

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 19320051301965

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

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

于 瑞 敏

Effect of Transition Metal Oxides and Chemical Bleaching
Process on the Whiteness of Kaolins

指导教师姓名: 罗学涛 教授

专 业 名 称: 材 料 学

论文提交日期: 2008 年 5 月

论文答辩时间: 2008 年 5 月

学位授予日期: 2008 年 5 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2008 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：于瑞敏

2008年5月20日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密 ()，在 年解密后适用本授权书。
2. 不保密 ()

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名： 于瑞敏 日期： 2008 年 5 月 20 日

导师签名： 罗学涛 日期： 2008 年 5 月 20 日

摘 要

高岭土是一种重要的矿物资源，广泛用于日用陶瓷、造纸、油漆、涂料、塑料、橡胶、填料等许多工业领域。由于高岭土中含有的铁杂质降低了高岭土的白度，影响了其工业应用价值。因此，除铁增白已成为高岭土应用行业的首要任务。本文以龙岩高岭土有限公司提供的高岭土矿为研究对象，探讨几种过渡金属氧化物对高岭土白度的影响规律，并采用单因素和正交实验进行漂白工艺研究，重点讨论了保险粉用量、pH 值、固液比及反应时间等因素对高岭土白度的影响。通过研究得到如下实验结果：

1. 八种过渡金属氧化物都会不同程度地降低高岭土的白度，特别是烧结合白度。其中， TiO_2 和 ZnO 的影响相对较小； Cr_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 等其它五种氧化物的影响较显著； Fe_2O_3 对高岭土的白度有较大影响，且烧结合白度的降低幅度与自然白度几乎相同。分析结果表明， Fe_2O_3 以独立氧化物形式存在于高岭土颗粒中或吸附于高岭土颗粒表面，从而使高岭土的白度降低。

2. 单因素实验得到漂白各影响因素的适宜取值范围，分别为：保险粉用量为 2%~3%，pH 值为 2~3，固液比为 1:3~1:6，反应时间小于等于 1.5 小时。正交实验得到最佳的工艺条件为：保险粉用量 3%，pH 值为 2，固液比 1: 3，反应时间 45min，在最优化条件下，高岭土白度可由原土的 69.93%提高到漂白后的 81.31%。在这四个因素中，保险粉用量为影响漂白白度的主要因素，pH 值次之，保险粉用量、pH 值和固液比三者间具有不可忽略的交互作用。

3. 运用实验所得的最佳实验条件对漳州铁染高岭土进行中试化漂白生产实践，结果表明，漂白后高岭土白度明显提高，最大提高了 21.7 个百分点；铁含量可降低到 0.5wt%以下，铝含量基本保持不变。在化学漂白工艺实验研究和中试放大实验的基础上，完成了“年产 2 万吨化学漂白高岭土的工艺设计”项目。

关键词：高岭土；过渡金属氧化物；化学漂白

Abstract

Kaolin was widely used in various industry departments such as ceramics, paper, paint, plastic, rubber, stuffing and etc. owing to its excellent technologic performance. However, the iron impurity will decrease the whiteness of kaolin, and reduce its application value correspondingly. Therefore, removing iron from kaolin is necessary and indispensable in the application of kaolin. In this research, the effects of eight transition metal oxides on the whiteness of kaolin and the bleaching process by mono-factor and orthogonal experiment are investigated, and the amount of bleaching agent, pH value of slurry, solid-liquid ratio and the reaction time are concerned in the bleaching process. The kaolin was supplied by Longyan Kaolin LTD. and the results are as follows:

1. There are eight transition metal oxides can reduce the whiteness of kaolin to some extent respectively, especially after sintered. TiO_2 and ZnO have a relatively less influence, while the other five such as Cr_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , and etc have a significant effect on the whiteness of kaolin. And Fe_2O_3 is the biggest one which can reduce the whiteness of the kaolin mostly to the same extent before as after calcination. The results show that, the whiteness of kaolin decreases due to Fe_2O_3 dispersing in kaolin particles, or adsorbing on the surface.

2. The mono-factor experiments show that the appropriate condition is sodium dithionite dosage 2%~3%, pH 2~3, solid-liquid ratio 1:3~1:6 and reaction time no more than 1.5h. From the orthogonal experiments, the optimal condition is sodium dithionite 3%, pH 2, solid-liquid ratio 1:3 and reaction time 45min. The whiteness of kaolin increases from 69.93% to 81.31% by the optimal bleaching process. During the bleaching process, sodium dithionite dosage is the major factor of influencing the whiteness of kaolin, and pH is the second. The interaction among sodium dithionite, pH and solid-liquid ratio can not be ignored.

3. According to the research, the optimum conditions are used in scale experiment in the productive practice of kaolin with iron impurity from Zhangzhou. The result shows that the whiteness of kaolin increases by 21.7 percent in

maximum, the content of Fe_2O_3 can be reduced to less than 0.5wt%, and Al_2O_3 is basically unchanged. And in the end, the project ‘Process Design for 20,000 tons per year’s kaolin with Chemical Bleaching’ was done.

Key words: Kaolin; Transition Metal Oxide; Chemical Bleaching

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目录

第一章 文献综述	1
1.1 高岭土研究及应用	1
1.1.1 高岭土的矿物结构与性质.....	1
1.1.2 高岭土的工艺性质及应用.....	3
1.1.3 影响高岭土白度的主要因素.....	6
1.1.4 中国高岭土的分布及应用情况.....	6
1.2 高岭土增白方法研究进展	9
1.2.1 物理法选矿增白.....	9
1.2.2 煅烧增白.....	11
1.2.3 化学除铁漂白及其实际应用.....	12
1.2.4 其它除铁增白方法.....	15
1.3 研究目的及背景	16
1.4 本课题的研究内容	17
第二章 实验方案及研究方法	17
2.1 实验用原材料	18
2.2 实验仪器及试剂	19
2.3 实验过程	20
2.3.1 过渡元素氧化物对白度的影响规律实验.....	20
2.3.2 化学漂白工艺流程.....	21
2.4 研究方法	22
2.4.1 X 射线衍射 (XRD).....	22

2.4.2 扫描电镜形貌分析 (SEM)	22
2.4.3 白度测试	23
2.4.4 化学成分全分析.....	23
2.4.5 粒度测试	24
2.4.6 X 射线光电子能谱 (XPS)	25
2.4.7 热分析	26
第三章 过渡元素氧化物对高岭土白度影响规律研究	27
3.1 龙岩高岭土 325 目成品特性分析	27
3.2 各种氧化物对白度影响程度的比较	28
3.2.1 不同氧化物含量对高岭土白度及颜色的影响.....	29
3.2.2 氧化铁及氧化钛含量对高岭土白度的影响.....	31
3.3 在高岭土中添加铁氧化物与实际矿物中铁的赋存状态的区别	35
3.4 本章小结	37
第四章 高岭土的化学漂白研究	38
4.1 龙岩铁染高岭土矿物特征分析	38
4.2 工艺参数对龙岩铁染高岭土白度影响规律研究	39
4.2.1 保险粉加入量对高岭土白度的影响.....	40
4.2.2 pH 值对高岭土白度的影响	42
4.2.3 固液比对高岭土白度的影响.....	43
4.2.4 反应时间对高岭土白度的影响.....	44
4.2.5 各因素间的相关性实验.....	45
4.2.6 漂白前后高岭土对比.....	50

4.3 漳州铁染高岭土化学漂白中试实验研究	52
4.3.1 物相分析	52
4.3.2 实验结果	53
4.4 本章小结	55
第五章 结论	57
参考文献	58
致谢	62
硕士期间发表的论文	64
附录	64

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Content

Chapter 1 Literature Review	1
1.1 Properties of Kaolin and its Application	1
1.1.1 Mineral Structure and Characteristics	1
1.1.2 Technological Performance and Its Application	3
1.1.3 Factors Influencing White degree of Kaolin	6
1.1.4 The Distribution and Application of Kaolin in China	6
1.2 Research Advance of Kaolin Whitening Methods	9
1.2.1 Beneficiation and Whiteness by Physical Process	9
1.2.2 Whitening by Calcining	11
1.2.3 Iron Removal by Chemical Bleaching Process	12
1.2.4 Other Methods	15
1.3 Research Purpose and Background	16
1.4 Content	17
Chapter 2 Experimental Project	17
2.1 Raw Materials	18
2.2 Apparatuses and Reagents	19
2.3 Experiment Process	20
2.3.1 Effects of Transition Metal Oxides on the Whiteness of Kaolin	20
2.3.2 Chemical Bleaching Process	21
2.4 Research Methods	22
2.4.1 XRD	22

2.4.2 SEM	22
2.4.3 Whiteness Testing	23
2.4.4 Chemical Analysis.....	23
2.4.5 Particle size testing	24
2.4.6 XPS.....	25
2.4.7 DTA	26
Chapter 3 Effect of Transition Metal Oxides on the Whiteness of Kaolin	27
3.1 Analysis of Longyan 325 Kaolin.....	27
3.2 Comparison of various Oxides on the Whiteness	28
3.2.1 Effect of Different Oxides Content on the Whiteness and Color of Kaolin	29
3.2.2 Effect of the Concentratio of Fe ₂ O ₃ and TiO ₂ on the Whiteness of Kaolin	31
3.3 State analysis of Fe between Iron Oxide Doped and the Actual Iron Minerals	35
3.4 Summary.....	37
Chapter 4 Research on the Chemical Bleaching of Kaolin	38
4.1 Analysis of Low-grade Longyan Kaolin	38
4.2 Effect of Bleaching Parameters on the Whiteness of Longyan Kaolin.....	39
4.2.1 Effect of Sodium Dithionite Dosage	40
4.2.2 Effect of pH	42
4.2.3 Effect of Solid-liquid Ratio	43
4.2.4 Effect of Reaction Time	44

4.2.5 Orthogonal-mode Experiment	45
4.2.6 Performance Comparison before and after Bleaching	50
4.3 The large-scale test of bleaching of Zhangzhou Kaolin.....	52
4.3.1 Phase Analysis	52
4.3.2 Experiment Results.....	53
4.4 Summary	55
Chapter 5 Conclusion.....	57
References	58
Acknowledgement.....	62
Publications.....	64
Appendix.....	64

第一章 文献综述

1.1 高岭土研究及应用

1.1.1 高岭土的矿物结构与性质

高岭土是具有岩石含义的名称^[1]，其主要矿物是高岭土类矿物。高岭土的矿物成分主要由粘土矿物和非粘土矿物组成。前者主要包括高岭石、迪开石、珍珠陶土^[2]、埃洛石、水云母和蒙脱石；后者主要是石英、长石、云母等碎屑矿物及一些自生和次生的矿物，如三水铝石、硬水铝石、黄铁矿、褐铁矿、菱铁矿、赤铁矿和金红石等。另外，沉积型的高岭土常含有机质和各种陆源物质；风化型高岭土含有原岩物质。高岭土的理想化学成分为 Al_2O_3 -39.5%， SiO_2 -46.54%， H_2O -13.96%，晶体化学式为 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 。

高岭土类矿物中常见的矿物成分是高岭石，高岭石属于 1:1 型层状结构硅酸盐，晶体结构的基本组成单元是 Si-O 四面体和 Al-(O、OH)八面体，高岭石中的水以-OH 形式存在^[3]。根据 1:1 型高岭石单位层的排列方式不同，高岭土类矿物可分为高岭石、迪开石、珍珠石和多水高岭石（7Å 埃洛石）、水合多水高岭石（10Å 埃洛石）两大类。由于四面体层和八面体层中的阳离子可被其它离子置换以及置换后为平衡电荷而引入层间阳离子，如八面体层中的 Al 被 Fe/Ti 替换，四面体层中的 Si 被 Al 取代^[4]等，所以，高岭土类矿物常混入少量的 Fe_2O_3 、CaO、MgO、 Na_2O 、 K_2O 等成分。有害组分 Fe_2O_3 、 TiO_2 一般在沉积矿床中较高，其次是风化型高岭土，蚀变型高岭土矿床中铁质最少。高岭土中的 K_2O 、 Na_2O 含量在风化型矿床中较多，一般在 2%~7%，随深度增加而增加^[5]。

高岭石每个结构单元层的 O 与相邻单元层的八面体层的-OH 通过氢键相结合，使高岭石结构单元呈层状堆积，如图 1-1 所示。这种层间力由于是弱的氢键或范德华力，故高岭石的形态主要呈板状，易于沿与层面平行的方向劈开而被加工（剥离）成超细粉。结晶好的高岭石呈规则的正六边形，此外，还见有球状、书册状、不规则片状晶形^[1]。在自然界中，高岭土多以鳞片状存在。通常鳞片长宽为 0.2~5 μm ^[6]。

高岭土类矿物在加热过程中，由于发生物理和化学变化而产生吸热或放热效

应，同时还会失去水等物质而造成失重。在 600℃左右高岭土脱去羟基（结构水）；900-1000℃范围内脱羟基高岭土(偏高岭土)生成了尖晶石、结晶差的莫来石等新相。

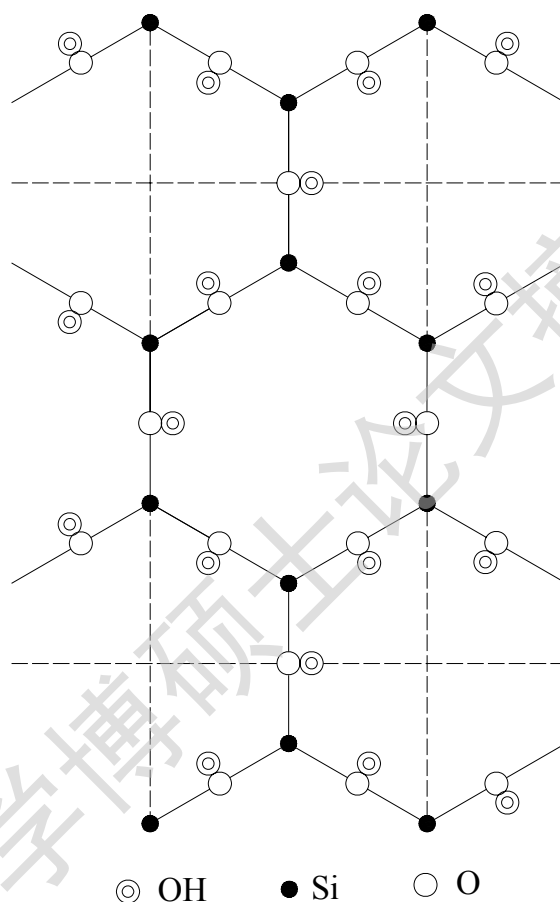


图1-1 高岭石结构沿c轴方向的叠置情况

根据矿石的结构、构造以及外观特征，可将矿石分为 8 种自然类型，其特点如表 1-1。

含铁少的高岭土，色白，质软，流动性和成型性能好，机械强度高，具有优良的电绝缘性及一定的抗酸性等使其在工业各领域都有所应用。

表1-1 高岭土矿石的自然类型

矿石的自然类型	外观特征	结构、构造
致密块状高岭土	白色或它色，均匀致密	泥质结构、块状构造
土状高岭土	白色、土状、疏松，手捏易碎	粉砂泥质结构、土状构造
残斑状或残晶状高岭土	白色、有时带米黄色、棕黄色	残余斑状结构、块状构造
松软砂状高岭土	白色、淡黄色，风干后呈砂状	砂泥质结构
条纹状高岭土	黑白相间条纹状，条纹波状弯曲	块状构造
角砾状或角砾条纹状高岭土	角砾状高岭土或粉砂岩等夹杂在或定向排列在黑白相间的条纹状高岭土中	角砾状构造
球粒状高岭土	白色高岭土呈大小不等的球粒状	粉砂泥质结构、球粒状构造
固结的高岭土	灰色、灰褐色等，固结较好，有一定硬度	层状或团块状构造

1.1.2 高岭土的工艺性质及应用

质地优良的高岭土具有洁白的基色，高亮度，质软，良好的可塑性、电绝缘性和高的粘结性，在较宽的 pH 值范围内具有较强的化学稳定性和一定的耐酸性，强离子吸附性及弱的阳离子交换性还有良好的烧结性及较高的耐火度等性能使其广泛应用于陶瓷、橡胶、造纸、塑料和耐火材料等行业^[7-10]。

1 在陶瓷工业方面的应用

高岭土是陶瓷工业的主要原料。在我国，70%的高岭土都应用于陶瓷工业^[11]。高岭土在制瓷中的作用主要有两个方面：其一是做制瓷的配料；其二是在瓷坯成型过程中作为其它矿物配料（如石英、长石等）的粘结剂^[12]。它不仅可以作为陶瓷坯料的主要原料，也可以作为釉料的原料。高岭土在陶瓷中的作用是引入 Al_2O_3 ，有利于莫来石的生成，提高其化学稳定性和烧结强度，在烧成中高岭土

分解生成莫来石，形成坯体强度的主要框架，可防止制品的变形，使烧成温度变宽，还能使坯体具有一定的白度。同时，高岭土具有一定的可塑性、粘结性、悬浮性和结合能力，赋予瓷泥、瓷釉良好的成形性，使陶瓷泥坯有利于车坯及注浆，便于成形。陶瓷不仅对高岭土的可塑性、结合性、干燥收缩、干燥强度、烧结收缩、烧结性质、耐火度及烧后白度等有严格要求，而且涉及到化学特性，特别是铁、钛、铜、铬、锰等致色元素的存在，使烧后白度降低，产生斑点。一般来讲，高岭土中即使含有少量的铁及钛的氧化物，也能使制品染色或产生有色斑点，同时降低耐火度、白度及电绝缘性能，它是陶瓷制造工艺中最有害的杂质。因此，陶瓷行业用高岭土对铁、钛含量都有一定的要求。比如，优等日用陶瓷制品所用的高岭土的 TiO_2 含量应不大于 0.1%， $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 含量不大于 0.6%。另外， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例要适当，否则半透明度降低。对高岭土的粒度要求一般是越细越好，细的粒度会使瓷泥具有良好的可塑性和干燥强度。一般来说，高岭石结晶好、颗粒粗，其可塑性和粘结性低。但经剥片后其性能则将改变^[12]。

2 在造纸工业中的应用

在国外 50%以上产量的高岭土用于造纸工业，用量远远高于陶瓷、塑料、橡胶等行业。而我国，只有 7%的高岭土用于造纸业^[11]，优质的高岭土只用于高级铜版纸、彩色画报纸、人民币纸等高级纸张的涂层，而生产一般纸张，则用滑石粉作为充填剂。

高岭土在造纸工业中主要用作填料和涂料，因为高岭土在纸浆中不与其它配料发生化学反应，具有稳固性，可很好地保留在纸张纤维之间；同时，高岭土粒度细，易于流动，能适应机械化高速生产，可保证纸张表面的薄膜状涂层厚度均匀^[13]。高岭土作填料时，既可作为增量剂，部分替代价格较贵的材料，又不影响最终产品的性质；也可作为功能性填料，作为色料增强白度^[14]。其作填料的作用是充填纸张中木质纤维之间的空隙，以提高纸张的密度及纸面的平滑度，降低其透明度，保证更好地吸收印墨油色。作涂料时是利用高岭土的覆被能力将片状高岭土微粒涂在纸张表面，使其光滑、光亮整洁，具有不透明性和可印性从而改善纸对油墨的包容性、渗透性和外观。

造纸业对高岭石粘土的要求主要是细度及杂质含量。一般来讲，用于造纸的高岭石粘土须经特殊选矿工艺选出粒度 $< 2\mu\text{m}$ 的部分，或是经过超细磨（剥片）

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库