

高岭土提纯工艺及其应用研究进展^{*}

李国栋, 殷尧禹, 卢瑞, 韩聪, 魏德洲, 沈岩柏

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 高岭土是一种重要的非金属矿产资源, 具有良好的吸附性、可塑性和稳定性等, 被广泛应用于造纸、陶瓷、橡胶和耐火材料等材料制备领域。但我国生产的高岭土产品质量较低, 优质高岭土依赖进口, 优化及创新高岭土提纯工艺至关重要。系统的介绍了高岭土的重选、磁选、浮选、浸出、化学漂白和焙烧等提纯工艺, 以及高岭土、改性高岭土和纳米高岭土的应用研究进展。

关键词: 高岭土; 提纯; 除铁; 改性; 纳米高岭土

中图分类号: TD973⁺.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0076(2018)04-0142-09

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.04.014

Purification Process and Application Progress of Kaolin

LI Guodong, YIN Yaoyu, LU Rui, HAN Cong, WEI Dezhou, SHEN Yanbai

(School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Kaolin is an important non-metallic mineral resource with good application properties such as adsorption, plasticity and stability. It is widely used for material preparation fields such as papermaking, ceramics, rubber, refractory material and so on. However the quality of kaolin produced in China is relatively low. High-quality kaolin usually relies on imports. It is crucial to optimize and innovate the kaolin purification process. The purification processes of kaolin, such as gravity separation, magnetic separation, flotation, leaching, chemical bleaching, roasting, and the application progress of kaolin, modified kaolin and nano-kaolin have been systematically introduced in this paper.

Key words: kaolin; purification; de-ironing; modification; nano-kaolin

引言

高岭土是以高岭石为主要成分的黏土类矿物, 俗称为“瓷土”, 包括高岭石、珍珠石、地开石和埃洛石等矿物。高岭石的晶体化学式为 $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$, 是 1:1 型层状硅酸盐矿物, 其晶体结构如图 1 所示, 由一个硅氧四面体层和一个铝氧八面体

层构成, 层间由氢氧键连接。我国高岭土储量丰富, 已查明资源量 21.00 亿 t, 占世界查明资源量的 9.46%, 仅次于美国及印度, 居世界第三位, 主要分布在广东、陕西、福建、江西和广西等地^[1]。根据其质地、可塑性和砂质可分为硬质高岭土、软质高岭土和砂质高岭土。根据其成因可分为煤系高岭土和非煤系高岭土。煤系高岭土是煤炭生产过程中产生的

^{*} 收稿日期: 2018-07-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51674067、51422402); 中央高校基本科研业务费项目(N150101001、N160106004、N170106005); 辽宁省百千万人才工程资助项目(2018047)

作者简介: 李国栋(1995-), 男, 山东日照人, 硕士研究生, 主要从事浮选理论与工艺研究。

通信作者: 沈岩柏(1978-), 男, 黑龙江密山人, 教授, 主要从事无机非金属材料及其在传感器中的应用、矿物材料、资源微生物技术。

固体废弃物,包括硬质高岭土、半软质高岭土和软质高岭土,其储量占我国高岭土总储量的 50% 以上^[2,3]。高岭土的脉石矿物主要有石英、长石、云母、铁矿物和钛的氧化物等。

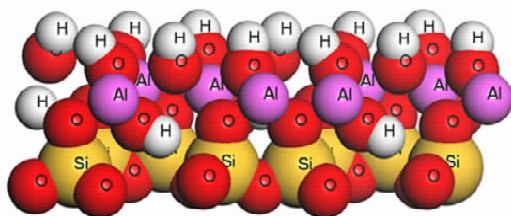


图1 高岭石晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of kaolinite

目前,高岭土广泛应用于陶瓷、造纸和橡胶等领域,其应用过程中一个非常重要的工艺性能参数就是白度^[4]。造纸、搪瓷、橡胶和陶瓷用优质高岭土的白度要求分别为 $\geq 87.0\%$ 、 $\geq 80.0\%$ 、 $\geq 78.0\%$ 和 $\geq 90.0\%$ ^[5]。有机质和含铁、钛、锰等元素的矿物以及过渡金属氧化物等有害杂质都会不同程度的降低高岭土的白度。研究发现,晶格内的铁离子不会影响高岭土的白度,但独立存在的赤铁矿、黄铁矿和褐铁矿则会降低高岭土的白度^[6]。改性高岭土和纳米高岭土的兴起使高岭土在环保、国防和医药等领域获得更优良的应用性能,但同时也对高岭土的品质有更加严格的要求。国内生产的高岭土产品白度普遍不高,因此多用于陶瓷用二、三级高岭土,难以满足造纸和陶瓷用优质高岭土的白度要求^[7]。此外,不同领域用高岭土对其 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Fe_2O_3 等含量均有要求,优质高岭土依赖进口。据河北省国土资源厅公开数据显示,我国 2016 年上半年高岭土进口总量和金额分别为 206 044.40 t 和 4 775.73 万美元,出口总量和金额分别为 634 749.11 t 和 5 636.52 万美元,进口平均价格为 231.78 美元/t,而出口平均价格仅为 129.65 美元/t。因此,对高岭土进行提纯,继而提高其品质及附加值已成为高岭土生产及应用所面临的主要问题之一。

1 高岭土的提纯工艺

对高岭土进行提纯的目的是去除铁矿物、钛矿物和有机质等有害的染色杂质,以提高产品的白度,或去除石英、长石等砂质矿物,以提升高岭土产品的品质,进而拓展其应用的广度及深度,获取更好的经

济效益,以及充分利用高岭土资源。目前采用的提纯工艺主要包括重选、磁选、浮选、浸出、化学漂白和焙烧等。重选主要用于去除有机质、长石和石英等杂质;磁选主要用于去除赤铁矿、黄铁矿和褐铁矿等弱磁性杂质;浮选多用来处理杂质较多、白度较低的高岭土原矿;浸出多用于低品位高岭土的降铁提纯;化学漂白多用于对高岭土精矿进一步提纯,以获得优质高岭土;煅烧多用于去除煤系高岭土中的碳,也可通过磁化焙烧、氯化焙烧等工艺去除金属杂质。但单一的提纯工艺通常难以获得品质较高的高岭土产品,特别是处理我国储量较多的低品位煤系高岭土更是如此。因此,在目前实际生产中常采用多种提纯工艺相结合的联合流程。

1.1 重选提纯工艺

重选提纯工艺主要是利用高岭土和脉石之间的密度和粒度差异,去除轻质的有机质和 Fe_2O_3 等含铁、钛和锰等元素的高密度杂质,以达到提纯高岭土的目的,减少或去除杂质对其白度的负面影响。

任瑞晨^[8,9]采用直径为 150、75、50、10 mm 的小锥角旋流器四级串联流程对高岭土进行提纯,该试验以六偏磷酸钠为分散剂对高岭土进行分散。旋流器串联提纯不仅显著降低了 Fe_2O_3 的含量,而且有效去除了粗颗粒石英。随着旋流器直径的减小,溢流产品铝硅比不断提高,表明通过旋流器组对高岭土进行提纯时选用小锥角旋流器是合理的。

J. M. R. de Figueirêdo 等^[10]对平均粒径为 11.8、14.95 μm 的两种高岭土矿样进行提纯研究,将质量分数为 40% 的高岭土矿浆加入碳酸钠搅拌 24 h 后给入旋流器进行提纯。提纯产品 XRD 分析结果表明,旋流器提纯后高岭石的峰强度有所增加,石英峰强度降低,表明旋流器去除石英等脉石矿物是有效的。旋流器组可替代高岭土提纯流程中的洗涤和筛分作业,既简化了洗涤及筛分流程,又可以去除部分杂质,是高岭土生产工艺改进的一条途径。

同样,利用高岭土和脉石颗粒的密度差异,采用离心工艺也可以去除石英等脉石颗粒,达到提纯高岭土的目的。易龙生等^[11]对高岭土进行离心脱硅试验,探索了分散剂、搅拌时间和离心分离时间等因素对提纯效果的影响,在最优条件下,可除去大部分石英及部分长石,使高岭土产品中的 SiO_2 含量减少 5.2%, Al_2O_3 含量增加 1.5%。

重选提纯高岭土是行之有效的,以小锥角旋流器组或离心机替代高岭土提纯流程中的洗涤和筛分作业,既能实现洗涤和分级的目的,还可以去除部分杂质,具有较好的应用价值。但同时也要考虑仅通过重选工艺很难得到符合要求的最终高岭土产品,重选提纯后仍要通过煅烧、磁选和浸出等方法以得到最终合格产品。

1.2 磁选提纯工艺

磁选工艺用于去除高岭土中的赤铁矿、菱铁矿、黄铁矿和金红石等弱磁性染色杂质。磁选不需要使用化学药剂,对环境无污染,因而在非金属矿的提纯过程中使用较为广泛。去除高岭土中的弱磁性杂质颗粒需要较高的磁场强度和磁场梯度^[12],而磁选技术的发展及设备的升级,使高岭土等非金属矿的磁选提纯得以有效实现。

SLon 立环高梯度磁选机作为一种高性能的强磁选设备,在高岭土提纯的生产中已经得到使用。熊大和^[13]对 SLon-1500 立环高梯度磁选机进行改进,采用变频调速控制转鼓最佳转速,使用更细的磁介质和不锈钢零件以避免二次污染。淮北煤系高岭土原矿经 SLon-1500 立环高梯度磁选机处理,产品中 Fe_2O_3 的含量 $<0.5\%$,可将煅烧产品白度提高到 93%,实现了较好的提纯效果。我国目前已经研制出适合非金属除杂的具有高磁场磁感应强度的 SLon-1.5T 型磁选机^[14],随着磁选技术的发展和设备的更新,高岭土的磁选提纯工艺将取得更好的效果。

超导磁选机作为一种新兴的磁分离技术,具有高场强、节能、生产能力大等优点,也被用于高岭土的提纯。李亦然等^[15]采用超导磁分离技术对高岭土进行提纯试验,结果表明磁介质越细,场强越高,除铁效果越好,同时发现矿浆流速对提纯效果影响明显,矿浆最佳流速为 1 cm/s 。在最优条件下将高岭土中的 Fe_2O_3 含量由 2.5% 降至 0.93% 。因其磁场磁感应强度较高,超导磁选机可用于直接提纯杂质含量高的低岭土。

王浩等^[16]采用 SLon-100 高梯度磁选机提纯高岭土试验结果表明,该磁选机不仅可以有效去除 Fe_2O_3 ,也能明显降低 K_2O 和 TiO_2 的含量,进一步提高产品白度。除了对磁场磁感应强度要求较高外,矿浆流速、磁介质种类等因素对高岭土的磁选提纯

也起到一定影响。同时还发现,在相同磁场磁感应强度下,通过优化矿浆流速和选择合适的磁介质可以使高岭土产品的自然白度提高 1% 。

磁选提纯工艺解决了因含铁量高而不具备商业开采价值的低品质高岭土资源的开发利用问题,超导磁选机更是可以直接处理含杂质较多的高岭土。但单一的磁选作业也难以获得高品质的高岭土产品,目前还需要配合化学漂白等其他工艺来进一步降低高岭土产品的含铁量^[17]。

1.3 浮选提纯工艺

浮选提纯工艺可以有效去除高岭土中的含铁、钛和碳杂质,实现回收再利用煤系高岭土等低品级高岭土资源^[18]。高岭土颗粒较细,比脉石矿物更难上浮,因此高岭土浮选提纯工艺多采用反浮选以达到较好的去除杂质的效果,如反浮选除碳、脱硫和除铁。

洪微等^[19]对高岭土进行反浮选脱碳试验,在高岭土磨矿细度为 -0.045 mm 含量占 83.57% 时,以煤油为捕收剂,松醇油为起泡剂,水玻璃作为抑制剂,通过条件试验确定了最佳浮选条件:煤油、松醇油和水玻璃的最佳用量分别为 600 、 150 、 $2\ 500\text{ g/t}$,在该条件下游离碳基本被除去,减少了碳质对后续提纯的影响。水玻璃也被用于高岭土反浮选除杂过程中抑制石英及硅酸盐矿物,同时对高岭土起到较好的分散效果。反浮选工艺除碳药剂使用量少,具有较好的经济环保效益。

曹学鹏^[20]开展了对高岭土反浮选脱硫研究。高岭土的硫元素主要赋存于黄铁矿中,所处理的高岭土 92.68% 的硫赋存于黄铁矿中。试验发现,随着磨矿细度增加,对硫的浮选回收效果越好,但 -0.074 mm 含量超过 90% 时产生的细泥会对浮选产生影响,最终在 -0.043 mm 含量占 95% 的磨矿细度下实现硫的回收率 87.30% ,获得硫品位 48.77% 的硫精矿,达到良好的脱硫效果,既对高岭土进行了提纯,又实现了资源的综合利用。

反浮选除杂流程中对不同杂质可选用不同的捕收剂。余力等^[21]研究发现,自制的含有磷酸-2-乙基己基脂的捕收剂对氧化铁杂质的去除效果显著优于氧化石蜡皂和油酸钠等传统捕收剂。相关研究表明,羧肪酸螯合捕收剂可以与高岭土中的杂质金属离子形成螯合环,进而实现有效捕收。采用螯合

捕收剂可以简化浮选流程,减少生产费用,同时因为不需要添加活化剂,从而减少了药剂用量和对后续选别作业的影响^[22]。

浮选提纯工艺多用来处理杂质较多和白度较低的高岭土原矿,以实现低品级高岭土资源的综合利用。浮选可使高岭土的白度明显提升,其不足之处在于需要添加化学药剂,造成生产成本增高,且易对环境造成污染。整合捕收剂等新型药剂的研发是浮选提纯研究的主要方向之一。

1.4 浸出提纯工艺

浸出是通过适当浸出药剂来选择性地溶解并去除高岭土中的某些杂质组分的方法,如使用盐酸或硫酸的酸法浸出和微生物浸出法。浸出工艺流程简单、节能、可降低生产成本,具有较好的发展潜力。

陈武生等^[23]对主要含铁杂质为黄铁矿和赤褐铁矿的高岭土进行提纯研究,浮选和强磁选提纯效果较差。采用浓度 25% 的硫酸对含铁较高的硬质高岭土进行酸浸处理 5 h,其除铁率可达 37.67%。因原矿中铁多以黄铁矿的形式存在,为到达更好的除铁效果,以 H_2O_2 为氧化剂进行氧化酸浸,结果表明 H_2O_2 浓度为 2 mol/L 时,采用 0.5 mol/L 的盐酸浸出,除铁率可达到 45.83%。

煤系高岭土中含有黄铁矿、褐铁矿和赤铁矿等杂质,在煅烧过程中黄铁矿会被氧化成黑褐色的铁氧化物,使高岭土的白度有所降低。氧化亚铁硫杆菌可以通过催化氧化作用分解黄铁矿,因此可以用于去除高岭土中的黄铁矿。雷邵民等^[24]对富黄铁矿煤系高岭土采用微生物浸出法进行研究。从酸性矿坑水中获取氧化亚铁硫杆菌对黄铁矿进行氧化,其氧化速度比自热氧化提高 3 倍,脱硫率超过 83.82%,除铁率超过 72.32%,使产品白度提升 12.1% ~ 13.9%,有效地实现了除铁脱硫的目的。

A. Zegeye 等^[25]用希瓦氏菌浸出高岭土中的铁杂质,三价铁仅在 $\text{pH} < 3$ 的酸性条件下可溶,而二价铁能在更大的 pH 值范围内溶解,希瓦氏菌具有较强的铁还原能力,因此被用于浸出高岭土中的铁杂质。试验结果表明,在 30 °C 下希瓦氏细菌浸出 5 d 即可使高岭土的白度从 54% 提升至 66%,ISO 亮度从 74% 提升到 79%,较好地提高了高岭土的白度和 ISO 亮度指标。

与目前常用的提纯工艺相比,浸出提纯工艺流

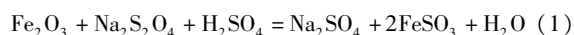
程简单,可以显著降低生产成本,使低品位高岭土得到有效的开发利用,具有更高的发展潜力。当然,在采用微生物浸出时,必须进行更加严格的环境评估及经济效益评估。

1.5 化学漂白提纯工艺

三价铁离子及其氧化物是降低高岭土白度的主要染色杂质,通过化学试剂去除这些有害杂质的方法称为化学漂白法。高岭土的化学漂白法分为氧化法、还原法和氧化—还原联合法等^[26]。

氧化漂白法的原理是将还原态的有害着色杂质氧化成可溶性的物质,进而将其去除,例如将黄铁矿氧化成可溶性的硫酸亚铁,然后将有机质氧化后通过水洗去除。常用的强氧化剂有次氯酸钠、高锰酸钾和过氧化氢等^[27]。该方法在使用过程中需要严格控制体系的 pH 值,如果 pH 值过高将使 Fe^{2+} 转化为难溶的 Fe^{3+} ;此外温度、药剂用量、矿浆浓度和漂白时间等对漂白效果均有影响,需经条件试验确定最佳方案。

还原漂白法的原理是将难溶的三价铁氧化物还原为可溶的二价铁盐,使有害元素铁转化为可溶相以溶解,继而通过洗涤流程去除。常用的还原漂白药剂有连二亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 和二氧化硫脲 ($\text{HO}_2\text{SC}(\text{NH})\text{NH}_2$) 等^[28]。 Fe_2O_3 和连二亚硫酸钠发生如下反应:



该方法同样需要严格控制体系的 pH 值。当 pH 值较低时,连二亚硫酸钠容易分解;当 pH 值较高时,可以增强连二亚硫酸钠的还原能力,但是被还原的二价铁离子在高 pH 值条件下易发生氧化,又被氧化成难溶的三价铁。同样,如果反应时间过长,刚还原的二价铁离子也会被氧化成三价铁离子,导致高岭土白度的降低^[29],在工业生产中将这一现象称为“返黄”现象。于瑞敏等^[4]采用还原法将高岭土白度提高了 21.7%,可见化学漂白法可以较大幅度地提高高岭土的白度。同时发现漂白使 Fe 含量降低的同时,未明显降低 Al 的含量。

另外,还可以采用还原—络合法来解决 Fe^{2+} 的氧化问题。以草酸等为络合剂与 Fe^{2+} 发生反应,可以生成可溶的 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$,进而溶于水达到去除目的,同时也避免了 Fe^{2+} 的氧化,达到较好的漂白效果。聂鑫^[30]采用还原—络合法从离子

型稀土尾矿中提纯高岭土,在温度 50 ℃、pH 值为 3、保险粉和草酸添加量分别为 3% 和 2.5%、漂白 60 min 的条件下得到最佳的漂白效果,使高岭土白度提高 14.8%。

化学漂白法可以大幅提升高岭土产品的白度,但其生产成本较高,多用于对经过除杂的高岭土精矿进行进一步提纯。连二亚硫酸钠等药剂的使用会产生酸性废气和废水,对环境污染影响较大,因此采用此方法时需要考虑环保问题和经济合理性,今后的发展趋势应采用更加廉价且无污染的漂白剂。

1.6 焙烧提纯工艺

焙烧也是提高高岭土白度的一种重要提纯工艺。高岭土可通过焙烧工艺去除其中的含碳杂质,如通过磁化焙烧加磁选去除磁性杂质,通过氯化焙烧去除某些金属杂质。

姬梦姣等^[31]研究了低温焙烧工艺从某低品级煤系高岭土去除含碳杂质,其中以化学需氧量(COD)来量化除碳效果。经该工艺处理,在粒径为 0.043~0.074 mm、升温时间为 3 h、温度在 450 ℃下保温 1.5 h 时,COD 值从 27 641.1 μg/g 降至 1 049.7 μg/g,降低了 96.20%。研究表明,采用该低温焙烧可脱除表面和层间羟基,而不会破坏高岭石结构,同时使含碳有机质有效分解,使该低品级煤系高岭土达到玻璃纤维原料要求,有效实现对低品级煤系高岭土资源的利用。

磁化焙烧将高岭土中含铁杂质转化为较强磁性或强磁性的含铁矿物,进而通过磁选进行杂质的去除。夏光华等^[32]对某铁染高岭土进行提纯研究,发现化学漂白法和磁选除铁效果均不理想,而通过磁化焙烧显著降低了高岭土中的含铁杂质,磁化焙烧后的非磁性产品产率达 84.4%,高岭土白度由 64.8% 提升到 87.4%,磁化焙烧对该高岭土的提纯效果优于传统化学漂白法。

氯化焙烧是在高岭土焙烧过程中添加氯化剂,使某些金属氧化物和硫化物杂质转化为可挥发的氯化物以达到去除该金属元素的目的。易龙生等^[11]采用氯化焙烧将煅烧白度为 86.3% 的高岭土中的 Fe₂O₃ 含量由 1.26% 降到 0.35%,TiO₂ 含量由 1.03% 降到 0.46%,Al₂O₃ 含量增加 1.00%,煅烧白度增加至 93.6%,得到了质量较高的高岭土产品。

焙烧提纯工艺可以使高岭土白度大幅提升而获

得高品质的高岭土产品,实现对低品级高岭土资源的利用,可获得较高品质的高岭土产品。但该方法能耗大,生产过程中会对环境造成污染。因此,今后的发展思路是通过优化焙烧流程和设备,不断降低生产成本及污染,其对促进焙烧提纯高岭土及资源综合利用具有重要意义。

1.7 多种提纯工艺联合流程

单一的提纯工艺难以获得高品质的高岭土产品,特别是处理我国储量较大的低品级煤系高岭土以及矿石组成复杂的高岭土。任瑞晨等^[33]对河北某地煤系高岭土采用 6 种多工艺联合流程进行提纯,结果表明该煤系高岭土经提纯—弱磁—高梯度磁选—化学漂白—煅烧联合工艺处理后,煅烧产品的白度可达 92.81%,达到了造纸用煅烧一级高岭土的白度要求。曹健等^[34]对海南某砂质高岭土选用制浆—筛分—棒磨—筛分—旋流器分级—高梯度磁选联合流程,高岭土的白度由 60.20% 提高到 74.8%。在高岭土实际生产中也采用多种提纯工艺结合的工艺流程,常见高岭土提纯工艺流程见表 1。

表 1 常见高岭土提纯工艺流程	
Table 1 The common kaolin purification process	
矿石类型	提纯工艺流程
软质高岭土	原矿→粉碎→制浆→旋流器→选择性絮凝→漂白
	原矿→粉碎→制浆→旋流器→离心机→剥片→磁选
硬质高岭土	原矿→粉碎→制浆→旋流器→离心机→剥片→漂白
	原矿→粉碎→焙烧→制浆→旋流器→剥片→离心机
	原矿→粉碎→制浆→超细研磨或剥片→焙烧→解聚→分级
砂质高岭土	原矿→制浆→螺旋分级机→沉淀→离心机→剥片→漂白
	原矿→制浆→重选除砂→调和→浮选

2 高岭土的应用

高岭土具有良好的可塑性、分散性、耐火性、粘结性和稳定性等特性,在造纸、陶瓷、橡胶、耐火材料和农业等多个领域得到广泛应用。随着改性技术和纳米技术的出现及发展,改性高岭土和纳米高岭土展现出了更加优异的性能,极大地拓展和延伸了高岭土的应用领域,如医药、化工和国防等领域。全球高岭土约 45% 用于造纸领域,约 16% 用于耐火材

料,约15%用于陶瓷领域,玻璃纤维和水泥制备领域各占约6%,具体应用领域占比见图2^[35]。

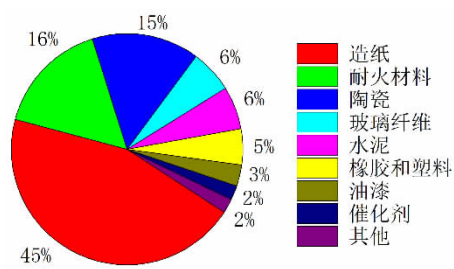


图2 高岭土应用领域

Fig.2 Application fields of kaoline

2.1 高岭土的应用研究

高岭土优良的性能使其在陶瓷、造纸、环保和建材等领域中得到广泛使用,随着研究的不断深入,高岭土的应用领域不断拓展,其在环保和医药等领域的使用让其展现出更高的使用价值和发展前景。

(1)在陶瓷领域的应用

高岭土又名“瓷土”,这两个名字的由来均与其在制瓷业的应用有关,直至今日陶瓷仍然是高岭土使用量最多的领域之一。高岭土用量是影响陶瓷产品品质的一项重要因素,适宜的高岭土用量使陶瓷可以获得更好的稳定性、白度和强度等性能。陶瓷净水器、陶瓷过滤机等功能陶瓷及结构陶瓷对高岭土原料的品质要求高于普通陶瓷,这也要求高岭土提纯工艺发展和创新。

(2)在环保领域的应用

高岭土的层状结构使其具有较好的吸附性和离子交换性,被用于废气和废水净化等环保领域。谢燕青^[36]以高岭土为粘结剂制备高温煤气脱硫剂铁酸锌,对硫化氢气体进行脱除,硫化氢气体浓度由反应器进口的3 023 ppm降低到反应器出口的30 ppm,脱硫率达99%以上,可有效的实现对煤气的脱硫净化。高岭土还用于制备分子筛,被用于干燥净化、吸附分离和催化等领域。王万军等^[37]以煤系高岭土为原料,经过煅烧、碱溶和水热晶华制备了较好的A型分子筛,使煤系高岭土资源得到充分利用,同时大幅提高其附加值。

高岭土对铀和钍等放射性元素具有较强的吸附能力,对环保及核能发展具有重要意义。王晓丽等^[38]研究结果表明,高岭土对钍吸附率达95%,以假二级动力学方程对其吸附行为进行较好的拟合,证明其吸附以化学吸附为主。pH<4.5时吸附量随

pH增加而迅速增加,pH≥4.5后吸附量则稳定在95%左右。

(3)在造纸领域的应用

高岭土应用于造纸领域可使纸张获得良好的白度、光泽性、吸油性和光滑度性能,是一种重要的造纸填料。孙涛等^[39]在研究煅烧温度对高岭土比表面积和吸油性的影响时发现,煅烧温度低于800℃时高岭土平均孔径较小,比表面积较大;煅烧温度高于800℃后高岭土微孔开始发生闭塞,平均孔径增大,导致比表面积下降,影响了煅烧高岭土的吸油性,其吸油性在750℃时最优。

(4)在耐火材料领域的应用

高岭土在600~900℃下烧结脱水形成的硅酸铝称为偏高岭土,其为一种重要的高岭土加工产品,通常作为高性能矿物掺合料而应用于建筑材料领域。以偏高岭土替代Al₂O₃、高铝水泥制备耐火浇注料,可提高耐火材料的抗折强度,减少裂纹,获得良好耐火性能的同时,还可大幅降低生产成本^[40]。我国高岭土资源丰富,其成本较低以及优良的耐火性能使其在耐火材料领域获得广泛应用。

(5)用于制备玻璃纤维

高岭土是制备玻璃纤维的重要原料,为玻璃纤维提供Al₂O₃和SiO₂,玻璃纤维原料中高岭土和叶腊石的总量超过三之一,国外以高岭土为主要原料,国内以叶腊石为主要原料。叶腊石开采量的增加,已使其开始贫化,因此高岭土对玻璃纤维产业影响巨大。但玻璃纤维用高岭土不仅对其白度要求较高,而且要求各批次高岭土原料质量稳定^[41],对高岭土的提纯及加工工艺要求更加严格。

(6)在医药领域的应用

高岭土还被应用于医药领域,据《百草纲目》及《天工开物》中记载的“白土”和“高岭土”即为高岭土,目前国内外都进行了高岭土在医药领域的相关研究。Sena等^[42]利用低温凝血障碍猪的高级肝损伤模型对高岭土浸渍纱布进行了研究。结果表明,与普通开腹手术垫相比,高岭土浸渍纱布能够显著减少出血量。高岭土浸渍纱布可能会逐渐应用于严重肝脏损伤,且安全有效,不仅止血效果优于普通手术垫,而且极大降低了手术的危险性。

2.2 改性高岭土的应用研究

高岭土通过改性可以提高其可塑性、耐火性和

比表面积等应用性能,获得某些新的功能,从而提高其附加值,使其适应不同领域的应用要求,并在应用中获得更优良的表现。改性高岭土主要被应用于环保、建材和橡胶等领域,展现出优良的应用性能,在目前工业生产中备受青睐,学者们也对其进行了大量的研究,使得改性高岭土的优良性能显著促进了高岭土提纯加工工艺的发展。

(1) 在环保领域的应用

改性可使高岭土获得更大的比表面积,增强其吸附性能,使其在污水处理等环保领域具有更好的应用性能。高文秋等^[43]研究表明,改性高岭土的比表面积比高岭土原矿可提高 20~30 倍,因此具有更好的吸附性能,使其在环保领域展现出更高的应用价值。章喆等^[44]通过铝改性高岭土覆盖底泥,可以明显降低底泥中的磷向水体的扩散,并使大部分不稳定的氧化还原敏感态磷转化为稳定的残渣态磷,降低了磷对水体的污染。李天天^[45]对煅烧高岭土进行酸碱刻蚀获得介孔材料,增加了材料的比表面积,使其对亚甲基蓝的吸附性能优于未改性的高岭土。

(2) 在陶瓷领域的应用

改性高岭土优良的吸附性能还被制成功能陶瓷用于微生物灭菌,同时通过改性可使高岭土获得杀菌性能。邓城等^[46]制备了载 Ag 羟基磷灰石/硅藻土-高岭土复合陶瓷,并研究了其抗菌性能,发现该复合陶瓷在 Ag 质量分数为 0.098% 时杀菌性能最强,该浓度下对大肠杆菌和黄色葡萄球菌的最小抑菌浓度分别为 100 $\mu\text{g/mL}$ 和 50 $\mu\text{g/mL}$,3 h 可完全杀菌,且能持续抗菌 24 h。陈瑞福等^[47]研究了煅烧改性高岭土的杀菌性能,发现该改性高岭土铝硅比为 5、在 pH 值为 6.5~8.5 范围内,对水进行处理后使其浊度和细菌指标均达到国际饮用水标准。

(3) 在二次资源利用领域的应用

改性高岭土还被用于二次资源利用领域,用于回收金属离子。李霞等^[48]用煅烧酸浸改性高岭土对卤水中的锂离子进行富集,研究表明该酸改性高岭土具有更高的比表面积,且 Al_2O_3 溶出率高,锂离子吸附量达 4.51 mg/g,使卤水中 45.3% 的锂离子形成沉淀,获得了较好的吸附效果。该方法不仅实现了卤水中锂资源的回收利用,而且具有较好的经济意义及应用前景。

(4) 在橡胶和建材领域的应用

经过煅烧改性的高岭土可增强绝缘性、稳定性和耐腐蚀性,其优异的性能使其成为一种成本较低的高效填料。马东风等^[49]研究发现,添加煅烧高岭土的橡胶,其硫化速度快,硫化程度明显提高,同时获得了较好的硬度、撕裂强度和定拉伸应力等力学性能,可用于生产优质廉价的药用瓶塞。改性高岭土也被用于改善建材的应用性能,丁建华等^[50]通过向磷酸钾镁水泥中添加煅烧高岭土,显著缩短了水泥的凝结时间和提高其流动性,增强了其体积稳定性,使其适应更多应用环境的要求,同时达到降低生产成本的目的。

2.3 纳米高岭土的应用研究

随着纳米技术的发展,纳米材料逐渐兴起并展现了优良的应用性能。纳米级高岭土颗粒具有表面效应和小尺寸效应等纳米特性,使其在应用中获得更好的以及某些独特的性能^[51],展现了更高的应用价值,因而成为高岭土应用研究的热点。纳米高岭土主要作为填料应用于水泥、橡胶和润滑剂等领域,还被用作纳米反应器和隐身材料等,使其在材料制备和国防等领域展现出优良的应用前景。随着纳米技术的发展,纳米材料制备成本的降低,纳米高岭土将获得更加广泛的应用,同时对高岭土的提纯工艺的要求也将更加严格。

(1) 在建材领域的应用

纳米高岭土被用于改善水泥的应用性能,范颖芳等^[52]研究表明,纳米高岭土的掺杂使水泥的力学性能及耐久性均获得改善,水泥中掺加纳米高岭土明显降低了氯离子的渗透系数,使纳米高岭土改性水泥可以在海洋和融雪等恶劣环境下使用。张世义等^[53]研究表明,纳米高岭土掺量为 3% 时,可使钢筋混凝土强度提高 56.55%,并减轻钢筋的锈蚀作用,降低腐蚀对混凝土粘结强度的影响。

(2) 在橡胶领域的应用

在橡胶中添加适量纳米高岭土,可以使橡胶的抗老化性能和抗压缩疲劳性能获得较大提升,同时还可提高生产的安全性^[54]。 Sb_2O_3 是一种高效的阻燃剂,但其发烟大,价格较高,且有毒。吴惠民等^[55]将纳米高岭土与卤锑阻燃剂复配用于阻燃低密度聚乙烯,研究表明,纳米高岭土替代 20% 的 Sb_2O_3 可使氧化指数及各项力学性能最优,显著减少 Sb_2O_3 的用量,降低对环境的污染,提高安全性。

(3)在润滑领域的应用

高岭土具有层状结构和小颗粒尺寸使其具有较好的润滑性,纳米高岭土的小尺寸效应更是增强了其润滑性能,因此纳米高岭土也被应用于润滑剂中。高传平等^[56]研究了纳米高岭土作为润滑添加剂对基础油摩擦行为的影响,发现在纳米高岭土的质量分数为1%时获得最小平均摩擦系数和磨斑直径,分别为0.072和0.76,分别比纯基础油降低了23%和26%,获得更好的润滑性能,对节能及设备保护具有重要意义。

(4)其他应用

纳米高岭土还被用做纳米反应器,以高岭土的层状结构作为纳米粒子生长的场所,用于制备纳米颗粒。同时因为层状结构对纳米颗粒的隔离作用,解决了纳米颗粒生长过程中团聚这一问题^[57],在纳米材料制备领域展现了良好的应用前景。

纳米高岭土的表面效应及小尺寸效应使其具备一些特殊的光学效应,其吸光性强,且吸收峰发生等离子共振频移,使其在红外隐身和电磁波屏蔽等领域展现出良好的应用前景^[58],可用于制造隐形飞机、高效光电转换原件、红外隐身材料等,对国防具有重要意义。

3 结语

高岭土在造纸、陶瓷和耐火材料等诸多领域获得广泛使用,改性高岭土和纳米高岭土的优良性能使高岭土获得更加广泛的研究及应用前景,仍是未来高岭土应用研究的热点方向,同时这也对高岭土的品质有更加严格的要求。目前,单一的提纯方法很难获得满足工业生产要求的高品质的高岭土产品,对于高岭土的提纯多采用多种工艺相结合的联合流程,提纯工艺还有待创新和优化。基于对资源的充分利用及可持续发展的要求,优化高岭土提纯工艺和获得更高品质的高岭土产品成为高岭土资源利用过程中亟待解决的问题。更加简单高效环保的提纯工艺将促进高岭土更加广泛的应用,使低品级高岭土资源实现开发利用。

参考文献:

[1] 国土资源部信息中心. 世界矿产资源年评[M]. 北京:地质出版社,2014:326-329.
[2] 孔德顺. 煤系高岭土及其应用研究进展[J]. 化工技术与

开发,2014,43(7):39-41.
[3] 申继学,马鸿文. 高岭土资源及高岭石合成技术研究进展[J]. 硅酸盐通报,2016,35(4):1150-1158.
[4] 于瑞敏. 过渡金属氧化物及化学漂白工艺对高岭土白度影响规律的研究[D]. 厦门:厦门大学,2008.
[5] 郑水林. 非金属矿物材料[M]. 北京:化学工业出版社,2007:85-94.
[6] 黄敏,夏光华,曹文. 二氧化硫脲对高岭土漂白机理的研究[J]. 中国陶瓷,2017,53(8):47-52.
[7] 黄会春,熊涛,张宏亮,等. 江西某高岭土除铁提纯试验研究[J]. 非金属矿,2017,40(2):76-78,101.
[8] 任瑞晨,宋金虎,李彩霞,等. 旋流器提纯煤泥伴生高岭土及底流浮选试验研究[J]. 非金属矿,2015,38(6):59-61.
[9] 任瑞晨,荣振伟,宋金虎,等. 煤系高岭土化学漂白试验研究[J]. 非金属矿,2016,39(2):86-87.
[10] J. M. R. de Figueirêdo, P. L. de Oliveira, L. N. L. Santana, et al. Beneficiation of kaolins by hydrocycloning[J]. Materials Science Forum, 2016, 4101(869):195-199.
[11] 易龙生,王三海,冯泽平,等. 离心氯化焙烧提纯澳大利亚某高岭土实验研究[J]. 非金属矿,2014,37(5):25-27.
[12] 陈剑,李晨. 应用SLon立环脉动高梯度磁选机提纯非金属矿[J]. 中国非金属矿工业导刊,2013(4):48-50.
[13] 熊大和. SLon磁选机在淮北煤系高岭土除铁中的应用[J]. 非金属矿,2004(5):44-46.
[14] 熊大和. 新型SLon立环脉动高梯度磁选机的应用[J]. 金属矿山,2016(3):133-138.
[15] 李亦然,蒋浩,张卫民,等. 超导磁分离技术用于信阳高岭土提纯除杂研究[J]. 东华理工大学学报(自然科学版),2015,38(2):212-217.
[16] 王浩. 砂质高岭土的工艺矿物学及选矿试验研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2013.
[17] 屈彬,柯善军. 高岭土梯度磁分离除铁的研究[J]. 陶瓷,2016(9):33-37.
[18] 张鑫,张凌燕,王长拼,等. 浮选提纯选煤尾矿中硬质高岭土的试验研究[J]. 选煤技术,2014(5):9-13,18.
[19] 洪微. 煤尾矿中硬质高岭土选矿提纯试验研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2014.
[20] 曹学鹏. 富黄铁矿高岭土综合回收利用研究[D]. 长沙:中南大学,2014.
[21] 余力,刘全军,高扬,等. 四川叙永某高岭土增白实验研究[J]. 硅酸盐通报,2016,35(10):3157-3161,3166.
[22] S·A·拉维山卡尔,李长根,肖力子. 在高岭土加工中应用螯合类型表面活性剂的优势[J]. 国外金属矿选矿,2007(5):14-16,44.
[23] 陈武生,聂光华,申少贺. 贵州某高岭土除铁试验研究

- [J]. 广州化工, 2013, 41(22): 97-99.
- [24] 雷绍民, 龚文琪, 袁楚雄. 微生物浸出煤系高岭土中黄铁矿的初步研究[J]. 武汉工业大学学报, 2000(2): 8-10, 14.
- [25] Asfaw Zegeye, Sani Yahaya, Claire I. Fialips, et al. Refinement of industrial kaolin by microbial removal of iron-bearing impurities[J]. Applied Clay Science, 2013, 86: 47-53.
- [26] 孙宝岐. 高岭土的化学漂白提纯[J]. 江苏陶瓷, 1994(1): 2-7.
- [27] 吕宪俊. 高岭土中染色物质的赋存形式及其漂白工艺的选择[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2004(4): 8-12.
- [28] 付月华. 二氧化硫脲对高岭土增白试验研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- [29] 陶肖燕, 蒋茂林. 广西某高岭土矿除铁试验研究[J]. 云南冶金, 2017, 46(4): 16-19, 33.
- [30] 聂鑫. 南方离子型稀土尾砂的高岭土分选研究[D]. 景德镇: 景德镇陶瓷学院, 2015.
- [31] 姬梦姣, 雷绍民, 黄腾, 等. 低品位煤系高岭土焙烧脱除碳质物实验研究[J]. 无机盐工业, 2015, 47(11): 53-56.
- [32] 夏光华, 陈翌斌, 何婵, 等. 磁化焙烧法强化高岭土磁选除铁增白工艺研究[J]. 功能材料, 2015, 46(3): 3144-3147.
- [33] 任瑞晨, 陈康, 李成龙, 等. 煤泥伴生高岭土提纯与增白试验研究[J]. 非金属矿, 2017, 40(2): 55-58.
- [34] 曹健, 陈小罗, 陈铮, 等. 海南省某砂质高岭土选矿试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2013(2): 44-49.
- [35] 尤振根. 国内外高岭土资源和市场现状及展望[J]. 非金属矿, 2005(S1): 1-8.
- [36] 谢燕青. 超声波辅助共沉淀法制备高温煤气脱硫剂铁酸锌[D]. 太原: 太原理工大学, 2008.
- [37] 王万军, 赵彦巧. 青峰煤矸石矿物学特征及分子筛制备研究[J]. 矿产保护与利用, 2006(6): 18-23.
- [38] 王晓丽, 李士成, 黄召亚, 等. Th(IV) 在高岭土上的吸附行为研究[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(5): 738-742.
- [39] 孙涛, 陈洁渝, 周春宇, 等. 煅烧高岭土的比表面积与吸油性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(5): 685-690.
- [40] 余加平, 李凯琦, 赵会会, 等. 偏高岭土在耐火浇注料中的应用[J]. 中国新技术新产品, 2016(12): 128-129.
- [41] 韩利雄, 姚远, 刘国斌. 国内外玻璃纤维用高岭土的质量差距及提高我国高岭土质量的对策[J]. 矿产综合利用, 2011(5): 7-10.
- [42] Sena MJ, Douglas G, Gerlach T, et al. A pilot study of the use of kaolin-impregnated gauze (Combat Gauze) for packing high-grade hepatic injuries in a hypothermic coagulopathic swine model[J]. Journal of Surgical Research, 2013, 183(2): 704-709.
- [43] 高文秋. 煤系高岭土的改性及其吸附性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2016.
- [44] 章喆, 林建伟, 詹艳慧, 等. 锆改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响[J]. 环境科学, 2016, 37(4): 1427-1436.
- [45] 李天天. 基于高岭土的高比表面积介孔材料的无模板法制备新工艺[D]. 武汉: 中国地质大学, 2016.
- [46] 邓城, 漆小鹏, 李倩, 等. 载 Ag 羟基磷灰石/硅藻土-高岭土复合陶瓷的制备及抗菌性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(11): 2591-2599.
- [47] 陈瑞福, 林德娟. 改性高岭土对水源水的混凝消毒作用的研究[J]. 重庆环境科学, 2003(9): 35-37, 76.
- [48] 李霞, 邓昭平, 李晶. 高岭土在盐湖卤水提锂中的应用[J]. 化工进展, 2017, 36(6): 2057-2063.
- [49] 马东风, 杨明真, 梁明伟, 等. 煅烧高岭土在药用溴化丁基橡胶瓶塞胶料中的应用[J]. 橡胶科技, 2016, 14(9): 31-33.
- [50] 丁建华, 汪宏涛, 张时豪, 等. 煅烧高岭土对磷酸钾镁水泥性能的影响[J]. 后勤工程学院学报, 2016, 32(1): 74-77.
- [51] 唐志阳. 纳米高岭土的特性及应用[J]. 陶瓷, 2013(3): 17-19.
- [52] 范颖芳, 张世义. 纳米高岭土颗粒改性水泥基复合材料的性能[J]. 土木建筑与环境工程, 2014, 36(1): 130-137.
- [53] 张世义, 范颖芳, 李宁宁. 纳米高岭土改性混凝土与钢筋的黏结性能[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2015, 45(2): 382-386.
- [54] 姚翔. 纳米高岭土与炭黑和白炭黑的协同作用在轮胎中的应用[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2016.
- [55] 吴惠民, 彭超, 林宇霖. 纳米高岭土协同卤锑阻燃剂阻燃 LDPE 研究[J]. 橡塑技术与装备, 2016, 42(16): 70-73.
- [56] 高传平, 王燕民, 潘志东. 纳米高岭土作为润滑添加剂的减摩行为[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(4): 506-513.
- [57] 殷海荣, 武丽华, 陈福, 等. 纳米高岭土的研究与应用[J]. 材料导报, 2006(S1): 196-199.
- [58] 张飞. 探讨高岭土的深加工方向[J]. 山东工业技术, 2017(7): 116.

引用格式: 李国栋, 殷尧禹, 卢瑞, 等. 高岭土提纯工艺及其应用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2018(4): 142-150.

LI Guodong, YIN Yaoyu, LU Rui, et al. Purification process and application progress of kaolin[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(4): 142-150.