

## Výskum využitia metalurgických odpadov ako pigmentov

Peter Fečko<sup>1</sup>, Adriana Farkašová<sup>1</sup>, Petr Rojik<sup>2</sup>, Vladimír Čablík<sup>1</sup> a Barbara Tora<sup>3</sup>

### Research of metallurgical wastes as pigments

The goal of the work was verification of utilization of metallurgical wastes-sludge from Nova Huť, a.s. Ostrava, Třinecké železářny, a.s. Třinec and Vítkovice, a.s. as a pigments. Here as samples originated as waste materials during iron production there was assumption of their utilization as ferric pigments. However neither by application of bacterial leaching or calcination, quality of these materials corresponding to their utilization as ferric pigments was, not obtained. When succeeded produce material with fine red colour, thus leach of given treated waste was unsatisfactory.

### Úvod

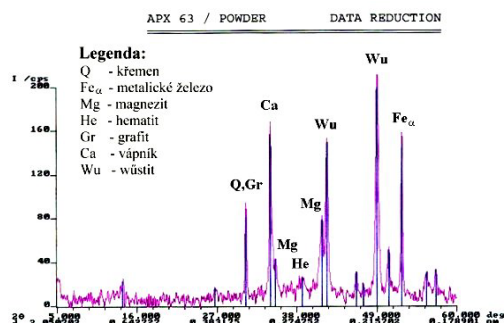
Prírodné minerálne pigmenty majú v Českej republike veľmi úspešnú tradíciu siahajúcu ďaleko do umenia stredoveku. Medzi najznámejšie pigmenty vyhľadávané po celej Európe patrila napr. zelená kadaňská hlinka, rôzne sieny, okry a v neposlednom rade obdoba kaselskej hnede. Kadaňská hlinka sa ťažila v Úhošťanoch pri Kadani ešte do roku 1955. O iné pigmenty (napr.obdobu farebnej hlinky bolus) mali záujem niektoré tuzemské i zahraničné firmy ešte po roku 1970. V poslednom období sa opäť rysuje možnosť využívania niektorých domácich klasických i netradičných pigmentov, medzi ktoré patria i odpady z metalurgického priemyslu.

V súčasnej literatúre sa vo svete, hlavne v Poľsku a v Juhoslávii, objavujú úvahy o využití metalurgických odpadov ako pigmentov. Sú známe práce, ktoré uvažujú pri využití týchto materiálov ako pigmentov s aplikáciou bakteriálneho lúhovania v kombinácii s kalcináciou.

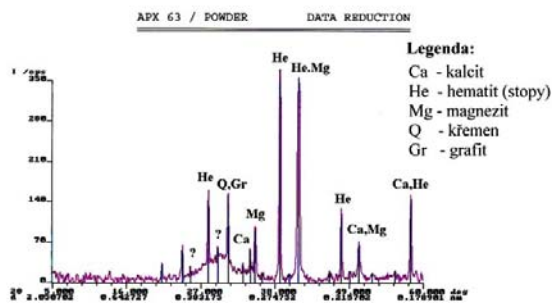
Cieľom tejto práce bolo overenie vhodnosti použitia odpadových materiálov z metalurgického priemyslu ako prírodných minerálnych pigmentov. Jedná sa o tieto druhy odpadových kalov: oxyvitové kaly z a.s.Vitkovice, vysokopecné kaly a kaly z tandemových pecí z a.s. Nová Huť Ostrava, konvertorové kaly jemné a hrubé a vysokopecné kaly z a.s.Třinecké železářny, Třinec. Vzhľadom k tomu, že všetky tieto kaly obsahujú železo, bolo cieľom tejto práce overenie ich využitia ako železitých pigmentov. Samotné tieto kaly bez úpravy mali šedú až šedočiernu farbu, pričom prírodné železité pigmenty majú nádhernú červenú až červenohnedú farbu. V práci charakterizujeme zmeny týchto odpadov po bakteriálnom lúhovaní a následne po kalcinácii.

### Mineralogická charakteristika skúmaných materiálov

Mineralogické zloženie skúmaných vzoriek bolo stanovené RTG difrakčnou analýzou. Z výsledkov RTG – difrakčných analýz jednotlivých kalov vyplynulo, že všetky uvedené kaly obsahujú magnezit, grafit, kremeň, wüstit, kalcit a boli zaznamenané aj stopy hematitu. Vzorky kalov (oxyvit, konvertorový kal hrubý a jemný) obsahovali navyše väčšie množstvo metalického železa. Výsledky RTG analýz sú uvedené na obr.č. 1-6.



Obr.1 RTG-difrakčná analýza, oxyvitový kal  
Fig.1 RTG-difraction analyse, oxyvite sludge



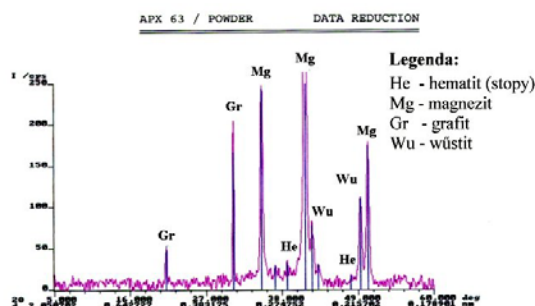
Obr.2 RTG-difrakčná analýza, vysokopecný kal NH  
Fig.2 RTG-difraction analyse, sludge - furnace

<sup>1</sup> Peter Fečko, Adriana Farkašová & Vladimír Čablík, VŠB TU Ostrava

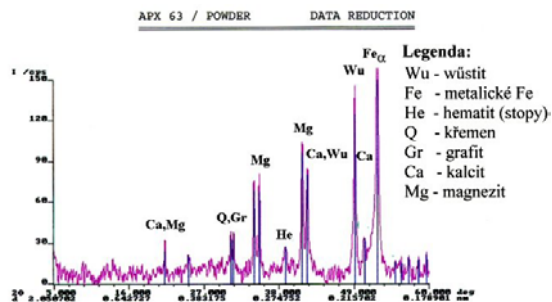
<sup>2</sup> Petr Rojik, Sokolovská uhelná, a.s., Sokolov

<sup>3</sup> Barbara Tora, AGH Kraków

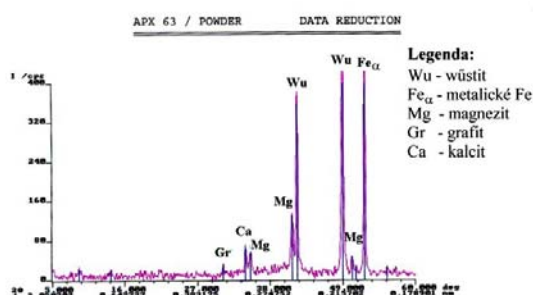
(Recenzovaná, revidovaná dodaná do 15.1.2002)



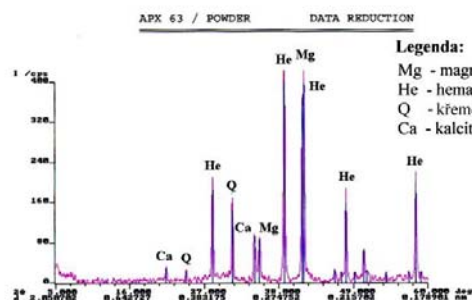
Obr.3 RTG-difrakčná analýza, kal z tand. peci NH  
Fig.3 RTG-difraction analyse, sludge – tandem furnace



Obr.4 RTG-difrakčná analýza, TŽ konvertorový kal hrubý  
Fig.4 RTG-difraction analyse, converter sludge - coarse



Obr.5 RTG-difrakčná analýza, TŽ konvertorový kal jemný  
Fig.5 RTG difraction analyse, converter sludge - fine



Obr.6 RTG-difrakčná analýza, TŽ-vysokopecný kal  
Fig.2 RTG-difraction analyse, TŽ sludge - furnace

## Chemická analýza skúmaných vzoriek

Z hľadiska použitia daných materiálov ako minerálnych železitých pigmentov je dôležité stanovenie obsahov nežiadúcich prvkov, ktorými sú As, Sb, Se, Pb, Cr, Cd a Hg.

Z výsledkov chemických analýz, uvedených v tabuľke č.1 vyplynulo, že uvedené vzorky kalov obsahujú ťažké kovy v rôznych obsahoch, a preto ich využitie ako minerálnych pigmentov nie je bez ďalšej úpravy možné.

Tab.1. Chemické analýzy kalov – podanie

Tab.1. Chemical analysis of sludges - input

Vzorka	Obsah prvkov (µg/g)						
	Cr	As	Se	Cd	Sb	Hg	Pb
Oxyvitový kal	500	60	0	2200	35	0	4800
NH vysokopecný kal	103	62	0	40	5,7	0	42
Kal z tandemových pecí	70	7	0	2300	60	0	16020
TŽ konvertorový kal hrubý	481	18	0	80	12	0	520
TŽ konvertorový kal jemný	130	20	0	500	34	0	7400
TŽ vysokopecný kal	987	34	0	253	3,7	0	730

## Bakteriálne lúhovanie

Cieľom bakteriálneho lúhovania bolo posúdenie farebných zmien a chemizmu jednotlivých druhov odpadových materiálov a prípadne posúdenie možnosti ich použitia ako pigmentov už po bakteriálnom lúhovaní.

Bakteriálne lúhovanie prebiehalo v laboratórnych podmienkach v bioreaktoroch s čistou bakteriálnou kultúrou *Thiobacillus ferrooxidans* po dobu jedného mesiaca. Teplota lúhovania bola v priebehu celého procesu udržiavaná na teplote 30°C a pH prostredia bolo udržiavané na hodnote 2. Chemické zloženie jednotlivých odpadov po bakteriálnom lúhovaní je uvedené v tabuľke č.2. Hoci u jednotlivých minerálov došlo k zmene chemizmu, ani jedna vzorka z hľadiska obsahu ťažkých kovov nevyhovovala pre využitie ako pigmentu. Vo všetkých vzorkách došlo k nepatrným farebným zmenám. Najvýraznejšie zmeny boli dosiahnuté u konvertorových kalov, a to bol prechod z ich sivej farby do svetlo až tmavo žltej.

Tab.2. Chemické analýzy kalov po bakteriálnom lúhovaní Tab.2. Chemical analysis of sludges after bacterial leaching

Vzorka	Obsah prvkov (µg/g)						
	Cr	As	Se	Cd	Sb	Hg	Pb
Oxyvitový kal	260,7	0	0	1458,0	28	0	3000
NH vysokopecný kal	103	62	0	40	5,7	0	42
Kal z tandemových pecí	70	7	0	2300	60	0	16020
TŽ konvertorový kal hrubý	481	18	0	80	12	0	520
TŽ konvertorový kal jemný	130	20	0	500	34	0	7400
TŽ vysokopecný kal	987	34	0	253	3,7	0	730

Vzhľadom k tomu, že vzorky po bakteriálnom lúhovaní nie je možné použiť ako minerálne pigmenty, bola následne zvolená ešte technológia kalcinácie.

### Kalcinácia

Kalcinačné experimenty boli uskutočnené v laboratórnych podmienkach v muflovej peci pri teplote 600 °C po dobu 2 hodín. Charakter vzoriek po kalcinácii bol rozdielny:

- Oxyvitový kal po kalcinácii mal nádhernú tmavočervenú farbu.
- Konvertorový kal jemný mal tehlovočervenú farbu a konvertorový kal hrubý mal červenohnedú farbu.
- Vysokopecný kal z a.s. Trinecké železární mal hnedú farbu rovnako ako vysokopecný kal z a.s. Nová Huť Ostrava.
- Kal z tandemových pecí bol úplne hnedý.

Vzhľadom k tomu, že nádejným sa javil konvertorový kal hrubý, bol u neho urobený vodný výluh, avšak ten pre použitie ako pigmentu nevyhovoval, pretože jeho vodný výluh bol kyslejší (pH = 4,5) než pripúšťa norma, kde je pH určené v intervale 6-7. Z hľadiska chemických analýz nedošlo k výraznejšej eliminácii ťažkých kovov v kalcinátach a ani jedna vzorka kalu nevyhovovala z chemického hľadiska pre využitie ako pigment. Výsledky chemických analýz sú uvedené v tabuľke č.3.

Tab.3. Chemické analýzy kalov po kalcinácii Tab.3. Chemical analysis of sludges after calcinations

Vzorka	Obsah prvkov (µg/g)						
	Cr	As	Se	Cd	Sb	Hg	Pb
Oxyvitový kal	440	0	0	1622,0	44	0	3250
NH vysokopecný kal	90,3	0	0	11,2	5,8	0	33,8
Kal z tandemových pecí	849	0	0	2047	59,6	0	14330
TŽ konvertorový kal hrubý	402,3	0	0	67,3	12,2	0	483
TŽ konvertorový kal jemný	123	0	0	390,2	33,7	0	6537
TŽ vysokopecný kal	36,2	0	0	227	3,9	0	670

### Záver

Cieľom práce bolo overenie možnosti použitia metalurgických odpadov – kalov z NH,a.s., Ostrava, TŽ, a.s., Trinec a Vítkovice, a.s., ako pigmentov. Vzhľadom k tomu, že vzorky vznikli ako odpadové materiály pri výrobe železa, predpokladalo sa ich využitie ako železitých pigmentov. Bohužiaľ, ani aplikáciou bakteriálneho lúhovania a ani kalcináciou sa nepodarilo získať takú kvalitu materiálov, ktorá by spĺňala požiadavky pre ich využívanie ako pigmentov. Keď sa podarilo vyrobiť materiál s krásnou červenou farbou, nevyhovoval výluh daného upraveného odpadu.

*Poďakovanie: Autori ďakujú Grantovej agentúre Českej republiky za finančnú pomoc pri riešení grantu č. 105/00/0010*

### Literatúra

- FEČKO P., ČABLÍK V, KRIŠTOFOVÁ D., KÁRNÍK T., BENDO VÁ M.: The possibility of bacterial leaching on nonferrous metallurgy wastes. In.:Waste treatment and environmental impact in the mining industry, Santiago de Chile, s.183-190, 2000.
- FEČKO P., ŠKROBÁNKOVÁ H., ČABLÍK V., ROJÍK P., TORA B.: New materials for research of minerals pigments. In.: Gospodarka surowcami mineralnymi, Tom.17/2001, s.81-88, PAN Kraków, 2001.
- KUŠNIEROVÁ M., Expertízne posúdenie využitia kovohutníckych odpadov ako pigmentov. In.: Výskumná správa, Ústav geotechniky SAV Košice, 2000.
- MEJSTRÍKOVÁ L.:Provozní kontrola doprovodných surovin. In.: Výskumná správa VÚHU Most, 2000.
- TAJCHMAN Z., TORA B., NOWAKOWSKI K. : Utilisation of metallurgical wastes as a pigment for the concrete production. In.: Gospodarka surowcami mineralnymi. Tom 17, PAN Kraków, s.295-304, 2001.