

南方某高岭土除铁增白实验

郭春雷, 马莹, 赵拓, 笄宗扬

(白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头 014030)

摘要:以南方某高岭土为对象,在试样性质研究的基础上,系统考查了pH值、保险粉用量、草酸用量、矿浆浓度、温度等因素对高岭土白度的影响。结果表明:该高岭土属于砂质高岭土,影响白度的矿物主要为赤铁矿、磁铁矿和金红石;在较优的除铁增白实验条件下,获得了 Fe_2O_3 含量为0.46%,白度为80.82%的高岭土产品;为该高岭土矿的开发利用提供技术支撑。

关键词:高岭土;除铁;除铁增白

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.04.031

中图分类号:TD989 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2022)04-0183-05

高岭土,俗称“瓷土”,是一种以高岭石主要成分的粘土,具有可塑性、耐火性、分散性、绝缘性、结合性、粘性和触变性等特殊性能,在造纸、陶瓷、塑料、橡胶、耐火材料、石油等行业以及农业和国防尖端技术领域用途广泛^[1-2]。伴随着高岭土应用领域的不断拓展,白度是衡量其应用价值的一项重要指标^[3]。

除高岭石族矿物外,高岭土中还含有少量的石英、长石、铝的氢氧化物和氧化物、铁矿物(褐铁矿、磁铁矿、黄铁矿)、钛矿物、有机质等,其中,铁、钛矿物含量是影响其白度的主要因素^[4]。根据中铁元素的赋存状态,高岭土除铁增白的方法包括物理法(磁选法、浮选法、选择性絮凝法)、化学法(氧化法、还原法、氧化—还原法、酸浸法、氧化焙烧法)、微生物法(氧化法、有机酸浸法)。其中,磁选法和还原法在工业实践中应用最广泛^[5-6]。本文针对南方某高岭土矿,根据试样性质,以保险粉(连二亚硫酸钠)为还原漂白剂进行了除铁增白实验研究,获得了良好的效果,可为该高岭土矿的开发利用提供借鉴和参考。

1 实验

1.1 试样性质

该高岭土矿采自南方某地,外观呈砂土状,浅黄色,属于砂质高岭土,主要含有石英、高岭石、伊利石等矿物。试样的化学多元素、粒度组成、矿物组成分析见表1、2。

表1 试样化学多元素分析结果/%
Table 1 Results of chemical multi-element analysis of samples

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	K_2O	Na_2O	白度*
50.12	34.77	0.96	0.098	0.20	1.36	0.038	59.15

*为105℃干燥后测得的蓝光白度。

由表1可知,原矿试样中 SiO_2 含量为50.12%, Al_2O_3 含量为34.77%,白度为59.15%;有害成分 Fe_2O_3 含量相对较高,为0.96%,其他 TiO_2 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 含量较低。

由表2可知,该高岭土+44 μm 粒级产率为51.17%,含砂量较大,主要的矿物为高岭石、石英、伊利石,此外还有少量的赤铁矿、磁铁矿、金红石、云母、长石等。随着粒级的减小,高岭石在细粒级中分布增多,石英则相反,故可通过捣浆、除砂及分级工艺除去大部

收稿日期:2020-07-22

作者简介:郭春雷(1988-),男,硕士,工程师,主要从事复杂难选矿产资源综合利用方面的研究。

通信作者:马莹(1967-),女,本科,正高级工程师,Email:18809890146@163.com。

表 2 试样粒度组成和矿物组成分析结果/%
Table 2 Results of grain and mineral composition analysis of samples

粒径/ μm	占比	高岭石	赤铁矿	石英	磁铁矿	伊利石	金红石	其他
+2000	13.03	6.51	0.06	88.07	/	4.41	/	0.95
-2000+420	25.67	1.57	0.73	93.52	/	3.20	/	0.98
-420+124	7.30	10.89	0.85	75.20	0.16	10.21	/	2.69
-124+74	2.00	29.41	1.37	40.88	0.46	24.20	0.29	3.39
-74+44	3.17	43.51	1.18	25.31	0.18	27.07	0.20	2.55
-44+25	1.70	52.06	0.77	17.29	0.17	27.15	0.23	2.33
-25	47.13	75.02	0.16	2.38	0.01	17.55	0.02	4.86
合计	100.00	40.26	1.02	44.01	0.03	12.22	0.03	3.05

分石英；而伊利石在不同的粗、细粒级中含量均较高。影响高岭土白度的矿物主要有赤铁矿、磁铁矿和金红石。

1.2 实验方法

1.2.1 粒度组成分析

采用湿式筛分法，先准备若干个大盆，盆中盛适量的水，水面一般应淹没筛面高出一定量，将筛子放入盆中，再把物料倒入筛子（泰勒标准套筛），将筛子在水中来回抖动，让物料通过筛面，一定时间后再将筛子放入另一盆中，继续筛分，直到最后筛分的盆中基本没有物料颗粒（或水较清澈）为止，最终将筛上和盆内产品分别过滤、烘干（105℃）和制样后送检。

1.2.2 矿物组成分析

利用自动矿物分析软件（AMICS），通过场发射扫描电镜（ZEISS Sigma 500）的背景散射图像差异将不同种类矿物自动分解成若干分析区域并统计相应面积，再利用能谱仪（BRUKER XFlash 6160）的点扫描功能采集每一分析区域的能谱图和数据，自动与软件的标准库中矿物的能谱图和数据进行比对，进而确定矿物种类，同时依据分析区域面积和相应矿物密度，计算矿物的百分含量。

1.2.3 还原法实验

除铁增白实验时，将一定浓度的高岭土矿浆放置于烧杯中，在磁力搅拌仪上进行搅拌和加热，料浆达到设定温度时，调节 pH 值，然后加入漂白剂，漂白一段时间后，加入络合剂，络合直至漂白完成，经抽滤、洗涤（3 次）后，放入烘箱内烘干（105℃），制取粉末样品，送理化检测中心进行检测。

2 结果与讨论

2.1 实验方案确定

磁选法是利用磁场将高岭土中磁性含铁矿物除去的方法，具有工艺流程简单、能耗低、无污染、不破坏高岭土晶体结构等优点。还原法是采用还原剂将高岭土中不溶的三价铁还原成可溶的二价铁，经过滤、洗涤除去。根据还原剂种类的不同，还原法包括保险粉法（连二亚硫酸钠）、硼氢化钠法、二氧化硫脲法和酸溶氢气法等。其中，保险粉法是最常用的还原法，但反应条件要求苛刻，须严格控制温度、酸度、药剂用量、反应时间等^[7]；二氧化硫脲法是一种新型、绿色环保的高岭土除铁增白方法，可在碱性条件下进行，对设备腐蚀性低，与保险粉法相比，具有一定的优势^[8]；而酸溶氢气法适用于煤系高岭土，硼氢化钠法价格昂贵，且两者均会产生环境污染问题，未能实现工业化生产应用^[9]。

为比较磁选法、保险粉法和二氧化硫脲法对该高岭土的除铁增白效果，进行了对比实验。磁选法实验条件：磁场强度 1.8 T，矿浆浓度 10%，矿浆流速 1.0 cm/s，脉动频率 8 Hz，磁介质为网介质堆（细）；二氧化硫脲法实验条件：pH 值 12.0，矿浆浓度 20%，二氧化硫脲用量 1.2%，草酸用量 7.0%，漂白温度 60℃，漂白时间 30 min；保险粉法实验条件：pH 值 2.1，矿浆浓度 20%，保险粉用量 4.0%，草酸用量 4.0%，漂白温度 50℃，漂白时间 30 min，结果见表 3。

由表 3 可知，在上述的实验条件下，经磁选法后，高岭土中 Fe_2O_3 含量、白度与原料几乎相同，除铁增白效果甚微；采用保险粉法时，高岭

表3 除铁增白实验方案对比结果
Table 3 Comparison results of iron removal and whitening test methods

方法	Fe ₂ O ₃ /%	白度/%
磁选法	0.94	60.03
保险粉法	0.70	80.10
二氧化硫脲法	0.72	81.66
原矿	0.96	59.15

土中 Fe₂O₃ 含量可降至 0.70%，白度提高至 80.10%；而二氧化硫脲法与保险粉法除铁增白效果相当，但是在后续的条件优化实验时，该法的产品指标无进一步改善。因此，本实验确定以保险粉法作为高岭土除铁增白的原则工艺。

2.2 除铁增白实验

将高岭土试样捣浆、筛分、分级、除砂后，以 -25 μm 粒级为原料，在高岭土试样性质和预先探索实验及确定的实验方案的基础上，进行系统的条件优化实验，以确定适宜的保险粉除铁增白条件，主要包括：pH 值、保险粉用量、草酸用量、矿浆浓度和温度等。

2.2.1 pH 值对白度的影响

保险粉对高岭土的增白应在酸性条件下进行，但 pH 值也不宜过低，否则，保险粉稳定性下降，将发生分解反应。研究表明，pH 值为 0.8 时，在室温条件下 2 min，保险粉将分解一半^[10]。因此，实验中 pH 值范围确定在 1~5 之间。在矿浆浓度 20%，保险粉用量 4.0%，草酸用量 4.0%，漂白温度 50℃，漂白时间 30 min 的条件下，采用硫酸作为矿浆 pH 值调整剂，考查 pH 值对高岭土除铁增白效果的影响，结果见图 1。

由图 1 可知，当 pH 值由 1.5 增加至 2.1 时，高岭土中 Fe₂O₃ 含量由 0.84% 降至 0.70%，白度由 72.56% 提升至 80.10%；之后再继续增加 pH 值，Fe₂O₃ 含量有升高的趋势，而白度则相反。其主要原因为 pH 值较低时，保险粉稳定性降低，发生分解，使参加还原三价铁的药剂减少；而 pH 值较高时，已被还原为可溶性的二价铁易重新氧化为不溶性的三价铁，从而降低增白效果^[11]。因此，确定高岭土增白适宜的矿浆 pH 值为 2.1。

2.2.2 保险粉用量对白度的影响

高岭土中 Fe₂O₃ 含量为 0.96% 时，保险粉还原增白的理论用量为 1.05%，但实际用量却远超理

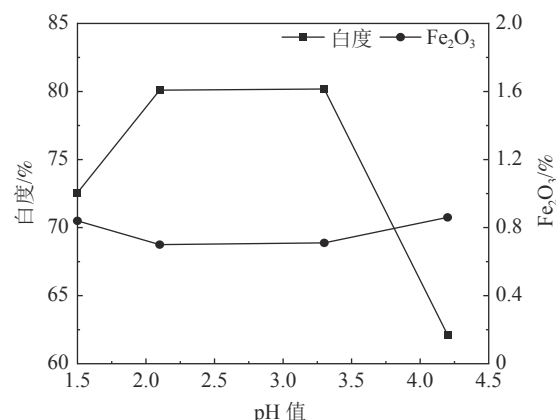


图1 pH 值对白度的影响
Fig.1 Effect of pH value on whiteness

论用量。主要原因是：一方面，保险粉在酸性介质中不稳定，会分解一部分；另一方面，保险粉与含铁矿物反应的同时与水缓慢反应生成 Na₂S₂O₃ 和 Na₂HSO₃，从而增加消耗^[12]。在矿浆 pH 值 2.1，矿浆浓度 20%，草酸用量 4%，漂白温度 50℃，漂白时间 30 min 的条件下，考查保险粉用量对高岭土除铁增白效果的影响，结果见图 2。

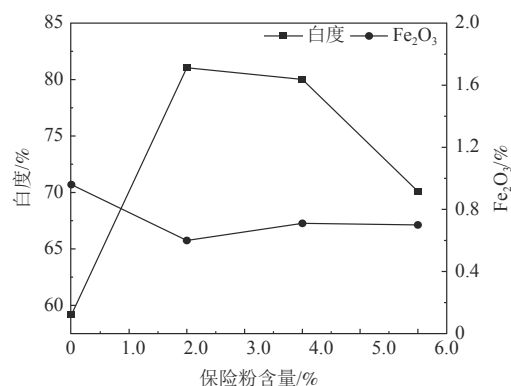


图2 保险粉用量对白度的影响
Fig.2 Effect of insurance powder dosage on whiteness

由图 2 可知，随着保险粉用量的增加，高岭土白度先升高后降低，而 Fe₂O₃ 含量先降低后又略有增加。当保险粉用量为 2% 时，高岭土中 Fe₂O₃ 含量为 0.60%，白度为 81.05%；继续增加保险粉用量，高岭土白度有降低的趋势。主要是因为保险粉是强还原剂，含量过高时来不及与三价铁反应，自身就发生歧化反应生成单质 S 等有色物质，降低其还原能力，使产品白度降低^[13]。因此，确定高岭土增白适宜的保险粉用量为 2%。

2.2.3 草酸用量对白度的影响

高岭土中三价铁被保险粉还原成二价铁后，若不立即过滤、洗涤，将被重新氧化，产品出现

返黄现象,既浪费药剂,又影响增白效果。常用的方法是加入络合剂,如磷酸、聚乙烯醇、羟胺盐、草酸、乙二胺醋酸盐和柠檬酸等,对二价铁离子进行络合防止被氧化。本实验以草酸为络合剂,与铁离子形成可溶性含水双草酸络铁离子,在高岭土增白后随滤液除去。在矿浆 pH 值 2.1,矿浆浓度 20%,保险粉用量 2.0%,漂白温度 50℃,漂白时间 30 min 的条件下,考查草酸用量对高岭土除铁增白效果的影响,结果见图 3。

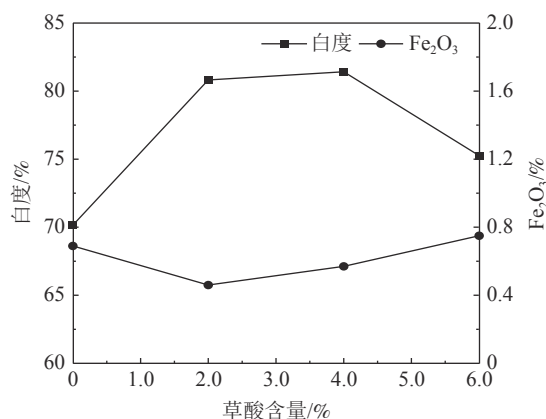


图 3 草酸用量对白度的影响

Fig.3 Effect of oxalic acid dosage on whiteness

由图 3 可知,当草酸用量由 0% 增加至 2.0% 时,高岭土中 Fe₂O₃ 含量由 0.69% 降低至 0.46%,白度提升至 80.82%;继续增加草酸用量,Fe₂O₃ 含量有升高的趋势。主要是因为当草酸用量过高时,矿浆酸度降低,使保险粉发生分解反应,影响增白效果^[14]。因此,确定高岭土增白适宜的草酸用量为 2.0%。

2.2.4 矿浆浓度对白度的影响

高岭土漂白通常在低浓度条件下进行。矿浆浓度较高时,易结块,分散性差,易将杂质颗粒包裹,使其不易参与反应;同时,易夹带空气,使保险粉失效;而矿浆浓度过低时,水体中含有的氧气也不利于漂白,而且需要较大型的设备,药剂消耗量也严重^[15]。在矿浆 pH 值 2.1,保险粉用量 2.0%,草酸用量 2.0%,漂白温度 50℃,漂白时间 30 min 的条件下,考查矿浆浓度对高岭土除铁增白效果的影响,结果见表 4。

由表 4 可知,随着矿浆浓度的增加,高岭土中 Fe₂O₃ 含量有逐渐降低的趋势。当矿浆浓度为 20% 时,Fe₂O₃ 含量降低至 0.46%,白度提升至 80.82%;继续增加矿浆浓度,Fe₂O₃ 含量和白度基

本保持不变。综合考虑搅拌和络合等因素,确定高岭土增白的适宜的矿浆浓度为 20%。

表 4 矿浆浓度对白度的影响结果/%

Table 4 Effect of pulp concentration on whiteness

矿浆浓度	Fe ₂ O ₃	白度
10	0.77	78.56
20	0.46	80.82
30	0.45	80.50

2.2.5 温度对白度的影响

温度是影响化学反应速率的重要因素。在矿浆 pH 值 2.1,矿浆浓度 20%,保险粉用量 2.0%,草酸用量 2.0%,漂白时间 30 min 的条件下,考查温度对高岭土除铁增白效果的影响,结果见表 5。

表 5 温度对白度的影响

Table 5 Effect of temperature on whiteness

温度/℃	Fe ₂ O ₃ /%	白度/%
25	0.76	78.39
50	0.46	80.82
80	0.86	80.75

由表 5 可知,漂白温度对高岭土增白效果具有显著影响。当温度升高至 50℃ 时,高岭土中 Fe₂O₃ 含量降至 0.46%,白度升高至 80.82%;再继续升高温度,Fe₂O₃ 含量反而升高,但白度基本保持不变,原因有待进一步研究。因此,确定高岭土增白适宜的漂白温度为 50℃。

2.2.6 除铁增白产品分析

为明确在上述较优条件下获得的高岭土除铁增白产品质量,进行了化学多元素分析,结果见表 6。

表 6 除铁增白后高岭土产品化学多元素分析/%

Table 6 Chemical multi-element analysis of kaolin products after iron removal and whitening

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	白度
46.31	36.67	0.46	0.032	0.20	0.94	0.048	80.82

由表 6 可知,该高岭土除铁增白后 SiO₂ 含量为 46.31%,Al₂O₃ 含量为 36.67%,TiO₂ 含量为 0.032%,MgO 含量为 0.20%,K₂O 含量为 0.94%,Na₂O 含量为 0.048%,Fe₂O₃ 含量为 0.46%,白度为 80.82%,可用于陶瓷等工业领域。

3 结 论

(1) 该高岭土中 Fe₂O₃ 含量为 0.96%,白度

为 59.15%，+44 μm 粒级产率为 51.17%，属于砂质高岭土；主要的矿物为高岭石、石英、伊利石，影响白度的主要矿物为赤铁矿、磁铁矿和金红石。

(2) 保险粉法确定的较优工艺条件为：矿浆 pH 值 2.1，矿浆浓度 20%，保险粉用量 2.0%，草酸用量 2.0%，漂白温度 50℃，漂白时间 30 min；在此条件下获得的除铁增白产品 Fe_2O_3 含量为 0.46%，白度为 80.82%。

参考文献：

- [1] 刘玉海, 李海明. 四川某煤系高岭土工艺矿物学研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(4):94-97.
- LIU Y H, LI H M. Process mineralogy of Kaolin from a coal measure in Sichuan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(4):94-97.
- [2] 邹东雪, 张金山, 李侠, 等. 煤系高岭土 Y 型分子筛的磷改性试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2018(2):152-156.
- ZOU D X, ZHANG J S, LI X, et al. Experimental study on phosphorus modification of Y-type molecular sieve of coal series kaolin[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(2):152-156.
- [3] 郭春雷, 王维维, 金海龙, 等. 高岭土除铁增白研究进展[J]. *现代矿业*, 2019(1):96-101.
- GUO C L, WANG W W, JIN H L, et al. Progress on removal of iron and whitening of kaolin[J]. *Modern Mining*, 2019(1):96-101.
- [4] 王宝春, 刘凤亮, 贾洪利, 等. HTDZ 型高梯度浆料磁选机在高岭土除铁提纯的工业应用[J]. *陶瓷*, 2017(1):35-39.
- WANG B C, LIU F L, JIA H L, et al. Industrial application of HTDZ high gradient slurry magnetic separator in kaolin removal and purification of iron[J]. *Ceramics*, 2017(1):35-39.
- [5] 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):66-69.
- WEI P Z, ZHOU T, XU H M, et al. Study on de-ironing and bleaching process of kaolin[J]. *China Powder Technology*, 2010, 16(3):66-69.
- [6] 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):33-36.
- ZHANG L Y, ZHANG D P, WANG H, et al. Study on iron removal and whitening of sandy kaolin from Guangdong[J]. *Nonmetallic Mine*, 2013, 36(1):33-36.
- [7] 唐志阳. 高岭土除铁增白方法[J]. *江苏陶瓷*, 2015, 48(2):18-20.
- TANG Z Y. Iron removal and whitening method of kaolin[J]. *Jiangsu Ceramics*, 2015, 48(2):18-20.
- [8] 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: 15-16.
- FU Y H. Experimental study on whitening effect of thiourea dioxide on kaolin[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2016: 15-16.
- [9] 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.
- DIAO R L, ZHANG X L. Progress on the chemical method of de-ironing and bleaching of kaolin[J]. *Bulletin of Silicates*, 2017, 36(8):2648-2652.
- [10] 孙宝岐. 非金属矿深加工[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 46-55.
- SUN B Q. Deep processing of nonmetallic ores[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 46-55.
- [11] 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.
- MENG Z M, KE S J, ZHU L M, et al. Study on deferrization process of kaolin raw ore[J]. *Ceramics*, 2017(6):50-56.
- [12] 管俊芳, 杨文, 魏婷婷, 等. 广西高岭土漂白试验研究[J]. *非金属矿*, 2010, 35(5):24-26.
- GUAN J F, YANG W, WEI T T, et al. Experimental study on bleaching of kaolin in Guangxi[J]. *Nonmetallic Mine*, 2010, 35(5):24-26.
- [13] 魏婷婷. 砂质高岭土提纯选矿试验研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2009: 50-52.
- WEI T T. Experimental study on purification and beneficiation of sandy kaolin [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2009: 50-52.
- [14] 吴基球, 简秀梅, 李红敏, 等. 高岭土除铁增白技术的研究[J]. *中国陶瓷* 2006, 42(2): 46-48.
- WU J Q, JIAN X M, LI H M, et al. Study on the de-ironing and bleaching technology of kaolin [J]. *Chinese Ceramics*, 2006, 42(2): 46-48.
- [15] 张翠珍, 严春杰. 湖北兴山煤系高岭土增白研究[J]. *非金属矿*, 2003, 26(2):13-15.
- ZHANG C Z, YAN C J. Study on the whitening of coal series kaolin in Xingshan, Hubei Province[J]. *Nonmetallic Mine*, 2003, 26(2):13-15.

(下转第 199 页)