

## Badanie możliwości uzyskania pigmentów żelazowych z odpadów metalurgicznych<sup>1</sup>

*Barbara Tora*

*Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków*

*Marian Kurzac*

*Reaflot Sp. z o.o., Zabrze*

*Zbigniew Tajchman*

*Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków*

### 1. Wprowadzenie

Historia pigmentów żelazowych jest bardzo długa, starsza nie tylko od historii ludzkiej cywilizacji, ale nawet od dziejów ludzkiego gatunku. Już 350÷400 tysięcy lat temu neandertalczyki (*Homo neanderthalensis*) i ich poprzednicy, ludzie wyprostowani (*Homo erectus*), wykorzystali naturalny pigment żelazowy – ochrę – jeśli nie do zdobienia własnych ciał, to przynajmniej do malowania i posypywania ciał swoich zmarłych. Obok hematytu ochra była symbolem życia, a jej czerwony kolor kojarzono z krwią. Ochra, obok innych pigmentów będących związkami żelaza oraz obok węgla drzewnego, była także używana przez malarzy jaskiniowych żyjących w okresie kultury magdaleńskiej. Używano ją do konserwacji i obróbki skór oraz jako pigment używany do malowania wyrobów artystycznych [4].

W późniejszych wiekach ochra używana była jako składnik wielu materiałów barwiących. W Egipcie wytwarzano m.in. na bazie ochry specjalne tusze, używane w malarstwie ściennym i do makijażu.

Ochra należy do pigmentów naturalnych, gdyż występuje w środowisku naturalnym i może być z niego pozyskana. Nie jest substancją, lecz mieszaniną

---

<sup>1</sup> Praca została wykonana w ramach działalności statutowej Wydziału Górnictwa i Geoinżynierii Akademii Górniczo-Hutniczej

glinokrzemianów, krzemianów, siarczanów i barwnych tlenków, najczęściej żelaza, ale także antymonu, bizmutu, molibdenu czy uranu. Domieszkowo mogą występować też materiały ilaste, kwarc, a nawet szczątki organiczne.

W zależności od składu i stopnia rozdrobnienia tlenków ochra przybiera barwę od kremowożółtej do brązowej, a nawet czarnej. Ochra żelazista ma odcień czerwony lub czerwonopomarańczowy, ochra antymonowa jest żółta, bizmutowa – kremowożółta, uranowa – cytrynowożółta, molibdenowa – czarna. W naturze występuje w postaci proszku, dlatego konieczne jest użycie jej w postaci farby wraz z odpowiednim wypełniaczem. Kolor i odcień ochry może być modyfikowany działaniem podwyższonej temperatury: żółta ochra podgrzana do 200°C zmienia kolor na pomarańczowoczerwony.

Pigmentem, który był już używany równie dawno jak ochra, jest **hematyt**. Pigment ten jest minerałem, tlenkiem żelaza (III),  $Fe_2O_3$ . Był eksploatowany już u schyłku paleolitu, m.in. w Polsce, w Górach Świętokrzyskich. Jego nazwa związana jest z greckim słowem o znaczeniu „krew”, co ma bezpośredni związek z ciemnoczerwonym kolorem. Jest minerałem bardzo pospolitym, rozpowszechnionym we wszystkich głównych typach skał. Występuje w skupieniach o różnej formie, m.in. jako żelaziak czerwony (skupienia zbite, skrytokrystaliczne), błyszcz żelaza (skupienia grubokrystaliczne), mika żelazna (skupienia o formie cienkich tabliczek) czy krwawnik (skupienia skorupowe i naciekowe).

Pigmenty żelazowe, podobnie jak inne rodzaje pigmentów nieorganicznych, posiadają bardzo wiele zalet, które decydują o ich szerokim stosowaniu do dziś w różnych gałęziach przemysłu. Podstawową ich zaletą jest odporność na działanie światła, na zmiany temperatury i zmiany warunków atmosferycznych. Pigmenty żelazowe są też odporne na działanie cementu i wapna. Dużą zaletą jest także dobra dyspergowalność w różnych układach. Pozytywną cechą jest również to, że pigmenty żelazowe, w przeciwieństwie do związków ołowiu czy rtęci, nie są wyrobami toksycznymi, ponadto są bezwonne i niepalne. Cechują się wreszcie wysoką jakością w zakresie intensywności barwienia, zdolnością krycia i łatwością rozprowadzania w suchych mieszankach.

Obecnie ochra stosowana jest do produkcji farb, lakierów, zabarwiania wyrobów ceramicznych, tworzyw sztucznych, materiałów budowlanych (jak kostki brukowe, prefabrykаты betonowe, tynki, dachówki, eternit, lastriko), także w przemyśle kosmetycznym. Odmiana ilasto-limonitowa ochry o kolorze żółtym do zlocistobrunatnego określana jest jako **ugier**. Używana jest do wyrobu farb olejnych i wodnych klejowych. Hematyt używany jest do wyrobu farby – czerwonej ochry. Inną wciąż używaną odmianą ochry żelazowej jest **sjena** (czerwień wenecka), barwy żółtobrunatnej do ciemnobrunatnej, przybierająca po wyprażeniu zabarwienie czerwonopomarańczowe albo czerwonobrunatne. Sjeny używa się do wyrobu farb olejnych.

Przy produkcji wyrobów betonowych dozuje się pigmenty zazwyczaj w ilości od 3 do 5% wagowo w stosunku do masy cementu w mieszance, uzyskując barwę zależną od indywidualnych potrzeb producenta. Na poziomie maksymalnie 8% uzyskuje się maksymalne nasycenie kolorem. Pigmenty można dodawać zarówno do wody zarobowej, jak również do suchej mieszanki gwarantując jednak taki czas mieszania, aby uzyskać dokładne i równomierne ich wymieszanie i uzyskanieżądanego efektu końcowego.

Rocznie produkuje się globalnie około 700 000 ton pigmentów żelazowych, z czego najwięcej zużywa się w przemyśle budowlanym oraz w wyrobach malarskich (ponad 70% wyrobów malarskich zużywa również budownictwo). Otrzymuje się je z naturalnych złóż, a częściowo otrzymuje także na drodze syntezy chemicznej. Obecnie najbardziej eksploatowane złoża naturalnych pigmentów żelazowych to żółcienie żelazowe występujące we Włoszech, na Cyprze i w Indiach, czerwienie żelazowe w Hiszpanii i w Zatoce Perskiej, brunaty żelazowe w Hiszpanii, mikopodobne pigmenty żelazowe w Austrii.

Specjalne zastosowanie znajduje mikopodobny pigment żelazowy (MIO, MIOX – *Micaceous Iron Oxide*). Należy on do grupy antykorozyjnych pigmentów inertnych. Pigmenty inertne, zwane też barierowymi, to takie, które na powierzchni powłoki (np. farby z pigmentem MIO) tworzą warstwę barierową nieprzepuszczalną dla  $H_2O$ ,  $O_2$  i  $SO_2$ . Mają one budowę płytkową, podobną do miki (stąd nazwa „mikopodobny”), dzięki czemu tworzą ścisłą warstwę. MIO jest czystym tlenkiem żelaza (III) –  $Fe_2O_3$ .

Inne naturalne pigmenty wydobywa się postaci rudy, którą się miele i poddaje procesowi usuwania zanieczyszczeń i suszy. Tak przygotowany materiał poddaje się kalcynacji w celu usunięcia wody hydratacyjnej, z wyjątkiem żółcieni żelazowej, która w procesie kalcynacji zmienia barwę na czerwoną. Po tym procesie pigmenty się mikronizuje, poddaje badaniu kontroli jakości i pakuje.

Wysokie zapotrzebowanie na pigmenty żelazowe spowodowało, iż zaczęto także produkować je na drodze syntetycznej. Obecnie istnieją różne metody uzyskiwania syntetycznych pigmentów żelazowych.

Czerwień żelazową można otrzymać metodą kalcynacji siarczanu żelaza (II), kalcynacji żółcieni żelazowej, utleniania żelaza (II) do żelaza (III) oraz innymi. Pigment ten jest praktycznie najczęściej stosowane w budownictwie, np. do barwienia kostki brukowej na czerwono, dachówek (również zmieszane z innymi pigmentami np. czernią, żółcieniem i innymi), a także do produkcji farb np. farb w kolorze czerwonym tlenkowym.

Czerń żelazową otrzymuje się na drodze utleniania żelaza (II) do żelaza (III). Wykorzystywana jest do produkcji tuszów do drukarek, w budownictwie jako barwnik dachówek, kostek brukowych oraz do przyciemniania barw innych pigmentów.

Żółcień żelazowa jest bardzo odporna na światło i czynniki chemiczne oraz warunki atmosferyczne, nie jest natomiast zbyt odporna na temperaturę. Żółcień żelazowa syntetyczna otrzymywana jest metodą Pennimana, która polega na otrzymaniu zarodków kryształków  $\text{FeO}\cdot\text{OH}$  w wyniku zasadowej hydrolizy siarczanu żelazowego.

Brunaty żelazowe można otrzymać w wyniku zmieszania innych pigmentów żelazowych lub w wyniku strącania podobnego jak w otrzymywaniu czerwieni żelazowej, jednakże barwa brunatna zależy od warunków prowadzenia syntezy. Inną metodą jest wypalanie mieszaniny tlenków np.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$  w odpowiednich warunkach. Brunaty otrzymywane w wyniku mieszania z żółcienią żelazową wykazują małą odporność na temperaturę w przeciwieństwie do syntezowanych chemicznie brunatów żelazowych.

## **2. Wykorzystanie szlamów konwertorowych do produkcji pigmentów – badania własne**

Zapotrzebowanie na pigmenty żelazowe jest duże. Mimo ich względnie wysokiej dostępności ze złóż produkuje się je także na drodze syntetycznej. Produkcja pigmentów żelazowych z odpadów jest więc uzasadniona gospodarczo i rokuje nadzieje na opłacalność ekonomiczną. Jedną z przebadanych możliwości produkcji pigmentów z odpadów są szlamy konwertorowe z krakowskiej huty im. Sendzimira, z których uzyskano brązowe pigmenty, mogące znaleźć zastosowanie w barwieniu kostek brukowych [7]. Podobne badania wykonano, z mniej obiecującym skutkiem, na materiale odpadowym z hut czeskich [2].

Żelazonośne pyły i szlamy powstają w hutnictwie żelaza w wyniku stosowania różnych metod odpylania. Ze względu na ich wartość metalurgiczną, a także konieczność ochrony środowiska naturalnego, pozytywnym działaniem jest ich zagospodarowanie. Największe ilości pyłów i szlamów powstają w czterech podstawowych wydziałach hutniczych a mianowicie: w spiekalni rud, w wydziale wielkich pieców, wydziale produkcji staliwa i walcowni. W wydziałach tych powstają pyły i szlamy o różnych własnościach, co wymaga stosowania różnych metod ich przygotowania do dalszego wykorzystania.

W spiekalniach rud używanych w Polsce problem szlamów konwertorowych został już praktycznie rozwiązany. Mimo stosowania suchych metod odpylania, wychwytywane pyły są zatapiane w tzw. korytach zgrzeblowych, do których podawane są również inne odpady np. przepady z taśmy spiekalniczej, czy woda ze zmywania podłóg czy podestów. Utworzony szlam ma skład chemiczny praktycznie taki sam jak produkowany spiek, i dlatego może być w całości zawracany do produkcji. Jedyną różnicą jest podwyższona ilość substancji alkalicznych, które, przechodząc do spieku, mogą stwarzać poważne

problemy w wielkich piecach, związane z niszczeniem obmurowania ogniotrwałego.

Inaczej przedstawia się sytuacja w wielkich piecach. Są one odpylane częściowo na sucho (wstępnie), a częściowo na mokro (przez odpylacze końcowe). Ilość pyłów suchych waha się od 3 do 20 kg/t surówki. Ich cechą jest wysoka zawartość węgla oraz podwyższona zawartość cynku i alkaliów. Pyły wielkopieczowe są mimo to albo w całości zagospodarowywane w spiekalni rud, albo też sprzedawane do cementowni.

Na trudności natrafia natomiast zagospodarowanie szlamów wielkopieczowych. Główną przeszkodę stwarza ich wysokie uwodnienie i skład chemiczny: nadmierna ilość cynku i ołowiu. O ile odwodnienie i podsuszenie szlamów oczekuje na rychłe rozwiązanie, o tyle brak na razie radykalnej koncepcji zmiany składu chemicznego. Udało się jedynie opracować metodę oddzielania frakcji o największej zawartości cynku i ołowiu. Dzięki temu choć zarówno w Polsce, jak i na świecie szlam wielkopieczowy jest wciąż składowany na zwalowskich, to jednak nawet 80% ogólnej jego ilości może zostać zagospodarowane.

Jeszcze poważniejszy problem stanowią szlamy konwertorowe, powstające w stalowniach konwertorowych, odpowiedzialnych u nas za prawie 2/3 produkcji stali. Ich ilość wynosi 8÷12 kg/t stali. Główną przeszkodą w ich zagospodarowaniu jest ich uwodnienie oraz zawartość pierwiastków szkodliwych. W stalowniach elektrycznych i martenowskich powstają z kolei (w jeszcze większych ilościach) pyły o wysokiej zawartości cynku, ołowiu i alkaliów. Metoda odwodnienia i dosuszania szlamów została już opracowana, jednak usunięcie cynku, ołowiu i alkaliów wciąż stanowi problem.

## **2.1. Technologia stosowania pigmentów żelazowych**

Produkowane i importowane pigmenty są wysokoprocentowymi tlenkami żelaza. Są substancjami bezwonnymi, nietoksycznymi i niepalnymi. Cechują się wysoką jakością w zakresie intensywności barwienia, zdolnością krycia i łatwością rozprowadzania w suchych mieszankach. Całkowicie zaspakają potrzeby przemysłu budowlanego w zakresie barwienia wyrobów betonowych, takich jak: kostki brukowe, dachówki, eternit, lastriko, przy produkcji tynków szlachetnych, farb i lakierów. Pigmenty żelazowe są odporne na działanie warunków atmosferycznych, światła, cementu, wapna i po fachowym zarobieniu, dają wyroby o trwałym, żądanym zabarwieniu.

Przy produkcji wyrobów betonowych dozuje się pigmenty w ilości od 3 do 5% wagowo w stosunku do masy cementu w mieszance, uzyskując atrakcyjne barwy w zależności od indywidualnych potrzeb producenta.

Pigmenty można dodawać zarówno do wody zarobowej, jak również do suchej mieszanki gwarantując jednak taki czas mieszania, aby uzyskać dokładne i równomierne ich rozdzielenie. Bardzo ważne jest przeprowadzenie prób okre-

śląjących ilość zadawanego pigmentu dla danego kruszywa i cementu tak aby uzyskać żądany efekt końcowy.

Należy zaznaczyć, że na odcień gotowych wyrobów oprócz pigmentu ma wpływ cały szereg innych czynników jak:

– **Poziom pigmentacji**

Przy poziomie podawanym jako procent ciężaru cementu w suchej mieszance betonowej w zakresie od 5 do 8% następuje pełne nasycenie koloru. Dalsze jego dodawanie nie spowoduje większego efektu kolorystycznego. Natomiast przy dozowaniu pigmentu na poziomie minimalnej dawki np. 3% lub poniżej wahania w materiałach podstawowych, czy też błąd w dozowaniu, powodują niewspółmiernie różnice w odcieniach koloru.

– **Kolor własny cementu**

Dostępne na rynku cementy produkowane są w zakresie odcieni od białego, poprzez jasno-szary, do ciemno-szarego. Kolor własny cementu ma szczególnie ważne znaczenie przy uzyskiwaniu jasnych wybarwień np. żółcieni, jasnych brązów.

– **Współczynnik woda/cement**

W przypadku barwienia betonu odcień jaśnieje wraz ze wzrostem zawartości wody.

– **Rodzaj i kolor kruszywa**

Przy barwieniu betonu barwione jest wyłącznie spoiwo otaczającego kruszywo, a nie samo kruszywo. Ponieważ oddziaływanie warunków atmosferyczne powoduje odsłanianie ziaren kruszywa to ich naturalny kolor ma wpływ na efekt kolorystyki wyrobu. Należy więc dobierać, o ile można, kolor kruszywa zbliżony do żądanego koloru wyrobu.

– **Sposób wytwarzania mieszanki betonowej**

Aby zapobiec zjawisku niedokładnego rozprowadzania pigmentu w mieszance należy zwrócić uwagę na dwa podstawowe elementy:

- czas mieszania,
- kolejność zasypywania składników mieszanki.

Czas mieszania jest oczywistym czynnikiem niejednokrotnie ograniczonym parametrami linii technologicznej. Bardzo zaś istotnym elementem jest kolejność zasypu składników mieszanki.

Pierwszy dozowany powinien być piasek z kruszywem, w następnej kolejności pigment, zaś kolejność pozostałych składników, cementy i wody, jest już bez znaczenia. W tabeli 1 przedstawiono właściwości wybranych pigmentów żelazowych.

**Tabela 1.** Właściwości fizyko-chemiczne pigmentów żelazowych  
**Table 1.** Physical-chemical properties of ferric pigments

Pigment		żółcień żelazowa 500	czerwień żelazowa 110	czerwień żelazowa TP-303	czerwień żelazowa 130	czerwień żelazowa 300	czerwień żelazowa 301
Porównywalny do pigmentu	Bayferrox	420	110	130	130	222	
	Ferroxon	510	410	430	430	422	
Kolor zgodny ze wzorcem		żółty	czerwony ceglasty	czerwony klinkier	czerwony klinkier	czerwony wrzos	czerwony ceglasty
Intensywność barwy w stosunku do wzorca % min.		95	95	95	czerwony ceglasty	95	95
Zawartość żelaza jako Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % min.		85	95	96	95	95	95
Substancje lotne w 105°C % max		1	1	0,4	1	1	1
Pozostałość na sicie (63 μm) % max		0,3	0,3	0,08	0,3	0,3	0,3
Wartość pH		4-7	4-7	4-7	4-7	3-7	3-7
Liczba olejowa		23-35	20-25	24-26	20-25	20-25	20-25
Substancje rozpuszczalne w wodzie % max		0,5	0,5	0,3	0,5	0,5	0,5
Chlorki siarczany rozpuszczalne w wodzie % max		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Odporność na temperatury °C		120	200	900	200	900	200
Dozowanie do masy cementu %		4-5	3-4	4-5	3-4	5-7	4-6

**Tabela 1. cd.****Table 1. cont.**

Pigment		brąz żelazowy	brąz fepren HM-470	czerń żelazowa	czerń żelazowa Cm	zieleń żelazowa	metoda badań
Porównywalny do pigmentu	Bayferrox	665	665	318			
	Ferroxon	955	955		ZS-12	NJ	
Kolor zgodny ze wzorcem		brązowy	brązowy	antracyt jasny	antracyt ciemny	zielony	ISO 787-1
Intensywność barwy w stosunku do wzorca % min.		95	95	95	95	95	ISO 787-16
Zawartość żelaza jako Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % min.		95	Fe 22 Mn 34	95	65 C 33	43	ISO/DIS 1248-8 (1996)
Substancje lotne w 105°C % max		1	1	1	1	1	ISO 787-2
Pozostałość na sicie (63 µm) % max		0,2	0,15	0,3	0,2	0,3	ISO 787-7
Wartość pH		4,6	4-7	4,7	4-7	5-8	ISO 787-9
Liczba olejowa		20-25	15-20	20-25	20-25	20-30	ISO 787-5
Substancje rozpuszczalne W wodzie % max		0,4	0,5	0,5	0,5	-	ISO 787-3
Chlorki siarczany rozpuszczalne w wodzie % max		0,2	0,2	0,2	0,2	-	ISO 787-13
Odporność na temperatury °C		130	400	100	100	-	
Dozowanie do masy cementu %		3-4	4-5	3-4	3-4	3-4	



## **2.2. Badanie możliwości zastosowania szlamów konwertorowych z Huty Mittal Steel w Krakowie do produkcji pigmentów**

Do badań pobrano próby ze składowiska szlamów konwertorowych w Pleszewie. Jest to selektywne składowisko Huty Mittal Steel (dawniej Huta im. Tadeusza Sędzimir).

Własności fizyko-chemiczne szlamów przedstawiono w tabeli 2. Pobrane próby były mielone do granulacji przedstawionej w tabeli 3.

Następnie próby były suszone i prażone w różnych temperaturach przez czas jednej godziny. Próbkę pigmentów były prażone temperaturach 450°C, 550°C, 650°C, 750°C, 850°C.

Wyniki otrzymanych pigmentów w warunkach laboratoryjnych są zachęcające. W zależności od czasu prażenia otrzymano pigmenty o kolorach od czerwono brunatnego do brązowego. Niezależnie od czasu prażenia nie udało się otrzymać pigmentów kolorze czerwieni.

**Tabela 2.** Własności fizykochemiczne osadów selektywnie składowanych na składowisku w Pleszewie

**Table 2.** Physical-chemical properties of wastes from Pleszewo settling pond

Klasa ziarnowa [ $\mu\text{m}$ ]	Wychód [%]
0÷5	8,28
5÷10	29,2
10÷20	29,88
20÷30	9,2
30÷40	2,77
40÷50	0,88
50÷60	0,29
60÷80	1,14
80÷100	6,82
100÷150	8,92
150÷200	2,27

1. Zawartość wody szlamie na składowisku: 25÷35%
2. Gęstość fazy stałej zawiesiny: 4,3 g/cm<sup>3</sup>

**Tabela 3.** Analiza chemiczna badanych szlamów konwertorowych ze składowiska w Pleszewie

**Table. 3.** Chemical analysis of converter slime from Pleszewo settling pond

	Zawartość [%]
FeO	3,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89,29
SiO <sub>2</sub>	0,92
CaO	1,92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ślady
MgO	ślady
Mn	0,83
C	0,44
S	0,04
Zn	0,81
alkalia	0,28
oleje	brak

Po przeprowadzeniu prażenia zbadano kolor pigmentu, malując folię mieszaniną otrzymanego pigmentu z żywicą ftalową (w stosunku 1:1).

Stwierdzono, że prażenie w temperaturze do 650°C daje kolor pigmentu jasno brązowy. Po prażeniu w temperaturze powyżej 750°C pigment jest wyraźnie ciemniejszy, lecz nie uzyskuje barwy tlenkowej charakterystycznej dla czerwieni żelazowej BH.

Najbardziej odpowiedni barwnik do produkcji materiałów budowlanych można uzyskać przez wysuszenie, a następnie prażenie surowca w temperaturze 800÷900°C. Czas prażenia próbek wynosi ok. 60 minut. Odczyn pH pigmentu prażonego w temperaturze 850°C wynosi 10,5.

Podsumowując można stwierdzić, że zbadany materiał – osad szlamów konwertorowych z osadnika w Pleszewie może być surowcem do produkcji pigmentu do produkcji betonu.

### 3. Podsumowanie

Badania wykazały, że szlamy konwertorowe mogą być wykorzystane jako pigment, w tym celu należy je poddać wysuszeniu, a następnie wyprażeniu w temperaturze 450°C lub wyższej. Otrzymany pigment ma kolor od czerwono-brunatnego do brązowego, w zależności od temperatury prażenia. Niestety, z uwagi na domieszkę metali ciężkich, nie udaje się otrzymać pigmentu czerwonego, najbardziej cenionego w budownictwie [3]. Ciemny pigment uzyskany przy prażeniu przez godzinę w temperaturze 800÷900°C uznano za najbardziej odpowiedni do produkcji betonu i innych materiałów budowlanych.

## Literatura

1. **Čablik V.:** *Characterization and applications of red mud from bauxite processing.* Gospodarka surowcami mineralnymi, tom 23, zeszyt 4, 27-38, 2007.
2. **Fečko P., Škrobanková H., Čablik V., Rojík P., Tora B.:** *New materials for research of mineral pigments.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi, tom 17 z. spec., 81-88, 2001.
3. **Fecko P., Kristofova D., Cablik V., Farkasova A.:** *Application of Bacterial Leaching by Recovery of Heavy Metals from Metallurgy Wastes.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi nr. 4, 2001.
4. **Gage J.:** *Kolor i kultura. Teoria i znaczenie koloru od antyku do abstrakcji.* Universitas, Kraków, 2008.
5. **Krysztafkiewicz A., Michalska I., Jesionowski T., Bogacki M.:** *Wysoko zdypergowane syntetyczne krzemiany cynku – przyszłościowe pigmenty ekologicznych farb krzemianowych.* „Physicochemical Problems of Mineral Processing, vol. 33, 1999.
6. **Krysztafkiewicz A., Rager B., Jesionowski T.:** *Otrzymywanie barwnych krzemianów – pigmentów o dużym stopniu rozdrobnienia.* Physicochemical Problems of Mineral Processing, vol. 31, 165-173, 1997.
7. **Tajchman Z., Tora B., Nowakowski K.:** *Możliwość wykorzystania odpadów przemysłu hutniczego do produkcji pigmentów dla materiałów budowlanych.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi, tom 17, z. spec., 295-303, 2001.

## Investigations on Possibilities of Obtainment of Ferric Pigments from Metallurgical Wastes

### Abstract

The goal of the work was verification of utilization of metallurgical wastes-sludge from Mittal Steel waste pond in Kraków as a pigments. The samples originated as waste materials during iron production there was assumption of their utilization as ferric pigments.

A pigment is a material that changes the color of light it reflects as the result of selective color absorption. This physical process differs from fluorescence, phosphorescence, and other forms of luminescence, in which the material itself emits light. The most industrially-important iron ores are chemically iron oxides. Some iron oxides are widely used in ceramic applications, particularly in glazing. Many metal oxides provide the colors in glazes after being fired at high temperatures. Iron oxides yield pigments. Natural iron oxides pigments are called ochres. Many classic paint colors, such as raw and burnt siennas and umbers, are iron-oxide pigments. These pigments have been used in art since the earliest prehistoric art known, the cave paintings at Lascaux and nearby sites. Iron (III) oxide is typically used. Iron pigments are also widely used in the cos-

metic field. They are considered to be nontoxic, moisture resistant, and nonbleeding. Iron oxides graded safe for cosmetic use are produced synthetically in order to avoid the inclusion of ferrous or ferric oxides, and impurities normally found in naturally occurring iron oxides. Typically, the iron(II) oxide pigment is black, while the iron(III) oxide is red or rust-colored. Iron compounds other than oxides can have other colors. Black oxide converts ferrous materials into magnetite for corrosion resistance purposes. A grade of hematite called MIO (micaceous iron oxide) is used as anti-corrosion paint.

Iron oxide pigments come from a variety of sources, both naturally occurring and man-made. This is where naturally occurring iron oxide pigments have value; as they are inherently more translucent yet offer some warm, rich qualities. The very quality of being naturally occurring means these pigments are variable in composition and physical properties, which can result in color variance from one pigment lot to the next.

Team of authors is seeking innovative environmental technologies for the treatment of electric furnace slag. In the past research for alternative uses of slag (as a sand-blasting material; as an inert additive in high strength concrete; as an additive in Portland cement; to produce an anti-slippery blacktop material; to produce anti-slippery pavement tiles; or as fettling material to be used in metallurgical smelting furnaces) were conducted.

The disposal of solid waste materials into the environment would be potentially hazardous. Moreover, the associated cost of disposal would significantly affect the cost of the ferrous waste processing. Therefore it is essential to find innovative technologies for the utilisation of the slag. The authors presented results of investigation on utilisation of metallurgical wastes. These wastes are collected in the Pleszew waste pond. The physic and chemical characteristic of the waste is shown. The authors proposed to heat them in temperatures over 600°C. After this process these wastes can be used as pigment in production of concrete.

The proposed, simple, technology has to be economically feasible with low energy requirements and be easily integrated into the factory's existing equipment.

Elaborated technology is waste free. It allows on effective ferrous scrap management. Installation is simple and can be made without significant inputs.