

高岭土电解除铁初探^{*}

魏永聪 林庆扬

(材料物化研究所)

摘 要

本文探索在高岭土分散前提下,电解法对风化残积型为主的高岭土矿除铁的适用性,获得高于或相当于一些常用化学除铁法的效果。对电极材料、电解土液的组成、电解电压及电解时间等方面也作了探讨。

关键词 高岭土, 电解, 铁

一、前 言

高岭土中杂质铁的含量直接关系到天然高岭土资源的综合开发利用价值。例如,作为一级造纸涂料的高岭土产品要求三氧化二铁的含量小于0.5%,白度大于85%。往往由于白度的几度之差就影响了产品的使用价值。天然高岭土矿中,杂质铁常以含量不同、形态各异存在于各粒级的土中,且粒级越细,杂质铁一般越富集,白度也越低,相应地,除铁就越困难(表1、图1、2)。因此,高岭土除铁至今既是国内外高岭土深加工、进一步开发利用的关键,也是国内外科研中引人注目的重要课题。

表1 永泰伏口矿粒级与 Fe_2O_3 、白度关系

粒度 $d(\mu\text{m})$	白度(%)	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{wt}\%)$
≤ 44	48.9	1.27
≤ 10	47.3	1.56
≤ 5	45.6	2.01
≤ 2	43.8	2.78
< 2	43.0	2.88

目前国内外高岭土的除铁方法有:(1)物理除铁法:如磁选、力选等;(2)化学除铁法:如还原溶出、氧化溶出、酸溶出、盐溶出等;(3)物理化学除铁法:如浮选、电解等。

本文1989年4月10日收到。

^{*}本课题系福建省自然科学基金资助项目。

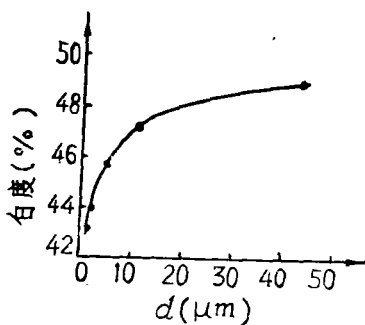
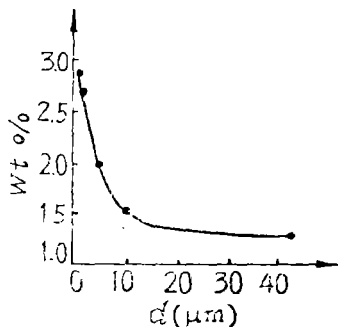


图1 粒度与白度的关系

图2 粒度与Fe₂O₃的关系

这些方法以各自的适应性在生产中不断地发挥了效益。但由于天然高岭土矿组成十分复杂, 类型颇多。因此, 各种除铁法都有其使用的局限性。原则上, 高梯度磁选是当今除铁效果较好, 适用性较广的除铁技术, 但因设备昂贵、耗电量大, 目前尚无法普及使用。化学除铁固然有针对性强、试剂简便、见效快的特点, 但因成本高、操作过程繁琐、难以自动化、污水处理量大等缺点, 尤其无法避免的严重缺陷是: 化学除铁后, 高岭土片状晶态结构受到不同程度的破坏, 因而它的应用有一定的局限性。为此, 运用电化学原理, 针对以纤维状或胶态状杂质铁化合物色藏形式存在的高岭土(福建省此类型高岭土矿颇多, 一般除铁法对此类矿的除铁效果不太理想), 寻找高岭土分散、杂质铁化学反应和电化学反应的共优条件, 通过杂质铁在电极上的还原沉积, 进而清洗电极去除杂质铁, 达到此类高岭土矿有效除铁的目的。经初步探索表明: 电解除铁法对上述这类型高岭土矿除铁是可行的; 对某些其它类型高岭土矿物的除铁也是有效果的, 很值得深入研究。我们在已作了一些有价值的探索试验的基础上, 正在进一步开展这方面的基础和实用研究。

二、实 验 部 分

1、实验样品、药品、材料

1) 试样: 经分散、粒级分离后的小于2μ级的高岭土矿样。

(1) 永泰县伏口高岭土矿: 白度43%; Fe₂O₃含量2.78%。经矿相分析鉴别, 该矿属风化残积型高岭土矿。

(2) 福建某地高岭土矿: A矿: 白度54.8%、Fe₂O₃(wt%)1.37%; B矿: 白度52.4% Fe₂O₃(wt%)1.77%。A、B两矿均属风化淋积型矿。

2) 药品: CP纯的NaHSO₃、H₂C₂O₄、H₂SO₄、HCl、Na₂C₂O₄。

3) 材料: 碳棒、铅板、白金片、直流电源。

2、实验方法

按上述三种试样分别配制一定固含量的土液。以永泰伏口矿为主, 依照如下方法进行电解除铁和化学除铁。A、B两矿作为同条件下的比较实验。

1) 电解除铁:

在一定固含量的土液中,按每 100g 土比例分别加入不同量的 NaHSO_3 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 调节 $\text{pH} < 7$, 配制成不同组成的电解土液。以一定面积的碳棒、铅板为电极,在搅拌下,通入直流电,控制小于氢过电位的槽电压进行电解,经一段时间,间断取出阴极用稀酸清洗、活化电极。除铁后产品进行检测。

2) 化学除铁:

(1) 在一定固含量的土液中,按土液重量比,分别用以下浓度的不同试剂: HC 15—10%、 H_2SO_4 5—10%、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.5%、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.5%,加入土液中,置于 100°C 下煮 2—3h,后用水洗至中性,进行检测。

(2) 在一定的固含量土液中,调 $\text{pH} \leq 2.5$,加入 5—10% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$,在 100°C 下煮 5min,后用水洗至中性,进行检测。

三、结果与讨论

1. 化学除铁结果与讨论

结果如表 2—4 所示。

表 2 不同 HCl 浓度对伏口矿除铁效果

效 果						
试样	白度 (%)	SiO_2 (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	TiO_2 (wt%)	Fe_2O_3 (wt%)	除铁率 (%)
-2 μ 原矿	43.8	49.72	28.01	0.24	2.78	—
经 5% HCl 处理	77.1	59.63	26.48	0.18	1.08	61.15
经 10% HCl 处理	77.8	60.77	25.82	0.17	0.99	64.39

表 3 不同 H_2SO_4 浓度对伏口矿除铁效果

效 果						
试样	白度 (%)	SiO_2 (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	TiO_2 (wt%)	Fe_2O_3 (wt%)	除铁率 (%)
-2 μ 原矿	43.8	49.72	28.01	0.24	2.78	—
经 5% H_2SO_4 处理	68.2	57.87	26.03	0.18	1.19	57.19
经 7.5% H_2SO_4 处理	73.2	59.53	25.14	0.17	1.09	60.79
经 10% H_2SO_4 处理	76.1	60.92	24.59	0.15	1.00	64.03

表 4 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 对伏口矿除铁效果

效 果						
试样	白度 (%)	SiO_2 (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	TiO_2 (wt%)	Fe_2O_3 (wt%)	除铁率 (%)
-2 μ 原矿	43.8	49.72	28.01	0.24	2.78	—
经 0.5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 处理	49.6	47.48	27.55	0.27	2.53	9.0
经 0.5% $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 处理	48.9	48.31	27.83	0.25	2.64	5.0
经 5—10% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 处理	77.1	59.63	26.48	0.18	1.08	61.15

1) 从表 2、3 得知: 用酸处理该类型矿, 除铁率随酸的浓度增加而增加, 但 Al_2O_3 却随之明显下降, 表明高岭土受一定程度的损伤。经扫描电子显微镜观察, 发现 2μ 级片状高岭土棱角明显地变得不清晰, 整个颗粒轮廓变得不鲜明, 说明局部被酸溶解。

2) 从表 4 说明 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作为该类型矿的除铁剂, 效果不大。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 固然在除铁时间上优于酸性除铁, 但仍没有避免对高岭土结构的损伤, 且成本高。

总之: 化学除铁对此类型高岭土除铁是不理想的, 且后处理确实十分繁琐, 污水处理量大也成为一大问题。

2、电解除铁结果与讨论

1) 在其它电解条件相同时, NaHSO_3 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 加入量对除铁效果的影响 (表 5、6):

表 5 不同 NaHSO_3 量的电解除铁效果

试剂量(g)	白度(%)	Fe_2O_3 (wt%)
0	43.8	2.78
0.8	60.6	1.84
1.6	66.0	1.08
2.4	66.8	1.05
3.2	67.4	1.04

表 6 不同 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 量的电解除铁效果

试剂量(g)	白度(%)	Fe_2O_3 (wt%)
0	43.8	2.78
1	59.1	1.76
2	66.0	1.08
3	70.9	1.03
4	75.4	0.98

表 5、6 表明: 除铁率随试剂用量增加而提高, 但达到一定量, 作用就不那么显著。这说明: 除铁率与化学试剂的选择、土液组成等存在着一个既利于高岭土分散, 又利于杂质铁化学反应和电化学反应的合适条件。

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 单独作为伏口矿的化学除铁试剂, 其作用是不大的 (前已述及), 但在电解除铁中却发挥了显著的作用。这表明了在电解除铁过程中, 杂质铁与之发生的化学反应同在电极上进行的电化学反应有密切的关系。深入研究电解除铁对不同类型高岭土矿的除铁机理, 对提高电解除铁的适应性和效力具有现实的意义。

2) 在其它条件相同时, 电解时间与除铁效果的关系:

电解时间与除铁效果、白度、 Fe_2O_3 的关系如表 7、图 3、4 所示。

表 7 电解时间与除铁效果

电解时间(h)	白度(%)	残存Fe ₂ O ₃ (wt%)	除铁率(%)
0	43.8	2.78	—
2	63.7	1.38	50.36
3	65.1	1.21	56.48
5	66.5	1.09	60.79
7	66.0	1.08	61.15
10	66.1	1.08	61.15

从表 7，图 3、4 可看出，电解开始的一段时间内，铁的去速速度、白度提高率均十分显著，随后变化缓慢，并渐趋于不变。尽管高岭土中一部分系无法去除的结构铁（这对产品白度、质量均无影响），但这一不变值并非极限值。究其未能彻底去除的原因，主要可能是由于电解土液组成随电解过程不断变化，并且土液的 pH 值随之不断下降，这些都不利于高岭土的分散以及有效除铁的共优条件。因此在电解过程中还需进行有关电化学参数的检测，以便及时调整共优的电解条件。

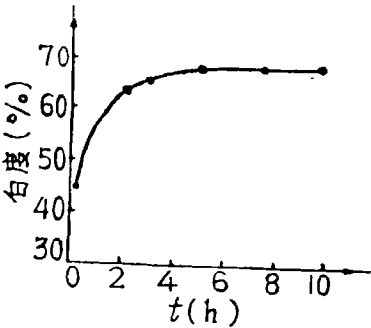


图 3 电解时间与白度的关系

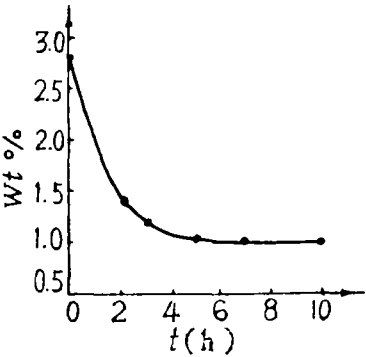


图 4 电解时间与Fe₂O₃的关系

3、化学除铁与电解除铁结果比较和讨论

根据上述对永泰伏口高岭土矿化学除铁和电解除铁试验。选取加入1.6g NaHSO₃、pH<7、电解时间为三h作为伏口、A、B 三个不同类型高岭土矿的电解除铁条件。选取加入5—10%Na₂S₂O₄、pH<2.5、在100℃下煮5min作为三个矿点的化学除铁条件。

从表 8 初步说明：

1) 电解除铁法对不同类型高岭土矿的除铁率与成本较高的Na₂S₂O₄除铁率均相当或略好些。但电解除铁法还具有以下优点：（1）电解除铁后产品中SiO₂和Al₂O₃含量基本不变，而经化学除铁后，产品中Al₂O₃含量与原矿比较分别减少5.0%、9.5%、8.0%，说明电解除铁对高岭土结构基本不产生破坏。（2）电解除铁操作简单，不必加热，且污染小，后处理简便。

表8 电解除铁与化学除铁结果比较

试样	除铁方法	白度 (%)	SiO ₂ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	TiO ₂ (wt%)	Fe ₂ O ₃ (wt%)	除铁率 (%)
永泰 优口	-2μ原矿	4.8	49.72	28.01	0.24	2.78	—
	化学除铁	77.1	59.63	26.48	0.18	1.08	61.15
	电解除铁	66.0	54.25	29.55	0.17	1.08	61.15
A 矿	-2μ原矿	54.8	46.97	36.32	0.21	1.37	—
	化学除铁	88.8	47.36	32.88	0.18	0.74	46.0
	电解除铁	68.2	47.03	36.25	0.19	0.78	43.1
B 矿	-2μ原矿	52.0	51.30	32.56	0.11	1.77	—
	化学除铁	85.3	54.71	29.94	0.10	1.00	43.5
	电解除铁	67.5	51.28	33.02	0.10	0.81	54.2

2) 在除铁率基本相同时,电解除铁产品的白度不如化学除铁产品的白度。经初步实验证实,这主要是由于电极材料脱落细粉污染粘土所致,此问题正在研究解决。

3) 从表8初步表明:同一粒级不同类型高岭土,不仅需要选择其合适的除铁方法,同时,同一除铁方法也存在其相应的合适条件。因此,对不同类型的高岭土矿,甚至对同一类型不同粒级高岭土的除铁,不能一概地使用一种除铁方法或一种除铁条件。而应根据杂质铁的存在形态、含量等状态,采用相应的适宜的除铁方法和除铁条件。

综上所述:电解除铁作为高岭土除铁的一种方法,尤其对杂质铁以纤维状或胶态状包藏存在的一类高岭土的除铁是可行的,值得进一步深入研究,加以发展完善。

本文承蒙许承晃副教授的指教,洪掌珠同志协助部分分析工作,谨此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 柳名金,瓷器原料除铁的途径与方法,陶瓷杂志,1-3(1982),37-40,35-39,43-46.
- [2] 张锡秋等编著,高岭土,轻工业出版社,(1988)
- [3] Uan olphen, H., 著,许冀泉等译,粘土胶体化学导论,农业出版社,(1984).
- [4] 于天仁编著,土壤的电化学性质及其研究方法,科学出版社,(1976).

Removing Iron Impurities from Kaoline by Electrolysis

Wei Yongchong Lin Qingyang

Abstract

With the dispersion of kaoline as prerequisite, the authors probe into the applicability of removing iron impurities from kaoline, mainly weathering residue, type, by electrolysis. Some results better than or equal to that of common chemical method for removing iron are obtained. The authors attention also paid to the material of electrode, composition of electrolyte, voltage of electrolyzer, and time of electrolysis.

Key words kaoline, electrolysis, iron