

Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola

DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS

Acélgyártási salakok környezetbarát hasznosítási lehetőségeinek elméleti alapjai, és megvalósíthatósága egyes részeinek kidolgozása

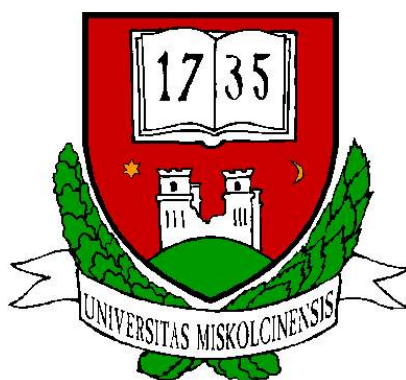
Márkus Róbert

okl. kohómérnök

Tudományos vezető:

Dr. Grega Oszkár Ph.D.

okleveles kohómérnök, egyetemi docens



Miskolci Egyetem
Műszaki Anyagtudományi Kar
Metallurgiai és Öntészeti Tanszék
Miskolc
2009

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	3
1.1. A disszertációban bemutatott eredmények időszerűsége	3
1.2. Az acélgyártó villamos ívkemence ismertetése.....	4
1.3. A vaskohászati salakok képződése	6
1.4. Az acélgyártási salak legfontosabb tulajdonságai	7
1.4.1. A salakok összetétele.....	7
1.4.2. A salak bázikussága.....	10
1.4.3. A salak viszkozitása és sűrűsége	13
1.4.3. Salakok villamos vezetőképessége.....	15
1.5. Az elektroacélgyártási salakok hasznosítási lehetőségei.....	16
1.5.1. Általános építési célú felhasználás	16
1.5.2. Útépítési célú felhasználás.....	16
2. Különböző báriumvegyületek átalakulásának elméleti alapjai az ívkemencében történő acélgyártás körülményei közt.....	17
2.1. A bárium (Ba) jellemzői	20
2.1.1. A bárium természetes előfordulása.....	20
2.1.2. A legfontosabb elemek koncentrációja a talajban	21
2.1.3. A Ba élettani szerepe	22
2.1.4. A bárium tulajdonságainak összegzése	23
2.2. A bárium megjelenése a salakban	24
2.2.1. Az acélgyártási segédanyagok báriumtartalma	24
2.2.2. A vas- és acélhulladékban található nemfémes szennyezők báriumtartalma	26
2.2.2.1. Betontörmelékek.....	26
2.2.2.2. Üvegtörmelékek	27
2.2.2.3. Az elektromos ipar hulladékai.....	29
2.3. A bárium és a klór elméleti reakciói az acélgyártás körülményei között.....	29
2.3.1. Az acélgyártási folyamatban megjelenő báriumvegyületek.....	29
2.3.2. A klór megjelenése az acélgyártásban.....	31
2.3.3. A bárium és a klór hőbomlása az acélgyártó villamos ívkemencében	33
2.3.3.1. Báriumvegyületek termikus disszociációja	33
2.3.3.2. Klórvegyületek termikus disszociációja.....	34
2.3.4. A barit kémiai reakciói az acélgyártás körülményei között	37
2.3.5. A bárium-metaszilikát kémiai reakciói az acélgyártás körülményei között.....	38
2.3.6. A bárium-ortoszilikát kémiai reakciói az acélgyártás körülményei között.....	39
2.3.7. Az báriumoxid kémiai reakciói az acélgyártás körülményei között.....	40
2.4. Különböző bárium- és klórvegyületek viselkedésének összefoglalása ívkemencében történő acélgyártó eljárás esetén.....	41
3. Az ívkemence anyagmérlege a bárium forrásának meghatározására.....	43
3.1. Az anyagmérlegben vizsgált anyagok vizsgálati módszerei	43
3.2. Az ívkemencében történő acélgyártás anyagmérlege	46
4. Vizsgálatok a bárium kimutatására az acélgyártási melléktermékekben.....	49
4.1. A bárium jelenléte a villamos ívkemencés villamos ívkemencés acélgyártás során keletkező salakban.....	50
4.1.1. A salak röntgendiffrakciós vizsgálata.....	50
4.1.2. A salak SEM és mikroszondás vizsgálata	51
4.2. A bárium megjelenése a villamos acélgyártó ívkemence szállóporában	62
4.2.1. A szállópor összetételének röntgen-diffrakciós vizsgálata.....	62
4.2.2. A szállópor kristálytani vizsgálata.....	63
4.2.3. A szállópor SEM és mikroszondás vizsgálata.....	66

5. Az elméleti összetételek meghatározása az acélgyártás anyagmérlege alapján.....	71
5.1. Termodinamikai számítások az acélgyártás anyagmérlege alapján	71
5.1.1. A salak elméleti összetételének meghatározása	71
5.1.2. A szállópor elméleti összetételének meghatározása	74
5.1.3. Az eluátum elméleti összetételének meghatározása.....	76
5.2. A teljes Ba-tartalom meghatározása (báriummérleg).....	80
6. A bárium környezetterhelő hatását csökkentő intézkedések és salakkezelési eljárások	81
6.1. A vas- és acélhulladék tisztaságának növelése.....	81
6.2. Salakkezelési eljárások alkalmazása	82
6.2.1. Salakok SiO ₂ -os dúsítása	82
6.2.2. Salakok gyorshűtése	90
7. Összefoglalás, tézisek.....	96
I. A disszertációban bemutatott mérésekhez használt készülékek	100
II. A disszertáció elkészítéséhez igénybe vett szoftver.....	100
III. A disszertációban található ábrák jegyzéke	101
IV. A disszertációban található táblázatok jegyzéke.....	103
V. Irodalomjegyzék	105
Köszönetnyilvánítás.....	107

1. Bevezetés

1.1. A disszertációban bemutatott eredmények időszerűsége

Mai világunkban a nyersanyagforrások apadása, a nyersanyagok mind nehezebb és költségesebb kitermelése a természetes anyagokról mindinkább a másodlagos nyersanyagok hasznosítására irányítja a figyelmet. Ez többszörösen is hasznos folyamat: egyrészt kíméljük a környezetet, mert kevesebb tájromboló tevékenységet végzünk a kitermelés érdekében, másrészt a szükséges alapanyagként termelő vállalatok különböző technológiai lépéseinél keletkező melléktermékeket -az esetek jelentős mennyiségében az adott technológiában értéktelen hulladékot- használunk fel. A felhasznált mennyiség lerakása nélkül a hulladéktárolók és depóniák is részben tehermentesíthetők.

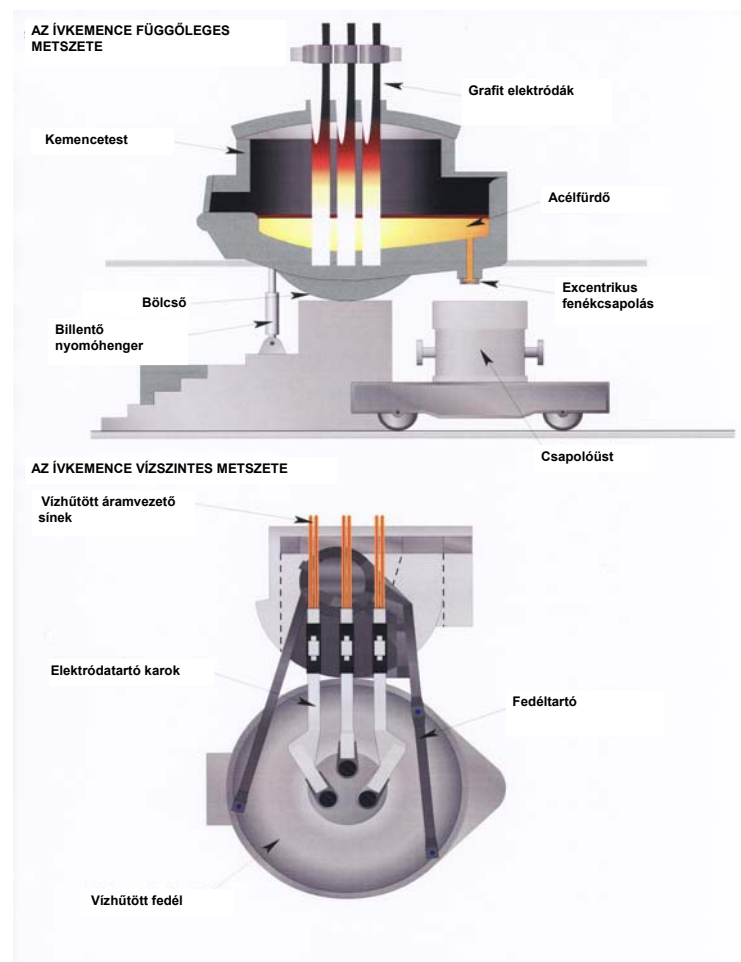
Doktori munkámban egy olyan, ipari kutatómunka által feltárt problémát vizsgáltam, mely a körülményektől függő mértékben befolyásolhatja az acélgyártó ívkemence salakjának kohászati technológián kívüli, jellemzően építőipari hasznosítási lehetőségeit. Ez a probléma nem más, mint a betétanyag tapadó szennyeződéséből, bevonatolásából származó bárium, mely vagy oxidként, vagy a betét közé kevert klórtartalmú műanyagok (pl. PVC) égésekor felszabaduló klórtartalmú vegyületekkel reakcióba lépve vízzoldható salakalkotóként jelennek meg. Ezek a vegyületek csapadék hatására kioldódva veszélyt jelentenek a felszíni és felszín alatti vizekre. A báriumvegyületek viselkedésének szakirodalma néhány cikkre szorítkozik, de ezek is csak a katalizátorhatás bemutatását szolgálják. Ezért is határoztam el, hogy kidolgozom a báriumvegyületek acélgyártási körülmények közti viselkedésének törvényszerűségeit. Vizsgálataim során a vízzoldható báriumvegyületek keletkezésének módját kémiai elemzési eredményekkel, magyarországi kohászati üzem salakjának vizsgálatával, valamint termodinamikai és anyagszámszámításokkal fogom alátámasztani. Eredményeimen keresztül hívom fel a figyelmet arra is, hogy az alapanyagként felhasznált Fe-tartalmú hulladék minősége milyen környezetvédelmi kockázatot rejt, s ezt elkerülendő milyen salakkezelési eljárások bevezetése javasolt az üzemek számára.

Méréseimhez az Ózdi Acélművek Kft. villamos ívkemencéjének salakját használtam. A választás két okból esett erre a salakra. Egyrészt mert kooperációs kutatás keretein belül már foglalkoztam ezen salak hasznosíthatóságának vizsgálatával. Az akkori eredményeket diplomamunkámban, illetve a kutatás zárójelentésében mutattuk be. Másrészt az üzem

terméke, azaz a betonacél gyártása igényelte rosszabb minőségű alapanyag miatt érdekes a salak összetétele. A betonacél szabvány szerinti összetétele pl. a nemesacéllal szemben viszonylag széles határok között mozog, ebből eredően az alapanyagként felhasznált, zömében amortizációs vas- és acélhulladék minősége is erősen változó. Az alapanyag-beszerzés elsősorban költségérzékeny; ennek köszönhetően a keletkező salakban –a felhasznált vas-és acélhulladék minőségének függvényében- megjelenhetnek olyan alkotók is, melyek az acélgyártás körülményei közt nem szokványosak. A különböző adalékanyagként, katalizátorként, stb. használt elemek (ilyen a bárium is) vegyületei kioldódva ártalmasak lehetnek a környezetre.

1.2. Az acélgyártó villamos ívkemence ismertetése

A villamos ívkemence (EAF = electric arc furnace) fémes betétanyaga az összegyűjtött amortizációs, feldolgozási és visszatérő vas- és acélhulladék. A fémes betét beolvasztása nagy teljesítményű villamos ív segítségével történik (1. ábra).



1. ábra A háromfázisú villamos ívkemence felépítése [1]

A kemence alapvetően alkalmas valamennyi metallurgiai folyamat elvégzésére. Amennyiben a termékstruktúra és a termelési volumen megengedi, a beolvasztás és a kikészítés is elvégezhető egy berendezésben. A korszerű acélgyártó üzemekre azonban nem ez a jellemző. A modern elektromos ívkemence fő feladata átalakítani a szilárd betétanyagot folyékony nyersacéllá olyan rövid idő alatt, amennyire csak lehetséges. A kívánt összetétel beállítása, azaz az ötvözés már a következő technológiai berendezés, az üstkemence feladata. Az ívkemence járatható 100% szilárd vas- és acélhulladék betéttel is (2. ábra), ezáltal csökkenthető a kitermelt természeti erőforrások -és egyben az átalakításukra fordított energia- mennyisége.



2. ábra Az acélgyártó ívkemence fémes betétje

Az ívkemencés technológiával alacsonyan- és magasan-ötvözött acélokat egyaránt elő tudunk állítani, ennek köszönhetően a végtermékek skálája igen széles. A gyártási kapacitás üzemenként változó, a betét mennyiségétől (általában 50-150 t) és a kemence transzformátorának teljesítményétől függ. Az adagidő 45 perc és 2 óra között van, ami rendszerint összhangban áll a folyamatos acélöntőmű öntési sebességével. Kutatásom a kezdő technológiai lépés befolyásoló tényezőire irányul. Ez az alapanyagként beadagolt vas- és acélhulladék előkészítését foglalja magába. A daruk mágneses illetve polipja segítségével összefogott betétet ún. adagolókosárba rakják, majd a betét tömegének növelése érdekében végzett tömörítést és újbóli megrakást követően a betétet általában

három kosár segítségével helyezik a kemencébe. A hulladék vasúton és közúton érkezik, de a vasúti szállítás teszi ki a hulladékforgalom kb. 90%-át. A hulladékgyűjtő udvaron, majd az üzemi hulladéktéren történő tárolás közben szennyeződhet a hulladék nemfémes anyaggal, elsősorban a tároló talajával. Ennek a szennyezésnek a hatását fogom a későbbiekben bemutatni.

1.3. A vaskohászati salakok képződése

A szennyezések megjelenése előtt érdemes összefoglalni a vaskohászati salakok keletkezésének módját és legfontosabb tulajdonságait. A salakok a nyersvas- és acélgyártás különböző technológiai fázisaiban keletkező olyan anyagok, amelyek nem képezik a termelés végcélját, keletkezésük azonban a folyamatok természetéből következőleg elkerülhetetlen. Fontos szerepük van azokban a reakciókban, amelyek eredményeképpen a kívánt összetételű és tisztaságú nyersvasat, nyersacélt vagy készacélt elő lehet állítani; ehhez kell igazítani a kémiai összetételüket, fizikai jellemzőiket, hőmérsékletüket. Olvasztás közben a salakokban igyekeznek összegyűjteni az értéktelen (meddő) alkotórészeket, és vegyület formában a nemkívánatos elemeket. Mivel sűrűségük a vasnál lényegesen kisebb -a salak sűrűsége kb. $2,7 \text{ t/m}^3$, a nyersvasé kb. $7,2 \text{ t/m}^3$, míg az acél sűrűsége kb. $7,8 \text{ t/m}^3$ - a fémfűrdő felületén helyezkednek el, így az olvadt fémtől jól elkülöníthetők és külön kezelhetők [2] [3]. Az acélgyártási salak legfontosabb metallurgiai feladatai a következők:

- megvédi a fűrđőt a túlzott oxidációtól
- megvédi a fűrđőt a füstgáz szennyezőitől (kén, nitrogén, hidrogén)
- biztosítja a káros elemek eltávolításához szükséges feltételeket
- összegyűjti a fűrđőben keletkezett oxidációs és dezoxidációs termékeket
- a fűtőhatás biztosítására megfelelő elektromos ellenállással rendelkezik

A megfelelő mennyiségű és minőségű salak kialakításához salakképzőre van szükség. A jó minőségű, acélgyártásnál használatos salakképző anyagok szennyező elemektől (P, S) gyakorlatilag mentesek, savas alkotókban (elsősorban SiO_2) pedig szegények. Az elektroacélgyártási technológiában salakképzőként az égetett més (85-96% CaO) használatos. Ez vegyületformában megköti a fémfűrđőben található oxidokat, szilikátokat

és egyéb szennyezőket, melyek a végtermék tisztaságát, ezáltal felhasználhatóságát (pl. alakíthatóságát) kedvezőtlenül befolyásolhatják.

1.4. Az acélgyártási salak legfontosabb tulajdonságai

1.4.1. A salakok összetétele

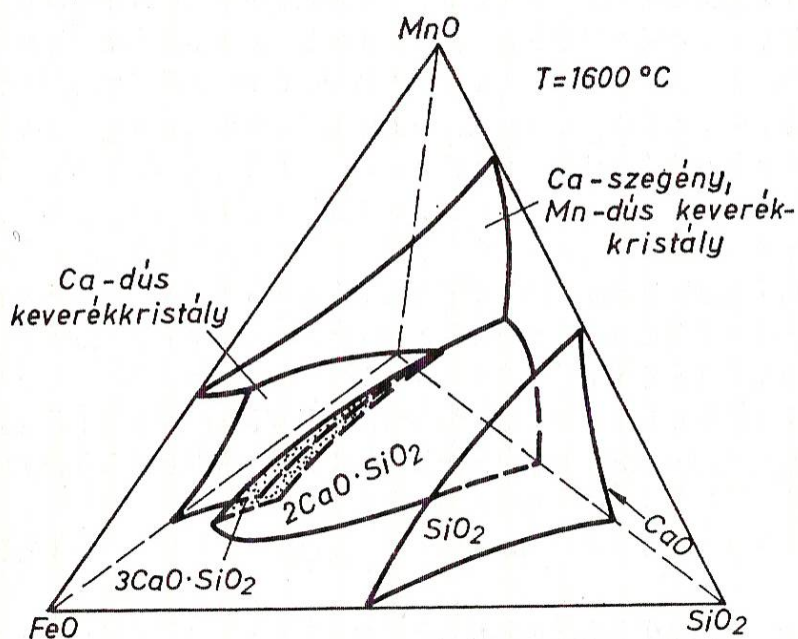
Az acélgyártás salakjai döntően a különböző fémes és nemfémes elemek oxidjainak és a belőlük képződött vegyületeknek az oldatai. Kialakulásukban a metallurgiai céllal bevitt adalékanyagok mellett részt vesznek a fémes betét oxidálásából származó oxidok, valamint a kemence tűzálló bélésének anyagai is. A salakalkotó komponensek összetételüket tekintve többnyire oxidok. A salakrendszer kialakulásának két elmélete ismeretes [3]:

- *A salakok szerkezetének molekuláris elmélete* alapján az olvadt salak villamosan semleges molekulák oldata. Oxidokra disszociált vegyületekből (szilikátokból, foszfátokból, ferritekből) áll. Ezekből a komponensekből szakadatlanul kémiai vegyületek képződnek és bomlanak, ennek megfelelően a salak egyidejűleg tartalmaz szabad és vegyileg kötött oxidokat is.
- *A salakok szerkezetének ionos elmélete* szerint az olvadt salak szerkezete iontípusú, azaz a vegyületek ionokra disszociált állapotban találhatók. Az iontípusú rácsok rácspontjaiban villamos töltésű egyszeres, vagy összetett ionok helyezkednek el, az ionrácsokat pedig elektrosztatikus erő tartja össze.

A salak és a fém közötti reakciók vizsgálatában az irodalom mindkét elméletet alkalmazza. A salak-fém-gáz kölcsönhatásokban csak azok az alkotók vesznek részt, amelyek az adott pillanatban nincsenek megkötve, vagy disszociált állapotban vannak. A szabad FeO, CaO és SiO₂ mennyisége határozza meg a salak oxidáló képességét és legfontosabb fizikai tulajdonságait.

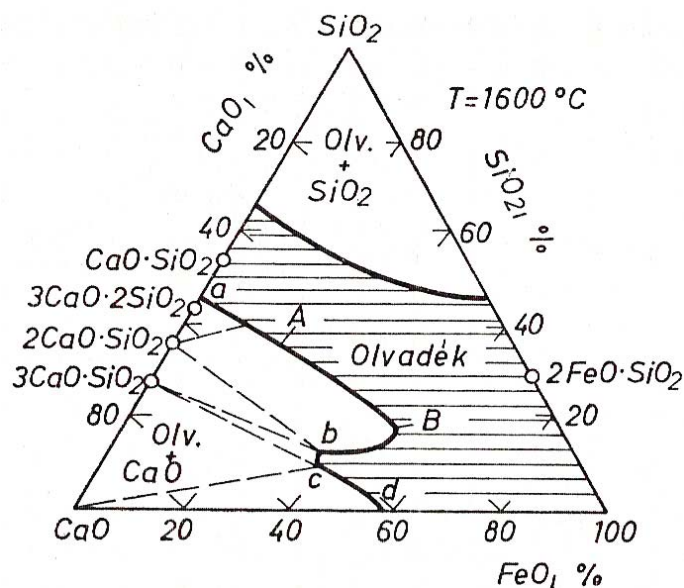
Az üzemi salakok tulajdonságainak megítéléséhez a legfőbb salakalkotó komponenseket figyelembe vevő fázisdiagramokból tájékozódhatunk. Mivel a salakok legalább nyolc-tíz komponensből állnak, és a fázisdiagramok legfeljebb három-négy komponenst tudnak figyelembe venni, a diagramokból levont következtetések mindenkor csupán kvalitatív jellegűek lehetnek. Ezen kívül az egyes elemek viselkedése is eltérő a metallurgiai

folyamatok során. A Si és a Mn nagyobb része már az acélgyártás első szakaszában oxidálódik. A mész csak fokozatosan oldódik, a kezdeti salak alkotói főleg FeO, MnO és SiO₂. Az FeO-MnO-SiO₂ összetételű salak SiO₂-dal való telítettsége 1600°C-on kb. 50% SiO₂-tartalom körül következik be, és erre a FeO/MnO-aránynak csak jelentéktelen a hatása. A betétben lévő mész fokozatos oldódásával a CaO tartalom növekedni kezd, ami a FeO-MnO-SiO₂ salakrendszerben SiO₂-telítettséget idéz elő (3. ábra).



3. ábra FeO-MnO-SiO₂-rendszer egyensúlyi diagramja [3]

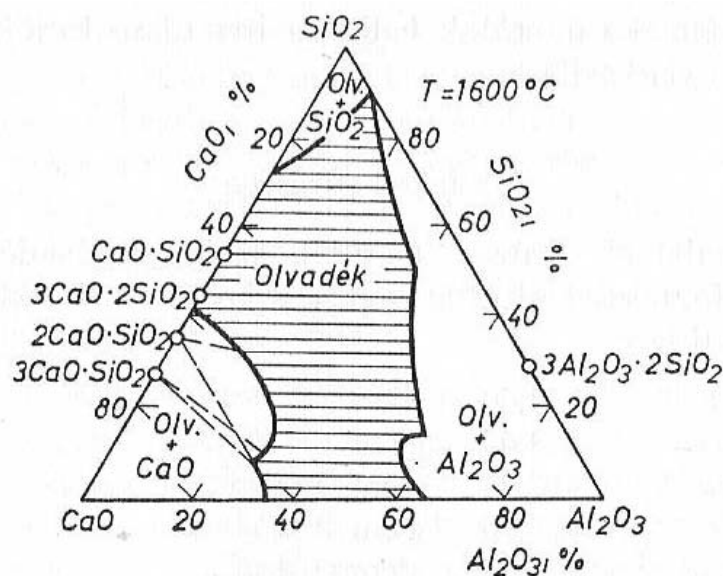
Az ábra 1600°C-os hőmérsékleten mutatja a létrejövő fázisok likvidusz felületeit. Jól kivehető, ahogy a CaO koncentrációja növekedésének hatására a SiO₂-nak megfelelő likviduszfelület a SiO₂-sarok felé hajlik. A mész fokozatos oldódásával a kezdeti salak egyre bázikusabbá válik, így egyre komplexebb Ca-vegyületek képződésével kell számolni. A kialakuló bázikus, oxidáló salaknak a vizsgálatára a CaO-FeO-SiO₂-ternér rendszer a legalkalmasabb (4. ábra).



4. ábra A CaO-FeO-SiO₂-rendszer 1600°C-os metszete [3]

Az 1600°C-on stabil folyékony fázis koncentrációs területét a sraffozott mező jelzi. A mészben dúsabb, de még folyékony salakok koncentrációját az a-b-c-d telítési görbe határozza meg. A c-d görbeszakasz a kalcium-oxiddal telített salakösszetételeket jelzi, melyek reakcióképessége a tiszta kalcium-oxidénak felel meg. Az a-b görbe a 2CaO·SiO₂-dal, a b-c görbe a 3CaO·SiO₂-dal telített, tehát a tiszta CaO-nál kevésbé reakcióképes salakok koncentrációját jelzi. Az állapotábrán bejelölt A és B összetétel közelítőleg a kis, illetve a nagy bázikusságú oxidáló salakok összetételének felel meg. A folyékony salak a telítési határnál több meszet akkor tartalmazhat, ha több folyósító anyagot (Al₂O₃-at, FeO-t, CaF₂-t) tartalmaz. Nagyobb hőmérsékleten -tekintve, hogy a hőmérséklet növekedésével az oldhatóságra jellemző a-b-c-d görbe a CaO-sarok felé közeledik- mészben még gazdagabb salak érhető el viszonylag kevesebb folyósító anyag jelenléte mellett is.

A m a már ritkán alkalmazott kétsalakos ívkemencés acélgyártás technológiájában a bázikus oxidáló salakot bázikus redukáló salak váltja fel. Régi salakhányókon találkozhatunk ezzel a salakfajttával is. Jellemzője a kis FeO-tartalom és a nagy bázikusság. Az ilyen salakokra vonatkozó jellemző összetételeket a CaO-SiO₂- Al₂O₃ ternér diagramról (5. ábra) lehet leolvasni. E diagramban is a sraffozott mező jelzi az 1600°C-on folyékony salakok összetételét. A 10...15% Al₂O₃-ot tartalmazó és a 2,5...3,5 bázikussági értékkel rendelkező salakok olvadáspontja 1600°C-nál nagyobb.



5. ábra CaO-SiO₂- Al₂O₃ ternér diagram 1600°C-os metszete [3]

1.4.2. A salak bázikussága

A bázikusság értéke szoros összefüggésben van a salak összetételével. Mivel a salakok jellemző mérőszáma, érdemes külön fejezetben említeni. Értékét a bázikus és savas kémhatású salakalkotók mennyiségének hányadosaként állapíthatunk meg. A legegyszerűbb meghatározási mód alapján értéke a legjelentősebb bázikus és savas alkotó mennyiségének hányadosa:

$$b = \frac{CaO}{SiO_2}$$

A bázikusság meghatározásának ezen kívül még egyéb módjai is ismeretesek, ezek legtöbbször üzem-specifikus számítási képletek. Értéke a különböző salakok esetében más és más a technológiai körülményektől függően (1.Táblázat)). Az elektroacélgyártási salakok ma már szinte kivétel nélkül bázikusak.

1. Táblázat Különböző vaskohászati salakok bázikussága

Salaktípus	Bázikusság
Nagyolvasztó salak	1,0-1,2
LD-salak	2,8-4,4
Elektroacélgyártási salak	1,7-4,4
Üstmetallurgiai salak	1,4-5,5

Mivel a bázikusság értéke és az összetétel között szoros a kapcsolat, a vaskohászati salakok erősen eltérő kémiai összetétellel jellemezhetők (2. Táblázat).

2. Táblázat A vaskohászati salakok jellemző összetétele [2]

	Kohósalak	Konverter salak	Elektrosalak	Üstmetallurgiai salak
CaO	36 - 43	48 - 54	25 - 35	30-52
CaO _{szabad}	-	1 - 10	0 - 4	1 - 10
SiO ₂	35 - 39	11 - 18	8 - 18	8 - 23
Al ₂ O ₃	8 - 12	1 - 4	3 - 10	3 - 20
MgO	4 - 12	1 - 4	3 - 9	6 - 12
Fe _{összes}	< 0,5	14 - 19	20 - 30	0,5 - 12
Mn _{összes}	< 0,5	1 - 4	2 - 5	0,5 - 3
Na ₂ O	< 0,5	-	-	-
K ₂ O	< 0,5	-	-	-
S	1,2 - 1,6	-	-	-

Az elektroacélgyártási salak bázikussága igen tág határok között mozog, értékét számtalan paraméter befolyásolja. A technológia által megkövetelt salakképző mennyiségét az alapanyag, a segédanyagok illetve a gyártandó acél minősége, azaz tisztasága határozza meg. A 2 táblázat második sorában szereplő szabad kalcium-oxid jelenléte a szakirodalomban erősen vitatott. A szabad CaO és szabad MgO egyrészt az olvadékból kicsapódott, másrészt fel nem oldódott részecskék formájában van jelen. A salak stabilitására az előbbi megjelenési forma elhanyagolható mennyisége miatt nincs befolyással. Utóbbi azonban nedvesség hatására hidrátfázissá alakul át miközben térfogata is növekszik. Szabad kalciumnak nevezzük az instabil kalcium-vegyületeket is. Ebben az esetben a salak nem térfogatálló, ugyanis a kalcium-vegyületek képesek különböző átalakulásokra, ami a salak morfológiájának eredménye [3]. Elsősorban a CaO-SiO₂-vegyületek átalakulásai okozzák a megszilárduló salak stabilitási problémáit. Az úgynevezett mészbomlás (dikalcium-szilikát-bomlás) abban az esetben mehet végbe, ha a

bázikusság értéke 1,2-nél nagyobb. Ebben az esetben a salak megdermedésekor ásványi dikalcium-szilikát képződik; lehűléskor a β -dikalcium-szilikát átalakul γ -dikalcium-szilikáttá. Ez a folyamat térfogat-növekedéssel jár, ami a salakstruktúra roncsolódásához vezet.

Hasonló problémát okoz a vasbomlás jelensége. A vas-alkáli-mangán-szulfid hidratációja okoz térfogat-növekedési problémát azáltal, hogy az említett ásvány vízzel reagálva nagyobb térfogatú vas-hidroxiddá alakul át. Ez a salak 3 tömegszázaléknál magasabb FeO-tartalma esetén következhet be.

Több lehetőség is van az említett káros folyamatok kivédésére. Ilyen lehet a salak gyors lehűtése és „üveggé dermedtése”, vagy akár a salak SiO_2 -ban való dúsítása, illetve egyéb,

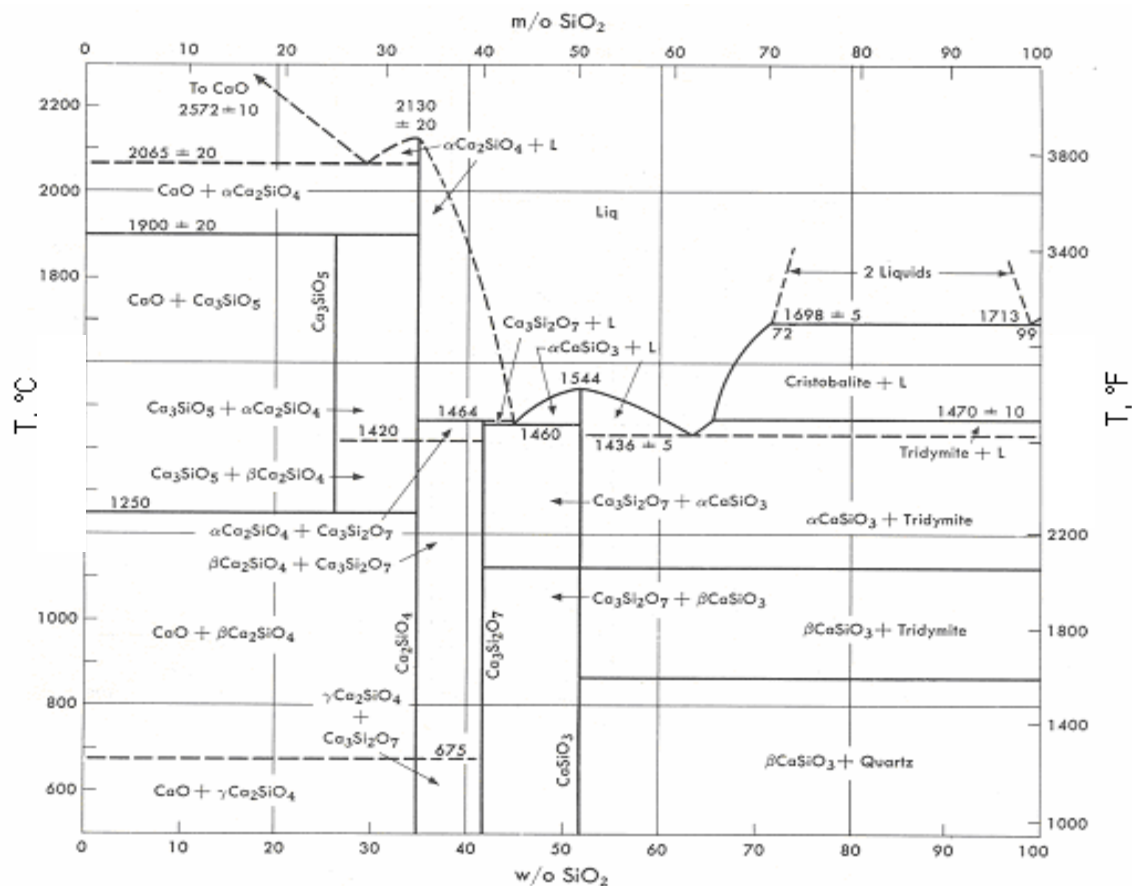
a $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ arányt csökkentő beavatkozás (pl. üvegtörmelékes kezelés). Ezek az utóbb említett

technológiai megoldások azonban segédenergia- és segédanyag-igényes eljárások, ami magával hozza a gyártási költségek növekedését.

Az elektroacélgyártás nagy bázikusság-értéke alapján nagy mennyiségű CaO alkotja a salak fő tömegét. A salakban nem önálló fázisként, hanem a legkülönbözőbb vegyületek formájában van jelen. Ezek közül a legjellemzőbb a:

wollasztonit	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
dikalcium-szilikát	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
trikalcium-szilikát	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
dikalcium-ferrit	$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
wüstit	$(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}) \text{O}$,

de ezeken az alapfázisokon kívül számtalan $\text{FeO-CaO-Fe}_n\text{-SiO}_2\text{-MgO-MnO}_n$ rendszerbe sorolható vegyület található a legkülönbözőbb számú kalcium-oxid és szilícium-dioxid vegyületre épülve. Az ásványok sokféleségét jól mutatja az a kétalkotós rendszer (6. ábra), melyben a CaO és a SiO_2 alkotta különböző fázisok találhatók. A hőmérséklet és az összetétel függvényében már két alkotó is nagyszámú variáció szerint alkothat vegyületet.



6. ábra A CaO-SiO₂ binér rendszer fázisdiagramja [4]

1.4.3. A salak viszkozitása és sűrűsége

A viszkozitás a salakok egyik legfontosabb tulajdonsága, értékét –a bázikussághoz hasonló módon- az összetétel határozza meg. A gyakorlatban a viszkozitás reciproka, a hígfolyság használatos a salak belső súrlódásának meghatározására. A legfontosabb salakalkotó oxidok, üzemi salakelegyek és a nyersvas, valamint az acél viszkozitást a 3. Táblázat tartalmazza. A viszkozitás (η) és a hőmérséklet közötti összefüggést az Arrhenius-egyenlet fejezi ki [3]:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}} \text{ (Pa}\cdot\text{s)},$$

ahol ΔE a viszkozitás aktiválási energiája, A anyagi jellemző, hőmérséklettől független anyagi jellemző. Az egyenlet alapján látható, hogy a salakalkotók viszkozitása a hőmérséklet növekedésével csökken.

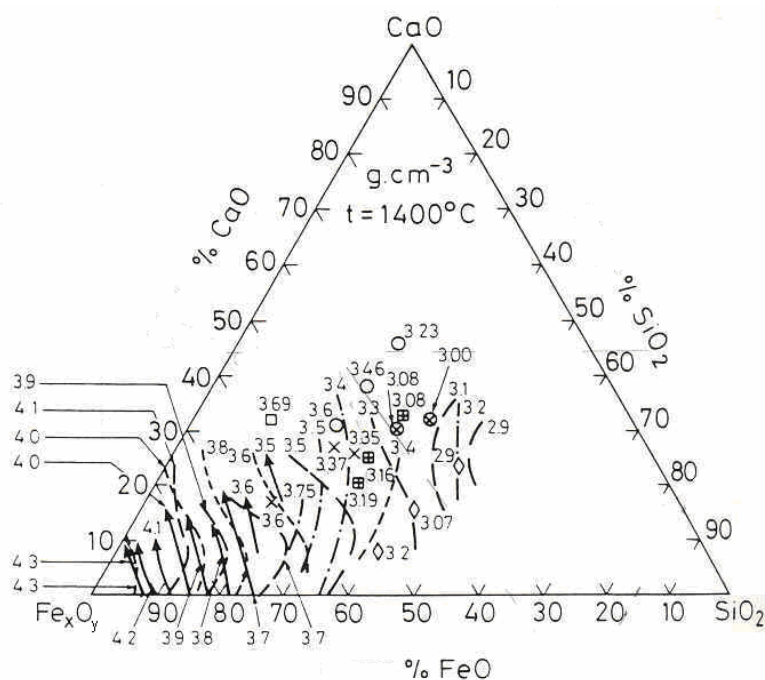
3. Táblázat A legfontosabb folyékony halmazállapotú oxidok, üzemi salakelegyek, valamint a salak és az acél viszkozitása

		Olvadáspont	Hőmérséklet	Viszkozitás
		°C	°C	Pa·s
Salakalko- tó oxidok	FeO	1377	1400	0,03
	SiO ₂	1713	1940	1,5·10 ⁻⁴
	CaO	2600	2600	<0,05
	Al ₂ O ₃	2030	2100	0,05
Salak- elegyek	hígfolyós		1595	0,002
	közepesen híg		1595	0,02
	sűrű salak		1595	>0,02
Nyersvas			1425	1,5·10 ⁻³
Acél			1595	2,5·10 ⁻³

Adott bázikusságú salak híg folyósságát különböző hozaganyagok -elsősorban CaF₂ vagy Al₂O₃- hozzáadásával lehet növelni. Ezek viszonylagos kis mennyisége is jelentősen csökkenti a viszkozitást. A legfontosabb salakalkotó oxidok közül a:

- *kovasav (SiO₂)* csökkenti a salak olvadáspontját és sűrűségét, túlságosan nagy mennyisége azonban növeli a salak viszkozitását
- *kalcium-oxid (CaO)* csökkenti a salak sűrűségét és viszkozitását, de bizonyos határon túl növeli a salak olvadáspontját
- *vas(II)-oxid (FeO)*: csökkenti a viszkozitást és az olvadáspontot, ezzel szemben növeli a sűrűséget
- *alumínium-oxid (Al₂O₃)*: csökkenti a salak sűrűségét, de növeli a viszkozitást

Mivel a salakalkotók mennyisége minden időpontban más és más, a salak sűrűsége és viszkozitása is állandóan változik attól függően, hogy az azokat növelő, avagy csökkentő alkotók mennyisége növekszik a metallurgiai folyamatok során. Ezt a salakképzők olvadásának kinetikája, valamint a salakcsapolás időpontjának függvénye, illetve a fémes betét minősége határozza meg. A sűrűség változása az összetétel függvényében a 7. ábra szerinti ternér diagramon követhető.



7. ábra A CaO-Fe_xO_y-SiO₂ ternér rendszer sűrűsége, g/cm³ [4]

A salakok sűrűségét a nagy tömegű alkotók (FeO, Fe₂O₃ és MnO) befolyásolják jelentősen. A hőmérséklet növekedésével -az alkotók térfogatának növekedése miatt- a salakok sűrűsége csökken.

1.4.3. Salakok villamos vezetőképessége

A salakok vegyes vezetők. Részben elektronokkal vezetik az áramot, mint a fémek, részben ionok útján, mint az elektrolitokra disszociált oldatok. A salakok vezetőképessége az összetételnek, a hőmérsékletnek és a salakszerkezetnek a függvénye. Adott hőmérsékleten a salakok vezetőképessége a SiO₂- és a P₂O₅-tartalom növekedésével csökken, ugyanakkor a vas-, mangán- és titán-oxidok mennyiségének növekedésével nő. A kalcium-szilikátok arányának növekedése rontja a vezetőképességet, mely a salak megolvadása után valamelyest javul, s a hőmérséklet növekedésével tovább nő.

A vezetőképességet a villamos ellenállással jellemezzük. A villamos ellenállás és a hőmérséklet közti összefüggés is a viszkozitáshoz hasonló egyenlettel írható le [3]:

$$\lg R = \frac{A}{T} + B,$$

ahol R az ellenállás értéke Ohmban, A és B a salak összetételétől függő állandók. Adott salakösszetétel esetén a hőmérséklet növekedésével a villamos vezetőképesség nő.

1.5. Az elektroacélgyártási salakok hasznosítási lehetőségei

A salak fizikai tulajdonságait tekintve közel áll a természetes kőzetekhez (4. táblázat). Ebből következik, hogy legnagyobb mennyiségben az építőipar különböző területein használhatók töltelék- illetve alapanyagként.

1.5.1. Általános építési célú felhasználás

A mesterséges kőzetnek is minősített vaskohászati salakok számos helyen helyettesíthetik a természetes kőzeteket. Ennek feltétele, hogy az építmény (épület, vízzáró gát, alapozás, stb.) tulajdonságait sem rövid, sem hosszú távon ne rontsa, valamint alkalmazásával ne növelje a gyártási költségeket (pl. lényegesen nagyobb fajlagos cementigény, nagyobb energiaigényű vagy hosszadalmasabb technológiai műveletek, stb.).

1.5.2. Útépítési célú felhasználás

Az 4. táblázatban a különböző minőségű kohósalakok, acélműi salakok, valamint a bazalt és a gránit néhány, az útépítés szempontjából fontos jellemzője látható.

4. Táblázat A salakok és természetes kőzetek útépítési jellemzői [2]

	Salaktípusok			Természetes kőzetek		Útépítéshez* megfelelés
	nagyolvasztói salakok	konverter salakok	elektroacélgyártási salakok	bazalt	gránit	
Térfogatsűrűség g/cm ³	2,1 - 2,4	3 - 3,7	3,2 - 8-8	2,8 - 3,1	2,6 - 2,8	
Szilárdság N/mm ²	48 - 25	10 - 26	10 - 26	9 - 20	12 - 27	18 - 34
Vízabszorpció m/m %	< 4,0	0,3 - 1,0	0,3 - 1,0	0,3 - 1,0	0,3 - 1,1	< 0,5
Töltőanyag-kopás (AAV), m/m %	5 - 31	3 - 4	2 - 10	2 - 12	2 - 16	< 10
Statikus morzsalékonyság (ACV), m/m %	25 - 39	12 - 25	7 - 30	7 - 25	7 - 29	< 30
Dinamikus morzsalékonyság (AIV), m/m %	48 - 25	10 - 26	10 - 26	9 - 20	12 - 27	18 - 34
Fagyállóság m/m %	0,5 - 2	< 1,0	< 1,0	< 1,0	0,8 - 2,0	< 3,0
Csúszásállóság (PSV)	50 - 60	48 - 60	50 - 62	45 - 56	45 - 58	> 43
Max. duzzadás I. o. v/v %		3,5 - 5	3,5 - 5			
II. o. v/v %		6,5 - 7,5	6,5 - 7,5			< 0,5
III. o. v/v %		> 10	> 10			

* DIN, ASTM szerint

A kohósalakok besorolását Európában szabványok alapján végzik. A DIN 4301 előírásai négy minőségi kategóriát különböztetnek meg. A minőségi különbséget alapvetően a porozitás különbségei jelentik; ez a szabvány alapján az **A** kategóriában a legkisebb és a **C** kategóriában a legnagyobb. A fizikai jellemzők közül ez elsősorban a vízfelvételben és a halmazsűrűségben mutatható ki. A **D** kategóriát lényegében a kitermelt állapotban, darabos formában használják, az **A-C** kategóriát viszont aprítás és az útépitők által megkívánt szemcseméret-eloszlásban alkalmazzák. Hazánkban az acélműi salakokat hasonló kritériumok alapján dolgozzák fel és hasznosítják az útépitésben [2].

Az útépités során több rétegből álló komplex rendszert állítanak elő; minden rétegnek megvan a feladata, és rögzítve vannak a velük szemben támasztott követelmények. A legnagyobb múltra a kohósalakok útépitési alkalmazása tekint vissza: már 1885-től van erről híradás. Mind a mai napig leginkább a kohósalakokat használják az útépitők, mert kémiai és fizikai tulajdonságaik az egyenletes összetételek köszönhetően szűk határok közt mozognak.

Az ívkemencében képződő salak útépitésben való alkalmazhatóságát Németországban a '90-es évek elején igen alaposan megvizsgálták. 1991-ben Kehl mellett kísérleti útpályát építettek, amelyet éveken keresztül rendkívül alapos és sokoldalú vizsgálatoknak vetették alá. A vizsgálati eredmények szerint az elektrosalak felhasználásával készült kísérleti út viselkedése a "jó" és a "nagyon jó" minősítés között váltakozott, felhasználását ezért javasolták az útépitőknek.

2. Különböző báriumvegyületek átalakulásának elméleti alapjai az ívkemencében történő acélgyártás körülményei közt

Az általam elvégzett vizsgálatok az építőipari hasznosítás szempontjából napjainkban igen fontos területére irányul, a környezeti hatások vizsgálatára. A salak alkotóitól függően tartalmazhat a környezetre ártalmas anyagokat, melyek csapadék (eső, hó) hatására kioldódhatnak az útpálya kötés nélküli rétegeiből, s bekerülhetnek a talajvízbe. Ennek reális veszélye van; a kutatásaim alapját képező ipari kutatómunka során azt tapasztaltuk, hogy az acélgyártásra egyáltalán nem jellemző vegyületek is megjelenhetnek a salakban. Jelen esetben a báriumvegyületek említésre méltóak, melyek a salakokon elvégzett eluátumvizsgálatok során megjelentek az eluálószerként használt desztillált vízben (8. ábra).



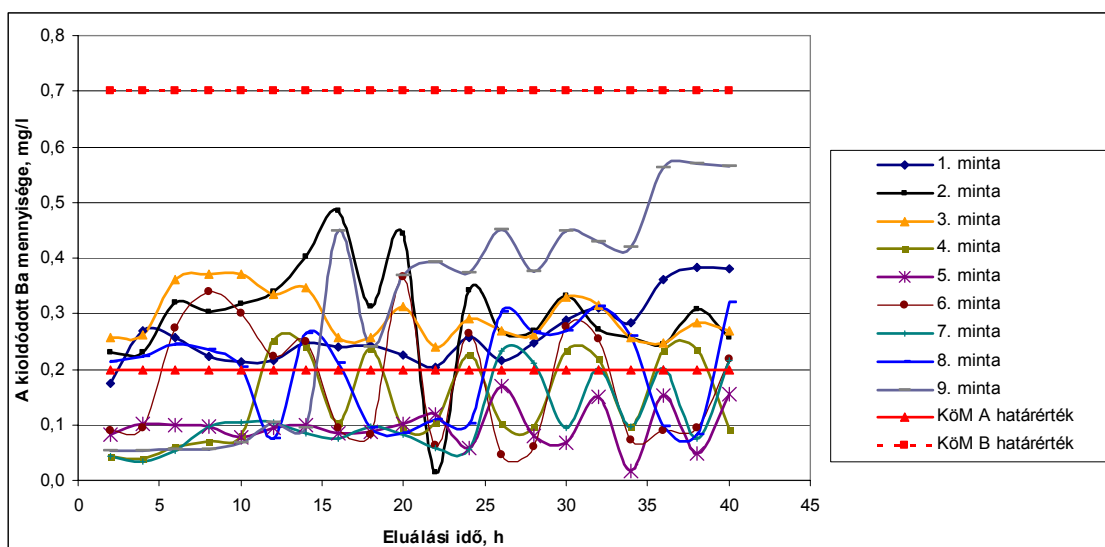
8. ábra Az eluátumvizsgálathoz kialakított kísérleti berendezés

Az eluátumvizsgálathoz PVC-csövekből kialakított mintatartókból és műanyag vizes edényekből állítottam össze egy modellrendszert. A bemért salak mennyisége 500g volt, a cirkuláltatott desztillált víze pedig 10 l. A kioldást követően ICP-készülék segítségével elemeztem meg a vízmintákat, melyet minden 2. órában vettem a gyűjtőtartályból. Az áztatás teljes időtartama 40 óra, míg a 10 l víz átfolyási ideje 2 óra volt. Az eluátumvizsgálat közben kioldott bárium mennyiségét táblázatban foglaltam össze (5. Táblázat). A kapott eredményeket összevetettem az aktuális jogszabályban a felszíni és felszín alatti vizek védelme érdekében előírt határértékekkel.

5. Táblázat Salakminták eluátumvizsgálati eredményei, C_{Ba} (mg/l)

Eluálási idő	Vizsgált salakminták								
h	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2	0,1745	0,2310	0,2580	0,0440	0,0815	0,0890	0,0432	0,2137	0,0528
4	0,2684	0,2300	0,2620	0,0380	0,1017	0,0940	0,0338	0,2238	0,0528
6	0,2573	0,3200	0,3620	0,0600	0,0983	0,2730	0,0541	0,2441	0,0546
8	0,2234	0,3040	0,3710	0,0700	0,0962	0,3390	0,0980	0,2359	0,0554
10	0,2134	0,3180	0,3715	0,0790	0,0785	0,3000	0,1044	0,2044	0,0683
12	0,2158	0,3390	0,3336	0,2530	0,0946	0,2220	0,1033	0,0742	0,1053
14	0,2470	0,4020	0,3472	0,2400	0,0986	0,2500	0,0837	0,2639	0,0955
16	0,2412	0,4840	0,2572	0,1040	0,0848	0,0950	0,0748	0,2102	0,4483
18	0,2417	0,3120	0,2572	0,2380	0,0872	0,0830	0,0962	0,0941	0,2392
20	0,2264	0,4440	0,3133	0,0950	0,1023	0,3650	0,0835	0,0856	0,3686
22	0,2044	0,0150	0,2401	0,1040	0,1192	0,0620	0,0570	0,1083	0,3934
24	0,2575	0,3430	0,2920	0,2250	0,0580	0,2640	0,0569	0,1007	0,3744
26	0,2168	0,2660	0,2690	0,1030	0,1699	0,0450	0,2325	0,3037	0,4520
28	0,2481	0,2700	0,2610	0,0970	0,0790	0,0600	0,2104	0,2673	0,3761
30	0,2878	0,3330	0,3300	0,2330	0,0687	0,2770	0,0944	0,2702	0,4480
32	0,3115	0,2710	0,3140	0,2190	0,1512	0,2550	0,2001	0,3117	0,4279
34	0,2838	0,2580	0,2580	0,0980	0,0161	0,0730	0,0960	0,2602	0,4198
36	0,3619	0,2460	0,2470	0,2330	0,1525	0,0900	0,2024	0,0977	0,5623
38	0,3827	0,3090	0,2830	0,2360	0,0496	0,0950	0,0756	0,0833	0,5695
40	0,3816	0,2560	0,2680	0,0920	0,1545	0,2170	0,2164	0,3200	0,5652

A szabványos kioldási értékeket a hatályos magyar jogszabályok -10/2000. (VI. 2.) KÖM-EÜM-FVM-KHVM (Környezetvédelmi, Egészségügyi, Földművelésügyi és Vidékfejlesztési, Közlekedési Hírközlési és Vízügyi Minisztérium, a továbbiakban KöM) együttes rendelet, szigorítva a 33/2000. (III. 17.) kormányrendelettel- alapján besorolva a 9. ábra mutatja be.



9. ábra Az eluátumvizsgálatból származó értékek és a KöM -határértékek összehasonlítása

Az ábrának nem célja a számszerű értékek bemutatása, csupán annak érzékeltetése, hogy a környezetet terhelő báriumvegyületek mennyisége milyen mértékben ingadozik az "A" jelű háttér koncentráció és a "B" jelű szennyezettségi határérték között. A „B” a kockázatos koncentráció értékét mutatja. A kioldási értékek nagy mértékben függenek a felhasznált alapanyag minőségétől. Meg is közelíthetjük, szélsőséges esetben meg is haladhatják a „B” szennyezettségi határértéket.

Összefoglalva a bárium példáján keresztül kívánom bemutatni az előre nem várt, az acélgyártás körülményeire nem jellemző elemek megjelenését és annak hatását a salakhasznosításra, valamint a kezelés módját, amellyel ez a probléma teljes bizonyossággal kezelhető.

2.1. A bárium (Ba) jellemzői

2.1.1. A bárium természetes előfordulása

A bárium a II. főcsoport 5. eleme. A csoport általános jellemzője, hogy tagjai igen reakcióképes elemek. Jól oldja őket a folyékony ammónia, oxigén jelenlétében valamennyien meggyújthatók és elégethetők. A hidrogénnel sószerű hidrideket képeznek. Hevesen reagálnak a vízre, szívesen egyesülnek a halogénnel. Higanyban is oldódnak amalgámok keletkezése közben. Különböző sói nagyon fontosak biológiai szempontból. A

természetben nem találhatók elemi állapotban, csak vegyületeik alakjában fordulnak elő. Oxidációs számuk +2. Erősen pozitív jelleműek, kis elektronegativitásuk miatt csak igen erős redukcióval, általában olvadék-elektrolízissel állíthatók elő. Ionjainak töltése nagyobb, mérete viszont kisebb, mint az alkáli fémek ionjaié. Vegyületeikben ionos kötésűek.

Ebbe a főcsoportba a 4-es rendszámú berillium, a 12-es rendszámú magnézium, a 20-as rendszámú kalcium, a 38-as rendszámú stroncium, az 56-os rendszámú bárium és a 88-as rendszámú rádium tartozik.

A bárium (Ba) tulajdonságai nagyon hasonlítanak a stronciuméihez, de jóval lágyabb és reakcióképesebb annál. 1808-ban fedezték fel. Neve a barys (súlyos) szóból alakult ki. A legképlékenyebb elem a csoportjában. Csak levegőtől elzárt helyen tárolható, különben rögtön oxidálódna. A vizet nagyon hevesen bontja, a lángot fakózöldre festi. Fontosabb ásványai: a barit (súlypát, BaSO_4) jól ismert, pl. a mészkövek üregeiben és a hidrotermális keletkezésű ércek ereiben, és a witherit (BaCO_3), melynek gazdasági jelentősége alárendelt. Vízben oldható vegyületei mérgezőek. Az elemi báriumot kis mennyiségben a vákuumtechnikában az elektroncsövek gyártásában használják getterként (olyan szilárd halmazállapotú anyag, amely lezárt térben a levegő kiszivattyúzása után még visszamaradó, vagy esetleg utólag felszabaduló gázt megköti, és ezzel biztosítja a kívánt kis nyomást biztosítják. Fehér szulfátját a gyógyászatban használják kontrasztanyagként. Így teszik láthatóvá a gyomrot és a bélrendszert a röntgenfelvételeken. Elemi állapotban a természetben nem, nyomokban a legtöbb talajban megtalálható. A Ba a természetben közepesen mozgékony; mozgékonyágát a barit oldhatósága szabja meg [5] [6].

2.1.2. A legfontosabb elemek koncentrációja a talajban

A 9. táblázat mutatja a környezeti szempontból fontos elemek szokásos mennyiségét a talajban -Magyarországon és szerte a világban (g/t).

6. Táblázat A környezeti szempontból fontos elemek szokásos mennyisége a talajban (g/t) [7]

elem	Magyarországon szokásos mennyiségek			világátlag*
	értéktartomány		várható érték	
	-tól	-ig	(medián)	
As	< 2,5	230,37	7,17	0,1–20
Ba	19,5	258	95,3	300
Cd	< 0,5	12,8	< 0,5	2,2
Co	1,5	17,8	8,9	13,4
Cr	2,7	473	19,7	79
Cu	4	400	19,2	18
Hg	< 0,02	1,11	0,08	0,056
Ni	5	58	21,2	46
Pb	4,2	286	16,9	18
Zn	12,4	2166	63,3	79

* — Co, Cr, Ni: folyami homoktalajok

— Cd: löszön képződött talajok

— As: jellemző értéktartomány

2.1.3. A Ba élettani szerepe

A bárium számos vegyülete (így pl. a bárium-klorid) erősen mérgező, ezek azonban a természetben nem fordulnak elő. Az oldható Ba-vegyületek is csak kis mértékben szívódnak fel a gyomor- és bélrendszerből. A csontokban felhalmozódik. Néhány érdekes adat környezetünk Ba-tartalmáról [7]:

- őshonos növények: 2 800 g/t
- termesztett növények: 140 g/t
- az édesvizek átlaga: 20 µg/l
- a tengervízben 6 µg/l körüli a mennyisége
- a zöldségekben, gyümölcsben 3–80 g/t Ba-ot találtak
- a városok levegőjében átlagos koncentrációja 5 ng/m³

2.1.4. A bárium tulajdonságainak összefoglalása

Fizikai tulajdonságok

- ezüstfehér, olompuha fém
- köbös tércentrált rácsban kristályosodik
- relatív atomtömege: 137,34
- Izotópjai:
stabil: 7 féle, ^{138}Ba a leggyakoribb
radioaktív: 23 féle. Felezési idejük változatos: néhány 0,5 s-tól 10,5 évig.
- Elektronkonfigurációja: $[\text{Xe}](6s)^2$
- oxidációs száma: +2

Kémiai tulajdonságok

- CO_2 jelenlétében felületén szürkésfekete bevonat képződik, ezért levegőtől elzárva tartják.
- Savakban (kivétel a kénsav) és cseppfolyós ammóniában oldódik.
- Vízzel és alkohollal hidrogénfejlődés közben reagál
$$\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$$
- Az égő báriumot homokkal lehet oltani.
- A lángot fakózöldre festi.

Előfordulás

Elemi állapotban nem fordul elő. A 18. gyakoriságú elem.

Legfontosabb ásványa: barit (súlypát) BaSO_4

Felhasználás

- televíziós képcsövek
- fémolvadékok kezelése
- súlypátot a földgáz és kőolaj kitermelésénél
- súlypátot a papíriparban
- súlypátot röntgen kontrasztanyagként (gipszkása)
- súlypátot a festékek gyártásához
- súlypátot a műanyagok, gumik töltőanyagának

Biológiai hatások

Az oldható Ba-vegyületek erősen mérgezőek. Légzési, vérképzési, idegrendszeri problémákat okoz

2.2. A bárium megjelenése a salakban

Mint azt korábban kihangsúlyoztam, a bárium nem jellemző kísérőeleme az acélgyártásnak, a báriumvegyületek egészségkárosító hatása miatt azonban forrásával, mennyiségével részletesen kell foglalkozni.

2.2.1. Az acélgyártási segédanyagok báriumtartalma

Az acélgyártás során felhasznált acélhulladékban, a megelőző gyártási folyamat ismeretében kémiaiilag kötött (ötözött) bárium jelenlétével nem számolhatunk, ezért a bárium forrásai csak addicionális tényezők lehetnek, melyek a következők:

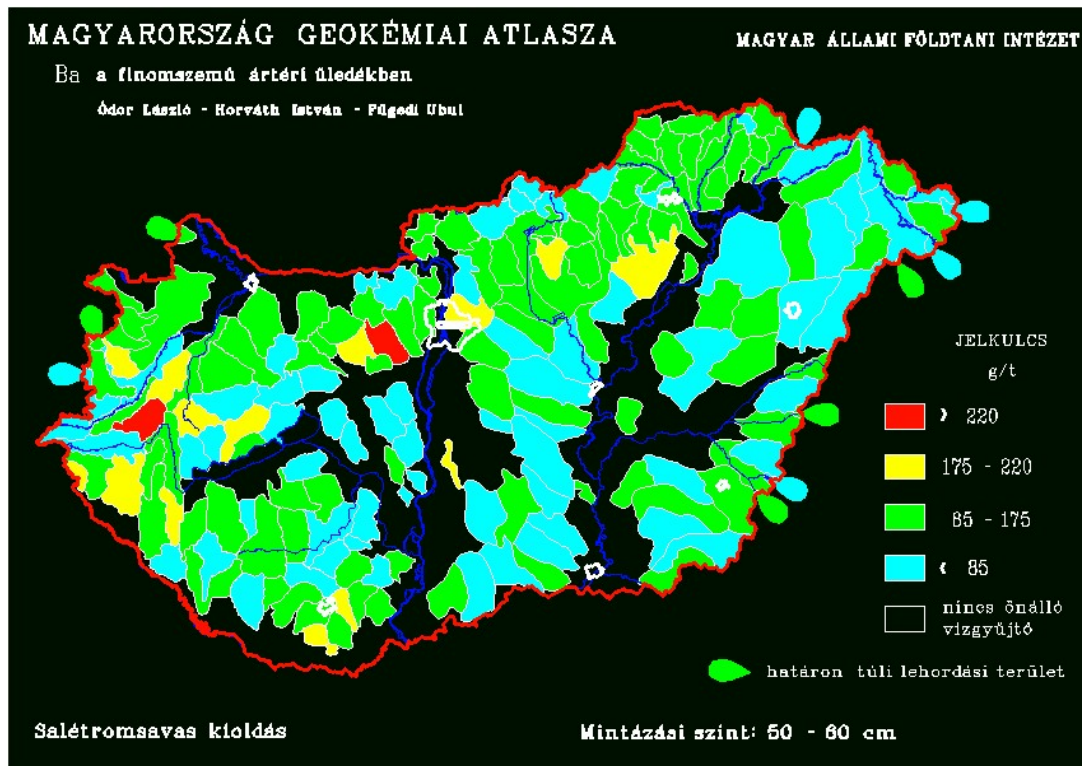
- Az acélgyártás segédanyagai, így az égetett mész és más salakképző anyagok
- A habos salak képzéséhez használt, befűvott kokszpor
- A kemence bélésanyagai, az adagközi javításhoz használt tűzállóanyagok
- Acélhulladékhhoz fizikailag kötődő szennyeződés (különféle bevonatok, festékek)
- A kemence betétjének összeállításakor az adagoló kosárba kerülő ballasztanyagok, mint a hulladéktér talaja és a vasúti kocsik padlózatán lévő, földszerű kevert szemét

A felsorolt anyagok báriumtartalmának és a belőlük készült eluátumok báriumtartalmára vonatkozó elemzési eredményeket a 7. Táblázat tartalmazza.

7. Táblázat Különböző input anyagok és azok eluátumainak báriumtartalma

Az anyag megnevezése	Az anyag báriumtartalma, mg/kg	Az eluátum báriumtartalma, mg/l
1. Égetett mész I.	13,51	0,00
2. Égetett mész II.	13,51	0,00
3. Bauxit	0,00	0,00
4. Kokszipor	40,00	0,15
5. Radiátorfesték	0,79	0,18
6. Hulladéktér talaja	1265	0,00
7. Vasútkocsi-takarítási szemét	1417	0,01
8. Elektroda	15,35	0,00
9. Timföld	0,00	0,00
10. NX 93 ankerfrit száraz tűzállóanyag	9,14	0,11

Az 1-5 és 8-10 sorszámú anyagok báriumtartalma az anyagok származásából adódik, a 6. és 7. sorszámú anyagok báriumtartalmának eredetét kell részletesebben megvizsgálni. A MÁFI (Magyar Állami Földtani Intézet) által meghatározott Ba mennyiségét a 10. ábra mutatja.



10. ábra Magyarországi talajok báriumtartalmát bemutató geokémiai felvétel [7]

A Ba felső mintázási szintben várható értéke 95g/t ($19,5 < C_{Ba} < 258$ g/t), míg az alsó mintázási szintben 102g/t ($101 < C_{Ba} < 220$ g/t). A mintázási értékek alapján a geokémiai háttér várható értéke 101 g/t, a geokémiai anomália küszöbértéke 220 g/t [7].

2.2.2. A vas- és acélhulladékban található nemfémes szennyezők báriumtartalma

2.2.2.1. Betontörmelékek

Az egyik jellemző, nemfémes szennyezőanyag az amortizációs hulladékokra jellemző betontörmelék, mely a begyűjtés során kerül az acélhulladék közé. A különféle betonok közül a bárium szempontjából az ún. *nehézbetonnak* (más néven barit-beton) van jelentősége. Nehézbetonnak tekintjük az olyan sugárvédelmi vagy ellensúly (daruk, felvonók) céljára készített betont, amelynek sűrűsége meghaladja a $2,8 \text{ kg/dm}^3$ -t. A beton tömegét olyan adalékokkal növeli, mint pl: a barit, ilmenit, magnetit, hematit vagy az acélgranulátum. A felsorolt természetes kőzetörlemények jellemző alkotóit az alábbi, 8. Táblázat mutatja.

8. Táblázat Betonadalékok jellemző alkotói [8] [9]

Anyagcsoport	Sűrűség kg/dm^3	Kémiai elemek (fő összetevők)
<u>Normál adalékok</u>		
Murva	2,6-2,7	Si, Al, Ca, K, Na, Mg, C, O,
Mészke	2,6-2,8	Ca, Al, C, O
Gránit	2,6-2,8	Si, Al, K, Na, O
Bazalt	2,9-3,1	Si, Al, Fe, Mg, O
<u>Természetes nehézsadalékok</u>		
Barit	4,0-4,3	Ba , S, O
Ilmenit	4,6-4,7	Fe, Ti, O
Magnetit	4,6-4,8	Fe, O
Hematit	4,7-4,9	Fe, O
<u>Mesterséges nehézsadalékok</u>		
Nehézfém-salakok	3,5-3,8	Si, Fe, O
Ferroszilikium	5,8-6,2	Fe, Si
Ferroszfor	6,0-6,2	Fe, P
Acéldara ($\leq 8\text{mm}$)	6,8-7,5	Fe
Acélszemcsék (0,2-3mm)	7,5-7,6	Fe

Ahogy a 8. Táblázatból is látható, a nehézbeton egyik általános összetevője a barit, amely egyértelmű báriumforrás lehet. A báriumtartalmú közet százalékos arányára sajnos nem lehet egzakt adatokat felsoroltatni, mert a sugárvédelmi betonszerkezeteket, mint pl. kórházak, katonai létesítmények egyes részei illetve ballasztokat egyedi igények és összetétel szerint készítenek. Az ilyen típusú szennyeződés a beszállított acélhulladékok között található építési törmelékből származó, bontott betonvas darabokkal tapadványaként jelennek meg.

2.2.2.2. Üvegtörmelékek

A különféle célra más és más módon készült üvegek kémiai összetételéről a 9. Táblázat ad képet. E táblázat a különböző üvegek jellemző átlagösszetételét mutatja be. A táblázatban szereplőkön kívül azonban még sokféle üveg ismeretes, melyek az ismertetett oxidokon kívül kis mennyiségben többek között mangánoxidot, szeléndioxidot, arzén-trioxidot stb., illetve vasoxidot is tartalmazhatnak [9].

9. Táblázat Különböző üvegek kémiai összetétele [10] [11]

	F	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	B ₂ O ₃	ZnO	Fe ₂ O ₃	BaO
	%											
Táblaüveg			71	1	16	11						
Tükörüveg			72	1	13	14						
Öblösüveg			75	1	8	10	6					
Sajtolt üveg			73		7	9	8					3
Cseh kristályüveg			77		6	2	15					
Ólomkristály üveg			53	1			10	36				
Thüringiai csőüveg			70	3	7	14	6					
Palacküveg, színes			64	7	14	12	1				2	
Laboratóriumi üveg			75	6	1	6	1		7			4
Tűzálló üveg (Durán)			76	2		5	1		16			
Sütőüveg (Pyrex)			81	2	1	4			12			
Hőmérőüveg			72	5		11			12			
Ampullaüveg			68	9	5	7	2		8			
Flintaüveg 61/37			46			2	8	44				
Koronaüveg 50/61			73	2	3	5	17					
Barit koronaüveg 57/58			48	1		1	7		4	9		30
Baritflint üveg 62/38			44				8	38		3		7
Bórkorona üveg 50/65			71	5		10			14			
Foszfátüveg 52/70		71		10	4		12		3			
Fluór koronaüveg	6		53	9			16		16			

2.2.2.3. Az elektromos ipar hulladékai

A számítástechnikai eszközök gyors amortizációja miatt egyre nagyobb mennyiségben keletkeznek megsemmisítésre, újrahasznosításra váró információ-technikai ipari hulladékok. Évente több százmillió olyan eszközt dobnak a szemétkukába a turmixgéptől kezdve a számítógépig, amely villamos árammal működött; ezek összefoglaló neve az elektronikai hulladék. Sajátságos összetételük miatt -különböző fémek és műanyag kombinációja- nehéz ezeket újrahasznosítani, ugyanakkor számos olyan komponenst tartalmaznak, amelyek miatt veszélyes hulladéknak számítanak [12].

Az elemi báriumot kis mennyiségben a vákuumtechnikában az elektroncsövek gyártásában használják getterként (olyan szilárd halmazállapotú anyag, amely lezárt térben a levegő kiszivattyúzása után még visszamaradó, vagy esetleg utólag felszabaduló gázt megköt, tehát televíziós készülékek és monitorok képernyőjéről kerülhet a hulladékba.

2.3. A bárium és a klór elméleti reakciói az acélgyártás körülményei között

2.3.1. Az acélgyártási folyamatban megjelenő báriumvegyületek

A vaskohászati alapanyagok báriumtartalmának vizsgálata már az 1950-es években is nagy hangsúlyt kapott. Magyarország legnagyobb és egyben legfontosabb vasérctelepe Rudabányán és környékén terült el 4,5 km hosszúságban és több száz méter szélességben. Erről Zsák Viktor a következőképp írt: „A bánya elsődleges ásványa a sziderit és az ankerit, amelyek a tektonikailag erősen összetöredezett guttensteini dolomit metasomatózisa révén keletkeztek. A finomszemcsés ásványok közé bárium-szulfátot és kovásvat hozó oldatok nyomultak, s az ezekből kivált barit és kvarc közöttük lerakódott és azokat összecementálta” [13]. Akkori ércelemzések alapján a következő összetételeket kapták (10. Táblázat):

10. Táblázat A rudabányai ércetek összetétele az'50-es években [13]

Érc	Fe	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	CO ₂	P	S
	%									
Sziderit	26,20	1,90	14,40	1,90	0,12	5,23	8,70	28,10	-	0,70
Sziderit	27,70	2,63	9,10	3,90	3,82	6,03	0,40	28,50	-	3,10
Sziderit	23,20	2,32	28,40	3,70	4,17	3,62	1,50	25,00	-	2,00
Ankerit	19,60	ny.	1,40	2,80	19,10	12,20	-	37,60	-	-
Vasas dolomit	5,20	0,50	0,80	0,40	28,80	17,40	-	44,20	-	-

A karbonátos ércet vékony erekben szövű át a barit, egyes helyeken azonban jelentős mennyiségben magában is előfordul, s éppen ez a változó bárium okozta a legnagyobb problémát a kohósításkor egyrészt kéntartalma, másrészt nagyhőmérsékleten végbemenő bomlása miatt. Ózdi laboratóriumi kísérletek szerint ugyanis csak 1050-1100°C-on, vasoxidos vegyületekkel keverve, oxidáló atmoszférában bomlik el és alakul BaO-dá, elveszítve kéntartalmát, mely SO₂ formában távozik a rendszerből. Ezért nem vezettek eredményre azok az akkori kísérletek, melyekben pörköléssel kívánták eltávolítani a kenet az ércből. A nagyolvasztó redukáló atmoszférájában viszont nem ez a bomlás megy végbe, hanem bárium-szulfid formában kerül a salakba [13].

A bárium ezek alapján a betétanyagokkal szulfát, karbonát, oxid, szilikát, esetleg nitrát vagy kromát formájában kerülhet be a kemencébe. Ezek közül a karbonát és a szulfát vízben gyakorlatilag nem oldódik (a továbbiakban az elhanyagolható oldódást mutató vegyületeket oldhatatlannak fogom nevezni). Forrásuk egyrészt az acélhulladékon lévő különféle nemfémes bevonatok -elsősorban festékek-, másrészt a hulladékkal együtt érkező, azzal együtt fölszedett földszerű (hulladéktéri talaj, vagontakarítási szemét) anyagok. A bekerülő kísérő szennyező anyagok elemzési eredményei (7. Táblázat) azt mutatják, hogy a bárium vízben nem oldható formában kerül be a betétbe, ugyanakkor a salakok eluátumainak összetételéből következik, hogy ezek a Ba-vegyületek a gyártás során vízzoldható formává alakulnak. Ez azt jelenti, hogy valamely salakalkotókkal reakcióba lépve új vegyületet képeznek, amely már vízzoldható tulajdonsággal bír. A különböző báriumvegyületek vízzoldhatósága más és más (11. Táblázat). Az elemi Ba vízzel érintkezve azzal azonnal reakcióba lép. A természetes előfordulások (szulfát, karbonát) vízzoldhatatlanok, a pigment anyagként használt oxid oldódása mérsékelt, míg az összes vegyület közül a klorid vízzoldhatósága kiemelkedő.

11. Táblázat Különböző báriumvegyületek vízdoldhatósága [14]

Ssz.	Vegyjel	elnevezés	g/100 ml 20-26°C-on	Vízdoldhatóság
1	Ba	elemi bárium	-	reakcióba lép
2	BaO ₂	bárium-peroxid	0	nem oldódik
3	BaSO ₄	barit	0	nem oldódik
4	BaSiO ₃	bárium-metaszilikát	0	nem oldódik
5	Ba ₂ SiO ₄	bárium-ortoszilikát	0	nem oldódik
6	BaCrO ₄	bárium-kromát	0,00026	nem oldódik
7	BaCO ₃	bárium-karbonát	0,002	nem oldódik
8	BaO	bárium-oxid	3,8	mérsékelt
9	Ba(NO ₃) ₂	bárium-nitrát	8,7	mérsékelt
10	BaCl ₂	bárium-klorid	36	jó
11	BaCl ₂ ·2H ₂ O	bárium-klorid 2 hidrát	37,5	jó

2.3.2. A klór megjelenése az acélgyártásban

Ismerve, hogy a bárium-klorid jól oldódik vízben, megvizsgáltam, hogy megjelenhet-e klór a nagyhőmérsékletű acélgyártó folyamatban. A klór forrása az acélgyártás alapanyagaként felhasznált amortizációs vas- és acélhulladék PVC-tartalma lehet. Ennek mennyisége a szállópor klórtartalmából meghatározva ~1,5 kg/t_{nyersacél}, amit a helyszíni szemrevételezés és az üzemi tapasztalat egyaránt megerősít. A PVC, mint nemfémes szennyeződés a hulladékkal kerül be az acélgyártás folyamatába. A villamos ív által átadott hő a fémes betétet megolvasztja, míg az egyéb éghető nemfémes szennyező anyagok (műanyagok, fa, papír) elégnék, s égéstermékeik egy része a szállóporral és a füstgázzal együtt a füstgázrendszeren keresztül távozik, míg a maradék mennyiség a salakkal reakcióba lépve vegyületet alkot, s a salakkal együtt távozik a rendszerből. A PVC égéstermékei mind veszélyesek az emberi szervezetre, ezek között több klórvegyület is található (12. Táblázat). A PVC (CH₂=CH-Cl) az ívkemencében disszociál vinilkloridra (1.), mely oxidáló atmoszférában részben foszgénné ég el (2). Az ív környezetében (3950°C) az égés során felszabaduló sósav termikus disszociációjának lehetősége is fennáll (3.).



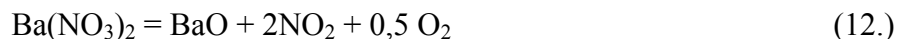
12. Táblázat A PVC égésekor keletkező égéstermékek és az emberi szervezetre gyakorolt hatásuk [15]

Égéstermék neve	Ét. képlete	Ét. Hatása az emberi szervezetre
Acetaldehid	C_2H_4O	Károsítja az idegrendszert, szöveti elváltozásokat okoz.
Aceton	CH_3COCH_3	Irritálja szemet.
Benzaldehid	C_6H_5CHO	Irritálja a szemet, a bőrt, a tüdőt. Értelmi károsodást okozhat.
Benzol	C_6H_6	Rákkeltő, károsan hat a csontvelőre, a májra, az immunrendszerre.
Formaldehid	CH_2O	Súlyos szemkárosító, rákkeltő, tüdővizényőt okozhat.
Foszgén	$COCl_2$	Az első világháborúban harci gázként alkalmazták. Maró hatású a szemre, bőrre, tüdőre.
Poli-klórozott dibenzo-dioxin	PCDD	Irritálja a bőrt, a szemet és a légző rendszert. Károsíthatja a keringési, az emésztő-és az idegrendszert, a májat, a csontvelőt és a belső elválasztású mirigyeket. Bőrgyulladást okozhat. Rákkeltő lehet már egészen kismennyiségben is. Állatkísérletek arra utalnak, hogy károsan hathat az emberi szaporodásra.
Poli-klórozott dibenzo-furán	PCDF	Irritálja a szemet és a légző rendszert. Asztmát okozhat.
Propilén	C_3H_6	Hatással lehet a központi idegrendszerre, a tudati szint csökkenését okozza.
Sósav	HCl	Maró hatású a szemre, a bőrre és a légző rendszerre. Krónikus hörghurutot okozhat.
Szalicil-aldehid	C_6H_4OHCOH	Irritálja a szemet, a bőrt és a légző rendszert. Hatással lehet a központi idegrendszerre.
Toluol	$C_6H_5CH_3$	Irritálja a szemet és a légző rendszert, depressziót okozhat. Csökkent tanulási képességet és pszichológiai zavarokat, valamint impotenciát idézhet elő.
Vinil-klorid	C_2H_3Cl	Rákkeltő. Irritálja a szemet, a bőrt és a légző rendszert. Hatással lehet a központi idegrendszerre, a tudati szint csökkenését okozza. Hatással lehet a májra, a lépére, a vérre és a kézujjak perifériás ereire, szöveteire és csontjaira.
Xilol	$C_6H_4C_2H_6$	Irritálja a szemet. Hatással lehet a központi idegrendszerre, csökkenti a tudati szintet és rontja a tanulási képességet.

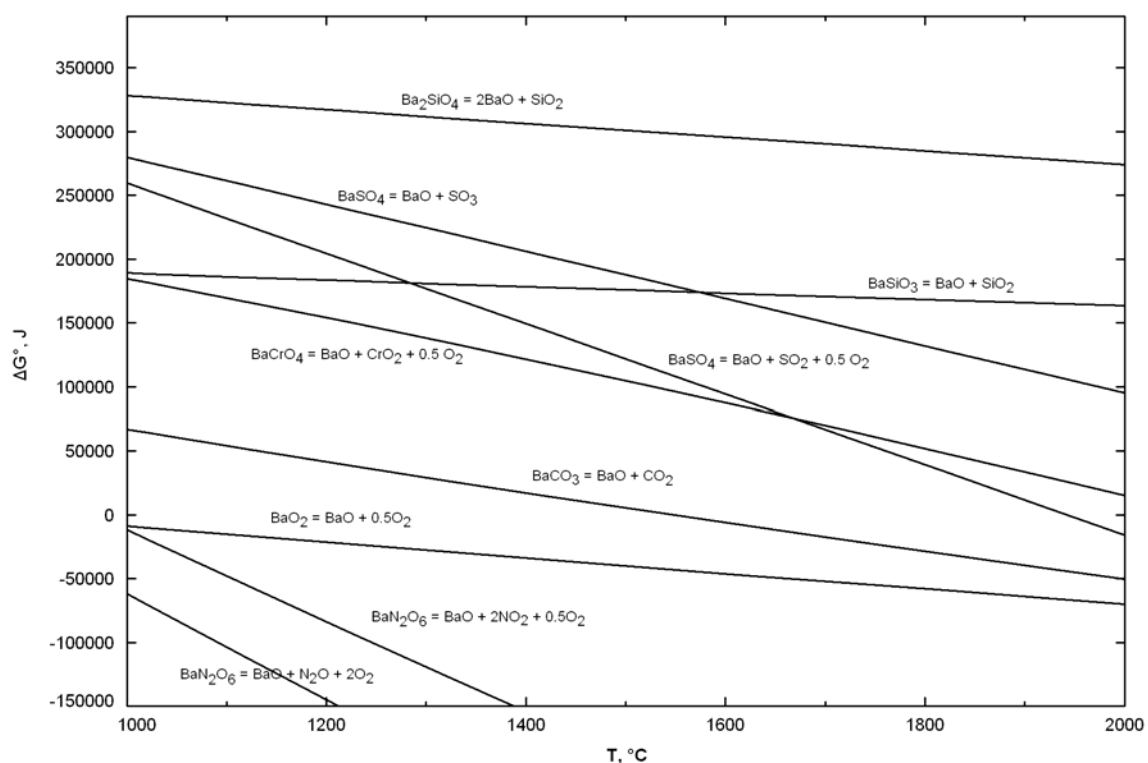
2.3.3. A bárium és a klór hőbomlása az acélgyártó villamos ívkemencében

2.3.3.1. Báriumvegyületek termikus disszociációja

Első lépésként azt vizsgáltam, hogy a különböző Ba-vegyületek (11. Táblázat) képesek-e hőmérséklet hatására vízzoldható formába, azaz vízzoldható oxiddá, illetve klórral reagálva kloriddá átalakulni a következő reakcióegyenletek alapján:



Ezeknek az átalakulásoknak a termodinamikai sztenderd szabadentalpia-változása az acélgyártás hőmérsékleti viszonyai közt szilikátok, szulfát, klorid és kromátok esetében pozitív, azaz ezek a reakciók csupán a hőmérséklet növelésének hatására nem játszódnak le. A termikus disszociáció azonban megfigyelhető a peroxid, a nitrát és a karbonát esetén (11. ábra). Ez utóbbiakat a továbbiakban egy csoportként kezelem és a BaO-on keresztül fogom bemutatni viselkedésüket. A szilikátok és a barit stabil bárium-vegyületek, ezeket önállóan fogom tárgyalni.



11. ábra Különböző Ba-vegyületek bomlásának lehetősége a hőmérséklet növekedésének hatására

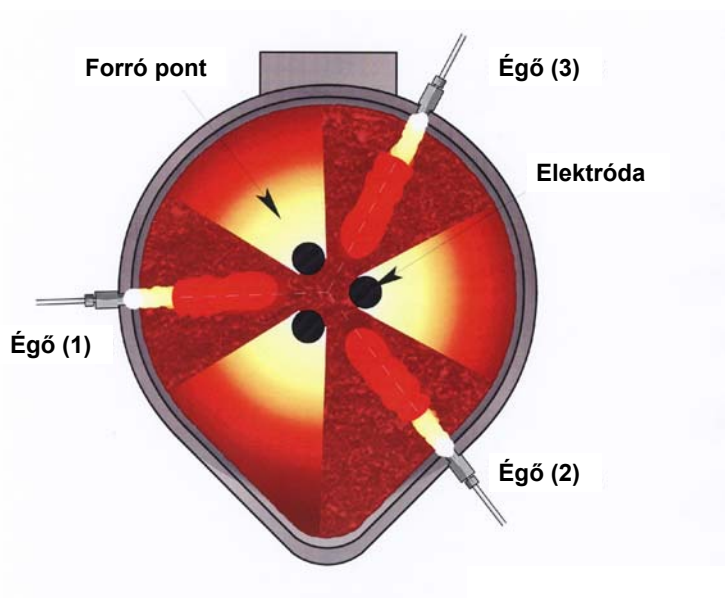
2.3.3.2. Klórvegyületek termikus disszociációja

A klór a PVC égéséből származhat, a korábbiakban már bemutatott vegyületei formájában lehet jelen. Ezek közül a hidrogén-klorid, a foszgén és a vinil-klorid reakcióit vizsgálom. Meg kell említeni, hogy a PCDD és a PCDF is jelen van a rendszerben, ezek mennyisége elhanyagolható, így nem képezik vizsgálataim tárgyát. Az általam figyelembe vett klórvegyületek termikus disszociációja az acélgyártás körülményei közt a termodinamikai szabadentalpia-változásuk alapján valószínű (13. ábra):



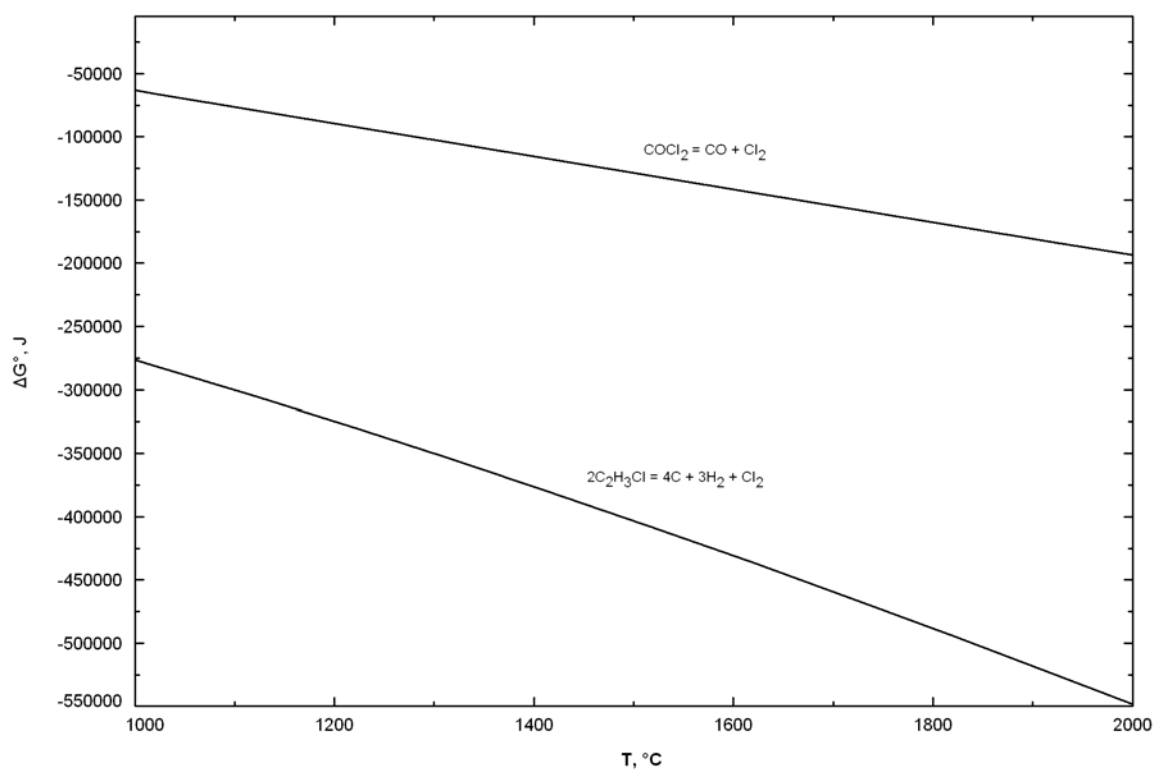
A HCl termikus disszociációjához már jóval nagyobb hőmérsékletre van szükség, mint a foszgén és a vinil-klorid esetén (14. ábra). Ez a reakció azonban mégis lejátszódhat, ennek magyarázata az ívkemence működésében rejlik. Az olvasztás közben ugyanis a

beolvadáshoz szükséges hőt a grafitелеktródák által létrehozott villamos ív és a kiegészítő földgáz-oxigén égők által a kemencébe juttatott kémiai energia adja (12. ábra).

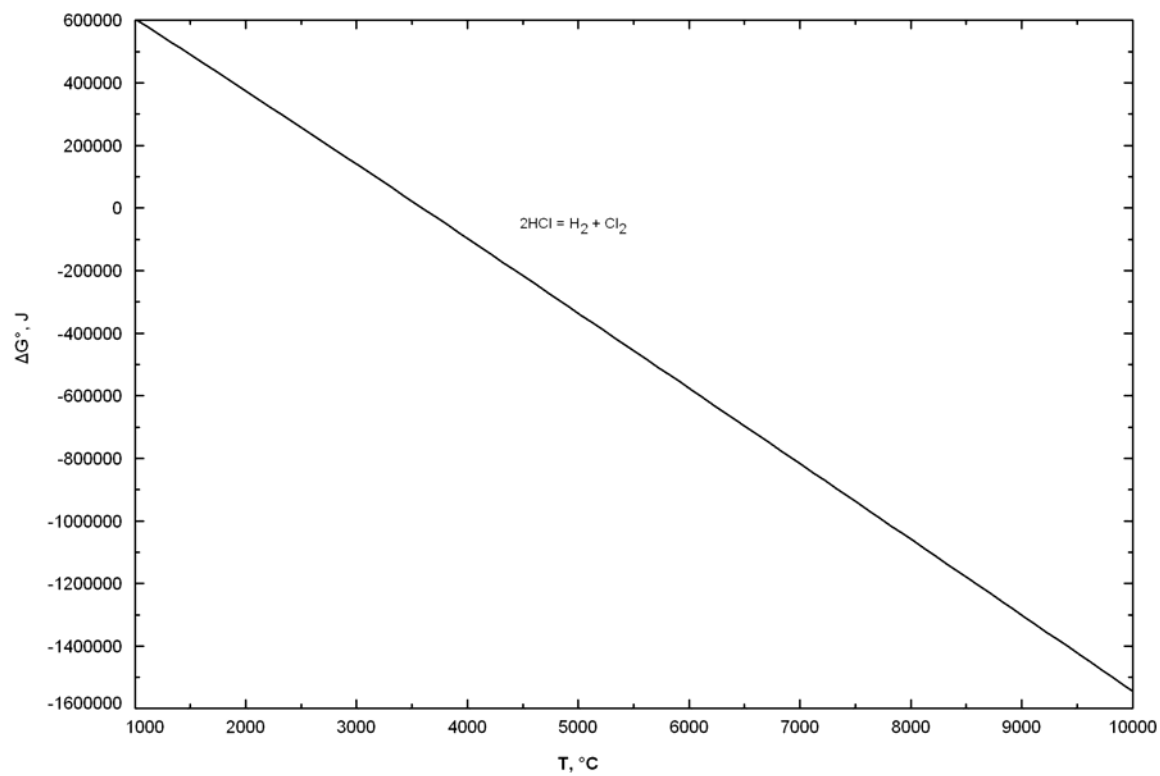


12. ábra Az ívkemencében található elektródák által létrehozott forrópontok és a földgáz-oxigén égők elhelyezkedése [1]

Az ív hőmérséklete (elektróda-átmérőtől és transzformátorteljesítménytől függően) 10.000°C körül van, így a disszociációra meghatározott termodinamikai szabadentalpia-változás megjelenő negatív értéktartománya, azaz a termikus bomlás az általam végzett számítások alapján már 3590°C-tól valószínűsíthető. Tehát a HCl hőbomlására az ív környezetében lehet számítani, mely a kemence kialakításából adódóan jelentős térfogatot jelent. A klórvegyületek termikus disszociációját jellemző ábrákból jól látszik, hogy az acélgyártás folyamán gyakorlatilag bármely hőmérséklettartományban rendelkezésre állhat a kemencében Cl_2 -gáz.



13. ábra A foszgén és a vinil-klorid termikus disszociációjának termodinamikai valószínűsége



14. ábra A HCl termikus disszociációjának termodinamikai valószínűsége

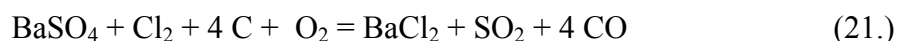
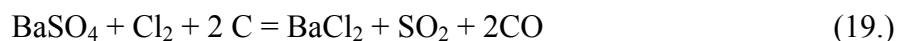
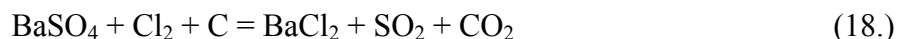
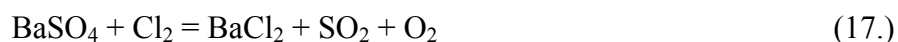
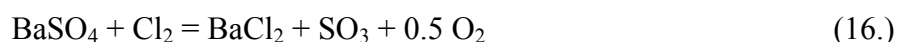
Számításaim alapján tehát a kemencében olvasztás közben az alábbi, az acélgyártás körülményei közt nem jellemző báriumvegyületek, illetve a klór jelenlétével kell számolni:

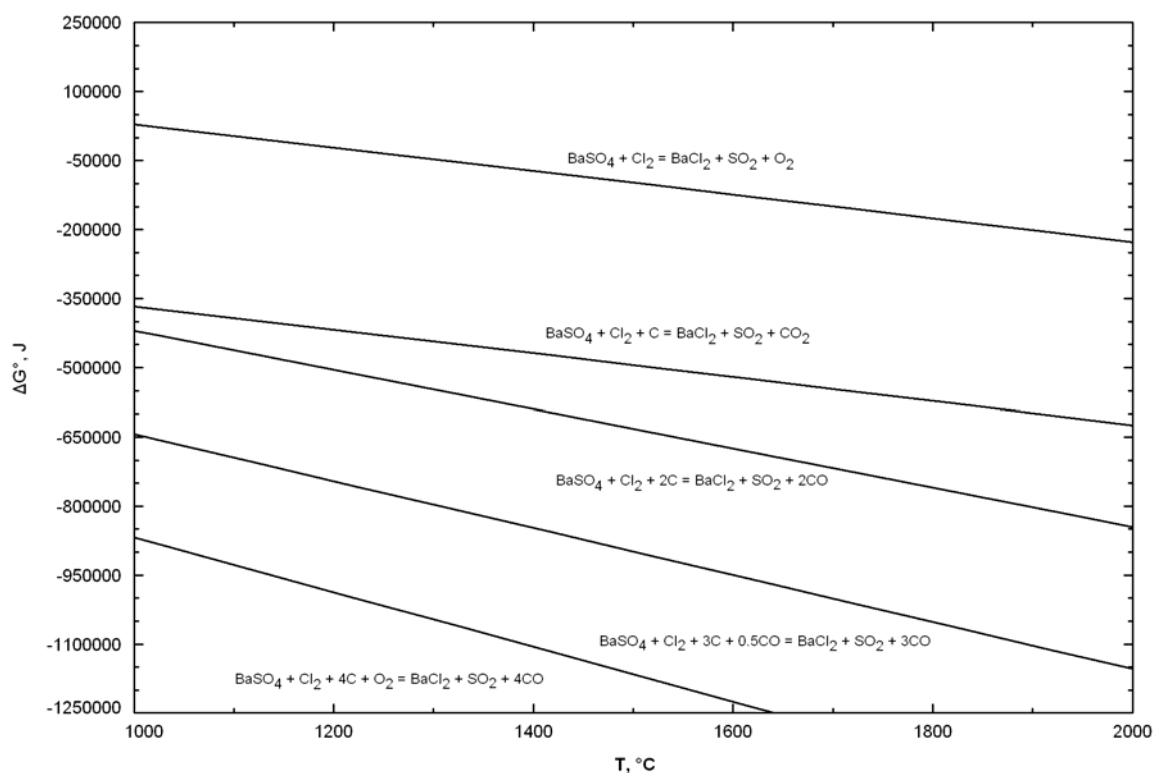
- BaO (ide tartozik a BaO₂, a Ba(NO₃)₂ és a BaCO₃ is)
- BaSiO₃
- Ba₂SiO₄
- BaSO₄
- Cl₂

2.3.4. A barit kémiai reakciói az acélgyártás körülményei között

A vízzeloldható bárium-kloridok kialakulása a kemencében jelenlevő, salakhabosításra használt karbon és oxigén hatására megy végbe intenzíven. A barit, azaz a természetben egyedül előforduló báriumvegyület nagy hőmérsékleten (az acélgyártás hőmérsékletviszonyai között), klór jelenlétében is stabil, de a rendszerben növekvő mennyiségű karbon és oxigén hatására mindinkább hajlamos klorid képzésére (15. ábra). Szénmonoxid-képződéssel kísért kloridképződésének termodinamikai szabadentalpia-változása a legnegatívabb, mivel ezen a hőmérsékleten a széndioxid karbon jelenlétében redukálódik.

A barit jellemző reakciói:

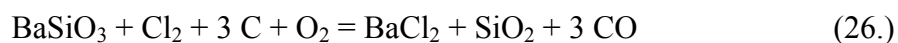
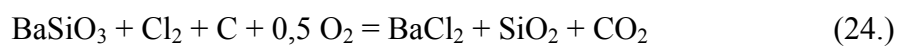
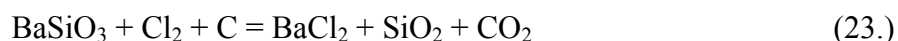
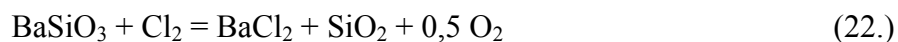


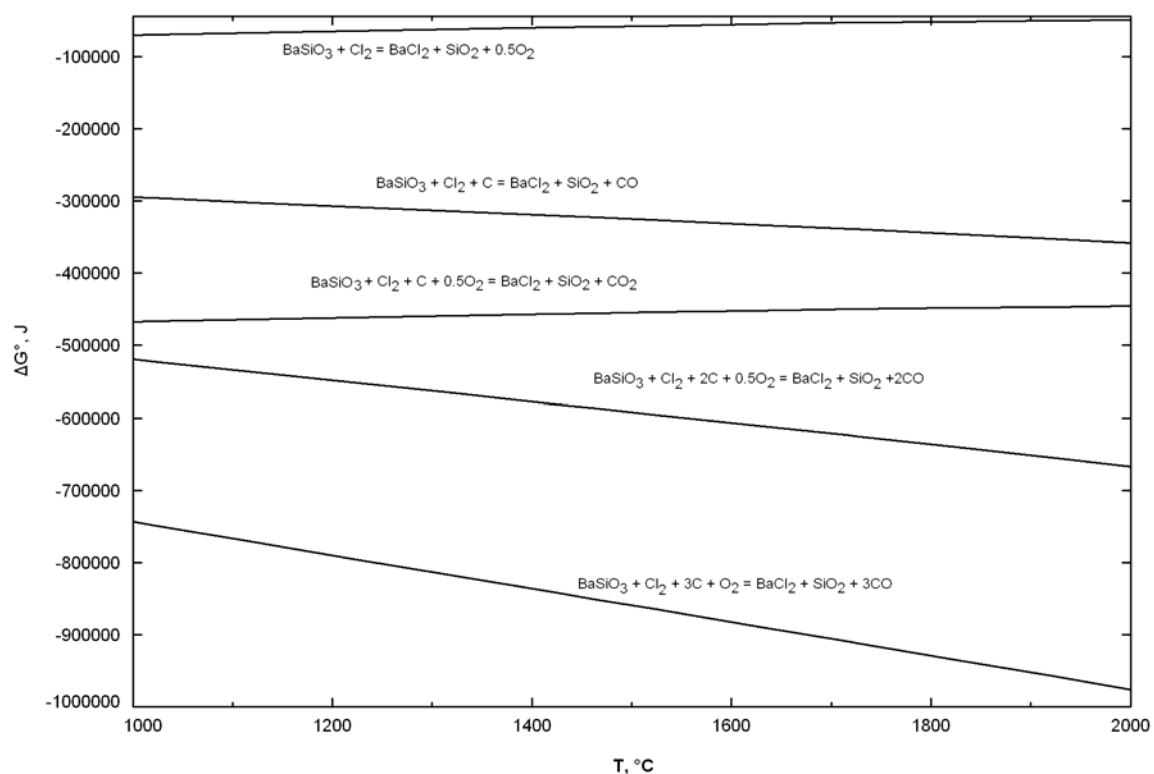


15. ábra A BaSO_4 és a Cl_2 reakciójának termodinamikai valószínűsége az ívkemencében történő acélgyártás körülményei között

2.3.5. A bárium-metaszilikát kémiai reakciói az acélgyártás körülményei között

A metaszilikát is stabil vegyület az acélgyártás hőmérsékletviszonyai közt, termikus disszociációja nem jellemző. Klórral reagálva, mind nagyobb mennyiségű karbon és oxigén jelenlétében a kemencében azonban már kloriddá alakulhat (16. ábra) az alábbi reakciók alapján:

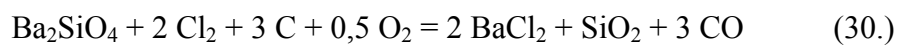
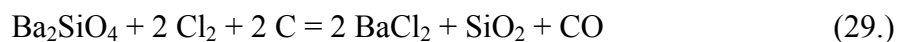
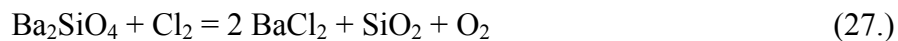


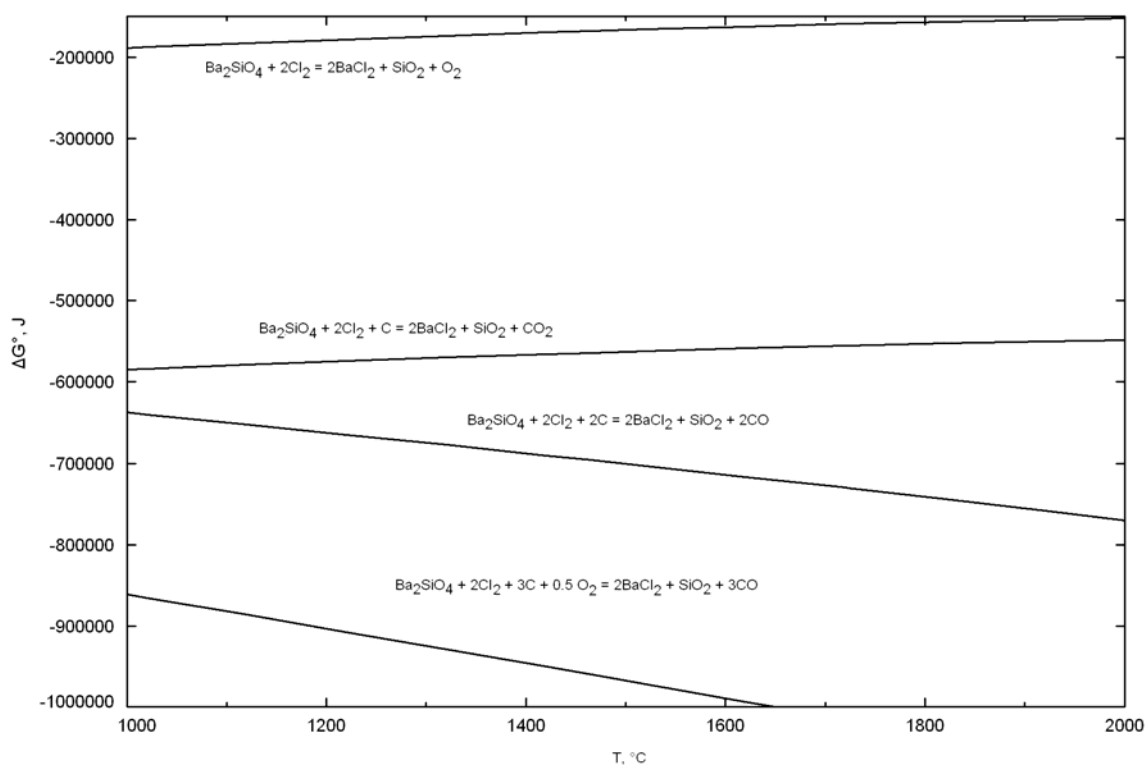


16. ábra A BaSiO_3 és a Cl_2 reakciójának termodinamikai szabadentalpia-változása az ívkemencében történő acélgyártás körülményei között

2.3.6. A bárium-ortoszilikát kémiai reakciói az acélgyártás körülményei között

Az ortoszilikát a metaszilikáthoz hasonló módon viselkedik. Kloridképződésének sztenderd termodinamikai szabadentalpia-változása azonban még negatívabb, mint a metaszilikát esetében (17. ábra). Mindkét szilikát esetében a CO-képződéssel járó reakciók a jellemzőek az ívkemencében levő körülmények között. Ez az ortoszilikát esetében az alábbi reakciókkal írható fel:

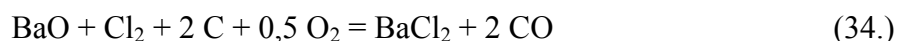
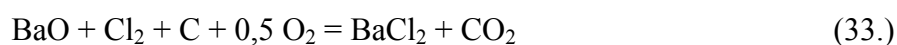




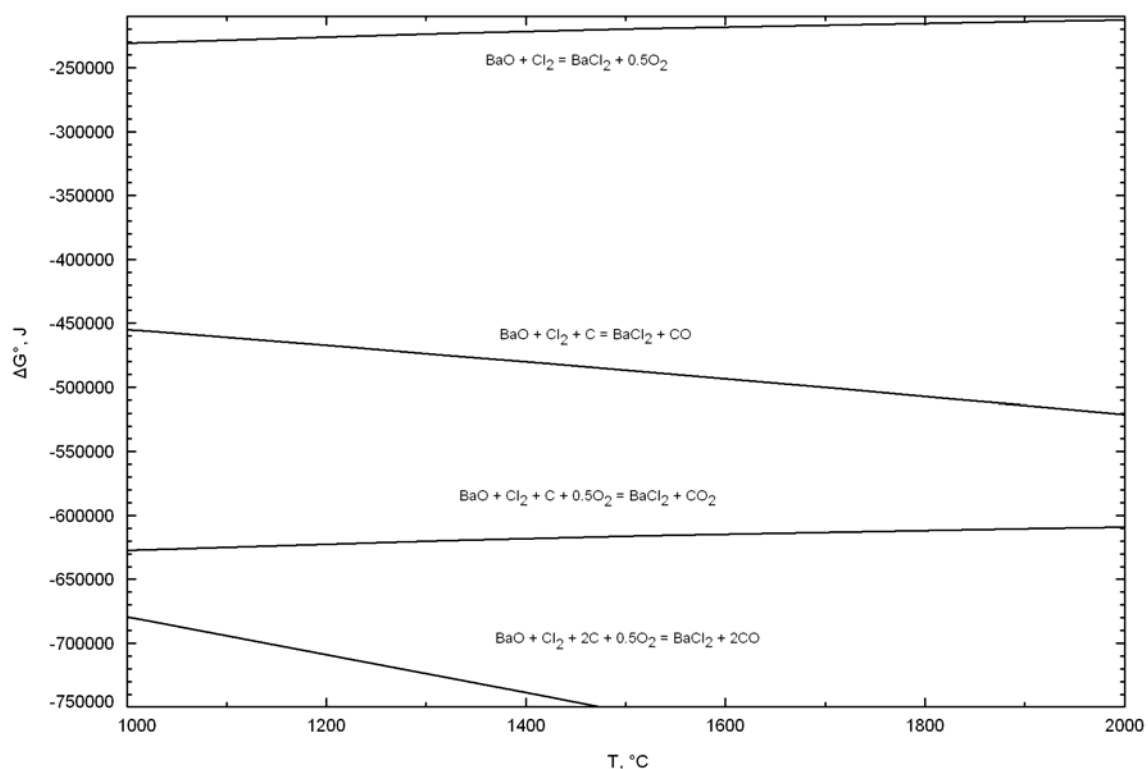
17. ábra A Ba_2SiO_4 és a Cl_2 reakciójának termodinamikai szabadentalpia-változása az ívkemencében történő acélgyártás körülményei között

2.3.7. Az báriumoxid kémiai reakciói az acélgyártás körülményei között

A lehetséges kémiai reakciók a következők:



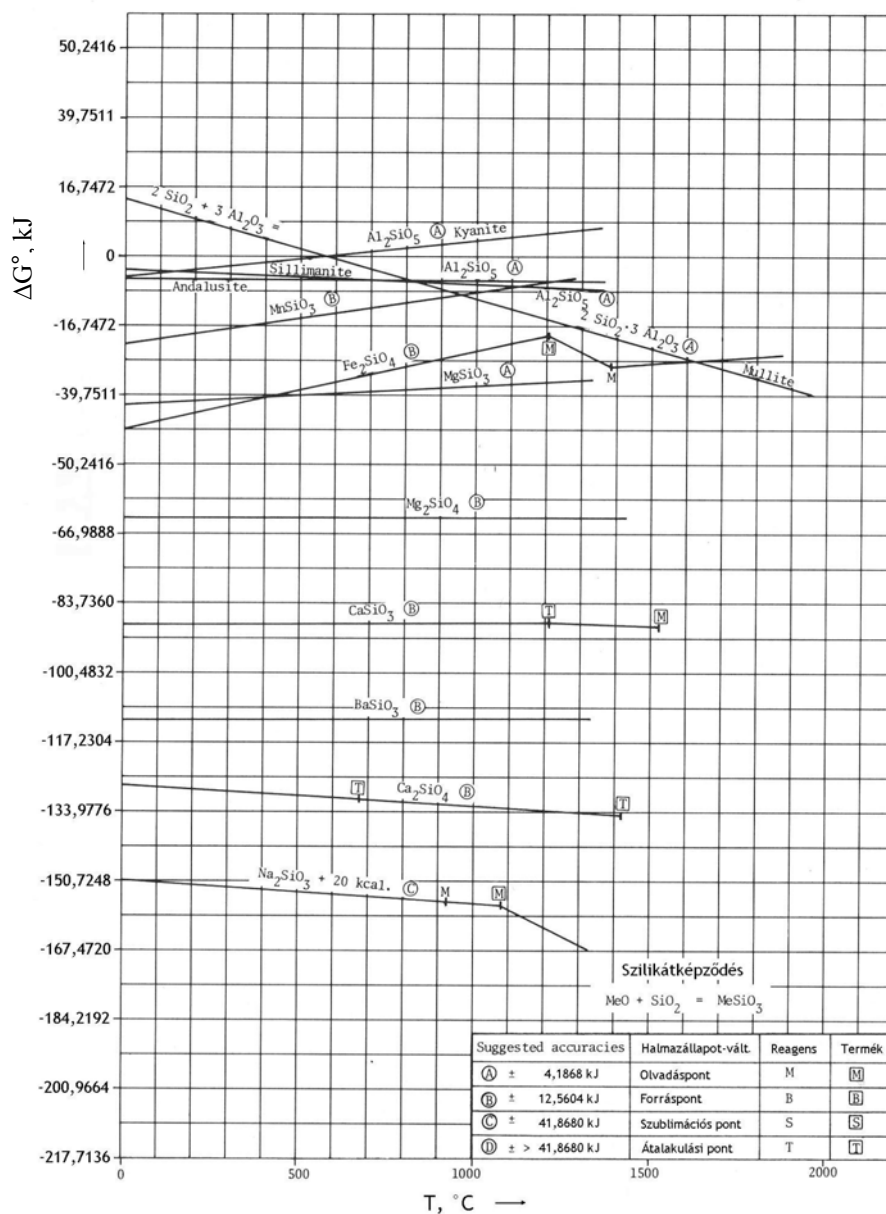
Az általam vizsgált körülmények közt megvan a termodinamikai valószínűsége, hogy a bárium-oxid kloridot képezzen bármely itt feltüntetett kémiai reakcióegyenlet alapján. Az acélgyártási körülmények (nagy hőmérséklet, oxigén és karbon jelenléte) miatt az oxid kloridképzése már 700°C felett egyértelműen a 34. reakció alapján zajlik le, mivel ennek valószínűsége a legnagyobb (18. ábra) annak ellenére is, hogy lokálisan elképzelhetők a 31-33. reakciók is. A BaO nem alakul teljes mértékben kloriddá, a későbbiekben a salak összetételének függvényében meghatározom annak BaO és BaCl_2 -tartalmát.



18. ábra A BaO és a Cl₂ reakciójának termodinamikai sztenderd szabadentalpia-változása az ívkemencében történő acélgyártás körülményei között

2.4. Különböző bárium- és klórvegyületek viselkedésének összefoglalása ívkemencében történő acélgyártó eljárás esetén

A különböző fémes és nemfémes betétanyagok, szennyezőanyagok, illetve az acélgyártási segédanyagok más és más formában és koncentrációban tartalmazzák a báriumot. Ez a Ba-tartalom vagy egyáltalán nem, vagy kis mennyiségben oldódik. A kiindulási vegyület minősége (oxid, peroxid, szulfát, karbonát, metaszilikát, ortoszilikát, kromát, karbonát, nitrát) a PVC égéséből felszabaduló klór jelenlétében nem releváns, az összes általam vizsgált Ba-vegyület képes bárium-klorid képzésére az ívkemence üzeme közben a fürdőbe juttatott oxigén és karbon jelenlétében. Ez a folyamat létrehozhatja a 11. Táblázat összegzése szerint a vízben leginkább oldható vegyületet. Klór jelenlétével gyakorlatilag minden acélgyártási adag esetében számolnunk kell a fémes betét minőségi előírásai miatt, ugyanis a magyar szabvány szerint a legtisztább hulladék is tartalmazhat 1% nemfémes szennyeződést, mely a legtöbb esetben nemfémes bevonat, el nem választott műanyag, feltapadt föld, stb. Ismeretes a PVC igen széles körű alkalmazása, így a betétben fellelhető nemfémes szennyeződések jelentős hányada is ebből a klórtartalmú anyagból készült.



19. ábra A szilikátképződés termodinamikai sztenderd szabadentalpia-változása [16]

Az összetételi adatokból tudjuk, hogy a rendszerben található szilícium-dioxid. A keletkező BaCl_2 azonban nem fog szilikáttá alakulni, ugyanis a kemencében nagy mennyiségű CaO -mint salakképző- van jelen. Szilikátképződésnél ez a báriuménál nagyságrenddel nagyobb koncentrációjú oxid fog stabil vegyületet alkotni a salakban jelen levő SiO_2 -dal. Ennek a reakciónak a termodinamikai háttere is megvan (19. ábra). Igaz, hogy a Ba-szilikát képződésének görbéje két Ca-szilikát görbéje közé esik, de a nagyságrendbeli koncentrációkülönbség a $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2$ képződését valószínűsíti.

3. Az ívkemence anyagmérlege a bárium forrásának meghatározására

3.1. Az anyagmérlegben vizsgált anyagok vizsgálati módszerei

A bárium viselkedésének elmélete alapján elkészítettem az acélgyártási folyamat anyagmérlegét annak megállapítására, hogy az elméleti feltevések nyomon követhetők-e a gyakorlatban is, azaz az elméleti feltevéseket alátámasztják-e az üzemi körülmények közt gyártott acél mellett keletkezett salak és szállópor elemzési eredményei (20. Táblázat). A számításokhoz el kellett végeznem az összetételi meghatározásokat (13. Táblázat), majd a fajlagos anyagfelhasználás függvényében számítottam ki az anyagmérlegben bemutatott értékeket.

13. Táblázat Az anyagmérlegben szereplő anyagok összetételének vizsgálata

Vizsgált anyagfajta	Az összetétel meghatározása
Vas- és acélhulladék	mobil spektrométerrel elemezve
Égetett mész	ICP-készülékkel elemezve
Koksz	ICP-készülékkel elemezve
Oxigén	szakirodalmi adatok alapján
Földgáz	szakirodalmi adatok alapján
PVC	szakirodalmi adatok alapján
Nem definiált	számított értékek
Nyersacél	spektrométerrel elemezve
Salak	ICP-készülékkel elemezve
Szállópor	ICP-készülékkel elemezve
Füstgáz	származtatott értékek

A vastartalmú alapanyagok vizsgálatát mobil spektrométerrel határoztam meg. Kiválasztottam a legjellemzőbb típusokat, ezek átlagos összetétele a 14. Táblázatban látható. Ebben a táblázatban csak a fémtartalom látható, ugyanis a spektrométeres meghatározásnál fémtiszta, sík felületre van szükség, így az esetleges bevonatok összetétele a mérésnél nem jelenik meg.

14. Táblázat Jellemző vas- és acélhulladékok átlagos összetétele

Elem	betonacél	öntvény	U-profil	radiátor	lemez	karosszéria	hűtőszekrény	acélfelni	edények	Átlag
	%									
Fe	97	92,5	98,2	93,2	93,4	98,2	98,1	98,2	98	92,27
C	0,1	3,06	1	3,64	3,04	0,1	0,1	1	1	0,50
Si	0,321	2,45	0,1	1,84	1,67	0,1	0,1	0,151	0,269	0,78
Mn	0,868	1,57	0,483	0,98	1,1	0,362	0,511	0,422	0,333	0,74
Al	0,02	0,0254	0,02	0,02	0,0224	0,0889	0,0337	0,035	0,02	0,03
Co	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Cr	0,0475	0,0834	0,03	0,0912	0,216	0,0792	0,0831	0,0375	0,0859	0,08
Cu	0,622	0,0578	0,0215	0,0358	0,418	0,02	0,107	0,02	0,14	0,16
Mo	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Ni	0,0779	0,0509	0,05	0,0504	0,0681	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06
Ti	0,02	0,103	0,02	0,0474	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
V	0,01	0,0531	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

A kemencéből lecsapolt nyersacél összetételi értékeinél az üzemben használt spektrométer elemzési adataira támaszkodtam. Az ebből meghatározott átlagos nyersacél-összetételt a 15. Táblázat tartalmazza.

15. Táblázat A nyersacél átlagos összetétele

nyersacél								
C	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Sn	Fe
%								
0,08	0,15	0,03	0,04	0,36	0,09	0,03	0,27	95

Az égetett mész összetételének meghatározására ICP-készüléket használtam, a klórtartalom meghatározása ezüstnitrátos titrálassal történt (16. Táblázat), akárcsak a szállópor esetében (17. Táblázat). A salak összetétele a 18. Táblázatban látható.

16. Táblázat Az égetett mész átlagos összetétele

Alkotók	%
SiO ₂	0,56
Fe ₂ O ₃	0,13
Al ₂ O ₃	0,15
TiO ₂	<0,01
CaO	96,60
MgO	1,00
BaO	13,51·10 ⁻⁶
K ₂ O	0,04
Na ₂ O	<0,01
CO ₂	1,17
kloridok	<0,01
hidrátvíz	0,12

17. Táblázat Az ívkemence szállóporának összetétele

Vizsgált elem	%
Ag	0,2002
Al	0,5014
As	0,0049
Ba	0,0698
B	0,0099
Be	0,0000
Br	0,0225
Ca	6,2420
Cd	0,0532
Co	0,0051
Cr	0,0991
Cu	0,2802
Fe	18,0080
Hg	0,0020
I	0,0185
K	1,6706
Li	0,0073
Mg	1,3756
Mn	0,9934
Mo	0,0147
Na	2,0020
Ni	0,0048
P	0,0639
Pb	0,7566
S	0,8996
Sb	0,0351
Se	0,0256
Si	1,0306
Sn	0,0037
Ti	0,0756
Tl	0,0672
V	0,0091
Zn	20,1000

18. Táblázat Az acélgyártási salak összetétele

Alkotó	%
SiO ₂	11,035
FeO	34,0325
MnO	4,1325
MgO	2,535
CaO	35,9325
Al ₂ O ₃	6,7925
Cr	0,1675
Mo	0,0025
Cu	0,015
BaO	0,34
P ₂ O ₅	0,5925

A salakhabosításhoz és karbonizáláshoz felhasznált koksz összetételét a 19. Táblázat tartalmazza.

19. Táblázat Az üzemben felhasznált koksz összetétele

Alkotó	%
C	92
H ₂	1,5
O ₂	2
Ba	40·10 ⁻⁶

3.2. Az ívkemencében történő acélgyártás anyagmérlege

Az anyagmérleg (20. Táblázat) elkészítésével az volt a célom, hogy meghatározzam a bárium forrását, s bizonyítsam a báriumvegyületek viselkedésének korábban bemutatott elméletét. Az anyagmérlegben feltüntettem az input anyagokat (vas- és acélhulladék, égetett mész, koksz, PVC, oxigén, földgáz, „nem definiált”), illetve az output anyagokat (nyersacél, salak, szállópor, füstgáz). A számítások hibája gyakorlatilag elhanyagolható, a kapott értékek jól megközelítik a valós értékeket, amit alátámaszt az utolsó, „Eltérés” elnevezésű oszlop is, mely az input és az output összmennyiségek különbsége.

Az anyagmérleg segít meghatározni a bárium legnagyobb forrását. Azért csak a legnagyobbat, mert a 7. Táblázatban található Ba-tartalmak kis mennyiségük miatt (ppm) az anyagmérleg inputjából elhagyhatók. Ettől függetlenül jelenlétükkel számolni kell,

menntiségük a gyakorlatban megjelenik az output oldalon. A legnagyobb báriumforrás meghatározásában az „Eltérés” oszlopot és az input „Nem definiált” tagját kell alapul venni. Az „Eltérés” oszlopban található értékek negatívak, amennyiben az output értéke nagyobb, mint az input értéke, ellenkező esetben pozitív. Az „Eltérés” oszlop két szilíciumot tartalmazó sora mutatja a meghatározás menetét. Az oszlopban található Si értéke a fémes betétanyag Si-tartalmát mutatja, ami ebben a sorban nem jelenik meg az output tagjai között. Megjelenik viszont a SiO_2 az outputban többletként. Ez a salak és az égetett mész SiO_2 -tartalmának a különbsége. Ha az elemnél megjelenő input többletet átszámolom oxidra, csak „Vas- és acélhulladék”, vagy a „Nem definiált” tagokba helyezhetem el. Bármelyikbe is teszem, a végeredmény ugyanazt jelenti, ugyanis az input oldalnak a „Nem definiált” tagja tartalmazza egyrészt a bizonytalanságból és elhanyagolásból származó eltéréseket, másrészt jól mutatja, milyen egyéb olyan elemek jelennek meg, melyek közvetlenül nem köthetők az input egyik tagjához sem. Ezek gyakorlatilag azok az elemek, amelyek nagy mennyiségben megtalálhatók a talajban. Ebből következik, hogy a legnagyobb Ba-forrás maga a talaj, mely a hulladékot szennyezve tapadványként kerül be a kemencébe az adagolás során (20. ábra).



20. ábra Talajjal szennyezett amortizációs hulladék

A mérleg elemét	INPUT												OUTPUT										Elterés
	Vas- és acélhull.		Égetett mész		Koksz		PVC		Nem definiált		Oxigén	Földgáz		Nyersacél		Salak		Szállópor		Füstgáz			
	kg/t	%	kg/t	%	kg/t	%	kg/t	%	kg/t	%	kg/t	%	kg/t	%	kg/t	%	kg/t	%	kg/t	kg/t			
Fe	1052,13	91,04													992,80	99,28	57,30	26,45	2,02	18,01			
C	5,26	0,50			18,34	89,00	0,76	50,27				4,04	74,87	0,80	0,08					x	0,00		
Si	8,99	0,78												0,03	0,00						27,61		
Mn	8,81	0,76												1,50	0,15	7,30	3,37				8,96		
P	0,87	0,08												0,30	0,03	0,56	0,26	0,01	0,06		0,00		
S	0,78	0,07	0,02	0,04										0,40	0,04	0,30	0,14	0,10	0,90		0,00		
CaO	19,95	1,73	58,87	96,60												77,83	35,93	0,98	8,73		0,00		
MgO			0,61	1,00					4,88	79,01						5,49	2,54				0,00		
SiO ₂	4,39	0,38	0,34	0,56												23,90	11,04				-19,17		
Al ₂ O ₃	14,72	1,27														14,71	6,79				0,01		
Ba									0,67	51,52											0,00		
Ag									0,02	1,73								0,02	0,20		0,00		
Pb	0,08	0,01																	0,08	0,76	0,00		
Zn	2,26	0,20																	2,26	20,10	0,00		
Na									0,22	17,31									0,22	2,00	0,00		
K									0,19	14,45									0,19	1,67	0,00		
Cl								0,57	37,64										0,56	5,00	0,01		
H					1,03	5,00	0,10	6,66				1,36	25,13							y	2,49		
O	30,78	2,66			0,82	4,00	0,08	5,43	0,19	14,98	32,39			1,00	0,10	22,63	10,45	1,26	11,21	39,38	0,00		

20. Táblázat Az ívkemencés acélgyártás anyagmérlege

4. Vizsgálatok a bárium kimutatására az acélgyártási melléktermékekben

Az anyagmérleg-számításban szereplő elemek nem csak teoretikusan, hanem ténylegesen megtalálhatók a vizsgált anyagokban. Ez a kis koncentrációban előforduló elemek esetében nehézséget is okozhat, nem minden mérési módszerrel tehető láthatóvá pl. a bárium. A salak és a szállópor esetében is három különböző vizsgálatot végeztem el az összetétel, s ezáltal a Ba mennyiségének meghatározására. Elsőként a pontos összetételt határoztam meg ICP (Inductively Coupled Plasma = induktív csatolt plazma) spektrométer segítségével. Az ICP készülékkel csak a jelenlevő elemek kvalitatív és kvantitatív vizsgálatára van lehetőség, az általuk alkotott fázisok kimutatására nem alkalmas, ezért ezt követően röntgen-diffrakciós mérésekkel térképeztem fel, hogy milyen fázisok találhatók a vizsgált mintákban. A SEM (Scanning Electron Microscope = Pásztázó elektronmikroszkóp) vizsgálata vizuálisan is megmutatja a salak és a szállópor szemcseméretét, az EDS (Energy Dispersive Spectromete = Energiafelbontó spektrométer) pedig az adott területre jellemző átlagos összetétel értékét adja meg

A 21. Táblázatban az ICP készülékkel meghatározott salakösszetételt mutatom be példaként a szemcsefrakció függvényében. A szállópor ICP készülékkel meghatározott összetételét a 3.1. fejezetben látható 17. Táblázat tartalmazza.

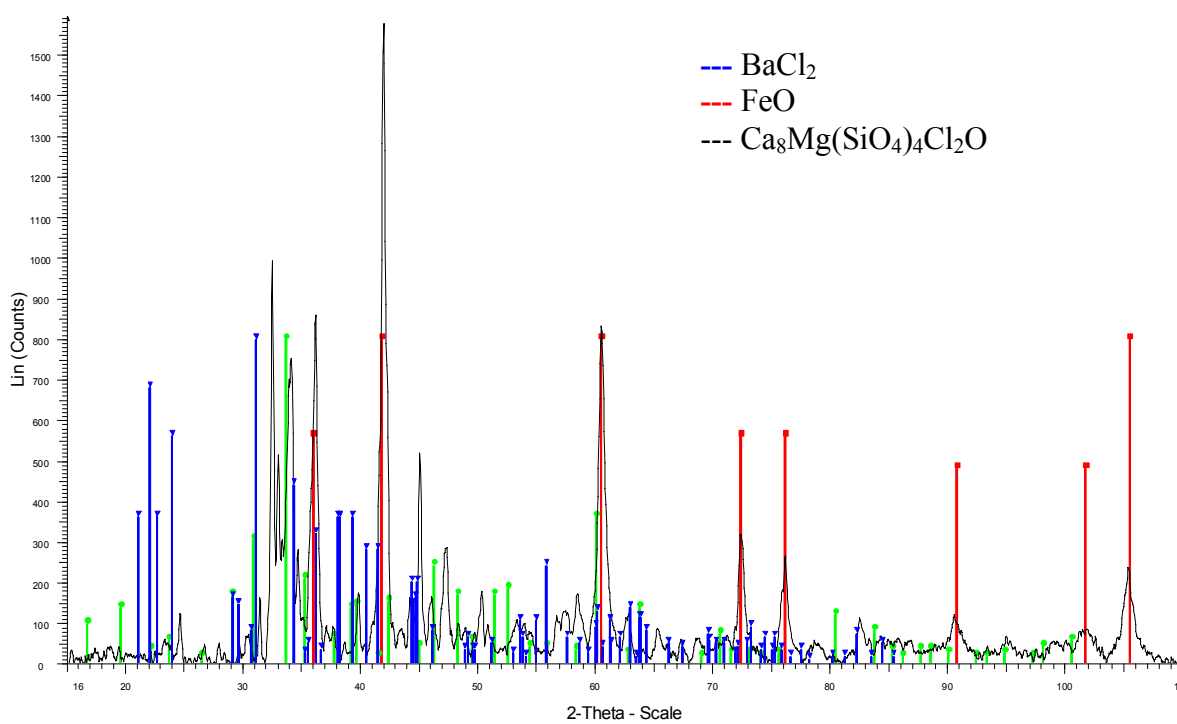
21. Táblázat Az általam vizsgált primer ívkemence-salak összetétele

Szemcse- méret:	Alkotók: [%]										
[mm]	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Cr	Mo	Cu	BaO
0-2	0,38	32,90	21,99	2,51	2,21	32,62	3,43	0,04	0,01	0,01	0,15
2-3	0,35	31,52	22,13	2,34	2,12	35,52	3,19	0,04	0,01	0,01	0,16
3-5	0,41	35,49	17,54	2,40	2,17	35,06	3,42	0,04	0,01	0,01	0,15
5-8	0,62	34,47	19,17	2,81	2,50	34,18	3,27	0,04	0,01	0,01	0,15
8-10	0,78	36,79	18,16	2,84	2,53	33,95	3,13	0,04	0,01	0,01	0,17

4.1. A bárium jelenléte a villamos ívkemencés villamos ívkemencés acélgyártás során keletkező salakban

4.1.1. A salak röntgendiffrakciós vizsgálata

Az anyagokat felépítő különböző vegyületek röntgendiffrakció segítségével mutathatók ki. A salak szerkezetének feltárásához én is elvégeztem ezt a vizsgálatot. A mérés kiértékelése viszont meglehetősen nehézkes, ugyanis a sokféle vegyület egymás melletti megjelenése elfedheti egymás hullámait. A 21. ábra a wüstit mellett mutatja a bárium-klorid és egy kalcium-magnézium-szilícium-klorid jellemző vonalait.

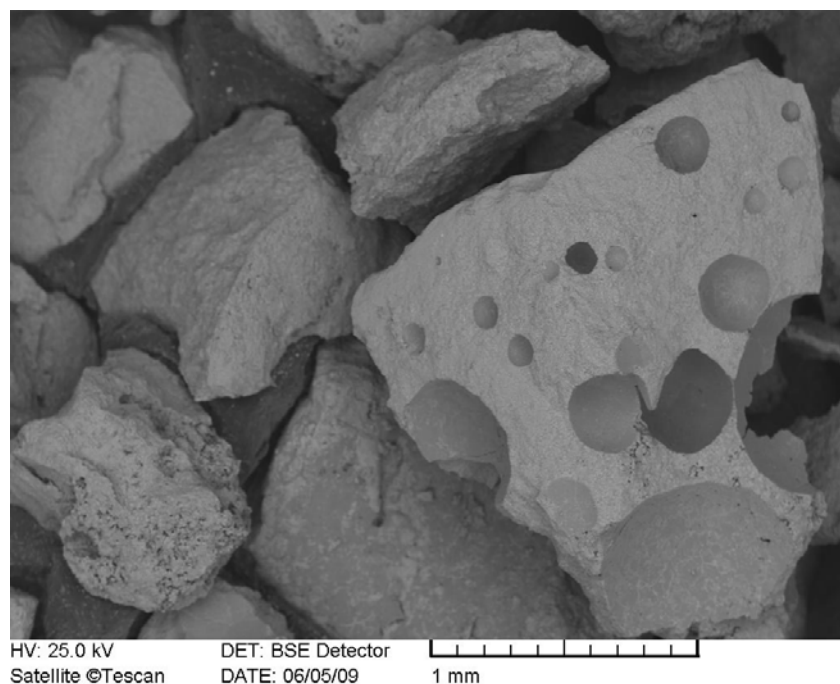


21. ábra A salak röntgendiffraktogramja

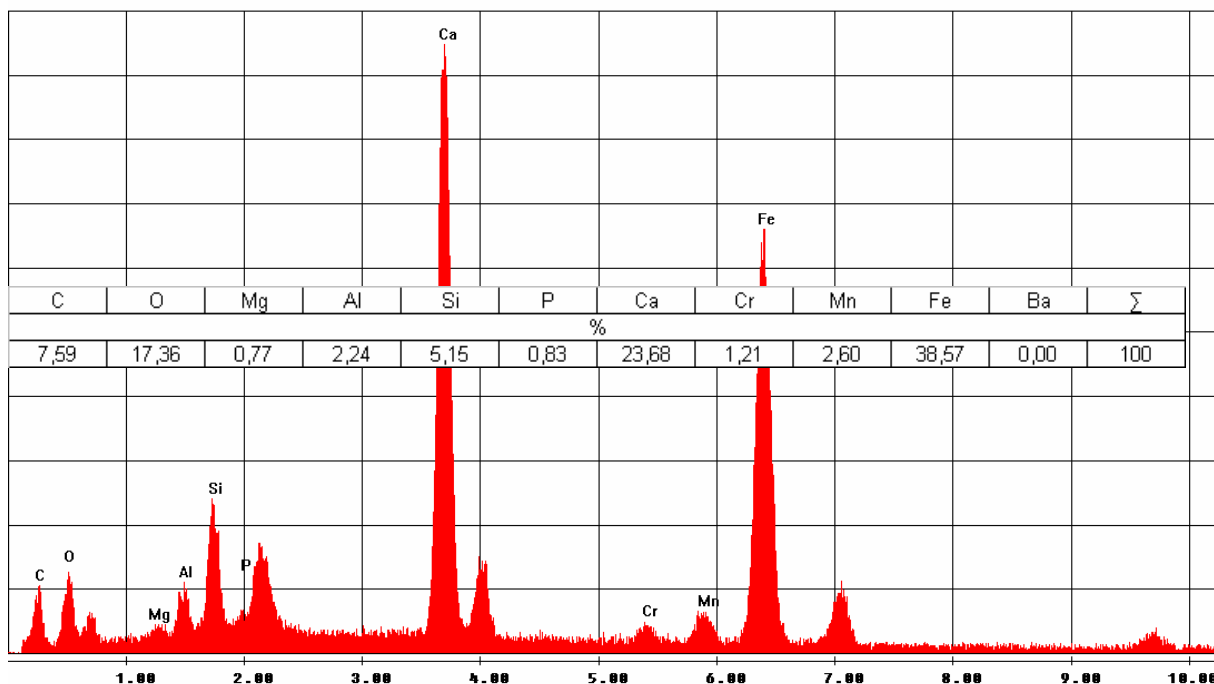
Az ábrán bemutatott bárium-klorid egyrészt a kis koncentráció miatt nem mutat határozott csúcsot, másrészt a görbét a mérés során a wüstithez igazítottuk, azaz eltoltuk a függőleges tengellyel párhuzamosan. A szilárdoldat hatás miatt ugyanis torzul a rács az FeO esetén. A röntgendiffraktogram ezeket figyelembe véve mutat bárium-kloridot a salakban.

4.1.2. A salak SEM és mikroszondás vizsgálata

A 22. ábra-38. ábrásor a salakról pásztázó elektronmikroszkóppal készített felvételeket mutatja be. Minden felvétel után bemutatom az adott területre, vagy adott pontra (a képeken piros hivatkozási számmal jelölve) jellemző összetétel értékeit. A 23. ábra a salakról kis nagyításban készült kép (22. ábra) átlagösszetételét mutatja. A képen jól látható a habos salakos technológia alkalmazásának következményeként kialakult gázhólyagos salakszemcse. Ezen a területen nem sikerült kimutatni a bárium jelenlétét, mindössze egy teljesen átlagos salakösszetételt mutat a mérés.



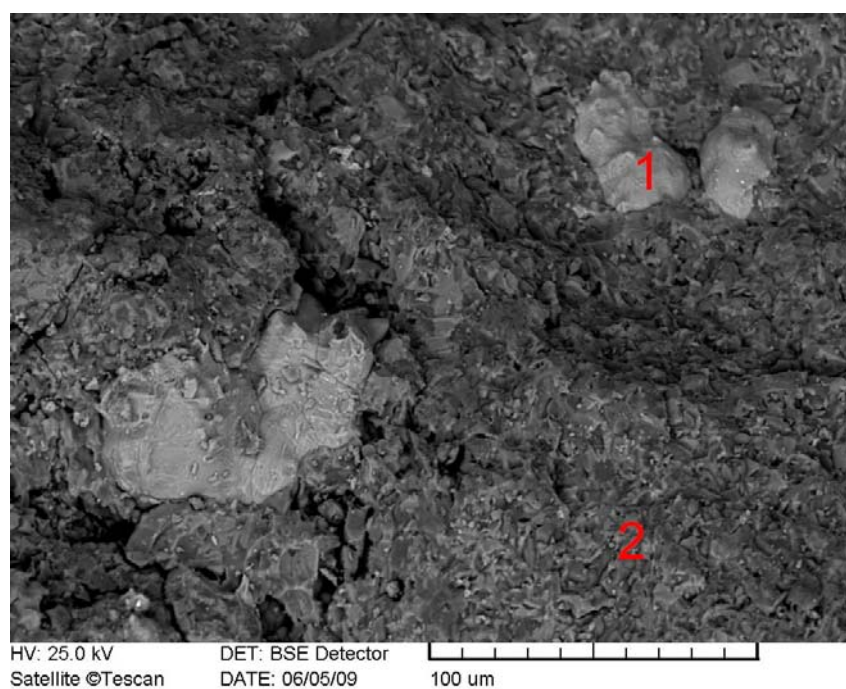
22. ábra A primer ívkemence-salakról készült 1. felvétel



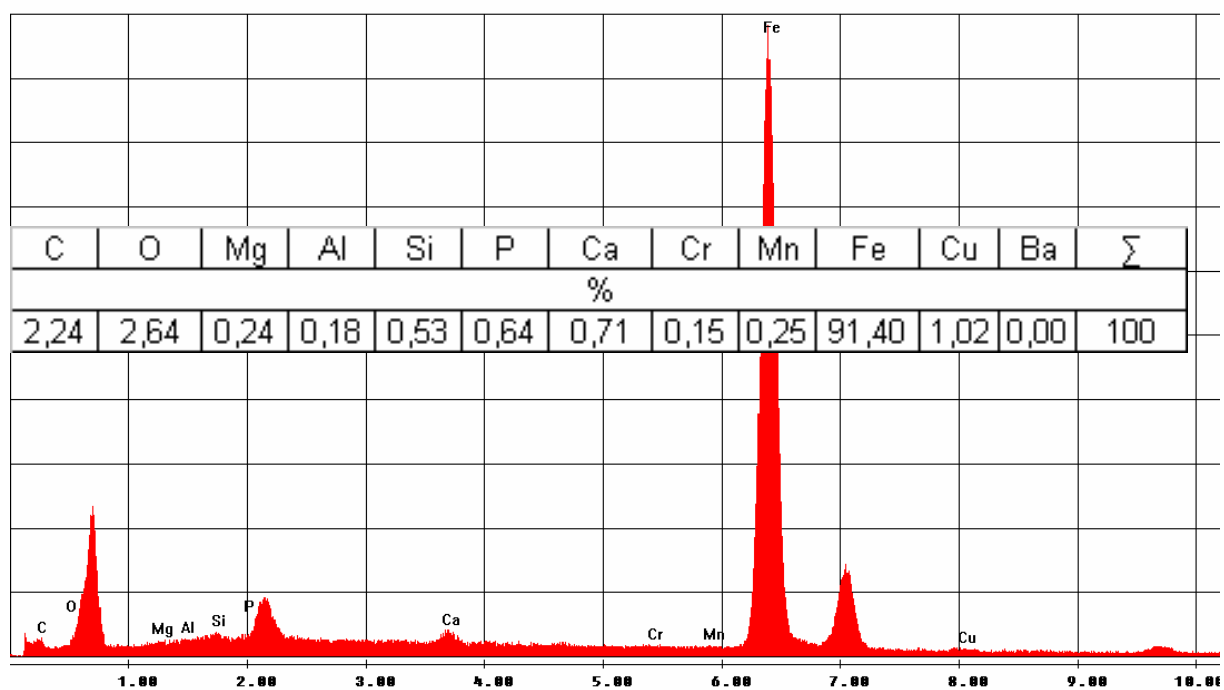
23. ábra A primer ívkemence-salakról készült 1. felvételen látható terület átlagösszetétele EDS-analízissel

A mérések célja a bárium vizuális bemutatása volt, azaz annak meghatározása, hogy a báriumvegyületek önálló fázisként is megtalálhatók-e a salakban, vagy valamilyen komplexként beépülnek az alapmátrixba, melyet a korábbiakban bemutatott -elsősorban kalcium és szilícium- oxidok alkotnak. Ezért a szkennig elektronmikroszkópos felvételeken szükségesnek tartottam megvizsgálni az alapmátrixtól elkülönülő, attól sötétebb vagy világosabb önálló fázisokat. Ezek lehetnek báriumtartalmú szemcsék.

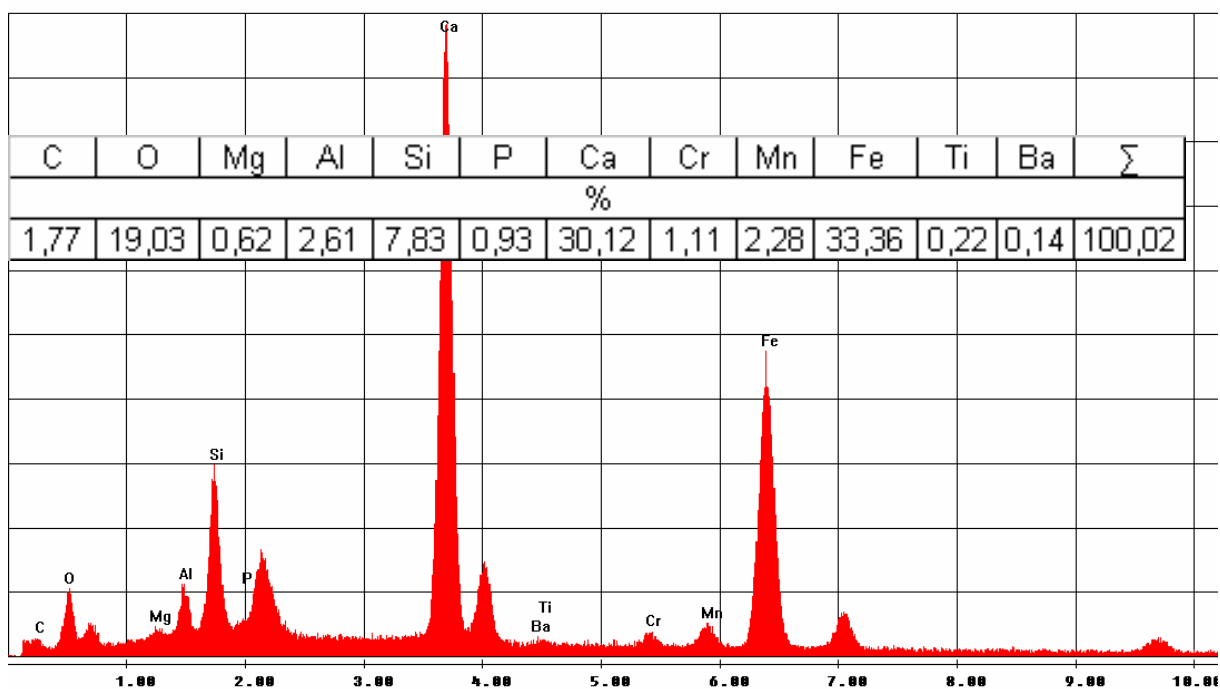
Ebből a célból készült el a következő, 24. ábra által bemutatott terület vizsgálata (25. ábra). A felvételen jól láthatóan elkülönülő, 1-es számmal jelölt világos fázis összetételi meghatározása mellett elkészült a 2-es számmal jelölt alapmátrix vizsgálata is, hogy a különbség jól érzékelhető legyen (26. ábra). Az 1-es számmal jelölt fázis egyértelműen egy salakba került acélcsepp, míg az alapmátrixban, azaz a salakban már láthatóvá vált a bárium. Ez viszont azt jelenti, hogy a bárium ezen a területen nem jelent meg önálló fázisként.



24. ábra A primer ívkemence-salakról készült 2. felvétel

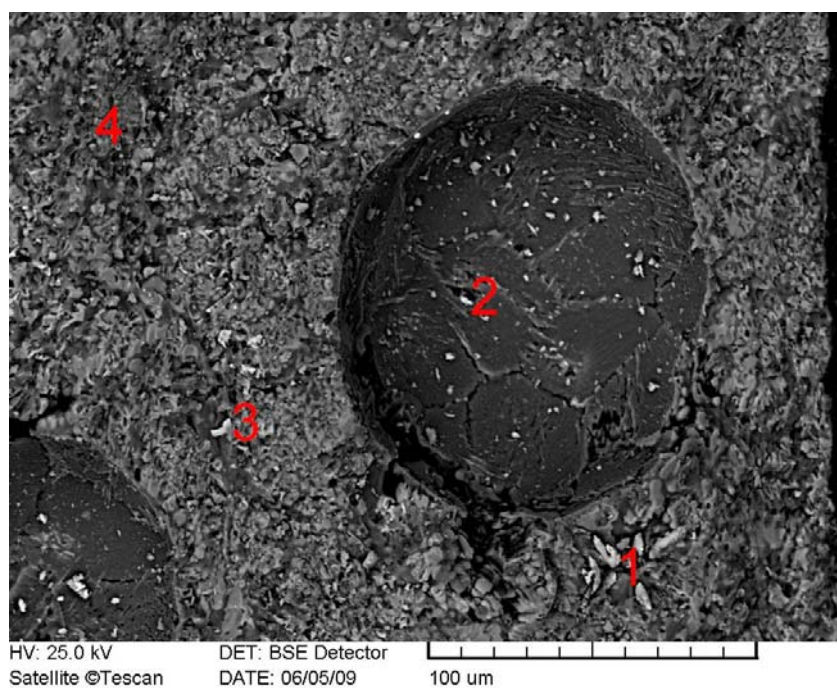


25. ábra A primer ívkemence-salakról készült 2. felvételen látható 1. jelű terület átlagösszetétele EDS-analízissel



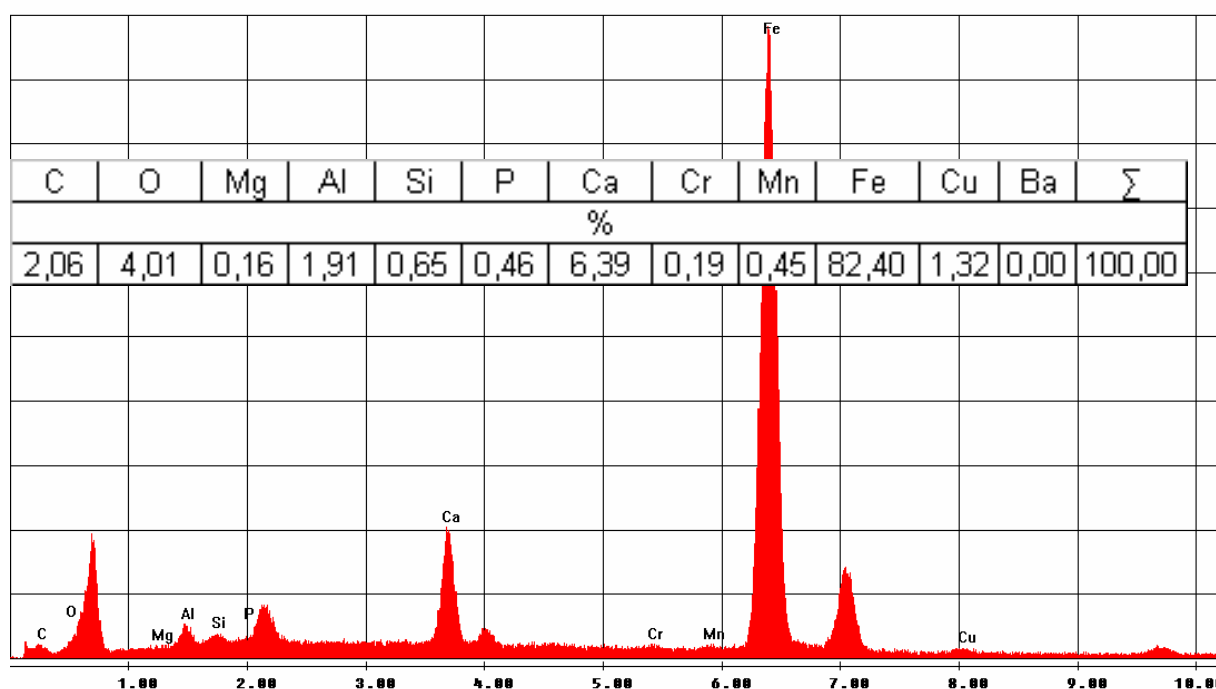
26. ábra A primer ívkemence-salakról készült 2. felvételen látható 2-es jelű terület átlagösszetétele EDS-analízissel

A salakról készült harmadik felvételen (27. ábra) a gázbuborék által kialakított, 2-es jelű világos pontok meghatározása mellett a tús jellegű, 1-es és 3-as számmal jelölt világos részek vizsgálata volt a 4-es jelű alpmátrixszal összehasonlítva.



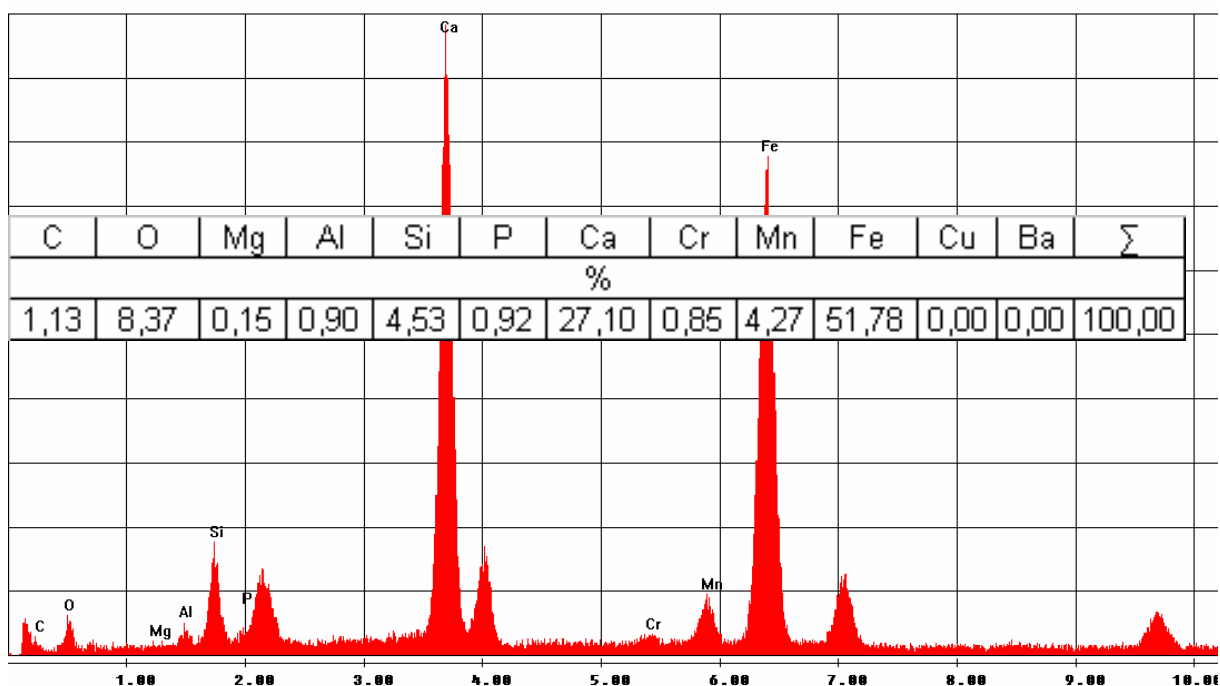
27. ábra A primer ívkemence-salakról készült 3. felvétel

A kémiai elemzés (28. ábra) adatai alapján a túszerű (1-es jelű) világos fázisok ismét csak nyersacél-bezáródások, a 2-es jelű, gázbuborék által kialakított üreget az alpmátrix salakja alkotja, a benne látható túszerű világos pontok megint csak salakkal leengedett acélcseppek. Ezt támasztja alá a terület mikroszondás elemzésének eredménye is (29. ábra), amely a nagy Fe-tartalom mellett magas Ca-koncentrációt is mutat. Ennek az az oka, hogy a mikroszonda ilyen nagy felbontásban a képen látható apró pontszerű fázisokat már nem tudja egyértelműen elválasztani a környezetétől, így az összetételben megjelennek a salak alkotó elemei is.

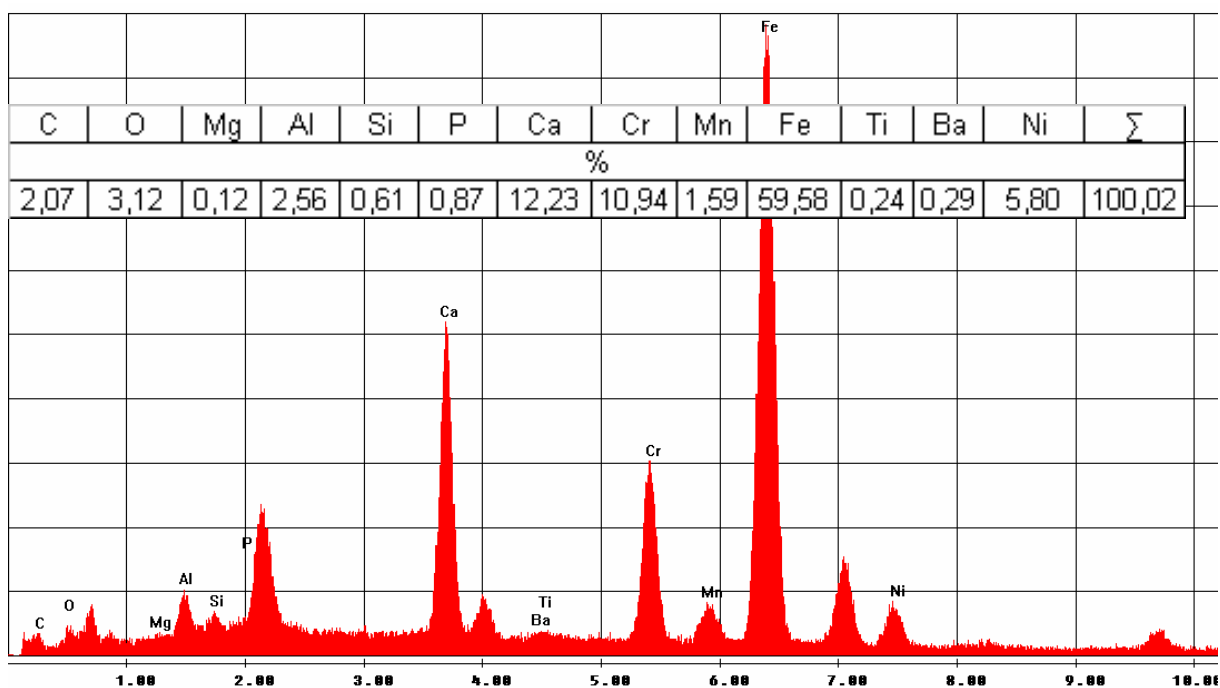


28. ábra A primer ívkemence-salakról készült 3. felvételen látható 1-es jelű terület átlagösszetétele EDS-analízissel

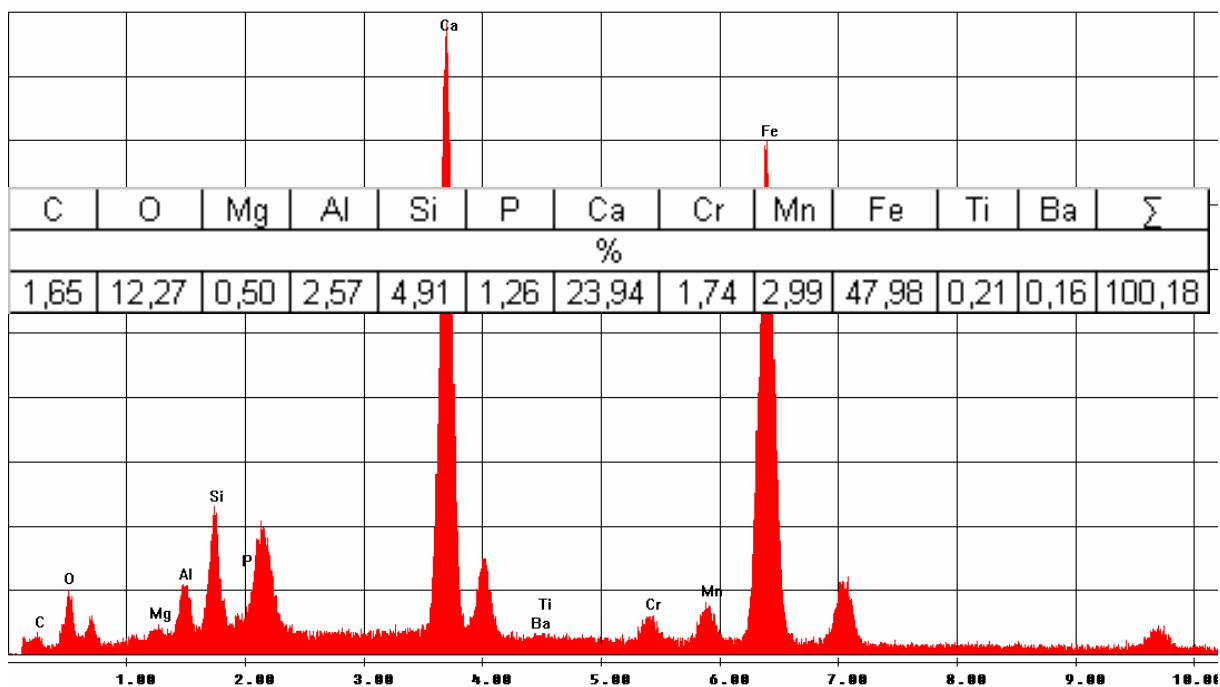
A 3. felvételen látható, 3-as jelű világos szemcse az összetételi elemzés (30. ábra) alapján is a fentebbi megállapítások érvényesek. Ez a fázis is acélcsepp, s a készülék megjelentette mellette az alpmátrixban megtalálható elemeket, akárcsak a 4-es számmal jelölt terület esetében (31. ábra). Ez utóbbi viszont a salak elemzési eredményeit kellene mutassa, azonban -ahogy a felvételen is látható- az apró világos pontok -acélcseppek, mint önálló fázisok- nagy száma miatt az elemzést ez esetben is több fázis együttes mérési eredménye adja.



29. ábra A primer ívkemence-salakról készült 3. felvételen látható 2-es jelű terület átlagösszetétele
EDS-analízissel

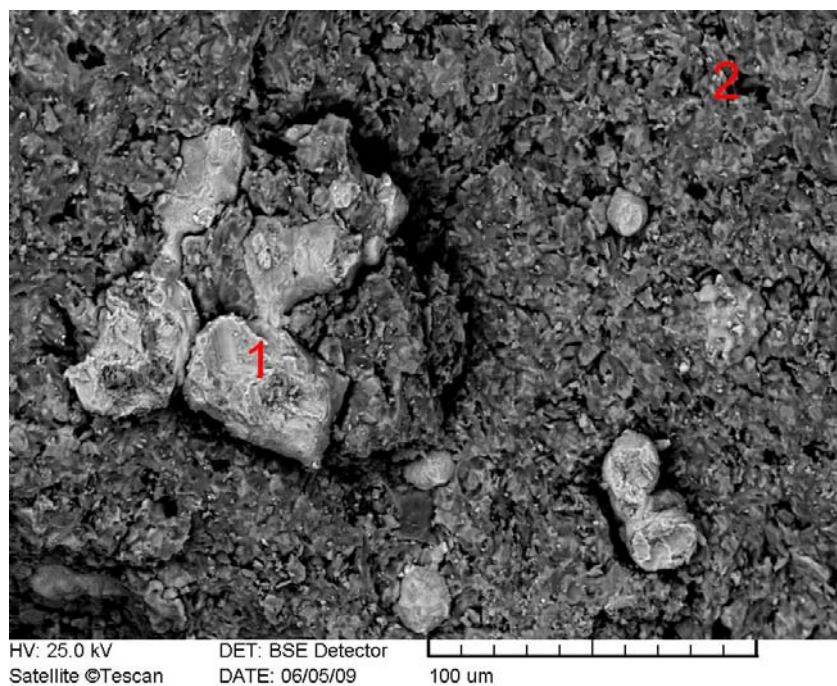


30. ábra A primer ívkemence-salakról készült 3. felvételen látható 3-as jelű terület átlagösszetétele
EDS-analízissel

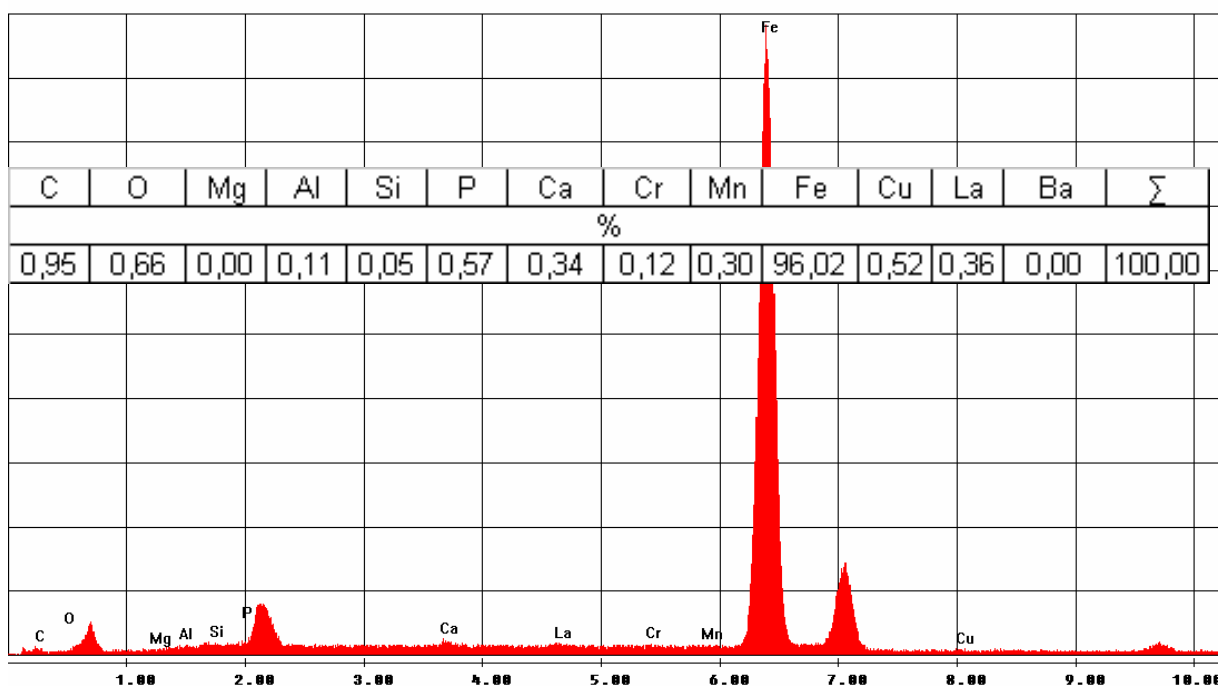


31. ábra A primer ívkemence-salakról készült 3. felvételen látható 4-es jelű terület átlagösszetétele EDS-analízissel

A negyedik felvételen (32. ábra) szintén egy jól elkülönült fázis látható, melyet a képen az 1-es szám jelöl. Az alakjából és világos árnyalatából levont következtetés, mely szerint valószínűsíthetően báriumtartalmú fázist találtam a mérés során sajnos téves volt, mert az összetételi vizsgálat (33. ábra) megállapította, hogy ismét acélzárványt találtam a salakban.

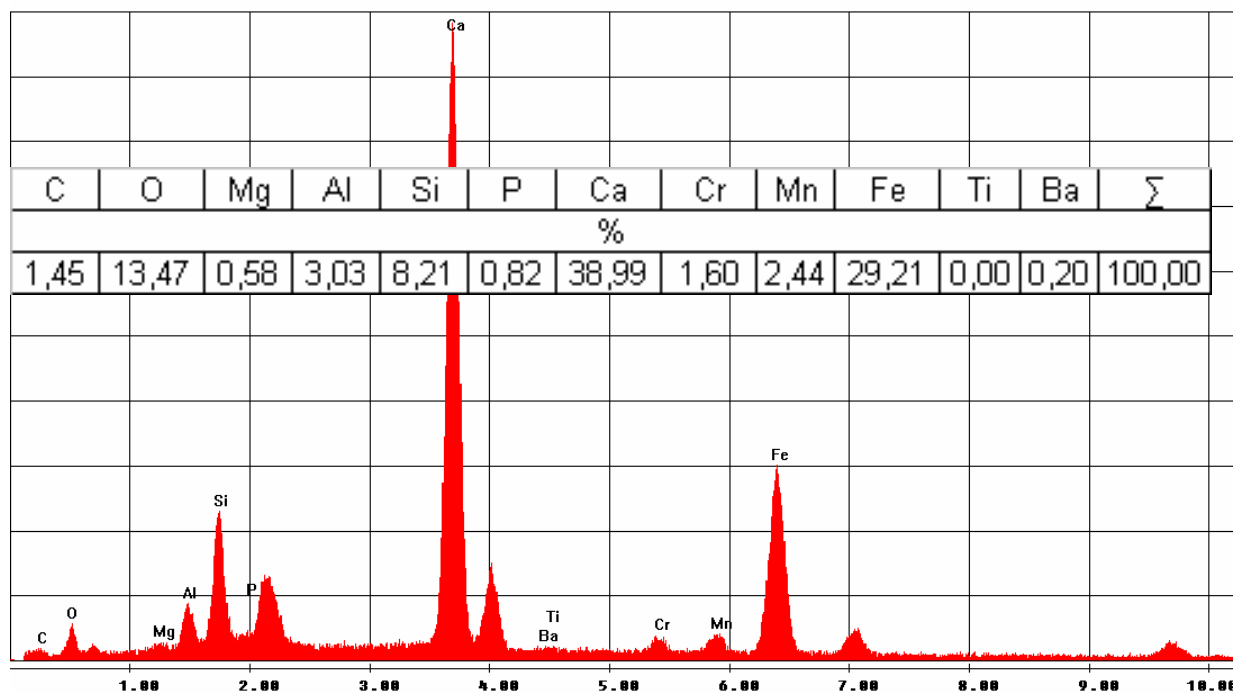


32. ábra A primer ívkemence-salakról készült 4. felvétel

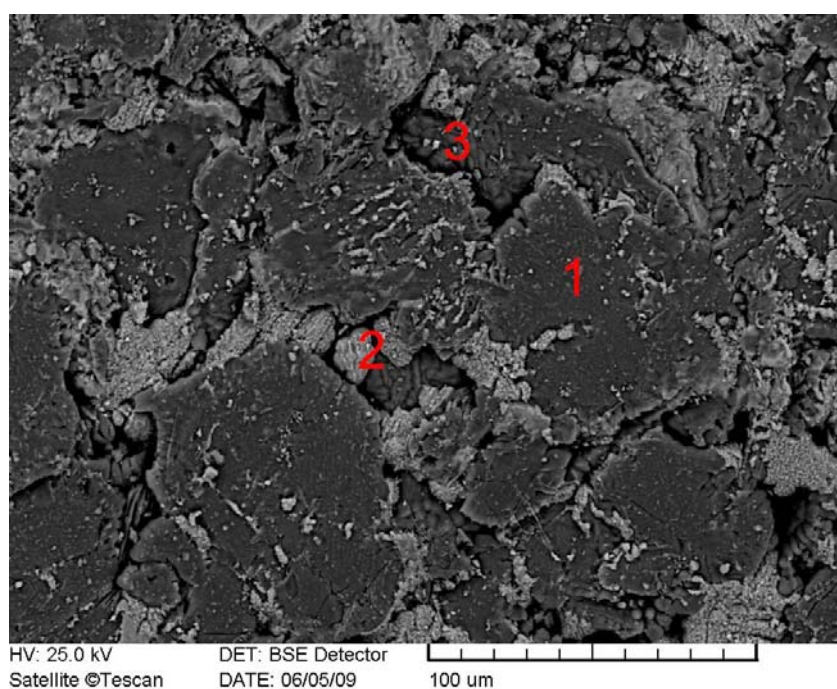


33. ábra A primer ívkemence-salakról készült 4. felvételen látható 1-es jelű terület átlagösszetétele EDS-analízissel

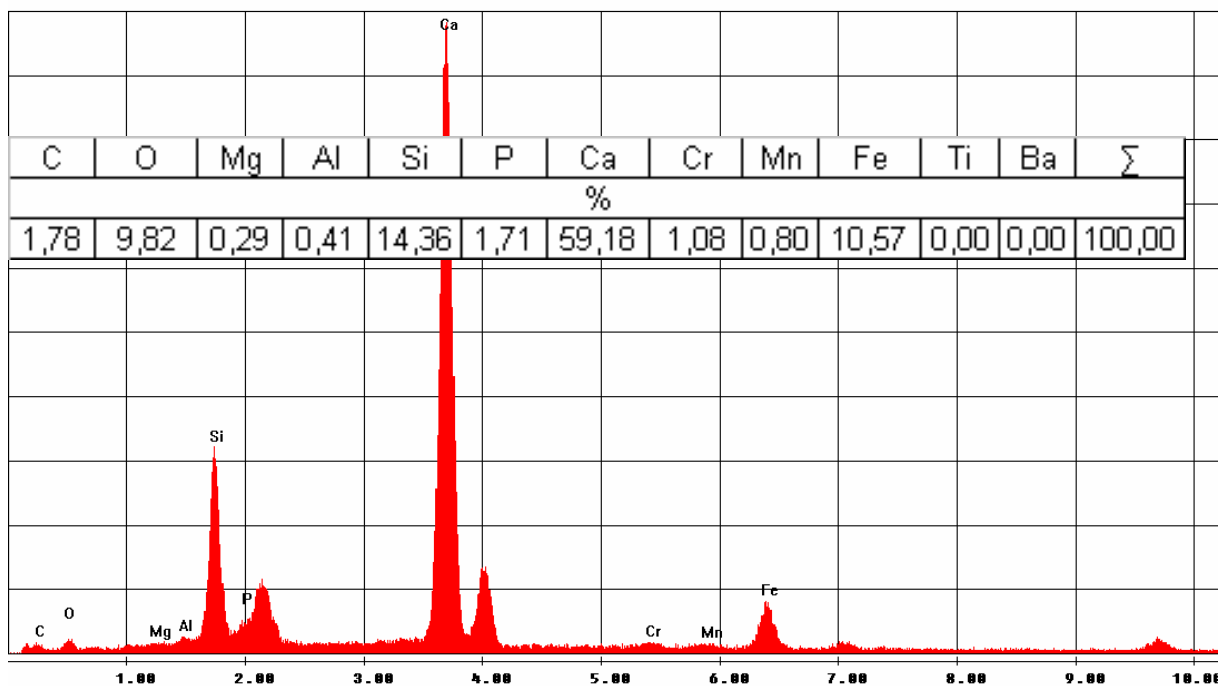
A negyedik felvétel 2-es számmal jelölt területe ismét az alapfázist jelöli, melyet az elemzési értékek ismét alátámasztanak (34. ábra). Ebben ismét látható a bárium, mely ebben az esetben a titán nélkül jelent meg. Ezt azért szükséges kihangsúlyozni, mert a titán és a bárium hullámai egymásra fekszenek, azaz ez a két elem a diagramon fedésben látható. Az ábrán levő összetételen ugyan feltüntettem a titánt, de csak abból a célból, hogy kihangsúlyozzam a jelen levő mennyiségét is. Az eddig bemutatott azon területeken, amelyek tartalmazznak báriumot, mindig megjelent a titán is változó mennyiségben (26. ábra, 30. ábra, 31. ábra). Az utolsó, ötödik felvételen (36. ábra) ismét három, egymástól elkülönült fázist vizsgáltam meg. Az 1-es jelű szemcse összetétele alapján az alap salakmátrix (36. ábra) nagy szilíciumtartalommal. Ebben a szemcsében nem található bárium. A korábbi összetételek Si- és Ba-tartalma között nincs egyértelmű összefüggés, de ez alapján alátámasztható az az elméleti feltevés, mely szerint a bárium jellemzően nem szilikátokat, hanem klór jelenlétében kloridokat alkot. Ha ennek az ellenkezője lenne a valószínű, akkor a legnagyobb szilíciumtartalmú szemcsében nagy valószínűséggel kellene báriumnak is jelen lennie. Természetesen ez függ a koncentrációtól és a diffúziótól is, s a mérés csak kis terület –jellemzően egy-egy szemcse- összetételének meghatározására alkalmas, mégis várható lenne összefüggést találni a Si- és a Ba-koncentráció között.



34. ábra A primer ívkemence-salakról készült 4. felvételen látható 2-es jelű terület átlagösszetétele EDS-analízissel

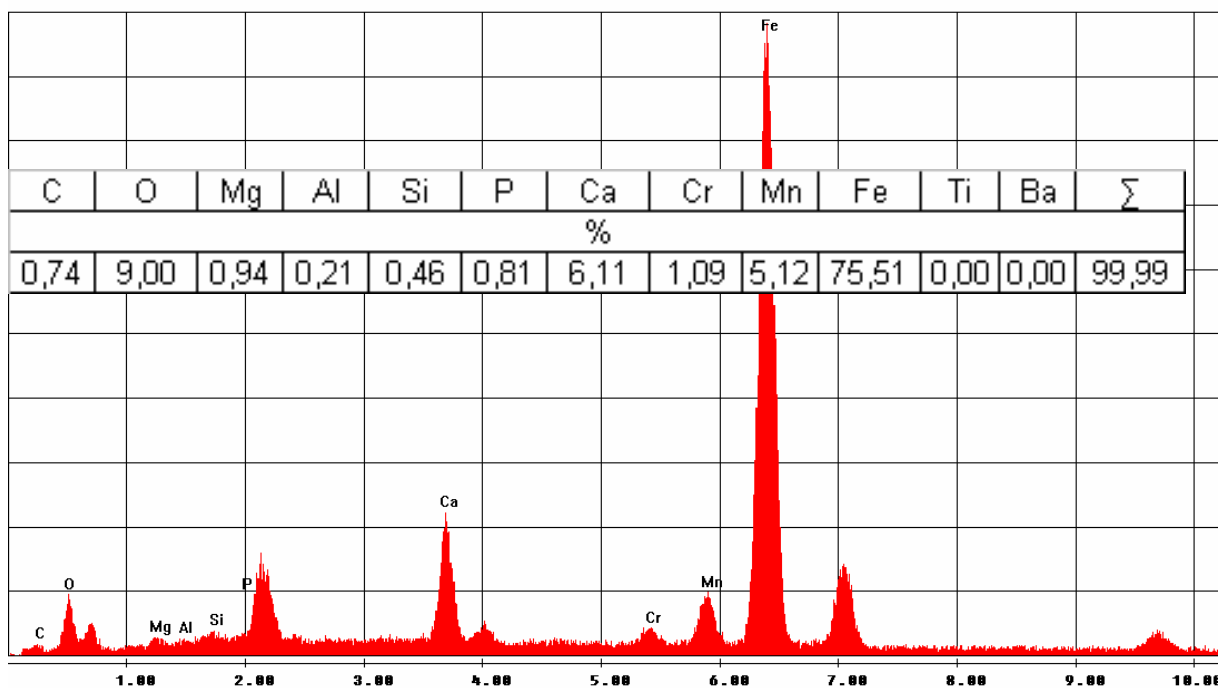


35. ábra A primer ívkemence-salakról készült 5. felvétel



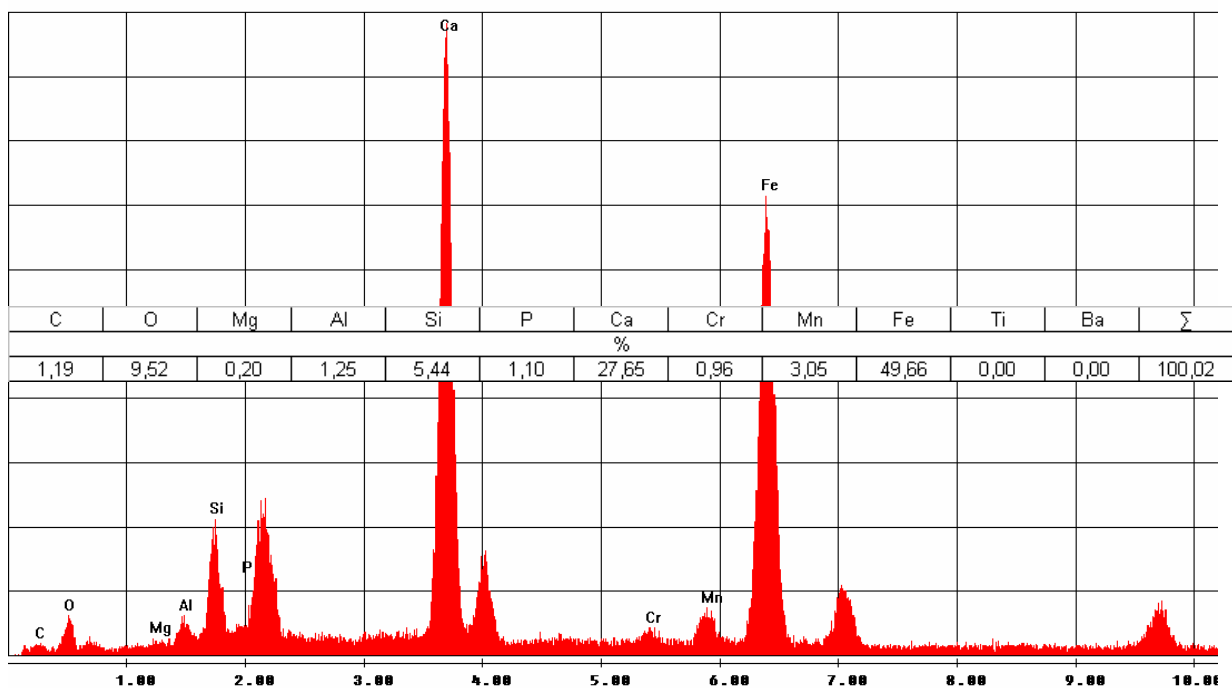
36. ábra A primer ívkemence-salakról készült 5. felvételen látható 1-es jelű terület átlagösszetétele
EDS-analízissel

Az ötös felvételen 2-es számmal jelölt világos szemcsék az elemzés alapján ismét acélcseppek, s az azt körülvevő salakban nem található bárium (37. ábra).



37. ábra A primer ívkemence-salakról készült 5. felvételen látható 2-es jelű terület átlagösszetétele
EDS-analízissel

A 3-as jelű szemcse összetétele (38. ábra) alapján ismét salakba ágyazódott acélcseppeket találtam. Az elemzés itt sem mutatta ki bárium jelenlétét.



38. ábra A primer ívkemence-salakról készült 5. felvételen látható 3-as jelű terület átlagösszetétele EDS-analízissel

A salakminták SEM és EDS vizsgálatai bebizonyították, hogy a báriumvegyületek nem önálló fázisként, azaz elkülöníthető szemcseként vannak jelen a salakban. Rendszáma alapján a báriumnak világos árnyalatú fázisként kellett volna megjelennie, amennyiben nem a salak $\text{CaO-SiO}_2\text{-MnO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ fázisában található. Mindössze két fázis különíthető el egymástól: a salakba záródott acélcseppek és az alpmátrixot alkotó salakfázis. A bárium kis mennyisége miatt csak lokálisan jelenik meg, nincs egyértelmű összefüggés a bárium és bármely mellette megjelenő elem mennyisége között. A kis koncentrációk miatt a mikroszondás méréssel nehezen mutatható ki a bárium, a mellette található klór mennyiségét ez a vizsgálati módszer nem tudta kimutatni annak ellenére sem, hogy még a normál salakok vizsgálatánál is 1-6 ppm közötti kloridion-tartalmat lehet kimutatni

4.2. A bárium megjelenése a villamos acélgyártó ívkemence szállóporában

4.2.1. A szállópor összetételének röntgen-diffrakciós vizsgálata

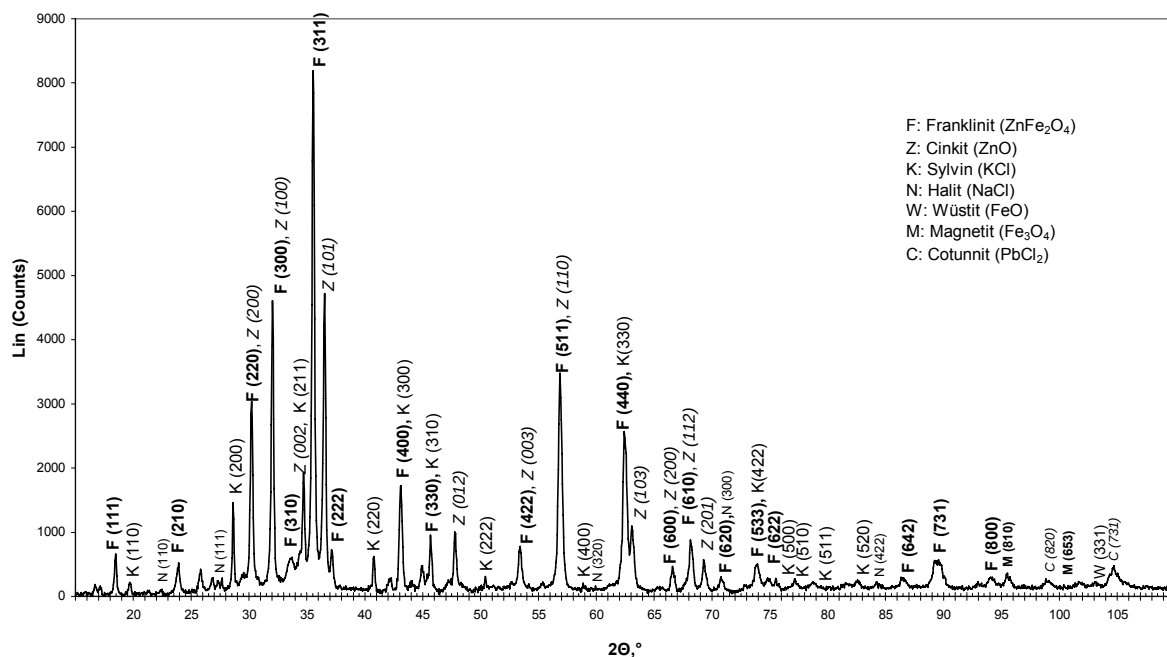
A bárium viselkedésének vizsgálatánál az acélgyártás során számításba kell venni a füstgázelszívásból, azaz az ívkemence légteréből származó szállóport is. Ennek összetétele (17. Táblázat) alapján látható, hogy az általam vizsgált Ba nem csak a salakban jelenik meg, hanem –még ha igen kis mennyiségben is, de- a kemence szállóporában is megtalálható.

A keletkező füstgázok primer elszívása az olvasztókemence fedelén található vízhűtési könyök idomon keresztül történik. Az így elszívott füstgáz CO-tartalma az elszívó vezeték és a kemencefedelen található elszívócsonk között lévő hézagon beáramló levegő hatására jó hatásfokkal oxidálódik (elég). A nagy sebességgel távozó füstgázok salak- és acélolvadékot szállítanak. A por leválasztása zsákos szűrőn keresztül történik. A zsákos porleválasztó a keverődobban maximum 120°C-ra lehűtött füstgáz szilárd szennyezőanyag-tartalmának csökkentését végzi. A füstgáz elszívását két darab nagyteljesítményű ventilátor által biztosított szívóhatás biztosítja. A zsákok faláról lehulló por a cellák alatt megépített gyűjtő tölcsekébe kerül, majd egy szállítószalag a porgyűjtő tartályba továbbítja.

A szállópor kialakulásának egyszerűsített modellje alapján a kemencéből elgőzölt összetevők (fémek, oxidok, szilikátok, gázok) a füstgázcsőben haladva alakítják ki azokat a vegyületeket, melyek a leválasztást követően jellemzik a szállóport. Az elem alkotta vegyületek kimutatására ismét a röntgendiffraktometria a legalkalmasabb elemzési módszer. Az általam vizsgált szállópor –a salakhoz hasonlóan- változatos, sok összetevős ásványok keveréke. A Co-röntgensöves mérés esetén a túlzottan erős háttérzaj miatt igen nagy a bizonytalanság, ezért elvégeztem a minta Cu-röntgensöves vizsgálatát is. A réz-röntgensöves nagyobb intenzitású röntgensugárt állít elő, ami viszont a nagy vastartalmú por esetében másodlagos sugárzást gerjeszt. Ezt azonban a beépített monokromátor leválasztja, így a diffraktogramon jelentősen csökkent a háttérzaj (39. ábra). A röntgendiffraktogram alapján megállapítható, hogy a 17. Táblázatban bemutatott elemek elsősorban oxidok és kloridok formájában vannak jelen. Ez azonban még így sem teljesen megbízható, ugyanis a jelenlevő spinellek, azaz jellemzően fém:oxid=3:4 arányú ásványok (általános képletük: AB_2O_4 , ahol $A = Co, Cu, Fe^{2+}, Ge, Mg, Mn^{2+}, Ni, Ti, Zn$, és $B = Al, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg, Mn^{3+}, V^{3+}$ lehet) a röntgendiffraktogramon sokszor átfedésben vannak. A

spinellek pontos meghatározása a porra jellemző sokféle ásvány jelenléte mellett nem lehetséges. Ezek alapján a 39. ábra feltüntetett Franklinit (ZnFe_2O_4 , szintén a spinellcsoport tagja) valószínűsíthetően van csak jelen az összetételből (17. Táblázat) adódóan.

Nem látható az összes elem, csak azok, melyek koncentrációja a berendezés kimutatási határa felett van, s amelyek a bárium viselkedése szempontjából relevánsak, illetve a szállópor fő tömegét alkotják.



39. ábra A szállópor röntgendiffrakciós vizsgálatának eredménye

4.2.2. A szállópor kristálytani vizsgálata

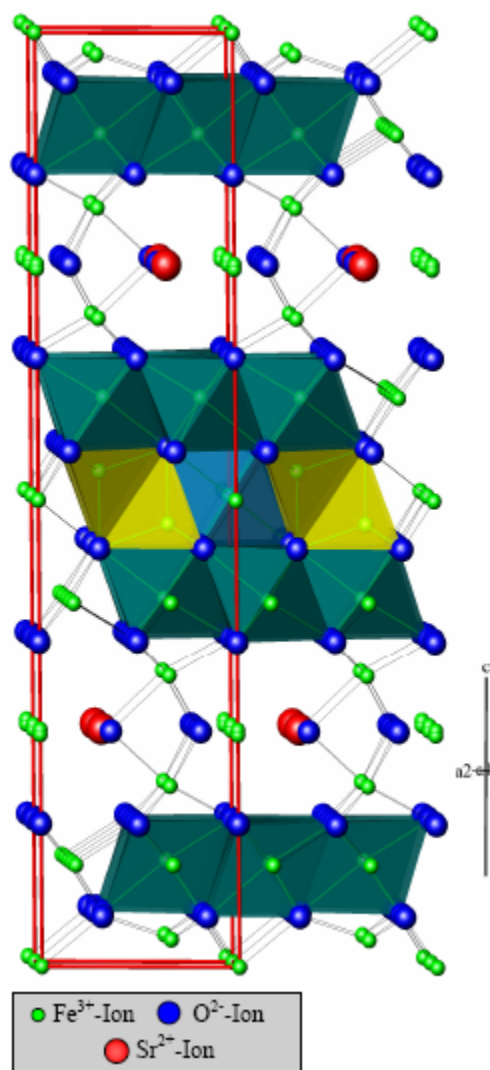
A szállópor Fe- és Zn-koncentrációja nagy. A két elem a teljes összmenyiség kb. 40%-át teszi ki. Ezek az elemek oxigén jelenlétében oxidokat, illetve spinell Franklinitet (ZnFe_2O_4) alkotnak. Ezeket az alkotókat jól mutatja a röntgendiffraktogram (39. ábra) is. A nagyméretű Ba-atom viszont -a stronciumhoz hasonló módon- intersztíciósan épül be a különböző, Fe-Zn-O alkotta rendszerekbe a tetraéder és az oktaéder Fe helyett (40. ábra). Az így létrejövő vegyületeket, azaz bárium- és -cinkferriteket a 22. Táblázat foglalja össze. A kialakult ún. hexaferritek a fénycsőgyártás és az állandó mágnesek korszerű alapanyagai. Nagy gyakorlati jelentőségű anyagok, számtalan publikáció foglalkozik tulajdonságaikkal és gyártástechnológiájukkal.

22. Táblázat A Ba-ferrit és a Ba-Zn-ferritek összetétele és kristálytani jellemzői [19]

	BaFe ₁₂ O ₁₉	Ba ₂ Zn ₂ Fe ₂₈ O ₄₆	BaZn ₂ Fe ₁₆ O ₂₇	Ba ₄ Zn ₂ Fe ₃₆ O ₆₀	Ba ₃ Zn ₂ Fe ₂₄ O ₄₁	Ba ₂ Zn ₂ Fe ₁₂ O ₂₂
Típus	M	X	W	U	Z	Y
Térctsoport	P6 ₃ /mmc	R3m	P6 ₃ /mmc	P6 ₃ /mmc	P6 ₃ /mmc	$\bar{R}3m$
c-tengely, Å	23,2	84,1	32,8	38,1	52,3	43,6
a-tengely, Å	5,88	5,88	5,88	5,88	5,88	5,88
összetétel	mól%					
BaO	14,29	11,11	9,09	16,67	17,65	20
ZnO	-	11,11	18,18	8,33	11,76	20
Fe ₂ O ₃	85,71	77,78	72,73	75	70,59	60

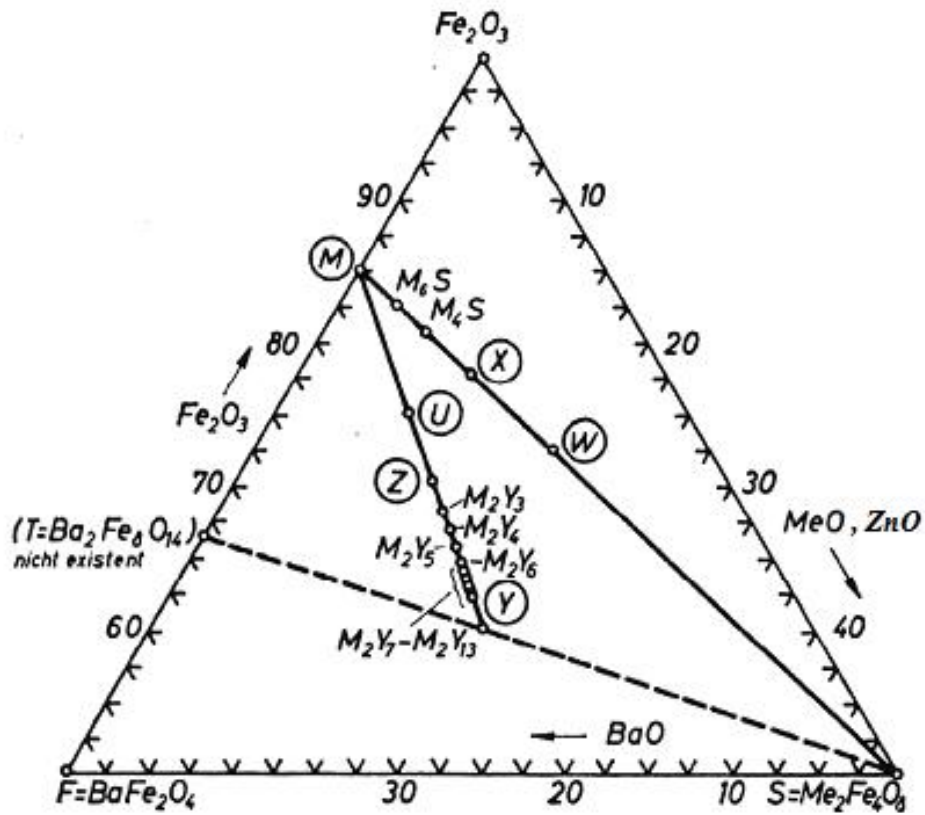
23. Táblázat Az atomok helyettesíthetősége átmérőjük alapján [19]

^{XII} Sr ²⁺ (1,44 Å) Elem Sugár, Å		^{VI} Fe ³⁺ (0,65 Å) Elem Sugár, Å		^{IV} Fe ³⁺ (0,49 Å) Elem Sugár, Å		^{VI} O ²⁻ (1,40 Å) Elem Sugár, Å	
^{XII} Ba ²⁺	1,61	^{VI} Al ³⁺	0,54	^{IV} Al ³⁺	0,39	^{VI} F ⁻	1,33
^{XII} Ca ²⁺	1,34	^{VI} Cr ²⁺	0,62	^{IV} Cr ²⁺	--	^{VI} Cl ⁻	1,81
^{XII} Pb ²⁺	1,49	^{VI} Mn ³⁺	0,65	^{IV} Mn ³⁺	--		
^{XII} K ⁺	1,64	^{VI} Mn ²⁺	0,83	^{IV} Mn ²⁺	0,66		
^{XII} La ³⁺	1,36	^{VI} Fe ²⁺	0,78	^{IV} Fe ²⁺	0,63		
^{IX} Pr ³⁺	1,18	^{VI} Co ²⁺	0,75	^{IV} Co ²⁺	0,58		
^{XII} Nd ³⁺	1,27	^{VI} Mg ²⁺	0,72	^{IV} Mg ²⁺	0,57		
		^{VI} Zn ²⁺	0,74	^{IV} Zn ²⁺	0,60		
		^{VI} Mn ⁴⁺	0,53	^{IV} Mn ⁴⁺	0,39		
		^{VI} Ti ⁴⁺	0,61	^{IV} Ti ⁴⁺	0,42		



40. ábra A báriumferrit szerkezete [19]

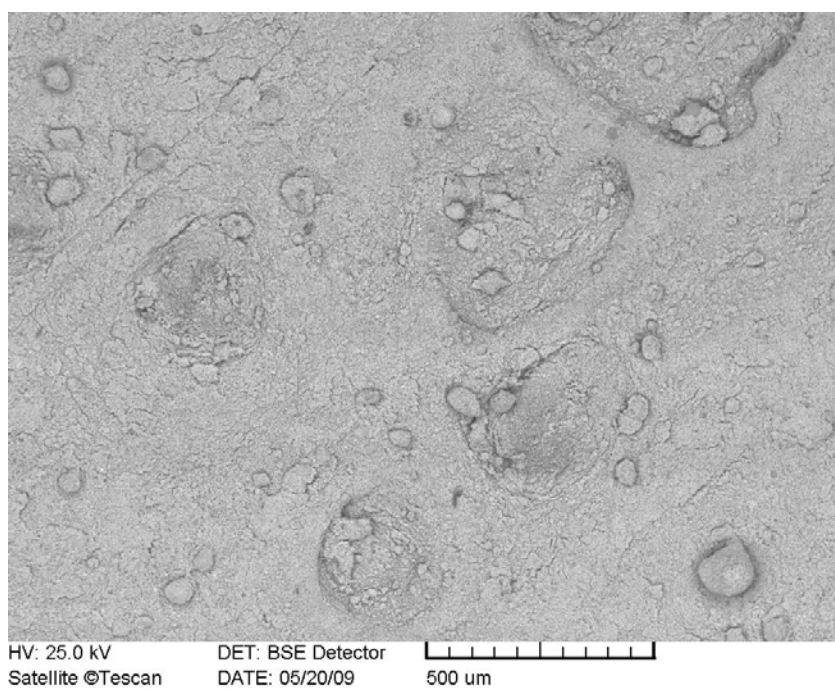
A 2.2 Táblázatban bemutatott típusok kialakulását a 41. ábra mutatja be. A háromalkotós fázisdiagramban a magnetit és a bárium-ferrit mellett szerepel az S-sarokban az $\text{Me}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$ összegképletű vegyület. Ebben a vegyületben az Me két vegyértékű kationokat jelent, melyek pl. Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , stb. lehetnek. Az összetételeket jelző betűk (M, U, W, X, Y, Z) a 22. Táblázatban bemutatott típusokat jelölik. Az általam vizsgált szállóporban a bárium kis koncentrációja miatt csak a W- és az Y-fázis jelenlétével kell számolni. Ezeket azonban a röntgendiffrakció a kioltási szabályok és a kis Ba-koncentráció miatt nem tudja kimutatni, ellenben keletkezésük elvi lehetősége miatt ezeket nem lehet elhanyagolni.



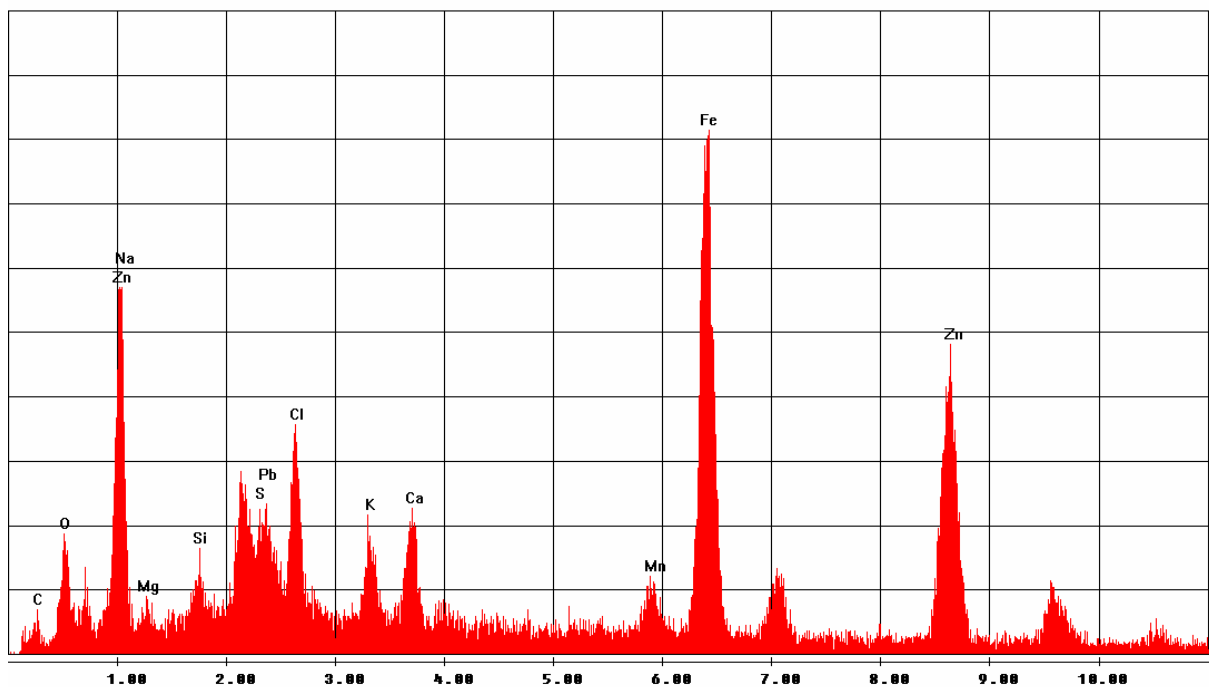
41. ábra A BaO-MeO-Fe₂O₃ rendszer háromalkotós fázisdiagramja [19]

4.2.3. A szállópor SEM és mikroszondás vizsgálata

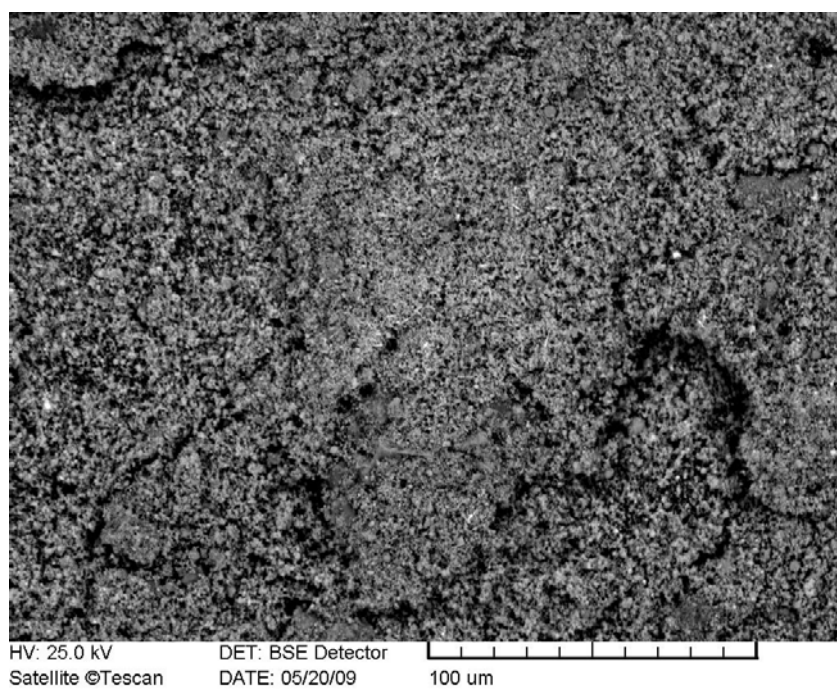
A szállópor pásztázó elektronmikroszkópos felvételeit és a mikroszondás vizsgálatok eredményei a 42. ábra - 47. ábra mutatja be. Csak a nagyobb felbontású képhez tartozó, azaz kisebb területen vizsgált átlagösszetételben mutatható ki a Ba jelenléte (47. ábra), ami az igen kis mennyiség ismeretében várható is volt.



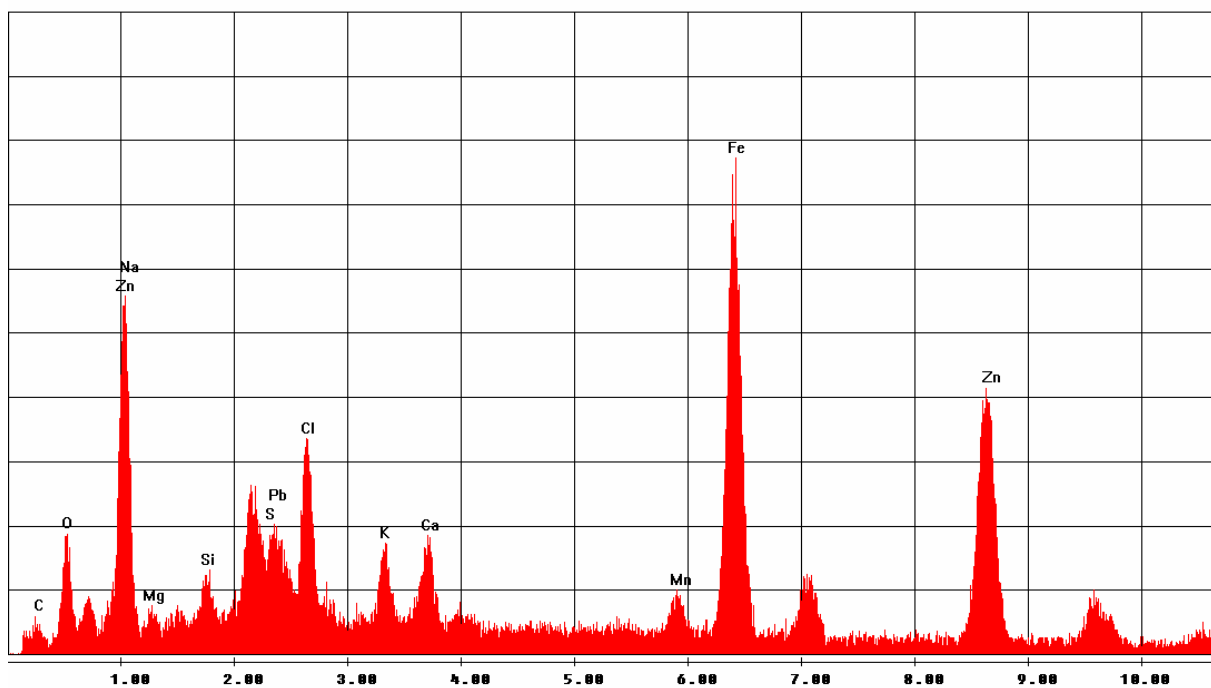
42. ábra A szállóporról készült 1. felvétel



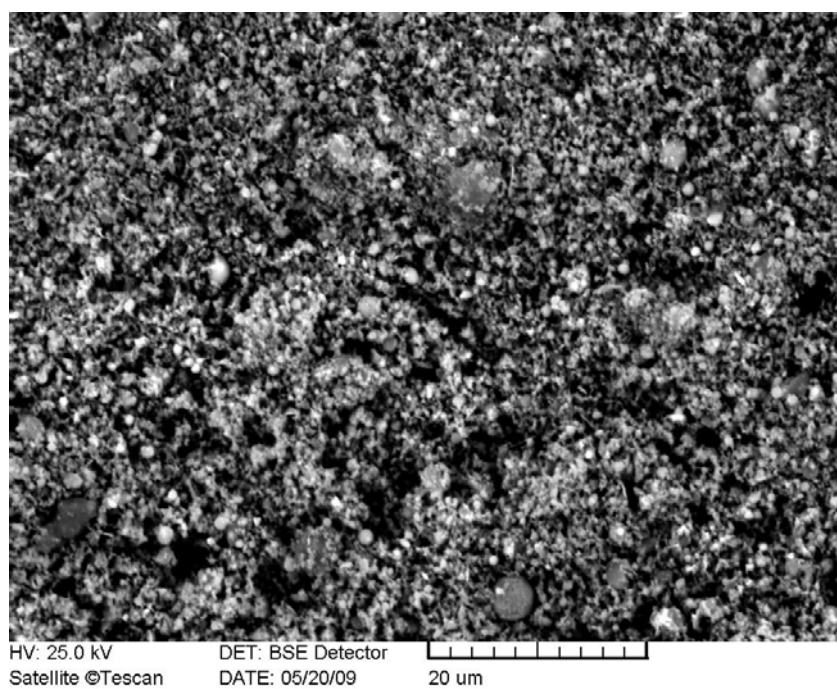
43. ábra A szállóporról készült 1. felvételen látható terület átlagösszetétele EDS-analízissel



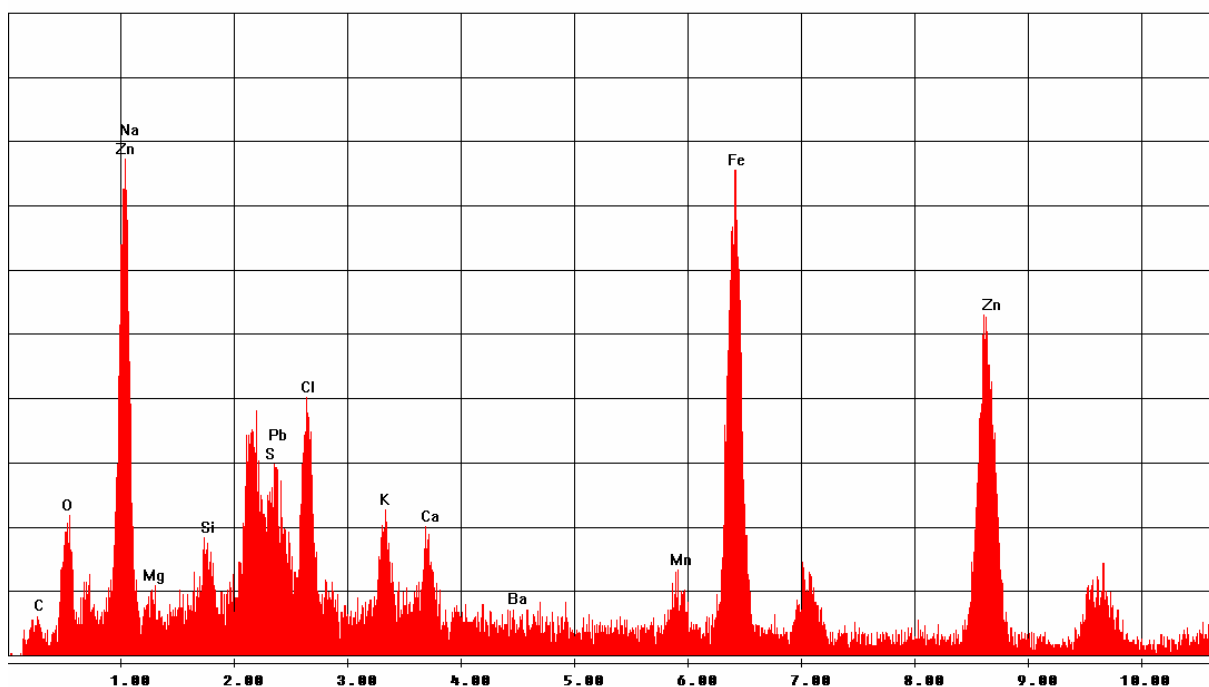
44. ábra A szállóporról készült 2. felvétel



45. ábra A szállóporról készült 2. felvételen látható terület átlagösszetétele EDS-analízissel



46. ábra A szállóporról készült 3. felvétel

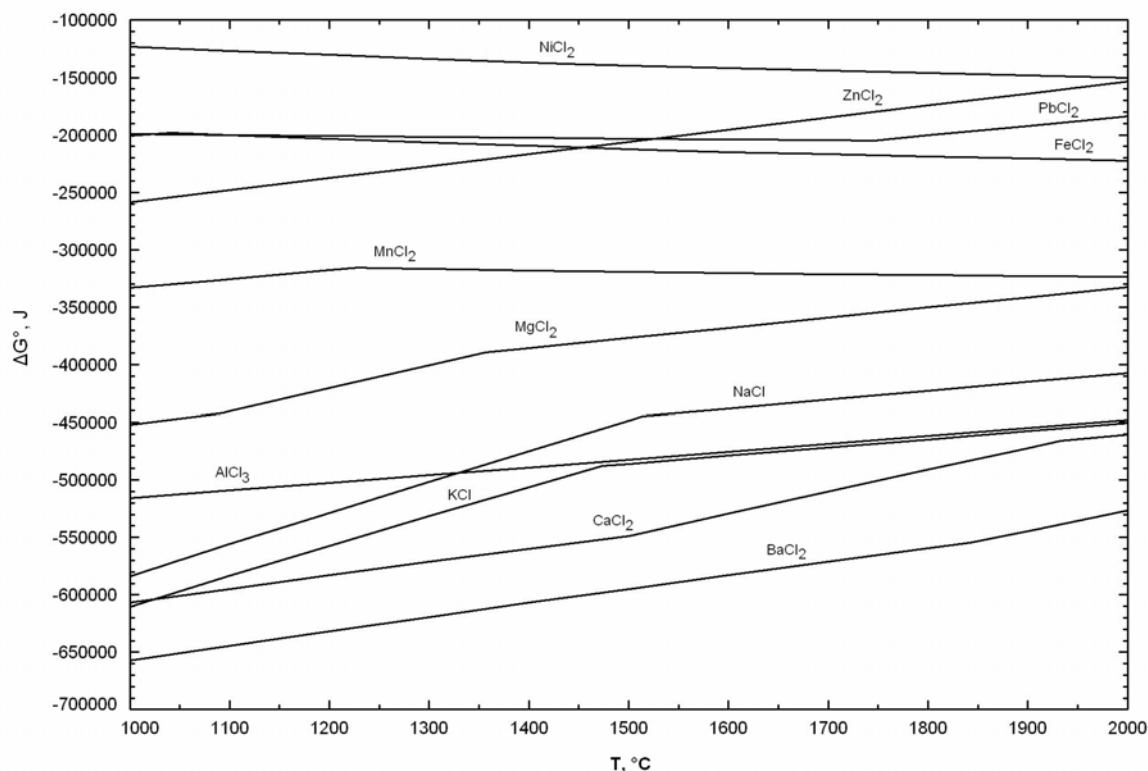


47. ábra A szállóporról készült 3. felvételen látható terület átlagösszetétele EDS-analízissel

Az elemi összetételt tartalmazó táblázatban (

17. Táblázat) nem szerepel a klór, melynek nagy szerepe van a bárium vízoldható formává alakulásában. Jelenlétét a röntgendiffraktogram (39. ábra) és az EDS-átlagösszetételek (43. ábra, 45. ábra, 47. ábra) is bizonyítja mindamellett, hogy AgNO_3 -os titrálással 5% kloridtartalmat mutattam ki. Ez a klórtartalom a szállópor alkotóival is kloridokat képez. A 39. ábra adatai alapján a szállóporban Sylvin (KCl), Halyt (NaCl) és Cotunnit (PbCl_2) található kimutatható mennyiségben. Azonban –mint látható volt- a teljes összetétel meghatározása kimutatta a Ba jelenlétét a szállóporban, s a 48. ábra szerinti kloridképződési szabadentalpia-változás a Ba-klorid képződésénél a legnegatívabb, azaz ha a rendszerben található kálium, nátrium, ólom és klór, s ezek az elemek kloridokat képeznek, akkor ha bárium van a rendszerben, az is nagy valószínűséggel képez bárium-kloridot.

A salak és a szállópor vizsgálatsorozata bebizonyította a bárium és a klór jelenlétét. Utóbbi mennyisége a szállóporban jóval nagyobb, amit a mikroszondás vizsgálat jól érzékelt. Sajnos a kis koncentrációk salak esetén csak az ICP készülékes elemzéseknél adnak jól használható összetételi értékeket, de a vegyületek műszeres meghatározása már bizonytalan.



48. ábra A szállóporban található elemek kloridképződésének termodinamikai valószínűsége

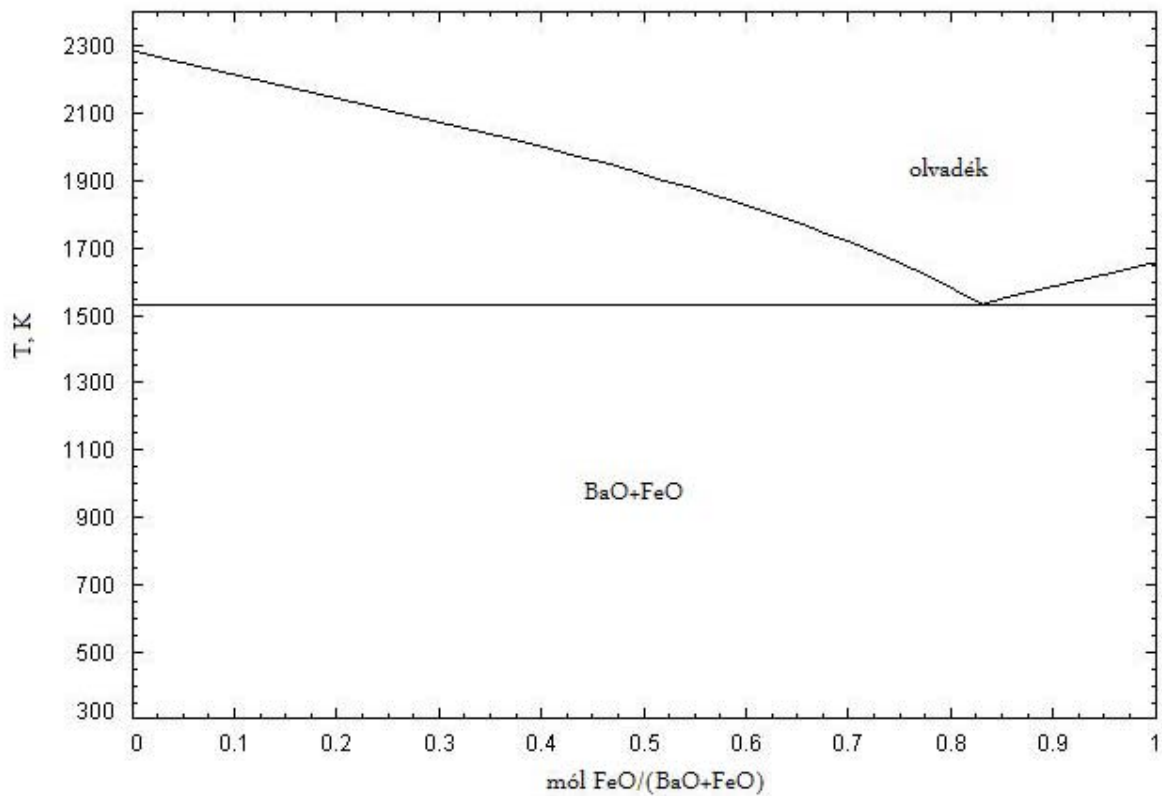
5. Az elméleti összetételek meghatározása az acélgyártás anyagmérlege alapján

5.1. Termodinamikai számítások az acélgyártás anyagmérlege alapján

A számításokhoz a FactSage 6.0 [II.] program Equilibrium modulját használtam. Az anyagmérlegben (ld. 20. Táblázat) található koncentrációkból határoztam meg a gáz-, nyersacél- és salakfázisban termodinamikailag nagy valószínűséggel kialakuló vegyületek képződését. A számításokat salak és szállópor esetén nagyhőmérsékletű, 1700°C-os rendszerre készítettem el. A salakból készített eluátum, azaz a desztillált víz által kioldott anyag elméleti mennyiségét és összetételét már szobahőmérsékleten számítottam ki.

5.1.1. A salak elméleti összetételének meghatározása

A termodinamikai program adatbázisa a kémiai folyamatok összetettségéből és a variációk nagy számából eredően nem teljes. Az én vizsgálataimhoz hiányzik a BaO-ra és a BaCl₂-ra vonatkozó Henry-állandó értéke, így az elméleti összetételek meghatározásának első lépésként ezt az állandót kellett számszerűsíteni. A meghatározáshoz Ba-oxid esetén a γ_{BaO} -értékét a BaO-FeO-kétalkotós fázisdiagramból (49. ábra) határoztam meg.



49. ábra A BaO-FeO kétalkotós fázisdiagram (FactSage Thermonuclear database)

A meghatározáshoz szükséges kiindulási képlet:

$$a_{\text{BaO}} = \gamma_{\text{BaO}} \cdot x_{\text{BaO}} \cdot$$

A következő lépés a γ értékének meghatározása:

$$\log \gamma_{\text{BaO}} = \frac{464,383}{T} - 0,20332 \cdot$$

A BaCl₂ esetében 1550°C és 2000°C között a

$$\log \gamma_{\text{BaCl}_2} = \frac{10532}{T} - 6,0666$$

képlettel határoztuk meg a vegyület aktivitásának értékét [20]. Ezeket az alapszámításokat elvégezve lehetett a szoftver segítségével egyensúlyi összetételt számolni 1700°C-on 1kg nyersacélra vonatkoztatva.

A 24. Táblázat a metallurgiai szempontok alapján legfontosabb elemek megoszlását mutatja az acélgyártás körülményei közt megjelenő fázisokban.

24. Táblázat A rendszer elméleti összetétele az anyagmérleg alapján 1700 °C-on

Elem	Gázfázis	Salakfázis	Fémfázis
	Tömeghányad		
Pb	1.0366E-03	0.00000	8.3978E-07
Ba	7.9738E-05	3.9565E-03	1.0065E-08
Ag	1.6108E-04	0.00000	7. 5107E-06
Zn	2.9603E-02	0.00000	0.00000
Fe	7.7696E-04	0.18023	0.99642
Mn	4.0627E-04	4.4140E-02	1.3382E-03
Ca	1.2219E-05	0.33551	2.5231E-05
K	2.3241E-03	7.4908E-05	0.00000
Cl	4.1956E-03	1.4880E-03	0.00000
S	3.8118E-05	3.3012E-03	2.3710E-04
P	1.4946E-06	0.00000	8.4825E-04
Si	9.6953E-08	6.6751E-02	6.2968E-08
Al	1.0683E-08	4.6427E-02	9.1355E-08
Mg	1.7607E-06	2.1851E-03	1.0375E-06
Na	2.4892E-03	1.7855E-04	0.00000
O	0.55656	0.31576	9.4405E-04
C	0.36970	0.00000	1.8108E-04
H	3.2615E-02	0.00000	0.00000

A táblázatból látható, hogy a bárium és a klór milyen arányban oszlik meg az egyes fázisok között. A bárium nagyságrendekkel nagyobb koncentrációban van jelen a salakban, mint a szállóporban. A fémfázisban található mennyisége elenyésző. A 25. Táblázat már az oxidos és kloridos salakalkotók elméleti összetételét és mennyiségét mutatja kiegészítve a vegyületek aktivitási értékeivel. Ezek közül az eluátumszámításnál a BaO és a BaCl₂ a vizsgálataim szempontjából legfontosabb vegyület.

25. Táblázat Salakalkotó oxidok és kloridok elméleti összetétele és mennyisége, illetve aktivitásértékeik az anyagmérleg szerinti összetétel alapján

Salakalkotók	gram	tömeghányad	aktivitás
MgO	6.0230E-01	3.5894E-03	4.9445E-03
FeO	3.8540E+01	2.2968E-01	2.8136E-01
MnO	9.4738E+00	5.6459E-02	7.6679E-02
Na ₂ O	4.0006E-02	2.3841E-04	2.0867E-09
SiO ₂	2.3962E+01	1.4280E-01	3.0630E-04
CaO	7.8032E+01	4.6503E-01	9.7404E-02
Al ₂ O ₃	1.4720E+01	8.7722E-02	1.9858E-03
K ₂ O	1.4999E-02	8.9386E-05	2.6756E-12
MgS	7.0057E-03	4.1750E-05	1.7133E-06
CaS	8.3487E-01	4.9754E-03	4.5319E-03
FeS	3.9219E-01	2.3372E-03	2.1224E-03
Na ₂ S	4.1895E-04	2.4967E-06	3.5992E-09
K ₂ S	1.4601E-04	8.7016E-07	3.1050E-09
MnS	9.6632E-02	5.7588E-04	1.1313E-03
NaCl	8.8343E-05	5.2648E-07	3.5299E-04
KCl	2.7800E-05	1.6567E-07	2.6822E-04
CaCl ₂	1.8083E-01	1.0777E-03	1.4224E-05
MgCl ₂	1.6660E-03	9.9286E-06	1.3219E-09
FeCl ₂	7.9616E-02	4.7447E-04	3.9241E-08
MnCl ₂	1.9679E-02	1.1728E-04	7.5379E-08
BaO	5.7427E-01	3.4223E-03	1.4451E-03
BaCl ₂	2.2678E-01	1.3515E-03	7.2861E-05
Összesen	1.6780E+02	1.0000E+00	1.0000E+00

5.1.2. A szállópor elméleti összetételének meghatározása

A 24. Táblázatban látható gázfázis oszlopban található a szállópor alkotóinak elméleti mennyisége. A gázfázis oxigén-, karbon- és hidrogéntartalma alkotta széndioxid és víz képi a rendszerből távozó füstgázt. A többi elemet összegyűlik a füstgáztisztító rendszerben oxid és klorid formájában. A 26. Táblázat ezeknek az elemeknek az oxigénmentes mennyiségét tartalmazza. A számított adatok mellett elemzés címszó alatt mutatom be összehasonlításként a kémiai elemzési értékeket annak megállapítására, hogy a termodinamikai számítások mennyire közelítik meg a valós összetételt. A táblázat utolsó oszlopa az elméleti és a gyakorlati értékek különbségét mutatja. A nehézfémek (pl. a Ba), az alkáli fémek, stb. elméleti és gyakorlati értékei jól közelítik egymást. A klorid mennyiségében viszonylag kis eltérés mutatkozik. Jelentősebb az eltérés mértéke a vas és a kalcium esetén. Ennek az az oka, hogy az elméleti számítás csak adott hőmérsékleten, ideális állapotban mutatja az összetételt, viszont az időt és a hőmérsékleti inhomogenitást nem veszi figyelembe. A hiányzó értékek elemeit nem elemeztük.

26. Táblázat A leválasztott szállópor oxigénmentes összetételének számított és mért összetételei értékeinek összehasonlítása

elemek	elm. meghatározás		elemzés	eltérés
	%	kg/t	kg/t	kg/t
Pb	2,52	0,0791	0,08	0,00
Ba	0,19	0,0061	0,01	0,00
Ag	0,39	0,0123	0,02	0,01
Zn	71,98	2,2587	2,26	0,00
Fe	1,89	0,0593	2,02	1,96
Mn	0,99	0,0310	-	-
Ca	0,03	0,0009	0,70	0,70
K	5,65	0,1773	0,19	0,01
Cl	10,20	0,3201	0,56	0,24
S	0,09	0,0029	0,10	0,10
P	0,00	0,0001	0,01	0,01
Si	0,00	0,0000	-	-
Al	0,00	0,0000	-	-
Mg	0,00	0,0001	-	-
Na	6,05	0,1899	0,22	0,03
Összesen	100	3,1379	6,17	3,03

A vas és a kalcium esetén látható nagy eltérés az olvadékcseppek kivetődésével magyarázható. A salakhabosító technológia során keletkező gáz (CO, CO₂) feláramlása során maga előtt tolja a felette olvadt acél- és salakfürdő egy kis rétegét.. A felülethez érve a gázbuborék kidurran, a felületén megmaradt acél- és salakcseppek a lökés hatására a füstgázáramba jutnak. Ezt a jelenséget nem veszi figyelembe a termodinamikai számítás, emiatt van nagyobb mennyiségű Fe és Ca a szállóporban. A kivetődéssel gázfázisba, majd a porleválasztóba kerülő salak mennyiségét annak Ca-tartalmából és az eltérésből (utolsó oszlop értéke) lehet meghatározni. Az acél mennyisége szintén az eltérésből és a salak fajlagos mennyiségéből származtatható annak vastartalma függvényében (27. Táblázat).

27. Táblázat A leválasztott szállópor salak- és nyersacéltartalmának elméleti megoszlása 1700°C-on

	kg/t _{nyersacél}	%
Füstgáztisztítóban leválasztott szublimált elemek	3,138	44,1
Salak	2,724	38,3
Nyersacél	1,249	17,6

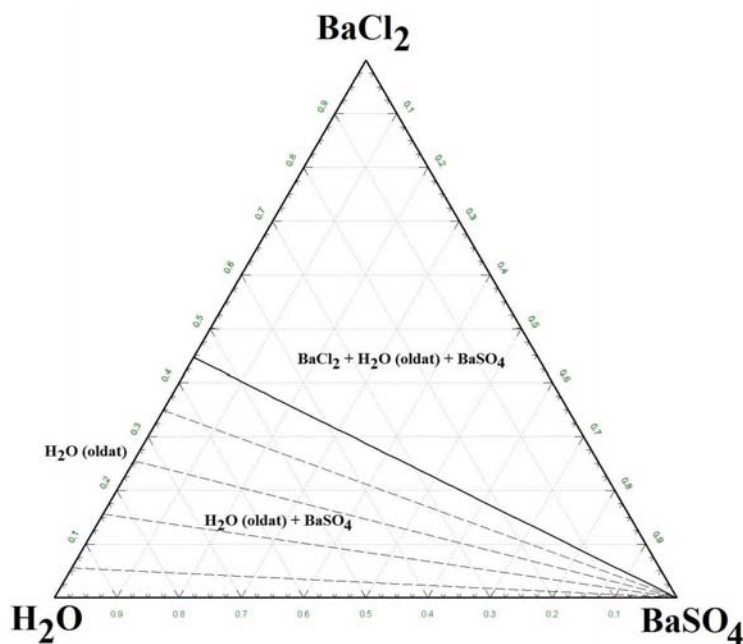
A termodinamikai számítások azt mutatják, hogy a keletkező és leválasztott szállópor teljes mennyiségének mindössze a fele származik a kemencéből elgőzölt elemekből, a maradék mennyiség egyharmadát a nyersacélból, kétharmadát pedig a salakból kiragadott cseppek alkotják

5.1.3. Az eluátum elméleti összetételének meghatározása

Az eluátum vizsgálata során meg kell határozni, hogy az eluátumban kioldódott bárium jelen lehet-e kloridként, s ha igen, hogyan viselkedik az oldatban. Az előzőekben már bemutattam a vízben jól oldódó bárium-klorid jelenlétét a salakban. A kioldódásnál figyelembe kell venni a salak kéntartalmát is. A kén a salak alacsony oxidációs állapotában szulfidként van jelen, az oxidáló atmoszféra kialakulásának hatására ez a szulfid szulfáttá alakul:



Mint már bemutattam, de a 50. ábra is jól mutatja, hogy a bárium-szulfát gyakorlatilag nem oldódik vízben. A háromalkotós fázisdiagramról leolvasható, hogy a BaCl_2 jól oldódik vízben.



50. ábra A BaCl_2 - H_2O - BaSO_4 háromalkotós fázisdiagram

A BaSO_4 jelenlétével számolni kell, a vegyület a vizes oldatban az oldódási termékek reakciói következtében jelenik meg. A reakció az alábbi oldódási egyensúly szerint játszódik le:

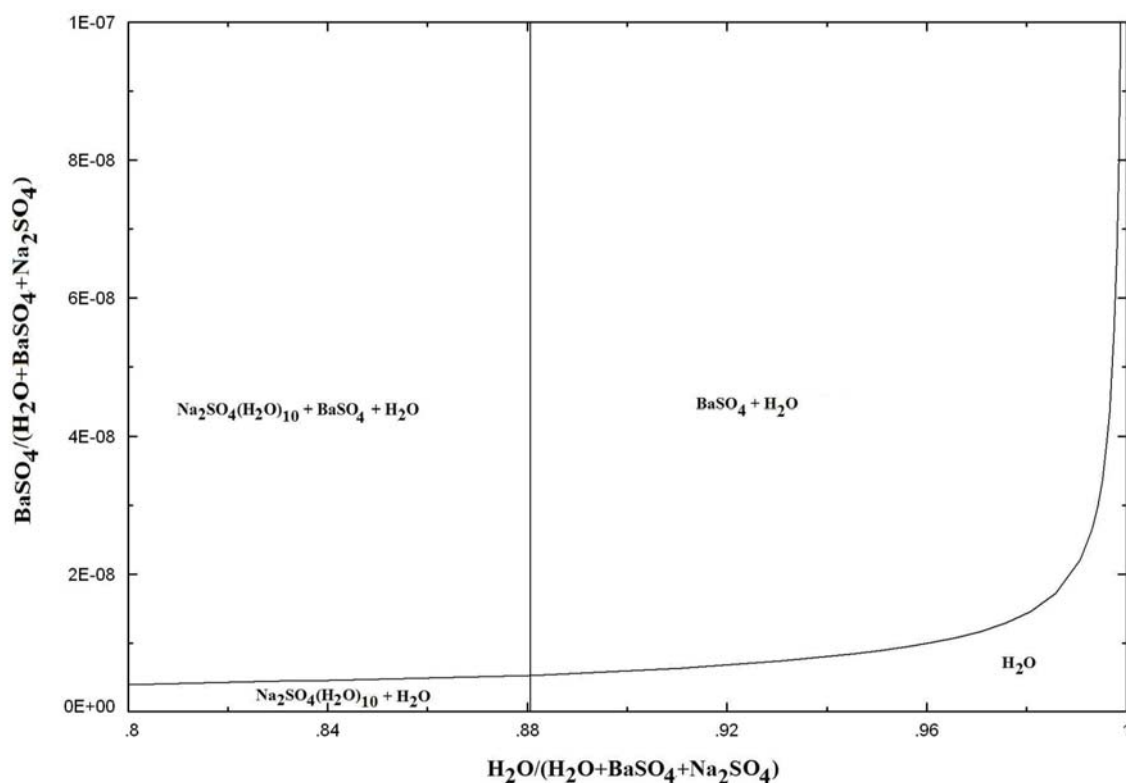


A reakcióhoz tartozó oldhatósági szorzat:

$$L_{\text{BaSO}_4} = c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot c_{\text{Ba}^{2+}}, \text{ értéke:}$$

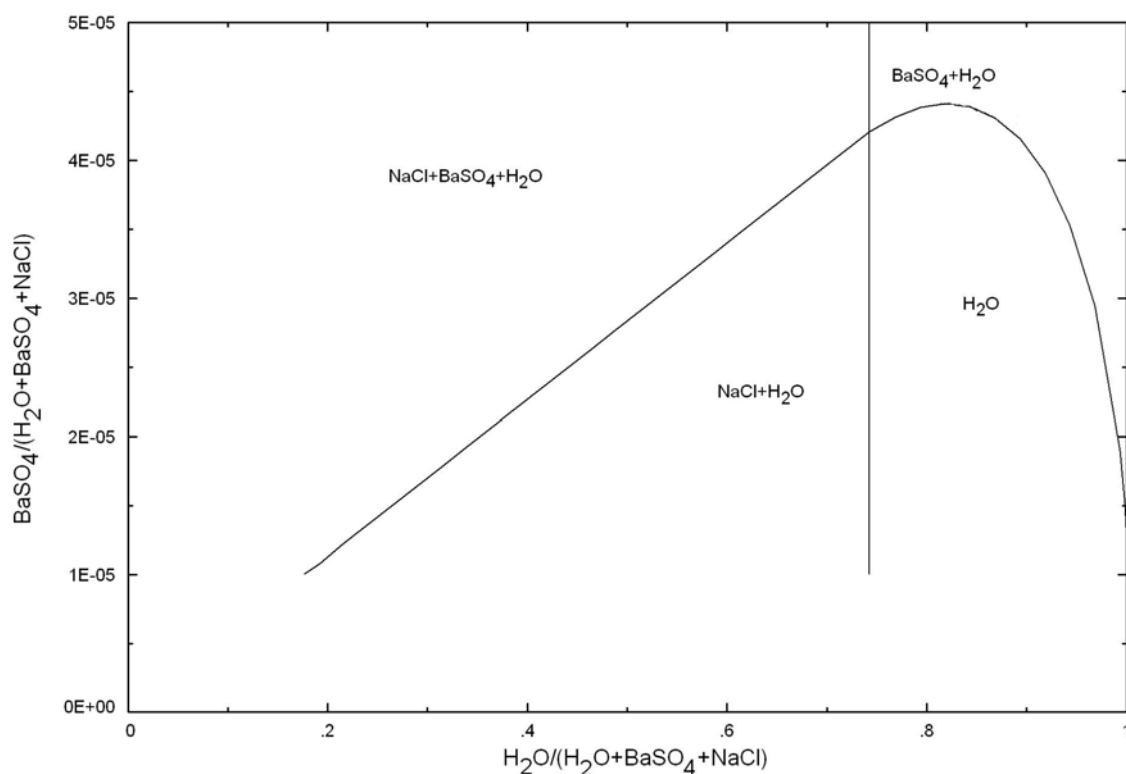
$$L_{\text{BaSO}_4} = 10^{-10} \text{ (mol/l)}^2$$

Minél nagyobb a SO_4^{2-} -koncentrációja az oldatban, annál nagyobb mértékben keletkezik BaSO_4 , azaz jelenik meg gyakorlatilag vízzoldhatatlan vegyület. A következő ábrán látható az is, hogy pl. Na_2SO_4 jelenléte esetén a BaSO_4 mennyisége milyen mértékben növekszik.



51. ábra A BaSO_4 koncentrációjának változása a Na_2SO_4 koncentrációjának változása függvényében vizes oldatban

Amennyiben egyéb klorid, pl. NaCl kerül az oldatba, a szulfátok, s ezáltal a BaSO_4 koncentrációja is csökkenni fog a rendszerben (52. ábra).



52. ábra A BaSO_4 koncentrációjának változása a NaCl koncentrációjának függvényében vizes oldatban

Vizes oldatoknál figyelmet érdemel az oldat pH-értéke is. A Pourbaix-diagram az E elektromotoros erő és a pH között teremt összefüggést. Az összefüggés alapja a

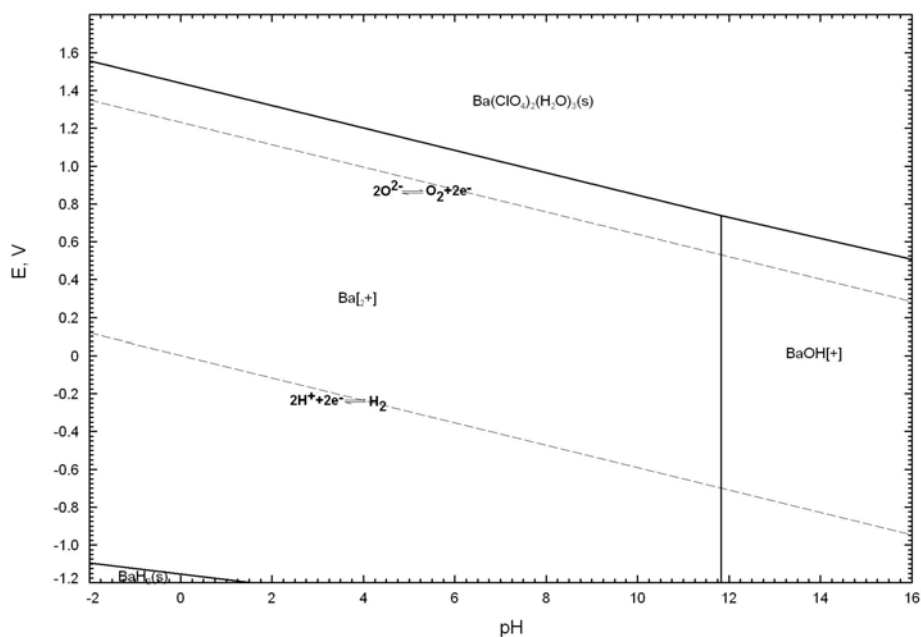
$$\Delta G^\circ = z \cdot F \cdot E = -R \cdot T \cdot \ln k$$

összefüggés, ahol z = rendszám, F = Faraday-állandó, E = elektromotoros erő. A

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+},$$

azaz a hidrogénion koncentrációjának negatív logaritmus. Ebből a $c_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}$ mol/l.

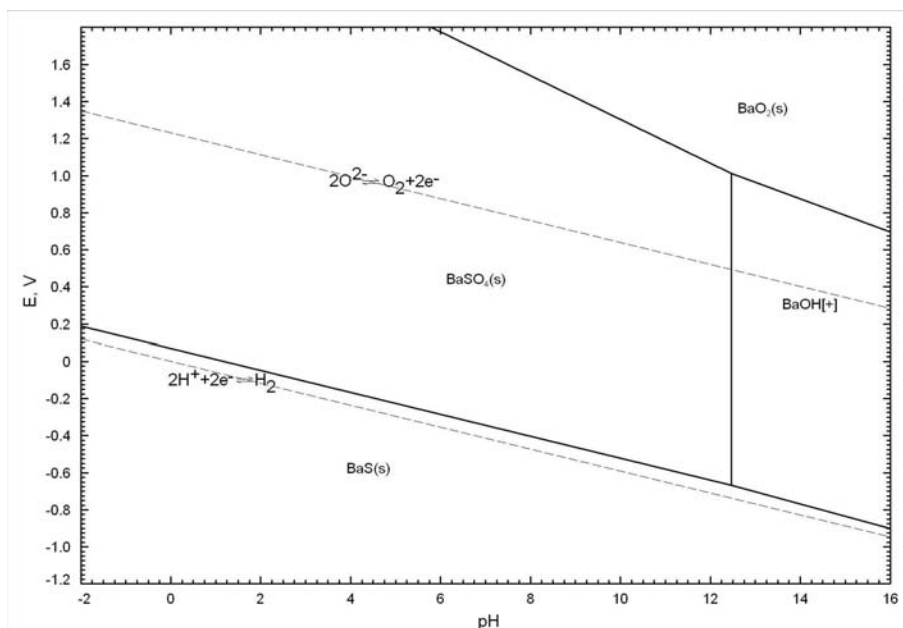
Elkészítettem a bárium-klorid és a báriumszulfát vizes oldatának Pourbaix-diagramjait.



53. ábra A Ba-Cl-H₂O rendszer Pourbaix-diagramja T=25°C-on

Az 53. ábra alapján a rendszerben (Ba-Cl-H₂O, T=25°C) nincs SO_4^{2-} , így az oldatban a bárium Ba^{2+} ionformában van jelen (molaritás: $\text{Cl}^- = 10^{-3}$, $\text{Ba}^{2+} = 10^{-4}$ esetén). Ez a megjelenési forma a rendszerben széles tartományban, egészen pH= ~12-ig stabil.

A következő ábra már azt az esetet mutatja, hogy ha kén van, de klór nincs a (Ba-S-H₂O, T=25°C) rendszerben. Ebben az esetben a BaSO_4 lesz a stabil vegyület, mint reakciótermék (molaritás: $\text{SO}_4^{2-} = 10^{-4}$, $\text{Ba}^{2+} = 10^{-4}$ esetén).

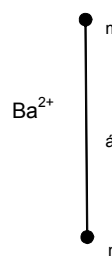


54. ábra A Ba-S-H₂O vizes oldatának Pourbaix-diagramja T=25°C-on

5.1.3.1. Az eluátum elméleti és gyakorlati Báriumtartalmának összehasonlítása

A 6.1.1. pontban a 32. táblázatban már bemutattam, hogy termodinamikailag meg van a lehetősége a BaO és a BaCl₂ jelenlétének. A szulfid oxidációjából kialakul a szulfát az eluátumban, ami a 31. táblázatból látható értékek alapján következtethető. A 35. táblázat számított értékei alapján az összes jelenlevő kén CaSO₄-formában van jelen. A klór összmenyiségének egy része BaCl₂-ot alkot, míg a maradék klór az egyik számítás szerint Ca-, míg a másik szerint Na-kloridot képez. Ha CaCl₂ van a rendszerben, elméletileg (termodinamikai alapokon) nagyobb a bárium oldódása az eluátumban, mintha NaCl lenne a rendszerben. A NaCl-os számítás esetén az oldatba kerülő Ba mennyisége benne van a gyakorlatban mért mennyiségi sávban.

28. Táblázat Az eluátum elméleti és gyakorlati Ba-koncentrációjának összehasonlítása

	Salakalkotók	g/l (100g/1000ml H ₂ O)	
salakban, g/l	BaO	0,342	0,342
	BaCl ₂	0,135	0,135
	CaSO ₄	1,402	1,440
	CaCl ₂	2,257	-
	NaCl	-	2,377
eluátumban, mg/l	BaSO ₄ (precipitátum)	671,53	671,79
		0,521 Ba ²⁺	
			0,365 Ba ²⁺
elemzett koncentráció	számított érték		
		H ₂ O-Ba-Ca-Cl-S	H ₂ O-Ba-Na-Ca-Cl-S

5.2. A teljes Ba-tartalom meghatározása (báriummérleg)

A 29. Táblázatban a báriummérleget foglaltam össze. A mérlegben található termodinamikai számításokkal megkapott eredmények 1700°C-ra érvényesek. Emiatt nem egyezik az utolsó oszlop, a szállópor eredménye, ugyanis az elektródák környezetében a fémek elgőzölése sokkal intenzívebb. Teljes egyezés a termodinamikai számítások

2330°C-on történő elvégzése esetén lenne. Ezért nem reprezentatív egy adott hőmérsékleten elvégezni a számításokat.

29. Táblázat Báriummérleg

T=1700°C		nyersacél		salak		szállópor	
		termodin.	elemzés	termodin.	elemzés	termodin.	elemzés
Ba	kg/t anyag	0,001	-	3,960	3,132	0,0797	0,700
	kg/t nyersacél	0,001	-	0,834	0,660	0,0009	0,008

6. A bárium környezetterhelő hatását csökkentő intézkedések és salakkezelési eljárások

6.1. A vas- és acélhulladék tisztaságának növelése

A bárium okozta környezetterhelési problémák legegyszerűbb megoldása a megfelelő hulladékminőség biztosítása. Törekedni kell a minél kevesebb talaj és földszerű, nemfémes szennyeződés kemencébe adagolására. Ez elméletben könnyen kivitelezhetőnek tűnik, de a gyakorlati életben a kérdés sokkal bonyolultabb. Mint azt már korábban említettem, a hulladék minősítését szabványok alapján lehet elvégezni. Ez azt jelenti, hogy szabvány szerint maximum 1% nemfémes szennyeződés (bevonatot, tapadványt, bekevert anyagot) tartalmazhat az előkészített hulladék. Ez a mennyiség egy ~30t hulladékkal megrakott vasúti kocsi esetén elegendő báriumforrás lehet. Ez csak a nemfémes szennyezőkkel bevitt mennyiség, ehhez még hozzáadódnak a bevonatok, segédanyagok Ba-tartalmai, melyek az összes bárium mennyiségét adják. A hulladékkereskedők módszereit ismerve a valós mennyiség akár az itt számított többszöröse is lehet, ugyanis bevitt gyakorlat –elsősorban nagy hulladéki igény esetén-, hogy a beszállított hulladék tömegét úgy növelik, hogy földdel töltenek fel olyan üreges darabokat, mint a hordók vagy a tartályok. Ezt a maximumra felfutott termelés mellett nem minden esetben tudják kiszűrni a hulladéktéren dolgozók, így nagymennyiségű nemfémes szennyező kerülhet a rendszerbe, mely növeli a salak mennyiségét, akár jelentős mennyiségben el is szennyezve azt, s ez a meddő többlet jelentős többletenergiát igényel az olvasztáshoz, s erősen csökkenti a fémes kihozatal értékét is.

Ha a talaj bekerülését nem tudjuk elkerülni –valamilyen mennyiségben óhatatlanul bekerül a kemencébe-, akkor a PVC-t kell kizárni a rendszerből. Ebben az esetben nem keletkezik bárium-klorid, viszont a mérsékelt oldódásra képes bárium-oxiddal ebben az esetben is számolni kell. A PVC kiválogatása történhet emberi erővel, ez azonban a hulladékterek kialakítása és a folyamatos darumozgás miatt kivitelezhetetlen. Jelentősen csökkenhet a műanyagok beadagolt mennyisége elektromágneses daruk alkalmazásával. Ez sem nyújt azonban tökéletes megoldást, mert a szálas hulladékfajták sok esetben összefűzik a hulladékot, így a darabok közé szorult műanyagok ugyanúgy beadagolásra kerülnek. Nem beszélve arról, hogy csúcsteljesítményen járatott kemence esetén rövid idő alatt kell hulladékkal megtölteni a hulladékadagoló kosarakat, amit leggyorsabban polippal lehet megtenni (2. ábra), ugyanis ez a gép jóval nagyobb mennyiséget tud behelyezni egy fogásra, mint a már említett elektromágneses daruk.

6.2. Salakkezelési eljárások alkalmazása

Mint az 5.1. pontban bemutattam, a hulladék fizikai tisztításának csak elméleti lehetősége áll fenn. A szennyezőanyagok bevitelének problémáját szinte lehetetlen elkerülni, hatványozottan igaz ez felfokozott termelés esetén. Ilyenkor kézenfekvőbb valamilyen salakkezelési eljárást alkalmazni. Ezzel általában kettős hatást lehet elérni: a kemencén kívül, leengedéskor kezelt salakot egyrészt olyan formába hozzuk, melyből szennyezők gyakorlatilag nem oldódhatnak ki, másrészt olyan szemcseméretet tudunk beállítani, amely a kohászaton kívüli hasznosítást még inkább elősegíti azáltal, hogy nincs szükség később törésre és szemcsefrakció szerinti osztályozásra, mert a salak fizikai megjelenése alapján besorolhatóvá válik adott mérettartományba.

6.2.1. Salakok SiO_2 -os dúsítása

Az elektroacélgyártási salakokat nagy bázikusság jellemzi, azaz a bennük található bázikus salakalkotó oxidok mennyisége 3,5-4,5-szerese a savas alkotók mennyiségének, megfelelő megoldásnak tűnt ennek az arálynak a megváltoztatása, azaz a salak nagymértékű „elsavanyítása”. Ezt a legegyszerűbben SiO_2 -os dúsítással lehet megvalósítani. A salak fő tömegét alkotó CaO a kvarchomokkal reagálva különböző összetételű kalcium-szilikátokat alkot (6. ábra). Vaskohászati területen régóta ismert eljárás a salakok szilíciumdioxidos

dúsítása. Ennek elsődleges célja a bázikusság értékének csökkentése 1 körüli értékre. Ezzel elérhetjük a kohósalak jellemző bázikusság-értékét, amellyel elkerülhetjük a meszes mállás okozta térfogatváltozási problémákat. Természetes vagy mesterséges öregítéssel, azaz a salak pihentetésével kivárhatjuk, illetve vagy felgyorsíthatjuk a térfogatváltozások okozta töredeзések végbemenetelét, ezt azonban az említett módszerrel akár el is kerülhetjük.

Ennek a módszernek a továbbfejlesztésével, az ún. vitrifikálással kioldódási problémákat oldhatunk meg. Megfelelő mennyiségű SiO_2 jelenlétében kialakul az üveges fázis, mely az összes salakalkotó oxidot megköti, így alakítva át a salak szerkezetét teljes mértékben környezetbaráttá. Az üvegesítés gyakran alkalmazott eljárás veszélyes hulladékok tárolásánál. Salak üvegesítésénél megvan az az előny, hogy rendelkezésre áll a megfelelően magas hőmérséklet a folyamat lejátszódásához. Az eljárás a hatékonyságának megállapítására kísérleteket végeztem.

Kísérleteimet a Miskolci Egyetem Metallurgiai és Öntészeti Tanszékének műhelycsarnokában végeztem. Ehhez először salak-báriumvegyület keverékeket állítottam elő az alábbi módon:

1. vizsgálat:

- 5g diósgyőri ívfényes kemence salakhoz kevertem az alábbi Ba-forrásokat:
 - BaSO_4
 - BaO
 - BaCO_3
 - $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Az alábbi mennyiségben:
 - 0,005g
 - 0,075g
 - 0,1g
 - 0,15g

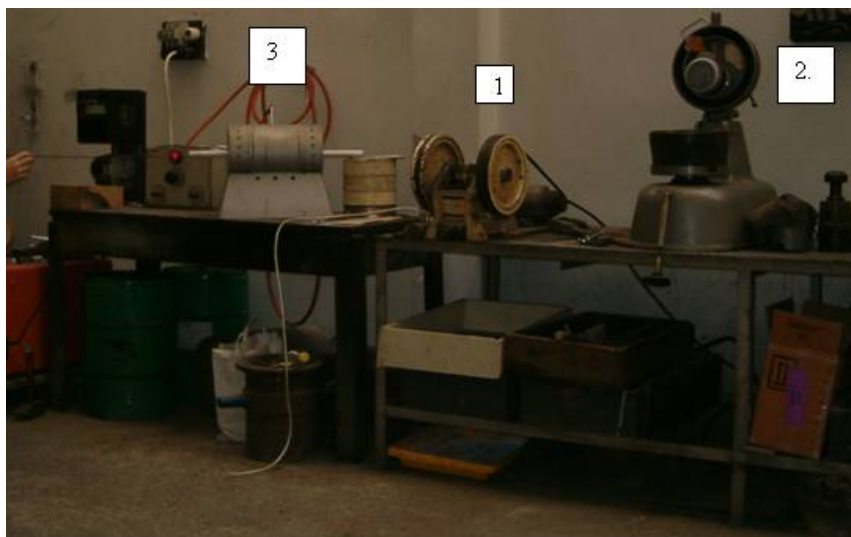
2. vizsgálat:

- 3 g diósgyőri ívfényes kemence salakhoz 2g kvarchomokot kevertem, s ahhoz adtam hozzá a Ba-forrásokat az előbbiekben leírt módon.

A diósgyőri salak felhasználását annak minimális Ba-tartalma indokolta (30. Táblázat), ezáltal a Ba-tartalom kézben tarthatóvá vált. Ezt a salakot a Miskolci Egyetem Metallurgiai és Öntészeti Tanszékének műhelycsarnokában készítettem elő. Ahhoz, hogy a salakot általam kiválasztott szennyezőkkel (Ba-vegyületekkel) dúsítsam, s az így előállt „szennyezett” salak a lehető leghomogénebb legyen, megfelelő módon kellett porítanom. Erre a műhelycsarnokban található pofás törőt és őrlőmalmot használtam (55. ábra).

30. Táblázat Az alapsalakként használt diósgyőri elektroacélgyártási salak összetétele

Salakalkotó oxidok	Salakalkotó oxidok mennyisége, %
SiO ₂	12,82
FeO	29,33
MnO	4,35
MgO	5,03
CaO	35,35
Al ₂ O ₃	11,06
összesen	97,94

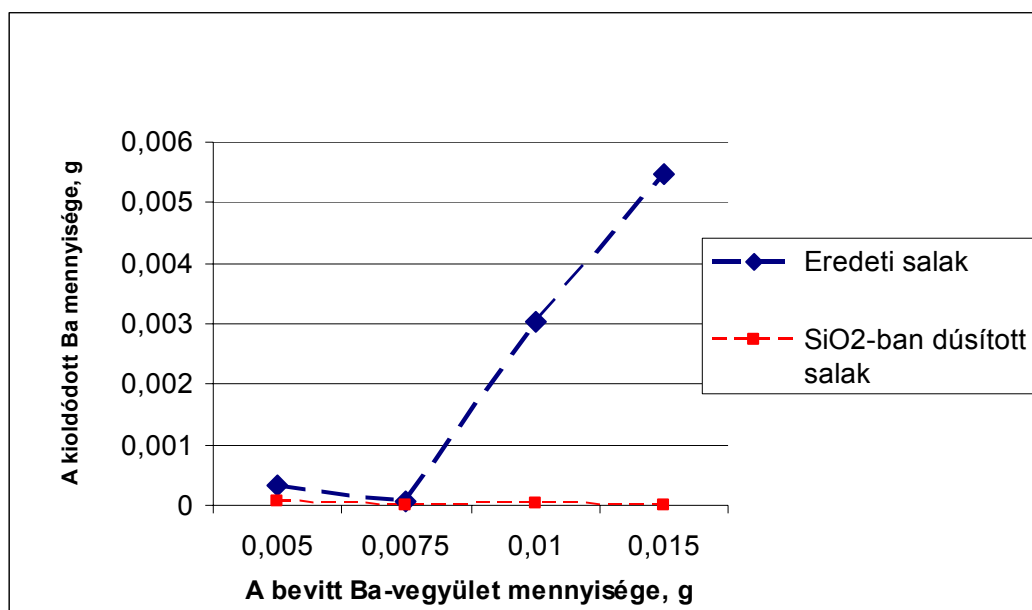


55. ábra Az alapsalak előkészítésének és a szennyezőkkel dúsított salak olvasztásának berendezései

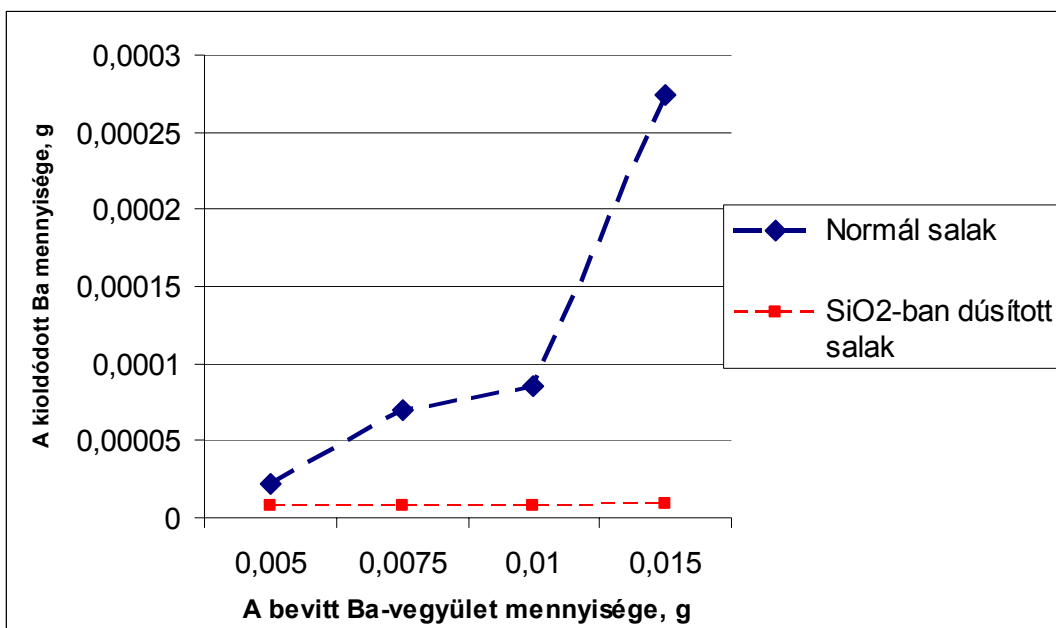
(1-pofás törő, 2-őrlőmalom, 3-Marsh-kemence)

A kísérletek elvégzéséhez a tanszéken fellelt nagy tisztaságú kvarchomokot, valamint a báriumszennyezés modellezésére a Miskolci Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékéről kapott laboratóriumi tisztaságú Ba-vegyületeket használtam. Ezek finom por, vagy apró kristályos

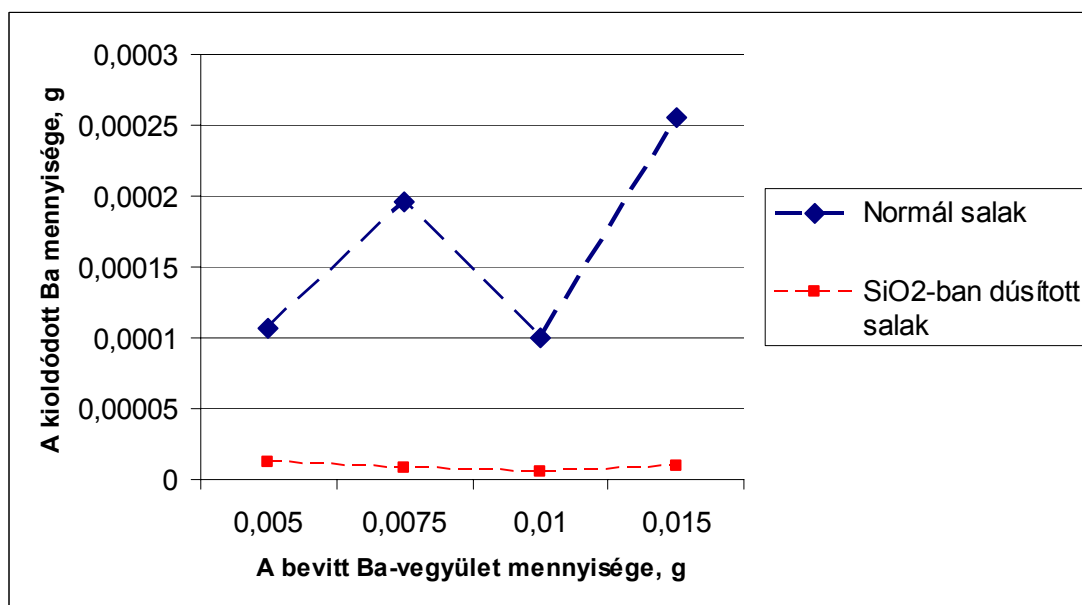
formában állnak rendelkezésemre. A különböző vegyületek felhasználásával kívánom bizonyítani, hogy a kioldódás jelensége gyakorlatilag független a bárium forrásától. Az alapkeverékek és a dúsított keverékek eluátumvizsgálatának eredményeit táblázatokban foglaltam össze.



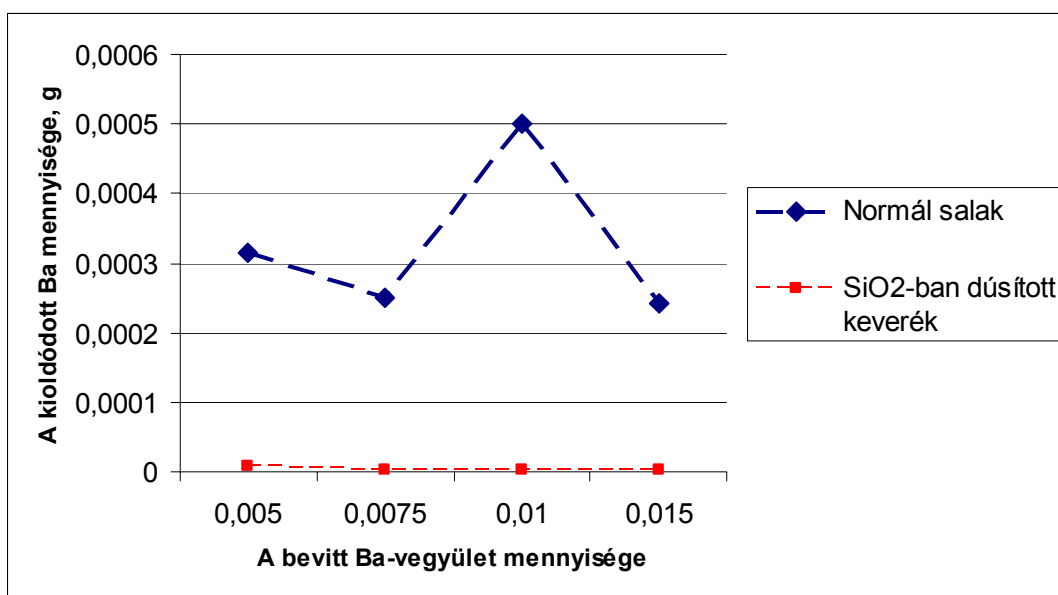
56. ábra A kioldódott Ba-mennyisége a beadagolt BaSO₄ koncentrációjának függvényében



57. ábra A kioldódott Ba-mennyisége a beadagolt BaO koncentrációjának függvényében



58. ábra A kioldódott Ba-mennyisége a beadagolt BaCO₃ koncentrációjának függvényében



59. ábra A kioldódott Ba-mennyisége a beadagolt $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ koncentrációjának függvényében

A kísérlethez először az 1. vizsgálat szerinti salakkeverékeket állítottam elő és olvasztottam meg, ezeket elneveztem normál salaknak (az ábrákon kék színnel jelölve). Ugyanezeket a keverékeket következő lépésként szilícium-dioxidban dúsítottam, és úgy olvasztottam össze (SiO_2 -ban dúsított, piros színnel jelölve).



60. ábra A salakkeverékek előkészítése olvasztáshoz kerámiacsónakban

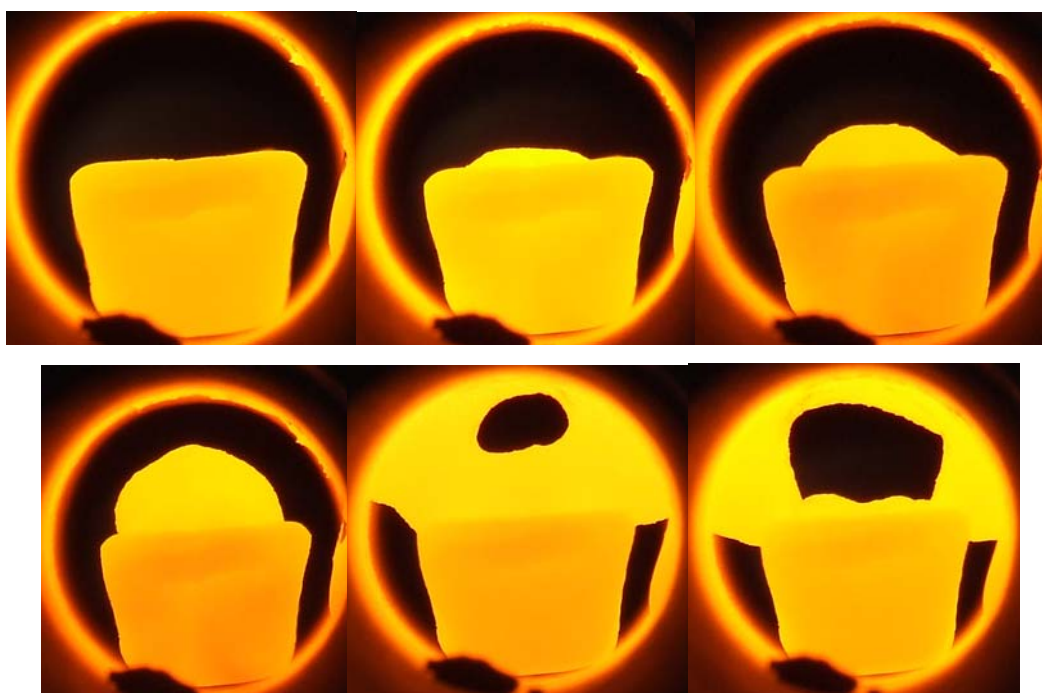
Elvégeztem ezeknek a salakoknak is az eluátumvizsgálatát, s a diagramokból látható, hogy a SiO_2 -os kezelés hatására a kialakuló üvegfázis hatására a kioldódásra képes Ba mennyisége jelentősen csökken, így kijelenthető, hogy a homokbefúvás biztonságosan

alacsony szintre csökkenti a bárium okozta környezeti terhelés mértékét még magasabb Ba-tartalmak esetén is (31. Táblázat). Jól látható a kísérletekből, hogy még a nagy stabilitású bárium-szilikát is vízdoldható formába kerül a salakban lejátszódó folyamatok hatására, azaz az elméleti feltevés helyességét saját kísérleti eredményekkel is sikerült alátámasztani. A többi vegyület vízdoldhatósága várható volt, ezek csak szemléltetik az adott vegyület salakfázisból történő vízdoldhatóságát.



61. ábra Az üveges fázis kialakulása

A Ba-szulfáttal és kvarchomokkal dúsított keverék olvasztása közben jól megfigyelhető volt a SO_2 felszabadulása (62. ábra).



62. ábra A bárium-szulfáttal szennyezett salak olvasztása közben felszabaduló SO_2

A gázfelszabadulás következtében sokkal egyenetlenebb felület alakult ki, s a kvarchomok és a salak érintkezési felületének csökkenése következtében sokkal inhomogénebb szerkezetet kaptam (63. ábra).



63. ábra BaCl_2 -dal dúsított (felső kép) és BaSO_4 -tal dúsított (alsó kép) üvegesített salakok

31. Táblázat A normál és a szilícium-dioxidban dúsított salakok eluátumvizsgálati eredményeinek összehasonlítása

	Normál salak (g)	SiO_2 -ban dúsított salak (g)
Ba-szilikát	$0 \dots 6 \cdot 10^{-3}$	$0 \dots 7 \cdot 10^{-5}$
Ba-oxid	$0 \dots 3 \cdot 10^{-4}$	$0 \dots 9 \cdot 10^{-6}$
Ba-karbonát	$0 \dots 3 \cdot 10^{-4}$	$0 \dots 10^{-5}$
Ba-klorid	$2 \cdot 10^{-4} \dots 3 \cdot 10^{-4}$	$0 \dots 8 \cdot 10^{-6}$

Ennek az eljárásnak nagy hátránya az anyag- és energiaigényesség. A salak összetételének függvényében kell bejuttatni kvarchomokot a salaksugarba. Nem lehet a kemencében kezelni ily módon a salakot, mert a salak nagy SiO_2 -koncentrációja a tűzálló falazat nagymértékű erózióját okozza a. Viszont üstben történő keverés esetén biztosítani kell azt

a hőt, amely a kvarchomok beolvadásához szükséges. Így nem csak további alapanyagra, hanem plusz energia bevitelére is szükség van.

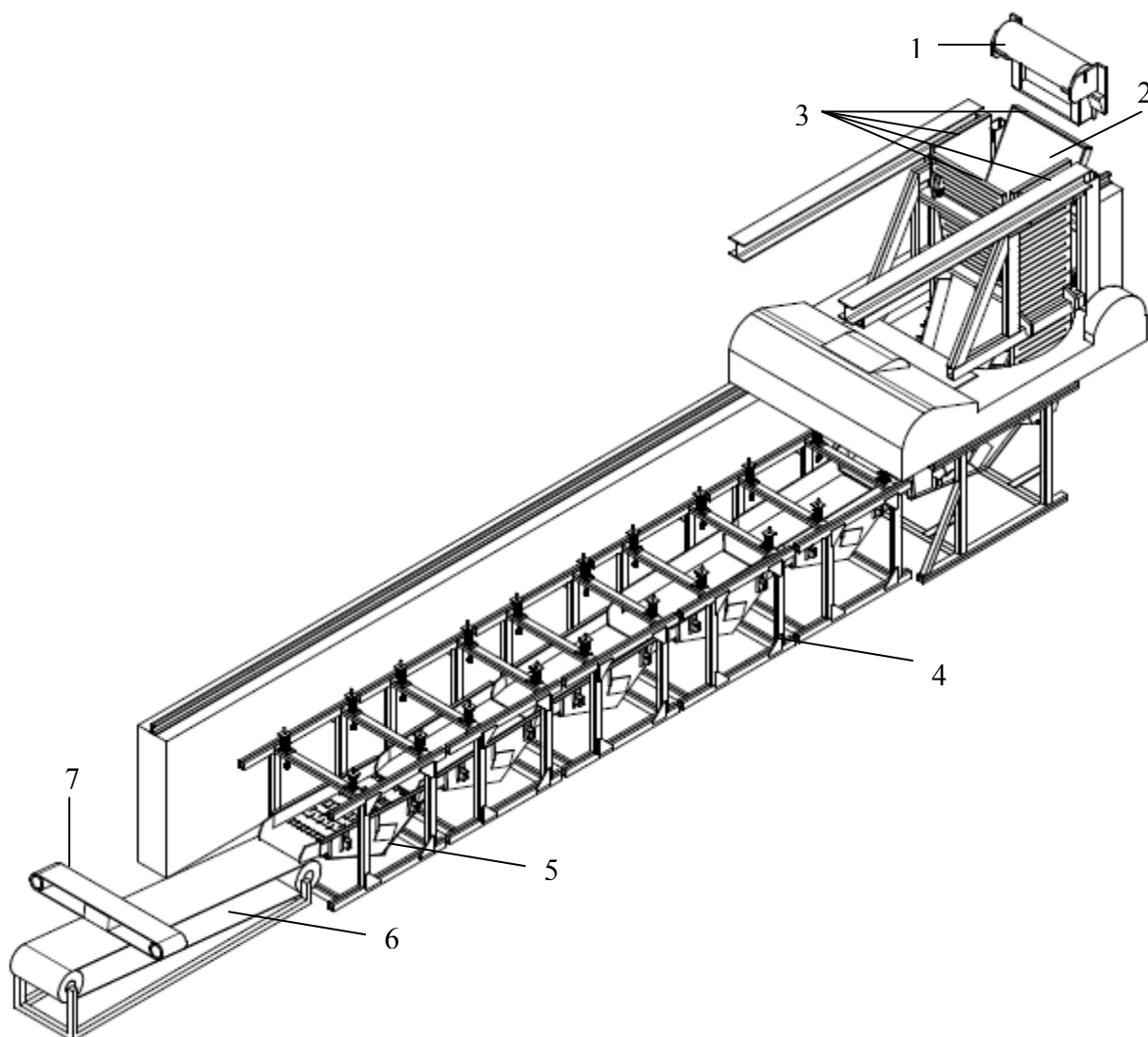
6.2.2. Salakok gyorshűtése

Szakirodalomból ismert, kísérleteim során is tapasztalt tény, hogy gyors hűlés hatására a nagy szabad kalciumoxid-tartalmú, magnézium-oxidot is tartalmazó kőzetolvadékok jól keramizálódnak [10][18]. Ezt a jelenséget az üvegiparban hasznosítják is speciális területeken alkalmazott üvegtermékek esetén. Lényegi különbség, hogy salak esetében nem kell felhevíteni az üvegesítendő anyagokat 1000°C körüli hőmérsékletre és az itt kialakult fázisokat gyors hűtéssel megtartani, hanem nem szabad hagyni lassan hűlni a salakot, mint az a jelenlegi technológiákat jellemzi (64. ábra). Azokban az üzemekben, ahol nem alkalmaznak valamilyen salakkezelési eljárást, salaküstbe engedik a salakot és elszállítják további feldolgozásra engedéllyel rendelkező salakfeldolgozó üzembe. Szállítás közben van idő a salak jelentős hűlésére. A kiürítés helyszínén a salak fő tömege még folyékony halmazállapotú, ellenben a nagy tömeg miatt jelentős hőtartálékkal rendelkezik, így az ürítés helyszínén a salak viszonylag lassan hűl le és kristályos szerkezet alakul ki benne. Gyors hűtéssel fenn lehet tartani azt az üveges állapotot, mely szerkezetileg a SiO₂-os dúsítással érhető el.



64. ábra Salaküstök szállítása a salakfeldolgozó üzembe

A salak gyors hűtési sebességét vízpermettel lehet elérni. Ezt több üzem alkalmazza szerte a világon. Megfelelő hűtési rendszer kialakításával és a hűtővíz mennyiségének pontos beállításával elkerülhető a gőz- és hidrogénrobbanás jelensége. Vizsgálataim eredményeit alkalmazva az ÓAM Ózdi Acélművek Kft. tervbe vette egy ilyen elven működő salakkezelő technológia kifejlesztését. Kísérletekkel kívánják elérni az üzem számára optimális technológia kialakítását (65. ábra).



65. ábra Az ÓAM Kft-nél összeállított kísérleti technológia összeállítási rajza

Az ábrán látható technológia működési elve alapján, az acélgyártás során a villamos ívfényes kemencében képződő acélgyártási salak az 1. számmal jelzett kemenceküszöbön átbukva távozik a kemencéből. Ez a grafitküszöb megvezeti, koncentrálja a salaksugarat, s beleirányítja a 2. számmal jelzett fogadó tölcsérbe. A fogadó tölcsér felső peremén fűvókasorok (3. számmal jelezve) helyezkednek el, melyek a salaksugár hűtését és granulálását végzik a fogadó tölcsérbe érkezés előtt. A fogadó tölcsér szerepe a fröccsenő salakcseppek, valamint a vízpermet összeterelése, s továbbítása a 4. számmal jelölt vibrációs szállítóberendezésekre. Ezeken a vibrációs szállítóberendezéseken történik a granulált salakszemcsék szállítása az el nem gőzölgött hűtővízzel együtt. A berendezések védelme érdekében és a salak további hűtésére ezen a szállító szakaszon is található egy

permetező vizes hűtőrendszer, melynek speciális fűvókái úgy permetezik a hűtővizet a vibrációs szállító berendezésen tartózkodó salak felületére, hogy a nagy hőmérsékletű salak felületéről gőzölgő hűtővizet -a minél kisebb tápvíz-felhasználás érdekében- a lehető legnagyobb mértékben kondenzálja. A szállító szakasz végén elhelyezett utolsó „vályú” résezett felületű, ennek köszönhetően a hűtővíz nagyobb része elválasztható a granulált salaktól. A lehűtött s granulált salak szállítószalagra kerül (6. szám), melynek dőlésszöge gravitációs elven tovább segíti a salak/víz szétválasztását, s a szalag fölött elhelyezett, 7-es számmal jelölt mágneses szeparátor feladata a granulátumból kiválasztani a salakolás során korábban veszteségként elkönyvelt acélmennyiséget. A rendszer fölött elszívó berendezés működik, a leválasztott hűtővizet ülepítő medencén és hűtőtornyon keresztül kell visszajártni a következő acélgyártási adag salakjának granulálásához. A vízkör méretét úgy kell meghatározni, hogy egy adag maximálisan képződő salakját képes legyen granulálni, s a következő adag salakolásáig rendelkezésre álló holtidőben annyira visszahűljön, hogy megfelelő hatásfokkal folyhasson a granulálás.

Az üzemi kísérletek során jól kézben tartható volt a granulálás folyamata. A granuláló víz mennyiségével szabályozható a granulált szemcsék mérete. Minél kisebb szemcsét állítunk elő, annál jobb hatásfokkal tudjuk mágneses szeparátorral visszanyerni az értékes acélcseppeket.

32. Táblázat A granulált salak mágneses szeparálásának eredményei

	első csapolás				második csapolás				
Minta száma	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mágnesezhető rész [%]	6,45	26,92	16,66	10,04	17,7	6,87	1,62	4,46	12,07
Fémes Fe [%] mágnesezhetőben	2,95	14,9	8,4	5,38	12,1	5,6	1,15	3,85	6,41

A 32. Táblázatban látható a mágneses szeparátorral kiválasztott mágneses vastartalmú alkotók mennyisége. Ha figyelembe vesszük, hogy egy-egy acélgyártási adagnál 12-15 t salak keletkezik, láthatjuk, mekkora mennyiségű hasznos anyag visszanyerése lehetséges megfelelő granulálás esetén. A granulált salak kémiai összetételét a 33. Táblázat tartalmazza.

33. Táblázat A granulált salak összetétele

Vegyületek	%
SiO ₂	20,7
FeO	18,32
MnO	4,48
MgO	3,63
CaO	28,85
Al ₂ O ₃	6,21
C	0,4
S	0,11
Elemek	mg/kg
Zn	349,9
Pb	53,89
Co	*
Cd	*
Ni	2414
Cr	84,7
Cu	434,1
As	384,8
Sn	840,2
Mo	167,1
Ba	3390
Hg	*
Se	*

Megjegyzés: * jel esetén a koncentráció <1 mg/kg

34. Táblázat A granulált salak eluátumvizsgálatának eredményei

Elemek	mg/l	
	határérték	mért érték
Zn	0,2	0,1485
Pb	0,01	0,0055
Co	0,02	*
Cd	0,005	*
Ni	0,02	*
Cr	0,05	*
Cu	0,2	*
As	0,001	*
Sn	0,015	*
Mo	0,001	*
Ba	0,01	*
Hg	0,007	*
Se	0,005	*
Ag	0,002	*

Megjegyzés: * jel esetén a koncentráció <0,001 mg/l

A 33. és 34. Táblázatokat összehasonlítva jól látható, hogy a salakban található nehézfémek és egyéb szennyezőanyagok a granulálás hatására gyakorlatilag oldhatatlan állapotba kerültek, ami azt bizonyítja, hogy a vitrifikáció folyamata ténylegesen lezajlott. Kérdéses, hogy a hűtéshez felhasznált víz képes-e kioldani bármit is a salakból. Erre ad választ a 35. táblázat, mely a hűtésből visszatérő víz elemzési értékeit tartalmazza.

35. Táblázat A granuláló víz által kioldott alkotók mennyisége

Alkotó	1	2	2/1	2/2	határérték
Zn [mg/l]	0,068	0,072	0,067	0,000	0,200
Pb [mg/l]	0,012	0,000	0,011	0,000	0,010
Cd [mg/l]	0,016	0,006	0,017	0,009	0,005
Ni [mg/l]	0,014	0,016	0,012	0,011	0,020
Cr [mg/l]	0,139	0,092	0,036	0,071	0,050
Cu [mg/l]	0,104	0,048	0,045	0,040	0,200

A táblázatban az 1. szám az első kísérlet első vízmintáját, a 2. szám az első kísérlet második vízmintáját, míg a 2/1 és 2/2 a második salakgranulálási kísérlet első, illetve második vízmintáját jelöli. Ebben a táblázatban már vannak magasabb értékek, ezek azonban nem teljesen tükrözik a valóságot, ugyanis ezek az alkotók a szállópor jellemző alkotói is egyben, s a vízmintát csak abból a gyűjtőmedencéből tudtam kivenni, amely ezzel a szállóporral valamilyen módon már szennyezett volt.

A granulált salakból mintát vettem, s megvizsgáltattam a H-TPA Innovációs és Minőségvizsgáló Kft. miskolci laboratóriumában. Ismeretes, hogy az útépitési célú anyagok az ÚT2-3.601 előírásai szerint utak alaprétegéhez a Los-Angeles aprózódás és magnézium-szulfátos aprózódási veszteség szempontjából meg kell feleljenek, s legalább DD közetfizikai csoportba kell tartozzanak. A vizsgálatok megállapították, hogy a friss törési felületek UV fényben egyenletesek, ibolyás árnyalatúak, tehát a vizsgált minta térfogatállandó, szétesésre nem hajlamos. A 48 órás, 20°C-os vízben történő áztatást követően jegyzőkönyvezték, hogy a vizsgált minta egyetlen darabja sem mutat szétesést vagy repedezést (vasas mállás). A Los Angeles aprózódás mértéke 36,3% volt, ami a 66. ábrából leolvasható módon DD közetfizikai osztályba sorolja a salakot.

	Los-Angeles aprózódás, m/m%									
Szabvány, illetve előírás										
ÚT 2-3,601:1998 Útépítési zúzott köőanyagok	AA				BB	CC		DD		
ÚT 2-3,601:2006 Útépítési zúzottkő; MSZ 4798-1:2004 Beton	Kf-0 ^{d/D} ·a _{LA15}				Kf-A	Kf-B	Kf-C1	Kf-C2	Kf-D1	Kf-D2
MSZ EN 13 043:2003 Aszfalt adalékanyagok	La ₁₅				La ₂₀	La ₂₅	La ₃₀	La ₄₀		La ₅₀
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45

66. ábra Kőzetfizikai osztályok a Los Angeles aprózódás alapján a különböző szabványokban és üti műszaki leírásokban

A jelenkor követelményeinek megfelelően sikerült kidolgozni egy olyan salakkezelési technológiát, mely nem csak a salak építési célú fizikai állapotát teremti meg, hanem megoldja a korábbi környezetvédelmi problémákat is, nevezetesen néhány szennyező elem kioldódásának problémáját. Nem várt pozitív eredményként jelentkezett a mágneses szeparátorral visszanyerhető, tiszta fémszemcsék mennyisége, melynek nagy mennyisége az acélgyártási technológia felülvizsgálatára készítette az üzemet.

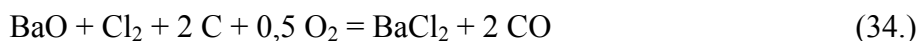
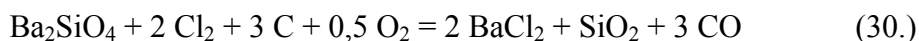
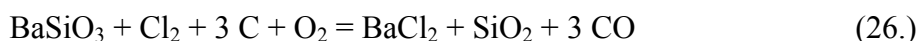
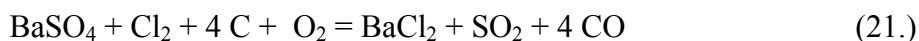
7. Összefoglalás, tézisek

Disszertációm első pontjaként összefoglaltam a vaskohászati salakok általános ismérveit, jellemző tulajdonságait, kialakulásuk molekuláris elméletén keresztül ismerttettem a salakban lejátszódó folyamatok közül a báriumvegyületek reakcióit. Az ívkemencébe bekerülő különböző báriumvegyületek mindegyike képes klorid képzésére, amennyiben az ehhez szükséges klór jelen van a rendszerben, de ettől függetlenül báriumoxid jelenlétére számítani kell. A folyamatok meghatározó elemeként a klór mérésekkel igazolhatóan részt vesz a reakciókban, az alapanyagként felhasznált vas- és acélhulladékkal kerül be a kemencébe elsősorban a PVC alapanyagaként. Termodinamikai számításokkal igazoltam a legfontosabb Ba-vegyületek és a klór reakcióit az acélgyártási technológia különböző fázisaiban. Ezzel együtt bemutattam a salakhabosításhoz kemencébe juttatott kokszipor és oxigén hatását a lejátszódó folyamatokra, melynek eredménye a megszilárdult salakból

oldódásra hajlamos bárium-klorid megjelenése lesz. Kitértem ennek a vegyületnek a stabilitására, számításokkal igazoltam, hogy a szilikátképződés az általam vizsgált körülmények között háttérbe szorul a kloridképződéssel szemben. Kísérletekkel igazoltam, hogy a vízzoldható báriumvegyület kialakulása nem függ a bekerülő báriumvegyület minőségétől. A felhasznált alapanyagok, segédanyagok és a gyártott termék, valamint a gyártás közben keletkezett melléktermékek vizsgálatával a gyártási paraméterek ismeretében elkészítettem az ívkemence anyagmérlegét, mely indirekt módon segít a legjelentősebb báriumforrás megjelölésében. Végezetül olyan megoldási javaslatokat ismertetek, melyek általánosan elősegítik a környezetbarát salak előállítását. Ezek közül optimális megoldásnak emeltem ki a salak leeresztés közbeni intenzív hűtését, s a technológia kísérleti fázisában elért eredményekkel igazolva a feltételezés helyességét. A disszertációban bemutatott báriumvegyületek viselkedését acélgyártási körülmények között az alábbi tézisekkel határoztam meg:

- I. A villamos ívkemence salakjának báriumtartalma vízzoldható formában van jelen. A felhasznált alapanyagok minőségétől függően a kioldódó bárium mennyisége kockázatot jelent a felszíni és felszín alatti vizekre. A vízben oldódó bárium koncentrációja meghaladja a környezeti háttérkoncentráció értékét, de a betétanyag szennyezettségének függvényében meg is haladhatja akár a szennyezettségi határértéket.
- II. Kémiai vizsgálatokkal és geológiai jellemzőkkel bizonyítható, hogy a villamos ívkemencés acélgyártásnál felhasznált alapanyagok és segédanyagok báriumtartalma három fő csoportra osztható:
 1. vízben nem oldódó szulfát, szilikát
 2. vízben mérsékelten oldódó oxid
 3. vízben jól oldódó klorid
- III. Minthogy a metallurgiai folyamatok során kialakuló báriumvegyületek közül a legnagyobb vízzoldhatóságot a bárium-klorid tanúsítja, meg kellett állapítani, hogy a klorid kialakulása és ezáltal a vízzoldható bárium-vegyület megjelenése a kiindulási vegyülettől független.

- IV. A kemence betétanyagaként felhasznált amortizációs vas- és acélhulladék közé keveredett klórtartalmú műanyagok (pl. PVC) elégnék az olvasztás folyamán. Az égés során sósav, illetve vinil-klorid és foszgén szabadul fel a 2.3.2. fejezet (1.) és (2.) reakciói alapján. A klórtartalmú vegyületek termikus disszociációjának lehetősége és az ívkemencés acélgyártó technológiára jellemző betétadagolás következtében fennálló folyamatos klórp jelenlét következtében a kemencében a metallurgiai folyamatokat végigkísérhetik a báriumvegyületek és a klór reakciói.
- V. A BaCl_2 képződésének termodinamikai valószínűségét a 15. ábra (2.3.4. fejezet), a 16. ábra (2.3.5. fejezet), 17. ábra (2.3.6. fejezet) és a 18. ábra (2.3.7. fejezet) összefüggései bizonyítják az alábbi reakciók alapján:



Ez a valószínűség növekvő oxigén- és karbontartalommal egyenes arányban nő. A folyamatokat elősegítő karbon és oxigén a keletkező salak habosítását szolgálja, így a salakban található bárium, a salakrétegen égő PVC, valamint a salakhabosításra használt koksz karbontartalma és a befűvott oxigén egy időben ugyanazon fázisban, a salakfázisban vannak jelen. Az ívkemencére jellemző acélgyártási körülmények között a báriumklorid keletkezésének valószínűsége nagyobb, mint a bárium-szilikáté. (A vizsgált báriumvegyületek termikus disszociációjának termodinamikai feltételei az ívkemencében történő acélgyártás körülményei között nem adóttak.)

- VI. Az ívkemence anyagmérlegének kivételi és bevételi oldala közt megjelenő különbség és a többi tényező nagy pontossága alapján bizonyítható, hogy a legjelentősebb báriumforrás acélgyártó ívkemencében a báriumot nagy koncentrációban tartalmazó talaj, mely a hulladékbegyűjtés és átrakások alkalmával szennyezi a betétanyagot. Ezt a szilícium-dioxid forráshiányából és a „nem definiált” tag kálium és nátriumtartalmából lehet megállapítani. A talajban természetes (szulfát és karbonát), azaz nem vízdoldható formában van jelen a bárium.

- VII. A salakminták SEM és EDS vizsgálata bizonyította, hogy a salak báriumtartalma nem önálló fázisként jelenik meg, hanem a salakot alkotó oxidok mátrixába épül be. A szállóporban a por kialakulásának elmélete alapján feltételezhetően önálló báriumtartalmú szemcsék képezik a szállópor báriumtartalmát, de ezt az igen finom szemcseméret miatt nem sikerült SEM és EDS vizsgálatok segítségével láthatóvá tenni.
- VIII. Az elvégzett kutatás eredményeként az ívkemence salakjából kioldódó szennyező anyagok (bárium, klór) környezetterhelő hatásának csökkentésére az alábbi megoldási lehetőségek állnak rendelkezésre:
1. A betétanyag fizikai előkészítése: a hulladékba kevert műanyagok (PVC) kiválogatásával jelentősen csökkenthető kemencébe juttatott klór mennyisége.
 2. A keletkező salak kemencén kívüli, amorf fázis megjelenését fokozó kezelési eljárások csökkentik a vízzoldható fázisok kioldódását (vitifikálás, gyorsűtés), de mindenképpen környezetvédelmi határérték alá csökkentik a kioldódó mennyiséget.
- IX. A kutatási eredményeim alapján kialakítható konkrét technológiai megoldások lehetővé teszik az elektoracélgyártási salakok olyan vaskohászati technológián kívüli hasznosíthatósági értékének növelését azokban az esetekben is, melyekben a betétanyagok adottságaiból fakadóan több bárium, ill. klór kerül a salakba.

I. A disszertációban bemutatott mérésekhez használt készülékek

1. Összetételi meghatározások:

Jobin-Yvon típusú induktív csatolt plazmás atomemissziós spektrométer (ICP), Furol Analitikai Laboratórium

2. Fázis meghatározások:

Philips PW 1830 típusú prdiffraktométerrel

3. Elektronmikroszkópos felvételek és összetételi mérések:

Amray-TESCAN típusú pásztázó elektronmikroszkóp és EDAX-DX4 típusú mikroszonda

II. A disszertáció elkészítéséhez igénybe vett szoftver

FactSage 6.0 termodinamikai szoftver



III. A disszertációban található ábrák jegyzéke

1. A háromfázisú villamos ívkemence felépítése
2. Az acélgyártó ívkemence fémes betétje
3. FeO-MnO-SiO₂-rendszer egyensúlyi diagramja
4. A CaO-FeO-SiO₂-rendszer 1600°C-os metszete
5. CaO-SiO₂- Al₂O₃ ternér diagram 1600°C-os metszete
6. A CaO-SiO₂ binér rendszer fázisdiagramja
7. A CaO-Fe_xO_y-SiO₂ ternér rendszer sűrűsége, g/cm³
8. Az eluátumvizsgálathoz kialakított kísérleti berendezés
9. Az eluátumvizsgálatból származó értékek és a KÖM -határértékek összehasonlítása
10. Magyarországi talajok báriumtartalmát bemutató geokémiai felvétel
11. Különböző Ba-vegyületek bomlásának lehetősége a hőmérséklet növekedésének hatására
12. Az ívkemencében található elektródák által létrehozott forrópontok és a földgáz-oxigén égők elhelyezkedése
13. A foszgén és a vinil-klorid termikus disszociációjának termodinamikai valószínűsége
14. A HCl termikus disszociációjának termodinamikai valószínűsége
15. A BaSO₄ és a Cl₂ reakciójának termodinamikai valószínűsége az ívkemencében történő acélgyártás körülményei között
16. A BaSiO₃ és a Cl₂ reakciójának termodinamikai szabadentalpia-változása az ívkemencében történő acélgyártás körülményei között
17. A Ba₂SiO₄ és a Cl₂ reakciójának termodinamikai szabadentalpia-változása az ívkemencében történő acélgyártás körülményei között
18. A BaO és a Cl₂ reakciójának termodinamikai sztenderd szabadentalpia-változása az ívkemencében történő acélgyártás körülményei között
19. A szilikátképződés termodinamikai sztenderd szabadentalpia-változása
20. Talajjal szennyezett amortizációs hulladék
21. A salak röntgendiffraktogramja
22. A primer ívkemence-salakról készült 1. felvétel
23. A primer ívkemence-salakról készült 1. felvételen látható terület átlagösszetétele EDS-analízissel

24. A primer ívkemence-salakról készült 2. felvétel
25. A primer ívkemence-salakról készült 2. felvételen látható 1. jelű terület
átlagösszetétele EDS-analízissel
26. A primer ívkemence-salakról készült 2. felvételen látható 2-es jelű terület
átlagösszetétele EDS-analízissel
27. A primer ívkemence-salakról készült 3. felvétel
28. A primer ívkemence-salakról készült 3. felvételen látható 1-es jelű terület
átlagösszetétele EDS-analízissel
29. A primer ívkemence-salakról készült 3. felvételen látható 2-es jelű terület
átlagösszetétele EDS-analízissel
30. A primer ívkemence-salakról készült 3. felvételen látható 3-as jelű terület
átlagösszetétele EDS-analízissel
31. A primer ívkemence-salakról készült 3. felvételen látható 4-es jelű terület
átlagösszetétele EDS-analízissel
32. A primer ívkemence-salakról készült 4. felvétel
33. A primer ívkemence-salakról készült 4. felvételen látható 1-es jelű terület
átlagösszetétele EDS-analízissel
34. A primer ívkemence-salakról készült 4. felvételen látható 2-es jelű terület
átlagösszetétele EDS-analízissel
35. A primer ívkemence-salakról készült 5. felvétel
36. A primer ívkemence-salakról készült 5. felvételen látható 1-es jelű terület
átlagösszetétele EDS-analízissel
37. A primer ívkemence-salakról készült 5. felvételen látható 2-es jelű terület
átlagösszetétele EDS-analízissel
38. A primer ívkemence-salakról készült 5. felvételen látható 3-as jelű terület
átlagösszetétele EDS-analízissel
39. A szállópor röntgendiffrakciós vizsgálatának eredménye
40. A báriumferrit szerkezete
41. A BaO-MeO-Fe₂O₃ rendszer háromalkotós fázisdiagramja
42. A szállóporról készült 1. felvétel
43. A szállóporról készült 1. felvételen látható terület átlagösszetétele EDS-analízissel
44. A szállóporról készült 2. felvétel
45. A szállóporról készült 2. felvételen látható terület átlagösszetétele EDS-analízissel
46. A szállóporról készült 3. felvétel

47. A szállóporról készült 3. felvételen látható terület átlagösszetétele EDS-analízissel
48. A szállóporban található elemek kloridképződésének termodinamikai valószínűsége
49. A BaO-FeO kétalkotós fázisdiagram (FactSage Thermonuclear database)
50. A BaCl₂-H₂O-BaSO₄ háromalkotós fázisdiagram
51. A BaSO₄ koncentrációjának változása a Na₂SO₄ koncentrációjának változása függvényében vizes oldatban
52. A BaSO₄ koncentrációjának változása a NaCl koncentrációjának függvényében vizes oldatban
53. A Ba-Cl-H₂O rendszer Pourbaix-diagramja T=25°C-on
54. A Ba-S-H₂O vizes oldatának Pourbaix-diagramja T=25°C-on
55. Az alapsalak előkészítésének és a szennyezőkkel dúsított salak olvasztásának berendezései (1-pofás törő, 2-őrlőmalom, 3-Marsh-kemence)
56. A kioldódott Ba-mennyisége a beadagolt BaSO₄ koncentrációjának függvényében
57. A kioldódott Ba-mennyisége a beadagolt BaO koncentrációjának függvényében
58. A kioldódott Ba-mennyisége a beadagolt BaCO₃ koncentrációjának függvényében
59. A kioldódott Ba-mennyisége a beadagolt BaCl₂·H₂O koncentrációjának függvényében
60. A salakkeverékek előkészítése olvasztáshoz kerámiacsónakban
61. Az üveges fázis kialakulása
62. A bárium-szulfáttal szennyezett salak olvasztása közben felszabaduló SO₂
63. BaCl₂-dal dúsított (felső kép) és BaSO₄-tal dúsított (alsó kép) üvegesített salakok
64. Salaküstök szállítása a salakfeldolgozó üzembe
65. Az ÓAM Kft.-nél összeállított kísérleti technológia összeállítási rajza
66. Kőzetfizikai osztályok a Los Angeles aprózódás alapján a különböző szabványokban és ütiügyi műszaki leírásokban

IV. A disszertációban található táblázatok jegyzéke

1. Táblázat Különböző vaskohászati salakok bázikussága
2. Táblázat A vaskohászati salakok jellemző összetétele
3. Táblázat A legfontosabb folyékony halmazállapotú oxidok, üzemi salakelegyek, valamint a salak és az acél viszkozitása
4. Táblázat A salakok és természetes kőzetek utépítési jellemzői

5. Táblázat Salakminták eluátumvizsgálati eredményei, C_{Ba} (mg/l)
6. Táblázat A környezeti szempontból fontos elemek szokásos mennyisége a talajban (g/t)
7. Táblázat Különböző input anyagok és azok eluátumainak báriumtartalma
8. Táblázat Betonadalékok jellemző alkotói
9. Táblázat Különböző üvegek kémiai összetétele
10. Táblázat A rudabányai ércek összetétele az '50-es években
11. Táblázat Különböző báriumvegyületek vízzoldhatósága
12. Táblázat A PVC égésekor keletkező égéstermékek és az emberi szervezetre gyakorolt hatásuk
13. Táblázat Az anyagmérlegben szereplő anyagok összetételének vizsgálata
14. Táblázat Jellemző vas- és acélhulladékok átlagos összetétele
15. Táblázat A nyersacél átlagos összetétele
16. Táblázat Az égetett mész átlagos összetétele
17. Táblázat Az ívkemence szállóporának összetétele
18. Táblázat Az acélgyártási salak összetétele
19. Táblázat Az üzemben felhasznált kokszt összetétele
20. Táblázat Az ívkemencés acélgyártás anyagmérlege
21. Táblázat Az általam vizsgált primer ívkemence-salak összetétele
22. Táblázat A Ba-ferrit és a Ba-Zn-ferritek összetétele és kristálytani jellemzői
23. Az atomok helyettesíthetősége átmérőjük alapján
24. Táblázat A rendszer elméleti összetétele az anyagmérleg alapján 1700 °C-on
25. Táblázat Salakalkotó oxidok és kloridok elméleti összetétele és mennyisége, illetve aktivitásértékeik az anyagmérleg szerinti összetétel alapján
26. Táblázat A leválasztott szállópor oxigénmentes összetételének számított és mért összetételi értékeinek összehasonlítása
27. Táblázat A leválasztott szállópor salak- és nyersacéltartalmának elméleti megoszlása 1700°C-on
28. Táblázat Az eluátum elméleti és gyakorlati Ba-koncentrációjának összehasonlítása
29. Táblázat Báriummérleg
30. Táblázat Az alapsalakként használt diósgyőri elektroacélgyártási salak összetétele
31. Táblázat A normál és a szilícium-dioxidban dúsított salakok eluátumvizsgálati eredményeinek összehasonlítása
32. Táblázat A granulált salak mágneses szeparálásának eredményei

33. Táblázat A granulált salak összetétele
34. Táblázat A granulált salak eluátumvizsgálatának eredményei
35. Táblázat A granuláló víz által kioldott alkotók mennyisége

V. Irodalomjegyzék

1. www.steeluniversity.org
2. Tardy Pál: Vaskohászati salakok keletkezése és feldolgozása: kitekintés és hazai helyzet, 2002. Tanulmány
3. Óvári Antal: Vaskohászati kézikönyv, 1985. Műszaki Könyvkiadó
4. Verein Deutscher Eisenhüttenleute: Slag Atlas, 1981. Verl. Stahleisen
5. Erdey-Grúz Tibor: Vegyszerismeret, 1963. Műszaki Könyvkiadó
6. Berecz Endre: Kémia műszakiaknak, 1998. Nemzeti Tankönyvkiadó Rt.
7. www.mafi.hu
8. Pásztor Rezső: Betonadalékszerek, 1988. Építésügyi Tájékoztatási Központ
9. Král Andor, Somfay Ernő: Betonok, habarcsok, építési kőanyagok, 1981. MSZ Szabványgyűjtemények
10. Knapp Oszkár, Korányi György: Üvegipari kézikönyv, 1964. Műszaki Könyvkiadó
11. Marosi Gyula, Rády Györgyné, Veszlényi Vilmosné, Weöres László: Üveg, lakk és porfesték anyagok, 1983. MSZ Szabványgyűjtemények
12. Hangos István: Az elektronikai ipar legfontosabb alap- és segédanyagai: Műszaki követelmények, 1985. Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság
13. Zsák Viktor: A Vaskohászat nyersanyagai, 1954. Akadémiai Kiadó
14. www.fjokk.hu
15. Lenkei Péter: Ne égesd el!, 2006. A Levegő Munkacsoport kiadványa
16. Terkel Rosenqvist: Principles of extractive metallurgy, 1974. McGraw-Hill Book Company
17. Talabér József: Cementipari kézikönyv, 1966. Műszaki Tankönyvkiadó
18. O. Kubaschewski, E. LL. Evans: Metallurgical thermocemistry, 1956. Pergamon Press LTD.
19. Nico Langhof: Phasenbeziehungen und Struktur von substituierten hexaferriten: Optimierte Dauermagnetwerkstoffe, 2008. Ph.D. értekezés
20. Alfred Ender: privát konzultáció, 2009. Miskolc

21. Alfred Ender: Recycling von obenflächenveredeltem Stahlschrott, 1998.
Kontaktstudium, Teil VI.: „Recycling” VDEH, TU Bergakademie Freiberg
22. R. Brdička: Grundlagen der Physikalischen Chemie, 1973. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften
23. A. K. Biswas, G. Reginald Bashforth: The physicall Chemistry of Metallurgical Process, 1962. Chapman&Hall
24. Cemkut Kft.: Az Ózdi Acélmű salakjának vizsgálata, 2002. Jegyzőkönyv
25. Szőke László: Elektro-acélgyártás, 1990. Műszaki Könyvkiadó
26. Pápay László: Kristálytan, ásvány-, közettan, 2006. JATEPress
27. Szőkefalvi-Nagy Zoltán: Ásvány- és közettan, 1988. Tankönyvkiadó
28. Gál Sándor, Buzágh Aladárné, Pólos László: Röntgen és elektronsugaras analízis, 1993. Műegyetemi Könyvkiadó
29. Viczián István: Röntgendiffrakciós ásványhatározás, 1986. MÁFI
30. Élinzon, Mark Petrovič: Salakok, mint a könnyűbetonok adalékanyagai, 1962. Műszaki Könyvkiadó
31. Ernest M. Levin, Carl R. Robbins, Howard F. McMurdie: Phase diagrams for ceramists 1964. America Ceramic Society
32. Klaus Koch, Dieter Janke: Schlacken in der Metallurgie, 1984. Stahleisen
33. Lahl N., Singh K., Singheiser L., Bahadur D., and Hilpert K.: Crystallization kinetics in AO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ glasses (A=Ba, Ca, Mg), 2000. J. Mater. Sci.
34. Uhlmann D. R. and Kreidl N. J.: Glass: Science and technology, vol. 1. Glass-forming systems, 1983. Academic press
35. Matthes W. E.: Keramische Glasuren: Ein Handbuch mit ueber 1100 rezepten mit Erlaeuterungen und Formeln, 1997. Augustus Verlag
36. Tomsia A. P., Pask J. A., and Loehmann R. E.: Glass/metal and glassceramic/metal seals, Engineered Materials Handbook vol. 4. Ceramics and Glasses, 1991. ASM International
37. Allen M. Alper: Phase diagrams in advanced ceramics, 1995. Academic Press
38. Fritz Winterfeld: Phasenuntersuchungen im Schlackensystem CaO-FeO-Fe₂O₃-SiO₂, 1972. Technische Universität Clausthal
39. Thomas C. W. Mak, Gong-Du Zhou: Crystallography in modern chemistry : Resource book of crystal structures, 1992. Wiley
40. Walther E. Petrascheck: Lagerstättenlehre – Ein kurzes Lehrbuch von den Bodenschätzen in der Erde, 1961. Springer-Verlag

Köszönetnyilvánítás

Megköszönöm szakmai és emberi hozzáállását mindazoknak, akik információkkal, tanácsokkal, mérésekkel önzetlenül segítették munkámat: elsősorban Dr. Grega Oszkár egyetemi docensnek, aki tudományos vezetői megbízásán túlmenően irányította doktoranduszi pályámat, Professor Emeritus Dr. Farkas Ottónak a szakmai iránymutatásért és stilisztikai pontosításokat. Köszönettel tartozom Dr. Alfred Endernek, aki a ThyssenKrupp Steel főmetallurgusaként segített megismerni a FactSage termodinamikai szoftvert és hasznos tanácsokkal segítette disszertációm elkészítését. Külön kiemelem a FUROL Analitika akkreditált laboratóriumát, ahol Tóthné Hangonyi Gréta minden esetben készséggel végezte a kémiai vizsgálatokat. Megköszönöm Sólyom Jenőnek, hogy a nehezen értékelhető mérési eredményeimet napokon keresztül elemezve segített azokat értékelhetővé tenni, Kovács Árpádnak a SEM és EDS-vizsgálatok gyors és pontos elvégzéséért. Köszönöm az ÓAM Ózdi Acélművek Kft. és az Aicher Beton Kft. munkatársainak a mintákat, mérési jegyzőkönyveket, illetve a tőlük kapott hasznos információkat, s végezetül köszönettel tartozom mindazoknak a kollégáknak, barátoknak, családtagoknak, akik bármilyen módon segítségemre voltak doktori disszertációm elkészítésében és könnyebbé tették számomra az idáig vezető utat.