



Porównanie pigmentów z odpadów z pigmentami przemysłowymi

A Comparison of Pigments and Waste Industrial Pigments

Lenka ČERNOTOVÁ ¹⁾, Barbara TORA ²⁾, Vladimír ČABLÍK ³⁾, Lucie ČABLÍKOVÁ ⁴⁾

¹⁾ Ing.; Institute of Clean Technologies for Extraction and Utilization of Energy Resources, VŠB – Technical University of Ostrava, 17.listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, Czech Republic

²⁾ dr hab. inż., prof. AGH; Katedra Inżynierii Środowiska i Przeróbki Surowców, Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, AGH – Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska; e-mail: tora@agh.edu.pl, tel.: (+48) 12 617 21 89

³⁾ Doc. Ing., Ph.D.; Institute of Clean Technologies for Extraction and Utilization of Energy Resources, VŠB – Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic, e-mail: vladimir.cablik@vsb.cz, tel.: (+420) 597 324 040

⁴⁾ Ing.; Institute of Clean Technologies for Extraction and Utilization of Energy Resources, VŠB – Technical University of Ostrava, 17.listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, Czech Republic, e-mail lucie.cablikova@vsb.cz, tel.: (+420) 597 324 040

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań nad możliwością uzyskania pigmentów z odpadów powstających w procesie produkcji aluminium, produkcji stali oraz popiołów ze spalania komunalnych osadów ściekowych. W badanych próbkach oznaczono kolor. Zbadano próbki pigmentów z odpadów oraz odpowiadające im próbki pigmentów przemysłowych.

Barwę wszystkich próbek, zgodnie z wynikami analizy, można określić jako pomarańczową. Ze względu na stosunkowo niskie nasycenie barwą i zdolność do zabarwiania pigmenty można ogólnie określić jako pastelowe. Jedynie próbka Birac odpowiada barwą pigmentom przemysłowym nieorganicznym na bazie związków żelaza (hematyt, goetyt).

Summary

The article gives the results of the research on the possibility of obtaining the pigments of the waste in the production process of aluminum, steel and ashes from the combustion of municipal sewage sludge. In examined samples the colour was indicated. The waste pigment samples were tested and so were the corresponding samples of industrial pigments.

The colour of all samples, in accordance with the results of the analysis, can be described as orange. Due to the relatively low saturation and ability to tint, the pigments may be defined as pastel. Only the sample Birac corresponds to inorganic industrial pigments basing on iron compounds (hematite, goethite).

Słowa kluczowe: pigmenty, popioły lotne, czerwony szlam, glin, odpady ze stalowni

Keywords: pigments, fly ash, red mud, aluminum, steel waste

Wprowadzenie

Pigmenty są kosztownym, a jednocześnie bardzo poszukiwanym materiałem na rynku, znajdują zastosowanie w szeregu gałęziach gospodarki. Pigmenty mogą być nieorganiczne lub organiczne, w obu grupach mogą być naturalne lub syntetyczne [2].

Rozwój i badania nowych sposobów wytwarzania pigmentów mają na celu uzyskanie produktów o takich samych lub lepszych parametrach niż produkowane przemysłowo. W artykule przedstawiono wyniki badań nad możliwością uzyskania pigmentów z odpadów powstających w procesie produkcji aluminium, produkcji stali oraz popiołów ze spalania komunalnych osadów ściekowych.

Odpady z produkcji glinu – czerwony szlam pochodził z Fabryki Aluminium Birač (*Birač Alumina Industry*), próbka odpadu została pobrana z osadnika odpadów [1].

Odpady z produkcji stali pochodziły z układu mokrego odpylania w wydziale konwertorów tlenowych w hucie *Třinecké železářny a.s.* W celu mo-

Introduction

Pigments are costly and at the same time very sought-after material on the market and they are used in a number of branches. Pigments may be inorganic or organic and they may be natural or synthetic in both groups [2].

Development and research of new ways of producing pigments are aimed to obtain products with the same or better performances than produced industrially. The article gives the results of the research on the possibility of obtaining the pigments of the waste in the production process of aluminum, steel and ashes from the combustion of municipal sewage sludge.

Wastes from the production of aluminum – red mud, came from the Birač aluminum facility called (*Birač Alumina Industry*) and the sample of the waste has been collected from the waste settling vessel [1].

Wastes from steel production came from the wet dust removal system in oxygen converters in *Třinecké železářny a.s.* steel mill. In order to modify

dyfikacji właściwości fizykochemicznych tych odpadów zastosowano metody przerobcze: mielenie, regulacje pH, kalcynowanie w temperaturze 650°C i 850°C, ługowanie bakteryjne) [3].

Popiół lotny ze spalania osadów ściekowych, pochodził ze spalarni osadów ściekowych w Krakowie. Osady są spalane w temperaturze 850°C. Przygotowania próbek pigmentów polegało na zmieleniu do uziarnienia poniżej 2µm w młynie wibracyjnym.

Analiza właściwości optycznych sproszkowanych pigmentów oraz próbek pigmentów przemysłowych została przeprowadzona w firmie *Precheza Přerov sp z o.o.* W celu porównania właściwości pigmentów z odpadów z pigmentami przemysłowymi przygotowano panele na które nakładano farby z badanymi pigmentami, posługując się technikami stosowanymi w restauracji malarstwa.

Charakterystyka badanych próbek odpadów

Czerwony szlam – Birač

Barwa: początkowo czerwona (umbra palona), po przeprowadzeniu procesu kalcynacji kolor uległ intensyfikacji. Po osuszeniu i zmieleniu próbka szlamu została poddana analizie chemicznej i mineralogicznej. Kalcynację przeprowadzono w temperaturze 650°C i 750°C, uzyskano rozkład i odparowanie niektórych składników oraz utlenienie żelaza. W celu poprawy niektórych parametrów zastosowano ługowanie bakteryjne. Produkt ługowania poddano mieleniu w młynie odrzutowym (jet mill) do uziarnienia poniżej 32µm.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki analizy czerwonego szlamu, na rysunku 1 widok próbki pigmentu.

physical-chemical properties of those wastes the processing methods were used: grinding, pH regulation, calcination at 650°C and 850°C, bacterial leaching [3].

Fly ash from sewage sludge combustion came from sewage sludge incineration plant in Krakow. Wastes are burned in temperature of 850°C. Preparation of the pigment sample was based on grinding the grains to size below 2 µm in vibration mill.

Analysis of optical properties of powdered pigments and samples of industrial pigments was carried out in *Precheza Přerov* company. In order to compare the properties of industrial waste pigments and industrial pigments the panels were prepared. The paints with examined pigments were put on those panels by use of technics characteristic for restoration.

Waste sample characteristics

Red mud – Birač

Colour: initially red (roasted umbra), after the calcination process the colour was intensified. After drying and grinding the sludge sample has been subjected to chemical and mineralogical analysis. Calcination was carried out in temperature of 650°C and 750°C and obtained decomposition and evaporation of several components and iron oxidation as well. In order to improve some of the parameters the bacterial leaching was applied. The product of leaching was grinded in jet mill to grain size under 32 µm.

Table 1 states the results of red mud analysis, Figure 1 shows pigment sample.

Tabela 1
Analiza chemiczna czerwonego szlamu – Birač

Table 1
Chemical analysis of red mud – Birač

Związek Compound	Zawartość [%] Content [%]
Al ₂ O ₃	14,14
SiO ₂	11,53
Fe ₂ O ₃	48,50
TiO ₂	5,42
CaO	3,96
Na ₂ O _{tot}	7,50
P ₂ O ₅	0,30
V ₂ O ₅	0,12
ZnO	0,03
MgO	0,05
MnO	0,17
K ₂ O	0,06
L.O.I	7,25



Rys. 1
Widok próbki czerwonego szlamu – Birač

Fig. 1
View samples of red mud – Birač

Szlam konwertorowy – Třinec

Kolor: na początku czarny, po przeróbce metodami przeróbczymi i chemicznymi czerwony (Siena naturalna). W celu poprawienia parametrów przeprowadzono ługowanie bakteryjne oraz kalcynację w temperaturze 650°C i 750°C. Próbkę były zmielone w młynie odrzutowym poniżej 32 µm.

W tabeli 2 przedstawiono wyniki analizy czerwonego szlamu, na rysunku 2 widok próbki pigmentu.

Popiół lotny – Kraków

Barwa: terakotowa czerwień (zbliżona do sieni palonej). W tabeli 3 przedstawiono wyniki analizy chemicznej (metoda XRFS), na rys. 3 widok próbki popiołów ze spalania komunalnych osadów ściekowych z oczyszczalni w Krakowie.

Converter sludge – Třinec

Colour: black at the beginning, after treatment and chemical methods it became red (natural siena). In order to improve the parameters the bacterial leaching and calcination at 650°C and 750°C were conducted. The samples were grinded in jet mill to grain size under 32 µm.

Table 2 shows the results of the analysis of the red mud, Figure 2 shows pigment sample.

Fly ash – Krakow

Colour: red terracotta (similar to roasted siena). Table 3 presents the analysis results (XRFS method), Figure 3 shows ash samples from combustion of sewage sludge coming from water treatment facility in Krakow.

Tabela 2
Analiza chemiczna szlamu konwertorowego – Třinec

Table 2
Chemical analysis of converter sludge – Třinec

Związek Compound	Zawartość [%] Content [%]
Al ₂ O ₃	2,35
SiO ₂	1,22
Fe ₂ O ₃	87,00
TiO ₂	<0,25
CaO	3,60
Na ₂ O _{tot}	1,05
P ₂ O ₅	0,70
MgO	0,78
MnO	1,06
K ₂ O	1,01
L.O.I	0,98



Rys. 2
Widok próbki szlamu konwertorowego – Třinec

Fig. 2
View samples of converter sludge – Třinec

Tabela 3
Analiza chemiczna popiołu lotnego – całkowita zawartość pierwiastków (metoda XRFS)

Table 3
Chemical analysis of fly ash – the total content of elements (XRFS method)

Analyt	Vzorek [%hmot]
Na	< 1
Mg	2,0
Al	5,5
Si	19,9
P	6,33
S	1,13
K	1,39
Ca	7,08
Ti	0,508
Mn	0,078
Fe	7,3
Cr	0,088
Ni	0,016
Zn	0,607
Ce	< 0,01
Pb	0,022
L.O.I	2,41

Przygotowanie próbek

Mielenie oraz analiza optyczna próbek pigmentów zostały przeprowadzone w laboratorium Prechez sp.zo.o. w Přerovie.

Metoda i aparatura badawcza

W badanych próbkach oznaczono kolor. Zbadano próbki pigmentów z odpadów oraz odpowiadające im próbki pigmentów przemysłowych. Próbki

Samples preparation

Grinding and optical analysis of the pigment samples were carried out in the laboratory of Prechez in Přerov.

Method and test apparatus

In examined samples the colour was indicated. The waste pigment samples were tested and so were the corresponding samples of industrial pigments.



Rys. 3
Widok popiołu z odpadów komunalnych Krakowa

Fig. 3
View ash from municipal waste Krakow

pigmentów miały stosunkowo ostre krawędzie i grube uziarnienie. Poza próbkami pigmentów przemysłowych Keim i Siena Kremer, wszystkie próbki były mielone w młynie planetarnym Pulverisete 7. Zastosowano metodę standardową: kuweta agatowa, próbka o masie 3g, mielniki w postaci 5 kulek o średnicy 10 mm, obroty 300 obrotów/minutę, czas mielenia 60 minut.

Przygotowanie próbek do pomiaru barwy polega na roztarciu w oleju do konsystencji pasty. Dla przygotowania pasty służy standard: biały pigment – TiO_2 (3g), badany pigment (0,6 g), olej lniany (0,966g). Rozcieranie prowadzi się w automatycznym mieszalniku Muller w czasie (2×50 min). Pasta jest rozprowadzana na szkiełku. Parametry kolorów mierzy się za pomocą spektrofotometru UltraScan XE w zakresie długości fal 380–700 nm i wyrażano jako wartości CIE Lab. Dla oceny barwy pigmentów zbadano korelację z pigmentami przemysłowymi: wykorzystano pigment TP303 (hematyt, czerwony) i Y710 (getyt, żółty). Ocenę wyników przeprowadzono za pomocą regresji krokowej.

Wyniki i dyskusja wyników

Uzyskane wyniki oznaczenia barwy oraz warunki mielenia zostały przedstawione w tabeli 4. Próbki Birač, Kraków, Trinec oznaczono próbki badanych pigmentów z odpadów, Kaim, Siena Kremer, TP303, Y710 próbki pigmentów przemysłowych. Na Rys. 4 przedstawiono rozkład badanych parametrów kolorów dla poszczególnych próbek.

Sample of pigments had relatively sharp edges and thick graining. Beyond the industrial pigment samples Keim and Siena Kremer all the samples were grinded in ball mill Pulverisete 7. The standard method was used: agate cuvette, sample weight equal to 3 g, grinding mediums represented by 5 balls with 10 mm diameter each, 300 revolutions/min, grinding time 60 minutes.

Sample preparation for measurement of colour is based on grinding the oil to oil consistence. For the preparation of the paste: white pigment – TiO_2 (3g), examined pigment (0,6g), linseed oil (0,966g). Grinding is carried out in automatic mixer Muller in a time of 2×50 min. The paste is spread on a glass. The colour parameters are measured by use of spectrometer UltraScan XE in the range of the spectra of 380–700 nm and they were expressed and CIE Lab values. To estimate colour of the pigments the correlation between industrial pigments was conducted: utilization of pigment TP303 (hematite, red) and Y710 (goethite, yellow). An evaluation of the results was made using step regression.

Results and discussion

Obtained colour indication results and the conditions of grinding are shown in Table 4. Samples Birač, Krakow and Trinec were fixed by use of wastes and Kaim, Siena Kremer, TP303 and Y710 were the industrial pigments. Figure 4 puts together the distribution of examined parameters of colour for each sample.

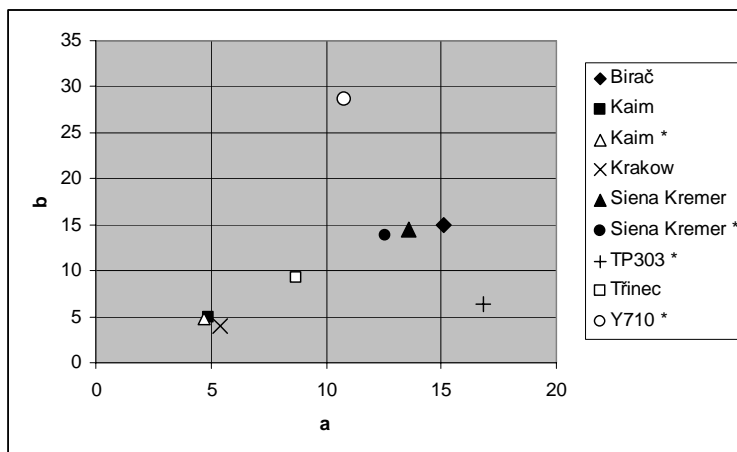
Tabela 4
Wyniki oznaczania barwy i mielenia

Table 4
The results of determining the color and milling

Próbka Sample	Parametry barwy Colour parameters					Mielenie Grinding	
	L*	a*	b*	c	h	Obroty [obr/min] Sales [rev/min]	Czas [min] Time [min]
Birač	57,3	15,1	15,0	21,3	44,8	300	60
Kaim	73,5	4,9	4,9	6,9	45,3	300	60
Kaim	74,6	4,7	4,7	6,6	44,9		
Krakow	69,0	5,4	3,9	6,7	36,1	300	60
Siena Kremer	61,3	13,6	14,5	19,9	46,7	300	60
Siena Kremer	62,6	12,6	13,8	18,7	47,6		
TP303	49,4	16,8	6,4	17,9	20,9		
Třinec	59,2	8,7	9,2	12,6	46,4	300	60
Y710	68,7	10,8	28,6	30,6	69,3		

L* – udział jasných i czarných elementów
a* – udział czerwonych i zielonych elementów
b* – udział żółtych i niebieskich elementów
c – naszczenie barw
h – ogólne wrażenie barw

L* – participation light and black elements
a* – participation red and green elements
b* – participation yellow and blue elements
c – color saturation
h – overall impression of colors



* mielono w FALSE

* Milled FALSE

Rys. 4
Pomiar barwy i mielenia

Fig. 4
Color measurement and grinding

Można stwierdzić, że próbki Siena Kremer i Birač są podobne i mają podobne nasycenie barwą. Są to pigmenty pomarańczowe, prawdopodobnie podobna barwę można uzyskać mieszając pigmenty TP303 oraz Y710 z wyższą zawartością Y710.

Inne materiały, mają niskie wysycenie barwą i mogą być porównane do standardowych pigmentów zmieszanych z materiałem obojętnym (węglanem) z ewentualnym dodatkiem TiO₂. Próbka Třinec próbki może być porównana do mieszaniny pigmentów Kaim i Siena Kremer.

It can be said that Siena Kremer and Birač samples are similar and have similar colour saturation. These are the orange pigments and, probably, we can obtain such colour by mixing TP303 and Y710 with higher concentration of Y710.

Other materials have low colour saturation and may be compared to standard pigments mixed with inert material (carbonate) with eventual addition of TiO₂. Třinec sample may be compared to mix of the Kaim and Siena Kremer pigments.

Oprócz parametrów koloru a^* i b^* , odpowiednio c^* i h , również ważnym jest parametr L^* , który informuje o zdolności do zabarwiania. Wysoka wartość L^* jest oznaką niskiej zdolności do zabarwiania. Innymi słowy, aby osiągnąć to samo nasycenie kolorem, przy dodawaniu materiału inertnego, należy dodać większą ilość pigmentu.

Z tej perspektywy, pigment *Birač* jest lepszy niż *Kremer*, a próbka *Kraków* jest lepsza niż pigment *Keim*.

Wpływ mielenia na uzyskane barwy pigmentów jest bardzo znaczny, przykładowo pigment *Siena Kremer* po zmieleniu poprawia parametry o około 1 stopień.

Weryfikacja wyników – technika malowania panelu

W celu praktycznego zweryfikowania uzyskanych wyników zastosowano techniki stosowane w renowacji malarstwa ściennego. Wykonano panel testowy (przedstawiony na rysunku 5 i 6).

Jest to kopia oparta na fresku z Kaplicy Sykstyńskiej (Watykan) przez Michelangelo Buonarroti. Wybrano fragment jednej z głównych scen. Fresk został wykonany metoda fresco-secco. Secco przeprowadzono techniką tempery żółtkowej [2], zastosowano pigmenty pochodzące z odpadów

In addition to colour parameters a^* and b^* , c^* and h respectively, equally important is the parameter L^* which informs about ability to tint. High concentration of L^* tells about low ability to tint. In other words, to obtain the same colour saturation with simultaneously addition of inert material, it is needed to add bigger portion of the pigment.

From this perspective, the pigment *Birač* is better than *Kremer* and sample *Krakow* is better than *Keim*.

The influence of grinding onto obtained pigment's colour is very essential, for example pigment *Siena Kremer* improves parameters by 1 degree after grinding.

Results revision – panel painting technique

In order to practical revision of obtained results the techniques of wall restoration painting were used. The test panel was formed (Picture 5 and 6).

It is a copy based on fresco from Sistine Chapel (Vatican) made by Michelangelo Buonarroti. The fragment of main scene was chosen. Fresco was made by fresco-secco technique. Secco was carried out by use of yolk temper [2] and pigments from wastes were utilized.



Rys. 5
Panel testowy – kopia szkoleniowa

Fig. 5
Test panel – copies of training



Rys. 6
Panel testowy – detal

Fig. 6
Test panel – detail

Konkluzja

Barwę wszystkich próbek, zgodnie z wynikami analizy, można określić jako pomarańczową. Ze względu na stosunkowo niskie nasycenie barwą i zdolność do zabarwiania pigmenty można ogólnie określić jako pastelowe. Jedyne próbka *Birač* odpowiada barwą pigmentom przemysłowym nieorganicznym na bazie związków żelaza (hematyt, getyt).

Conclusion

The colour of all samples, in accordance with the results of the analysis, can be described as orange. Due to the relatively low saturation and ability to tint, the pigments may be defined as pastel. Only the sample *Birač* corresponds to inorganic industrial pigments basing on iron compounds (hematite, goethite).

Literatura – References

1. Čablík V.: *Výroba pigmentů z odpadních materiálů a jejich aplikace*, VŠB – TU Ostrava 2008, habilitační práce, sig.2009002275
2. Slánský B. *Technika malby. Díl I. Malířský a konzervační materiál*. Vyd. 2. V Praze : Paseka, 2003. 299 s., ISBN 80-7185-610-X
3. Tora B., Kurzac M., Tajchman Z.: *Badanie możliwości uzyskania pigmentów żelazowych z odpadów metalurgicznych*. *Rocznik Ochrona Środowiska*; ISSN 1506-218X. — 2009 t. 11 cz. 1 s. 571–582