

## 锌冶金副产铁酸锌颜料制备防腐涂料研究

杨金林, 刘继光, 肖汉新, 马少健

(广西大学 资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004)

**摘要:** 针对工业副产铁酸锌资源高效利用问题, 利用锌冶金副产铁酸锌为颜料制备一种防腐涂料。采用 XRD、SEM 等方法对颜料进行表征, 研究不同颜基比条件下制备的涂料涂层的硬度、附着力等物理性质, 及其耐酸性、耐碱性以及耐盐水性等。结果表明, 采用锌冶金副产铁酸锌产品作为防腐颜料是可行的。使用该铁酸锌颜料能明显增加涂料涂层的硬度和附着力, 及其涂层的耐酸性、耐碱性和耐盐水性。

**关键词:** 锌冶金; 铁酸锌; 颜料; 防腐涂料

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.024

中图分类号: TD989

文献标志码: A

文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0110-04

在防腐涂料中, 颜料是继树脂之后又一重要的影响因素, 与树脂共同决定着涂层的物理机械性能、稳定性以及涂层的耐腐蚀性等<sup>[1-2]</sup>。涂料的防腐作用主要有两种: 物理防腐和化学防腐。其中, 起物理防腐作用的主要是一些惰性颜料, 其主要是增强涂层的屏蔽作用; 起化学防腐作用的是牺牲型颜料和活性颜料, 它们在基材上通过阴极保护来发挥作用, 或者是通过中间体与基材发生交互作用来减缓腐蚀<sup>[3-4]</sup>。此外, 由于许多无机颜料具有毒性这一缺点, 人们重点研究开发新的无毒的无机颜料来代替传统的有毒颜料<sup>[5]</sup>, 铁酸锌颜料就是研究热点之一。铁酸锌属于  $AB_2O_4$  型化合物, 具有尖晶石型晶体结构, 其性能优良, 用途广泛。例如, 铁酸锌具有烯类有机化合物氧化脱氢的催化性能, 可用于高温煤气脱硫和丁烯氧化脱氢<sup>[6]</sup>; 具有吸波特性, 可作为隐形材料<sup>[7]</sup>等。在铁酸锌的各种材料特性中, 实用化程度最高的就是制备成防腐颜料。这是因为铁酸锌不含铅、铬等重金属, 符合环保要求; 且相对于锌铬黄、磷酸锌、三聚磷酸铝等质量类似的产品成本低。研究表明, 经过对铁酸锌粉体杂化处理和表

面处理, 其与有机溶剂的结合性及分散性极大提高, 能有效防止所处环境中的各种侵蚀<sup>[8-12]</sup>。美国 Bayer 公司曾开发了一款名为 Anticor-70 的铁酸锌颜料<sup>[2]</sup>, 以代替有毒颜料。不过, 自然界天然铁酸锌矿物极少见, 目前所使用的铁酸锌都是采用人工合成方法生产。显然, 人工合成法生产铁酸锌存在原料成本高、生产工艺复杂、产量小、价格高等问题。这在很大程度上限制了铁酸锌的产量与广泛应用。事实上, 锌冶金过程中会副产大量铁酸锌, 在前期研究中, 作者所在项目组基于锌铁金属矿产资源高效绿色利用和循环经济角度, 提出在不破坏铁酸锌晶体结构前提下, 将铁酸锌从锌冶炼浸出渣中作为产品独立分离出来, 已开辟出工业副反应产物铁酸锌新的利用模式。因此, 本文拟以锌冶金副产铁酸锌替代人工合成铁酸锌, 作为颜料制备防腐涂料, 并研究其相关性能, 为工业副产铁酸锌的广泛应用积累基础数据。

## 1 试验

### 1.1 铁酸锌颜料的制取

试验原料取自广西某冶炼厂含锌 54.58%、铁

收稿日期: 2017-10-24; 改回日期: 2017-09-01

基金项目: 国家自然科学基金 (51364003, 51774099); 广西大学广西有色金属及特色材料加工重点实验室开放基金 (GXKFJ16-01); 广西生态型铝产业协同创新中心资助项目

作者简介: 杨金林 (1975-), 男, 主要从事矿物材料, 复杂难选矿产资源高效处理及冶金渣资源化利用研究。

通讯作者: 马少健 (1969-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: 492300968@qq.com。

14.56%的锌焙砂。以硫酸为浸出剂，将锌焙砂样品置于500 mL容积的烧杯中，按液固比6:1加入始酸浓度120 g/L的硫酸溶液，将烧杯置于保持水温85℃的HH-S 6型数显恒温水浴锅中，用TP 6C-T 9型变频调速器以400 r/min转速搅拌120 min。对浸出矿浆用LD 5-10型离心机在3000 r/min条件下离心3 min，再用SHZ-CB型环式多用真空泵抽滤机抽滤；反复洗涤后对滤渣用101A型数显电热鼓风箱热风烘干后称重、制样，最后经过粉体化处理，即得到试验用铁酸锌颜料。

## 1.2 防腐涂料的制备与涂抹

称取一定质量的环氧树脂(E44)置于烧杯中，加入25%的稀释剂二甲苯搅拌均匀，然后分别加入颜基比(颜料与树脂的质量比：P/B)为0、3%、6%、9%、12%的铁酸锌颜料进行充分分散均匀，最后加入50%的650低分子聚酰胺固化剂搅拌分散均匀。将所制得的每种颜基比的防腐涂料均匀涂抹在5片马口铁上，待涂膜完全固化后，分别进行相关性能测试。

## 1.3 性能测试与表征

采用Rigaku D/max 2550型X射线粉末衍射仪对铁酸锌颜料进行XRD分析，采用JSM-7500F场发射扫描电镜进行SEM分析。硬度与附着力是涂料涂层的物理机械性能的重要指标，根据GB/T6739-2006《色漆和清漆铅笔法测定漆膜硬度》利用6B-6H不同硬度的铅笔对涂层硬度进行测试，铅笔的硬度从6B-1B、HB、1H-6H；其中6B表明漆膜的硬度最软，6H表明漆膜的硬度最硬。根据GB/T 9286-1998《色漆和清漆漆膜的划格试验》对涂层的附着力进行测试，级别为0~5级；其中0级表明漆膜的附着力最差，5级说明漆膜附着力最好。根据GB9274-88《色漆和清漆耐液体介质的测定》将马口铁约2/3处分别浸泡在质量分数为10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液、10% NaOH溶液和10% NaCl溶液中进行测试，一段时间后，观察涂层表面有无出现起泡、起皮或脱落等变化。

## 2 结果与分析

### 2.1 铁酸锌颜料的XRD和SEM分析

所制得的铁酸锌颜料呈棕黄色，颜色鲜艳，光泽明亮。其XRD分析结果见表1和图1，图2是该颜料的SEM图。

表1 铁酸锌颜料的XRD分析结果

| Table 1 The XRD analysis results of zinc ferrite pigment |     |    |     |
|----------------------------------------------------------|-----|----|-----|
| 成分                                                       | 铁酸锌 | 铅矾 | 赤铁矿 |
| 含量/%                                                     | 96  | 3  | 1   |

从图1和表1可以看出，铁酸锌含量达96%，此外还有3%的铅矾和1%的赤铁矿，铁酸锌纯度较高。从图2可以看出，颜料产品粒径尺寸较均匀，其基本形状为球形或椭球形，直径在小于1 μm，其粉体性较好。

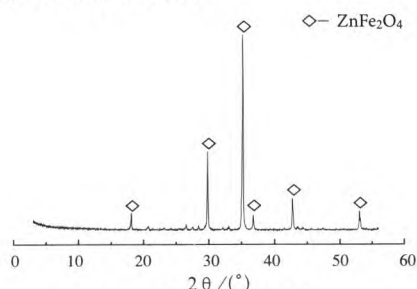


图1 颜料XRD图谱

Fig.1 The XRD patterns of zinc ferrite pigment

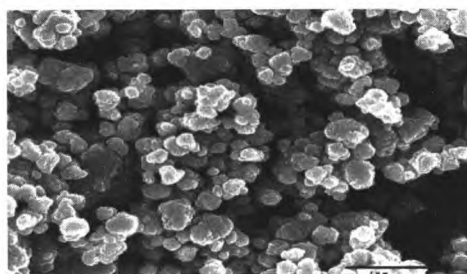


图2 颜料SEM照片

Fig.2 SEM photos of zinc ferrite pigment

### 2.2 涂层的物理性质

涂层的物理性质主要考察硬度与附着力，在不同颜基比下，测试涂层的硬度与附着力，结果见表2。

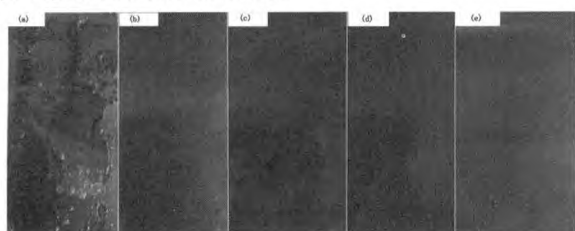
表2 涂层的硬度与附着力分析结果

| Table 2 The coating hardness and adhesion analysis results |     |     |     |     |     |
|------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 颜基比/%                                                      | 0   | 3   | 6   | 9   | 12  |
| 硬度                                                         | H   | 2H  | 2H  | 4H  | 4H  |
| 附着力                                                        | 3.3 | 3.6 | 4.3 | 4.5 | 4.2 |

由表 2 可知, 当涂料中未添加颜料即颜基比为 0 时, 涂层的硬度为 H; 颜基比为 3% ~ 6% 时, 涂层的硬度为 2 H; 颜基比为 9% ~ 12% 时, 涂层的硬度为 4 H。在添加该铁酸锌颜料后, 涂层的硬度由 H 增加到 4 H, 这说明添加该颜料可以增加涂层的硬度。当未使用该铁酸锌颜料时, 涂层的附着力为 3.3; 颜基比由 3% 增加到 9% 时, 涂层的附着力也由 3.6 增加到 4.5; 当颜基比为 12%, 涂层的附着力为 4.2。显然, 添加该铁酸锌颜料后, 涂层的附着力有了明显的增加, 且颜基比为 9% 时涂层的附着力最好。

### 2.3 涂层的耐腐蚀性

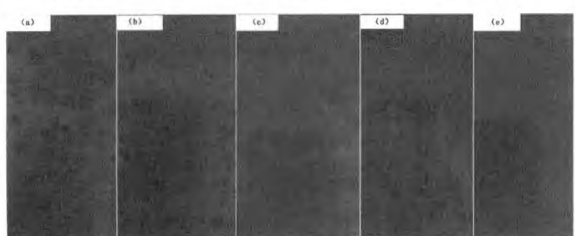
图 3 ~ 5 为不同颜基比下的涂料涂层分别在 10%  $H_2SO_4$  溶液、10% NaOH 溶液和 10% NaCl 溶液中浸泡 10 d 后的结果。



(a) 颜基比 0, (b) 颜基比 3%, (c) 颜基比 6%, (d) 颜基比 9%, (e) 颜基比 12%

图 3 样品耐酸性试验结果

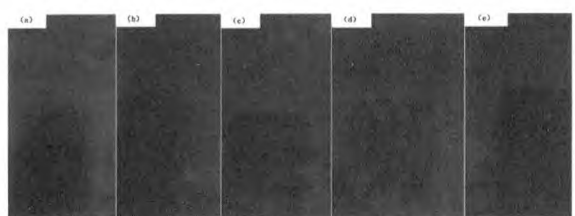
Fig. 3 The acid resistance test results of samples



(a) 颜基比 0, (b) 颜基比 3%, (c) 颜基比 6%, (d) 颜基比 9%, (e) 颜基比 12%

图 4 样品耐碱性试验结果

Fig. 4 The alkali resistance test results of samples



(a) 颜基比 0, (b) 颜基比 3%, (c) 颜基比 6%, (d) 颜基比 9%, (e) 颜基比 12%

图 5 样品耐盐水性试验结果

Fig. 5 The salt resistance test results of samples

由图 3 ~ 图 5 可以看出, 当涂料中未使用铁酸锌颜料时, 酸碱溶液浸泡后的涂层出现了明显

的起泡、脱落的现象; 盐溶液浸泡后的涂层也有大量的区域性腐蚀现象。颜基比为 3% 时, 酸碱溶液浸泡后的涂层也出现了明显的区域腐蚀; 盐溶液浸泡后的涂层也有少量的区域腐蚀, 但其腐蚀的程度明显较低。此后, 随着涂料中的颜基比由 6% 增加到 12%, 涂层经过三种溶液浸泡后, 其表面无明显腐蚀、脱落现象, 呈现出良好的表面光泽, 表现出良好的防腐蚀能力。

### 2.4 防腐蚀原理

铁酸锌是一种尖晶石结构的化合物, 其防腐原理主要是由两方面组成。一方面是屏蔽作用, 细密的颗粒去填充漆膜结构, 提高其致密性, 降低腐蚀液体的渗透性。所以, 当涂层中的颜料较少时, 会有点蚀现象。另一方面是化学缓蚀作用, 颜料与金属表面生成一种钝化膜, 阻止渗透进涂层的腐蚀介质与金属反应, 从而达到保护金属腐蚀的目的。

## 3 结 论

采用锌冶金副产铁酸锌产品作为防腐颜料是可行的。使用该铁酸锌颜料能明显增加涂料涂层的硬度和附着力, 其中, 当颜基比由 0 增加到 9% 时, 涂层的硬度由 H 增加到 4 H; 涂层的附着力由 3.6 增加到 4.5。同时, 其涂层的耐酸性、耐碱性和耐盐水性也随着颜基比由 0 增加到 9% 而明显增强。该铁酸锌颜料防腐蚀原理可能是通过屏蔽作用和化学缓释作用, 以增加涂料的防腐能力。

### 参考文献:

- [1] Diniz FB, Andrade GFD, Martins CR, et al. A comparative study of epoxy and polyurethane based coatings containing polyaniline-DBSA pigments for corrosion protection on mild steel[J]. Prog Org Coat, 2013, 912-916.
- [2] 方健君, 马胜军. 环境友好型防锈颜料的研究进展及发展展望 [J]. 涂料技术与文摘, 2011(11): 18-23.
- [3] Thuy DN, Xuan HTT, Nicolay A, et al. Corrosion protection of carbon steel by solvent free epoxy coating containing hydrotalcites intercalated with different organic corrosion inhibitors[J]. Prog Org Coat, 2016, 331-341.
- [4] 张超智, 蒋威, 李世娟, 等. 海洋防腐涂料的最新研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(3): 269-275.
- [5] Luz VDL, Prades M, Beltra'n H, et al. Environmentally friendly yellow pigment based on Tb and M (M = Ca or Ba) co-doped  $Y_2O_3$ [J]. J. Eur. Ceram. Soc, 2013, 3359-3368.

- [6] 许鸿雁, 李春虎, 梁美生, 等. 铁酸锌高温煤气脱硫剂的制备及助剂的影响[J]. 太原理工大学学报, 2002, 357-360.
- [7] Gupta N, Verma A, Kashyap SC, et al. Microstructural, dielectric and magnetic behavior of spin-deposited nanocrystalline nickel-zinc ferrite thin films for microwave applications[J]. J Magn Magn Mater, 2007, 137-142.
- [8] 徐明, 杨金林, 马少健, 等. 铁酸锌在特性材料方面的研究与展望[J]. 材料导报, 2016: 79-83.
- [9] KalendováA, Ryšánek P, NechvilováK. Investigation of the anticorrosion efficiency of ferrites  $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , with different particle morphology and chemical composition in epoxy-ester

resin-based coatings[J]. Prog Org Coat, 2015, 147-163.

- [10] Deraz NM, Abd-Elkader OH. Fabrication and Characterization of  $ZnFe_2O_4/ZnO$  Based Anticorrosion Pigments[J]. Int J Electrochem Sci, 2015, 7103-7110.
- [11] Liu L, Han A, Ye M, et al. The evaluation of thermal performance of cool coatings colored with high near-infrared reflective nano-brown inorganic pigments: Magnesium doped  $ZnFe_2O_4$  compounds[J]. Sol Energy, 2015: 48-56.
- [12] Suresh S, Rangarajan S, Bera S, et al. Electrochemical characterization of nano zinc ferrite coating on carbon steel by pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Films, 2016, 250-258.

## Study on Preparation of Anticorrosive Coating Used Zinc Ferrite Pigment as by-product in Zinc Metallurgy

Yang Jinlin, Liu Jiguang, Xiao Hanxin, Ma Shaojian

(1. Hebei Key Laboratory of Modern Metallurgical Technique, College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China; 2. Department of Skill Authentication, Tangshan Vocational College of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

**Abstract:** Aimed at the problem of efficient utilization of zinc ferrite as by-product in industry, a kind of anticorrosive coating was prepared with the by-product zinc ferrite as pigment. The pigment was characterized by the method of XRD and SEM. The physical properties such as hardness and adhesion, and the acid resistance, alkali resistance and salt resistance of the coatings, were investigated in the different P/B ratios. The results showed that zinc ferrite as anticorrosive pigment was feasible. With the zinc ferrite pigment, the hardness and adhesion, and the acid resistance, alkali resistance and salt resistance of the coating could be obviously increased.

**Keywords:** Zinc metallurgy; Zinc ferrite; Pigment; Anticorrosive coating

(上接 134 页)

## Molecular Simulation of Methane Adsorption in Kaolinite Slit

Zhang Yayi<sup>1</sup>, Fang Xiaohong<sup>1,2</sup>, Zeng Fangui<sup>1,3</sup>

(1. Department of Earth Science & Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China; 2. Key Laboratory of Interface Science & Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China; 3. Key Laboratory of Coal Science & Technology, Ministry of Education & Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China)

**Abstract:** In order to explore the adsorption mechanism of methane in clay minerals under shale reservoirs, the grand canonical Monte Carlo and molecular dynamics simulation method was used to calculate the adsorption of methane in kaolinite slit with 2, 5, 8 nm slit width under the shale reservoirs whose buried depth was 1, 2, 3, 4, 5 km by using Materials Studio simulation software. The results indicate that as the slit width increases, the absolute adsorption quantity of methane increases and isosteric adsorption heat decreases; As the buried depth increases, both absolute adsorption quantity and isosteric adsorption heat of methane increase at first, then decrease, and they reach the maximum value when the buried depth is 4 km. Isosteric adsorption heat of methane is between 7 ~ 12 kJ/mol, which is less than 42 kJ/mol indicating that the adsorption is physical adsorption. Along the direction perpendicular to kaolinite wall, the adsorbed methane is layered. The layer that is adjacent to kaolinite wall is the main adsorption layer, the next is the secondary adsorption layer and then is the free layer. The order of self-diffusion coefficient of three adsorption layers is: main adsorption layer < secondary adsorption layer < free layer.

**Keywords:** Methane; Kaolinite Slit; Adsorption; Slit width; Buried depth