

УДК 669.1

DOI: 10.15372/KhUR2021319

## Синтез порошков оксида железа путем переработки отходов стального лома для получения пигментов

М. А. ЕЛЕУОВ<sup>1,2</sup>, А. Б. ТОЛЫНБЕКОВ<sup>1,3</sup>, А. Ж. АБДИКЕРИМ<sup>3</sup>, Т. В. ЧЕРНОГЛАЗОВА<sup>1</sup>, Г. Т. СМАГУЛОВА<sup>1,3</sup>,  
З. А. МАНСУРОВ<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем горения,  
Алматы (Казахстан)

E-mail: a.tolynbekov@gmail.com

<sup>2</sup>Казахский национальный исследовательский технический университет им. К. И. Сатпаева,  
Алматы (Казахстан)

<sup>3</sup>Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,  
Алматы (Казахстан)

(Поступила 07.10.20; после доработки 26.01.21)

### Аннотация

Работа посвящена проблеме утилизации железосодержащих отходов и их переработке в пигмент с улучшенными красящими свойствами. Стальной лом применяли в качестве альтернативного сырья для электрохимического синтеза пигментов на основе оксида железа для использования в производстве строительных материалов. Исследование образцов методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии показало, что условия электрохимического синтеза не оказывают влияния на фазовый состав и морфологию образцов. Установлено, что порошки оксида железа после термообработки при 750 °С представляют собой гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , характеризуются чистым и ярким цветом, отсутствием примесей. Для определения красящих свойств пигмента полученный оксид железа смешивали с глинистой породой в различных пропорциях и нагревали до высоких температур.

**Ключевые слова:** оксид железа, анодное растворение железа, пигмент, кирпич, стальной лом

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время дисперсные металлические порошки находят широкое применение в наукоемких и высокотехнологичных сферах жизнедеятельности человека. Дисперсные порошки оксидов металлов являются перспективными материалами для промышленности и медицины благодаря их доступности, высокой технологичности процессов получения и низкой токсичности для организма человека [1, 2]. Спрос на порошки оксидов металлов растет во всем мире и, в частности, в Казахстане, где потенциальная потребность в них составляет 5–10 тыс. т

в год и определяется использованием в промышленности, бытовой химии и медицине [3]. Актуальной задачей является разработка новых или усовершенствование уже существующих методов получения дисперсных порошков оксидов металлов.

Среди разнообразия пигментов, представленных на рынке, огромным спросом пользуются пигменты на основе оксида железа. По способу получения пигменты могут быть природными и синтетическими. Значительно чаще применяются синтетические пигменты оксида железа. Широко распространены магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), проявляющие ферромагнитные

свойства. Магнетит склонен к окислению до более стабильного маггемита, который, в свою очередь, трансформируется в гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Последний обладает более чистым и ярким цветом, лучшей красящей способностью, отсутствием примесей, более мелким размером частиц [4].

Огромное число экспериментальных работ [5–7] посвящено методам получения порошков оксида железа с заданными физико-химическими свойствами, но их общим недостатком является дороговизна и многостадийность. Так, в качестве сырья преимущественно используются дорогостоящие материалы, переработка которых до конечной продукции по существующим технологиям экономически нерентабельна. По этой причине переработка вторичного сырья является актуальной и перспективной задачей.

В цветной и черной металлургии наряду с основной продукцией выделяются попутно побочные продукты (металлосодержащие отходы, травильные растворы, пиритное сырье, вторсырье, стальной лом). Возможность переработки лома для повторного использования зависит от применяемых технологических процессов и материально-технического обеспечения производства. В связи с этим представляет интерес поиск экономически и технологически эффективных методов переработки металлических ломов для получения пигментов.

Пигменты на основе оксида железа наиболее востребованы в производстве различных продуктов (линолеум, кирпич, керамика, лакокрасочные материалы), так как обладают высокой атмосферной и химической стойкостью. Материалы, окрашенные пигментами на основе оксидов железа, не склонны к выцветанию, что обеспечивает им качественный внешний вид на длительное время эксплуатации [8, 9]. Большое значение имеет дисперсность самих пигментов, которая определяет их расход в композициях и, соответственно, влияет на окрашиваемость материалов. С уменьшением размеров частиц пигмента повышается его эффективность окрашивания [10]. Однако механическое измельчение на различных мельницах энергозатратно и существенно повышает стоимость самих пигментов.

В настоящее время известны как физико-механические, так и химические методы получения пигментов на основе оксидов железа. Физико-механические методы обладают рядом недостатков, связанных со значительными расходами энергии, что влияет на стоимость конечного продукта.

Предъявляемые требования к современным технологиям, такие как низкая энергозатрат-

ность, экологичность, а также необходимость снижения себестоимости продукта определяют перспективность химических и химико-металлургических способов получения оксидов железа. Так, в работах [11–13] получены нанопорошки оксида железа электрохимическим методом в растворе воды и этанола в различных пропорциях.

В работе [12] отмечена возможность химическим методом контролировать размер и форму частиц, синтезировать частицы с узким распределением по размерам, что необходимо для получения устойчивых магнитных жидкостей и качественных композитных покрытий. Таким образом, химический метод синтеза порошков оксида железа, в частности электрохимическое осаждение, представляет интерес в плане его изучения.

Как известно, для электрохимического синтеза металлов применяют водные растворы солей металла, которые содержат положительно заряженные ионы металла. Под действием электрического тока ионы металла присоединяют электроны, движутся к катоду и осаждаются на нем как нейтральные атомы. Характеристики процесса и получаемого осадка гидроксида металла определяются следующими параметрами: исходным материалом, составом электролита, временем и температурой процесса, формой катода и его положением относительно анода.

Цель данной работы – получение ультрадисперсного порошка оксида железа путем электрохимического синтеза из железосодержащих отходов с последующей термообработкой и его использование в качестве пигмента в производстве строительных материалов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала для экспериментов был использован стальной лом (марки 15, 20, 25 и 30, химический состав, мас. %: С 0.12–0.4, Si 0.17–0.37; Mn 0.35–0.8; Ni до 0.25; S до 0.04; P до 0.035–0.04; Cr до 0.25; Cu до 0.25; As до 0.08; Fe ~ 97–98), который представляет собой остатки токарной и фрезерной обработки в механическом цехе. Из металлических отходов, образовавшихся в результате фрезерных работ, отобраны отходы железосодержащего материала, которые в дальнейшем служили для получения ультрадисперсных оксидов железа путем электрохимического синтеза с последующей термической обработкой.

Перед проведением процесса электрохимического синтеза производили предварительную обработку исходного сырья. Для удаления загрязнений (масла и пыли) исходный стальной лом и стружки промывали горячей (60–80 °С) водопроводной водой.

Установка для электрохимического синтеза (электролизер) (рис. 1) представляет собой емкость, заполненную электролитом, в который погружены электроды, подключенные к источнику постоянного тока.

Синтез проводили в электролизере при комнатной температуре. Пластиковый сосуд вместимостью 0.003 м<sup>3</sup> наполняли раствором 0.01 М NaCl, в полученный раствор помещали образцы стального лома ( $m = 450$  г). Для установления влияния времени обработки и величины напряжения проведены эксперименты при значениях напряжения 1.5 и 3 В, силе тока 2 А и времени выдержки 6, 8 и 10 ч. В результате окислительно-восстановительного процесса наблюдается анодное растворение исходного сырья с образованием дисперсных частиц. После окончания процесса полученный осадок в виде дисперсных частиц был отфильтрован и высушен. Продукт сушили при температуре 100–110 °С в течение 10 ч в атмосфере воздуха.

Полученный в результате электрохимического синтеза порошок гидроксида железа подвергали термической обработке на воздухе при температуре 750 °С в течение 2 ч при скорости нагрева 10 °С/мин. После термообработки часть порошков спекается в виде гранул, поэтому их деагломерировали в агатовой мельнице.

Для определения фазового состояния полученные образцы порошка оксида железа до и после термообработки исследовали с помощью рентгенофазового дифрактометра ДРОН-4 (НПП “Буревестник”, Россия) с применением медного излучения. Режимы съемки образцов проводились при условиях:  $U = 35$  кВ;  $I = 1–20$  мА; шаг движения гониометра 0.05° по  $2\theta$ , время замера интенсивности в точке 1.5 с. Во время съемки образец вращался в собственной плоскости со скоростью 60 об/мин. Обработка рентгенограмм для определения углового положения и интенсивности рефлексов проводилась с использованием программы Fpeak. При проведении фазового анализа использовались программы PCPDFWIN и Search Match с базой дифрактометрических данных PDF-2.

Размеры частиц гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), полученного после термообработки при 500 и 750 °С,

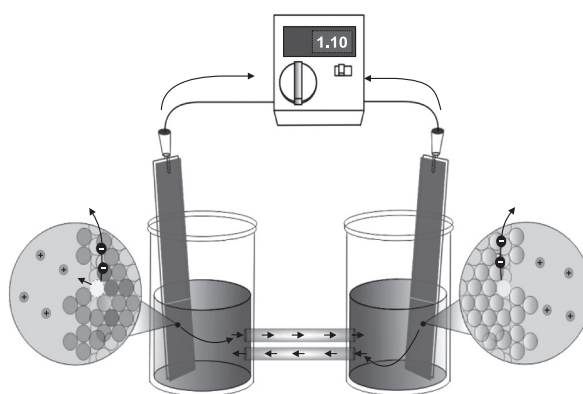


Рис. 1. Принципиальная схема установки для электрохимического синтеза гидроксида.

анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LA (JEOL, Япония) с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 450. Электронно-оптическая система позволяет получать изображения с минимальным увеличением  $\times 8$  и с максимальным увеличением  $\times 300\,000$  при рабочем расстоянии (WD) 5–48 мм.

Для исследования красящих свойств порошков оксида железа (фазы гематита) получены образцы на основе глинистой породы. Для этого к глине (химический состав, мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  24.7,  $\text{SiO}_2$  52.3,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  6.1,  $\text{CaO}$  4.4,  $\text{MgO}$  0.1,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.8,  $\text{K}_2\text{O}$  0.8) был добавлен порошок оксида железа в количестве 0, 1, 2 и 5 мас. % и проведен сравнительный анализ. Полученную глинистую смесь обжигали в печи при температуре 700–800 °С в течение 3–4 ч.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, порошки оксида железа с фазой магнетита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) имеют свойство ферромагнетика, при этом у фазы гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) отсутствуют подобные свойства. На рис. 2 представлены фотографии образцов оксида железа до и после термообработки, сделанные без/при наложении магнитного поля. Видно, что при воздействии магнитного поля частицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , обладающие ферромагнитными свойствами, ориентируются согласно приложенному магнитному полю (см. рис. 2, б). Из снимков образцов магнетита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) до термообработки и образцов гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), образующихся после термообработки магнетита при температуре 750 °С, также сделанных без/при наложении магнитного поля (см. рис. 2, в, г) видно, что полученные по-

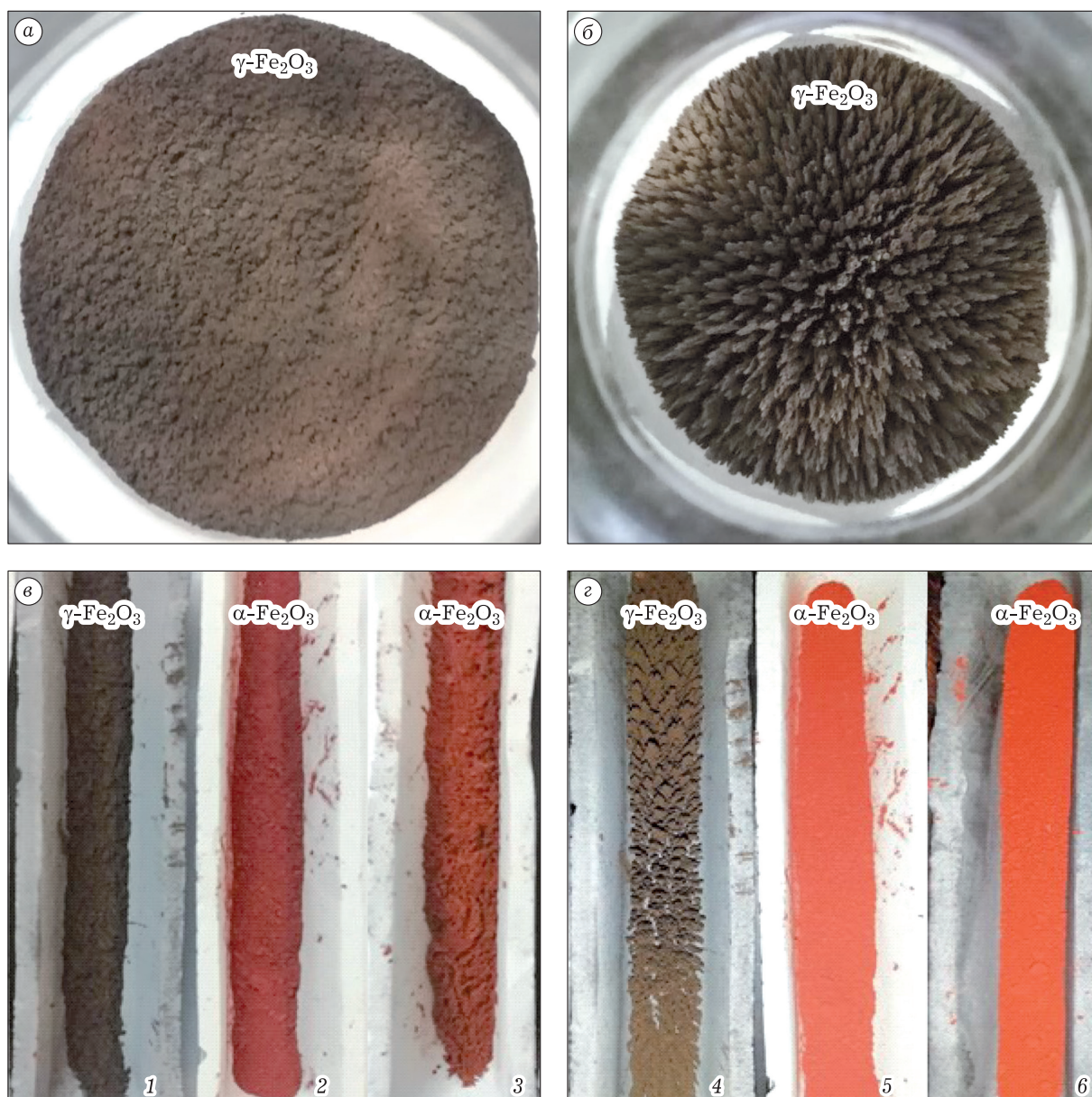


Рис. 2. Фотографии исследуемых порошков оксида железа: исходный маггемит без воздействия магнитного поля (а) и в магнитном поле (б); влияние термообработки без наложения магнитного поля (в) и в магнитном поле (г) на образцы маггемита (до термообработки) (1,4) и гематита (после термообработки при 500 (2,5) и 750 °С (3,6)).

рошки гематита не проявляют ферромагнитные свойства и не взаимодействуют с внешним магнитным полем.

Результаты рентгенофазового анализа полученных порошков оксида железа до и после термообработки приведены на рис. 3 и в табл. 1.

Установлено, что элементарная ячейка оксида железа до термообработки (фаза  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) имеет параметры кубической решетки ( $a = 8.3613 \text{ \AA}$ ), а для оксида железа после термообработки при 750 °С (фаза  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) – параметры гексагональной решетки ( $a = 5.0328 \text{ \AA}$  и  $c = 13.7410 \text{ \AA}$ ). Уста-

новлено, что условия электрохимического синтеза не влияют на фазовый состав.

СЭМ-изображения частиц гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) представлены на рис. 4.

Анализ результатов СЭМ показывает, что время и напряжение электрического тока при электрохимическом синтезе частиц оксида железа не влияют на дисперсность получаемого материала, и образцы гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) имеют размеры частиц от 102 до 300 нм. Видно, что образцы характеризуются губчатой структурой и имеют однородный размер частиц (см. рис. 4).

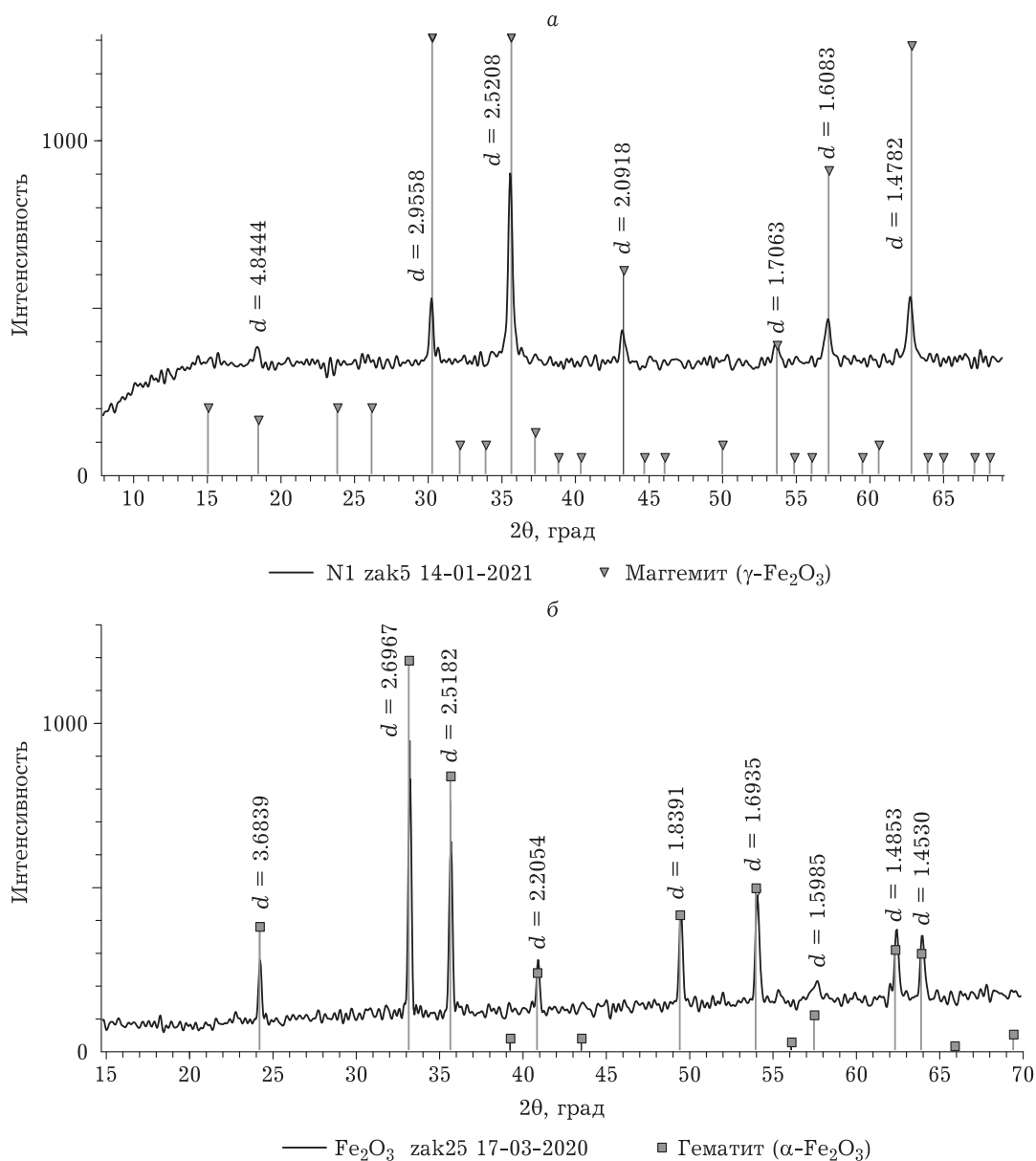


Рис. 3. Рентгенограммы образцов порошков оксида железа до (а) и после термообработки при 750 °С (б). Штрих-диаграммы фаз: а – маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ); б – гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Порошки оксида железа после термической обработки образуются более стабильной фазы гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

ТАБЛИЦА 1

Данные рентгенофазового анализа

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, мас. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР*, Å	Кристаллическая структура
Маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	100	$a = 8.3613$	575	Кубическая
Гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	100	$a = 5.0328$ $c = 13.7410$	1070	Гексагональная

\* ОКР – область когерентного рассеяния.

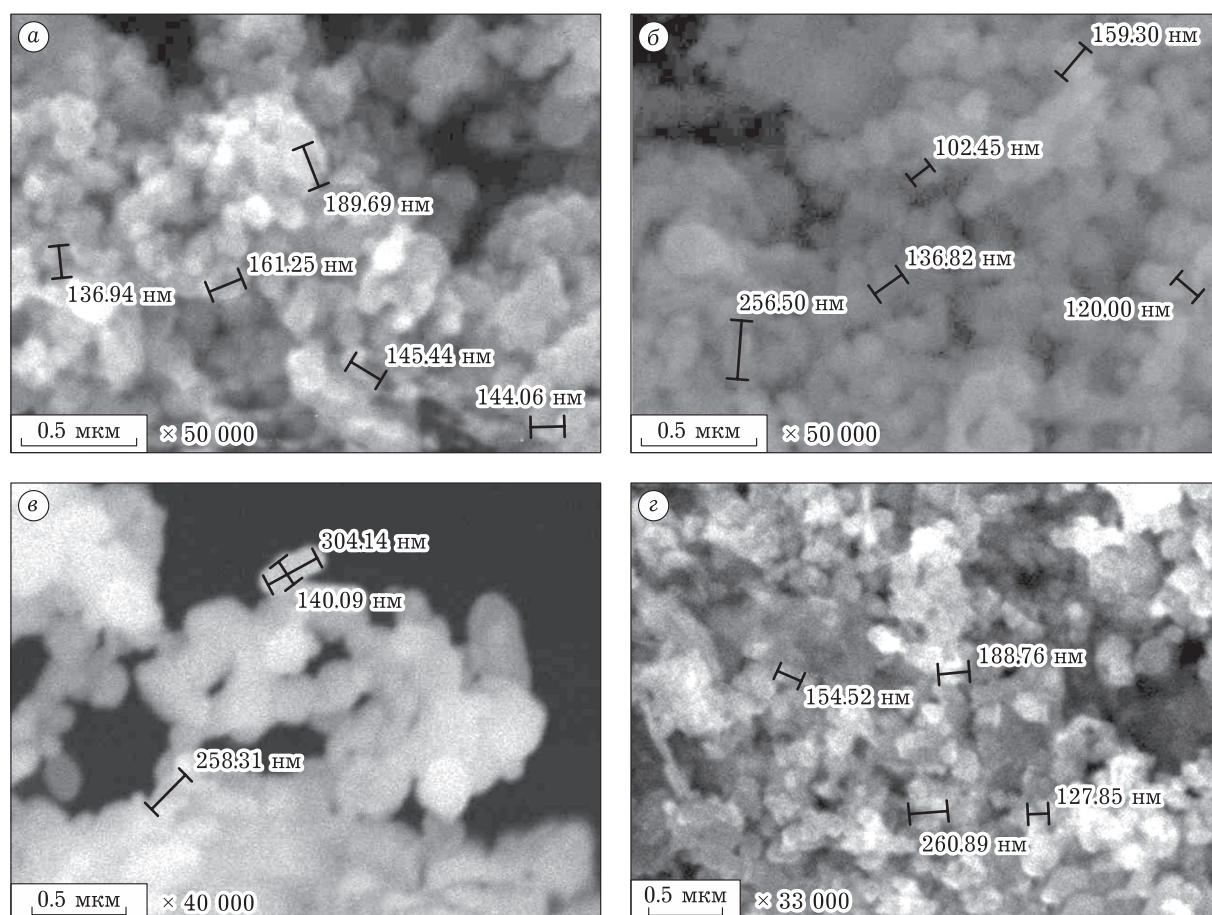


Рис. 4. СЭМ-изображения частиц гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), полученных после термообработки при 750 °С. Условия электрохимического синтеза: 8 ч при напряжении 1.5 (а), 3 В (б); 10 ч при напряжении 1.5 (в), 3 В (г).

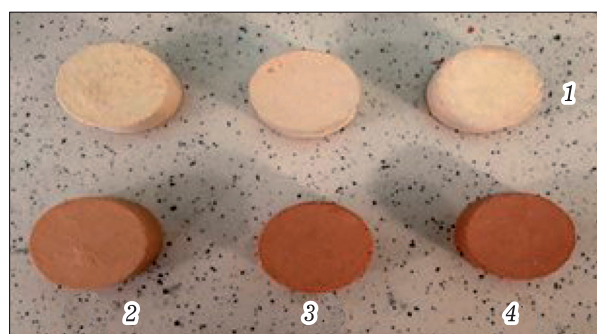


Рис. 5. Образцы глинистой породы с добавлением различных количеств  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , мас. %: 0 (1), 1 (2), 2 (3), 5 (4).

На рис. 5 представлена фотография образцов, изготовленных из глинистой породы с добавлением  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в количестве 1, 2, 5 мас. %.

Исходная глина имеет белый цвет. С добавлением порошков  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (от 1 до 2 мас. %) глина изменяет цвет с ярко-красного на более темно-красный оттенок. Видно (см. рис. 5), что образцы с содержанием 2 и 5 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не отличаются по цвету. Таким образом, для получения смеси

на основе глины и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с необходимым цветом достаточно 2 мас. % оксида железа.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование электрохимического синтеза позволяет получить порошки оксида железа с размером частиц от 102 нм до субмикронных размеров. Полученные порошки состоят исключительно из фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , что подтверждают результаты рентгенофазового анализа.

Установлено, что порошки оксида железа после термообработки содержат фазу гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), который характеризуется более чистым и ярким цветом и отсутствием примесей. Определено, что для получения смеси глины и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с необходимым цветом достаточно добавлять 2 мас. % оксида железа.

Таким образом, использование вторичного сырья в качестве исходного материала позволяет получить готовый продукт – пигмент, который не уступает по красящей способности, ка-

честву и себестоимости аналогам, представленным на рынке.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Tong Z., Zheng P., Bai B., Wang H., Suo Y. Adsorption performance of methyl violet *via*  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@porous hollow carbonaceous microspheres and its effective regeneration through a Fenton-like reaction // *Catalysts*. 2016. Vol. 6, No. 12. Art. 58.
- 2 Zhang T., Guan L., Li C., Zhao J., Wang M., Peng L., Wang J., Lin Y. Cost-effective and facile preparation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles decorated N-doped mesoporous carbon materials: Transforming mulberry leaf into a highly active electrocatalyst for oxygen reduction reactions // *Catalysts*. 2018. Vol. 8, No. 3. Art. 101.
- 3 Токтагулова А. К., Абдели А. А., Мотовилов И. Ю., Луганов В. А., Чепуштанова Т. А., Иткулова Ш. С. Изучение физико-химических свойств нанопорошков оксидов железа, полученных металлургическим и химическим методами // Труды Междунар. Сатпаевских чтений "Научное наследие Ш. Есенова". Алматы, 2017. С. 411–415.
- 4 Семенова А. С. Синтез наноструктурированного оксида железа (III) методом высокотемпературного гидролиза // Сб. тез. VI Науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых "НЕДЕЛЯ НАУКИ-2016". СПб., 30 марта–1 апреля, 2016. С. 311.
- 5 Starowicz M., Starowicz P., Żukrowski J., Przewoźnik J., Lemański A., Kapusta C., Banaś J. Electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles with controlled size // *J. Nanopart. Res.* 2011. Vol. 13. P. 7167–7176.
- 6 Луганов В. А., Чепуштанова Т. А., Мотовилов И. Ю., Гусейнова Г. Д. Получение порошков металлического и окисленного железа нанодисперсных размеров. Алматы, 2017. С. 150.
- 7 Чепуштанова Т. А., Мотовилов И. Ю., Луганов В. А., Гусейнова Г. Д., Токтагулова А. К. Получение нанопорошков оксидов железа методом восстановления хлоридов железа // Промышленность Казахстана. 2017. № 1(100). С. 78–82.
- 8 Mohapatra M., Anand S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides // *Int. J. Engineering, Science and Technology*. 2010. Vol. 2, No. 8. P. 127–146.
- 9 Rahman M. M., Khan S. B., Jamal A., Faisal M., Aisiri A. M. Iron oxide nanoparticles, in: *Nanomaterials*, INTECH Open Access Publisher, 2011. P. 43–66. DOI: 10.5772/27698
- 10 Sreeram K. J., Indumathy R., Rajaram A., Nair B. U., Ramasami T. Template synthesis of highly crystalline and monodisperse iron oxide pigments of nanosize // *Mater. Res. Bull.* 2006. Vol. 41, No. 10. P. 1875–1881.
- 11 Baker A. S. J., Brown A. S. C., Edwards M. A., Hargreaves J. S. J., Kiely C. J., Meagher A., Pankhurst Q. A. A structural study of hematite samples prepared from sulfated goethite precursors: The generation of axial mesoporous voids // *J. Mater. Chem.* 2000. Vol. 10. P. 761–766.
- 12 Никифорова Е. Ю., Килимник А. Б. Синтез ультрамикродисперсного железо-никелевого порошка электрохимическим способом // Вестник ТГТУ. 2012. Т. 18. С. 65–67.
- 13 Zhang Z., Zhang Q., Xu L., Xia Y. Preparation of nanometer  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by an electrochemical method in non-aqueous medium and reaction dynamics // *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*. 2007. Vol. 37. P. 53–56.