

Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS
TÉZISFÜZETE

**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
eurómenedzser



Miskolci Egyetem
Műszaki Anyagtudományi Kar
Metallurgiai és Öntészeti Tanszék
Miskolc
2009

1. Bevezetés

Mai világunkban a nyersanyagforrások apadása, a nyersanyagok mind nehezebb és költségesebb kitermelése a természetes anyagokról mindinkább a másodlagos nyersanyagok hasznosítási lehetőségeire irányítja a figyelmet. Ez többszörösen is hasznos folyamat: egyrészt kíméljük a környezetet, kevesebb tájromboló tevékenységet végzünk a kitermelés érdekében, másrészt a hiányzó mennyiség kiegészítésére a termelő vállalatok különböző technológiai lépéseinél keletkező melléktermékeket -az esetek jelentős mennyiségében az adott technológiában értéktelen hulladékot- használunk fel, ezáltal a hulladéktárolók és depóniák is részben tehermentesítve lesznek.

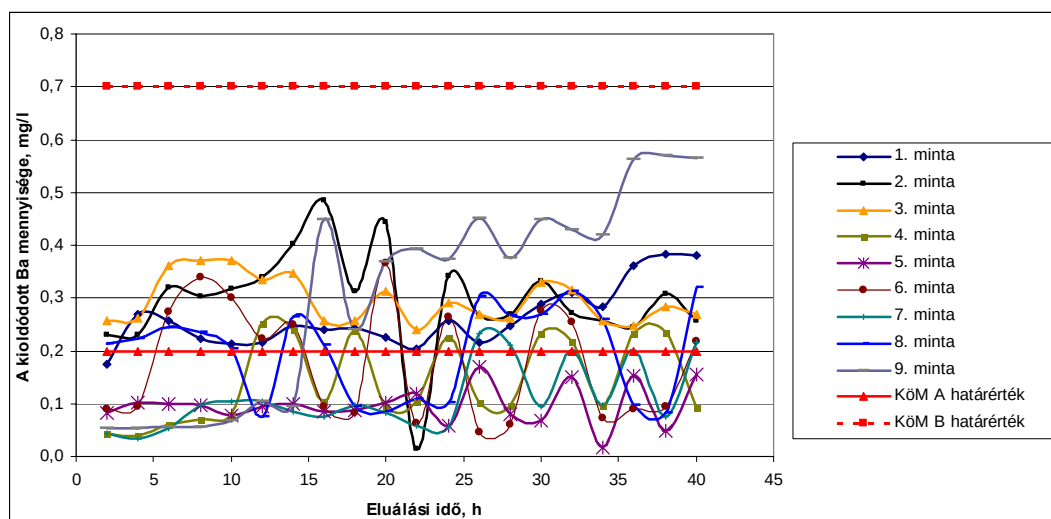
Doktori munkámban egy olyan, ipari kutatómunka által feltárt problémát vizsgáltam, mely adott körülményektől függően befolyásolhatja az acélgyártó ívkemence salakjának kohászati technológián kívüli, jellemzően építőipari hasznosítási lehetőségeit. Ez a probléma nem más, mint a betétanyag tapadó szennyeződéséből, bevonatolásából származó, vízdoldható oxiddá alakuló bárium, illetve különböző báriumvegyületek és a betét közé kevert klórtartalmú műanyagok (pl. PVC) égésekor felszabaduló klórtartalmú vegyületek reakciói következtében a salakban létrejövő, szintén vízdoldható $BaCl_2$ megjelenése. Csapadék hatására oldódásuk veszélyt jelent a felszíni és felszín alatti vizekre. Vizsgálataimat kémiai elemzési eredményekkel, magyarországi kohászati üzem salakjának vizsgálatával, termodinamikai és anyagmérleg-számításokkal támasztom alá. Felhívom emellett a figyelmet arra is, hogy az alapanyagként felhasznált Fe-tartalmú hulladék, mint betétanyag minősége milyen környezetvédelmi kockázatot rejt, s ezt elkerülendő milyen salakkezelési eljárások bevezetése javasolt az üzemek számára.

A kísérletek során az Ózdi Acélművek Kft. villamos ívkemencéjének salakján keresztül fogom bemutatni a hasznosíthatóság létjogosultságát. A választás két okból esett erre a salakra. Egyrészt azért, mert kooperációs kutatás keretein belül már foglalkoztam ezen salak hasznosíthatóságának vizsgálatával. Az akkori eredményeket diplomamunkámban, s kutatási zárójelentésben mutattuk be. Másrészt azért foglalkozom ezzel a salakkal, mert az üzem betonacélt gyárt, melynek 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. A vállalatnál gyártott késztermék alacsony fedezeti értéke miatt –ami a termékstruktúra velejárója- az alapanyag-beszerzés elsődleges szempontja az ár; ennek köszönhetően a keletkező salakban –a felhasznált vas-és acélhulladék minőségének függvényében- megjelenhetnek olyan alkotók is, melyek az acélgyártás körülményei közt nem szokványosak. Ilyenek a különböző adalékanyagként, katalizátorként, stb. használt anyagok, melyek vegyületei nem ritkán ártalmasak lehetnek a környezetre.

2. Kísérleti és vizsgálati eredmények

2.1. A képződő salak báriumtartalma

Vizsgálataim alapját a vaskohászati salak vizsgálata során mért nagy báriumkoncentráció adta. Önmagában a bárium jelenléte nem okoz környezetterhelési problémát, de ha annak vízdoldható mennyisége meghaladja a háttérkoncentráció (KöM A) értékét és közelíti, esetleg meg is haladja a szennyezettségi (KöM B) értékét, abban az esetben megoldást kell találni a környezetterhelés megakadályozására, vagy mértékének csökkentésére.



1. ábra Salakminták eluátumvizsgálatából származó értékek és a KÖM -határértékek összehasonlítása

2.2. A bárium és a klór forrása

A bárium forrásának meghatározása elsődleges feladat. Az 1. táblázat az acélgyártás során felhasznált segédanyagok, valamint a hulladéktér talajának és a kiürített vasúti szállítókosziban visszamard földszerű keverék báriumtartalmát mutatja be.

1. táblázat Különböző input anyagok és azok eluátumainak báriumtartalma

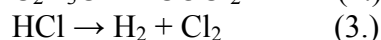
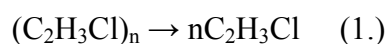
Az anyag megnevezése	Az anyag báriumtartalma, mg/kg	Az eluátum báriumtartalma, mg/l
1. Égetett mész I.	13,51	0,00
2. Égetett mész II.	13,51	0,00
3. Bauxit	0,00	0,00
4. Kokszipor	40,00	0,15
5. Radiátorfesték	0,79	0,18
6. Hulladéktér talaja	1265	0,00
7. Vasútkocsi-takarítási szemét	1417	0,01
8. Elektroda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

Az 1. táblázatból látható, hogy a bárium a legtöbb esetben vízoldhatatlan formában van jelen a különféle anyagokban, viszont a salakban már vízoldható formában található. A 2. táblázatból -mely a bárium és különböző vegyületei vízoldhatóságát mutatja- jól látszik, hogy a BaCl_2 vízoldhatósága kiemelkedik a többi vegyület közül.

2. táblázat Különböző báriumvegyületek vízdoldhatóságának mértéke

Ssz.	Vegyjel	elnevezés	g/100 ml 20-26°C-on	Vízdoldhatóság
1	Ba	elemi bárium	-	reakcióba lép
2	BaO ₂	bárium-peroxid	0	csekély
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

Az 1. és 2. táblázat alapján levont következtetés alapján a gyakorlatilag vízdoldhatatlan báriumvegyületek a metallurgiai folyamatok során vízdoldhatóvá, nagy valószínűség szerint oxiddá és kloriddá alakulnak. A Cl forrása az acélgyártás alapanyagaként felhasznált amortizációs vas- és acélhulladék PVC-tartalma. Ennek mennyisége a szállópor klórtartalmából meghatározva $\sim 1,5 \text{ kg/t}_{\text{nyersacél}}$, amit a helyszíni szemrevételezés és az üzemi tapasztalat egyaránt megerősít. A PVC, mint nemfémes szennyeződés a betéttel kerül be az acélgyártás folyamatába. A villamos ív által átadott hő a fémes betétet beolvasztja, míg az egyéb éghető nemfémes szennyező anyagok (műanyagok, fa, papír) elégnak, s égéstermékeik egy része a szállóporral és a füstgázzal együtt a füstgázrendszeren keresztül távozik, a maradék mennyiség a salakkal reakcióba lépve vegyületeket alkot, s a azzal együtt távozik a rendszerből. A PVC égéstermékei mind veszélyesek az emberi szervezetre, ezek között több klórvegyület is található. A PVC ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$) az ívkemencében disszociál vinilkloridra (1.), mely oxidáló atmoszférában részben foszgénné ég el (2). Az ív környezetében (3950°C) a hidrogén-klorid termikus disszociációjának lehetősége is fennáll (3.).



2.3. A bárium és a klór reakciói az acélgyártás során

Vízdoldhatóságuk alapján három csoportba soroltam a báriumvegyületeket:

1. vízben –gyakorlatilag- nem oldódó szulfát, szilikát
2. vízben mérsékeltten oldódó oxid
3. vízben jól oldódó klorid

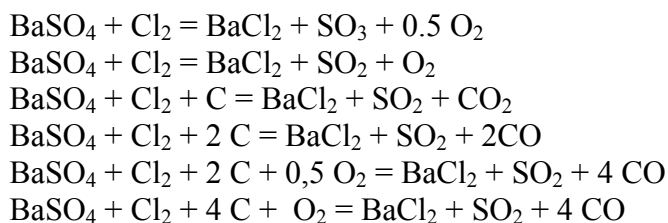
Az összes, általam számításba vett vegyület visszavezethető ezek egyikére.

2.3.1. A barit kémiai reakciói az acélgyártás körülményei között

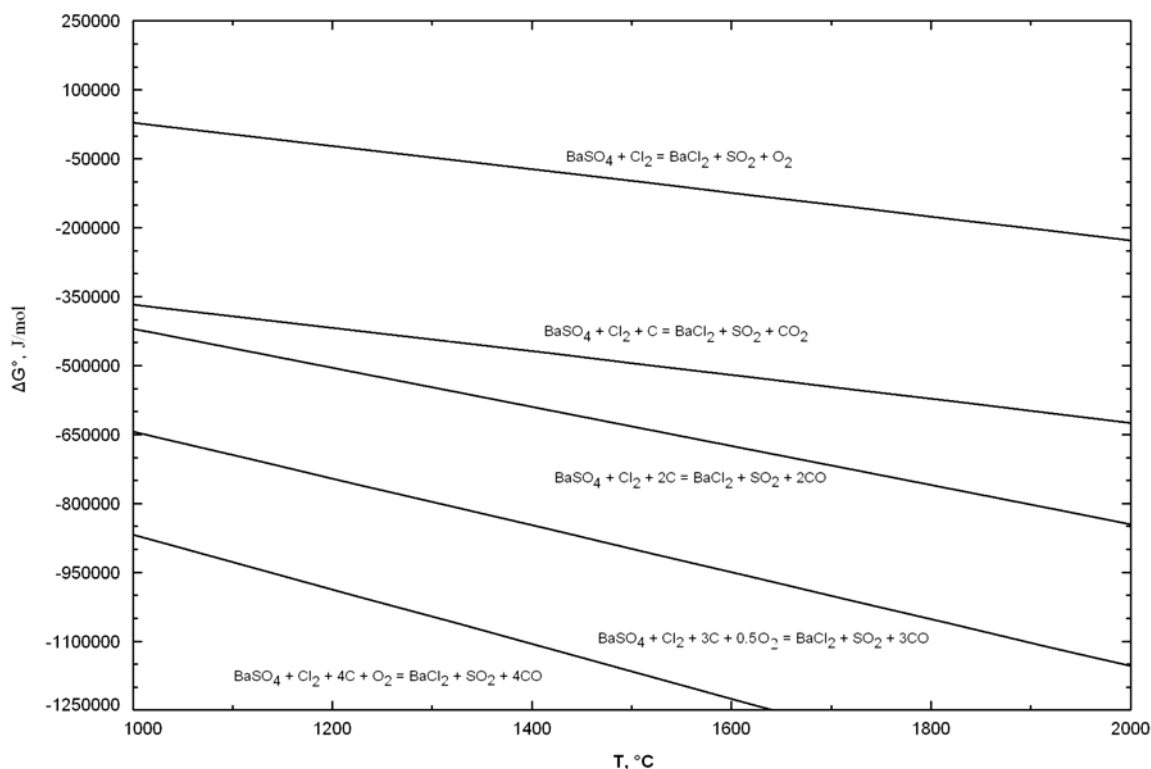
A vízdoldható bárium-kloridok kialakulása a kemencében jelenlevő, salakhabosításra használt karbon és oxigén hatására megy végbe intenzíven.

A barit, azaz a természetben egyedül előforduló báriumvegyület nagy hőmérsékleten (az acélgégyártás hőmérsékletviszonyaihoz mérten), klór jelenlétében is stabil, de a rendszerben növekvő mennyiségű karbon és oxigén hatására mindinkább hajlamos klorid képzésére (2. ábra). Szénmonoxid-képződéssel kísért kloridképződésének termodinamikai szabadentalpia-változása a legnegatívabb, mivel ezen a hőmérsékleten a széndioxid karbon jelenlétében redukálódik.

A barit jellemző reakciói:



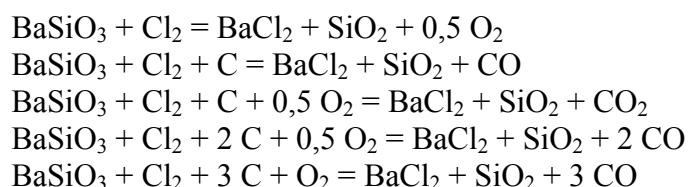
A barit kloriddá alakulásának termodinamikai viszonyait a 2. ábra mutatja be.



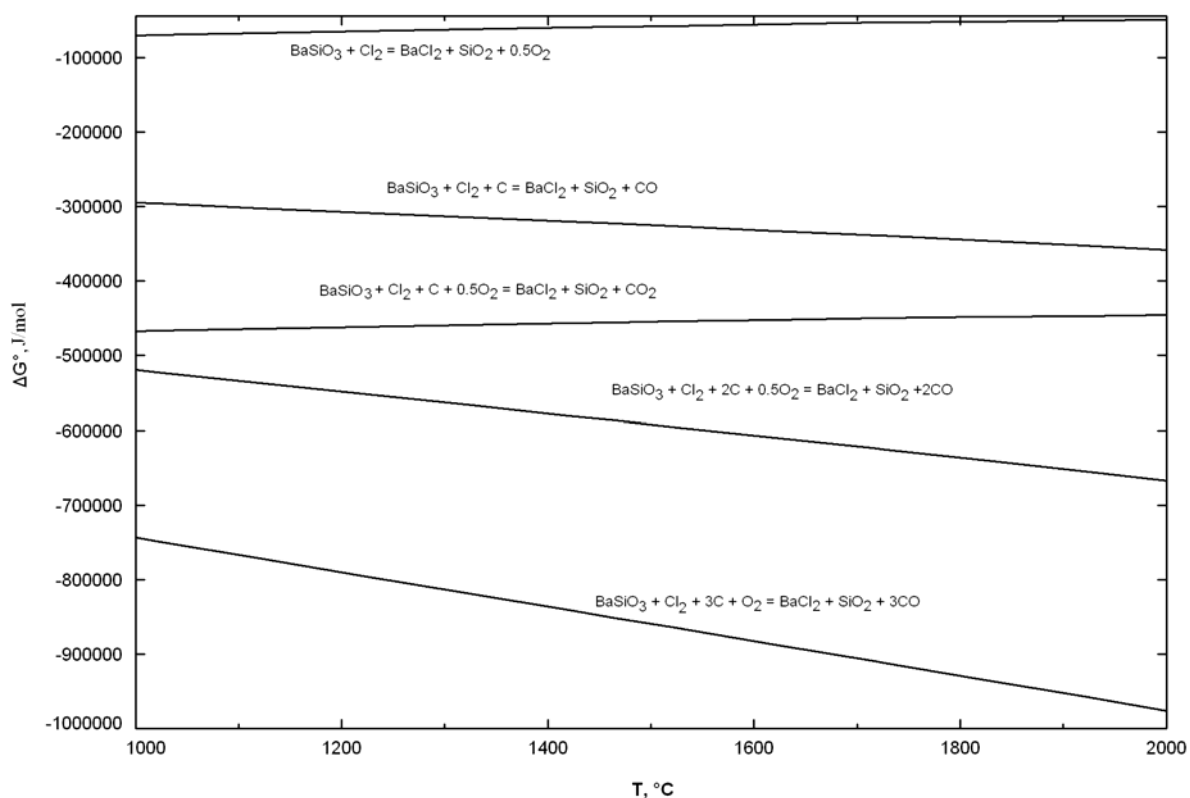
2. ábra A BaSO₄ és a Cl₂ reakciójának termodinamikai szabadentalpia-változása az ívkemencében történő acélgégyártás körülményei között

2.3.2. A 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 fog alakulni (3. ábra) az alábbi reakciók alapján:



A metaszilikát kloriddá alakulásának termodinamikai viszonyait a 3. ábra mutatja be.

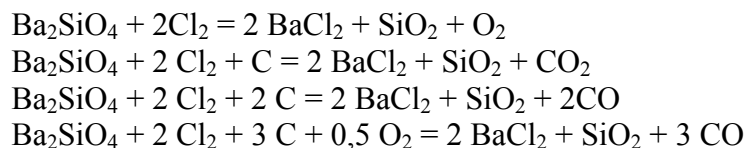


3. ábra A BaSiO₃ és a Cl₂ reakciójának termodinamikai szabadentalpia-változása az ívkemencében történő acélgyártás körülményei között

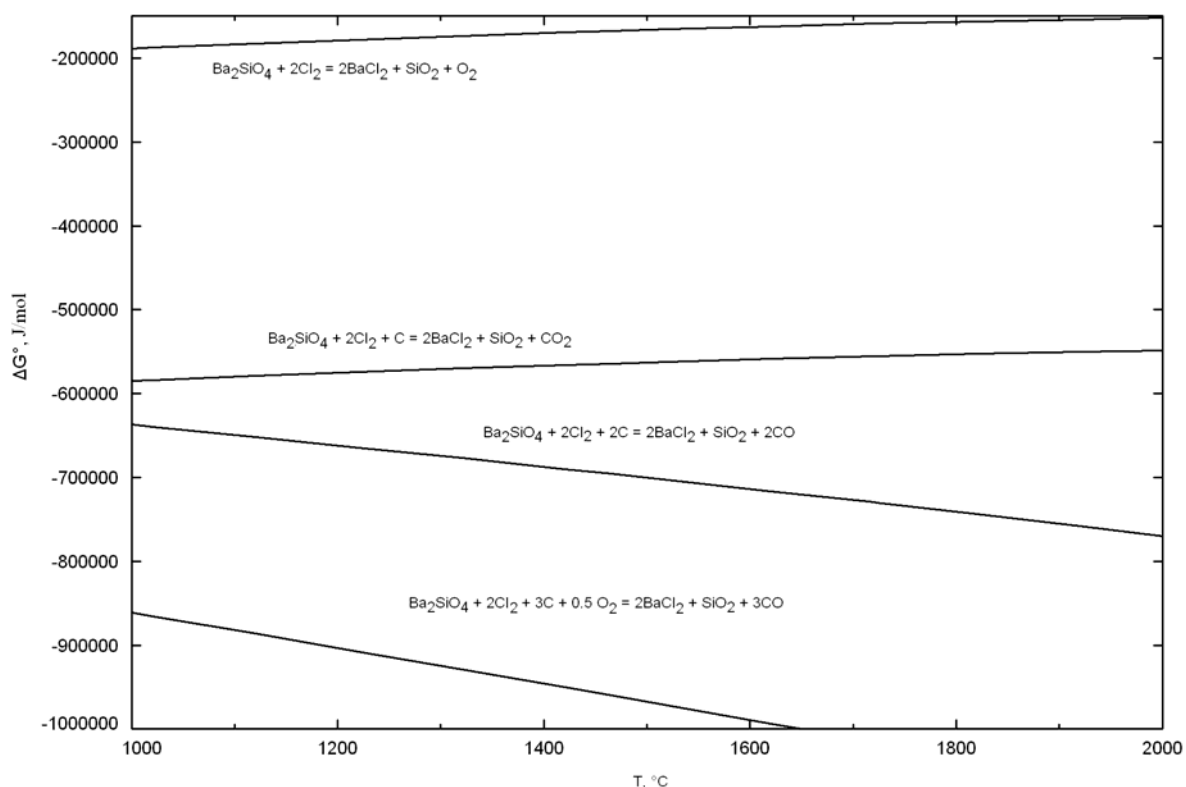
2.3.3. Az ortoszilikát kémiai reakciói az acélgyártás körülményei között

Az ortoszilikát a metaszilikáthoz hasonló módon viselkedik. Kloridképződésének termodinamikai szabadentalpia-változása azonban még negatívabb, mint a metaszilikát esetében (4. 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:



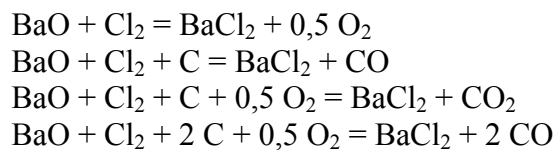
Az ortoszilikát kloriddá alakulásának termodinamikai viszonyait a 4. ábra mutatja be.



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

2.3.4. Az oxid kémiai reakciói az acélgártás körülményei között

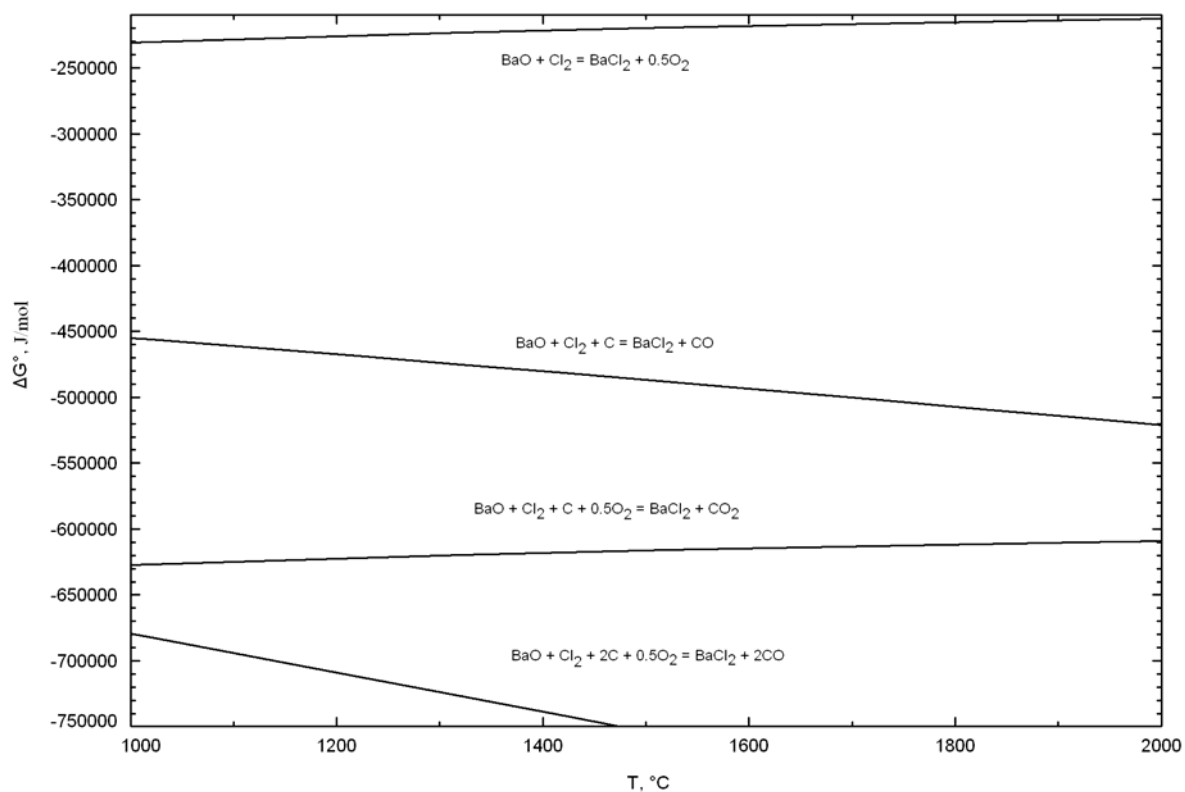
A lehetséges kémiai reakciók a következők:



Az általam vizsgált körülmények közt megvan a termodinamikai valószínűsége, hogy a bárium-oxid kloridot képezzen bármely itt feltüntetett kémiai reakcióegyenlet alapján.

Az ívkemencés acélgégyártási körülmények (nagy hőmérséklet, oxigén és karbon jelenléte) miatt az oxid kloridképzése –számítások alapján– már 700°C felett egyértelműen az utolsó reakció alapján zajlik le, mivel ennek valószínűsége a legnagyobb (5. ábra) annak ellenére is, hogy lokálisan elképzelhető a többi reakció is.

Az oxid kloriddá alakulásának termodinamikai viszonyait a 5. ábra mutatja be.



5. ábra A BaO és a Cl₂ reakciójának termodinamikai szabadentalpia-változása az ívkemencében történő acélgégyártás körülményei között

2.4. Az ívkemence anyagmérlege a bárium nyomon követésére

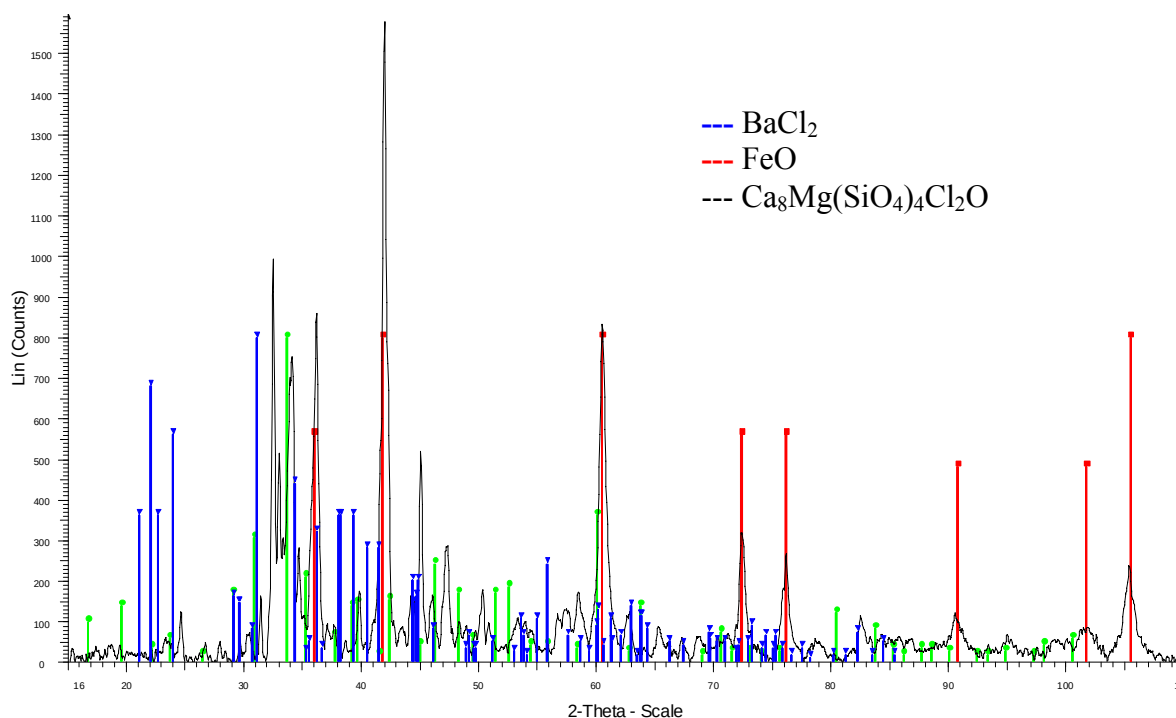
A bárium viselkedésének elmélete alapján elkészítettem az acélgégyártási folyamat anyagmérlegét (3. táblázat) annak megállapítására, hogy az elméleti feltevések nyomon követhetők-e a gyakorlatban is, azaz a számításokat alátámasztják-e az üzemi körülmények közt gyártott acél mellett keletkezett salak és szállópor elemzési eredményei is. A számításokhoz el kellett végeznem az összetételi meghatározásokat, majd a fajlagos anyagfelhasználás függvényében számítottam ki az anyagmérlegben bemutatott értékeket. Az ívkemence anyagmérlegének kivételi és bevételi oldala közt megjelenő különbség és a többi tényező nagy pontossága alapján bizonyítható, hogy a legjelentősebb báriumforrás acélgégyártó 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 vízzoldható formában van jelen a bárium.

A mérleg elemek	INPUT												OUTPUT								Eltérés
	Vas- és acélhull.		Égetett mész		Koks		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	kg/t		
Fe	1052,13	91,04											992,80	99,28	57,30	26,45	2,02	18,01		0,00	
C	5,26	0,50			18,34	89,00	0,76	50,27				4,04	74,87	0,80	0,08				x	27,61	
Si	8,99	0,78												0,03	0,00					8,96	
Mn	8,81	0,76												1,50	0,15	7,30	3,37			0,00	
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					0,66	0,31		0,01	0,07	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

3. táblázat A villamos ívkemence anyagmérlege

2.5. A salak bárium- és klórtartalmának kimutatása műszeres elemzéssel

A salakban található bárium és klór által alkotott fázisokat rtg-diffrakciós méréssel lehet meghatározni. A kis koncentrációk, a nagyszámú salakalkotó elem és a vegyületképzés sokfélesége miatt a mérés háttérzaja nagy, ami kiértékelést jelentősen megehezíti.



6. ábra A salak rtg-diffraktogramja

A 6. ábrán nem láthatók kiugró csúcsok a bárium-klorid vonalainál, azonban a termodinamikai számításokkal alátámasztva elfogadható értékeket kaptam.

3. A salakból kioldódó alkotóelemek környezetterhelő hatásainak csökkentése

3.1. 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 pedig egy vasúti kocsinál már elegendő báriumforrás lehet. A talajjal 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 bevett gyakorlat –elsősorban nagy hulladékgigény 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-oxidral ebben az esetben is számolni kell.

3.2. Salakkezelési eljárások alkalmazása

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 osztályzásra, mert a salak fizikai megjelenése alapján besorolhatóvá válik adott mérettartományba.

3.2.1. 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. 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 –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, az eredményeket a 4. táblázat foglalja össze.

4. 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	$2 \cdot 10^{-4} \dots 3 \cdot 10^{-4}$	$0 \dots 8 \cdot 10^{-6}$

3.2.2. A salakok gyorshűtése

Szakirodalomból ismert, kísérleteim során is tapasztalt tény, hogy gyors hűlés hatására a nagy szabad kalciumoxid-tartalmú, magnézium-oxidot is tartalmazó közetolvadékok jól keramizálódnak. Ezt a jelenséget az üvegiparban hasznosítják 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. Azokban az üzemekben, ahol nem alkalmaznak valamilyen salakkezelési eljárást, salaküstbe engedik a salakot és elszállítják további feldolgozásra engedéllyel rendelkező salakfeldolgozó üzembe.

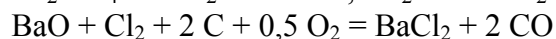
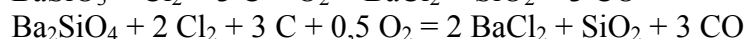
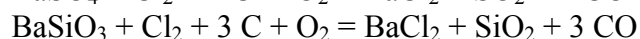
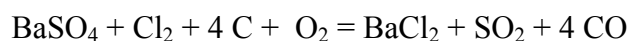
Szállítás közben van idő a salak jelentős hűlésére. A kiürítés helyszínén a salak fő tömege még folyékony halmazállapotú, ellenben a nagy tömeg miatt jelentős hőtartalékkal rendelkezik, így az ürítés helyszínén a salak viszonylag lassan hűl le és kristályos szerkezet alakul ki benne.

Gyors hűtéssel fenn lehet tartani azt az üvegszerű, amorf állapotot, mely szerkezetileg a SiO_2 -os dúsítással érhető el.

4. Az új tudományos eredmények tézisei

A disszertációban bemutatott kutatási eredményeimet –azaz a 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 2. ábra (2.3.1. fejezet), a 3. ábra (2.3.2. fejezet), 4. ábra (2.3.3. fejezet) és az 5. ábra (2.3.4. 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 kokszt 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-szilikaté.

(A vizsgált báriumvegyületek termikus disszociációjának termodinamikai feltételei az ívkemencében történő acélgyártás körülményei között nem adottak.)

- 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 vízdoldható 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.

Ssz.	Publikáció	Dátum
	<i>Hans-Dieter Schmidt, Dr. Grega Oszkár, Dr. Werner Kepplinger, Dr. Nagy Géza, Márkus Róbert</i> Új salakkezelési technológia a talajvízvédelmi előírásokra tekintettel	2004. 11. 05.
1.	V. Környezettudományi Tanácskozás - Vízvédelem, vízhasznosítás Győr - Konferencia kiadvány, pp 66-73.; publikáció + előadás	
	<i>Márkus Róbert</i> Primer elektroacélgyártási salakok hasznosításának lehetőségei	
2.	Doktoranduszok fóruma Miskolc - Szekciókiadvány; publikáció+előadás	2004. 11. 09.
	<i>Márkus Róbert, Dr. Grega Oszkár, Taszner Zoltán, Hudákné Nagy Margit</i> Útépítési célra szolgáló salakok előállítására kidolgozott új technológia	
3.	Mechatronika, anyagtudomány Miskolc - A Miskolci Egyetem közleménye pp 31-36.; HU ISSN 1589-827X; publikáció + előadás	2005. 02. 25.
	<i>Róbert Márkus</i> New Slag Treatment Technology for Road-Works microCAD 2005 International Scientific Conference Miskolc - Konferencia kiadvány pp 25-29.	
4.	ISBN 963 661 646 9 ö ISBN 963 661 650 7; publikáció + előadás	2005. 03. 10-11.
	<i>Dr. Grega Oszkár, Márkus Róbert</i> Acélgyártási melléktermékek felhasználhatóvá tétele	
5.	XI. Ipari Környezetvédelmi Konferencia és Szakkiállítás Lajosmizse - Konferenciakiadvány pp 171-185.; publikáció + előadás	2005. 03. 21-23.
	<i>Taszner Zoltán, Márkus Róbert, Dr. Grega Oszkár, Dr. Alfred Ender</i> Konverteres acélgyártási folyamat optimalizálása a hulladékbetét összetételének indirekt meghatározásával	
6.	VII. Bányászati, Kohászati, Földtani Konferencia Nagyvárad - Konferencia kiadvány pp 65. ISBN 973-7840-02-X; publikáció	2005. 03. 31- 04. 03.

- Márkus Róbert, Dr. Grega Oszkár, Taszner Zoltán, Feledi Dezső*
Primer elektroacélgyártási salakok hasznosíthatóvá tétele
VII. Bányászati, Kohászati, Földtani Konferencia 2005. 03. 31- 04.
7. Nagyvárad - Konferencia kiadvány pp 54. 03.
ISBN 973-7840-02-X;
publikáció + előadás
- Róbert Márkus*
Application of metallurgical by-products in building industry
Materialy I Technologie XXI Wieku
8. Katowice - Konferencia kiadvány pp 52-61. 2005. 05. 12.
ISBN 83-89776-05-7;
publikáció + előadás
- Márkus, R., Grega, O., Taszner, Z., Alfred, E., Feledi, D.*
The EAF Slag as Product
International Conference on Clean Technologies in the Steel
9. Industry 2005. 06. 06-08.
Balatonfüred - Konferencia kiadvány pp. 272-281.;
publikáció + előadás
- Márkus Róbert, Dr. Grega Oszkár*
Primer elektroacélgyártási salakok felhasználása az építőiparban
Országos Anyagtudományi, Anyagvizsgálati és Anyaginformatikai
Konferencia és Kiállítás
10. Balatonfüred - Materials Science Forum (impact factor: 0,602) pp. 2005. 10. 9-11.
671-678.
ISBN 0-87849-426-x
ISBN 13 978-0-87849-426-2
www.scientific.net;
publikáció + előadás
- Róbert Márkus, Oszkár Grega*
Electric-arc Furnace Slag Utilization in the Construction Industry
microCAD 2006 International Scientific Conference
11. Miskolc - Konferencia kiadvány pp 71-76. 2006. 03. 16-17.
ISBN 963 661 700 7 ö
ISBN 963 661 703 1;
publikáció + előadás
- Márkus Róbert, Dr. Grega Oszkár*
Környezettudatos salakkezelési eljárások alkalmazása
VIII. Bányászati, Kohászati, Földtani Konferencia
12. Sepsiszentgyörgy - Konferencia kiadvány pp 248-252. 2006. 04. 6-9.
ISBN 973-7840-09-7;
publikáció + előadás

- Márkus Róbert*
Acélműi filterporok cementipari hasznosítási lehetőségei
13. Tudományos Diákfórum 2006. 2006. 06. 08.
Miskolc - Programfüzet;
előadás
- Márkus R., Grega O.*
EAF-slag treatment technology
Acta Metallurgica Slovaca
14. Strbske Pleso - Konferencia kiadvány pp 269-276. 2006. 06. 20-22.
ISSN 1335-1532;
publikáció + előadás
- Dr. Grega Oszkár, Márkus Róbert, Dr. Nagy Géza*
Talajbarát útépitőanyag kohászati salakanyagból
15. VI. Környezettudományi Tanácskozás - Litoszféra védelem 2006. 11. 10.
Győr - Konferencia kiadvány pp 29-37.;
publikáció + előadás
- Márkus Róbert*
Villamos ívfényes acélgyártási salakok kezelésének és hasznosításának környezetvédelmi vonatkozásai
16. IX. Bányászati, Kohászati, Földtani Konferencia 2007. 03. 29-
Buziásfürdő - Konferencia kiadvány pp 105-108. 04. 01.
ISSN 1842-9440;
publikáció + előadás
- Koleszár Péter, Márkus Róbert*
Acélműi szállóporok ásványtani-geokémiai jellemzői
17. IV. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia 2008. 03. 28-29.
Debrecen - Konferencia;
Előadás
- Márkus Róbert*
Salakrendszerek alkotói metallurgiai viselkedésének termodinamikai háttere
18. XI. Bányászati, Kohászati, Földtani Konferencia 2009. 04. 02-05.
Máramarossziget - Konferencia kiadvány pp 195-196.
ISSN 1842-9440;
publikáció + poszterelőadás