

Производство пигментов для бетона на основе железосодержащих промышленных отходов (обзор)

© 2021. Н. В. Сырчина¹, к. х. н., доцент, с. н. с.,

Л. В. Пилип², к. в. н., доцент,

¹Вятский государственный университет,

610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

²Вятский государственный агротехнологический университет,

610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, д. 133,

e-mail: nvms1956@mail.ru, pilip_larisa@mail.ru

Железосодержащие промышленные отходы (Fe-отходы) могут найти применение в качестве вторичных сырьевых ресурсов для получения железооксидных пигментов (ПЖО). Базовую основу ПЖО составляют гематит Fe_2O_3 (красный цвет), гётит $FeOOH$ (жёлтый цвет), магнетит Fe_3O_4 (чёрный цвет). Для переработки в ПЖО пригодны пиритные огарки, отработанные железооксидные катализаторы, отходы синтеза пигментного TiO_2 , кислые шахтные воды, шламы газоочистки конверторного производства, отходы переработки бокситов в глинозём, отработанные травильные растворы и др. К основному потребителю ПЖО относится строительная промышленность. Широкая цветовая гамма, устойчивость к воздействию солнечного света, атмосферных факторов, щелочей и слабых кислот, благоприятные гигиенические характеристики позволяют использовать ПЖО в качестве наполнителей для окрашивания бетона, кирпича, тротуарной плитки, черепицы в различные оттенки красного, жёлтого, оранжевого, коричневого цветов. Цветовая гамма ПЖО может быть расширена за счёт включения в их состав некоторых добавок: оксидов различных металлов, органических хромофоров и др. Для переработки Fe-отходов в пигменты могут использоваться классические технологические процессы Лаукса и Пеннимана, методы осаждения и термического разложения, а также широкий спектр упрощённых технологических решений, основанных на прокаливании богатых железом соединений. Пигменты, получаемые классическими методами, отличаются стабильным составом и более высоким качеством, чем пигменты, получаемые упрощёнными способами. К достоинствам последних следует отнести минимальное количество образующихся вторичных отходов, невысокие затраты на внедрение технологий в практику, умеренную стоимость получаемых ПЖО. Общим недостатком классических и предлагаемых упрощённых технологических решений является недостаток внимания к вопросам утилизации образующихся вторичных отходов. Рациональное решение соответствующей проблемы позволит успешно реализовать комплексный подход к переработке сырьевых ресурсов и вернуть в экономический оборот тысячи тонн складированных на полигонах Fe-отходов.

Ключевые слова: железосодержащие отходы, пигменты для бетона, железооксидные пигменты, технология железооксидных пигментов.

Production of pigments for concrete based on iron-containing industrial waste

© 2021. N. V. Syrchina¹ ORCID: 0000-0001-8049-6760^{*}

L. V. Pilip² ORCID: 0000-0001-9695-7146^{*}

¹Vyatka State University,

36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

²Vyatka State Agrotechnological University,

133, Oktyabrsky Prospekt, Kirov, Russia, 610017,

e-mail: nvms1956@mail.ru, pilip_larisa@mail.ru

Iron-containing industrial waste (Fe-waste) can be used as secondary raw materials for the production of iron oxide pigments (PIO). The basis of PIO is hematite Fe_2O_3 (red), goethite $FeOOH$ (yellow), magnetite Fe_3O_4 (black). Pyrite cinders, spent iron oxide catalysts, waste of synthesis pigment TiO_2 , acid mine waters, gas cleaning sludge of converter production, waste from processing bauxite into alumina, spent pickling solutions and others can be used for processing into PIO. The main consumer of PIO is the construction industry. A variety of colors, resistance to sunlight, atmospheric factors, alkalis and weak acids, good hygienic characteristics will make it possible to use PIO as fillers for painting concrete, brick, paving slabs, tiles in various shades of red, yellow, orange, brown. The color range of PIO can be expanded due to

the inclusion of additives in the composition of pigments: oxides of various metals, organic chromophores and others. The classic processes of Laux and Penniman, methods of precipitation and thermal decomposition, simplified process solutions based on the calcination of iron-rich waste can be used for convert waste into pigments. Pigments obtained by classical methods are characterized by a stable composition and higher quality than pigments obtained by simplified methods. The advantages of simplified technologies are the minimum amount of secondary waste generated, low costs for the introduction of technologies into practice, and the moderate cost of the resulting PIO. The main disadvantage of the classical and simplified technological solutions proposed by various authors is the poor study of issues related to the disposal of the resulting secondary waste. Rational way out of this problem will make it possible to successfully implement an integrated approach to the processing of raw materials and return thousands of tons Fe-waste stored at landfills to the economic turnover.

Keywords: iron-containing waste, pigments for concrete, iron oxide pigments, technology of iron oxide pigments.

Разработка и оптимизация технологий, позволяющих использовать промышленные отходы в качестве вторичных материальных ресурсов, является важнейшей задачей современности. Внедрение соответствующих технологий в практику позволяет существенно снизить темпы накопления экологически опасных материалов в окружающей среде (ОС), расширить материально-сырьевую базу, увеличить ресурсный потенциал, повысить эффективность производства. Особенностью промышленных отходов, по сравнению с бытовыми, является относительная однородность, что существенно облегчает поиск возможных вариантов их вторичного использования. Вместе с тем, выделение целевых компонентов из отходов материалов сопряжено с большими экономическими затратами, что существенно снижает интерес предприятий к переработке вторичных ресурсов. Анализ складывающейся ситуации показывает, что наиболее жизнеспособными могут быть только такие технологии, которые позволяют получать на основе отходов востребованные на рынке продукты с высокой добавленной стоимостью [1]. К таким продуктам можно отнести синтетические неорганические пигменты [2].

Цель настоящего обзора состоит в оценке перспектив использования промышленных отходов в качестве сырья при производстве пигментов для бетона, а также систематизации имеющихся технологических решений и подходов, позволяющих перерабатывать промышленные отходы в пигментные материалы.

Объекты и методы исследования

Объектом представленного исследования являются опубликованные российские и зарубежные источники, посвященные проблеме использования вторичных материальных ресурсов для производства железоксидных пигментов для бетона. Для достижения поставленной цели использовали обзорно-аналитический метод, направленный на кри-

тический анализ, систематизацию, обобщение и структурирование результатов, полученных другими исследователями. Собранный материал (1949–2021 гг.) использовался для выявления перспективных направлений переработки отходов, содержащих хромофорные компоненты, в пигменты пригодные для окрашивания бетона. Основное внимание уделяли достигнутому технологическому уровню переработки отходов в пигменты, выделению аспектов проблемы, на которые ответы уже получены, а также вопросов, которые требуют дополнительных исследований. Поиск и отбор информации осуществляли в библиографических базах данных научного цитирования Web of Science Core Collection (Clarivate Analytics), eLIBRARY.RU (научная электронная библиотека), FindPatent.ru (реестр интеллектуальной собственности). Для поиска информации использовали поисковые системы Yandex и Google.

Пигменты для бетона

Бетон является одним из наиболее распространённых строительных материалов [3]. Естественным цветом бетона является серый. Для улучшения декоративных характеристик этого материала используются специальные наполнители, к числу которых относятся пигменты [4–6]. В соответствии с ГОСТ Р 56585-2015, DIN EN 12878-201 и ASTM C979/C979M-2016 пигменты для бетона должны проявлять высокую окрашивающую способность, устойчивость к воздействию агрессивной щелочной среды, слабых кислот, света, атмосферных факторов, не оказывать отрицательного влияния на свойства самого бетона и изделий из этого материала, иметь благоприятные гигиенические характеристики и относительно низкую стоимость [5–7]. Соответствующим требованиям наилучшим образом отвечают синтетические железоксидные пигменты (ПЖО), к основным преимуществам которых следует отнести нетоксичность,

химическую стабильность в составе бетона и в ОС, разнообразную цветовую гамму, доступную цену, практически неограниченную сырьевую базу, включающую разнообразные железосодержащие промышленные отходы [8, 9]. Чаще всего для окрашивания бетона применяют ПЖО красного, жёлтого, коричневого и чёрного цветов [10]. Оптимальные дозировки пигментов в бетонные смеси различаются в зависимости от формы (порошок, гранулы, паста), в которой выпускается окрашивающая добавка. Расход порошковых пигментов обычно составляет около 5% от массы входящего в состав бетона цемента. Более высокие дозировки могут привести к ухудшению прочности бетонных изделий, при этом цветовые характеристики материала заметно не улучшаются [11, 12].

По объёмам производства ПЖО занимают второе место в мире в группе синтетических неорганических пигментов, уступая только пигментам на основе TiO_2 . Лидерами по производству ПЖО являются Китай и Германия. По имеющимся оценкам, объём мирового рынка пигментов на основе оксидов железа в 2020 г. достиг 2,2 млрд долларов США и, как ожидается, в период с 2021 по 2028 гг. будет расти в среднем на 4,7% в год, что обусловлено интенсивным развитием строительной отрасли в развивающихся странах. Наибольшим спросом пользуются пигменты красного цвета. В США доля красных пигментов достигает 42,9% от общего объёма потребляемых ПЖО [13].

Растущий спрос на пигменты свидетельствует о целесообразности внедрения технологий переработки промышленных отходов в окрашивающие добавки для бетона. Использование отходов производства в качестве сырья для получения пигментов позволит снизить себестоимость целевых продуктов.

Оптические свойства железооксидных пигментов

Оптические свойства оксидов железа определяются электронными переходами с участием частично занятых d-орбиталей атомов Fe. Для соединений Fe(III) характерен более насыщенный, а для соединений Fe(II) – менее насыщенный цвет [14, 15]. В качестве пигментов наибольшее применение находят такие соединения, как гематит $\alpha-Fe_2O_3$ (красный цвет), лимонит или гётит $\alpha-FeO(OH)$ (жёлтый цвет), магнетит Fe_3O_4 (чёрный цвет). Кроме того, пигменты чёрного цвета могут быть синтезированы и на основе гематита [16].

Гематит сохраняет термодинамическую устойчивость при нагревании до 1200 °С. Менее устойчивый магнетит (в форме порошка) при нагревании до 450–600 °С в условиях доступа кислорода окисляется до гематита, что приводит к изменению цвета материала. Наименьшая устойчивость к нагреванию характерна для гётита. При повышении температуры до 180 °С он начинает терять воду. Промежуточные продукты термического разложения гётита могут приобретать различные оттенки оранжево-красно-коричневой гаммы [17–20]. Характерной особенностью соединения является игольчатая структура. Яркость и цветовой оттенок ПЖО на основе гётита во многом определяются условиями проведения синтеза $FeO(OH)$ и особенностью использования соответствующих пигментов в качестве красителей. Цветовое восприятие поверхностей, окрашенных жёлтыми ПЖО, зависит от того, под каким углом падает свет по отношению к направлению длинной оси фотохромных частиц. Соответствующий оптический эффект в определённой степени ограничивает практическое применение чисто жёлтых пигментов на основе гётита [21].

Коричневые и оранжевые ПЖО обычно представляют собой сложную композицию различных оксидов и гидроксидов железа [22, 23], что существенно затрудняет описание их химического состава и структуры.

Выраженная зависимость цвета ПЖО от химического состава, кристаллического строения, особенностей технологии получения, гранулометрического состава, размера и формы частиц, наличия и характера примесей, с одной стороны, обуславливает серьёзные технологические проблемы, возникающие при синтезе пигментов заданной цветовой гаммы, а с другой – расширяет перспективы получения ПЖО самых разнообразных оттенков [24–30]. Известно, что включение в состав пигментов на основе магнетита соединений Cu, Ni, Al, Cr, Ti и Zr позволяет получить иссиня-чёрный цвет особой глубины [31, 32]. Включение в состав оксидов Fe оксидов Al, Mg и Ca способствует синтезу высококачественных ПЖО коричневого цвета [33]. Кроме того, суспензия синтезированных методом осаждения оксидов железа может быть использована в качестве основы для осаждения других хромофорных соединений (фталоциановых и моноазокрасителей, индигоидных и антрахиноидных кубовых красителей и др.), что позволяет получать не характерные для ПЖО оттенки зелёного и синего цветов [34].

Технологические основы синтеза железоксидных пигментов

Технология синтеза ПЖО базируется на следующих основных (классических) производственных процессах: процесс Лаукса (Laux-process), процесс Пеннимана (Penniman-process), метод осаждения, термическое разложение железного купороса (sorperas red process). Во всех этих процессах в качестве основного сырья могут использоваться железосодержащие промышленные отходы.

В процессе Лаукса оксиды железа получают за счёт окисления металлического железа нитробензолом [35]. Соответствующая технология позволяет синтезировать высококачественные ПЖО чёрного и жёлтого цветов. Пигмент красного цвета (Fe_2O_3) можно получить прокаливанием чёрного Fe_3O_4 в условиях доступа кислорода, однако для красных ПЖО, получаемых по соответствующей технологии, характерна тенденции к флокуляции и агломерации [36]. В качестве сырья могут быть использованы различные отходы металлического железа (опилки, стружка, лом). Основным достоинством процесса является относительно низкая энергоёмкость. К недостаткам следует отнести сложную технологию, необходимость использования дорогостоящего оборудования, экологическую опасность анилина, образующегося при восстановлении нитробензола [37].

Для получения ПЖО по методу Пеннимана, металлическое железо помещают в раствор FeSO_4 (или другой соли Fe^{2+}), раствор нагревают и продувают воздухом. В соответствующих условиях Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} . Соли Fe^{3+} гидролизуются, в результате чего в осадок выпадают гидраты оксидов $\text{Fe}(\text{III})$, которые используют для получения пигментов. Параллельно происходит окисление металлического Fe до Fe^{2+} , что обеспечивает дальнейшее протекание процесса [38]. На базе метода были разработаны многочисленные способы получения высококачественных пигментов оттенков красного цвета. Модификации касались способов окисления металлического Fe и солей $\text{Fe}(\text{II})$, условий реализации процесса, способа осаждения гидратов оксида $\text{Fe}(\text{III})$ и их дальнейшей переработки в товарные формы пигментов [39–42]. Наиболее чистый красный цвет удаётся получить при осаждении гидратов оксида $\text{Fe}(\text{III})$ на зародышах (ядрах) гематита [43]. Суспензию зародышей можно получить за счёт окисления железа (железного лома) разбавленной азотной кислотой

при нагревании [44]. Преимуществом метода является высокое качество пигментов, разнообразие получаемых оттенков красного цвета, а также возможность переработки отходов железа в товарные продукты с высокой добавленной стоимостью. К недостаткам следует отнести сложность и длительность реализации технологии.

Метод осаждения основан на прямом выделении гидратов оксида $\text{Fe}(\text{III})$ из растворов солей $\text{Fe}(\text{II})$ путём добавления в исходный раствор щелочного агента в присутствии воздуха в качестве окислителя [45]. Кроме атмосферного кислорода для окисления $\text{Fe}(\text{II})$ могут использоваться и другие вещества. При получении красных ПЖО из сульфатных и хлоридных отходов, образующихся при переработке периклаза и хромитового концентрата, в качестве окислителя предлагается использовать пероксид водорода [46]. Для повышения значений pH раствора находят применение гидроксиды и карбонаты натрия или калия [47], аммиак [42, 48, 49], доломитовая мука [50]. Для обеспечения равномерного развития окраски в маточный раствор может добавляться подходящая затравка, например, тонкая суспензия гематита. Соединения, выполняющие функцию затравки, могут синтезироваться и непосредственно в технологическом процессе производства красителя [51–53]. К достоинствам метода следует отнести широкий спектр пригодных для использования в качестве сырья отходов [54]. Основными недостатками являются сложность получения пигментов заданного оттенка, недостаточная чистота осаждаемых соединений, а также проблемы утилизации отработанных растворов.

Метод термического разложения основан на переходе менее стабильных соединений железа при нагревании в более стабильные (обычно Fe_2O_3). Метод экономически целесообразен только при переработке дешёвого сырья, в первую очередь, отходов производства [55]. К такому сырью можно отнести конверторный сталеплавильный шлак [56], железосодержащие отходы производства пигментного TiO_2 [57, 58] и некоторые другие материалы. Соответствующие отходы обеспечивают основательную сырьевую базу для производства ПЖО. По имеющимся оценкам, выход $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на 1 т произведённого TiO_2 достигает 6 т. Утилизация отхода представляет серьёзную экологическую проблему [59, 60]. Внедрение технологии переработки $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в пигментные материалы может

иметь большое природоохранное значение. Процесс разложения $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ проводят в окислительных условиях, благодаря чему **Fe(II) окисляется до Fe(III)**. Цвет получаемых пигментов существенно зависит от условий проведения процесса. Разложение FeSO_4 при 600 °С на воздухе приводит к получению оранжевых пигментов, повышение температуры до 700–750 °С позволяет получить пигменты красно-оранжевых оттенков, для получения тёмно-красных пигментов требуется нагревание до 800 °С, при более высоких температурах (около 850 °С) получают соединения пурпурно-фиолетового цвета. Структура, характерная для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, формируется при достижении 900–950 °С [61]. Существенное влияние на цвет получаемых продуктов оказывают и содержащиеся в сырье примеси [62]. Достоинством метода является ориентация на переработку многотоннажных железосодержащих отходов, а существенным недостатком высокая энергоёмкость процесса, проблематичность получения красных пигментов заданного оттенка [63], утилизация токсичных оксидов серы.

Для некоторых видов железосодержащих отходов разработаны упрощённые технологии, позволяющие получать ПЖО, пригодные для окрашивания бетона. К таким видам сырья можно отнести красный шлам (КШ) – отход переработки бокситов (процесс Байера) [64]. По имеющимся оценкам, мировые объёмы накопленных КШ могут достигать 4 млрд т. Поскольку складированный КШ представляет серьёзную экологическую опасность, разработка технологий переработки этого отхода в товарные продукты имеет большое практическое значение [65]. Пигменты красного цвета можно получить за счёт выделения из КШ мелкой фракции, промывания её, высушивания и прокаливания, а пигменты чёрного цвета – при прокаливании мелких фракций при температуре 500–1000 °С в условиях дефицита кислорода [66, 67].

Ещё более простая технология получения ПЖО может быть реализована в случае переработки отходов газоочистки металлургических производств [68]. Технология включает выделение из шламов газоочистки пылевой фракции, её сушку и измельчение до размера зёрен 1–10 мкм. Получаемый таким образом продукт (ПЖО) пригоден для получения цветного бетона.

Пигменты красного цвета могут быть синтезированы на основе оксидов железа, образующихся при термическом разложении

отходов травления углеродистых сталей. Для получения ПЖО оксиды железа подвергаются мокрому размолу в присутствии нейтрализующего агента, отмывают от водорастворимых солей и высушивают [69].

Смешивание прокатной окалины, образующейся при горячей обработке стали, с оксидами железа с последующим нагреванием смеси до 200–900 °С в окислительных условиях приводит к получению ПЖО чёрного, коричневого или красного цветов [70].

К основным достоинствам упрощённых технологий можно отнести умеренные материальные затраты на внедрение технологий в практику, более низкую себестоимость целевого продукта и более низкое количество образующихся вторичных отходов. Главный недостаток – относительно низкое качество целевых продуктов.

Заключение

Обзор опубликованных материалов свидетельствует о том, что накопленная к настоящему времени совокупность технологических решений может составить надёжную базу для развития производства ПЖО на основе промышленных отходов. К числу соответствующих отходов можно отнести отработанные железооксидные катализаторы, пиритные огарки, отходы очистки железистых подземных вод, кислые шахтные воды, шламы газоочистки конверторного производства, отходы глинозёмного производства, отходы производства пигментного TiO_2 , отходы скважинной гидродобычи железных руд, отработанные травильные растворы, осадки электрохимической очистки сточных вод гальванического производства, железную окалину, железный лом.

Основным недостатком классических технологий и предлагаемых различными авторами упрощённых технологических решений является недостаточная проработка вопросов рационального использования образующихся вторичных отходов. Успешное решение проблемы минимизации отходов позволит существенно продвинуться в направлении комплексной переработки сырьевых ресурсов, снизить экологическую нагрузку на ОС, вернуть в экономический оборот тысячи тонн складированных на полигонах железосодержащих отходов, а также снизить себестоимость и расширить ассортимент востребованных промышленностью пигментных материалов.

References

1. Kasimov A.M., Minyaylo V.P., Leonova O.E., Kovalenko A.M. Economic aspects processing of processes and disposal industrial waste // *Vostochno-Evropeyskiy Zhurnal Peredovykh Tekhnologiy*. 2008. No. 3 (32). P. 23–25 (in Russian).
2. Gavrilenko V.A. What and where import Russian chemists buy? [Internet resource] <http://vestkhimprom.ru/posts/chto-i-gde-zakupayut-khimiki-rossii-po-importu> (Accessed: 30.09.2021).
3. Kodzoev M.B., Isachenko S.L. Light transmitting concrete // *Bulletin of Science and Practice*. 2018. V. 4. No. 6. P. 184–187 (in Russian).
4. Dvořák K., Gazdič D. Effect of ratio of liquid pigment on colouring cement matrix // *Solid State Phenomena*. 2019. V. 296. P. 3–8. doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.296.3
5. Hospodarova V., Junak J., Stevulova N. Color pigments in concrete and their properties // *Pol-lack Periodica*. 2015. V. 10. No. 3. P. 143–151. doi: 10.1556/606.2015.10.3.15
6. Junák J., Junáková N., Šálkova V. Effect of colour pigment on selected properties of fly ash concrete. Part 1: Compressive strength and water absorption // *Key Engineering Materials*. 2020. V. 838. P. 67–73.
7. Buxbaum L., Pfaff G. *Industrial inorganic pigments: third, completely revised edition*. Germany: John Wiley & Sons, 2005. 313 p.
8. Mufti N., Atma T., Fuad A., Sutadji E. Synthesis and characterization of black, red and yellow nanoparticles pigments from the iron sand // *3rd International Conference on Theoretical and Applied Physics 2013 (ICTAP 2013)*: AIP Conf. Proc. 2014. V. 1617. P. 165–169. doi: 10.1063/1.4897129
9. Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Kantor G.Ya. Obtaining inorganic pigments from galvanic waste // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 1. P. 22–29 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4304-2021-1-022-029
10. Kramar L.Ya., Trofimov B.Ya., Dobrovolskiy I.P. Locally produced iron oxide pigments for decorative concrete // *Vestnik YuUrGU*. 2012. No. 17 (276). P. 58–61 (in Russian).
11. Kořátková J., Reiterman P. Coloured concrete with focus on the properties of pigments // *Advanced Materials Research*. 2014. V. 1054. P. 248–253. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1054.248
12. Lee H.-S., Lee J.-Y., Yu M.-Y. Influence of iron oxide pigments on the properties of concrete interlocking blocks // *Cement and Concrete Research*. 2003. V. 33. No. 11. P. 1889–1896. doi: 10.1016/S0008-8846(03)00209-6
13. Iron oxide pigments market size, share & trends analysis report by product (synthetic, natural), by color (red, yellow, black, blends), by application (construction, coatings, plastics, paper), and segment forecasts, 2021–2028 // *Market Analysis Report* [Internet resource] <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/iron-oxide-pigment-market> (Accessed: 21.09.2024).
14. Koehler P., Schneider V., Kischkewitz J. Causes of color in iron oxide pigments // *Surface Coating International*. 2014. V. 97. No. 2. P. 121–125.
15. Sherman D.M., Marfunin A.S. *Electronic structures of iron oxides and silicates* // *Advanced Mineralogy*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1994. P. 327–340. doi: 10.1007/978-3-642-78523-8_22
16. Fitriawan M., Rahman T.P., Yulianto A., IkonoR., Nugroho D.W., Rochman N.T. Characterization of black pigment based on iron oxide from mill scale by simple burning method // *Unnes Physics Journal*. 2016. V. 5. No. 2. P. 27–31.
17. Liu H., Chen T., Xuehua Z., Qing C., Frost R.L. Thermal treatment of natural goethite: Thermal transformation and physical properties // *Thermochimica Acta*. 2013. V. 568. P. 115–121. doi: 10.1016/j.tca.2013.06.027
18. Sinhababu M., Roy A., Kumar N., Dutta M., Sundaram S., Karazhanov S., Udayabhanu G. Surface treatment of industrial-grade magnetite particles for enhanced thermal stability and mitigating paint contaminants // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. Article No. 2299. doi: 10.3390/nano11092299
19. Sabarudin A. Synthesis of hematite pigments (α -Fe₂O₃) by thermal transformations of FeOOH // *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*. 2013. V. 2. No. 1. P. 27–34.
20. Epikhin A.N., Krylova A.V. Obtaining iron oxide pigments for mineral paints from solid iron-containing waste // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2003. V. 76. No. 1. P. 21–23 (in Russian).
21. Burow W., Oehlert W. Heat-stable iron oxide yellow pigments // *Patent US 6117228 A*. Application: US 09/192670, 16.11.1998. Data of publication: 12.09.2000.
22. Bennetch L.M. Preparation of brown oxide of iron // *Patent US 2574459 A*. Application: 768277, 12.08.1947. Data of publication: 13.11.1951.
23. Burow W., Oehlert W., Pitzer U., Bade H. Use of synthetic, iron raw materials for preparing iron oxide pigments // *Patent US 6086846 A*. Application: 09/164039, 28.02.1996. Data of publication: 11.07.2000.
24. Ismunandar Nurdini N., Hmi M.M., Maryanti E., Kadja G.T.M. Investigation on the crystal structures of hematite pigments at different sintering temperatures // *Key Engineering Materials*. 2021. V. 874. P. 20–27. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.874.20
25. Jones T.S. *Iron oxide pigments (in two parts) fine-particle iron oxides for pigment, electronic, and chemical use*. V. 1. United States Department of the Interior, Bureau of Mines, 1978. 58 p.
26. Khoiroh L.M., Diah Mardiana D., Sabarudin A., Ismuyanto B. Synthesis of hematite pigments (α -Fe₂O₃) by thermal transformations of FeOOH // *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research (J. Pure App. Chem. Res.)*. 2013. V. 2. No. 1. P. 27–34.

27. Khoiroh L.M., Nuraini E.D., Aini N. Synthesis of goethite (α -FeOOH) pigment by precipitation method from iron lathe waste // *Alchemy: Journal of Chemistry*. 2018. V. 6. No. 2. P. 65–69.
28. Prim S.R., Folguerasa M.V., de Lima M.A., Hotza D. Synthesis and characterization of hematite pigment obtained from a steel waste industry // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. V. 192. No. 3. P. 1307–1313. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.06.034
29. Kudryavskiy Yu.P., Vasilenko L.V., Freydolina R.G., Polyakov Yu.A., Bubnov A.A., Yakovenko B.I., Pinaev E.N., Dyatlov V.V., Rymkevich A.A. Method for producing inorganic iron oxide pigments // Patent SU 1255629 A1. Application: 3703043/23-26, 20.02.1984. Data of publication: 07.09.1986. Bull. 33 (in Russian).
30. Shubenin I.A., Shubenin M.A., Indeykin E.A. Study of the dispersion composition of iron oxide pigments // *Khimicheskaya promyshlennost segodnya*. 2012. No. 7. P. 11–17 (in Russian).
31. Rademachers J., Hund F., Pflugmacher I., Winter G. Production of black iron oxide pigments // Patent US 4090888 A. Application: US 05/674995, 08.04.1976. Data of publication: 23.05.1978.
32. Low K.O. Iron oxide pigments from mill scale // Patent US 7347893 B2. Application: US 11/445204, 02.06.2006. Data of publication: 25.03.2008.
33. Abdrazakov R.B., Altykis M.G., Iskanderov R.A., Vakhitov A.R., Andreev E.I. Brown iron oxide pigment and method for its production // Patent SU 1154300 A. Application: 3583369/23-26, 25.04.1983. Data of publication: 07.05.1985. Bull. 17 (in Russian).
34. Tomkinson F.R. Iron oxide pigments // Patent US 3619227 A. Application: 15.07.1968. Data of publication: 09.11.1971.
35. Mleczko L., Meisen U., Lamp G., Weber R. Iron oxide pigments // Patent US 7425234 B2. Application: US 10/547726, 17.03.2003. Data of publication: 16.09.2008.
36. Meisen U., Mleczko L. Red iron oxide pigments with an average solid body diameter of 10 to 500. μ m, a process for their production and the use thereof // Patent CA 2519262 C. Application: CA 2519262, 17.03.2003. Data of publication: 21.02.2012.
37. Mleczko L., Meisen U. Iron oxide pigments // Patent US 7387671 B2. Application: US 10/547598, 17.03.2003. Data of publication: 17.06.2008.
38. Penniman J.R.S., Zoph N.M. Process of manufacturing iron compounds // Patent US 1327061 A. Application: 20.06.1917. Data of publication: 06.01.1920.
39. Penniman J.R.S., Zoph N.M. Process of manufacturing iron compounds and product // Patent US 1368748 A. Application: 05.01.1920. Data of publication: 15.02.1921.
40. Harrison M.B. Manufacture of red hydrous ferric oxide // Patent US 2716595 A. Application: 28.01.1949. Data of publication: 30.08.1955.
41. Ayers J.W. Production of red oxide of iron pigments // Patent US 2937927 A. Application: 13.11.1956. Data of publication: 24.05.1960.
42. Larin V.K., Bikbaev L.Sh., Bibik E.G. Method for producing iron oxide pigments // Patent RU 2656047 C1. Application: 2017117657, 23.05.2017. Data of publication: 30.05.2018. Bull. 16 (in Russian).
43. Etzenbach N., Bütje K. Process for producing iron oxide pigments // Patent US 6503315 B1. Application: US 09/718272, 02.12.1999. Data of publication: 07.01.2003.
44. Czaplik W., Kischkewitz J., Oehlert W., Li H. Production of red iron oxide pigment // Patent US 20160272836 A1. Application: US 15/034218, 08.11.2013. Data of publication: 05.03.2019.
45. Auer G., Lailach G., Meisen U., Schuy W. Method for reprocessing waste acid resulting from TiO₂ production // Patent US 6440377 B1. Application: US 09/646340, 20.03.1998. Data of publication: 27.08.2002.
46. Bogdanov I.A., Muradov G.S., Plyukhin V.F., Losev Yu.N. A method of obtaining modified red iron oxide pigments // Patent RU 2309898 C1. Application: 2006103609/15, 08.02.2006. Data of publication: 10.11.2007. Bull. 31 (in Russian).
47. Eugene M., Urban Jr. Process for preparing precipitated red iron oxides // Patent US 4256723 A. Application: US06/035667, 03.05.1979. Data of publication: 17.03.1981.
48. Karpovich E.A., Zvyagintsev G.L., Zotova V.A., Vorobeva I.P. Method for producing titanium iron pigments // Patent SU 929671. Application: 2941066/23-26, 16.06.1980. Data of publication: 25.05.1982. Bull. 19 (in Russian).
49. Auer G., Lailach G., Meisen U., Schuy W. Method for reprocessing waste acid to form gypsum and iron oxide // Patent US 6416723 B1. Application: US09/646280, 17.03.1999. Data of publication: 09.07.2002.
50. Dobrovolskiy I.P., Kapkaev Yu.Sh., Barkhatov V.I., Kostyunin S.V., Kostyunina I.L., Abyzov V.A. A method of obtaining magnesium sulfate and iron oxide pigments from industrial waste // Patent RU 2634017 C2. Application: 2016113211, 06.04.2016. Data of publication: 12.10.2017. Bull. 29 (in Russian).
51. Indeykin E.A., Makarov V.M., Yusova A.P., Savitskaya I.V., Derbeneva L.G. A method of obtaining a brown iron oxide pigment // Patent SU 881402. Application: 2751921/23-26, 12.04.1979. Data of publication: 15.11.1981. Bull. 42 (in Russian).
52. Velikoslavinskaya T.A., Riskin I.V. Method for producing yellow iron oxide pigments // Patent SU 77406 A1. Application: 387466, 20.11.1948. Data of publication: 01.01.1949 (in Russian).
53. Bubnov A.A., Leonteva N.A. Method for producing iron oxide pigments // Patent RU 2061009 C1. Application: 94007848/26, 05.03.1994. Data of publication: 27.01.1996 (in Russian).
54. Trofimov B.Ya., Kramar L.Ya. Investigation of the properties of synthetic pigments for decorative concrete // *Vestnik YuUrGU*. 2010. No. 15 (191). P. 36–38 (in Russian).

55. Hoffner A.E.D., Trautmann J.-M.C. Preparation of pigmentary red iron oxides // Patent US4702776A. Application: US 06/716540, 27.03.1984. Data of publication: 27.03.1985.
56. Ruzavin A.A. Synthesis of red iron oxide pigment based on converter steelmaking slag for the construction industry // Vestnik YuUrGU. Seriya: Stroitelstvo i arkhitektura. 2020. No. 4. P. 19–27 (in Russian).
57. Sokolov I.D., Safrygin Yu.S., Muravev A.V., Stepanova N.I., Kravchenko A.I., Zolotarev A.E., Vlezko V.P., Geleta I.A. Method for producing iron oxide pigments and sulfates // Patent SU 644804. Application: 2377448/23-26, 24.06.1976. Data of publication: 30.01.1979. Bull. 4 (in Russian).
58. Oleynikov S.M., Kuznetsov A.F., Kalyuzhnyy N.D. Method for producing red iron oxide pigment // Patent SU 1011658 A. Application: 3381020/23-26, 11.01.1982. Data of publication: 15.04.1983. Bull. 14 (in Russian).
59. Bingguo L., Jinhui P., Libo Z. Method for preparing iron oxide red pigment through copperas // Patent CN 103193277 A. Application: 2013101173874A, 07.04.2013. Data of publication: 28.01.2015.
60. Kanari N., Menad N.E., Ostrosi E., Shallari S., Diot F., Allain E., Yvon J. Thermal behavior of hydrated iron sulfate in various atmospheres // Metals. 2018. V. 8. No. 12. P. 1084. doi: 10.3390/met8121084
61. Eshchenko L.S., Borodina K.V., Novik D.M. Formation and formation of the structure of α -Fe₂O₃ during thermal conversion of iron(II) sulfate // Sviridov readings: Sbornik statey nauchno-prakticheskoy konferentsii. 2018. P. 57–59 (in Russian).
62. Leskelä T., Leskelä M., Niinistö L. Preparation of red iron oxide pigments by thermal treatment of iron(II) sulfate // Thermochemica Acta. 1984. V. 72. No. 1–2. P. 229–237. doi: 10.1016/0040-6031(84)85079-0
63. Zboril R., Mashlan M., Petridis D., Krausova D. The role of intermediates in the process of red ferric pigment manufacture from FeSO₄ · 7H₂O // Hyperfine Interactions. 2002. V. 139–140. No. 1. P. 437–445. doi: 10.1023/A:1021259432720
64. Rukhlyadeva M.S., Nikonenko E.A., Ismagilova G.V., Kolesnikova M.P. Obtaining brown iron oxide pigment from secondary raw materials // Khimicheskaya tekhnologiya. 2017. V. 18. No. 5. P. 218–223 (in Russian).
65. Zinoveev D.V., Grudinskiy P.I., Dyubanov V.G., Kovalenko L.V., Leontev L.I. Review of the global practice of red mud processing. Part 1. Pyrometallurgical methods // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya. 2018. V. 61. No. 11. P. 843–858 (in Russian). doi: 10.17073/0368-0797-2018-11-843-858
66. Savchenko A.I., Chernabuk Yu.N., Zavyalova G.G., Turkin Yu.I., Svinin P.A., Nikolaeva E.A. Method for the production of iron oxide pigments // Patent RU 2131444 C1. Application: 96117767/25, 04.09.1996. Data of publication: 10.12.1998 (in Russian).
67. Ismagilova G.V., Kolesnikova M.P., Kuznetsov A.I., Kuptsov S.G., Nikonenko E.A., Rukhlyadeva M.S., Sokolov V.I. Method for producing black iron oxide pigment // Patent RU 2346018 C1. Application: 2007117288/15, 08.05.2007. Data of publication: 10.02.2009. Bull. 4 (in Russian).
68. Zorin A.D., Zanozina V.F., Kart M.A., Fedoseeva E.N., Samsonova L.E., Zhebryakov E.V. Method for producing iron oxide pigments // Patent RU 2540640 C1. Application: 2013131860/05, 11.07.2013. Data of publication: 10.02.2015. Bull. 4 (in Russian).
69. Fedoseeva E.N., Zorin A.D., Zanozina V.F., Kuznetsova N.V., Kabanova L.V., Samsonova L.E. Pigment for painting bricks and concrete based on waste “dust from metallurgical production” // Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo. 2013. No. 4 (1). P. 103–108 (in Russian).
70. Low K.O. Iron oxide pigments from mill scale // Patent US 7347893 B2. Application: US 11/445,204, 02.06.2006. Data of publication: 25.03.2008.