

BEATA KOSA – BURDA

## **Możliwości wykorzystania odpadów metalurgicznych jako surowców pigmentacyjnych**

*Katedra Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo – Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. A. Mickiewicza 30, 30 – 059 Kraków; e – mail: beata.kosa@wp.pl*

Pigmenty to małe, nierozpuszczalne i najczęściej nieprzeźroczyste ciała stałe, których użycie ma na celu zabarwienie pokrywanej substancji [1]. W grupie pigmentów, wyróżnić możemy pigmenty naturalne – pochodzenia organicznego lub mineralnego, oraz pigmenty syntetyczne, powstałe na drodze reakcji chemicznych [2]. Do najczęściej stosowanych pigmentów, w różnych gałęziach przemysłu, należą pigmenty żelazowe, wykazujące szeroką gamę barw. Zależy ona zasadniczo od stopnia utlenienia żelaza, obecności innych pierwiastków współtowarzyszących oraz stopnia rozdrobnienia minerału (w przypadku pigmentów mineralnych).

Wydobywanie rud żelaza nie służy wyłącznie zaspokajaniu potrzeb przemysłu hutniczego (metalurgicznego), ale surowce te wykorzystywane są również jako pigmenty mineralne. Pozostałością po procesach hutniczych są żużle poprocesowe, które znajdują potencjalne zastosowanie w drogownictwie, oraz szlamy, których zastosowanie jest zdeterminowane posiadanymi parametrami technicznymi i chemicznymi [3–4]. Jednym z pomysłów zagospodarowania szlamów pohutniczych, może być wykorzystanie ich jako pigmentów do barwienia wyrobów betonowych [5].

Celem zaplanowanych badań była ocena możliwości wykorzystania wytwarzanych w procesach hutniczych odpadów jako trzeciego, alternatywnego rodzaju pigmentu – tzw. pigmentów pochodzących ze złóż antropogenicznych (składowisk odpadów).

Do badań zostały użyte szlamy konwertorowe, pochodzące ze składowiska odpadów pohutniczych w Krakowie – tzw. czerwone błota (Fig. 1A), oraz mułki zgorzelinowe, pochodzące z walcowni i młotowni huty w Dąbrowie Górniczej – czarne muły (Fig. 1B).

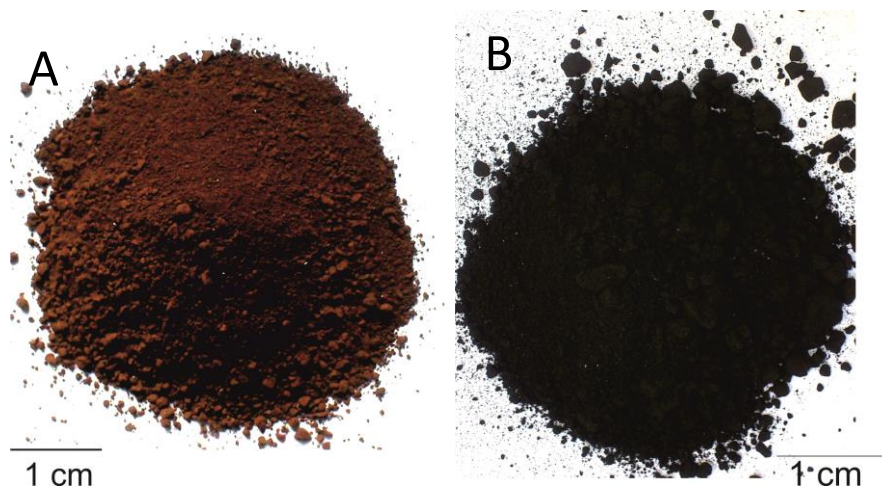


Fig. 1. Odpady wykorzystane w przeprowadzonych badaniach; A – czerwone błoto, B – czarne muły.

Odpady przebadane zostały pod względem ich: składu chemicznego – analiza pierwiastkowa metodą XRF, zawartości substancji rozpuszczalnych – metoda wagowa, chlorków – metoda miareczkowa, i siarczanów – metoda wagowa. Dodatkowo wykonane zostały badania wg normy PN EN 12878:2015 [6], dotyczące strat prażenia oraz względnej mocy barwiącej metodą suchą. Otrzymane wyniki porównywane były do oznaczeń uzyskanych podczas badań równoległych, wykonanych dla pigmentów syntetycznych, tj. żółcieni brunatnej (dla porównania parametrów oznaczonych dla czerwonego błota) oraz czerni żelazowej (dla porównania parametrów oznaczonych dla czarnych mułków).

W badanych próbkach odpadów oznaczono zawartość Fe na poziomie: 49,58% mas. w przypadku próbki czarnych mułków oraz 55,36% mas. w próbce czerwonego błota. Dla pigmentów syntetycznych zawartość Fe wyniosła 65,8% mas. w czerni żelazowej oraz 51,59% mas. w żółcieni brunatnej. Dodatkowo, w próbkach odpadów oznaczone zostały zawartości (w % mas.) takich pierwiastków jak: Mn (0,44 - 0,57), Pb (0,23 – 0,37) i Cr (0,094 – 0,098). Zawartość Zn w próbkach odpadów była nieco wyższa, niż wspomnianych pierwiastków i wynosiła ona odpowiednio 6,43% mas. dla czarnych mułków oraz 1,48% mas. dla czerwonych błot.

Zawartości Cl<sup>-</sup> rozpuszczalnych w wyciągach wodnych badanych próbek odpadów i pigmentów syntetycznych wahały się od 0,021% mas. dla próbki czerwonych błot do 0,284% mas. w przypadku czarnych mułków. Dla pigmentów syntetycznych, oznaczenia tego parametru wahały się od ilości śladowych (w próbce żółcieni brunatnych) do 0,106% mas. (dla próbki czerni żelazowej). Koncentracja SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, w roztworach wodnych kształtowała się na

poziomie od 0,205% mas. dla próbki czerwonego błota, do 0,473% mas. dla próbki czarnych mułków. W przypadku pigmentów syntetycznych było to 0,098% mas. dla czerni żelazowej oraz 0,170% mas. dla żółcieni brunatnej. Najmniejszą zawartość całkowitą części rozpuszczonych wśród badanych próbek odpadów oznaczono w czerwonych błotach – 0,272% mas., natomiast największą w czarnych mułkach – 0,947% mas. Dla pigmentów syntetycznych oznaczona zawartość całkowita części rozpuszczalnych wynosiła 0,192% mas. w próbce czerni żelazowej oraz 0,232% mas. w próbce żółcieni brunatnej.

Kolejnym badanym parametrem były straty prażenia w próbkach, poddanych oddziaływaniu temperatury 1050°C. Straty prażenia w próbkach badanych odpadów kształtowały się na zbliżonym poziomie – 4,48% mas. dla czarnych mułków oraz 4,17% mas. dla czerwonego błota. Dla próbek pigmentów syntetycznych oznaczono bardziej zróżnicowane wyniki –1,08% mas. dla żółcieni brunatnej oraz 6,89% mas. dla czerni żelazowej.

W przypadku badania mocy barwiącej badanych próbek odpadów, osiągnięto wartość 38,79% dla czarnych mułków oraz 38,49% dla czerwonego błota. Dla pigmentów syntetycznych nie przeprowadzono badania tego parametru, ponieważ były one jedynie odnośnikami dla badanych odpadów.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzić można, że badane odpady czerwonych błot spełniają wszystkie podstawowe wymogi stawiane pigmentom dla wyrobów betonowych kategorii B, których progi zostały określone w normie PN EN 12878:2015. Czarne mułki nie spełniają wymogów stawianych przez normę w zakresie zawartości chlorków rozpuszczalnych i całkowitej zawartości substancji rozpuszczalnych w kategorii B dla pigmentów stosowanych w wyrobach betonowych. Względna moc barwiąca badanych odpadów jest dość niska (ok. 38%), należy jednak zwrócić uwagę, że nie jest to pigment czysty i zawiera domieszki innych substancji, które mogą pełnić funkcję wypełniacza w zaprawach cementowych. Niska wartość strat prażenia badanych odpadów (średnio ok. 4%) pozwala na ich wykorzystanie do barwienia wyrobów betonowych wymagających obróbki wysokotemperaturowej.

Uzyskane wyniki skłaniają do kontynuacji badań odpadów jako pigmentów, dla sprawdzenia m.in. parametrów wytrzymałościowych i technicznych wyrobów betonowych, w których wykorzystane zostaną jako pigmenty.

Badania zostały dofinansowane w ramach umowy grantowej nr 15.11.140.864.

## Literatura

- [1] Krzysztafkiewicz A., Michalska I., Jesionowski T., Bogacki M., 1999. *Wysoko zdyspergowane syntetycznie krzemiany cynku – przyszłościowe pigmenty ekologicznych farb wyrobów krzemianowych*. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 33, 83 – 92.
- [2] Kamińska–Tarnawska E., Zubielewicz M., 2005. *Pigmenty*. *Chemical Review* – artykuł internetowy: <http://chemical.pl/artykuly/chemical-review/5886/pigmenty.html> [dostęp: 14.10.2016 r.]
- [3] Werońska A., 2009. *Wpływ warunków środowiskowych na powstawanie holocenijskich rud żelaza*. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 25/2, 23 – 36.
- [4] Strona: <http://ippc.mos.gov.pl/ippc/custom/BAT%20-%20stalownie%20elektryczne.pdf> [dostęp: 14.10.2016 r.]
- [5] Tora B., Kurzac M., Tajchman Z., 2011. *Badanie możliwości uzyskania pigmentów żelazowych z odpadów metalurgicznych*. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 11, 571 – 582.
- [6] PN EN 12878:2015. *Pigments for the colouring of building materials based on cement and/or lime – specifications and methods of test*.