

DOI: 10.13957/j.cnki.tcxh.2016.04.014

平顶山高岭土的除铁增白实验研究

刁润丽¹, 刘丹丹²

(1.河南质量工程职业学院, 河南 平顶山 467001; 2.平顶山学院低山丘陵区生态修复重点实验室, 河南 平顶山 467000)

摘要: 为了克服单一传统化学除铁方法的缺点, 实验采用提纯剂提纯、保险粉除铁和煅烧除杂相结合的方法, 并研究了提纯剂、保险粉、草酸的用量及煅烧温度等诸因素对平顶山高岭土除铁增白的影 响, 得到了最优的除铁增白方法。矿浆浓度 10%, 配比为 2:1(wt.%) 的柠檬酸钠和 NaOH 组成的提纯剂加入量为 0.5wt.%, 保险粉的用量 3wt.%, 草酸的量为 1.5wt.%, 800 °C 条件下煅烧。试样中 Fe₂O₃ 的含量由 1.08% 降低到 0.31%, 白度值由 59.3° 提高到了 85.7°。

关键词: 高岭土; 平顶山; 除铁; 增白

中图分类号: TQ174.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2278(2016)04-0400-04

De-ironing and Bleaching Process of Kaolin from Pingdingshan

DIAO Runli¹, LIU Dandan²

(1. Henan Quality Polytechnic, Pingdingshan 467001, Henan, China; 2. Key Laboratory of Ecological Restoration in Hilly Area, Pingdingshan University, Pingdingshan 467000, Henan, China)

Abstract: In order to overcome the shortcoming of the chemical method of removing iron, refined kaolin was obtained by purifying with sodium citrate and NaOH mixed to 2:1, de-ironing with Na₂S₂O₄ and calcination. The influences of the dosages of the purification agents, Na₂S₂O₄, and oxalic acid, calcination temperature, etc. on the iron removal and bleaching result of Pingdingshan kaolin were investigated. The best iron removal and bleaching solution was discovered. When the concentration of the mineral slurry was 10%, the dosage of the purification agents was 0.5wt.%, the dosage of Na₂S₂O₄ was 3wt.%, the dosage of oxalic acid was 1.5wt.%, and the calcinations temperature was 800 °C, the mass fraction of Fe₂O₃ in kaolin dropped from 1.08% to 0.31%, and the kaolin whiteness increased from 59.3° to 85.7°.

Key words: kaolin; Pingdingshan; iron removal; bleaching

0 引言

高岭土是一种重要的非金属矿物资源, 化学性质稳定, 填充率大, 价格便宜, 遮盖力好, 并且具有可塑性、分散性、粘结性、耐火性、绝缘性等优点, 被广泛应用于陶瓷、油漆、造纸、涂料、橡胶及塑料等工业领域^[1, 2]。高岭土资源的不可再生性及应用领域的扩展, 使得近年来我国高岭土行业迅速发展, 目前世界范围内造纸涂料用的高岭土资源也出现了供不应求的局面。但是国内的高岭土资源因为含有铁钛矿物、碳质、有机质以及其它暗色矿物, 使得其自然白度普遍较低, 因而都必须经过加工和漂白, 才能扩展其应用领域, 增加其应用价值^[3]。

根据质量、可塑性和砂质的含量可将自然生长

的高岭土矿划分为煤系高岭土和非煤系高岭土, 其中非煤系高岭土又分为软质高岭土和砂质高岭土两种类型。煤系硬质高岭岩储量巨大、分布广泛, 煤系高岭土的开发可加速我国煤系共生矿产资源的综合利用。本文所论述的平顶山出产的高岭土多为煤系高岭土。与非煤系高岭土相比, 煤系高岭土具有有机质含量高、质硬、杂质矿物种类多并与高岭石密切共生等特点, 且不同矿物的组成也不尽相同^[4, 5]。本文根据影响煤系高岭土白度的主要因素, 结合现有实验条件, 采用先低温焙烧活化, 酸浸再 Na₂S₂O₄ 还原, 最后高温煅烧的新方法对高岭土进行提纯, 降低其中染色物质的含量, 提高高岭土的白度, 并找出最佳的除铁增白工艺条件。

收稿日期: 2016-01-10。

修订日期: 2016-03-28。

通信联系人: 刁润丽(1981-), 女, 硕士, 讲师。

Received date: 2016-01-10.

Revised date: 2016-03-28.

Correspondent author: DIAO Runli(1981-), female, Master, Lecturer.

E-mail: fengfei5166@163.com

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

仪器: HJ-3恒温磁力搅拌器, 江苏金坛市环宇科学仪器厂; FA1004B电子天平, 上海越平科学仪器有限公司; 101A-2型数显电热鼓风干燥箱, 上海浦东荣丰科学仪器有限公司; SBD-1B型数字白度仪, 上海华岩仪器设备有限公司; TYXL-1箱型高温炉, 鹤壁市天宇仪器仪表制造有限公司; 镍坩埚等。

试剂: 硫酸, 分析纯; 草酸, 分析纯; 氢氧化钠, 分析纯; 柠檬酸钠, 分析纯; 保险粉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), 分析纯。

1.2 原矿化学成分分析

实验采用产自平顶山的高岭土原矿, 经过破碎、水洗、干燥、混匀后作为原料, 用DHF系列多元素快速分析仪分析其主要的化学成分见表1。

1.3 实验方法及流程

煤系高岭土因为含有铁钛矿物、碳质、有机质以及其它暗色矿物而使其白度较低, 碳和有机质可经过煅烧在高温下氧化、分解将它们除去, 铁钛矿物可通过还原漂白的的方法除去^[6, 7]。综合分析, 本实验提出了一种新的方法, 如图1所示。

1.3.1 原料提纯

首先将原料在桶里淘洗, 然后过200目筛, 再加水调节成浓度为10%的浆料。在料浆中加入配比为2:1(wt.%)的柠檬酸钠和NaOH组成的提纯剂对料浆进行提纯, 除去与高岭石伴生的矿物和泥质沉积物, 以及其他类型的色素离子及氧化物, 以减少后续过程中保险粉除铁时的副反应, 提高除铁的效率^[8, 9]。

1.3.2 低温焙烧活化

采用500 °C条件下低温焙烧, 可使高岭土中的碳和有机质在高温下经氧化、分解而除去, 进而将被包裹的铁质矿物裸露出来, 使它们能在后续的操作中有机会被保险粉还原而除去。

1.3.3 还原漂白

用稀硫酸调整pH值为3.5, 将保险粉分三次逐渐加入并缓慢搅拌, 反应40 min。然后立即加入草酸并搅拌均匀反应30 min, 抽滤, 将得到的滤饼在干燥箱中烘干, 再研磨后测试白度。

1.3.4 漂洗与过滤

还原除铁之后的样品极易返黄, 需及时对其进行漂洗与过滤操作, 将浆液中的 Fe^{2+} 及阴离子、络合离子除去。在过滤之后再用水清洗样品2-3次, 使其基本呈中性。

1.3.5 高温煅烧

将进行过还原除铁及漂洗过滤的样品在马弗炉中800 °C条件下煅烧2 h。将其本身含有的及反应过程中带入的杂质充分除去。

2 结果与讨论

2.1 提纯剂用量

将料浆浓度及提纯时间固定, 改变提纯剂的加入量, 分别加入0.1wt.%、0.3wt.%、0.5wt.%、0.7wt.%、0.9wt.%的提纯剂时, 实验结果如表2所示。从中可以看出: 加入提纯剂可以在一定程度上提高试样的白度。提纯剂的加入量为0.5wt.%时, 白度值提高4.1°, 效果最好。究其原因, 因为高岭土的颗粒细小, 并且具有一定程度的悬浮性, 提纯剂中的柠檬酸钠对料浆具有一定程度的分散作用, 使高岭土的悬浮性增强, 这样可以将泥质沉积物与高岭土的分选加速, 将试样中的石英、长石、云母

表1 高岭土矿的化学组成
Tab.1 Chemical composition of kaolin

Component	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MgO	TiO_2	Others	LOI
wt.%	49.56	35.72	1.08	0.84	0.39	0.91	0.23	12.18

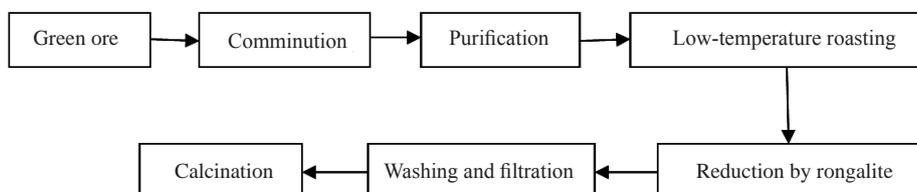


图1 增白实验流程

Fig.1 Diagram of the de-ironing and bleaching process

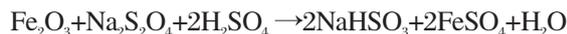
表2 提纯剂加入量对试样白度的影响
Tab.2 Effects of the dosage of purification agents on iron removing and bleaching of kaolin

Sample	Dosage of purification agents /%	Concentration of slurry /%	Time of purification /min	Whiteness (Green ore 59.3 °)	Phenomenon
1	0.1	10	15	60.5	Little sedimentation
2	0.3	10	15	61.1	Little sedimentation
3	0.5	10	15	63.4	Distinct sedimentation
4	0.7	10	15	62.7	Distinct sedimentation
5	0.9	10	15	61.6	Distinct sedimentation

等与高岭石伴生的矿物除去。

2.2 保险粉用量

保险粉用量对试样的白度影响很大, 保险粉除铁的基本反应方程式如下:



保险粉的加入量太少时不能将 Fe^{3+} 充分还原, 除铁效率低; 加入量太多时, 一方面增加了药剂成本, 另一方面, 保险粉是强还原剂, 在空气中容易因为发生氧化分解反应而生成S等带色杂质, 降低了其还原能力, 而且还会造成环境污染。

理论上, 保险粉的用量可以根据高岭土中的氧化铁含量计算出来, 但是实际用量远大于理论量。究其原因, 一方面, 在酸性介质中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 不稳定而分解消耗一部分; 另一方面, 保险粉除了与氧化铁发生反应, 同时还与水缓慢作用而消耗掉一部分。

pH值是影响保险粉除铁效果的一个重要因素, 结合保险粉的性质及二价铁离子的存在条件, 实验中用硫酸调节pH值为3.5。

其它条件不变, 改变保险粉的用量, 分别为

1wt.%、2wt.%、3wt.%、4wt.%、5 wt.%时试样的白度如图2所示。由图2可以看出, 在初始阶段, 随着保险粉用量的增加, 试样的白度提高非常明显。但是当保险粉用量超过3wt.%以后, 试样的白度随着保险粉用量的增加开始呈缓慢下降趋势。因此, 保险粉的用量选择为3wt.%最为合适。

2.3 草酸用量

保险粉除铁增白过程中的副反应很多, 这些副反应不仅要消耗一部分药剂, 而且还会影响产品的白度。另外经保险粉漂白之后的高岭土如不及时洗涤, 还会造成产品的返黄。为了解决保险粉漂白过的高岭土容易返黄的问题, 在漂白操作中加入一定量的草酸, 让铁离子与草酸结合生成双草酸络铁的螯合离子, 此螯合离子是无色的, 且能溶于水, 可以随着除铁漂白高岭土之后的随滤液排出。

为了找到草酸用量的合适值, 在实验操作中将其余条件固定, 调节草酸的量分别为1wt.%、1.5wt.%、2wt.%、2.5wt.%、3 wt.%, 实验结果如图3所示。从图中可以看出, 加入草酸可以明显提高高岭土的白度。随着草酸用量的增加, 白度也随

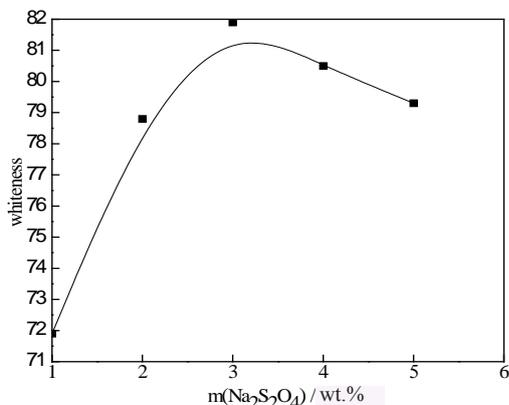


图2 保险粉的用量对白度的影响

Fig.2 Effects of the dosage of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ on iron removing and bleaching of kaolin

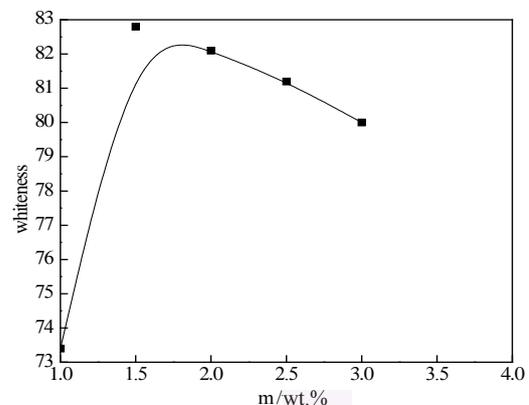


图3 不同草酸用量除铁增白效果

Fig. 3 Effects of dosage of oxalic acid on iron removing and bleaching of kaolin

表3 改性后高岭土的化学组成分析
Tab.3 Chemical composition of the modified kaolin

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	TiO ₂	Others	LOI
wt. %	53.23	37.02	0.31	0.33	0.134	0.685	0.197	8.094

之提高；当草酸用量超过1.5wt.%后，白度反而出现降低趋势。这是因为，适量的草酸有利于保险粉除铁增白反应的进行，但过量的草酸会改变pH值，进而影响保险粉还原Fe₂O₃的能力，使高岭土的Fe₂O₃含量随之增加，白度也降低。因此，选择草酸的用量为1.5wt.%。

2.4 煅烧温度

结合实验中所用高岭土的结构特点，为了得到孔隙率大、活性高的产物，又不至于使烧结太过严重，实验中选用800℃的煅烧温度。此温度下将进行过还原除铁及漂洗过滤的样品在马弗炉中煅烧2 h，将杂质充分脱除，并进一步提高高岭土的白度。经过除铁增白后高岭土的组成见表3。白度值达到85.7°。

3 结论

(1)为了克服传统化学除铁方法的缺点，对试样进行了提纯、低温焙烧活化、保险粉还原、漂洗与过滤、煅烧除杂，取得了良好的效果。试样中Fe₂O₃的质量分数由1.08%降低到0.31%，白度值由原来的59.3°提高到了85.7°。

(2)实验中选用合适的提纯剂，可对高岭土试样进行初步除杂，除去大颗粒及较重的杂质，提高后续步骤除铁的效率。选用配比为2:1(wt.%)的柠檬酸钠和NaOH组成的提纯剂，加入量为0.5wt.%时，效果最好，并使试样的白度提高了4.1°。

(3)保险粉用量是影响化学除铁效果的关键因素。保险粉加入量太少不能充分除铁；加入量太多，一方面增加药剂成本，另一方面由于保险粉自身的性质还会造成环境污染。保险粉的实际用量远超过理论量，因为保险粉自身分解和与水的作用。实验中选用3wt.%的保险粉最为合适。

(4)草酸用量是影响漂白效果的重要因素。用量太少，经还原过的铁离子不能随滤液排出，用量太多，会影响保险粉还原Fe₂O₃的能力及试样的白

度。实验中选择的草酸用量为1.5wt.%。

参考文献：

- [1]包镇红, 江伟辉, 苗立峰, 等. 几种常用高岭土的组成和结构比较[J]. 陶瓷学报, 2014, 35(1): 53-56.
BAO Z J, JIANG W H, MIAO L F, et al. Journal of Ceramics, 2014, 35(1): 53-56.
- [2]余金宝, 江平汉, 于端略. 吉安高岭土的除铁增白[J]. 中国陶瓷, 2008, 44(8): 53-54.
YU J B, JIANG P H, YU D L. China Ceramics, 2008, 44(8): 53-54.
- [3]张凌燕, 张丹萍, 王浩, 等. 广东砂质高岭土除铁增白试验研究[J]. 非金属矿, 2013, 36(1): 33-35, 49.
ZHANG L Y, ZHANG D P, WANG H, et al. Non-Metallic Mines, 2013, 36(1): 33-35, 49.
- [4]戴凤娇. 淮北煤田煤系高岭土除铁增白研究[J]. 城市建设理论, 2011, (28): 1-4.
DAI F J. Urban Construction Theory Research, 2011, (28): 1-4.
- [5]许莹. 煤系优质高岭土增白提质工艺研究[J]. 矿产保护与利用, 2003, (1): 24-27.
Xu Y. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2003, (1): 24-27.
- [6]郭金福, 陈静, 邓德华, 等. 安阳煤系高岭岩制高档煅烧高岭土工艺研究[J]. 非金属矿, 2008, 31(1): 45-46.
GUO J F, CHEN J, DENG D H, et al. Non-Metallic Mines, 2008, 31(1): 45-46.
- [7]苗立峰, 包镇红, 江伟辉. 几种常用高岭土的烧结性能比较[J]. 陶瓷学报, 2014, 35(2): 188-192.
MIAO L F, BAO Z J, JIANG W H. Journal of Ceramics, 2014, 35(2): 188-192.
- [8]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.
WANG M H, MA L, ZHANG J J. Ceramics, 2011, (4): 14-15.
- [9]侯太鹏. 高岭土除铁、增白试验研究[J]. 非金属矿, 2001, 24(4): 32-35, 10.
HOU T P. Non-Metallic Mines, 2001, 24(4): 32-35, 10.