

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20720091150040

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

漂白与煅烧对高岭土中铁铝的影响
及其增白机理研究

Research on Iron and Aluminum in Kaolin by Bleaching
and Calcining and Its Mechanism of Whitening

傅 翠 梨

指导教师姓名: 罗学涛 教授

专 业 名 称: 材料学

论文提交日期: 2012 年 5 月

论文答辩时间: 2012 年 5 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2012 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈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其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(厦门大学材料学院罗学涛教授)课题(组)的研究成果,获得(罗学涛教授)课题(组)经费或实验室的资助,在(材料学院罗学涛教授课题组)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

高岭土是一种重要的粘土矿物，因其本身具有的优良性能，被广泛应用于陶瓷、造纸等多个行业中。这些行业对高岭土的白度都有一定的要求。高岭土增白方法中，保险粉漂白法和添加氯化铵煅烧增白法是目前研究中最经济有效的方法，但是涉及的增白机理尚不完全清楚。研究高岭土的增白机理，可为高岭土的加工工艺和提高产品质量提供理论指导。本文基于高岭土中不同种类的铁铝含量测试方法的研究，探讨化学漂白、煅烧温度及增白剂种类和添加量对高岭土矿物特征、白度和铁铝的影响规律，系统分析其增白机理。主要研究结果如下：

1、采用分光光度法测得龙岩铁染高岭土的总铁含量为 $0.726\% \pm 0.016\%$ ，可溶铁含量为 $0.161\% \pm 0.012\%$ ；总氧化铝含量为 34.071% ，活性氧化铝含量为 1.199% 。本测试方法的相对标准偏差小于 4% ，加样回收率与理论回收率相差 5% 以内。高岭土中其他元素对铁铝的测定均不产生干扰，铁含量的检测极限为 $1.06 \times 10^{-4}\%$ 。

2、龙岩和漳州铁染高岭土经漂白后，白度分别提高到 82.22% 和 83.70% ，可溶铁含量分别降低到 0.073% 和 0.068% 。高岭土的白度值与可溶铁含量明显负相关。漂白只除去高岭土中的可溶铁，通过对高岭土中的可溶铁进行定量分析，可得知漂白工艺中可除去的最大铁含量。化学漂白会导致高岭土中氧化铝的流失，流失量在 2% 以内，流失部分为活性氧化铝。

3、漳州铁染高岭土在 600°C 煅烧时转变成偏高岭土，其活性氧化铝和可溶铁含量最高，白度只有 45.25% 。在 1200°C 以上煅烧时莫来石相形成，此时几乎不含活性氧化铝和可溶铁，白度达 76.18% 。 NH_4Cl 的增白效果比 NaCl 好，其中添加 $5\% \text{NH}_4\text{Cl}$ 煅烧的高岭土白度可达 83.54% 。经质量校正后，添加增白剂煅烧的高岭土总氧化铝含量略微下降，总铁含量几乎不变，但非可溶铁含量提高。挥发去除说法与屏蔽说法都不能解释本实验的增白机理。在高岭土中加入 NH_4Cl 或 NaCl 于 980°C 煅烧，会促进铝硅尖晶石与含铁矿物形成固溶体，自由铁转变为结构铁，从而使高岭土的白度提高。

关键词：高岭土；漂白；煅烧；白度；铁；铝

Abstract

Kaolin is an important clay mineral, which has been widely used in ceramics, paper and other industry departments because of its excellent performance. These industry departments have requirement on the whiteness of kaolin. Bleaching with hydrosulfite and calcining with ammonium chloride are the most cost-effective in the whitening methods at present. However, the whitening mechanism is not entirely clear. The research of whitening mechanism can provide theoretical guidance for kaolin processing and improve the quality of product. In this paper, different kinds of iron and aluminum in kaolin was determined. Effect of chemical bleaching, calcined temperature and brightener on mineral characteristics, whiteness, iron and aluminum in kaolin was discussed. The mechanism of whitening was analyzed systematically. The main results were as follows:

1、 The content of iron and aluminum in kaolin with iron impurity from Longyan was determined by spectrophotometry. The content of total iron is $0.726\% \pm 0.016\%$, soluble iron is $0.161\% \pm 0.012\%$, total alumina is 34.071%, activated alumina is 1.199%. The relative standard deviation of the method is less than 4%. The difference between actual and theoretical recovery rate is less than 5%. Other elements in kaolin do not interfere with the determination of iron and aluminum. The detection limite of iron is $1.06 \times 10^{-4}\%$.

2、 The whiteness of kaolin with iron impurity from Longyan and Zhangzhou increased to 82.22% and 83.70% respectively, while the content of soluble iron reduced to 0.073% and 0.068% after bleaching. The whiteness and the content of soluble iron in kaolin is negative correlated significantly. Only the soluble iron in kaolin was removed by beaching. According to the quantitative analysis of soluble iron in kaolin, the maximum content of iron which can be removed in bleaching process will be known. Chemical bleaching lead to the loss of alumina in kaolin, The loss amount is less than 2%. The part of the loss is activated alumina.

3、Kaolin with iron impurity from Zhangzhou transform into metakaolin when it is calcined at 600°C. The content of activated alumina and soluble iron in metakaolin is highest, while the whiteness is lowest which is only 45.25%. Mullite is formed when kaolin is calcined above 1200°C. There is almost no activated alumina and soluble iron in it, which has the highest whiteness of 76.18%. The whitening effect about adding NH₄Cl is better than NaCl. The whiteness of kaolin can reached 83.54%, when it is calcined with 5%NH₄Cl. The content of alumina in kaolin decreased slightly after mass correction when kaolin was calcined by adding brightener. The content of total iron almost unchanged, while the content of non-soluble iron increased. The whitening mechanism of volatile removal and shielding can not explain the phenomenon. It will promote the formation of solid solution by Al-Si spinel and iron minerals When kaolin is calcined by adding NH₄Cl or NaCl at 980°C. Free iron transfers into structure iron. Thus, the whiteness of kaolin is improved.

Key words: Kaolin; Bleaching; Calcination; Whiteness; Iron; Aluminum

目 录

第一章 文献综述	1
1.1 高岭土及其增白方法	1
1.1.1 高岭土的结构、性能及应用.....	1
1.1.2 高岭土的白度及其影响因素.....	3
1.1.3 高岭土增白方法研究进展.....	6
1.2 高岭土中铁铝的测定方法	11
1.2.1 贵重仪器分析法.....	11
1.2.2 滴定分析法.....	12
1.2.3 分光光度法.....	14
1.3 分光光度法的原理及应用	15
1.3.1 分光光度法的基本原理.....	15
1.3.2 紫外可见分光光度计.....	18
1.3.3 铁铝测试中显色反应及其影响因素.....	22
1.4 本论文研究意义及主要研究内容	25
1.4.1 研究背景及意义.....	25
1.4.2 研究内容.....	27
1.4.3 项目支持.....	27
第二章 实验方案及研究方法	28
2.1 实验用原材料	28
2.2 实验仪器及设备	30
2.3 实验过程	30
2.3.1 高岭土化学漂白工艺流程.....	30
2.3.2 高岭土煅烧增白工艺流程.....	31
2.3.3 高岭土样液的制备.....	32
2.3.4 铁铝的分光光度测定.....	32
2.4 研究方法	36
2.4.1 X 射线衍射分析(XRD).....	36

2.4.2 扫描电镜形貌分析(SEM).....	36
2.4.3 红外吸收光谱分析.....	37
2.4.4 热分析.....	37
2.4.5 电子探针 X 射线显微分析(EPMA).....	38
2.4.6 白度测试.....	39
2.4.7 粒度测试.....	39
第三章 高岭土中不同种类铁铝含量的测试.....	41
3.1 工作标准曲线.....	41
3.1.1 铁的工作标准曲线.....	41
3.1.2 铝的工作标准曲线.....	42
3.2 高岭土样液制备条件的选择.....	45
3.2.1 熔样处理中酸加入量的选择.....	45
3.2.2 酸浸处理中酸浸条件的选择.....	46
3.3 高岭土中铁铝含量的测试.....	47
3.3.1 精密度实验.....	47
3.3.2 准确度实验.....	48
3.3.3 共存元素的干扰.....	51
3.3.4 最低检测含量.....	52
3.3.5 分光光度法与络合滴定法的比较.....	53
3.4 不确定度评定.....	54
3.4.1 分光光度法测定高岭土中总铁含量的不确定度评定.....	54
3.4.2 分光光度法测定高岭土中可溶铁含量的不确定度评定.....	61
3.5 本章小结.....	64
第四章 化学漂白对高岭土的影响及机理研究.....	65
4.1 两地高岭土的矿物特征分析.....	65
4.1.1 高岭土中矿物组成及含量分析.....	65
4.1.2 SEM 分析.....	68
4.1.3 IR 分析.....	69
4.1.4 DTA 分析.....	70
4.2 化学漂白对高岭土白度和矿物特征的影响.....	70
4.2.1 化学漂白对高岭土白度的影响.....	70

4.2.2	化学漂白对漳州铁染高岭土矿物组成的影响.....	71
4.2.3	化学漂白对漳州铁染高岭土微观形貌的影响.....	72
4.3	化学漂白对高岭土中铁铝的影响.....	72
4.3.1	不同漂白次数对高岭土中可溶铁和总铁含量的影响.....	72
4.3.2	两地高岭土中非可溶铁含量差异原因分析.....	73
4.3.3	不同漂白次数对高岭土中活性氧化铝和总氧化铝含量的影响.....	73
4.3.4	两地高岭土中活性氧化铝含量差异原因分析.....	74
4.4	化学漂白对高岭土中铁铝的影响机理.....	75
4.4.1	高岭土中可溶铁与自由铁的关系.....	75
4.4.2	高岭土在酸性条件下漂白的原因分析.....	78
4.4.3	高岭土中主要矿物与酸反应能力分析.....	81
4.4.4	漂白后高岭土中铁铝变化原因分析.....	83
4.5	本章小结.....	83
第五章	煅烧和增白剂对高岭土的影响及其增白机理研究.....	85
5.1	煅烧温度对高岭土的影响.....	85
5.1.1	漳州铁染高岭土的热重(TG)分析.....	85
5.1.2	煅烧温度对高岭土矿物特征的影响.....	86
5.1.3	煅烧温度对高岭土中氧化铝含量的影响.....	89
5.1.4	煅烧温度对高岭土中铁含量和白度的影响.....	91
5.2	添加增白剂 980℃煅烧对高岭土的影响.....	93
5.2.1	增白剂种类和含量对白度的影响.....	93
5.2.2	增白剂种类和含量对可溶铁和总铁含量的影响.....	94
5.2.3	增白剂种类和含量对活性氧化铝和总氧化铝含量的影响.....	95
5.2.4	增白剂种类和含量对高岭土粒度的影响.....	96
5.3	高岭土煅烧增白机理研究.....	96
5.3.1	挥发去除法解释的 NH_4Cl 增白机理.....	96
5.3.2	屏蔽法解释的 NaCl 增白机理.....	98
5.3.3	自由铁和结构铁对高岭土白度影响及机理分析.....	99
5.3.4	本实验的煅烧增白机理.....	101
5.4	本章小结.....	103
第六章	结论与展望.....	104

6.1 结论	104
6.2 展望	105
参考文献.....	106
硕士期间的成果	114
致谢.....	116

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of Contents

Chapter1 Literature Review	1
1.1 Kaolin and Its Whitening Methods.....	1
1.1.1 Structure, properties and applications.....	1
1.1.2 Whiteness and its influencing factors	3
1.1.3 Research advance about whitening methods of kaolin	6
1.2 Determination of Iron and Aluminum in Kaolin.....	11
1.2.1 Precious instrumental analysis.....	11
1.2.2 Titration.....	12
1.2.3 Spectrophotometry	14
1.3 Principle and Application of the Spectrophotometry.....	15
1.3.1 Principle of the spectrophotometry.....	15
1.3.2 UV-Visible spectrophotometer.....	18
1.3.3 Chromogenic reaction and its influencing factors in the determination of iron and aluminum	22
1.4 Significance and Content of the Research.....	25
1.4.1 Background and significance.....	25
1.4.2 Content.....	27
1.4.3 Projects which support the research.....	27
Chapter2 Experiment and Research Methods.....	28
2.1 Raw Materials.....	28
2.2 Apparatuses and Equipment	30
2.3 Experimental Process	30
2.3.1 Process about chemical bleaching of kaolin	30
2.3.2 Process about whitening of kaolin by calcining	31
2.3.3 Preparation about solution of kaolin	32
2.3.4 Determination of iron and aluminum by Spectrophotometry	32
2.4 Research Methods	36
2.4.1 XRD	36

2.4.2 SEM	36
2.4.3 IR.....	37
2.4.4 DTA-TG	37
2.4.5 EPMA	38
2.4.6 Measurement of whiteness.....	39
2.4.7 Measurement of particle size	39
Chapter3 Determination of Different Kinds of Iron and Aluminum in Kaolin.....	41
3.1 Standard Curve.....	41
3.1.1 Standard curve of iron.....	41
3.1.2 Standard curve of aluminum	42
3.2 Prepared Condition about Solution of Kaolin	45
3.2.1 Amount of acid in the melting process.....	45
3.2.2 Condition of acid leaching process.....	46
3.3 Determination of Iron and Aluminum in Kaolin.....	47
3.3.1 Precision.....	47
3.3.2 Accuracy	48
3.3.3 Interference of coexistence elements	51
3.3.4 The lowest detectable content.....	52
3.3.5 Comparison of spectrophotometry and complexometric titration	53
3.4 Uncertainty Evaluation.....	54
3.4.1 Uncertainty evaluatin about determination of total iron in kaolin by spectrophotometry.....	54
3.4.2 Uncertainty evaluatin about determination of soluble iron in kaolin by spectrophotometry.....	61
3.5 Summary	64
Chapter4 Effect of Bleaching on Kaolin and Its Mechanism	65
4.1 Mineral Characteristic of Kaolin from Two Area	65
4.1.1 Mineral composition and content.....	65
4.1.2 Analysis by SEM.....	68
4.1.3 Analysis by IR.....	69

4.1.4 Analysis by DTA.....	70
4.2 Effect of Bleaching on Whiteness and Mineral Characteristic of Kaolin ...	70
4.2.1 Effect of bleaching on whiteness of kaolin.....	70
4.2.2 Effect of bleaching on mineral composition of kaolin from Zhangzhou.....	71
4.2.3 Effect of bleaching on microstructure of kaolin from Zhangzhou.....	72
4.3 Effect of Bleaching on Iron and Aluminum in Kaolin	72
4.3.1 Effect of bleaching on soluble and total iron of kaolin.....	72
4.3.2 Reason for different non-soluble iron content in different kaolin.....	73
4.3.3 Effect of bleaching on activated and total alumina of kaolin	73
4.3.4 Reason for different activated alumina content in different kaolin.....	74
4.4 Mechanism about Effect of Bleaching on Iron and Aluminum in Kaolin...	75
4.4.1 Relationship of soluble iron and free iron in kaolin	75
4.4.2 Reason for bleaching with acidic condition.....	78
4.4.3 Reactive capability of acid and minerals in kaolin	81
4.4.4 Reason for the change of iron and aluminum in kaolin after bleaching	83
4.5 Summary	83
Chapter5 Effect of Calcining and Brightener on Kaolin and Its	
Whitening Mechanism	85
5.1 Effect of Calcined Temperature on Kaolin	85
5.1.1 Analysis of kaolin with iron impurity from Zhangzhou by TG.....	85
5.1.2 Effect of calcined temperature on mineral characteristic of kaolin	86
5.1.3 Effect of calcined temperature on alumina in kaolin	89
5.1.4 Effect of calcined temperature on iron and whiteness of kaolin.....	91
5.2 Effect of Brightener on Kaolin	93
5.2.1 Effect of brightener on whiteness of kaolin.....	93
5.2.2 Effect of brightener on soluble and total iron in kaolin	94
5.2.3 Effect of brightener on activated and total alumina in kaolin	95
5.2.4 Effect of brightener on particle size of kaolin.....	96
5.3 Mechanism about Whitening of Kaolin by Calcining	96
5.3.1 Mechanism of volatile removal about whitening of kaolin by NH_4Cl	96
5.3.2 Mechanism of shielding about whitening of kaolin by NaCl	98

5.3.3 Effect of free and structural iron on whiteness and its mechanism	99
5.3.4 Mechanism about whitening of this experiment	101
5.4 Summary	103
Chapter6 Conclusions and Prospects.....	104
6.1 Conclusions	104
6.2 Prospects.....	105
References	106
Publications	114
Acknowledgements	116

第一章 文献综述

1.1 高岭土及其增白方法

1.1.1 高岭土的结构、性能及应用

高岭土是自然界最常见的一种粘土矿物，其主要矿物成分是高岭石族矿物，包括高岭石、迪开石、珍珠陶土、b轴无序高岭石、7Å多水高岭石（变埃洛石）、10Å多水高岭石（埃洛石）等。除此之外，高岭土中尚有蒙脱石、伊利石、叶腊石等其他粘土矿物，以及石英、长石、云母、铁质混入物、铝的氢氧化物等非粘土性矿物伴生^[1]。

高岭石的化学式是 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。其理论化学组成为： SiO_2 -46.54%， Al_2O_3 -39.50%， H_2O -13.96%。高岭石属于 1:1 型层状结构硅酸盐，其晶体结构的基本组成单元是 Si-O 四面体和 Al-(O, OH)八面体。硅氧四面体层的尖端朝着一个方向与 Al 结合，而 Al 又与(OH)结合，构成 $\text{O}_2\text{-Al-(OH)}_4$ ，这样很自然地形成以 Al 为中心的八面体层^[2]，如图 1.1 所示。八面体空隙中只有 2/3 位置为 Al 所占据，故称二八面体。

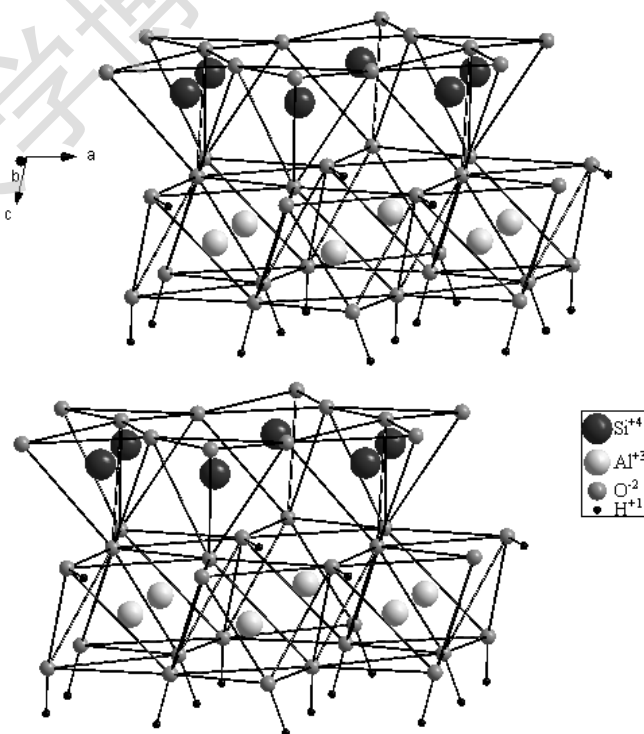


图 1.1 高岭石的晶体结构

高岭石的结构单元层在 a 轴和 b 轴方向上延续, 在 c 轴方向上堆叠^[1]。层间没有离子和水分子, 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。这种层间力由于是弱的氢键或范德华力, 故高岭石易于沿与层面平行的方向劈开而被加工成超细粉^[3]。在自然界中, 高岭石一般为无色或白色的细小鳞片, 单晶体呈六方板状或书册状, 平行连生的集合体往往呈蠕虫状或手风琴状, 粒径以 0.5~2 μm 者为多, 个别蠕虫晶体可达数毫米^[4]。

质纯的高岭土具有高白度、高亮度、质软、良好的可塑性、高的粘结性和优良的电绝缘性, 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, 强离子吸附性和弱的阳离子交换性, 以及良好的烧结性和较高的耐火度等性能。高岭土因其本身具有的片状结构以及上述优良性能, 而广泛应用于陶瓷、造纸、耐火材料、塑料和橡胶等行业^[5-9]。

1、在陶瓷工业方面的应用

高岭土是陶瓷工业生产中的主要原料。在日用陶瓷、建筑卫生陶瓷、电瓷和化工陶瓷的坯料配方中, 一般用量为 20~50%。在釉料配方中, 也常用高岭土做结合剂, 一般用量为 5~12%^[10]。高岭土在制瓷中的作用主要有两个方面: 其一是作制瓷的配料; 其二是在瓷坯成型过程中作为其他矿物的配料(如石英、长石等)的粘结剂^[11]。陶瓷工业对高岭土的化学成分和物理性能有严格的要求, 如表 1.1 所示^[12], 即 Fe_2O_3 、 FeO 、 TiO_2 、 SO_3 等有害组分要极低, SiO_2 与 Al_2O_3 的比例要适当。

表 1.1 陶瓷工业用高岭土产品化学成分和物理性能要求 单位: %

等级	产品代号	Al_2O_3 (wt)	Fe_2O_3 (wt)	TiO_2 (wt)	SO_3 (wt)	筛余量 (wt)	烧成白度 (1280℃)
优级	TC-0	≥ 35.00	≤ 0.40	≤ 0.10	≤ 0.20	$\leq 1.0(45\mu\text{m})$	≥ 90
一级	TC-1	≥ 33.00	≤ 0.60	≤ 0.10	≤ 0.30	$\leq 1.0(45\mu\text{m})$	≥ 88
二级	TC-2	≥ 32.00	≤ 1.20	≤ 0.40	≤ 0.80	$\leq 1.0(63\mu\text{m})$	—
三级	TC-3	≥ 28.00	≤ 1.80	≤ 0.60	≤ 1.00	$\leq 1.0(63\mu\text{m})$	—

2、在造纸工业方面的应用

高岭土是造纸业最通用和消耗量最大的白色颜料^[13], 主要用作填料和涂布

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.

厦门大学博硕士论文摘要库