

EDN: LQJRDТ

УДК 621.762:669.1

2.2.6

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА ОКСИДА ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ КАРБАМИДНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Д.К. Минабутдинов¹, Н.Ф. Кашапов², Л.Н. Кашапов^{1,3}

¹Казанский федеральный университет
Российская Федерация, 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18

²Институт механики и машиностроения ФИЦ КазНЦ РАН
Российская Федерация, 420111, г. Казань, ул. Лево-Булачная, 32

³Институт прикладных исследований АН РТ
Российская Федерация, 420111, г. Казань, ул. Лево-Булачная, 36а

Аннотация. Порошки оксидов железа представляют собой важную группу неорганических материалов, широко применяемых в промышленности благодаря своей доступности, стабильности свойств и разнообразию цветовых оттенков. Их окраска обусловлена наличием оксидов железа (II) и (III), а также их гидратированных форм. В зависимости от состава и структуры порошки могут быть желтыми (гидратированный оксид железа III, гетит), красными (гематит), черными (магнетит) или коричневыми (смешанные фазы). Синтетические железноокисные порошки обладают высокой химической чистотой, чистотой цвета, дисперсностью и устойчивостью к воздействию света, щелочей и слабых кислот, что делает их востребованными в промышленности, например, в производстве красок, пластмасс, строительных материалов, керамики, магнитных материалов и радиозащитных покрытий.

Ключевые слова: оксиды железа, мелкодисперсные порошки, железноокисные пигменты, магнетит, гематит, гетит.

Введение

Порошки оксидов железа представляют собой важную группу неорганических материалов, критически важных для промышленности, преимущественно в лакокрасочной промышленности, производства полимеров и строительных материалов, благодаря своей доступности, стабильности и широкой палитре оттенков [1]. Однако их применение сталкивается с ключевой научной проблемой: ограниченная термостабильность (особенно желтых гидратированных форм $>200^{\circ}\text{C}$) [4] и технологические компромиссы между химической чистотой, чистотой цвета, дисперсностью и экономической эффективностью синтеза. Существующие промышленные методы (осаждение, прокаливание солей, восстановление нитросоединений) хотя и обеспечивают базовые свойства, но не всегда позволяют достичь требуемых эксплуатационных характеристик для современных материалов, особенно при необходимости высокой термостойкости или специфической морфологии частиц [2, 3, 5]. В частности, остается нерешенным вопрос разработки рентабельных и экологически приемлемых технологий получения порошков оксидов железа с управляемыми свойствами. Целью данной работы является комплексный анализ традиционных и инновационных методов синтеза порошков оксидов железа на примере пигментов (желтых, красных, черных, коричневых), включая оценку перспектив [карбамидного] метода. В статье систематизированы зависимости "состав-структура-свойства", критически оценены преимущества и недостатки каждого подхода, и определены направления для оптимизации технологий в контексте повышения функциональности и снижения себестоимости продукции.

Оксиды железа и его гидратированные формы

Железо с кислородом образует ряд оксидов: оксид железа (II) (FeO), оксид железа (III) (Fe_2O_3), оксид железа (II, III) (Fe_3O_4), гидрат оксида железа (II) $\text{FeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, и гидрат оксида железа (III) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [1]. Почти все соединения железа окрашены: при наличии в них катиона Fe^{2+} , являющегося слабым хромофором, — в светлый зеленовато-желтый цвет, а при наличии катиона Fe^{3+} , сильного хромофора, — в буро-красный или желто-бурый цвет [1]. Совместное присутствие ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} вызывает синее или черно-синее окрашивание [1].

По химическому составу порошки оксидов железа представляют собой оксид железа (II или III), гидрат оксида железа (II или III) или оксид железа окись-закаисной формы (II и III) [1]. Эти соединения в чистом виде, в смеси между собой и в смеси с наполнителями образуют весь комплекс порошков оксидов железа — синтетических и природных [1].

Между химическим составом и цветом порошков оксидов железа существует определенная зависимость, а именно: желтые оксиды железа являются гидратами оксида железа (III) [1, 4], красные — оксидом железа (III) [1], черные — оксидом железа (II, III) [1], а коричневые — гидратированным оксидом железа (III) или смешанными фазами [1].

Применение порошков оксидов железа

Широкое применение порошки оксидов железа нашли в производстве цветных строительных материалов и изделий - искусственный камень, тротуарная плитка, черепица и т.д. [1]. Они применяются также в производстве оксидных тонеров для принтеров, керамической глазури, катализаторов химических процессов, магнитных порошков и лакокрасочных покрытий [1, 6, 7]. Кроме того, порошки оксидов железа широко применяются как для непосредственного окрашивания пластмасс в массе, так и для производства суперконцентратов [1, 4].

Важным преимуществом оксидов железа по сравнению со многими органическими пигментами является их термическая стабильность при температурах переработки большинства полимеров [1, 4].

Однако это не относится к желтым оксидам-гидроксидам железа, которые выделяют воду и превращаются в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температурах около 200°C [4]. Для решения этой проблемы помимо смесевых термостойких пигментов с оксидом цинка или марганца разработаны специальные желтые железистоокисные пигменты для применения в пластмассах [4]. За счет химической модификации поверхности частиц пигментов температура их термической деструкции увеличена до 260°C , что позволяет использовать их для окрашивания полиэтилена низкого давления и полистирола [4]. Разработан желтый пигмент, представляющий собой стабилизированный оксид железа/цинка, который стабилен до 300°C , и может использоваться для конструкционных пластмасс, включая АБС-пластик и полиамид [4].

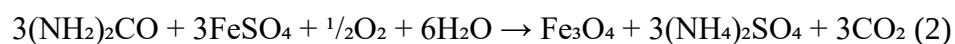
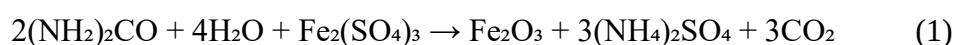
Производство порошков оксида железа

Современные синтетические порошки оксидов железа выпускаются с использованием последних научных технологий, что в свою очередь позволяет не только получать продукцию высокого качества, но и контролировать множество параметров самого синтеза, которые определяют специальные свойства оксидов железа и дают возможность создавать продукт с заданными характеристиками [2, 3, 5, 6]. Синтетические порошки оксидов железа получают из солей железа методом химического осаждения и прокаливания, а также из металлического железа путем окисления [1]. Природные соответственно путем обогащения и измельчения природных руд, таких как магнетит, гематит, лимонит и др. [1].

В настоящее время в промышленных масштабах используются четыре основные технологии получения порошков оксида железа [1]:

1. Метод осаждения – осаждение оксидов и гидрооксидов железа из водных растворов солей железа;
2. Метод окисления – окисление железа;
3. Процесс Лаукса – использование железа в качестве восстановителя нитросоединений;
4. Обжиг – получения оксидов железа путем обжига, например, сульфатов железа.

В нашей работе, для синтеза порошков оксида железа, за основу был выбран метод осаждения, а именно осаждение оксидов железа из водного раствора сульфата железа карбамидом, с последующей промывкой, сушкой и прокалкой [аналоги 2, 3, 5]. В ходе работы были получены порошки оксида железа (III) (α -Fe₂O₃) и оксида железа (II, III) (Fe₃O₄) по химическим взаимодействиям:



В ходе проведения синтеза по реакции (2) возникли сложности с скоростью окисления и достижения необходимого содержания оксидов железа. Для ускорения процесса окисления железа до степени окисления III был применен катализатор тетрасульфоталлоцианин кобальта (КС-ТСФК) [2]. В результате были получены порошки оксидов железа с следующими характеристиками (таблицы 1, 2):

Таблица 1. Для оксида железа (III) (Fe₂O₃)

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя
1	Массовая доля соединений железа на Fe ₂ O ₃ %	97,09
2	Массовая доля веществ растворимых в воде, %	0,15
3	pH водной вытяжки	4,21
4	Маслоемкость, г/100 г пигмента	29

Таблица 2. Для оксида железа (II, III) (Fe₃O₄)

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя
1	Массовая доля соединений железа на Fe ₂ O ₃ , %	97,63
2	Массовая доля веществ растворимых в воде, %	0,47
3	pH водной вытяжки	5,66
4	Маслоемкость, г/100 г пигмента	21

Заключение

Был успешно реализован синтез инновационным методом осаждения карбамидом для синтеза высококачественных железооксидных порошков, достигнута рекордная чистота (>97%) для обоих типов оксидов (α -Fe₂O₃ и Fe₃O₄). Проблема скорости окисления для Fe₃O₄ была решена путём применения катализатора КС-ТСФК (тетрасульфоталлоцианин кобальта)

Преимущества данного синтеза перед традиционными методами [1, 2, 3, 5]:

1. Высокая химическая чистота – в традиционных методах синтеза содержание соединений железа в пересчете на Fe₂O₃ 90-95%, в разработанном более 97%;

2. Отсутствие токсичных отходов, таких как H_2SO_4 , HNO_3 , а также безопасный осадитель (карбамид, 3 класс опасности);
3. Получение ценного побочного продукта – сульфат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$, применяемый в качестве удобрения.

Были решены критически важные технологические решения:

1. Для оксида железа (III) ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) оптимизирован гидролиз карбамида, а именно контроль размера частиц и химической чистоты;
2. Для оксида железа (II, III) (Fe_3O_4) применен катализатор КС-ТСФК для оптимальной кинетики окисления и обеспечения стехиометрию Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:2$);
3. Оксид железа (III) ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) получился с отличными характеристиками для применения в качестве пигмента [1]. Оксид железа (II, III) (Fe_3O_4) перспективен для применения в качестве магнитного наполнителя и электромагнитного экранирования в электронике [6, 7, 9]. При этом простота процесса синтеза и доступные реагенты облегчают промышленное внедрение.

Благодарности

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного заказа в сфере научной деятельности в рамках проекта FZSM-2022-0019.

Список литературы

1. Беленький Е. Ф. Химия и технология пигментов / Беленький Е. Ф., Рискин И. В. – Л.: Химия, 1974. – 448 с.
2. Пат. 61-186225 Япония, МПК С 01 G 49/02, Н 01 F 1/11. Способ получения магнитного железооксидного пигмента; заявл. 15.02.85; № 60-26410; опубл. 19.08.06. – 5 с.
3. Патент, США, № 4142915, публикация 06.03.79, МКИ С 09 С 1/24, НКИ 106-304. Железооксидные пигменты и способ их получения / Giessler P., Schiele C. (BASF AG); опубл. 06.03.79; НКИ 106-304.
4. Патент, Япония, заявка 82 – 7638, заявл. 02.07.85, № 60 – 146391, опубл. 14.01.87, МКИ С 01 G 49/00
5. Laurent S. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physico-chemical characterizations, and biological applications / S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch et al. // Chem. Rev. 2008; 108(6):2064–2110. DOI: 10.1021/cr068445d
6. Tartaj P. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine / P. Tartaj, M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2003. – Vol. 36, № 13. – P. R182–R197. – DOI: 10.1088/0022-3727/36/13/201.
7. Крешков А. П. Курс аналитической химии и количественный анализ / А.П. Крешков, А.А. Ярославцев. – М.: Госхимиздат, 1954. – 532 с.
8. Laurent S. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications / S. Laurent, D. Forge, M. Port et al. // Nanomedicine. – 2010. – Vol. 5, № 2. – P. 219–224. – DOI: 10.2217/nnm.09.95.
9. Liu Z. Iron oxide nanoparticles for photothermal therapy: synthesis and applications / Z. Liu, J.P. Meyer, D. Liu et al. // ACS Nano. – 2018. – Vol. 12, № 7. – P. 6003–6016. – DOI: 10.1021/acsnano.7b08797.

RODUCTION OF IRON OXIDE POWDER BY CARBAMIDE DEPOSITION

D.K. Minabutdinov¹, N.F. Kashapov², L.N. Kashapov^{1,3}

¹Kazan Federal University
Russian Federation, 420008, Kazan, Kremlyovskaya St., 18

²Institute of Mechanics and Engineering, Federal Research Center «Kazan Scientific Center of
Russian Academy of Sciences»
Russian Federation, 420111, Kazan, Levobulachnaya St., 32

³ Institute of Applied Research of the Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan
Russian Federation, 420011, Kazan, Levobulachnaya St., 36a

Absrtact. Iron oxide powders are an important group of inorganic materials widely used in industry due to their accessibility, stability of properties and a variety of color shades. Their coloration is due to the presence of iron (II) and (III) oxides, as well as their hydrated forms. Depending on the composition and structure, the powders can be yellow (hydrated iron III oxide, goethite), red (hematite), black (magnetite) or brown (mixed phases). Synthetic iron oxide powders have high chemical purity, color purity, dispersion and resistance to light, alkalis and weak acids, which makes them in demand in industry, for example in the production of paints, plastics, building materials, ceramics, magnetic materials and radiation protection coatings

Keywords: iron oxides, fine powders, iron oxide pigments, magnetite, hematite, goethite.

Материалы представлены на Международной научно-практической конференции «Современные подходы и практические инициативы в инженерных науках» (г. Казань, 2-3 октября 2025 года).

Статья представлена в редакцию 15 августа 2025 г.