

高岭土除铁增白技术

1 前言

高岭土广泛地应用于陶瓷工业、造纸工业、橡胶塑料工业、建材工业、化学工业、油漆工业等许多部门。根据其用途的不同，对高岭土的白度有着不同的要求。但是自然界中产出的高岭土中，往往因含有一些着色杂质而影响其自然白度。采用常规的物理选矿方法，虽可除去部分杂色矿物，但因染色物质粒度极细且共生复杂而难以奏效。因此，寻求非传统的高岭土除铁新方法，使高岭土中杂质铁含量大大降低，实现了高岭土的深加工和经济价值的提高。以下介绍去除高岭土中铁杂质，增加其白度的几种方法。

2 化学除铁增白法

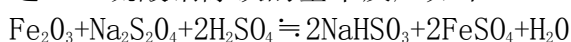
所谓化学除铁就是用化学药剂选择性溶解物料中含铁矿物，然后去除的方法。

色素离子的类型不同，所用的试剂、方法也就各异：经提纯后的高岭石表面吸附的色素离子为 Fe^{3+} ，即铁以 Fe_2O_3 形式存在时，采用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 与其反应将 Fe^{3+} 还原成二价铁盐，经过漂洗，过滤除去；当吸附离子为 Fe^{2+} 时，即铁以 FeS_2 形式存在时，应采用氧化剂与其反应将其氧化成可溶性硫酸亚铁和硫酸铁，使其变成易被洗去的无色氧化物；大部份矿样同时含有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} ，采用氧化—还原联合漂白法，先用氧化剂氧化 Fe^{2+} 成为 Fe^{3+} 再用还原剂将其还原为 Fe^{2+} 。经过漂洗，过滤除去。

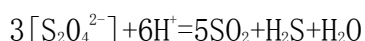
还原法

2, 1. 1 保险粉还原法

连二亚硫酸钠除铁的基本反应如下：



由试验知，漂白效果不好的原因之一是保险粉极易分解而使其还原能力降低。反应如下：

$$2[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}] + 4\text{H}^+ = 3\text{SO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$$


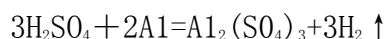
SO_2 与 H_2S 进一步反应生成 $\text{S} \downarrow$ ：

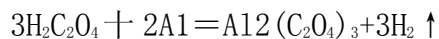
$2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ，这些副反应，既浪费了药剂，又影响产品质量。此外漂白后的高岭土如果不能得到及时洗涤，就会造成产品返黄。可见保险粉还原法对条件要求非常苛刻，要想实现工业化生产，必须解决两个难题：1) 严格控制酸度、温度等；2) 如何使产品尽快、充分地得到洗涤。针对保险粉漂白的高岭土易返黄的弱点，在漂白过程中添加适量的熬合剂，如草酸，它与铁离子形成无色含水的双草酸络铁熬合离子：

该熬合离子溶于水，在高岭土铁漂白后随滤液排除。漂白后的矿浆要立即进行清洗，将矿浆加入 5~10 倍的清水稀释，这样清洗 3~4 次，最后浓缩干燥即成最终产品。

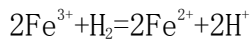
2, 1, 2 酸溶氢气还原法

为了使高岭土中的杂质 Fe_2O_3 更易转化为无色易溶状态，酸溶时加入还原剂是必要的。在盐酸、硫酸、草酸等介质中使用锌粉或铝粉作还原剂，通过活泼金属置换出酸溶剂中的氢，利用不断生成的氢气将高岭土中有色不溶的 Fe^{3+} 变为可溶的 Fe^{2+} 随滤液被除去。其中酸的作用有两个：1) 作溶剂如盐酸与 Fe_2O_3 发生置换反应，将不溶的 Fe_2O_3 ，变为可溶的 Fe^{3+} ，反应式为 $6\text{HCl} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ；2) 与活泼金属发生置换反应，生成氢气，以铝作还原剂为例，反应如下：





新生成的氢气将有色的 Fe^{3+} 还原为无色易溶的 Fe^{2+} 随滤液除去。与此同时，氢气还有可能直接与未被酸溶解的 Fe_2O_3 ，发生反应



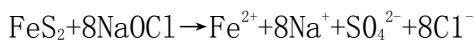
对于含铁多(大于 2.10%)、白度低(70 度以下)的煤系高岭土，只有采取酸溶氢气还原法除铁，煅烧法除碳的方式，才能最大限度地提高产品的白度。

2. 2 氧化法

高岭土中含有黄铁矿和有机质时，常使矿物呈灰色。这些物质采用酸洗和还原漂白均难以除去。这就需要采用氧化法进行漂白。

氧化漂白法是用强氧化剂，在水介质中将处于还原状态的黄铁矿等，氧化成可溶于水的亚铁离子；同时，将深色有机质氧化，使其成为能被水洗去的无色氧化物。氧化漂白中所用的氧化剂有次氯酸钠、过氧化氢、高锰酸钾、氯气、臭氧等。

以次氯酸钠为例，黄铁矿被其氧化的反应如下：



在较强的酸性介质中，亚铁离子是稳定的。但当 pH 值较高时，亚铁则可能变成难溶的三价铁、失去其可溶性。除 pH 值的影响外，氧化漂白过程还受到矿石特性、温度、药剂用量、矿浆浓度、漂白时间等因素的影响。

3 微生物除铁增白法

矿物的微生物加工技术是一门新兴的矿物加工技术。其显著特点是投资少、成本低、能耗小、环境污染程度轻。矿物的微生物加工技术包括微生物浸出技术和微生物浮选技术。矿物的微生物浸出技术研究较早，研究最多，发展较快。它是利用微生物与矿物之间的深度作用，使矿物晶格破坏，从而使有用组分溶解出来的一门提取技术。

3, 1 微生物(T. f. 菌)氧化增白法

许多非金属矿石中均含有有害杂质黄铁矿。目前采矿现场采用的是化学增白法，但成本较高。因此探索成本低、能耗小、环境污染小、对高岭土的物化性质无影响的新的增白方法具有重要意义。

3, 1, 1 微生物(T. f. 菌)氧化增白原理

氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*, 简称 T. f. 菌)是矿物地微生物加工技术中最常用的一种细菌，它能氧化黄铁矿及其他硫化矿。

在氧化亚铁硫杆菌氧化高岭土中的黄铁矿过程中，适宜的起始 Fe^{2+} 浓度既能保证 T. f. 菌因有足够的营养而迅速生长，又能促使 T. f. 菌在没有 Fe^{2+} 的情况下，以氧化 FeS_2 为主要生命活动。它们从氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} ，氧化 FeS_2 中的 S 为 H_2SO_4 ，两方面而获得能量，因此氧化率最高。在氧化过程中，主要影响因素有：矿浆中起始 Fe^{2+} 浓度，矿浆起始 pH 值，矿浆浓度，黄铁矿粒度，氧化时间等。

微生物(T. f. 菌)氧化增白法成本低，环境污染小，不影响高岭土的物理化学性质，是高岭土的一种具有发展前景的新的增白方法。

3. 2 有机酸的除铁增白法

3, 2, 1 优点

有机酸除铁增白法是利用发酵生成的有机酸(草酸、柠檬酸)溶出高岭土中的难溶氧化铁;溶出后的残液易处置,不产生二次污染。有机酸除铁增白法具有易操作、成本低、无污染优点,因而得到广泛应用。

3.2.2 微生物法制备有机酸

在 250mL 锥瓶中,将发酵糖液调配成一定糖浓度的发酵培养基,其中按不同需要,不加或加少量促进剂,封口灭菌接入黑曲霉的孢子,置于摇床上控制发酵条件培养,定期进行显微镜检查以观察菌体生长情况,并进行有机酸(草酸、柠檬酸)酸度测定,直至有机酸积累到最大值。

3.2.3 原位生物漂白法和二阶段生物漂白法

有机酸除铁增白法可分为原位生物漂白法和二阶段生物漂白法:

(1)原位生物漂白法是指在发酵的初期加入高岭土。这种漂白技术有几点缺点:①漂白效果受制所使用的黑曲霉种类,不能大范围的应用;②高岭土被生物质吸收,不易分离;③高岭土在反应前要消毒,防止繁殖出不需要的微生物,操作过程繁琐。

(2)二阶段生物漂白法是指:首先将黑曲霉放在振荡烧瓶培植发酵,10 天左右,有机酸积累到一定量,然后再分离,加入高岭土,同样可以达到除铁增白的效果。二阶段生物漂白法不但克服了原位生物漂白法的上述缺点,并且有机酸(尤其是草酸)在适宜的 pH 下能达到最高的浓度。二阶段生物漂白法过程如图 1。

4 结 语

(1)由于化学漂白法的药剂成本相对较高,因此在工业生产中,常与物理选矿方法联合对经选矿后的精矿进行漂白,以尽量减少漂白所处理的矿浆量,减少漂白剂用量。

(2)微生物法提纯高岭土,投资少,成本低、能耗小、环境污染程度轻微。随着技术的发展,微生物除铁增白法会变得更可行、经济上更合理。

化学法去除高岭土中铁杂质

高岭土作为一种性能优良的工业矿物,广泛应用于陶瓷、造纸、橡胶、塑料、建材、油漆、石油化工等,尤其在陶瓷工业中用得较多。高岭土既可作为陶瓷坯料,又可作釉料。无论陶瓷工业还是其它工业部门,对高岭土的白度都有一定要求。而自然界产出的高岭土中,往往因含有一些有机质和铁、钛、锰等元素的矿物而影响其自然白度。高岭土中的铁杂质不仅影响陶瓷产品的烧后颜色,而且还严重影响陶瓷产品的介电性能和化学稳定性。采用常规的物理选矿方法,对黄铁矿等弱磁性矿物及细颗粒含铁杂质去除效果不明显。而采用化学除铁法可以有效地除去这部分铁杂质。

1、高岭土的化学除铁法

目前高岭土常用的化学除铁法有氧化法、还原法和汉化-还原联合法三种,其中还原法应用得最广泛。具体用哪一种方法适应要根据高岭土中含有的铁矿物类型来定。

1.1 氧化除铁法

当高岭土中含有黄铁矿和有机质时,常使矿物呈灰色,这些物质采用酸洗和还原法均难以除去,需要采用氧气除铁法进行漂白。

氧化除铁法是用强氧化剂,在水介质中将处于还原状态的黄铁矿等氧化成可溶于水的亚铁离子;同时将深色有机质氧化,使其成为能被水洗去的无色氧化物。氧化法中所用的氧化剂有次氯酸钠、过氧化氢、高锰酸钾、氯气、臭氧等。

氧化除铁效果与介质的 pH 值有关，还受到矿石特性、温度、药剂用量、矿浆浓度、漂白时间等因素的影响。

(1) pH 值的影响。次氯酸盐为弱酸盐，在不同 pH 值下其氧化能力不同。在碱性介质中较稳定，而在酸性和中性介质中不稳定，且分解迅速，生成强氧化成分。在弱酸性 (pH5~6) 条件下，其活性最大，氧化能力最强，此时二价铁离子也相对较稳定。

(2) 温度的影响。随着温度升高，漂白剂的水解速度加快，漂白速度也加快，所需漂白时间缩短。但温度过高时热耗量大，药剂分解速度过快，会造成浪费并污染环境。实际操作中可在常温下通过加大药剂量、调整 pH 值、延长漂白时间等来达到预期效果。

(3) 药剂用量的影响。最佳药剂用量与原矿特性、杂质被氧化程度、反应温度、时间和 pH 值等有关，药剂用量过大或过小皆影响除铁效果。

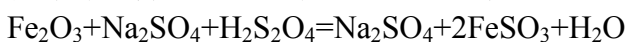
(4) 矿浆浓度的影响。药剂用量一定时，矿浆浓度降低则除铁漂白效果下降；若浓度过高，由于产品不洗涤，过滤后残留药剂离子过多也会影响产品性能。

(5) 漂白时间的影响。时间越长除铁效果越好，开始时反应速度很快，随后越来越慢，合理又经济的漂白时间需要通过试验才能确定。

1. 2 还原除铁法

1.2.1 保险粉还原法

高岭土还原除铁最常用的药剂是连二亚硫酸钠，工业上又称为保险粉，其分子式为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ，是一种强还原剂，高岭土中存在的三价铁的氧化物不溶于水，也难溶于稀酸，但在保险粉存在的条件下，可将氧化铁中的三价铁还原为二价铁。由于二价铁可溶于水，经过滤、洗涤即可除去。该过程的主要反应如下：



影响这一反应过程的主要因素如下：

(1) 酸度的影响

保险粉还原氧化铁的反应不宜在碱性条件下进行。但是漂白反应的 pH 值又不宜太低，否则保险粉稳定性下降，发生分解反应。试验表明，pH=0.8 时，在室温下只要 2min，保险粉就会分解一半。

(2) 温度的影响

与大多数化学反应一样，保险粉与氧化铁的反应随温度升高而加快，但是保险粉的稳定性则随温度升高而大大下降。在实际生产中控制好其它条件，在常温下漂白也可取得较好效果。

(3) 保险粉用量的影响

理论上，根据高岭土中所含氧化铁量可计算出保险粉用最，但实际用量远远超过理论用量。

保险粉用量一般需通过试验来确定。另外，要进行除铁漂白的高岭土中 Fe_2O_3 含量不宜太高（一般低于 1%），否则保险粉用量过多会导致除铁成本增大。

(4) 其它因素的影响

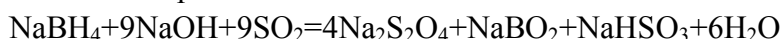
反应时间对除铁效果影响较大，时间过短达不到理想白度；时间过长浪费药剂，甚至因空气氧化二价铁的重新氧化，同样导致产品白度下降。一般认为，反应时间应在 40min 到 2h，反应完毕应立即洗涤、过滤，否则就会出现返黄现象，即二价铁重新氧化，使高岭土白度降低；矿浆浓度虽对漂白本身影响不大，但浓度过高时矿浆粘度增大，使反应难以进行，一般矿浆浓度应控制在 15% 以下。

1.2.2 硼氢化钠还原法

常用的还原剂除了连二亚硫酸钠外，还有连二亚硫酸锌，相比之下前者很不稳定，后者则稳定得多。但是用连二亚硫酸锌漂白时会使废水中锌离子浓度过高，对江河水造成污染。为此，可采用硼氢化钠还原法。

这种方法实际上是在漂白过程中通过硼氢化钠与其它药剂反应生成连二亚硫酸钠来进行漂白。具体过程为：

在 pH 为 7.0~10.0 的条件下，将一定量的硼氢化钠和 NaOH 与矿浆混合，然后通入 SO₂ 气体。调节 pH 值在 6~7，此 pH 值有利于在矿浆中产生最大量的连二亚硫酸钠。再用 H₂SO₃ 或 SO₂ 调节 pH 值到 2.5~4，此时即可发生漂白反应。生成连二亚硫酸钠的反应如下：



这种方法的本质仍是连二亚硫酸钠起还原漂白作用，但在 pH6~7 时，生成的大量连二亚硫酸钠十分稳定。

在随后的 pH 值降低时，连二亚硫酸钠与高岭土矿浆中的氧化铁立即反应，得到及时利用，从而避免了连二亚硫酸钠的分解损失。

1.2.3 还原络合除铁法

如前所述，高岭土中的三价铁用连二亚硫酸钠还原成二价铁后，如果不立即过滤洗涤，产品就会出现返黄现象。解决这一问题较有效的方法是加络合剂，使二价铁离子得到络合而不再容易被氧化。可用来对铁进行络合的药剂很多，有磷酸、聚乙稀醇、羟胺、羟胺盐、草酸、聚磷酸盐、乙二胺醋酸盐、柠檬酸等。

1.3 氧化—还原联合除铁法

有些高岭土单独采用氧化除铁法或还原除铁法均不能达到满意的效果，这时就需采用氧化—还原联合除铁法进行漂白。该工艺是先用强氧化剂次氯酸钠和过氧化氢对高岭土中的染色有机质和黄铁矿等进行氧化除去，然后再用连二亚硫酸钠进行还原漂白，使高岭土中剩余的铁的氧化物如 Fe₂O₃、FeOOH 等被还原成可溶性二价铁而除去，使这一类高岭土得到漂白。

2、结语

高岭土的精加工要经过提纯分级、剥片、磁选、化学漂白等一系列工序。由于化学漂白法的药剂成本相对较高，因此在工业生产中要充分利用前面的几道工序对高岭土进行选矿、除铁，然后再进行化学漂白，以尽量减少漂白工艺所处理的矿浆量，减少漂白剂用量。

随着科学技术的发展，陶瓷工业及其它工业部门对高岭土的白度要求越来越高，化学除铁漂白法将会得到更广泛的应用。