离,提高黏土矿物的白度^[33]。

氯化焙烧可以通过使用氯气和添加固体氯化剂使其复分解产生氯气2种方式为反应提供氯化的气氛。梁效^[34]对白度仅为4.5%的煤矸石原样进行煅烧增白实验,在950 °C时的环境中煅烧1 h可迅速提高产品白度至74.57%,最终可使煅烧产品白度达到85.93%。González等^[35]使用氯化焙烧法从不同的黏土和高岭土矿物中除去铁和钛杂质,实验结果表明,物理和其他化学法除杂增白效果低于氯化焙烧法,黏土矿物中的游离铁和结构铁能通过氯化焙烧法高效地除去。

2.3 微生物法

微生物法是一种除去黏土矿物中铁杂质从而改善白度的新方法,它能使氧化铁(针铁矿、褐铁矿等)中的铁被微生物溶解出来,再将黏土矿物中所含的铁杂质漂洗除去^[36]。目前主要有生物氧化浸出法和生物还原浸出法2种微生物处理技术,微生物增白效率也因不同的机理而不同^[37]。

微生物氧化浸出法是利用微生物氧化铁矿物杂质,然后通过漂洗过滤的方法将杂质除去的过程,被认为是一种创新的、环保的、高效的除铁法^[38]。氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrous oxide*,简称T.f.菌)是微生物氧化增白矿物技术中最常用的一种细菌。袁欣等^[39]探索了T.f.菌对高岭土的增白效果,结果表明:高岭土体系中的黄铁矿可以被T.f.菌有效地氧化,降低高岭土中的含铁率,从而提高高岭土的白度。氧化35 d后,高岭土的除铁率达到71.98%,白度提高至84.9%。

微生物还原浸出法大多利用 Fe^{3+} 以不溶氧化物的形式存在于pH为7的环境中,以有机物为微生物的电子供体,唯一电子受体是 Fe^{3+} ,氧化有机物持续提供培养微生物所需的能量时,铁还原反应将能持续进行^[40]。林玉满^[41]尝试利用铁还原菌(*FeRBFL1404*)或产乙醇热厌氧杆菌(*ATCC 00386*)对铁含量高的低品位高岭土进行除铁,将不溶的 Fe_2O_3 还原成可溶的 Fe^{2+} ,再经固液分离,即得除去铁质的高岭土,从而提高了高岭土白度,增加了商业价值。通过除去铁,使得高岭土中的 Fe_2O_3 的质量分

数由0.93%降至0.41%~0.57%,自然白度由61.2%提高至70.6%~76.3%,1280℃煅烧白度由81.7%提高至84.7%~89.1%。除铁效果明显。林玉满^[42]还研究了一种混合菌群及其在高岭土除铁增白中的应用,将混合菌群培养得到的菌液用于还原高岭土中的 Fe_2O_3 ,研究了混合菌群中微生物菌株间的协同作用,提高了微生物对高岭土的除铁效果。这种方法成本低,对环境友好,使低品位高岭土矿可以开采,提高低品位高岭土经济价值。

3 分析与讨论

在所述的黏土增白方法中,因为化学除铁增白法种类多,效果好,所以成为众多研究学者的研究重点。虽然化学法增白黏土的技术已趋近成熟,但也存在成本高和污染环境的问题,在实际操作中,常常将不同的化学方法联合起来,取长补短,以取得最佳的除铁效果;另一方面,研究人员也在积极寻找一些低污染、高回报的药剂或其替代品,使生产流程既经济又环保。

物理法的优势在于生产成本低廉,但物理法增白黏土矿物时,对于除去低含量、粒径小的杂质矿物的能力有限,对白度提高有限。

微生物法的优势在于对环境的污染小,但微生物处理黏土矿物的工艺技术要求高、周期长,不易于工业化生产,而且只对某些赋存状态特殊的杂质有效。另外,微生物除铁增白技术还处于实验阶段,对微生物除去黏土矿物中杂质的研究还不够全面,在实际过程中还存在许多需要解决的问题。总之,微生物除铁增白技术是一种可持续发展的增白方法,代表着黏土矿物深加工的一个重要方向。

4 结论与展望

每一种增白处理技术各有其优点和不足之处,因此,对黏土矿物的增白处理需要针对不同的致色原因来选择最优的增白方法,从而提高黏土矿物的白度综合性能,使其具有较高的使用价值和经济价值。

未来的发展趋势应该是结合化学法、物理法、微生物法各自的特点,将其有机地结合起来,既发挥各自的优势,同时抑制各自的劣势与不足,从而取得更加优异的增白效果。同时,我们还需要进一步研究各种除杂方法的新机理,改进工艺,使黏土增白向着绿色、高效、低碳的方向发展。

参考文献(References):

- [1]朱维,刘代欢,陈建清,等.黏土矿物在土壤重金属污染中的应用研究进展[J].土壤通报,2018(2):499-504.
- [2]王喜全,高菲菲.酸浸法除陶瓷黏土中铁杂质的实验研究[J].中国陶瓷工业,2013(2):4-7.
- [3]谢小密.福建某高岭土超导磁选试验研究[J].非金属矿,2018(3):79-80.
- [4]魏盼中,周涛,许海曼,等.高岭土除铁增白的实验研究[J].中国粉体技术,2010,16(3):66-68.
- [5]王万起.阜新某高岭土除铁增白试验研究[D].阜新:辽宁工程技术大学,2009.
- [6]杨启帆,于阳辉,安卫东,等.江西某低品质高岭土矿综合利用技术研究[J].矿产保护与利用,2017(6):57-61.
- [7]蒙臻明,柯善军,祝乐民,等.高岭土原矿除铁工艺的研究[J].陶瓷,2017(6):50-56.
- [8]唐志阳.高岭土除铁增白方法[J].江苏陶瓷,2015(2):18-20.
- [9]ZEGEYE A, YAHAYA S, FIALIPS C I, et al. Refinement of industrial kaolin by microbial removal of iron-bearing impurities[J]. Applied Clay Science, 2013, 86: 47-53.
- [10]ZEGEYE A, YAHAYA S, FIALIPS C I, et al. Application of bacterial iron reduction for the removal of iron impurities from industrial silica sand and kaolin[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2015, 44(1): 132-137.
- [11]翟满胜.浮选在矿石分离中的重要作用[J].魅力中国,2014(3):317-317.
- [12]任瑞晨,郑忠宇,赵靖宇,等.某煤系高岭土提纯增白试验研究[J].非金属矿,2018(5):54-56.
- [13]权莲顺,蔡玉川,宋到福,等.高岭土除铁方法研究新进展[J].中国科技成果,2009,10(14):49-51.
- [14]YOKOYAMA K, OKA T, OKADA H, et al. High gradient magnetic separation using superconducting bulk magnets[J]. Physica C, 2003, 392/393/394/395/396(Part-1): 739-744.
- [15]袁延英,彭世英,杨康.永春介福高岭土重选-磁选法提纯试验研究[J].矿冶工程,2000,20(3):40-42.
- [16]高玉娟,闫平科,王万起,等.阜新高岭土化学除铁增白研究[J].中国非金属矿工业导刊,2010(3):31-32.
- [17]郑成,于欣伟,蔡肇佳,等.高岭土的还原-络合漂白工艺研究[J].无机盐工业,2004(1):32-34.
- [18]邵晓秋,陈丽昆,蒋国民,等.富含有机质类高岭土的漂白试验研究[J].非金属矿,2014,37(6):45-48.
- [19]许霞,郑水林.我国煤系煅烧高岭土研究现状[J].中国非金属矿工业导刊,2000(5):12-15.
- [20]简秀梅,吴基球.高岭土除铁增白技术的发展动态[J].中国陶瓷,2004(1).
- [21]张乾,刘钦甫,吉雷波,等.双氧水和次氯酸钠联合氧化漂白高岭土工艺研究[J].非金属矿,2006,29(4):36-38.
- [22]吴细桂,刘卫东,付鹏.河源高岭土增白技术的研究[J].佛山陶瓷,2006(3):9-12.
- [23]王明华,马岚,张军剑.芦溪高岭土增白实验研究[J].陶瓷,2011(4):14-15.
- [24]VEGLIO F. Factorial experiments in the development of a kaolin

- bleaching process using thiourea in sulphuric acid solutions [J]. Hydrometallurgy, 1997, 45(1/2): 181–197.
- [25] XIA G H, LU M, SU X L, et al. Iron removal from kaolin using thiourea assisted by ultrasonic wave [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2012, 19(1): 38–42.
- [26] 齐立伟,任瑞晨. 阜新伊利石黏土选矿增白改性的初步研究[J]. 有色矿冶, 2004(20): 19–23.
- [27] 马淞江,李方文. 用有机酸精制漂白高岭土细尾矿的研究[J]. 无机盐工业, 2006(10): 24–25.
- [28] AL-MOBARAK, N. A. Effect of oxalic acid on the dissolution of magnetite coupled with iron of various surface area [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2008, 3(6): 666–675.
- [29] 夏畅斌. 水溶液中草酸漂白高岭土细尾矿的研究[J]. 矿产与地质, 2000(1): 58–61.
- [30] 张培萍,迟效国,石学法,等. 东太平洋黏土沉积物的增白实验研究和结构分析[J]. 海洋科学进展, 2005(4): 431–437.
- [31] 田春燕,张培萍,马丽艳,等. 海洋黏土沉积物的组成及其增白试验[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2006, 36(1): 142–147.
- [32] 周枚花,赵启航,肖燕云,等. 基于氧化还原法高岭土去铁增白的研究[J]. 江西化工, 2016(2): 53–55.
- [33] 刁润丽,张晓丽. 高岭土的化学除铁增白方法研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(8): 2648–2652.
- [34] 梁效. 煤矸石中高岭土的分选及煅烧增白试验研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2018.
- [35] GONZÁLEZ J A, RUIZ M D C. Bleaching of kaolins and clays by chlorination of iron and titanium [J]. Applied Clay Science, 2006, 33(3/4): 0–229.
- [36] 蔡丽娜,胡德文,李凯琦,等. 高岭土除铁技术进展[J]. 矿冶, 2008(4): 51–54.
- [37] STYRIAKOVÁ I, STYRIAK I. Iron removal from kaolins by bacterial leaching [J]. Ceramics Silikáty, 2000, 44(4): 135–141.
- [38] RYU H W, CHO K S, CHANG Y K, et al. Refinement of low-grade clay by microbial removal of sulfur and iron compounds using *Thiobacillus ferrooxidans* [J]. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1995, 80(1): 46–52.
- [39] 袁欣,袁楚雄,钟康年,等. 非金属矿物的微生物加工技术研究(IV)——高岭土的微生物增白研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2000(6): 21–24.
- [40] LUU Y S, RAMSAY J A. Review: microbial mechanisms of accessing insoluble Fe(III) as an energy source [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2003, 19(2): 215–225.
- [41] 林玉满. 一种低品位高岭土细菌除铁增白方法: 福建, CN107601519A[P]. 2018–01–19.
- [42] 林玉满. 一种混合菌群及其在高岭土除铁增白中的应用: 福建, CN107603913A[P]. 2018–01–19.