



冲击磨制备云母氧化铁及其重防腐涂料应用

任冬寅^{1,2}, 尚志新¹, 盖国胜¹, 杨玉芬¹

(1. 清华大学 材料科学与工程系, 北京 100084; 2. 国家生态纺织品质量监督检验中心滨州实验室, 山东 滨州 256600)

摘要:为提高传统球磨法生产云母氧化铁的产品质量,设计并实验新的生产工艺,采用冲击磨对云母氧化铁原矿进行粉碎,用多转子分级机进行分级,用布袋除尘装置进行除尘;通过变换冲击磨的工作条件,得到不同粒度和粒度分布的云母氧化铁粉体产品;对产品进行粒度分析,测试其应用在涂料中的防腐蚀性能,并与球磨法制备的云母氧化铁产品进行对比。结果表明,冲击磨制备的云母氧化铁其粗粉产品和细粉产品均能符合云母氧化铁的国家或行业标准,其总产率在 90%左右;经过冲击磨粉碎的云母氧化铁在保存片状结构的同时,在粒度和粒度分布上得到明显改善,应用于涂料中也表现出优越的防腐蚀性能。

关键词:冲击磨;云母氧化铁;重防腐涂料

中图分类号: TB4 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2012)05-0040-05

Preparation of Micaceous Iron Oxide Powders by Impact Grinding and Application in Duty Anticorrosive Coating

REN Dongyin^{1,2}, SHANG Zhixin¹,
GAI Guosheng¹, YANG Yufen¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084; 2. National Ecological Textile Quality Supervision and Inspection Binzhou Laboratory, Binzhou 256600, China)

Abstract: To improve the quality of the micaceous iron oxide powders in ball-milling, a new technology was designed and experimented. Micaceous iron oxide minerals was impacted into pieces by impact mill, and then the pieces were gotten through into whirlwind clarifier for clarifying. Dedusting was conducted by a bag dust collector. The work conditions of the impact grinding and whirlwind clarifier was changed to obtain micaceous iron oxide powders with different particle size and particle size distribution. The products passed the particle size analysis and the anticorrosion performance test which was after the coating application, as well as the contrast test with the ball-milling products. The results show that the coarse and fine powders among micaceous iron oxide prepared by impact mill conform to the national standards on micaceous iron oxide. Their total yield is around 90%. The micaceous iron oxide powder with

slices structure which is pulverized by impact grinding is improved obviously in particle size and size distribution, and their application research possesses excellent performances in duty anticorrosive coating materials.

Key words: impact mill; micaceous iron oxide; duty anticorrosive coating

云母氧化铁的主要成分是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 由于其天然矿石——镜铁矿的片状结构类似云母,故称为云母氧化铁。云母氧化铁具有良好的化学稳定性、耐腐蚀性和户外耐候性,无毒,无氧化性,不燃,无刺激性^[1-2],其片状结构在防腐蚀涂料中表现出了优良的特性:在涂料的施工涂抹中,云母氧化铁形成定向排列的平行叠片层,使涂层具有良好的屏蔽性,能滞缓水气及酸、碱、盐等腐蚀物质的渗透,防止附着力下降、起泡、收缩等缺陷,保持漆膜的完整性,减缓大气对漆膜的影响。片状结构还使得云母氧化铁具备反射外来光线的性能,同时能够吸收紫外光线并转化为热能,大大降低了紫外线对漆膜的破坏作用;云母氧化铁在漆膜中可形成凹凸面,从而提高二次涂层的附着,因此,云母氧化铁在无机防腐蚀涂料中应用颇为广泛^[1]。

近年来,人们对化学合成法制备云母氧化铁也有了一定的研究^[3-4],但是由于合成的成本较高,目前大量使用的还是由天然矿物经过筛选后的产品。云母氧化铁的生长受制于矿源,主要是以镜铁矿(如奥地利 Waldenstein、安徽铜陵叶山等)为主要资源^[1,5]。镜铁矿的矿物成分除镜铁矿外,主要有磁铁矿、石英等。为了保证云母氧化铁产品的质量达到标准要求,需要对镜铁矿石进行选矿提纯。

传统的球磨生产工艺会破坏云母氧化铁的片状结构^[1],而且国内生产的云母氧化铁在粒度、粒度分布和径厚比等方面与国外的产品存在一定差距^[5],为了更好地发挥云母氧化铁的优异性能,通常要求其粉体粒度尽可能小,粒度范围尽可能窄,径厚比尽可能大,以一种均匀的片状粉体的形态添加到防腐蚀涂料中,以实现遮盖和屏蔽的目的。

本文中探索云母氧化铁干法生产工艺,设计实验冲击磨对镜铁矿粉碎、多转子分级机分级和布袋除尘

收稿日期:2012-03-03,修回日期:2012-05-07。

第一作者简介:任冬寅(1986—),女,硕士研究生,研究方向为应用化学。E-mail: rendongyin@126.com。

通信作者:盖国胜(1958—),男,教授,研究方向为粉体加工与改性。电话:13501185957, E-mail: gaigs@tsinghua.edu.cn。

这一条完整的生产线,通过变换工作条件得到一系列的云母氧化铁产品;测试粉体的综合性能及应用在涂料中的防腐蚀性能,并与湿法球磨工艺生产的云母氧化铁产品进行对比。

1 实验

1.1 原材料与设备

原材料:安徽铜陵镜铁矿粉,选矿后含铁量大于 65%(质量分数)。

WJH-2 型冲击磨、多转子分级机、布袋除尘器、球磨机,由长兴清华粉体与新材料工程中心有限公司提供。

1.2 制备工艺

冲击磨是利用围绕水平轴高速旋转的回转体对物料进行强烈冲击,使之与固定体或颗粒进行冲击碰撞,以较强的力量使颗粒粉碎的超细粉碎设备。它不是依靠工作部件相对的搓擦、碾压,而是在强大离心力的作用下,在物料由喂入口向四周分散的过程中,受到高速运动回转体的反复撞击,最后经撞击回弹而破碎的,粉碎效率高,产品质量好^[6-7]。

云母氧化铁的新型生产工艺流程如图 1 所示。整个生产流程由控制系统进行总控。原料镜铁矿粉经过给料机进入 WJH-2 型冲击磨主机进行粉碎,粉碎后的物料在气流的带动下进入冲击磨的内置分级区进行初步分级,粒度过大的物料将重新返回粉碎区进行粉碎,合格的物料则进入多转子分级机,调节分级机的分级粒度并进行二次分级,粗粉产品 W_1 从多转子分级机下部的出料口排出,细粉产品 W_2 经多转子分级机的中心锥体排出,粒度过细的微粉产品经分级机上部进入布袋除尘系统,由其收集成为布袋收集产品 W_3 。

冲击磨新工艺的优点在于生产工艺简单,在保证粒度的同时,保存了云母氧化铁的片状结构;省去了水力分级和后期烘干的步骤,降低了能耗;从进料到

产出产品一步完成^[8-9]。

云母氧化铁的新型冲击磨工艺与传统球磨工艺最大的区别在于,球磨工艺的粉碎机理是利用钢球的下落冲击以及钢球与球磨罐内壁的摩擦对物料进行粉碎,即物料粒度由大变小是由于研磨体与球磨内壁之间的摩擦作用,这显然会破坏云母氧化铁的片状结构,而且球磨工艺是分段产出,过磨现象严重,为下一步的分级工作带来困难。而冲击磨工艺的粉碎机理是利用回转体对物料的冲击,使物料与固定体或物料与物料之间进行冲击、碰撞粉碎,在物料受到外力的撞击时,会沿其化学键较弱的方向发生平面破裂,从而保证产品具有完整的片状结构,而且冲击磨内置高效分级机,粒度合格的产品会及时从出料口排出,进入下一分级环节,因此基本杜绝了过度粉碎现象。

1.3 实验方案

- 1)镜铁矿粉经过干燥后直接进入冲击磨进行粉碎分级;
- 2)通过调节给料速度来控制冲击磨中镜铁矿粉的粉碎粒度;
- 3)通过调节二次风量来控制多转子分级机的分级粒度;
- 4)云母氧化铁收集产品 W_1 、 W_2 、 W_3 ,并与球磨产品 Q 对比,分别进行粒度分析、扫描电镜观察、涂料的防腐蚀性能检测。

2 测试分析

2.1 云母氧化铁粉体产品的综合性能测试

天然镜铁矿石经过冲击磨工艺粉碎加工后,得到的云母氧化铁粗粉产品 W_1 、细粉产品 W_2 、布袋收集产品 W_3 ,三者的综合性能如表 1 所示。

表 1 云母氧化铁粉体产品的综合性能
Tab.1 Comprehensive performance of micaceous iron oxide powders

名称	产率/%	小于 45 μm 颗粒 质量分数/%	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	色差(偏红 相的水平)
粗粉产品 W_1	52.72	99.8	95.79	1.89
细粉产品 W_2	37.01	99.9	93.17	3.59
布袋收集产品 W_3	10.27	99.9	71.77	10.88

从表中可以看出:

- 1)在产率上,原料投入冲击磨后,得到的粗粉产品 W_1 的产率达 52.72%,属于主要产品;细粉产品 W_2 的产率为 37.01%;布袋收集产品 W_3 的产率仅为 10.27%。
- 2)在粒度上,不同分级产品 W_1 、 W_2 、 W_3 对 325 目标准筛的通过率均接近 100%,均达到了国家标准(粒度大于 45 μm 的颗粒的质量分数不大于 1.0%)。

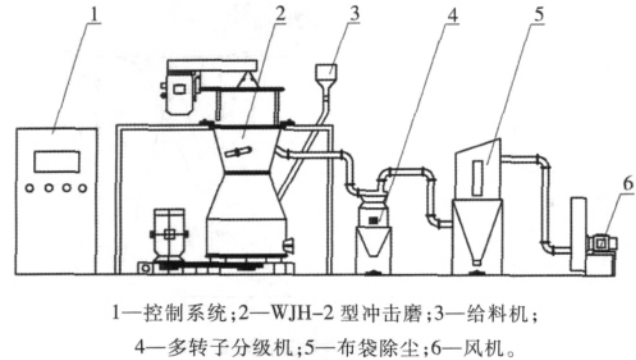


图 1 云母氧化铁的新型生产工艺流程图
Fig.1 New designed production process of micaceous iron oxide powders

3) 产品中 Fe_2O_3 含量也是一个重要的性能指标,其中以粗粉产品 W_1 的 Fe_2O_3 含量最高,质量分数达到 95.79%;细粉产品 W_2 的 Fe_2O_3 含量也较高,质量分数为 93.17%;布袋收集产品 W_3 的 Fe_2O_3 的质量分数为 71.77%。造成 Fe_2O_3 含量不同的主要原因是:镜铁矿中含有的主要杂质是磁铁矿(主要成分为 FeO 和 Fe_2O_3),其相对密度比镜铁矿略小(镜铁矿相对密度为 5.0~5.3,磁铁矿相对密度为 4.8~5.2),而多转子分级的分级原理是多转子分级,因此在分级过程易被分级到布袋除尘中。

4) 偏红相水平越大,说明该云铁产品的颜色越偏红,该产品中的红色云母氧化铁越多。该项测试显示,以粗粉产品 W_1 的偏红相水平最低,为 1.89;细粉产品 W_2 的偏红相水平也较低,为 3.59;布袋收集产品 W_3 的偏红相水平最高,为 10.88,这与工艺中的分级理论是相符的。理论上,布袋收集产品 W_3 的产品粒度最小,红色云母氧化铁(红相)最多,细粉产品 W_2 中的红相成分居中,粗粉产品 W_1 中的红相成分最少。

2.2 云母氧化铁粉体产品的粒度分析

经过一系列的实验,得到了不同粉碎和分级条件下的云母氧化铁产品。这里选取一定工作条件下具有代表性的一组云母氧化铁实验产品,依次进行分析检测,并与球磨产品进行对比,它们的粒度分析如表 2 所示。

表 2 的数据反映了粗粉产品 W_1 、细粉产品 W_2 、布袋收集产品 W_3 和球磨产品 Q 的粒径。从反映云母氧化铁产品质量的 d_{90} 来看,其中,球磨产品 Q 的粒径最大,粗粉产品次之,细粉产品和布袋收集产品的粒径相对

表 2 云母氧化铁粉体产品的粒度

Tab.2 Particle size of micaceous iron oxide powders

名称	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{25}/\mu\text{m}$	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{75}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$	$d_{97}/\mu\text{m}$
粗粉产品 W_1	8.65	11.93	16.46	22.35	28.85	35.91
细粉产品 W_2	2.32	4.94	8.53	10.52	10.69	11.63
布袋收集产品 W_3	0.28	0.98	2.31	4.36	6.75	10.52
球磨产品 Q	2.04	5.10	12.78	22.63	32.46	47.29

注:粒度 d_{10} 为累积分数为 10%时所对应的颗粒粒度,依此类推。

较小。

图 2 分别体现了粗粉产品 W_1 、细粉产品 W_2 、布袋收集产品 W_3 和球磨产品 Q 的粒度分布情况。由图中可以看出,与球磨产品相比, W_1 的粒度分布情况更为理想; W_2 的粒度分布也比较均匀; W_3 的粒度分布情况相对较差,因此,镜铁矿经过冲击磨粉碎工艺进行粉碎之后,产品的粒度较球磨产品有了一定的改进,其粒度分布也达到了更为理想的状态。

2.3 云母氧化铁粉体产品的形貌

图 3 为云母氧化铁粉体产品的电镜扫描图像。可以看出,球磨样品 Q 和粗粉产品 W_1 的片状结构保持较完整;细粉产品 W_2 的片状结构稍有破坏;布袋收集产品 W_3 的片状结构破坏较为严重。

2.4 云母氧化铁粉体产品应用于重防腐涂料的性能评价

云母氧化铁粉体产品应用于重防腐涂料的性能检测结果如表 3 所示。可以看出,云母氧化铁粉体产品 W_1 、 W_2 、 W_3 、 Q 的各项指标都符合国家或行业标准,

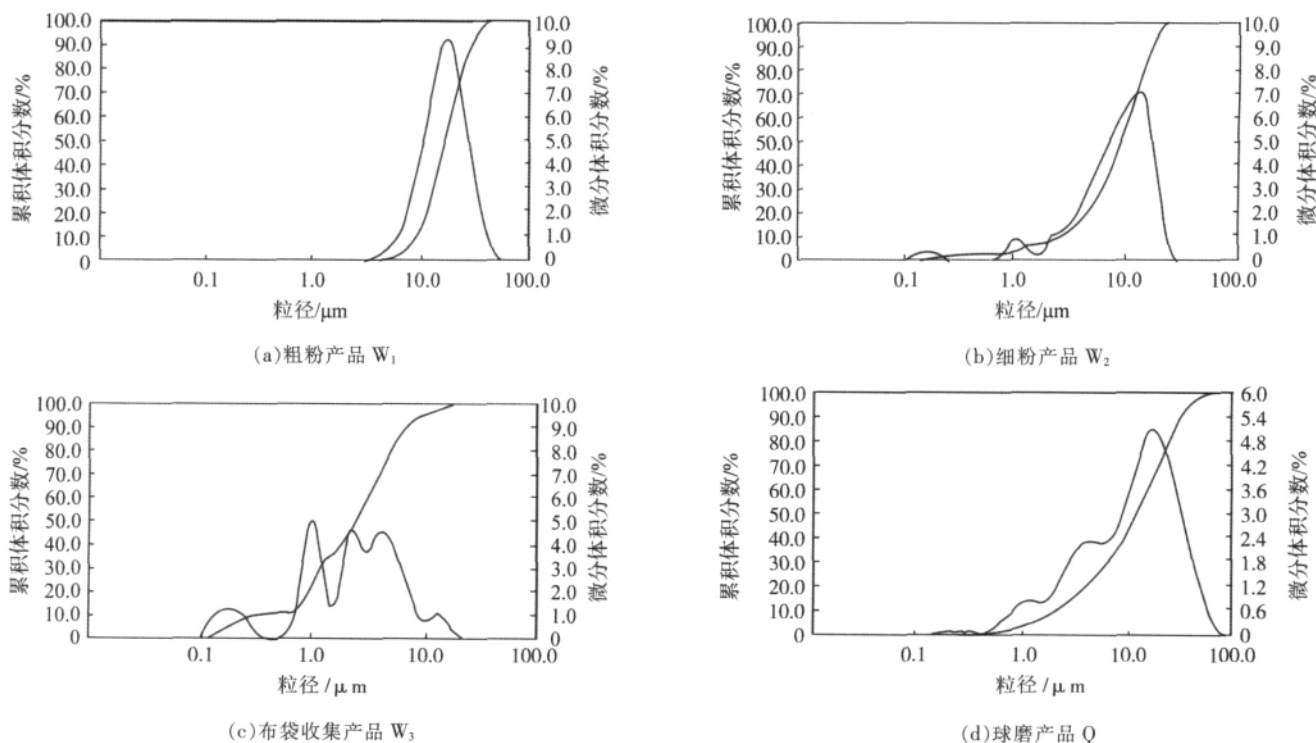


图 2 云母氧化铁粉体产品的粒度分布

Fig.2 Particle size distribution of micaceous iron oxide powders

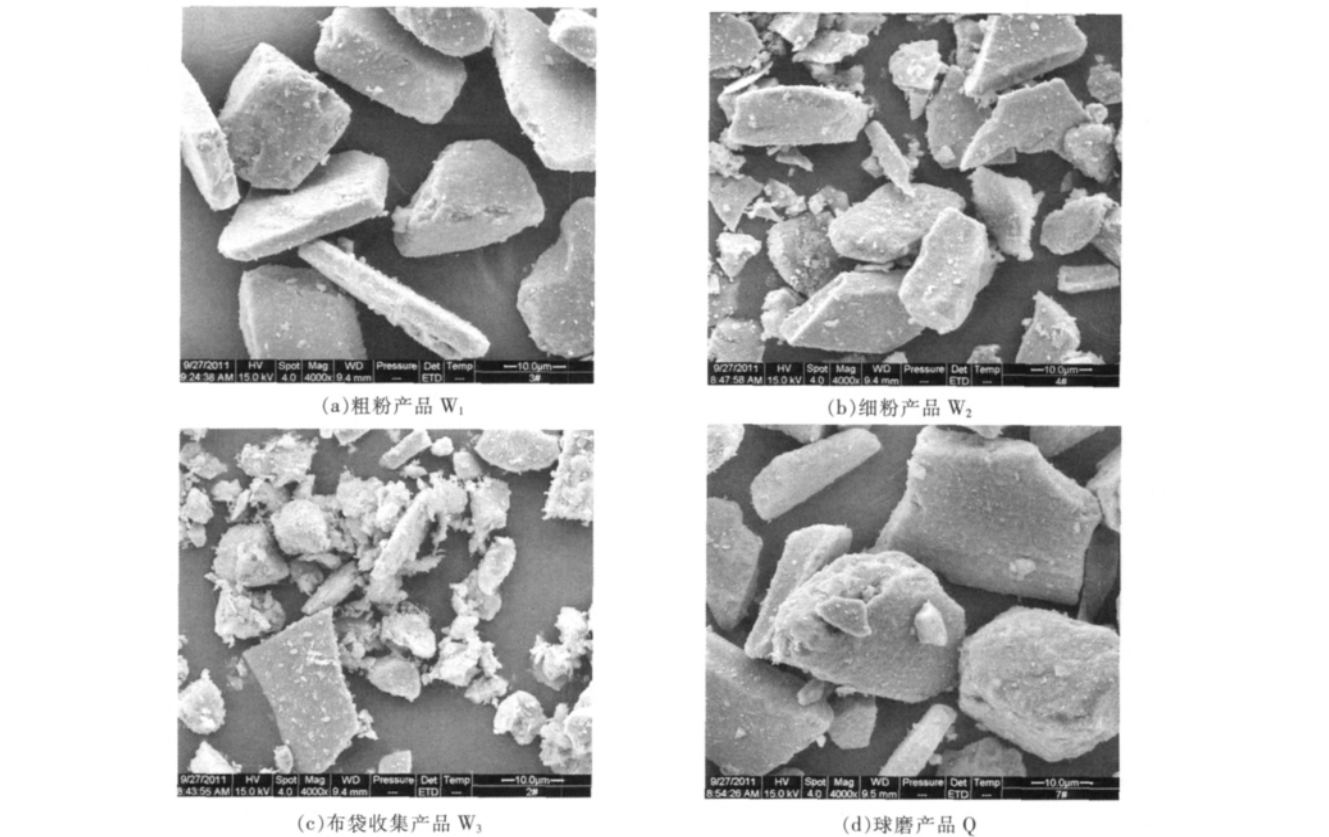


图 3 云母氧化铁粉体产品的扫描电镜图像
Fig.3 SEM images of micaceous iron oxide powders

表 3 云母氧化铁粉体产品的涂料性能评价

检验项目		检验结果				执行标准
		粗粉产品 W ₁	细粉产品 W ₂	布袋收集产品 W ₃	球磨产品 Q	
在容器中的状态 (涂料)	搅拌混合后无硬块,呈均匀状态	符合要求	符合要求	符合要求	符合要求	HG/T 2884—1997
混合性	能均匀混合	符合要求	符合要求	符合要求	符合要求	HG/T 2884—1997
施工性	刷涂、滚涂、喷涂 无障碍	符合要求	符合要求	符合要求	少许沉淀,喷涂无障碍	HG/T 2884—1997
适用时间/h	≥3	>2	>2	>3	>3	HG/T 2884—1997
不挥发混合物 质量分数/%	≥50	52	52	54	58	GB/T 6751—1979
干燥时间(实干)/h	≤24	<18	<18	<12	<12	GB/T 1728—1979(89)甲法
干膜厚度/μm		100	100	100	100	
湿膜厚度/μm		172	172	172	172	
理论用量/(g·m ⁻²)		232	232	232	285	
耐弯曲度 (同柱轴)/mm	≤10	<6	<5	4	4	GB/T 6742—1986
冷热交替试验	漆膜无异常	无变化	无变化	无变化	无变化	HG/T 2884—1997
耐冲击性/cm	≥30	40	40	40	25	GB/T 1732—1993
耐碱性	漆膜无异常	无变化	无变化	无变化	微变色	GB/T 2884—1997
耐酸性	漆膜无异常	无变化	无变化	无变化	无变化	GB/T 2884—1997
耐挥发性	漆膜无异常	无变化	无变化	无变化	无变化	HG/T 2884—1997
耐油性	漆膜无异常	无变化	无变化	无变化	无变化	HG/T 2884—1997
耐湿热性	漆膜无异常	不起泡,不脱落, 不生锈	不起泡,不脱落, 不生锈	不起泡,不脱落, 不生锈	不起泡,不脱落, 不生锈	HG/T 2884—1999
耐中性盐雾性	漆膜无变化	不起泡,不脱落, 不生锈	不起泡,不脱落, 不生锈	不起泡,不脱落, 不生锈	不起泡,不脱落, 不生锈	GB/T 1771—1991
抗人工加速老化性	漆膜无变化	不粉化,不褪色	不粉化,不褪色	不粉化,不褪色	不粉化,不褪色	GB/T 1771—1991
挥发性有机物质量 浓度/(g·L ⁻¹)	漆膜无变化	5	5	3	3	GB/T 18581—2011

其中,耐弯曲性方面,产品 W_1 比球磨产品 Q 提高了约 50%,产品 W_2 比 Q 提高了约 25%;耐冲击性方面,产品 W_1 、 W_2 、 W_3 比 Q 提高了约 60%;理论用量方面,产品 W_1 、 W_2 、 W_3 比 Q 减少了约 18.6%,在耐碱性方面,产品 W_1 、 W_2 、 W_3 也比 Q 效果更好。由此表明,用冲击磨制备的云母氧化铁粉体产品 W_1 、 W_2 、 W_3 耐腐蚀性要比用球磨制备的产品 Q 更好,验证了干法加工工艺的技术优势。

3 结论

冲击磨制备的云母氧化铁其粗粉产品 W_1 和细粉产品 W_2 在性能上均能符合云母氧化铁的国家或行业标准,其总产率在 90%左右;冲击磨工艺生产的云母氧化铁产品质量和性能均能达到或超过球磨产品;冲击磨的生产工艺与球磨相比更为简单,设备占地面积更小,工作现场粉尘较少,污染现象大大减轻,因此,冲击磨工艺制备云母氧化铁是一个较好的方法。

1) 综合性能测试表明,粗粉产品 W_1 的产率最大, Fe_2O_3 含量最高,偏红相水平最低,产品性能最好;细粉产品 W_2 的产率也较大, Fe_2O_3 含量和偏红相水平也比较理想;布袋收集产品 W_3 的产率最小, Fe_2O_3 含量较低,偏红相水平较低,产品性能较差。

2) 粒度分析表明,冲击磨粉碎云母氧化铁产品的粒度和粒度分布已经达到了相对较好的水平,其中以粗粉产品 W_1 的粒度分布最为理想,优于球磨产品 Q 。

3) 采用冲击磨粉碎后, W_1 仍然保持着较完整的片状结构, W_2 的片状结构也较完整, W_3 的片状结构破坏最为严重。

4) 在防腐性能评价实验的 20 项检测结果中可以看出,在符合国家或行业标准技术指标的前提下,冲击磨制备产品 W_1 、 W_2 、 W_3 的性能与球磨产品 Q 大致相同,其中在耐弯曲性、耐碱性、耐冲击性理论用量等方面要优于球磨产品 Q 。

参考文献(References):

- [1] 林治华. 防腐性能优良的防锈颜料——云母氧化铁[J]. 上海涂料, 1999(4): 17-21.
- [2] 王英富. 用镜铁矿生产云母氧化铁的研究[J]. 国外金属选矿, 1999(4): 11-16.
- [3] 刘继红,姜德源,王丽坤. 云母氧化铁的研制[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 1997, 13(6): 49-52.
- [4] 李振民,刘跃进,熊双喜. 云母氧化铁的制备与应用[J]. 无机盐工业, 2002, 34(6): 29-30.
- [5] 周海晖,许岩,罗胜联. 我国防腐蚀涂料的现状及其发展[J]. 表面技术, 2002, 31(1): 5-8.
- [6] 李翔,李双跃,任朝富,等. CXM80 高速超细机械冲击磨的开发与研制[J]. 矿业研究与开发, 2010, 30(1): 62-64.
- [7] 林龙沅,陈海焱,颜翠平. 分级式冲击磨制备超细云母微粉的工艺研究[J]. 非金属矿, 2010, 33(2): 24-26.
- [8] 黄明福,张文军,王洪媛. 超细粉碎设备的研究进展[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2002, 21(4): 528-530.
- [9] 陶京平,王立新. 旋风式分级机的技术进展综述[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2009(1): 8-12.

欢迎订阅 2013 年《中国非金属矿工业导刊》双月刊

国内外公开发行人

邮发代号: 82-319

◆ 全国性非金属矿行业期刊,中国科技核心期刊,《中国科学引文数据库》来源期刊,中国学术期刊综合评价数据库统计源期刊,中国期刊全文数据库全文收录期刊,中国核心期刊数据库全文收录期刊。

◆ 本刊 1980 年创刊。国内外公开发行人,国际标准刊号: ISSN 1007-9386; 国内统一刊号: CN11-3924/TD

全国各地邮局订阅,邮发代号: 82-319。订户可通过当地邮局订阅或直接向本刊编辑部订阅

◆ 本刊为双月刊,逢双月 25 日出版,大 16 开,每期正文 64 页,约 13 万字,平装胶订。

每期定价 10 元,全年 60 元

◆ 本刊兼营广告业务,广告经营许可证: 京西工商广字第 0477 号

主办单位: 中国中材集团有限公司、中国建筑材料工业地质勘查中心、中国非金属矿工业协会

主要内容: 主要报道我国非金属矿行业产业政策、行业与动态发展、非金属矿产应用与开发、矿产品加工与利用、矿产资源、选矿工艺与技术、加工设备、测试技术、环境保护与评价、市场信息及动态、企业管理与企业介绍。本刊融政策、技术、信息于一体,内容丰富、信息量大。

读者对象: 从事非金属矿及其相关行业的生产、科研、设计、设备制造单位、管理部门及大专院校的科研人员、生产技术人员、管理人员等。

欢迎订阅! 欢迎投稿! 欢迎刊登广告!

地址: 北京市朝阳区望京西路 50 号-1 卷石天地大厦 A 座五层 邮编: 100102

电话: 010-64795861 传真: 010-64795620 广告联系: 13901215508

Http: //www.cnma.com.cn E-mail: zfdakan@163.com