



T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AĞIR METALLER İÇEREN
ÇELİK SANAYİİ ATIKLARININ
STABİLİZASYONU VE SOLİDİFİKASYONU**

Güray SALİHOĞLU

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA 2007



T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AĞIR METALLER İÇEREN
ÇELİK SANAYİİ ATIKLARININ
STABİLİZASYONU VE SOLİDİFİKASYONU**

Güray SALİHOĞLU

Prof. Dr. Vedat PINARLI
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA 2007

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AĞIR METALLER İÇEREN
ÇELİK SANAYİİ ATIKLARININ
STABİLİZASYONU VE SOLİDİFİKASYONU**

Güray SALİHOĞLU

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 26 / 02 / 2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr.Vedat PINARLI
ASİL ÜYE

Prof.Dr. Pervin ANIŞ
ASİL ÜYE

DoçDr.Yücel TAŞDEMİR
ASİL ÜYE

Doç.Dr. Ufuk ALKAN
ASİL ÜYE

Dr. Nedim VARDAR
ASİL ÜYE

ÖZET

Çelik endüstrisinin en büyük çevresel problemlerinden biri de yüksek miktarlarda ürettiği baca tozlarının bertarafıdır. Baca gazı arıtma sistemlerinde toplanan bu tozlar, içerdikleri ağır metallerin sızma potansiyeli nedeniyle Türk, Avrupa Birliği ve ABD yönetmeliklerince tehlikeli atık olarak sınıflandırılmaktadır. Bu çalışmanın amacı çelik sanayi atık baca tozlarını (ABT) tehlikesiz hale getirmektir. Çalışmada ABT'ye tehlikelilik özelliği kazandıran çinko ve kurşun oksitlerin stabilizasyonu ve solidifikasyonu (S/S) araştırılmıştır.

Deneyler Bursa'daki bir çelik fabrikasından alınan baca tozu üzerinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel süreçte X ışını floresansı (XRF), X Işını difraksiyonu (XRD), tarama elektronu mikroskobu (SEM) teknikleri kullanılmış, priz süresi, basınç dayanımı (UCS), granülometre ve asit nötralizasyon kapasitesi (ANC) deneyleri yapılmış, Toksikite Özelliklerini Sızdırma Prosedürü (TCLP) ve Sentetik Yağışla Sızdırma Prosedürü (SPLP) ekstraksiyon testleri uygulanmış ve ağır metal okumaları yapılmıştır. ABT %5-90 arasında değişen oranlarda Portland Çimentosu ve/veya çeşitli katkılarla karıştırılarak harç veya pasta örnekleri hazırlanmış, örnekler 0-360 gün arasında değişen periyotlar boyunca su ve/veya hava kürüne tabi tutulmuşlardır. Kür sürelerinden sonra örneklerin (S/S ürünlerinin) tehlike özellikleri belirlenmiştir.

ABT'nin stabilizasyonunda uçucu kül, çimento fırını tozu ve tufalin Portland çimentosu kadar etkili olmadığı, Portland çimentosunun ana bağlayıcı olarak tek başına uygulanmasının daha olumlu sonuçlar verdiği görülmüştür. Örneklerdeki kum uygulaması stabilizasyonu olumsuz etkilemiş, yüksek miktarlardaki ABT'nin beton yapı malzemesi olarak kullanımı mümkün olmamıştır. Portland çimentosuyla yapılan denemelerde atık yüzey alanının artırılmasının dahi depolanabilirlik sınır değerlerinin sağlanması için yeterli olmadığı görülmüştür. Kireç ABT içindeki ağır metal stabilizasyonunu sağlamak için gerekli pH şartlarını sağlamaya yardımcı olmuştur. Nihai pH'ın stabilizasyonda önemli ve belirleyici bir faktör olduğu ve depolanabilirlik sınır değerlerinin sağlanması için S/S sisteminin pH'ının, ağır metallerin çözünürlük aralığına göre ayarlanması gerektiği bulgulanmıştır. ABT stabilizasyonu için kireç ve Portland çimentosu kombinasyonunun uygun bir seçenek olduğu belirlenmiş, arıtma metodu formüle edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tehlikeli Atıklar, Çimento, TCLP, Baca Tozu, Kireç

ABSTRACT**STABILIZATION AND SOLIDIFICATION OF HEAVY METALS
CONTAINING STEEL FOUNDRY WASTES**

One of the most serious environmental problems of steel industry is the disposal of the flue dust generated. The dust collected at baghouse filters at foundries are categorized as hazardous waste according to Turkish, European and United States regulations because of the leaching potential of the heavy metals it contains. The purpose of this study was to detoxify the waste flue dusts of the steel industry. Stabilization and solidification (S/S) of zinc and lead oxides in the dust was investigated in this study.

The experiments were carried out on the dust of a steel foundry in Bursa. X-Ray fluorescence (XRF), X-Ray Diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) techniques were used, setting time, unconfined compressive strength (UCS), granulometre, and acid neutralization capacity tests were carried out, Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP), Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP) extractions were conducted, and heavy metal leachings were measured during the experimental process. The dust was mixed with Portland cement and/or other binders with different ratios, and mortar and paste samples were prepared. The samples were air and water cured during different periods varying between 0-360 days. The toxicity characteristics were determined after the curing periods.

Fly ash, cement kiln dust and rust scale were not found as efficient as Portland cement in dust stabilization. Use of sand in the samples adversely effected the stabilization, and recycling of high amounts of dust as construction material was not found to be possible. The experiments conducted by using Portland cement showed that even the increase in the waste surface area was not sufficient to achieve the landfilling criteria. Lime used in the samples assisted to obtain the necessary pH conditions to stabilize the heavy metals in the dust. The final pH was found to be one of the most determinative factors in the dust stabilization. It was seen that the pH of the S/S system should be adjusted according to the solubility range of the heavy metals. The binder containing lime and Portland cement was found to be the optimum combination for dust stabilization, and a formulation was provided as a treatment option.

Key Words: Hazardous Waste, Cement, TCLP, Baghouse Dust, Lime

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
KULLANILAN KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Gerekçe	1
1.3. Çalışmanın Amacı	4
1.4. Çalışmanın Kapsamı.....	6
1.4.1. Tezin Bölümleri	9
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	10
2.1. S/S Teknolojisi	10
2.1.1. Giriş.....	10
2.1.2. S/S Ürünü Bileşenleri.....	14
2.1.3. Çimento ve Atık Arasındaki Uyum	18
2.1.4. Kirleticilerin Kimyasal Fiksasyonu.....	19
2.1.5. Atığın Fiziksel Enkapsülasyonu.....	20
2.1.6. S/S Ürününün Kirleticileri Sızdırması	21
2.1.7. S/S Ürününün Değerlendirilmesi	21
2.2. Çelik Sanayi Baca Tozlarının Yönetimi.....	25
2.2.1. Karakterizasyon.....	25
2.2.2. Geri Kazanım	27
2.2.3. Stabilizasyon/Solidifikasyon.....	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	34
3.1. Aşama 1: Farklı Katkılarla ABT Stabilizasyonu /Solidifikasyonu	34

3.1.1.	Malzeme	34
3.1.2.	Deneysel Süreç	34
3.2.	Aşama 2: Harç ve Pasta Örnekleri ve TCLP Yanında SPLP	36
3.2.1.	Malzeme	36
3.2.2.	Deneysel Süreç	36
3.3.	Aşama 3: Yüzey Alanı Etkisi.....	39
3.3.1.	Malzeme	39
3.3.2.	Deneysel Süreç	39
3.4.	Aşama 4: Bağlayıcı Olarak Kireç ve Çimento.....	41
3.4.1.	Malzeme	41
3.4.2.	Deneysel Süreç	41
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1.	Giriş	43
4.2.	Atık ve Bağlayıcı Karakterizasyonu.....	46
4.2.1.	Bağlayıcı Karakterizasyonu	46
4.2.2.	Genel Atık Karakterizasyonu	47
4.3.	Aşama 1: Farklı Katkılarla ABT Stabilizasyonu /Solidifikasyonu	53
4.3.1.	Karakterizasyon.....	53
4.3.2.	Priz Alma Deneyleri.....	54
4.3.3.	Basınç Dayanımında Görülen Değişim.....	61
4.3.4.	Zn ve Pb Sızması.....	68
4.3.5.	Giderim Verimleri	71
4.3.6.	Aşama 1: Sonuçlar	74
4.4.	Aşama 2: Harç ve Pasta Örnekleri ve TCLP Yanında SPLP	75
4.4.1.	Karakterizasyon.....	75
4.4.2.	S/S Ürünlerinde Priz Oluşumu ve Basınç Dayanımı	77
4.4.3.	S/S Ürünlerinden Metal Sızması	80
4.4.4.	Aşama 2: Sonuçlar	94
4.5.	Aşama 3: Yüzey Alanı Etkisi.....	96
4.5.1.	ABT'nin Özellikleri	96
4.5.2.	Sıcaklık Gelişimi	101
4.5.3.	Ağır Metal Sızması	105
4.5.4.	Aşama 3: Sonuçlar	112
4.6.	Aşama 4: Bağlayıcı Olarak Kireç ve Çimento.....	114
4.6.1.	Kireçle Stabilizasyon	115
4.6.2.	Kireç ve Portland Çimentosu Karışımıyla Stabilizasyon.....	118
4.6.3.	pH ve Sızdırmazlık.....	125
4.6.4.	Aşama 4: Sonuçlar	126

5. SONUÇLAR	127
5.1. Çelik Sanayi Atık Baca Tozu Stabilizasyonu	127
5.2. Türkiye’de Stabilizasyon ve Solidifikasyon Teknolojisinin Uygulanması.	129
5.3. Araştırmacılar İçin Öneriler	130
KAYNAKLAR	132
EKLER.....	144
EK 1. Kıvam Tayini	144
EK 2. Çimento Mukavemet Deneyi Deney Nümunelerinin Hazırlanması Talimatı	146
EK 3. Çimentoda Eğilmede Çekme ve Basınç Mukavemetleri Deney Talimatı	148
EK 4. Toksisite Özelliklerini Sızdırma Prosedürü (TCLP)	150
EK 5. Sentetik Yağışla Sızdırma Prosedürü (SPLP).....	151
EK 6. Asit Nötralizasyon Kapasitesi.....	152
EK 7. Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği-İlgili Kısım	153
EK 8. Avrupa Atık Kataloğu (İlgili Kısım)	155
EK 9. EPA Tehlikeli Atık Listesi (RCRA-İlgili Kısım)	158
EK 10. EPA Eşik Değerler (Universal Treatment Standards-İlgili Kısım)	159
TEŞEKKÜR	160
ÖZGEÇMİŞ.....	162

KISALTMALAR DİZİNİ

ABT: Atık Baca Tozu

ANC : Asit Nötralizasyon Kapasitesi

Ca(OH)₂: Kalsiyum hidroksit

C-S-H: Kalsiyum Silika Hidrat

EPA : Çevre Koruma Ajansı (Amerika Birleşik Devletleri)

FT : Fırın Tozu

ÖABT: Ögütülmüş Atık Baca Tozu

Pb: Kurşun

PÇ: Portland Çimentosu

SEM: Tarama Elektronu Mikroskobu

SPLP : Sentetik Yağışla Sızdırma Prosedürü

S/S : Stabilizasyon / solidifikasyon

TCLP : Toksikite Özelliklerini Sızdırma Prosedürü

TAKY : Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (Türkiye Cumhuriyeti)

TUF: Tufal

UK: Uçucu Kül

XRD: X Işını Difraksiyonu

XRF: X ışını floresansı

Zn : Çinko

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Bazı metallerin farklı pH şartlarında çözünürlüğü (Shi ve Spence 2004)	20
Şekil 3.1. Aşama 1’de izlenen adımlar	35
Şekil 3.2. Aşama 2’de izlenen adımlar	37
Şekil 3.3. Aşama 3’de izlenen adımlar	39
Şekil 3.4. Aşama 4’de izlenen adımlar	42
Şekil 4.1. Çelik sanayii girdi ve çıktı analizi	43
Şekil 4.2. Bir elektrikli ark ocağının şematik görünümü	45
Şekil 4.3. Baca tozunun priz alma sürelerine etkisi	56
Şekil 4.4. Baca tozu ve %10 uçucu külün priz sürelerine etkisi	57
Şekil 4.5. Baca tozu ve %10 çimento fırını tozunun priz sürelerine etkisi	58
Şekil 4.6. Baca tozu ve %10 tufalin priz sürelerine etkisi	59
Şekil 4.7. Farklı katkıların priz sürelerine etkisi (%10 ABT)	60
Şekil 4.8. Farklı katkıların priz sürelerine etkisi (%0 ABT)	61
Şekil 4.9. ABT ve PÇ karışımlarında basınç dayanımı	62
Şekil 4.10. Basınç dayanımlarının zamanla değişimi (farklı karışımlar)	63
Şekil 4.11. Uçucu kül varlığında basınç dayanımında görülen değişim	64
Şekil 4.12. Çimento fırını tozu varlığında basınç dayanımında görülen değişim	65
Şekil 4.13. Tufal varlığında basınç dayanımında görülen değişim	66
Şekil 4.14. TCLP sonrası Zn sızması (%10 oranında farklı katkıları)	68
Şekil 4.15. TCLP sonrası Pb sızması (%10 oranında farklı katkıları)	69
Şekil 4.16. ABT ve çimento karışımlarından değişik kür sürelerinde Zn sızması	70
Şekil 4.17. ABT ve çimento karışımlarından değişik kür sürelerinde Pb sızması	71
Şekil 4.18. Ağır metal giderim verimleri, a)Zn giderimi, b)Pb giderimi	72
Şekil 4.19. Ağır metal giderimi (Farklı katkıları), a)Zn giderimi, b)Pb giderimi	73
Şekil 4.20. ABT’nin nihai priz alma süresine etkisi	77
Şekil 4.21. ABT içeren örneklerde basınç dayanımı	78
Şekil 4.22. Pasta numunelerinde TCLP sonrası çinko sızması	81
Şekil 4.23. Pasta numunelerinde TCLP sonrası kurşun sızması	81
Şekil 4.24. Pasta numunelerinde TCLP sonrası pH değişimi	82
Şekil 4.25. TCLP: Zn ve Pb Sızması, a-b) Harç örnekleri, c-d) Pasta örnekleri	85
Şekil 4.26. Harç ve Pasta numunelerinde TCLP sonrası çinko sızması	86
Şekil 4.27. Harç ve Pasta numunelerinde TCLP sonrası kurşun sızması	86
Şekil 4.28. TCLP: Harç ve pastalarda sızıntı suyu pH’ı ve ağır metal sızması ilişkisi	88
Şekil 4.29. Pasta numunelerde TCLP ve SPLP sonrası Zn sızması	90
Şekil 4.30. Pasta numunelerde TCLP ve SPLP sonrası Pb sızması	90
Şekil 4.31. Harç numunelerinden TCLP ve SPLP sonrası Zn sızması	91
Şekil 4.32. Harç numunelerinden TCLP ve SPLP sonrası Pb sızması	91
Şekil 4.33. a) pH değişimi, b) Zn ve Pb sızması ile pH arasındaki ilişki	92
Şekil 4.34. Stabilize edilmiş ABT’nin Asit Nötralizasyon Kapasitesi (ANC)	93
Şekil 4.35. Atık baca tozunun kimyasal kompozisyonu	97
Şekil 4.36. ABT’nin X Işını difraksiyon (XRD) deseni	98
Şekil 4.37. ABT’nin SEM çekimleri, a) Büyütme: 193X, b)Büyütme:556X	99
Şekil 4.38. Partikül boyut dağılımları	100
Şekil 4.39. ABT’nin asit nötralizasyon kapasitesi (ANC)	101

Şekil 4.40. Hidratasyon reaksiyonları esnasında görülen sıcaklık gelişimi.....	104
Şekil 4.41. Orijinal ABT içeren örneklerden Zn sızması.....	105
Şekil 4.42. Öğütülmüş ABT içeren örneklerden Zn sızması	105
Şekil 4.43. Orijinal ABT içeren örneklerden Pb sızması	106
Şekil 4.44. Öğütülmüş ABT içeren örneklerden Pb sızması.....	106
Şekil 4.45. Orjinal ve öğütülmüş ABT içeren örneklerden Zn ve Pb sızması	108
Şekil 4.46. Öğütülmüş ve öğütülmemiş ABT içeren örneklerde pH değişimleri	110
Şekil 4.47. SPLP sonrası ABT ve ÖABT içeren örneklerdeki Zn ve Pb Sızması,	112
Şekil 4.48. ABT'nin kireçle stabilizasyonu	117
Şekil 4.49. ABT'nin kireç ve PÇ karışımıyla stabilizasyonu (karışım oranı 1:1).....	121
Şekil 4.50. ABT'nin kireç ve PÇ karışımıyla stabilizasyonu (karışım oranı 1:9).....	124
Şekil 4.51. Sızıntı suyunun pH'ıyla Zn ve Pb sızması arasındaki ilişki (TCLP)	125

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. Sunulan çalışmanın amacı ve hedefleri	4
Tablo 1.2. Sunulan çalışmanın literatüre katkısı	5
Tablo 1.3. Çalışmanın ana aşamaları	7
Tablo 2.1. S/S'in genel kirletici grupları üzerindeki etkinliği	13
Tablo 2.2. Portland çimentosunun kimyasal kompozisyonu	14
Tablo 4.1. Çelik sanayii katı atıklarının miktarları ve bertaraf yolları.....	44
Tablo 4.2. Bağlayıcı materyallerin kimyasal kompozisyonu.....	46
Tablo 4.3. Tufal örneğinin kimyasal kompozisyonu	47
Tablo 4.4. Tufal örneğinin kimyasal kompozisyonu (oksit form)	47
Tablo 4.5. Baca tozunun kimyasal kompozisyonu (ortalama).....	48
Tablo 4.6. Baca tozunun kimyasal kompozisyonu (ortalama-oksit form).....	49
Tablo 4.7. Baca tozu kompozisyonlarının karşılaştırılması (Genel ortalama).....	50
Tablo 4.8. Baca tozu kompozisyonlarının karşılaştırılması (oksit form).....	52
Tablo 4.9. Baca tozunun kimyasal kompozisyonu	53
Tablo 4.10. Çimentonun ve katkı maddelerinin kimyasal kompozisyonu.....	54
Tablo 4.11. Priz alma deneyleri sonuçları.....	55
Tablo 4.12. ABT ve PÇ'nin fiziksel özellikleri ve kimyasal kompozisyonu.....	76
Tablo 4.13. SPLP sonrası Zn ve Pb sızması.....	89
Tablo 4.14. ABT ve Portland çimentosunun (PÇ) kimyasal kompozisyonu	96
Tablo 4.15. ABT ve Portland çimentosunun (PÇ) kimyasal kompozisyonu	114

1. GİRİŞ

1.1. Giriş

Çelik, Antarktika haricinde dünyanın her kıtasında, 50 ülkede üretilmektedir (Anonim 2006). Hemen hemen bütün üretim sektörlerine hammadde sağlayan çelik endüstrisi, bir ülkenin endüstrileşmesinde ve ekonomik kalkınmasında önemli bir rol oynamaktadır.

Atık, endüstriyel üretimin kaçınılmaz bir sonucudur. Çelik endüstrisinin en büyük çevresel problemlerinden biri de yüksek miktarlarda ürettiği tehlikeli atıkların bertarafıdır. Çelik endüstrisinde önemli miktarlarda baca tozu üretilmektedir. Baca gazı arıtma sistemlerinde toplanan bu tozlar, içerdikleri ağır metallerin sızma potansiyeli nedeniyle Türk, Avrupa Birliği ve A.B.D. yönetmeliklerince tehlikeli atık olarak sınıflandırılmaktadır. Bu atıklar gerektiği gibi kontrol edilmediklerinde, atık içerisindeki ağır metaller akarsulara, göllere taşınabilmekte, yeraltı suyuna sızabilmektedir. Ağır metaller balık veya diğer organizmalar tarafından tutunabilmekte ve besin zinciri yoluyla insana ulaşabilmektedir.

Baca tozlarına maruz kalmak ciddi sağlık problemlerine yol açmaktadır. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı'ndan alınan bilgilere göre çelik sanayiinde çalışan işçilerde akciğer kanseri riskinin arttığına dair bulgular vardır (Anonim 1989a). Baca tozlarına maruz kalındığında akciğer dokularının akut olarak tahribatı sonucu akciğer sistemi fonksiyonları etkilenebilir, akciğer kanseri gelişebilir (Anonim 2005a). Akciğerler yoluyla soluma sonucu hedef organ tahribatı ve/veya sistemik toksik etkiler ortaya çıkabilmektedir (Anonim 2005a).

Çelik endüstrisi atık baca tozları, taşıdığı tehlikeli özellikler nedeniyle gerek doğrudan gerekse dolaylı maruz kalma yoluyla insan ve çevre sağlığına yüksek oranda zarar verme potansiyeline sahiptir. Bu atıkların uygun önlemler alınarak bertaraf edilmesi gerekmektedir.

1.2. Gerekçe

Endüstriyel kalkınma sürdükçe çelik üretimi de artan bir hızla sürecektir. 2005 yılı içerisinde dünyada yaklaşık 1129,4 milyon ton çelik üretilmiştir (Anonim 2006).

Temelleri 1930 yıllarında atılan Türk demir ve çelik sektörü, Türk ekonomisinin endüstrileşmesinde ve kalkınmasında önemli bir rol oynamaktadır. 2005 yılında 13 milyon ton üzerindeki hurda ithalatıyla Türkiye, dünyada en fazla hurda ithal eden ülke konumundadır. 2005’de Türkiye’de üretilen çelik miktarı 21 milyon tona ulaşmıştır. (Anonim 2006).

Çelik iki temel yolla elde edilir: a) Oksijen fırınıyla ham maddeden (demir cevheri, kireçtaşı ve kömür), ve b) Elektrikli ark ocağıyla hurdadan. 2005 yılında dünyada üretilen çeliğin %31’i elektrikli ark ocağı yöntemiyle elde edilmiştir (Anonim 2006).Türkiye’de ise elektrikli ark ocağı yöntemiyle çelik üretim oranı %64’ün üzerindedir (Orhan 2005).

Çelik fabrikalarının yaşadığı en büyük problemlerden biri, elektrikli ark ocağında üretilen tozların bertarafıdır. Elektrikli ark ocağındaki eritme esnasında çeşitli metaller uçucu hale gelirler. Daha sonraki oksijenle temas ve soğuma sürecinde bu elementler çok ince bir toz oluşturur. Bu toz genellikle baca gazı arıtma ünitelerinde toplanır. Tipik bir elektrikli ark ocağı işletiminde üretilen çeliğin yaklaşık %2 kadarlık bir kısmı baca tozuna dönüşür (Anonim 2001a). Çinko, kurşun gibi metaller, çeliğin erime sıcaklığında uçucu hale geçtikleri için baca tozunda da fazla miktarlarda bulunurlar.

Çelik endüstrisi atık baca tozu (ABT) bertarafıyla ilgili temel problem, bu tozun tehlikeli olmasında ve yüksek miktarlarda üretilmesinde yatmaktadır. ABT’nin üretim miktarı sürekli artış göstermektedir. 2005 yılında Türkiye’de 268 300 ton ABT üretilmiştir. Üretilen ABT’nin çevresel ve yasal açıdan uygun bir şekilde bertaraf edilip edilmediği tartışmaya açık bir konudur. Türkiye’deki genel uygulama baca tozunun çelik fabrikaları yakınındaki açık alanlara gerekli önlemler alınmadan depolanması şeklindedir. ABT bazı fabrikalarda taşımayı kolaylaştırmak ve rüzgârın dağıtma etkisini azaltmak için ıslatıldıktan veya pelet haline getirildikten sonra depolanmaktadır. Ancak ABT’yi bu şekilde toplamak ve depolamak ancak geçici ve kısmi bir çözüm sunmaktadır.

ABT, içinde bulundurduğu çinko (Zn) ve kurşun (Pb) gibi ağır metallerin önemli miktarlardaki sızma potansiyelleri nedeniyle tehlikeli atık olarak sınıflandırılmaktadır. ABT Türk, Avrupa Birliği (AB) ve Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından tehlikeli atık kategorisinde listelenmektedir. ABT, Türk Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (Anonim 2005b) ve Avrupa Atık Katalogu’nda (Anonim 2001b)

No. 10 02 07 koduyla “demir ve çelik endüstrisinden kaynaklanan atıklar: tehlikeli maddeler içeren ve elektrikli ark fırınlarının gaz arıtımı sonucu ortaya çıkan atıklar” ifadesiyle ve EPA tehlikeli atık listesinde (Anonim 1999) K061 koduyla “çelik üretiminde elektrikli ocaklarda emisyon kontrolünde üretilen toz/çamur” olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle ABT'nin tehlikeli atık depolama alanında depolanması veya uygun bir arıtma sonucu tehlikesiz hale getirilerek evsel atık depolama alanlarında depolanması gerekmektedir.

Baca tozunun kimyasal kompozisyonu çeşitli araştırmacılar tarafından araştırılmıştır. Baca tozunda en yaygın bulunan metallerin demirin (Fe) dışında Zn, Pb, Cr, Cd olduğu bulunmuştur (Pereira ve ark. 2001, Pelino ve ark. 2002, Sofilic ve ark. 2004, Orhan 2005). Farklı fabrikalardan çıkan baca tozları, benzer özellikler göstermekle birlikte arıtma verimini etkileyebilecek farklılıklar da taşıyabilmektedirler. ABT kompozisyonu, hurda kalitesine, tesiste kullanılan katkı maddelerine, üretilen çeliğin tipine göre değişebilmektedir. Örneğin, galvanize çelik hurdanın kullanımı, baca tozu içerisindeki Zn miktarını doğrudan artıracaktır. ABT içerisindeki Zn miktarı %7-40 arasında, kurşun miktarı da %4-9 arasında değişebilmektedir (Orhan 2005). Bu yüzden dünyada baca tozu için çeşitli arıtma seçenekleri sunulmasına rağmen her baca tozuna özel bir arıtma metodunun formüle edilmesi gerekmektedir.

Türkiye’de tehlikeli atıklar, tehlikeli atık depolama alanında depolanmakta veya yakılmaktadır. Yanma kaybı değeri düşük olduğu için (%10 civarında) baca tozu bertarafında yakma yönteminin uygulanması uygun değildir. Türkiye’de yalnızca 1 tane lisanslı tehlikeli atık depolama alanı bulunmaktadır. Tehlikeli atık üreticileri, atıklarını İzmit Atık ve Artıkları Arıtma, Yakma ve Değerlendirme Tesisi’ne (İZAYDAŞ) gönderebilmektedirler. Üretici, atıklarının bertarafı için hem taşıma maliyetini hem de ton başına bertaraf maliyetini karşılamak zorunda olduğundan, yüksek atık miktarlarının ekonomik maliyeti üreticiyi zor duruma düşürebilmektedir. Tehlikeli atık bertarafında, özellikle ABT gibi çok miktarlarda üretilen atıkların bertarafında daha ekonomik alternatif yöntemlerin uygulanması gerekli olmaktadır.

Maliyetin yanı sıra dikkat edilmesi gerekli bir başka husus da mevcut tehlikeli atık depolama alanının kapasitesidir. İZAYDAŞ Endüstriyel Katı Atık Düzenli Depolama Alanı'nın toplam hacmi 949 919 m³'tür. Türkiye’de üretilen 268 300 ton ABT'nin bu alana depolanması durumunda alan hacminin bu ihtiyacı karşılamayacağı, yaklaşık 14

yıl içerisinde sadece baca tozunun bu alanı doldurabileceği açıktır (ABT'nin özgül ağırlığı $4,0 \text{ g.cm}^{-3}$ 'tür.). Baca tozu bertarafı için alternatif metotların bulunması gerekliliği açıktır.

Bu çalışma, ABT bertarafı için uygun ve ekonomik bir çözüm arayışının ürünüdür. Çelik sanayiinde üretilen atık baca tozu, solidifikasyon/stabilizasyon olarak bilinen teknolojiyle tehlikesiz hale getirilmeye çalışılmıştır.

1.3. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın temel amacı tehlikeli atık sınıfına giren çelik sanayi baca tozlarını tehlikesiz hale getirmektir. ABT'ye tehlikelilik özelliği kazandıran çinko ve kurşun oksitlerin stabilizasyonu ve solidifikasyonu araştırılmıştır. Çalışmanın amacı ve hedefleri Tablo 1.1'de verilmektedir:

Tablo 1.1.Sunulan çalışmanın amacı ve hedefleri

Amaç
Tehlikeli atık olarak sınıflandırılan çelik sanayi atık baca tozunu (ABT) tehlikesiz hale getirmek ve bu atığın evsel atık depolama alanlarında bertaraf edilebilmesini sağlamak
Hedefler
<ol style="list-style-type: none"> 1. ABT'yi tanımak, 2. ABT'nin stabilizasyon/solidifikasyon (S/S) yöntemiyle yapı malzemesi olarak geri kazanılabilirliğini araştırmak, 3. ABT'nin S/S yöntemiyle bertaraf edilebilirliğini araştırmak, 4. ABT'nin evsel atık depolama alanında depolanabilmesi için bir arıtma metodu formüle etmek, 5. ABT arıtımını etkileyen faktörleri belirlemek, 6. S/S teknolojisinin uygulanmasında dikkat edilmesi gereken hususları belirlemek.

Literatürde çelik sanayi baca tozlarının stabilizasyonu ve solidifikasyonu ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda benzerlikler bulunmakla birlikte farklı sonuçların da elde edilebildiği görülmektedir. Bu nedenle her baca tozu için ayrı bir arıtma formülasyonunun gerekebileceği açıktır. Bu çalışma Bursa’da işletilen bir çelik fabrikasının baca tozunu arıtmaya çalışmıştır. Çalışma, yerel şartlara hizmet ediyor görünmekle birlikte bu alandaki literatüre de çeşitli açılar ve belli bulgularla katkı koymaya çalışmaktadır. Tablo 1.2’de çalışmanın bu alandaki literatüre katkıları verilmektedir:

Tablo 1.2. Sunulan çalışmanın literatüre katkısı

Literatüre Katkı	Gerekeçe
1. Yerel bilgi	<p>Türkiye’deki çelik sanayi baca tozlarının özellikleri ve arıtımı üzerine yerel ve küresel ölçekte yayınlanmış bir çalışma bulunmamaktadır.</p> <p>Türkiye’nin gerek Avrupa gerekse dünyada çelik üretimi konusunda önde gelen ülkelerden olduğu bilinmektedir. Ürettiği çelik miktarının fazlalığı nedeniyle ürettiği atık baca tozu da fazla olmaktadır. Baca tozları beraberlerinde bertaraf problemini de getirdiklerinden bu soruna ulusal ölçekte bir çözüm bulunması ihtiyacı ortaya çıkmaktadır. Bu ihtiyaç üzere çeşitli çalışmalar yapılarak atık daha iyi tanınmalı ve arıtım yöntemleri geliştirilmeye çalışılmalıdır. Bu çalışma bu boşluğu doldurmak için atılan adımlardan biri olacaktır.</p> <p>Türkiye’deki çelik fabrikaları hurdayı genelde Azerbaycan, Kazakistan, Gürcistan ve Rusya gibi ülkelerden ithal etmektedir. Bu nedenle Türkiye’de üretilen ABT’nin özelliklerinin literatürde verilen örneklerden farklı olma potansiyeli bulunmaktadır. Çalışma bölgesel anlamda temsil edici olabilecektir.</p> <p>Stabilizasyon çalışmalarında atık özellikleri bağlayıcıların hidrasyon reaksiyonlarını ve stabilizasyon ürünlerinin mikro-yapısını, dolayısıyla stabilizasyon sürecinin performansını etkileyebilmektedir (Asavapisit 1997). Bu nedenle farklı kompozisyondaki atıklar için teknolojinin vereceği farklı yanıtların literatüre katkısı olacaktır.</p>
2. Farklı katkıların kullanımı	<p>Literatürdeki çalışmalarda ABT daha çok Portland çimentosu veya uçucu kül kullanılarak stabilize edilmeye çalışılmıştır (Hamilton ve Sammes 1999, Pereira ve ark. 2002). Bu çalışmada Portland çimentosu yanında çimento fırını tozu, uçucu kül, kireç ve çelik sanayinin bir başka yan atığı</p>

olan tufal (demir içerikli pas tabakası) bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Bu katkıların ABT stabilizasyonunu nasıl etkilediği izlenmiştir.

3. Kumun (agrega) etkisi Literatürdeki çalışmalarda agrega olarak kullanılan kumun stabilizasyon verimi üzerindeki etkisine değinilmemiştir. Bu çalışmada kum içeren ve kum içermeyen örnekler hazırlanarak agreganın stabilizasyon verimini nasıl etkilediği incelenmiştir.
4. Atık yüzey alanının etkisi Literatürde atık yüzey alanının stabilizasyonu etkileyebileceğinden bahsedilmekle birlikte, etkinin hangi yönde olduğuna dair bir netlik bulunmamaktadır. ABT stabilizasyonunda atık yüzey alanının etkisine dair yayınlanmış bir çalışma mevcut değildir. Bu çalışma atık yüzey alanının stabilizasyonu ne yönde etkilediğine dair bulgular içermektedir.
5. Sıcaklık gelişimi Sıcaklık, S/S teknolojisinin esas aldığı bağlayıcı ve atık arasındaki reaksiyonların hızının bir göstergesi olabilmektedir. Bu nedenle sıcaklığın izlenmesi çalışmanın verimi hakkında ipuçları verebilmektedir. Literatürde ABT stabilizasyonunda sıcaklığın izlenmesi yayınlanmış birkaç çalışmayla sınırlıdır. Sıcaklık verilerinin bu yönde kullanımı bir örnek teşkil edebilecektir.
6. Farklı bir sızma testi Literatürde S/S çalışmalarında en yaygın olarak kullanılan sızma testi TCLP olarak bilinen Toksikite Özelliklerini Sızdırma Prosedürü'dür. Bu çalışmada TCLP testini sağlayamayan stabilize edilmiş atıklar için SPLP olarak bilinen Sentetik Yağışla Sızdırma Prosedürünün uygulanabileceği ve bu testin sonuçlarıyla atığın özel bir depolama alanında depolanması yönünde nihai bir kararın alınabileceği bulgulanmıştır.
7. Kireç etkisi S/S ile ilgili literatürde yaygın olarak kullanılan kireçli yöntemler, a)kireç-esaslı, b)kireç-uçucu kül esaslı, c)kireç-kil esaslı ve d)kireç-fırın tozu esaslı yöntemlerdir (Conner 1990). Bu çalışmada kireç-Portland çimentosu esaslı bir yöntem denenmiştir. Sonuçlar kireç esaslı ve çimento esaslı yöntem sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

1.4. Çalışmanın Kapsamı

Çelik sanayinde elektrikli ark ocaklarının kullanımı sonucu oluşan ve tehlikeli olduğu yasal düzenlemelerce belirtilen atık baca tozunun tehlikesiz hale getirilmesi için

yürütülen bu çalışma 4 ana aşamada ele alınmıştır (Tablo 1.3). Her aşama bir sonraki aşamanın hazırlayıcısı olmuş, her aşamanın bulgusu yeni denemeler yapmayı gerekli kılmıştır. Tezin sunumunda da bu aşamalara sadık kalınmış, her aşamada yapılan işler ve elde edilen sonuçlar bölümler halinde verilmiştir.

Tablo 1.3. Çalışmanın ana aşamaları

Aşama No	Kapsam
1. Aşama	Farklı katkılarla ABT stabilizasyonu /solidifikasyonu
2. Aşama	Harç ve pasta örnekleri; TCLP yanında SPLP
3. Aşama	Yüzey alanı etkisi
4. Aşama	Bağlayıcı olarak kireç ve çimento

Aşama 1: ABT stabilizasyonu için farklı katkı maddeleriyle oluşturulabilecek olası seçenekler denenmiştir. Çeşitli katkı maddelerinin Portland çimentosu yanında uygulanmasının çeşitli atık tipleriyle olumlu sonuçlar verebildiği literatürden bilinmektedir. Atık olarak üretilen bu katkı maddeleri bağlayıcının ekonomik maliyetini azaltabilmekte ve bu nedenle atık yönetiminde tercih edilebilmektedir. Portland çimentosu yanında katkı olarak uçucu kül, çimento fırını tozu ve çelik sanayinin bir başka yan atığı olan tufal (demir içerikli oksit tabakası) denenmiştir. Çeşitli oranlarda uygulanan atık ve katkı maddelerinin stabilizasyona etkisi, basınç dayanımı ve Toksikite Özelliklerini Sızdırma Prosedürü (TCLP) testleriyle değerlendirilmiştir.

1. aşama sonucunda ABT'nin stabilizasyonunda hiçbir katkının Portland çimentosu kadar etkili olmadığı, Portland çimentosunun ana bağlayıcı olarak tek başına uygulanmasının daha olumlu sonuçlar verdiği görülmüştür. Sonraki aşamalara Portland çimentosuyla devam etme kararı verilmiş, diğer katkılar bu aşamada elenmiştir.

Aşama 2: Bu aşamada baca tozu stabilizasyonunda bağlayıcı olarak yalnızca Portland çimentosu kullanılmıştır. Portland çimentosuyla yapılan stabilizasyonu etkileyecek şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. Standart harç nünunelerinin yanı sıra agrega içermeyen pasta örnekleri de hazırlanarak ağır metal sızma sonuçları karşılaştırılmıştır. Bu şekilde inert malzemenin baca tozu stabilizasyonundaki etkisi araştırılmıştır. Bu aşamada baca tozu stabilizasyonunda elde edilen ürünlerin TCLP

metodunun yanı sıra Sentetik Yağışla Sızdırma Prosedürü (SPLP) metoduyla da değerlendirilmesi gerektiği ve sonuçların stabilize edilmiş atığın nihai depolanması kararı verilirken kullanılabilceği vurgulanmıştır.

2. aşama sonucunda örneklerdeki kum uygulamasının stabilizasyonu olumsuz etkilediği, ABT'nin beton yapı malzemesi olarak kullanımının mümkün olmadığı ve hazırlanan örneklerde kum kullanımının yalnızca maliyeti ve atık hacmini gereksiz artıracakı görülmüştür. Bu nedenle sonraki aşamalara kum içeriği olmayan pasta örneklerle devam etme kararı alınmıştır.

Aşama 3: Portland çimentosuyla yapılan stabilizasyonu etkileyen şartlar belirlenmeye devam edilmiştir. Atık yüzey alanının stabilizasyondaki etkisi araştırılmıştır. ABT hem orijinal haliyle hem de öğütülmüş haliyle stabilize edilmeye çalışılmış, yüzey alanı artışıyla sızma sonuçlarındaki değişim izlenmiştir. Yüzey alanının etkisi hidrasyon esnasındaki sıcaklık gelişimi izlenerek ve ağır metal sızmaları değerlendirilerek belirlenmeye çalışılmıştır.

3. aşama sonucunda atık yüzey alanının artışının stabilizasyon verimini olumlu ve olumsuz olmak üzere 2 yönde de etkileyebileceği görülmüştür. Yüzey alanının artırılmasının dahi depolanabilirlik sınır değerlerinin sağlanması için yeterli olmadığı görülmüştür. Yüzey alanı artışından alınan verimin yeterli olmadığı, yüzey alanını artırmak için tam ölçekli uygulamada ilave işlem ve maliyet gerekeceği görülerek sonraki aşamada ABT'yi orijinal haliyle uygulama kararı alınmıştır. Bu aşamanın en önemli sonucu ise yalnız başına Portland çimentosu kullanılarak yapılan stabilizasyonun ABT stabilizasyonu için yeterli olmayacağıdır. Sonraki aşamada Portland çimentosunun yanında 1. aşamada denenmemiş bir katkı maddesi kullanmaya karar verilmiştir.

Aşama 4: Bu aşamada kirecin ana bağlayıcı veya yardımcı bağlayıcı olarak kullanımının stabilizasyona katkısı incelenmiştir. Kirecin baca tozu stabilizasyonuna etkisi ağır metal sızma sonuçlarına göre değerlendirilmiştir.

4. aşama sonucunda kirecin ABT içindeki ağır metal stabilizasyonunu sağlamak için gerekli pH şartlarını sağlamaya yardımcı olduğu görülmüştür. Nihai pH'ın stabilizasyonda önemli bir belirleyici faktör olduğu ve depolanabilirlik sınır değerlerinin sağlanması için S/S sisteminin pH'ının ağır metallerin çözünürlük aralığına göre ayarlanması gerektiği görülmüştür. ABT stabilizasyonu için kireç ve Portland

çimentosu kombinasyonunun uygun bir seçenek olduğu görülmüş, arıtma metodu formüle edilmiştir.

1.4.1. Tezin Bölümleri

Tez, “GİRİŞ”, “KAYNAK ARAŞTIRMASI”, “MATERYAL ve YÖNTEM”, “BULGULAR ve TARTIŞMA” ve “SONUÇLAR” ana bölümlerinden oluşmaktadır.

GİRİŞ kısmında çalışmanın gerekliliği, önemi ve amacı üzerinde durulmaktadır.

KAYNAK ARAŞTIRMASI kısmında Stabilizasyon ve Solidifikasyon teknolojilerini anlayabilmek için gerekli kavram ve tanımlar verilmektedir. Bunun yanı sıra atık baca tozu yönetimi konusunda daha önce yapılan çalışmalar incelenmektedir. Bu alanda yapılan çalışmaların hangi düzeye geldiği yine bu bölümde ele alınmaktadır.

MATERYAL ve YÖNTEM başlığı altında çalışmanın her aşamasında atılan adımlar, yürütülen testler detaylarıyla verilmektedir. Bu bölüm, çalışmanın 4 ana aşamasını içeren 4 alt başlıkta ele alınmaktadır. Bu bölümde, çalışma yürütülürken izlenen deneysel süreçlerin yanısıra kullanılan bağlayıcılar ve atığın kaynağı hakkında bilgiler de bulunmaktadır.

BULGULAR ve TARTIŞMA başlığı altında atığın ve bağlayıcıların karakterizasyonu yapılmakta ve çalışmanın 4 ana aşamasında elde edilen bulgular tartışılmaktadır. Bu bölüm 6 alt başlıkta ele alınmaktadır. İlk iki alt başlık altında bulgulara giriş yapılmakta ve atık örneği ve bağlayıcılar karakterize edilmektedir. Sonraki 4 alt başlık altında çalışmanın 4 ayrı safhasında elde edilen bulgular verilmekte ve tartışılmaktadır.

SONUÇLAR bölümünde de bu çalışmanın literatüre kazandırdığı bulgular özetlenmekte, ABT stabilizasyonu için öneriler sunulmaktadır. Bu alanda çalışan ve çalışmayı planlayan araştırmacılar için öneriler yine bu bölümde bulunmaktadır.

Bu çalışma çelik sanayi tehlikeli baca tozlarının arıtımına pratik bir çözüm getirmeyi amaçlayan ve bu amaçla bu alandaki bilim ve teknolojiyi kullanan bir çalışmadır. Bir mühendislik problemine çözüm arayan ve bu yolla uygulama ve literatüre katkı koyan bir çalışma olarak değerlendirilmelidir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. S/S Teknolojisi

2.1.1. Giriş

Stabilizasyon ve solidifikasyon (S/S), farklı tiplerdeki endüstriyel atıklar için uygulanmakta olan, depolamadan önceki bir arıtım seçeneğidir. Özellikle ağır metaller içeren tehlikeli atıklar için uygundur (Malviya ve Chaudhary 2006). S/S atığın çeşitli bağlayıcı maddelerle karıştırılarak, içerisindeki kirleticilerin hareketini ve çözünürlüğünü sınırlayan bir yöntem olarak bilinmektedir. S/S’de kullanılan bağlayıcı maddeler atığın pH seviyesini değiştirerek, özellikle ağır metal kirleticilerin çözünürlüğünü azaltmaktadır. Metaller kimyasal veya termal metotlarla parçalanamazlar veya değiştirilemezler. Çevreye tekrar giriş yapmalarını önlemek için mümkün olan en çözünmez forma dönüştürülmeleri gereklidir. Stabilizasyon, atığı sistem pH’ını bazı metallerin çözünürlüğünün minimuma indiği noktaya çekerek arıtmaya çalışır (Conner 1990).

Depolama ile ilgili yasal kısıtlamalar arttıkça, S/S teknolojisi atıkların depolamaya uygun hale getirilmesinde önemli bir rol oynayacaktır. S/S’ten sonra elde edilen düşük geçirimsizlik ve düşük kirletici sızması, depolanması yasaklanmış atıkların evsel atık depolama alanlarına kabul edilmesini sağlayacaktır (Yılmaz ve ark. 2003). Türkiye’de tehlikeli atıkların depolama alanlarına kabul edilmesi için sınır değerler “Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği” (Anonim 2005b), Avrupa Birliği’nde “Avrupa Atık Kataloğu” (Anonim 2001b), ABD’de “Federal Düzenlemeler-Arazide Depolama Sınırlamaları” (Anonim 1999) ile belirtilmektedir.

Stabilizasyon/solidifikasyon (S/S) teknolojisi ilk olarak 1950’lerde, ABD’de EPA kurulduğu zaman, radyoaktif atıkların arıtımında kullanılmaya başlanmıştır. İlk yıllarda sıvı radyoaktif atıklar Portland çimentosu kullanılarak katılaştırılmış ve kontrollü alanlarda gömülmüştür (Conner ve Hoeffner 1998, Spence ve Shi 2005). Tehlikeli atıkların S/S’ine dair 1970 öncesine ait çok az bir bilgi bulunmaktadır. Bu alandaki en büyük ivme 1976 yılında ABD’de “Kaynak Koruma ve Geri Kazanım Yasası (RCRA)”

kabul edildiğinde gerçekleşmiştir. Gerçek uygulama ise bu yasa altında çıkan yönetmelikler uyarınca 1980'lerde başlamıştır (Conner ve Hoeffner 1998). Yasal düzenlemelerle birlikte S/S, ABD hükümetinin, atık üreticilerinin ve mühendislik firmalarının dikkatini çekmeye başlamıştır.

1970 ve 1980'lerin sonlarına doğru nükleer olmayan atıklara S/S uygulaması alanında oldukça değerli bilimsel çalışmalar yapılmış ve yayınlanmıştır (Conner 2005). Bu alanda bilimi, teknolojiyi ve 1989'a kadarki uygulama örneklerini bir araya getiren ilk kapsamlı kitap Conner tarafından 1990 yılında yazılmıştır. EPA S/S alanında projeler yapmaya ve yaptırmaya başlamıştır. Birçok organik ve inorganik bağlayıcılar geliştirilmiştir. Çimento gibi inorganik bağlayıcılar, kimyasal ve fiziksel bağlama mekanizmalarıyla ağır metalleri hareketsiz hale getirmekte etkili olmuşlardır (Spence ve Shi 2005).

Son 15 yıl içerisinde ise S/S alanında önemli bir bilgi birikimi oluşmuştur. 1990'lardan zamanımıza kadar geçen süre S/S teknolojisinin olgunlaşma süreci olarak adlandırılabilir (Conner ve Hoeffner 1998). 1990'lardan bu yana S/S süreçleri, yasa koyucular, sanayiciler ve çevreciler tarafından en iyi teknolojilerden biri olarak kabul edilmektedir (Spence ve Shi 2005).

S/S teknolojisinin en etkin uygulamasının toksik metaller içeren tehlikeli atıkların arıtımında olduğu bilinmektedir. İnorganik kimyasallar ve metaller içeren atıkların S/S'i konusunda birçok yayınlanmış araştırma bulunmaktadır. S/S teknolojisi, Portland çimentosu, uçucu kül ve kireç gibi bağlayıcılar kullanarak ağır metalleri sızmaya dirençli bir katıya bağlamaya çalışır (Yılmaz ve ark. 2003). Organikleri S/S teknolojisiyle arıtmak daha zordur çünkü organik bileşenler Portland çimentosu-esaslı reaksiyonları geciktirebilir veya tamamen inhibe edebilir (Weitzmann 1990, Yılmaz ve ark. 2003).

Portland çimentosu tehlikeli atık arıtımında kullanılan en yaygın bağlayıcıdır. Çimentonun yüksek pH'ı metalleri çözünmeyen hidrosiller veya karbonat tuzları halinde tutar. Metal iyonları çimento matriksi içerisine alınabilir. İlave edilen bağlayıcı, pH'ı değiştirirken çökeltme reaksiyonlarının oluşumunu sağlar ve kirletici çözünürlüğünü azaltır (Connor 1990).

Atık bileşenlerinin çimento bileşenleriyle reaksiyona girerek çözünmeyen çökelekler oluşturması, sızma oranlarındaki kimyasal kontrolü sağlar. Stabilizasyonda çimentonun yanısıra uçucu kül, çimento fırını tozu, yüksek fırın cürufu, çeşitli killer vb. bağlayıcı maddeler de kullanılmaktadır (Connor 1990). S/S sistemlerinde 3 temel bağlama mekanizması göze çarpar: a) çökeltme, b) mineral yüzeyine adsorpsiyon ve c) çimento hidratasyon ürünlerine katılma (Glasser 2006).

Solidifikasyonda ise atık malzemedен, kirleticilerin katı bir matriks içerisine hapsedikleri yüksek yapısal bütünlüğe sahip katı bir blok oluşturulur. Solidifikasyon atık ve solidifikasyon maddeleri arasında kimyasal bir etkileşim oluşturma amacını taşımaz. Fakat atığı bir matriks içerisinde mekanik olarak bağlar. Kirletici taşınımı, sızmaya maruz kalan yüzey alanının düşürülmesi ve/veya atığın geçirgen olmayan bir kapsül içerisinde izole edilmesi yoluyla sınırlanmış olur. Stabilizasyonda ise atığın fiziksel özelliklerinin değiştirilmesi amaçlanmaz, atık içerisindeki kirleticilerin en az çözünür, en az hareketli ve toksik forma dönüştürülmesi yeterlidir (Anonim 1993).

S/S teknolojisiyle artırılmış bir atık belirlenmiş temizleme seviyelerini karşılıyorsa, alanda dolgu veya inşaat malzemesi olarak kullanılabilir veya onaylı bir depolama alanında bertaraf edilebilir.

S/S teknolojisi çeşitli endüstriyel atıklara başarıyla uygulanmaktadır. Ancak her atık teknolojiye farklı bir yanıt verebileceğinden yöntemin her zaman iyi sonuçlar getireceğini garanti etmek mümkün değildir. Atık bileşenlerinin bağlayıcıların hidratasyon reaksiyonları üzerindeki etkisi önemlidir. Bu bileşenler stabilizasyon ürünlerinin mikro-yapısını ve dolayısıyla stabilizasyon performansını etkileyebilirler (Asavapisit ve ark. 1997). Aynı tip endüstriden çıkan aynı tip atıklar bile teknolojiye farklı yanıtlar verebilirler.

Tablo 2.1 S/S'in genel kirletici grupları, topraklar ve çamurlar üzerindeki etkinliğini özetlemektedir. Tablo mevcut bilgilere ve uzman görüşlerine dayanılarak hazırlanmıştır. Genelde S/S metotları uçucu olmayan ağır metalleri hareketsiz hale getirme eğilimindedir (Anonim 1993).

Tablo 2.1. S/S'in genel kirletici grupları üzerindeki etkinliği

	Kirletici Gruplar	Etkinlik
Organik	Halojenli uçucular	□
	Halojenli olmayan uçucular	□
	Halojenli yarı uçucular	■
	Halojenli olmayan yarı uçucular ve uçucu olmayanlar	■
	PCB'ler	▼
	Pestisitler	▼
	Dioksinler/Furanlar	▼
	Organik siyanitler	▼
	Organik korozyifler	▼
Inorganik	Uçucu metaller	■
	Uçucu olmayan metaller	■
	Asbest	■
	Radyoaktif malzemeler	■
	İnorganik korozyifler	■
	İnorganik siyanitler	■
Reaktif	Oksitleyiciler	■
	İndirgeyiciler	■
<p>■ İspatlanmış Etki: Belli bir ölçekte başarılı artırılabilirlik testi tamamlanmıştır.</p> <p>▼ Potansiyel Etki: Teknolojinin çalışacağına dair uzman görüşü</p> <p>□ Beklenen bir etki yok: Teknolojinin çalışmayacağına dair uzman görüşü</p>		

Kaynak: Anonim. 1993 b, USEPA, Solidification / Stabilization of Organics and Inorganics- Engineering Bulletin, EPA/540/ S-92/015, USEPA Washington. 13 pp.

S/S alanında yaygın olarak kullanılan kimyasal süreçler a) Portland çimentosu, b) çimento/uçucu kül, c) çimento/çözünür silikat, d) kireç/uçucu kül, d) fırın tozu ve e) fosfat süreçleri olarak sıralanabilir (Conner 1990). S/S süreçlerini etkileyen başlıca faktörler ise a) atık özellikleri, b) kullanılan bağlayıcı, c) Katkı maddeleri (Patentli ürünler de olabilir), d) Süreç şartları olarak bilinmektedir (Andres ve ark. 1991).

2.1.2. S/S Ürünü Bileşenleri

Portland Çimentosu

Çimento esaslı S/S süreci, çimento esaslı beton üretimi sürecine benzer. Beton, kaba ve ince agrega, su, Portland çimentosu ve katkıları içeren bir üründür. Bu bileşenler karıştırıldığı zaman, Portland çimentosu kimyasal olarak suyla reaksiyona girer ve agregayı bağlar. 1 saat kadar kısa bir sürede veya 1-2 gün kadar uzun bir sürede karışım katı bir yapıya dönüşür (Weitzmann 1990).

Bugün bildiğimiz portland çimentosu, kireçtaşı ve kilin (veya diğer silika kaynaklarının) 2700⁰C'lik bir sıcaklıkta ısıtılması ve klinker adı verilen bir kütlenin oluşturulmasıyla elde edilir. Klinker, az miktarda bir çips eklendikten sonra öğütülerek 3000-5000cm²/g özgül yüzeye sahip tanecikler haline getirilir ve Portland çimentosu elde edilir. Bir İngiliz duvarcı ustası tarafından yapılan ve 1824'te patent alan bu buluşla üretilen suni taş, İngiltere, Portland bölgesindeki meşhur taşocaklarından çıkarılan doğal taşla benzediği için Portland çimentosu olarak adlandırılmıştır (Conner 1990). Tablo 2.2'de Portland çimentosunun tercih edilen kimyasal kompozisyonu verilmektedir (Glasser 1997).

Tablo 2.2. Portland çimentosunun kimyasal kompozisyonu

Oksit	Ağırlık (%)
CaO	61-67
SiO ₂	17-24
Al ₂ O ₃	3-8
Fe ₂ O ₃	1-6
MgO	0.1-4
Na ₂ O+K ₂ O	0.5-1.5
SO ₃	1-3

Portland çimentosu, baskın olarak trikalsiyum(C₃S) ve dikalsiyum(C₂S) silikatlar, daha düşük miktarlarda trikalsiyum alüminat(C₃A) ve bir kalsiyum

alüminoferrit (C_4AF) içeren kalsiyum silikat karışımıdır. Portland çimentosundaki tipik ağırlık oranları, %50 C_3S , %25 C_2S , %10 C_3A , %10 C_4AF ve %5 diğer oksitler olarak belirlenmiştir.

S/S sistemlerinde en çok kullanılan madde Portland Çimentosu olmuştur. Portland çimentosunun bu kadar yaygın kullanılma sebepleri aşağıdaki gibi özetlenebilir (Connor 1990):

1. Kompozisyonu kaynaktan kaynağa çok değişim göstermez.
2. Portland çimentosunun priz alma, sertleşme ve metallerin fiksasyonu esnasındaki reaksiyonları hakkında önemli bir bilgi dökümanite edilmiştir.
3. Nükleer atık alanında çimento esaslı atık formlarının sızdırma durumuyla ilgili önemli bir veri bulunmaktadır.
4. Çalışmaların çoğu çimento ile gerçekleştirilmiştir.
5. Portland çimentosu süreçleri, puzolanik süreçlerin çoğunu iyi bir şekilde gerçekleştirir.

Portland çimentosu süreçleri 2 genel kategoride sınıflandırılabilir: Portland çimentosunun tek başına kullanımı ve kireç ve kil gibi diğer katkı maddeleriyle birlikte kullanımı (Connor 1990).

Portland çimentosu süreçlerinde, atık içerisindeki su hidrate silikat ve alüminat bileşikleri oluşturmak üzere Portland çimentosuyla reaksiyona girer. Atık içerisindeki katılar, beton oluşturmak için agrega gibi hareket eder. Yaş atık içerisindeki katı tipleri düşük mukavemette beton üretebilirler. Atık ve Portland çimentosunun en uygun kombinasyonu, seçilen Portland çimentosu tipine, katkı maddelerine, atık tipine ve kompozisyonuna göre değişecektir. Çalışılabilirlik açısından Portland çimentosu minimum su miktarı gerektirir. Bu minimum su/çimento oranı Portland çimentosu için yaklaşık 0.40 civarındadır, ancak bu oran atığa da bağlı olacaktır. Bazı atıklar daha büyük miktarlarda su absorbe edebilirler. Suyun çok fazla ilave edilmesi katılaştırılmış ürünün yüzeyinde serbest su birikimine, mukavemette azalmaya ve permeabilitede artışa neden olabilir (Connor 1990).

Kireç

Kireç esaslı süreçler çimento esaslı süreçlere benzer davranış gösterir. Saf kireç Ca(OH)_2 , suyla karıştırıldığında katı bir matriks oluşturmaz. Ancak bir çözelti içindeki tehlikeli metalleri çöktürme eğilimindedir. Kireç-esaslı bağlayıcılar asidik atıkların arıtımı için tercih edilmektedirler. Bunun 2 nedeni vardır: a) asidik atıkların S/S arıtımından önce nötralize edilmeleri gereklidir ve kireç esaslı malzemeler çimento-esaslı malzemelerden daha ucuzdur, b) Kireç esaslı maddelerin daha yüksek asit nötralizasyon kapasiteleri vardır ve bu maddeler kullanıldığında S/S ürününün pH'ı metallerin hareketsiz kalmasını sağlayarak daha uzun bir süre yüksek değerlerde seyretmektedir (Weitzmann 1990).

Ca(OH)_2 ve Portland çimentosu gibi alkali matriksler, hem ucuz olmaları hem de kullanımlarıyla ilgili gerekli bilgi ve teknolojinin olması nedeniyle, atık şartlandırmada yaygın olarak kullanılmaktadır. Alkaliniteleri, birçok inorganik toksik maddenin ve tehlikeli inorganik maddenin çözünürlüğünü düşürerek mikrobiyolojik prosesleri inhibe eder. Bu matriksler hidrasyon için suya ihtiyaç duyduklarından, ıslak atıkları da kullanabilirler (Glasser 1997).

CaCO_3 doğada oldukça fazla bulunur. Isıl olarak karbonu azaltılmış ürünü CaO , veya kireç suyla reaksiyona girerek Ca(OH)_2 'yi (sönmüş kireç) oluşturur. Kirecin hidrasyon reaksiyonu ekzotermiktir. Oluşan Ca(OH)_2 18°C 'de ve $\text{pH}=12,5$ 'da çözünebilir. Kireç harç oluşturmak için kumla karıştırılabilir veya beton oluşturmak için kum ve daha sert bir agregayla karıştırılabilir. Kireç esaslı ürünler daha gözenekli ve daha zayıf mekanik dayanım göstermeleriyle karakterize edilirler (Glasser 1997).

Puzolanik Katkılar

Puzolanlar tanım olarak, kendi kendine çimentolaşmayan fakat normal sıcaklıklarda ve su varlığında kireçle birleşerek çimentolaşan bileşikler oluşturan silikatlı malzemelerdir. Ticari olarak kullanılan başlıca puzolanlar termik santral uçucu külü, yüksek fırın cürufu, kireç veya çimento fırınlarının tozlarıdır. Puzolanik reaksiyonlar çimento reaksiyonlarıyla aynı değilse de onlara benzedikleri

düşünülmektedir. Puzolanik reaksiyonlar çimento reaksiyonlarından çok daha yavaştır ve priz süreleri saatler yerine günler ve haftalarla ifade edilir (Jones 1990).

Kendi kendine çimentolaşmayan ancak kireç, portland çimentosu veya diğer alkali maddeler ilave edildiğinde çimentolaşma özelliği aktive edilebilen çeşitli maddeler doğada bulunmakta veya suni olarak elde edilebilmektedir. Romalılar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile aktive edilmiş silika cam veya zeolit kristali içerikli volkanik kül kullanmışlardır. Puzolan kelimesi İtalya'daki bir yerleşim bölgesinden gelmektedir. Puzolanik terimi, daha sonra özel bir mineralojiden çok belli reaksiyon mekanizmalarını ifade etmekte ve yüksek fırın cürufu ve uçucu kül gibi belli suni maddeleri içine almaktadır. Bunun dışında çeşitli sentetik puzolanlar da mevcuttur. Örneğin doğal olarak ortaya çıkan kaolin minerali $400-700^\circ\text{C}$ 'de ısıtılırsa iyi bir puzolan olan metakaolin elde edilir. Demir-silikon eritimidenden çıkan silis dumanı (silika fume) iyi bir puzolandır (Glasser 1997).

Su

Su hidratasyon reaksiyonlarını başlatmak için gereklidir. Çimento hidratasyonu için kimyasal su ihtiyacı yaklaşık 0.25'tir. Hidratasyon için gerekenden fazla su akışkanlığa neden olur aynı zamanda poroziteyi ve sonuçta sertleşmiş ürünün geçirimsizliğini artırır. Bu nedenle düşük permeabilite gerekiyorsa su/katı oranları mümkün olduğunca düşük tutulmalıdır. Yüksek su/katı oranları priz almayı engelleyebilir. Bunun da ötesinde ayrılma problemi yaşanabilir ve çimentolaşan bileşenlerin veya diğer katıların çökmesini engellemek için sodyum silikat ve montmorillonit kil gibi jelleştirici maddelerin ilave edilmesi gerekebilir. Bazen başlangıçta iyi karıştırılmış sıvılarda bile priz geliştikçe ayrılma görülebilir. Bu tip ayrılmada "kanayan su" ortaya çıkar. Kanayan suyun ortaya çıkması geçici olabilir, uzun dönemde matriks homojenizasyonu sağlanabilir. Fakat kalıcı kanayan su özellikle çözünür atık ürünler içerdiğinde istenmez (Glasser 1997).

Kimyasal katkılar

Kimyasal katkılar genellikle çimento hidratasyon reaksiyonlarının sürecini ve betonun özelliklerini değiştirmek için kullanılırlar. Kimyasal katkıların en yaygın kullanım amaçları arasında priz almayı kontrol etmek, hidratasyonu geciktirmek veya hızlandırmak, suyu azaltmak, viskoziteyi artırmak veya azaltmak ve fiziksel özellikleri geliştirmek sayılabilir (Hoeffner ve ark. 2005). Bu katkılar genelde organik bileşiklerdir, fonksiyonlarını çimento hidratasyon fazlarıyla fiziko-kimyasal etkileşimlere girmek yoluyla gerçekleştirirler (Jolicoeur ve Simard 1997). Kirleticilerin S/S verimini geliştirmek için de bu katkılar kullanılabilir (Shi ve Spence 2004).

Kimyasal maddeler, kirleticilerin hareketini kimyasal ve fiziksel reaksiyonlarla azaltmak için kullanılabilirler. 2 temel S/S maddesi vardır: organikler ve inorganikler. Organik maddeler tehlikeli atıklar için nadiren kullanılırlar. Organik proseslerin kullanımı maliyetleri, enerji tüketimleri veya özelleşmiş uygulamalarla sınırlanmaktadır (Anonim 1989b). Organik kimyasal katkılara örnek olarak termoplastik polimerler (asfalt bitümen, parafin, polietilen), termosetting polimerler (vinil ester monomerler, üre formaldehit, epoksi polimerler) ve diğer patentli ürünler verilebilir.

İnorganik maddeler kullanılırken uygulanan normal işlem adımları:

- 1) Mevcut olan bütün suyla reaksiyona girmek,
- 2) Kirleticileri çözünmez hale getirmek için onlarla reaksiyona girmek,
- 3) Ürünleri kapsül içerisine almaktır.

S/S içerisinde en yaygın kullanılan inorganik maddeler portland çimentosu, uçucu kül, kireç, fosfatlar, kireç veya çimento üretiminden gelen fırın tozu olarak sayılabilir. Bütün bu maddeler S/S reaksiyonunu ilgilendiren aynı aktif içeriğe sahiptir. Bu aktif içerik; SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , ve Fe_2O_3 'den oluşmaktadır.

2.1.3. Çimento ve Atık Arasındaki Uyum

Birçok madde çimento stabilizasyonunu önemli ölçüde etkileyebilir. Aynı tip kirleticinin farklı bağlayıcı maddeler üzerinde farklı etkileri olabilir veya kirletici konsantrasyonları değiştiğinde aynı tip bağlayıcı üzerinde görülen etki farklı olabilir. Bu nedenle katkı maddesinin veya çimentonun atıkla veya kirleticilerle uyumu arıtma

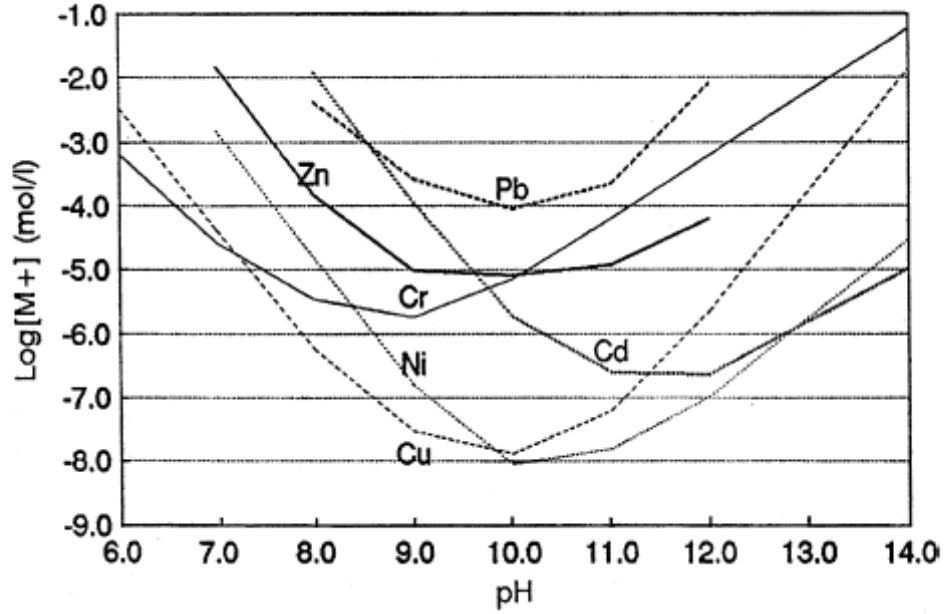
verimini etkileyecektir (Spence ve Shi 2005). Tehlikeli atıkların çoğu yüksek miktarda ağır metal iyonu içerirler. Alkali şartlarda, çözünmez hidroksil bileşikleri yapabilen metal katyonlar (örneğin Cu, Zn, Sn, Cd) çimento hidratasyonunu etkiler, priz almayı geciktirebilir. Kurşun tuzları çimento taneciklerini kaplayan koruyucu kurşun hidroksit tabakasının hızlı çökmesi nedeniyle Portland çimentosunun hidratasyonunu geciktirirler (Shi ve Spence 2004). İnorganik esaslı stabilizasyon süreçlerinin inorganik atıklarla da uyumlu olduğu bilinmektedir. Organik atıklar için ise organik enkapsülasyon teknikleri uygulanmaktadır (Poon ve ark. 1985).

2.1.4. Kirleticilerin Kimyasal Fiksasyonu

S/S sistemleri tasarlanırken değerlendirilmesi gereken bir başka husus da S/S süreci boyunca kirleticilerin kimyasal fiksasyonudur. Sertleşmiş çimento ve beton, serbest iyonların bağlayıcı matriks içerisinde hareket etmelerine izin verebilen gözenekli yapılardır. Genel olarak kirleticiler çökme, absorpsiyon veya adsorpsiyon yoluyla kimyasal olarak fikse edilirler. Bu nedenle sistemin pH kontrolü önemlidir (Spence ve Shi 2005). Ağır metallerin çoğu bazik ortamlarda çözünmeyen hidroksitler halinde çöktürülebilirler. Çözünmeyen hidroksitlerin oluşturulması çimento esaslı S/S teknolojisinin önemli bir yönüdür. Ancak amfoterik metaller farklı bazik ortamlarda farklı formlarda bulunabilirler.

pH'ın Cd, Cr, Cu, Pb, Ni ve Zn çözünürlüğü üzerindeki etkisi Şekil 2.1'de görülmektedir. Bu metallerin çözünürlüğü pH 10 veya üzerine çıkıncaya kadar düşmektedir. Bu pH'ın üzerindeyse metal çözünürlüğü pH artışıyla birlikte artmaktadır çünkü metal katyonları aşırı hidroksit anyonlarıyla birlikte çözünür kompleks anyonlar oluşturmaktadırlar (Shi ve Spence 2004).

Portland çimentosu, hammaddeye ve üretim sürecine bağlı olarak bazı alkaliler içerir. Genellikle Portland çimentosunun pH'ı 12,5–13,5 arasında değişir. Normal Portland çimentosunun alkali (Na_2O) içeriği ağırlıkça %0,91–0,94 arasında, düşük alkalilikteki Portland çimentosunun alkali içeriği ise %0,43–0,45 arasında değişmektedir. Düşük alkali içeriği olan çimentolarla stabilize edilmiş atık formlarının pH'ı, yüksek alkalilikteki çimentolarla elde edilen pH'tan farklı olacaktır. Bu da daha sonra sızdırma durumunu etkileyecektir (Shi ve Spence 2004).



Şekil 2.1. Bazı metallerin farklı pH şartlarında çözünürlüğü (Shi ve Spence 2004)

2.1.5. Atığın Fiziksel Enkapsülasyonu

Bazı kirleticiler, kimyasal fiksasyon için gösterilen çabalara rağmen hep çözünür durumda kalabilirler. Bu durumda fiziksel çimento matriksiyle oluşturulan mekanik bariyer, bu kirleticilerin sızarak çevreye ulaşmasını engeller. Sertleşmiş bir S/S ürününün geçirimsizliği onun gözenek yapısıyla ilgilidir. Bu nedenle yoğun bir matriks çözülmüş bileşiklerin hareketini engellemek için iyi bir bariyer görevi yapabilir. Başlangıçtaki gözeneklilik su/çimento oranıyla belirlenir (Spence ve Shi 2005).

İki tip enkapsülasyon vardır: makro ve mikro. Makroenkapsülasyon, tehlikeli atık bileşenlerinin fiziksel olarak daha geniş yapısal formlar içinde tutulduğu bir mekanizmadır. Tehlikeli atık bileşenleri, stabilizasyon maddeleri içerisindeki gözeneklerde tutunurlar. Stabilize edilmiş maddenin fiziksel olarak parçalanması durumunda, hatta büyük parçalara bölünmesinde bile tutulan malzemeler dışarıya çıkmak için serbest kalırlar. Stabilize edilmiş kütle, çevresel baskılar nedeniyle zamanla

parçalanabilir. Bu baskılar, ıslanma, kuruma veya donma erime döngülerinin tekrarlanması, sızan sıvıların ilave edilmesi ve fiziksel yükleme baskıları şeklinde olabilir. Bu nedenle, sadece makroenkapsülasyonla stabilize edilmiş kirleticiler, kütlelerin bütünlüğü sürdürülmediği müddetçe çevreye yayılma fırsatı kollayacaklardır. Mikroenkapsülasyonda, tehlikeli atık bileşenleri, katı maddenin kristal yapısı içinde mikroskobik seviyede tutunur. Bunun sonucunda, stabilize edilmiş malzeme çok küçük partikül boyutunda parçalansa bile, stabilize edilmiş tehlikeli atıkların çoğu tutulmuş halde kalacaklardır. Ancak, makroenkapsülasyondaki gibi, atık kimyasal olarak değiştirilmediği ve tutulmadığı için, partikül boyutu küçüldükçe ve daha fazla yüzey alanı açığa çıktıkça stabilize edilmiş yapıdan kirletici çıkışı artacaktır (Lagrega 1994).

2.1.6. S/S Ürününün Kirleticileri Sızdırması

Sızma, bir S/S ürünü içerisindeki kirleticilerin bir sızdırma sıvısıyla temas etmesiyle meydana gelir. Bu temasın nasıl ortaya çıkacağı atığın su içeriği, gözenek yapısı, homojenite ve hidrolik iletkenlik gibi özellikleriyle belirlenir. Sızma konveksiyon veya difüzyon yoluyla gerçekleşir ve kirleticilerin fiziksel veya kimyasal fiksasyonu sınırlanır. Birçok ağır metalin çözünürlüğü ortamın pH'ına bağlıdır. Sızdırma çözeltisinin pH'ının da atık içerisindeki bazı kirleticilerin sızması üzerinde doğal olarak etkisi olmaktadır. Ağır metallerin çözünme oranı denge kimyasıyla anlatılmaktadır. Sızdırma çözeltisi asidik ise, sızdırma oranı çözelti içerisindeki H⁺ iyonlarının mevcudiyetiyle kontrol edilir. H⁺ atık formu içine difüze eder, matriksi nötralize eder ve kirleticileri harekete geçirir (Shi ve Spence 2004, Spence ve Shi 2005).

2.1.7. S/S Ürününün Değerlendirilmesi

S/S uygulandıktan sonra atığın fiziko-kimyasal yapısının kirletici sızmasına izin vermeyecek ölçüde gelişmiş olması beklenmektedir. S/S ürününün depolanabilmesi için belli testler uygulanarak çevreye istenmeyen bir kirlilik vermeyeceğinden emin olmak gereklidir. Tehlikeli atıklar alanında stabilize edilmiş atıkların en son depolanacakları yer depolama alanlarıdır. Bu nedenle bir S/S ürününün ve S/S sürecinin değerlendirilmesindeki en önemli faktör atığın kısa ve uzun dönemdeki sızdırma

durumudur. S/S ürününün geçirimsizliği ve dayanımının sızmayı en fazla etkileyecek fiziksel özellikler olduğu belirtilmektedir (Poon 1989). Dayanım testi verileri genelde stabilize edilmemiş ve stabilize edilmiş atıkları basit düzeyde karşılaştırmak için uygulanır (Malviya ve Chaudhary 2006).

Atığın depolanma durumunun belirlenmesi için genelde sızma testleri yapılmalıdır. EPA Toksikite Özelliklerini Sızdırma Prosedürü (TCLP) böyle bir değerlendirmede en yaygın kullanılan sızma testidir (Poon 2003). ABD’de atıkların tehlikeli olup olmadığına karar vermek için TCLP testinin uygulanması resmi olarak kabul edilmiştir. Ancak tek bir testin bütün amaçlar için uygulanması yeterli bulunmamakta, bertaraf senaryolarına ve ihtiyaca göre test metodu ve değerlendirme prosedürünün seçilmesi gerekliliğinin altı çeşitli araştırmacılar tarafından çizilmektedir (Shi ve Spence 2004, Albino ve ark. 1996).

Mevcut uygulama S/S süreçlerinin performansı 2 tip testle belirlenir: Fiziksel ve Kimyasal Testler (Anonim 1989b)

Fiziksel Testler

Fiziksel testler S/S öncesi ve sonrası atığı karakterize etmek için yürütülür. Atık malzemenin arıtılabilirliğiyle ilgili temel bilgiler verir ve atık arıtımının ve çalışılabilirliğinin maliyeti hakkında bazı tahminler yapılmasını sağlar. Atıkların S/S’den önceki fiziksel özelliklerinin belirlenmesi arıtılabilirlik, kazı, taşıma, depolama ve karıştırma değerlendirmeleriyle ilgilidir. S/S’le arıtılmış bir atığa uygulanan fiziksel testler S/S sürecinin başarısını veya başarısızlığını göstermeye yardım eder. Atığın S/S süreçlerini değerlendirmek için en yaygın olarak uygulanan fiziksel testler aşağıdaki gibidir (Anonim 1989b):

- İndeks Özellik Testi: İşletim öncesi (örn. pompalanabilirliği öğrenmek için) malzemenin genel fiziksel özellikleriyle ilgili veriler sunar (örn. askıdaki katılar)
- Yoğunluk Testleri: Malzemelerin ağırlık/hacim ilişkisini ortaya koymak için uygulanır.
- Permeabilite Testleri: Akışkanların (örn. su) malzeme içerisinden ne oranda geçebileceğini ölçmek için kullanılır.

- Dayanım (Mukavemet) Testleri: S/S sürecinin mekanik baskılar altındaki etkinliğini değerlendirmek için yapılır.
- Dayanıklılık (ömür) Testleri: Malzemenin tekrarlanan kuruma/ıslanma ve donma/çözülme olaylarına ne kadar dayanabileceğini belirlemek için uygulanır.

Kimyasal Testler

Kimyasal testler, S/S'in tehlikeli atıklar için bir arıtma süreci olarak performansını değerlendirmek için en yaygın olarak kullanılan testlerdir. Bu testlerde önemli olan sızma testlerinin uygun seçimi ve laboratuvar sonuçlarının yorumlanmasıdır. Arıtılmamış tehlikeli atıklara uygulanan kimyasal testler S/S'le arıtılmış atıklara da uygulanabilir (Anonim 1989b).

Alanda stabilize edilmiş bir atıktaki tehlikeli bileşenlerin sızma durumları, hem atık formunun özelliklerine hem de alanın hidrolojik ve jeokimyasal özelliklerine bağlıdır. Laboratuardaki fiziksel ve kimyasal testler atık formunun özelliklerini tanımlamak için kullanılsa da laboratuardaki kontrollü şartlar, alanın değişen şartlarına genelde eşdeğer değildir. Laboratuvar sızma verileri, atık formlarının alanın ideal şartları veya en-kötü şartları altındaki davranışlarını simule edebilir. Sızma testleri, çeşitli S/S süreçlerinin etkinliğini karşılaştırmak için kullanılabilir. Ancak atığın uzun dönemdeki sızdırmazlığını belirlemek konusunda doğrulanmamışlardır (Anonim 1989b).

Atığın ve sızdırma çözeltilisinin kimyası, stabilize edilmiş atıktaki kirleticileri hareketlendiren veya hareketlerini durduran kimyasal reaksiyonların tiplerini ve kinetiklerini belirler. Atık içerisinde adsorbe olmuş veya çökelmiş kirleticileri hareketlendiren reaksiyonlar, dissolüsyon ve desorpsiyon olarak ifade edilebilir. Denge durumu dışındaki şartlarda, bu reaksiyonlar çökeltme ve adsorpsiyon gibi hareketi durdurma reaksiyonlarıyla rekabet ederler. Denge dışındaki şartlar genellikle, stabilize edilmiş atığın bir sızdırma sıvısıyla temas etmesiyle gelişir ve kirleticilerin sızdırma çözeltilisine net bir taşınımıyla veya sızmasıyla sonuçlanır (Anonim 1989b).

Katı atıklar için çeşitli sızma testleri geliştirilmiştir. Ekstraksiyon (veya kesikli ekstraksiyon) testleri, toz haline getirilmiş atık formlarının sızdırma çözeltilisine karıştırılmasını ifade eder. Sızdırma çözeltilisi asidik veya nötral olabilir. Ekstraksiyon testleri bir veya daha çok kerelik ekstraksiyonu içerebilir. İki durumda da

ekstraksiyonun sonunda sızmanın denge durumuna ulaştığı kabul edilir. Bu nedenle ekstraksiyon testleri genellikle belli deney şartlarında maksimum veya doygun sızıntı suyu konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılır(Anonim 1989b).

Uygulanan ekstraksiyon testleri aşağıdaki gibi sıralanabilir (Anonim 1989b):

- TCLP- Toksikite Özelliklerini Sızdırma Prosedürü (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)
- EP Tox- Toksikite Testi Ekstraksiyon Prosedürü (Extraction Procedure Toxicity Test)
- Cal WET- Kalifornia Atık Ekstraksiyon Testi
- MEP- Çoklu Ekstraksiyon Prosedürü
- MWEP-Tek dolgulu Atık Ekstraksiyon Prosedürü (Monofilled Waste Extraction Procedure)
- ELT-Denge Sızdırma Testi
- ANC-Asit Nötralizasyon Kapasitesi
- Ardışık Ekstraksiyon Testi (SET)
- SCE-Ardışık Kimyasal Ekstraksiyon

Bu testler arasında en yaygın kullanılanı ve Amerika'da (ABD) S/S arıtımında yasal yükümlülük haline getirilmiş olanı TCLP testidir. ABD'de tehlikeli bir atığın bir depolama alanında depolamaya kabul edilebilmesi için TCLP testinin yapılması gereklidir.

Bu deneylerde atık, belli bir süre bir sızdırma suyu ile, sürekli bir karışım sağlanarak temas ettirilir. Katılaştırılmış (solidifiye edilmiş) atık, ekstraksiyondan önce kırıldığında kimyasal denge genellikle sağlanır. Ekstraksiyondan sonra ve akışkan katıdan ayrıldığında sızıntı suyu belli bileşenler için analiz edilir. Bu tür deneylerin çoğunda sızdırma sıvısı/atık oranı 20:1'dir (Seyrelme oranı). Bu şekilde sızdırma sıvısında tutulabilecek maksimum kirletici konsantrasyonu orijinal katıdaki %5'i kadar olacaktır. Sızdırma sıvısı çoğunlukla asetik asittir. İlave edilen asit, atığın alkalinitesine bağlı olarak değişir. Testin sonunda sızıntı suyunun son pH durumu, atığın alkalinitesiyle kontrol edilir. Nihai pH, metal sızabilirliğinde başlıca kontrol faktörlerinden biridir. TCLP testi, atığın bir depolama alanına depolandığı durum için sızma potansiyelini simule etmek üzere tasarlanmış bir metottür. Organik maddenin

parçalanması esnasında bu tür depolama alanlarında organik asitler üretilir. Asetik asit kullanılarak amaçlanan, bu asitleri simule etmektir (Connor 1990).

2.2. Çelik Sanayi Baca Tozlarının Yönetimi

Çelik sanayi baca tozlarının karakterizasyonu, geri kazanımı ve stabilizasyonu/solidifikasyonu üzerinde yayınlanmış pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu bölümde bu alanda yapılmış ve yayınlanmış çalışmalar ve elde edilen sonuçlar özetlenmektedir. Çelik sanayi baca tozları yönetimine ait çalışmalar 3 alt başlıkta incelenmiştir: a) Karakterizasyonu, b) Geri Kazanımı, c) Stabilizasyon/Solidifikasyon

2.2.1. Karakterizasyon

Çelik sanayi elektrikli ark ocaklarında üretilen atık baca tozu (ABT) literatürde tanınan bir atıktır. ABT'nin özelliklerinin belirlenmesine yönelik çeşitli çalışmalar yayınlanmıştır. Bu alandaki ilk çalışmalar 1980'li yıllarda yapılmıştır. ABD, Tayvan ve İspanya'daki baca tozları üzerinde yapılan çalışmalarda (Law ve ark. 1983, Cruells ve ark. 1992, Li ve Tsai 1993, Al-Zaid ve ark. 1997, Stegemann 2000) ABT içerisinde bulunan elementlerin Fe, Zn, Ca, Cr, Mg, Mn, Si, F, Na, Cl, K, C, Pb, Ni, Cd, Cu, S ve Al çokluk sırasında olduğu bulgulanmıştır. Bu listedeki elementlerin biri veya birkaçı (ülkeye bağlı olarak) ABT'nin tehlikeli atık olarak değerlendirilmesine yol açmaktadır. Bu çalışmalarda özellikle kadmiyum, krom, kurşun ve bazen selenyumun yasal sınırların üzerinde olduğu bulunmuştur.

ABT'nin çevresel davranışını anlamak için sızma testlerine dayalı bir karakterizasyon çalışması Stegemann ve ark. (2000) tarafından yapılmıştır. Stegemann ve ark. (2000), Kanada'daki 6 çelik fabrikasından aldıkları 6 farklı ABT'nin sızdırma durumunu araştırmışlardır. Aldıkları örneklere 4 farklı sızma testi uygulamışlar ve ABT içerisindeki çinko, kurşun ve kadmiyumun önemli oranda sızabileceğini bulgulamışlardır. Bu ağır metallerin sızma durumunun büyük oranda pH tarafından kontrol edildiğini belirtmişlerdir. Aynı zamanda, yasal olarak kabul edilmiş olan sızma testlerinin yanlış sonuçlara götürebileceğini çünkü ABT'nin değişken asit nötralizasyon kapasitesinin farklı sızıntı suyu pH'larına neden olabileceğini bulgulamışlardır. Bu

nedenle uzun vadede oluşabilecek kirleticilerin toplam miktarlarının ve asit nötralizasyon kapasitesinin değerlendirilmesini önermişlerdir. Stegemann ve ark. (2000)'in uyguladığı 4 farklı sızma testi farklı aşındırıcılık oranlarını temsil etmiştir: Saf su, TCLP'ye benzeyen Ontario Yönetmeliği (pH:5, asetik asit), AALT testi (pH:5, sodyum asetat çözeltisi) ve pH % Stat testi (pH:5, nitrik asit).

Yine aynı yıl içerisinde Ruiz ve ark. (2000), İspanya'da 2 farklı çelik fabrikasının baca tozlarının ekotoksik ve kimyasal karakterizasyonu üzerinde çalışmışlardır. Ekotoksisiteyle ilgili EC₅₀ parametresini, kimyasal karakterizasyonla ilgili olarak TCLP ve DIN testleri sonrası Cr, Zn, Cd, Pb, Ni, Fe ve Cu konsantrasyonlarını izlemişlerdir. Örneklerin ekotoksisitesi ve metallerin hareketi arasında yüksek bir uyum bulmuşlardır. EC₅₀ testi İspanyol Yönetmeliği'ne göre, Photobacterium phosphoreum adlı bakterinin parlaklığının %50'sinin inhibisyonuna neden olan kirletici konsantrasyonu olarak ifade edilmiştir.

2004 yılında Sofilic ve ark. (2004), ABT'nin detaylı bir karakterizasyonunu yapmışlardır. Hırvatistan'da bir çelik endüstrisinden aylık olarak aldıkları ABT üzerinde bir seri test yapmışlardır. ABT örneklerinin kimyasal kompozisyonunu incelediklerinde başlıca elementlerin çokluk sırasının Fe, Zn, Mn, Ca, Mg, Si, Pb, S, Cr, Cu, Al, C, Ni, Cd, As ve Hg olduğunu görmüşlerdir. 1980'lerde yapılan çalışmalarla (Law ve ark. 1983; Cruells ve ark. 1992; Li ve Tsai 1993; Al-Zaid ve ark. 1997, Stegemann 2000) karşılaştırıldığında 2000'li yıllara gelindiğinde Fe, Zn, Mg, C hariç elementlerin çokluk sıralamasında değişiklik olduğu göze çarpmaktadır. Sofilic ve ark. (2004), elektron mikroskopuyla (SEM) yaptıkları mikroyapı incelemesinde ABT'nin katı küresel aglomerler halinde bulunduğunu bulmuşlardır. ABT içerisindeki Zn'nin ZnO formunda, Pb'nin ise PbO formunda olduğunu görmüşlerdir. Hırvatistan'da üretilen ABT miktarının dünyada üretilen miktarlardan farklı olmadığını, kimyasal kompozisyon açısından temel farklılığın çinko içeriğinde olabileceğini belirtmişlerdir.

2005 yılında ise Laforest ve Duchesne (2005), Kanada'da bir çelik fabrikasından aldıkları ABT üzerinde yaptıkları çalışmada: a) ABT'nin mikroyapısını ve mineralojisini, b) kirletici barındıran fazları (Cr, Ni, Zn ve Pb), c) TCLP yöntemiyle ABT'nin toksisitesini, d) uzun dönemli sızma testleriyle ABT içindeki kirleticilerin hareketini ve e) ABT'nin Cr, Pb, Zn ve Ni üzerindeki çözünürlük kontrolünü incelemişlerdir. ABT taneciklerinin küresel, ince yapı ve düzensiz tanecikler olarak

görüldüğünü, Magnetit'in Kromit'le beraber ana fazları oluşturduğunu belirtmişlerdir. Cr, Pb, Zn ve Ni konsantrasyonlarının ABT'deki bazı fazların çözünürlüğüyle kontrol edildiğini bulgulamışlardır. Cr, Ni, Zn ve Pb'nin ABT'nin hangi fazına tutunduğunu belirlemek için ardışık kesikli ekstraksiyon prosedürü uygulamışlardır.

2006 yılında Machado ve ark. (2006), yine bir karakterizasyon çalışması yürüterek, ABT'nin kimyasal, fiziksel, yapısal ve morfolojik özelliklerini incelemiştir. ABT içindeki fazları belirlemişlerdir. Farklı teknikler kullanarak ABT'nin granülometresi, heterojen dağılımı, fazları üzerine detaylı veriler elde ederek daha önce elde edilen bulguları doğrulamışlardır.

2.2.2. Geri Kazanım

ABT içerisinde değerli metaller barındırdığından, bu metallerin geri kazanılması yönünde de çeşitli çalışmalar sürdürülmüştür. Maliyeti çok yüksek ve karmaşık olan geri kazanım çalışmaları maalesef yaygınlaşamamıştır, araştırmalar ve küçük ölçekli uygulamalar şeklinde kalmıştır. Bu bölümde ABT içerisindeki değerli metallerin geri kazanım çalışmalarına örnekler verilmektedir.

1999 yılında Mordoğan ve ark. (1999), ABT'den kostik soda ile liç yöntemiyle Zn elde etmişlerdir. İzmir'de bir çelik fabrikasından alınan ABT'nin %23 Zn, %5 Pb ve %30 Fe içerdiğini belirtmişlerdir. Optimum sızdırma koşullarını belirleyen Mordoğan ve ark. (1999), bu yöntemle çinkonun %80 ve kurşunun %85 verimle kazanılabildiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar bu yöntemin Türk çelik sanayi baca tozları için uygulanabileceğini belirtmişlerdir. Yöntemin ekonomik maliyeti belirtilmemiştir.

Palencia ve ark. (1999), ABT'yi sülfürik asitle ve sodyum hidroksitle liç etmişlerdir. Oluşan atığı tekrar elektrik ark ocağına besleyerek geri kazanmaya çalışmışlardır. İki yöntemin de atığın miktarını ve çevresel etkisini azalttığını, alkali liç yönteminin ekonomik analizinin umut vaat ededen sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar İspanya'da üretilen ABT'nin %60'ının doğrudan elektrik ark ocağına beslendiğini, bunun yerine alkali liç yöntemi uyguladıktan sonra beslenebileceğini belirtmektedirler. Sonuçta daha az miktarda fakat daha yüksek Zn ve Pb içeriğine sahip ve geri kazanım çalışmalarına daha uygun bir atık edilebileceğini bulgulamışlardır.

Youcai ve Stanforth (2000), yaptıkları çalışmada ABT içerisinde Zn tozu elde edebilmek için hidrometalurjik süreçler kullanmışlardır. ABT'yi ilk olarak suda çözmüşler sonra 350⁰C'de kostik soda içinde eritmişlerdir. Bunun ardından alkali bir çözeltide liç ederek Zn ve Pb'yi özütlemişlerdir. Sodyum sülfür kullanarak çözeltideki kurşunu çöktürdükten sonra Zn tozunu elektro-çekme yöntemiyle elde etmişlerdir. Araştırmacılar %95 oranında Zn'nin kazanıldığını ve oluşan sızıntı suyunun %1 Zn, %0,5 Pb, %0,3 Cu, %0,1 Cd ve %35'in üzerinde Fe içerdiğini belirtmektedirler.

2002'de Lopez ve Delgado (2002), yine ABT'nin üretildiği elektrikli ark ocağına beslenmesi için endüstriyel ölçekte bir süreç sunmuşlardır. Süreç iki aşamadan oluşmaktadır: 1) İndirgeyici ve birleştirici maddeler kullanarak ABT'den oluşan briketler hazırlamak, 2) Bu briketleri elektrikli ark ocağına yüklemek. Briketlerin ocağa beslenmesiyle ocağa fazladan enerji ilavesi yapılmış olduğu belirtilmiştir.

Leclerc ve ark. (2002), çalışmalarında EAFD içerisindeki Zn ve Pb'yi demiroksitleri parçalamadan özütlemeye çalışmışlardır. Zn ve Pb'yi seçici bir şekilde liç eden bir süreç önermişlerdir. Farklı kimyasal maddeler kullanarak çalışmalarını yürütmüşlerdir. Laboratuvar ölçekli yaptıkları çalışmanın ekonomisiyle ilgili bilgi sunulmamıştır. Menada ve ark. (2003), ABT üzerinde karbo-termal arıtma testleri yaparak ve Waelz kiln sürecini kullanarak pilot ölçekli bir çalışma yapmışlar ve ZnO geri kazanmışlardır. Leclerc ve ark. (2003), yaptıkları bir başka çalışmada çinkonun hidrometalurjik özütlemesinde ve yeniden kullanımında en büyük engelin kararlı çinko ferrit ($ZnFe_2O_4$) olduğunu ve toplam çinkonun %50'sinin bu tabaka içerisinde bulunduğunu belirtmektedirler. Ferit yapısının kırılarak çinkoferrit içerisindeki çinkoyu özütlemeye çalışmışlardır.

Strobos ve Friend (2004), ABT içerisinde çinkoyu liç edebilmek için uygun koşulları belirlemeye çalışmışlardır. Sülfürik asit varlığında yaptıkları özütlemelerde çinkonun daha elverişli bir şekilde elde edebildiklerini belirtmişlerdir. Bu bulgu çinko özütlemesi için alkali ortamı öneren araştırmacıların bulgularına ters düşmektedir. Geri kazanılan Zn yüzdesi %71,2 olarak ifade edilmektedir.

2005 yılında Orhan (2005), laboratuvar ölçekli yürüttüğü çalışmasında ABT içerisindeki Zn ve Pb'yi metalurjik metotlarla geri kazanmaya çalışmıştır. Optimum şartları belirten araştırmacı %85 Zn ve %90 Pb'nin geri kazanıldığını belirtmiştir. Alkali

şartlarda liç işlemini önermiştir. Dutra ve ark. (2006), yine alkali ortamda ABT liç etme çalışması yürütmüştür.

2.2.3. Stabilizasyon/Solidifikasyon

Atık baca tozlarının stabilizasyonu ve solidifikasyonu ile ilgili çalışmaların kökleri 1990'lı yıllara kadar uzanmaktadır. İlk çalışmalardan birini Andres ve ark. (1991) yapmıştır. Andres ve ark. (1991), ABT'yi depolama alanında depolamaya uygun hale getirmek için S/S çalışması yürütmüşlerdir. İspanyadaki 2 farklı çelik fabrikasından aldıkları 2 ABT'ye 3 farklı ticari kalitede çimento uygulamışlardır. Kalsium, kalsiyumoksit ve kalsiyumhidroksit esaslı katkı maddeleri kullanmışlardır. Atık içerisindeki Pb, Cr ve Cd fiksasyonunu izlemek için 2 farklı test kullanmışlardır: TCLP ve EPTox. Yapılan S/S çalışması sonucunda Kromun sınır değerlerin altında kaldığını, kurşun ve kadmiyumun ise sınır değerler üzerinde kaldığını bulgulamışlardır. Karıştırma süresi ve katı/su oranının sızma üzerinde ihmal edilebilir bir etkisi olduğunu ve asıl önemli değişkenin ABT/bağlayıcı oranı olduğunu belirtmektedirler. Araştırmacılar TCLP testinin toksisite değerlendirmesinde EPTox'dan daha pratik bir yaklaşım sunduğunu belirtmektedirler.

Alandaki daha sonraki çalışma yine Andres ve Irabien'e (1994) aittir. Portland çimentosu ile İspanya'da 2 çelik fabrikasından aldıkları 2 farklı ABT'yi stabilize etmeye çalışmışlardır. Bağlayıcı /atık oranının stabilize edilmiş ABT örneklerinin sızması üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Bağlayıcı/atık oranı olarak 0,25 ve 0,33'ü çalıştıkları 2 farklı atık için önermişlerdir. 1995 yılındaki çalışmalarında Andres ve ark. (1995), stabilize edilmiş ABT'nin uzun-dönem davranışını incelemişlerdir. Bunun için dinamik sızma testini (DLT) kullanmışlardır. DLT testinin sonuçlarının basit sızma oranı mekanizmalarına dayanan yarı-deneysel bir matematik modele oturtan araştırmacılar uzun vadede S/S süreci uygulamasının kabul edilebilir düzeyde sonuç verdiğini belirtmişlerdir.

1996 yılında yaptıkları çalışmalarıyla Al-Zaid ve ark. (1996), ABT'nin beton malzemesi olarak potansiyel kullanımlarını araştırmışlardır. ABT'nin etkin bir priz geciktirici olarak kullanılabileceğini ve ABT'nin sertleşmiş betonun mühendislik

özelliklerini geliştirebileceğini belirtmektedirler. Beton içerisinde ABT'yi çimento ikame malzeme olarak %2 ve %3 oranında uygulamışlardır.

Shi ve ark. (1997), atıkların çimento hidrasyonunu etkileyeceği bilgisinden hareketle, sıcaklık gelişimini izleyerek ABT varlığının S/S sürecini nasıl etkilediğini izlemişlerdir. Sıcaklık gelişimini izlemek için bilgisayar bağlantılı bir kalorimetre kullanmışlardır. Bağlayıcı olarak Portland çimentosu ve alakiyle aktiflenmiş yüksek fırın cürufu kullanmışlardır. Bilgisayar bağlantılı kalorimetre sisteminin bağlayıcı seçiminde S/S sürecine faydalı olabilecek kullanışlı bir araç olduğunu belirtmişlerdir. Alkaliyle aktiflenmiş cürufun (%65,9 yüksek fırın cürufu, %26,4 sönmüş kireç, %7,7 silis dumanı ve %2 Na₂SiO₃ içerikli) ABT stabilizasyonunda Portland çimentosundan daha etkili olduğunu, cürufun ABT yüklemelerine karşı hassasiyetinin az olduğunu bulgulamışlardır.

Stegemann ve ark. (1997), alanda solidifiye edilmiş ABT üzerinde bir çalışma yapmışlardır. S/S çalışmasında alkaliyle aktiflenmiş cüruf kullanmışlardır. Laboratuvar çalışmalarıyla alan çalışmalarının farklılıklar gösterebileceğini ancak yine alanda elde edilen S/S ürünlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin istenen aralıkta kaldığını belirtmişlerdir.

Hamilton ve Sammes (1999), ABT'yi yüksek miktarlarda çimento ilavesiyle stabilize ederek oluşan ürünün özelliklerini araştırmışlardır. Kullandıkları başlıca analiz teknikleri sızıntı suyu testi, SEM, XRD ve basınç dayanımı testleridir. Sonuçlar, araştırılan bütün baca tozu kompozisyonlarının ve fiziksel yapılarının farklı olduğunu göstermiştir. Yüksek çinko içeriği olan baca tozları ilk 2 hafta içerisinde çimento hidrasyonunu geciktirmiş ancak sonraki günlerde (28 gün) dayanımı artırmıştır. Çinko daha çok çinkooksit formları şeklinde bulunmuştur. Çinkooksit çimentoyla karıştırıldığında kompleks kalsiyum çinko hidratını üretmiştir. ABT ilavesinin hidrasyonu geciktirdiği, potansiyel dayanımı geliştirdiği görülmüştür. ABT'nin %90 çimento oranında başarılı stabilizasyon sağladığı, iyi dayanım gösterdiği ve düşük çinko ve kurşun sızma seviyeleri verdiği görülmüştür.

Pereira ve ark. (2001), ABT'nin uçucu kül ile birlikte stabilizasyonunu araştırmışlardır. S/S ürünlerinden metal sızmasının pH'la yakından ilişkili olduğunu, bu nedenle sınır değerleri sağlamak için sızıntı suyunun nihai pH değerinin en önemli değişken olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada sızıntı suyu pH'ı ve metal konsantrasyonu

arasındaki ilişki ortaya konmuştur. ABT içindeki Pb, Zn, Cr ve Cd konsantrasyonlarının sınır değerlerin altında kalması için sızıntı suyu pH'nın bu metallerin minimum çözünürlük aralığında kalması gerektiğini ve gereken pH aralığının 8,0–11,3 olduğunu belirtmişlerdir.

Pisciella ve ark. (2001), ABT'yi vitrifikasyon yoluyla stabilize etmeye çalışmışlardır. ABT'yi cam parçacıklarıyla ve kumla karıştırarak cam kompozisyonu oluşturmaya çalışmışlardır. Vitrifikasyon 1400-1450⁰C aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen camlardan sızma durumunu belirlemek için TCLP kullanan araştırmacılar, kimyasal dengenin camın yapısına dolayısıyla camdaki Si/O oranına bağlı olduğunu bulmuşlardır.

Flores-Velez ve Dominguez (2002), ağırlıkça % 2, 5, 8 ve 10 oranında ABT karıştırılmış Portland çimentosunun özelliklerini araştırmışlardır. ABT'nin çimento priz almasında ve sertleşmesinde gecikme görmekte birlikte silis dumanı ilave edilmiş çimento örneklerine yakın bir basınç dayanımı elde ettiklerini belirtmektedirler.

ABT'nin vitrifikasyonu konusunda yapılmış bir diğer çalışma da Pelino ve ark. (2002)'ye aittir. ABT cam parçacıkları ve kumla karıştırılmış ve farklı kompozisyonlarda camlar elde edilmiştir. ABT'nin dâhil edildiği camların kimyasal kararlılığının metal içeriği olmayan camlara oranla daha yüksek olduğu belirtilmektedir.

Pereira ve ark. (2002), ABT'yi zeolit sentezi yapılmış (uçucu kül, NaOH ve KOH çözeltileri 100⁰C'de karıştırılarak) uçucu küle stabilize etmeye çalışmışlardır. TCLP testi uygulandıktan sonra Cd haricinde diğer metallerin (Zn, Pb) sınır değerlerin altında kaldığı ve sonuçların umut vaat edici olduğu belirtilmektedir. Araştırmacılar, zeolit uçucu külün bu alanda etkin olarak kullanılabileceğini belirtmektedirler.

Skvara ve ark. (2002), Portland çimentosu ve ABT karışımından hazırlanan S/S ürünlerini özelliklerini araştırmışlardır. İki ayrı çelik işletmesinden alınan ABT'nin ağırlıkça yüzdelere, kimyasal kompozisyonlarına bakılmıştır. ABT belli miktarlarda çimentoyla birlikte mekanik olarak homojenize edilmiş, karışım içerisindeki ABT içeriği ağırlıkça %0-80 arasında değiştirilmiştir. ABT içerisindeki ağır metal (özellikle Zn) içeriğinin başka bir yerde belirtilen miktarlardan daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu farklılık Çek Cumhuriyetinde çeliklerin Zn antikorozyon korumasının diğer ülkelerinkinden daha az detaylı olması nedeniyledir. Baca tozuyla hazırlanan örnekler 2 ayrı kategoride değerlendirilmiş: Baca tozu içeriği %50- 60 arasında olan karışımlara

S/S ürünleri, baca tozu içeriği %5-15 arasında olan karışımlara da inşaat malzemeleri denmiştir. Sertleşmiş baca tozu ve çimento karışımının (%65'e kadar baca tozu içeriği) 1 yıl gibi uzun bir süre sonra bile stabilize halde kaldığı belirlenmiştir. %15'e kadar baca tozu ilavesinin karışımda herhangi bir dayanım kaybına neden olmadığı belirtilmektedir. Sızma testleri %80 baca tozu içeriğine kadar çok düşük konsantrasyonlarda ağır metal sızması göstermiştir. Sızıntı sularındaki ağır metal konsantrasyonları standartların altında bulunmuştur.

Fernandez ve ark. (2003), ABT'yi düşük kalitede MgO ile stabilize etmeye çalışmışlardır. Sonuçları kireç-Portland çimentosu kullanılarak yapılan stabilizasyonla karşılaştırmışlardır. Arıtmanın verimini sızma testi sonuçlarına göre değerlendirmişlerdir. Kireçle yapılan stabilizasyonda ağır metallerin tekrar çözünebileceğini (redissolüsyon), MgO'nun karışımın nihai pH'ını tamponladığını ve MgO ile yapılan S/S çalışmasının atığı tehlikesiz hale getirebildiğini belirtmişlerdir.

Fuessle ve Taylor (2004), ABT içerisindeki Pb ve Cd stabilizasyonunda kür süresinin ve karışım tasarımının S/S sürecine uzun vadedeki etkisini araştırmışlardır. Karışım tasarımının TCLP sonucunu belirlediğini, bunun da C-S-H fazının gelişimiyle ilgili olduğunu belirtmişlerdir. Kür süresi ilerledikçe sızdırma çözültisindeki nihai pH değerlerinin düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Coz ve ark. (2004), ABT stabilizasyonu için bağlayıcı olarak çimento ve kireç, katkı olarak da aktif karbon ve siyah karbon kullanmışlardır. Denge durumunu simule eden bir bilgisayar modeli (MINTEQ) kullanarak metalik türlere ait çözünürlük eğrileriyle deney sonuçlarını karşılaştırmışlardır. Zn sızmasının teorik eğrilere yakın olduğunu ancak diğer metaller için aynı durumun gözlenmediğini belirtmişlerdir. Bilgisayar modeliyle karşılaştırma sayesinde aktif karbon ve siyah karbon kullanarak en uygun S/S formülasyonunun elde edilebileceğini belirtmişlerdir.

Garcia ve ark. (2004), ABT ile kirlenmiş topraklardaki ağır metalleri stabilize etmek için düşük kalitede MgO kullanmışlardır. MgO'nun kirece bir alternatif olabileceğini, hatta kirecin neden olduğu yüksek pH seviyeleri nedeniyle ortaya çıkabilecek tekrar çözünme olayının MgO ile yaşanmayacağını belirtmektedirler. MgO'nun pH'ı 9-11 aralığında tamponladığını ve atığı tehlikesiz hale getirebileceğini belirtmişlerdir. Araştırmacılara göre MgO %10 üzerinde kullanıldığı müddetçe, ABT ile kirlenmiş topraklar uzun vadeli stabilize edilebilecektir.

Kavouras ve ark. (2006), ABT'yi SiO_2 , Na_2CO_3 ve CaCO_3 tozlarıyla birlikte elektrikli ark ocağında vitrifiye etmişlerdir. Ürünler iki aşamalı sıcaklık muamalesiyle cam-seramik malzemelere dönüştürülmüşlerdir. Araştırmacılar ürünün kimyasal olarak kararlı olduğunu belirtmektedirler. Vargas ve ark. (2006), ABT'nin çimento üzerindeki etkilerini belirlemek için priz süresi, hidrasyon sıcaklığı, mineralojik ve mikroyapısal karakterizasyon çalışmaları yürütmüşlerdir. ABT'nin hidrasyon reaksiyonlarını yavaşlatsa da kür süresi ilerledikçe dayanımda önemli bir artışa neden olduğunu belirtmektedirler. Örneklerde puzolan modifiyeli Portland çimentosu kullanmışlardır.

Laforest ve Duchesne (2006), ABT içerisindeki başlıca ağır metallerin iyonik rekabetlerini araştırmışlardır. Yüksek fırın cürufu ve Portland çimentosu Cr(VI) , Pb(II) , Zn(II) , Ni(II) ve Mo(VI) iyonlarının farklı kombinasyonlarıyla oluşturulan çözeltilerle temas ettirilmiştir. Ni, Zn ve Mo'nun varlığı Cr fiksasyonunu etkilememiştir. İyonik rekabet olayı Cr ve Pb arasında gerçekleşmiştir. Hazırlanan ürünlerin uzun vadedeki sızma testleri değerlendirildiğinde ilk 7 günde Portland çimentosunun Cr stabilizasyonunda yüksek fırın cürufundan daha etkin olduğu görülmüştür. Araştırmacılar yüksek fırın cürufunun zamanla etkin olduğunu ve 56-365 gün aralığında daha iyi bir verim gösterdiğini bulmuşlardır. Araştırmacılar her iki bağlayıcı maddenin de Zn, Pb ve Ni konsantrasyonlarını 2.5 mg l^{-1} 'in altına düşürdüğünü belirtmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışma 4 aşamada gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde her aşamada kullanılan malzeme, izlenen sistematik yöntem, uygulanan teknikler aşama başlıklarına sadık kalınarak verilmektedir.

3.1. Aşama 1: Farklı Katkılarla ABT Stabilizasyonu /Solidifikasyonu

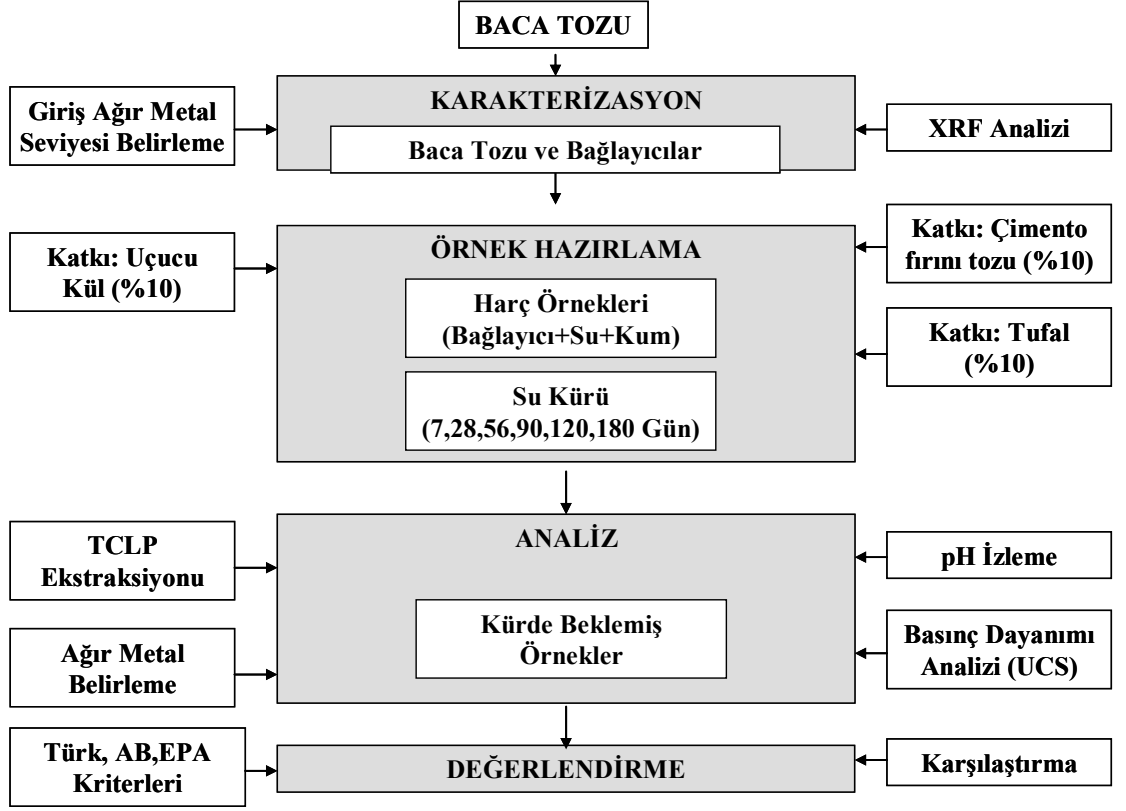
3.1.1. Malzeme

Deneyler Bursa'daki bir çelik fabrikasından alınan baca tozu üzerinde gerçekleştirilmiştir. Fabrikanın çelik üretim kapasitesi 235 000 ton/yıl'dır. Yılda yaklaşık 4700 ton baca tozu üretmektedir. Baca tozu fabrikanın yakınındaki açık bir alanda beton bir zemin üzerinde depolanmaktadır. Alan yağışın baca tozuna ulaşmasını engellemek için bir çatı ile donatılmıştır. Fabrika elektrik ark ocağını besleyen çelik hurdayı Rusya, Ukrayna ve Kazakistan gibi ülkelerden almaktadır. 1. aşama kapsamında yapılan deneyler için gereken baca tozu 2003 kışında kuru formda alınmıştır.

Bağlayıcı olarak kullanılan tip 1 PÇ 42,5 Portland çimentosu (ASTM C150-89) (Anonim 1989c), çimento fırını tozu, Bursa çimento fabrikasından alınmıştır. Katkı maddesi olarak kullanılan çimento fırını tozu, çimento fabrikalarında klinker öğütme işlemi esnasında ortaya çıkmaktadır. Kullanılan F tipi (ASTM C 618-89) (Anonim 1989d) uçucu kül Seyitömer Termik Santralinden alınmıştır. Tufal ise çelik endüstrisinde süreç esnasında oluşan bir atıktır (oksit tabakası). Tufal, baca tozunun temin edildiği çelik endüstrisinden alınmıştır. Harç agregası olarak, TS 819 Rilem Cembureau standart kumu (ASTM C 778-87) (Anonim 1989e) kullanılmıştır.

3.1.2. Deneysel Süreç

Deneysel çalışmalarda sırasıyla baca tozu karakterizasyonu, örneklerin hazırlanması, analiz ve değerlendirme adımları izlenmiştir. İzlenen adımlar Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Aşama 1’de izlenen adımlar

Karakterizasyon: Karakterizasyon çalışmasında atığın ve kullanılan bağlayıcı malzemelerin kimyasal kompozisyonları belirlenmiştir. Bunun yanında atığın başlangıçtaki ağır metal seviyesi konsantrasyon cinsinden belirlenmiştir. Çimento ve çimento fırını tozu, uçucu kül, tufal ve atık baca tozunun kimyasal kompozisyonu, XRF yöntemiyle X-Ray Spektrofotometre ARL 8660 cihazı kullanılarak belirlenmiştir. ABT içerisindeki giriş Zn ve Pb değerleri Inductively Coupled Plasma (ICP) cihazıyla belirlenmiştir.

Örnek Hazırlama: Deneysel süreçte analiz edilmek üzere ağırlıkça %5, 10, 15, 20 oranlarında atık toz ve Portland çimentosu karıştırılarak harç örnekleri hazırlanmıştır. Portland çimentosunun yanında katkı olarak termik santral uçucu külü, çimento fırını tozu ve çelik endüstrisinde ısınan malzeme yüzeyinde oksit tabaka halinde süreç atığı olarak oluşan tufal kullanılmıştır. 4x4x16 cm boyutlarında prizmatik harç kalıpları kullanılmıştır. Örneklerde işlenebilirlik açısından su/ katı madde oranı 0.4 olarak

seçilmiştir. Hazırlanan harçlar 7, 28, 56, 90, 120 ve 180 gün süreyle su kürüne tabi tutulmuşlardır. Bu süreler sonunda basınç dayanımı değerleri TS 24 ASTM C-109-88 (Anonim 1989f) standardına göre, ESL 2500B TEMAK beton basınç dayanımı test presinde ölçülmüştür. Basınç dayanımı ölçülen örneklere USEPA Metot 1311'e (Anonim 1992) göre TCLP ekstraksiyonu yapılarak sızma testi uygulanmıştır. TCLP yönteminin detayları EK 4'de bulunabilir. TCLP öncesi ve sonrası pH değerleri izlenmiştir. Zn ve Pb değerleri Bausch & Lomb ARL/3520 AES marka Inductively Coupled Plasma (ICP) cihazında ölçülerek giderim yüzdeleri belirlenmiştir.

Değerlendirme: Analiz sonuçlarının Türk, AB ve EPA kriterlerini sağlayıp sağlamadığı değerlendirilmiş, uygulanan S/S sürecinin ABT'nin tehlikeli olma özelliğini ortadan kaldırıp kaldırmadığı belirlenmiştir. Farklı katkılarla elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak katkıların S/S sürecini etkileme durumları karşılaştırılmıştır.

3.2. Aşama 2: Harç ve Pasta Örnekleri ve TCLP Yanında SPLP

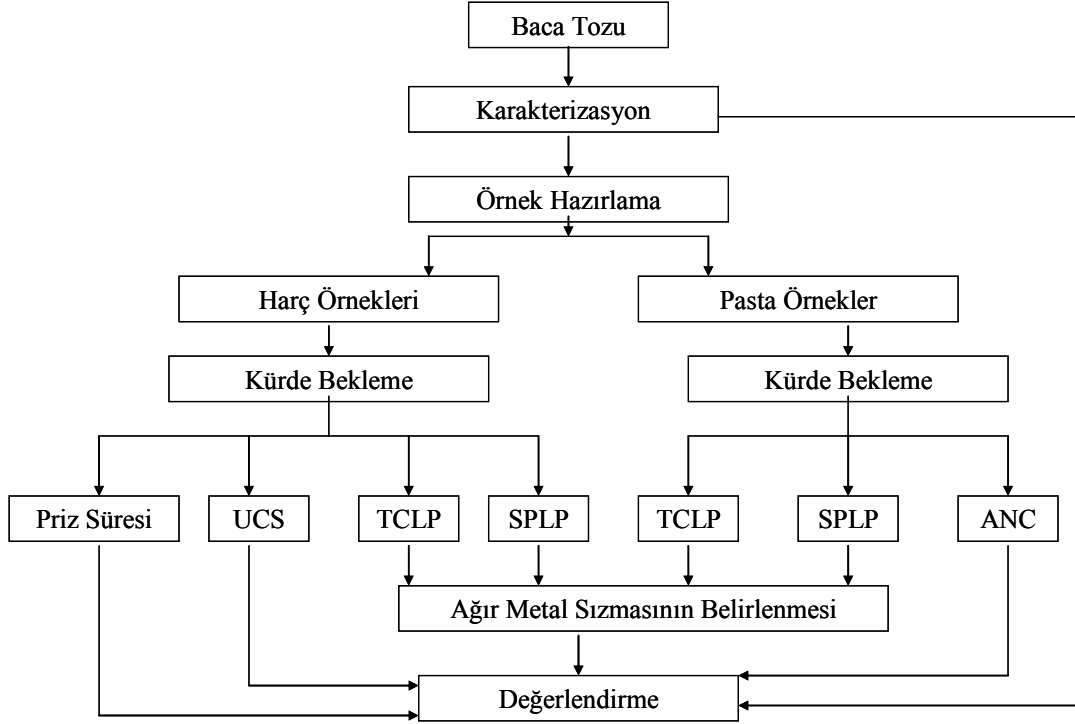
3.2.1. Malzeme

Deneyler Bursa'daki bir çelik fabrikasından alınan baca tozu üzerinde gerçekleştirilmiştir. 2. aşama kapsamında yapılan deneyler için gereken baca tozu 2004 baharında kuru formda alınmıştır. Tip 1 PÇ 42,5 Portland Çimentosu Bursa'daki çimento fabrikasından alınmış ve ana bağlayıcı olarak kullanılmıştır.

3.2.2. Deneysel Süreç

Deneysel süreç Şekil 3.2'de görülen kavramsal modele göre gerçekleştirilmiştir.

Karakterizasyon: ABT ve Portland çimentosunun özgül yüzeyleri incelik-testi hava geçirgenliği yöntemiyle (ASTM 204-84) (Anonim 1989g) Tonic Technic 72071 Blaine cihazıyla ölçülmüştür. Kimyasal kompozisyon Thermo Electron (İsviçre) ARL 8660 X-Işını Spektrometresiyle X-ışını floresans spektroskopisi yöntemiyle belirlenmiştir.



Şekil 3.2. Aşama 2’de izlenen adımlar

Örneklerin Hazırlanması: Harç ve pasta örnekleri olmak üzere 2 tip örnek hazırlanmıştır. Her örnek 3 kez hazırlanmıştır. Karıştırma otomatik mutfak çırpıcısıyla gerçekleştirilmiştir. Önce kuru atık homojen hale getirilmek üzere 5 dakika karıştırılmış, daha sonra su ilave edilmiş ve karıştırma 10 dakika sürdürülmüştür. Bütün örneklerdeki su oranı 0.4’tür. Harç örneklerini hazırlamak üzere ABT, çimento ve Rilem Cembureau standart kum suyla karıştırılmış ve iç çapı 160×40×40 mm olan harç kalıplarına dökülmüştür. Harç örneklerindeki ABT oranı %5-20 arasında değişmiştir. Harç örnekleri 2, 28, 56, 90 ve 180 günlük sürelerde su kürüne tabi tutulmuşlardır. Pasta örneklerini hazırlamak için ABT, çimento ve su karıştırılmıştır. Pasta örnekleri 90 günlük süreler için hava kürüne (%35-45 bağıl nem içerikli) tabi tutulmuştur. Pasta örneklerindeki ABT içeriği %10-90 arasında değişmektedir.

Priz Süresi: Priz süreleri ASTM C 807-89’a (Anonim 1989h) göre Vikat iğnesiyle ölçülmüştür.

Basınç Dayanımı (UCS): Harç örneklerinin UCS değerleri ASTM C109-88'e göre (Anonim 1989f) ESEL ESL.25.001.B-015 250 kN basınç makinesiyle ölçülmüştür. Basınç testi için stres kontrollü $0,05 \text{ kN.sn}^{-1}$ yükleme hızı uygulanmıştır.

Toksisite Özelliklerini Sızdırma Prosedürü (TCLP): En yaygın kullanılan test yöntemi olan TCLP, EPA Metodu 1311 (Anonim 1992), bir evsel depolama alanındaki metal hareketliliğini değerlendirir. Atığın evsel atıklarla birlikte depolandığı en kötü durum senaryosunu simule etmeye çalışır. Temel ekstraksiyon sıvısı pH'ı 4,98'de tamponlanmış bir organik asit (asetik asit) çözeltisidir. Eğer atığın alkalitesi çok yüksekse, pH'ı 2.88 olan farklı bir ekstraksiyon sıvısı kullanılır. Bu çalışmada pH'ı 2.88 olan asetik asit çözeltisi kullanılmıştır. TCLP hem harç hem de pasta örneklerine uygulanmıştır.

Sentetik Yağışla Sızdırma Prosedürü (SPLP): SPLP, EPA Metodu 1312 (Anonim 1994), asit yağmurlarını simule etmeyi amaçlayan bir yöntemdir. Normal bir çevrede atık depolaması esnasında asit yağışlarının en kötü durum senaryosunu oluşturacağı değerlendirilerek tasarlanmış bir yöntemdir. Testte sülfürik ve nitrik asit karışımlarının 2 sulu çözeltisi kullanılır. Başlıca ekstraksiyon sıvısı hafifçe asidik olan ve endüstrinin ve kömür kullanımının çok olduğu bölgelerdeki hava kirliliği etkilerini temsil eden hafifçe asidik (pH 4,2) bir çözeltidir. Diğer ekstraksiyon sıvısı daha az endüstrileşmenin olduğu az nüfuslu bölgeleri temsil eden pH'ı 5,00 olan bir çözeltidir. Bu çalışmada pH'ı 4,20 olan SPLP sıvısı hem harç hem de pasta örneklerine uygulanmıştır. Yöntemin detayları EK 5'de bulunabilir.

Asit Nötralizasyon Kapasitesi (ANC): ANC testi S/S ürününü tamponlama kapasitesini belirlemek için uygulanmıştır (Anonim 1989b). Ekstraksiyon deney tüplerinde gerçekleştirilmiştir ve sıvı-katı ayrımı santrifüjleme yöntemiyle yapılmıştır. S/S ürünleri 7 alt örneğe bölünmüş ve tüplere yerleştirilmiştir. Her birine sıvı:katı oranı 10:1 olan artan oranlarda nitrik asit çözeltisi ilave edilmiştir. Asit konsantrasyonları 0-12 meq.g⁻¹ aralığında değiştirilmiştir. Tüpler 48 saat boyunca çalkalanarak santrifüje tabi tutulmuş ve tüplerde oluşan sıvının pH'ı Sartorius pH metre (Göttingen) kullanılarak ölçülmüştür. Yöntemin detayları EK 6'da bulunabilir.

Değerlendirme: TCLP ve SPLP deneylerinden sonra oluşan sızıntı sularındaki Zn ve Pb Shimadzu atomik absorpsiyon alevli spektrofotometresiyle (AA-6701F) ölçülmüştür.

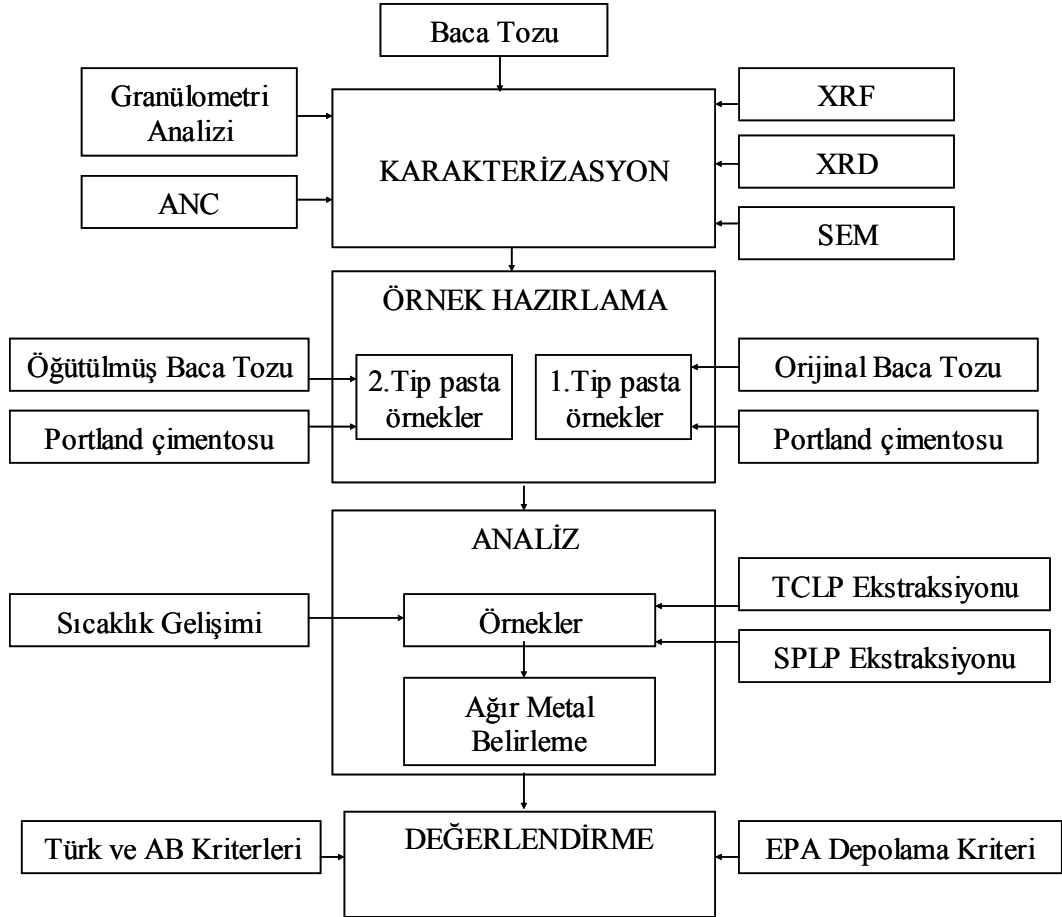
3.3. Aşama 3: Yüzey Alanı Etkisi

3.3.1. Malzeme

Deneyler Bursa'daki bir çelik fabrikasından alınan baca tozu üzerinde gerçekleştirilmiştir. 3. aşama kapsamında yapılan deneyler için gereken baca tozu 2005 kışında kuru formda alınmıştır. Tip 1 PÇ 42,5 Portland Çimentosu Bursa'daki çimento fabrikasından alınmış ve ana bağlayıcı olarak kullanılmıştır.

3.3.2. Deneysel Süreç

Çalışmanın 3. aşamasında izlenen deneysel süreç Şekil 3.3'de görülmektedir.



Şekil 3.3. Aşama 3'de izlenen adımlar

Karakterizasyon: ABT karakterizasyonu XRD, XRF ve SEM teknikleriyle, asit nötralizasyon kapasitesi (ANC) ve granülometri deneyleriyle çalışılmıştır. XRD için 20 mA ve 40 kV'de üretilen Cu K α radyasyonu kullanan bir Philips PW 3040 X-Ray Difraktometre kullanılmıştır. XRF için Thermo Electron (İsviçre) ARL 8660 X-Işını spektrometresi kullanılmıştır. Elektron mikrografları (SEM) Leo 435 ikincil elektron detektörüyle elde edilmiştir. ANC testi için ABT 7 alt örneğe bölünmüş ve tüplere yerleştirilmiştir. Her birine sıvı:kati oranı 10:1 olan artan oranlarda nitrik asit çözeltisi ilave edilmiştir. Asit konsantrasyonları 0-12 meq.g⁻¹ aralığında değiştirilmiştir. Tüpler 48 saat boyunca çalkalanarak santrifüje tabi tutulmuş ve tüplerde oluşan sıvının pH'ı Sartorius pH metre (Göttingen) kullanılarak ölçülmüştür. ABT ve PÇ'nin özgül yüzey alanları incelik testi-hava geçirgenliği yöntemiyle (ASTM 204-84) (Anonim 1989g) Tonic Technic 72071 Blaine aparatıyla ölçülmüştür. 715 922 model Cilas Alcatel laser granülometresi granülometrik dağılım analizi için kullanılmıştır.

Örnek Hazırlama: ABT içeriğinin ağırlıkça %0-90 arasında değiştiği ve su:kati oranı 0,4 olan 2 tip örnek hazırlanmıştır. Her örnek 3 kez hazırlanmıştır. 1. tip örneklerde ABT orijinal haliyle Portland çimentosu ve suyla karıştırılmıştır. İkinci tip örneklerde ise ABT öğütülmüş ve yüzey alanı artırılmış halde Portland çimentosu ve suyla karıştırılmıştır. ABT döner bir değirmen (Pulverisette 14, LavalLab Kanada) kullanılarak öğütülmüştür. Portland çimentosu, orijinal ABT ve öğütülmüş ABT (ÖABT)'nin özgül yüzey alanları sırasıyla 3,4, 0,15 ve 3,0 m² g⁻¹'dir. Karışım bileşenleri kuru halde 5 dakika ve su ilavesinden sonra 10 dakika mutfak çırpıcısıyla karıştırılmıştır. Bütün örnekler 60 günlük bir hava küründe bekletilmiştir.

Analiz: Örneklerdeki sıcaklık gelişimi izlenmiş ve ağır metal sızmaları belirlenmiştir. Pastalardaki sıcaklık gelişimi Onset Bilgisayar HOB0 hava istasyonu (sıcaklık; +25°C'de $\pm 0.7^\circ\text{C}$) ve mikroistasyon veri depolama aygıtı kullanılarak izlenmiştir. Hava istasyonunun sıcaklık sensörleri, kuru formdaki pasta bileşenlerine suyun ilave edilmesi anında daldırılmıştır. Örnekler daha sonra 60 gün süreyle %35-45 bağıl nem değerine sahip hava kürüne bırakılmışlardır. Kür süresinden sonra bütün örnekler TCLP (EPA Metodu 1311) (Anonim 1992) ve SPLP(EPA Metodu 1312) (Anonim 1994) ekstraksiyonlarına tabi tutulmuşlardır. TCLP için pH'ı 2,88 olan ekstraksiyon sıvısı kullanılmıştır. Asit yağmurlarını simule eden EPA SPLP Metodu 1312 için ise pH'ı 4,20 olan bir ekstraksiyon sıvısı uygulanmıştır. TCLP ve SPLP

sonrası S/S ürünlerinin sızıntı sularındaki Zn ve Pb konsantrasyonları Shimadzu atomik absorpsiyon alevli spektrofotometresinde (AA-6701F)'de ölçülmüştür.

Değerlendirme: Sonuçlar, S/S ürünlerinin bir evsel atık depolama alanı veya özel depolama alanına depolanabilme durumuna karar verebilmek için Türk, AB ve EPA depolama kıstaslarına göre değerlendirilmiştir.

3.4. Aşama 4: Bağlayıcı Olarak Kireç ve Çimento

3.4.1. Malzeme

Deneyler Bursa'daki bir çelik fabrikasının elektrikli ark ocağı baca tozu tutma sisteminden alınan baca tozu üzerinde gerçekleştirilmiştir. 4. aşama kapsamında yapılan deneyler için gereken baca tozu 2005 yazında kuru formda alınmıştır. Tip 1 PÇ 42,5 Portland çimentosu ve ticari kalitede sönmüş kireç Bursa'daki çimento fabrikasından alınmış ve ana bağlayıcı olarak kullanılmıştır.

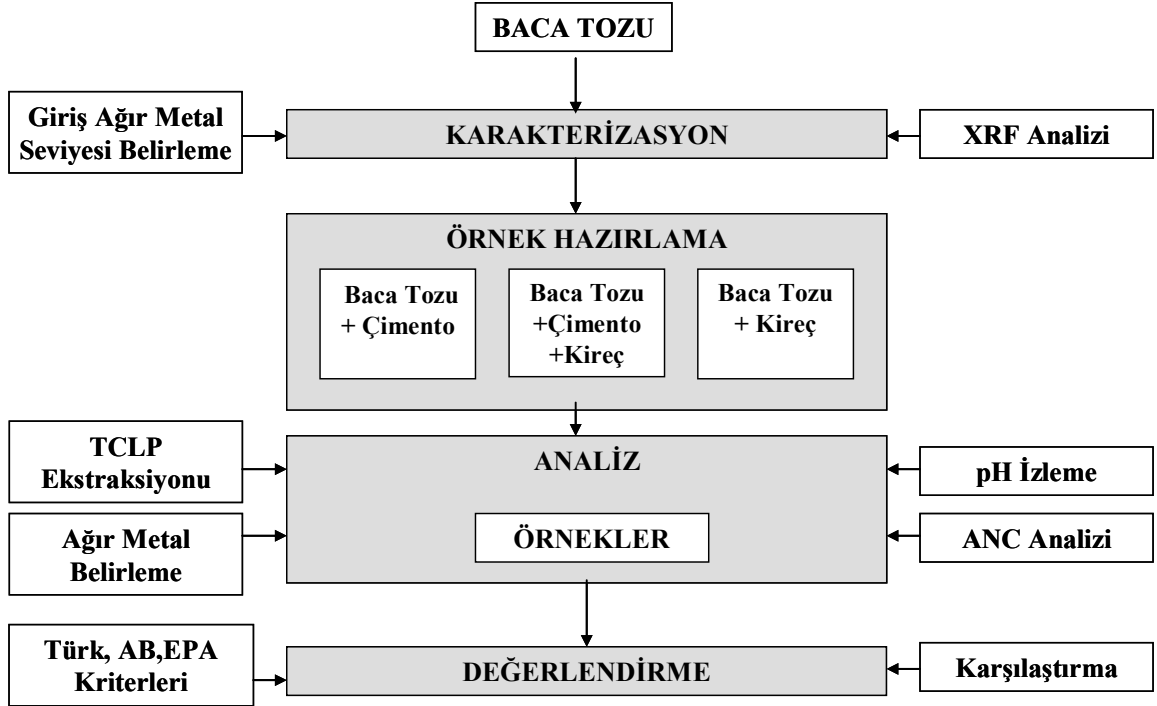
3.4.2. Deneysel Süreç

Çalışmanın 4. aşamasında izlenen adımlar Şekil 3.4'teki kavramsal modelde verilmektedir.

Karakterizasyon: ABT ve PÇ'nin karakterizasyonunu gerçekleştirmek için Thermo Electron (İsviçre) ARL 8660 X-Işını spektrometresiyle XRF spektroskopisi yapılmıştır. ABT ve Portland çimentosunun özgül yüzeyleri incelik-testi hava geçirgenliği yöntemiyle (ASTM 204-84) (Anonim 1989g) Tonic Technic 72071 Blaine cihazıyla ölçülmüştür. ABT'nin başlangıçtaki Zn ve Pb seviyeleri Shimadzu atomik absorpsiyon alevli spektrofotmetresi (AA-6701F) kullanarak belirlenmiştir.

Örnek Hazırlama: ABT içeriğinin %0-90 arasında değiştiği 3 tip örnek hazırlanmıştır. Çimento esaslı örnekler için su:kati oranı olarak 0,4 ve kireç esaslı örnekler için 0,6 uygulanmıştır. Her örnek 3 tekrarlı hazırlanmıştır. 1. tip örnekler ABT, PÇ ve su içermiştir. 2. tip örnekler ABT, PÇ, Kireç ve su karışımından oluşmuştur. 2. tip örneklerdeki Kireç ve Portland çimentosu 1:1 ve 1:9 olmak üzere iki karışım oranıyla ABT'ye bağlayıcı olarak ilave edilmişlerdir. 3. tip örnekler ABT, kireç ve su

içermiştir. Bileşenler kuru formda 5 dakika karıştırıldıktan sonra su ilavesi yapılmıştır ve su ilavesinden sonra da otomatik mutfak çırpıcısıyla 10 dakika karıştırılmıştır. Bütün örnekler hava küründe 30 gün bekletilmiştir.



Şekil 3.4. Aşama 4’de izlenen adımlar

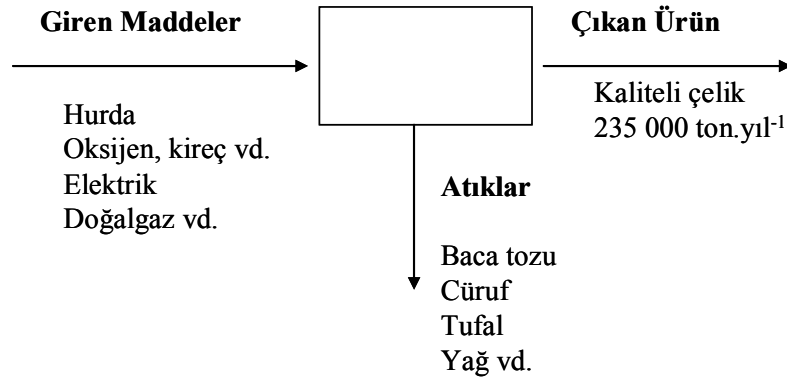
Analiz: Bütün örnekler TCLP (EPA Metodu 1311) (Anonim 1992) ekstraksiyonuna tabi tutulmuşlardır. TCLP için pH’ı 2,88 olan ekstraksiyon sıvısı kullanılmıştır. TCLP sonrası S/S ürünlerinin sızıntı sularındaki Zn ve Pb konsantrasyonları Shimadzu atomik absorpsiyon alevli spektrofotometresinde (AA-6701F)’de ölçülmüştür. TCLP ekstraksiyonundan önce ve sonra pH değişimi izlenmiştir. Örnekler aynı zamanda ANC testine de tabii tutulmuştur. ANC için S/S ürünleri 7 alt örneğe bölünmüş ve tüplere yerleştirilmiştir. Her birine sıvı:kati oranı 10:1 olan artan oranlarda nitrik asit çözeltisi ilave edilmiştir. Asit konsantrasyonları 0-12 meq.g⁻¹ aralığında değiştirilmiştir. Tüpler 48 saat boyunca çalkalanarak santrifüje tabi tutulmuş ve tüplerde oluşan sıvının pH’ı Sartorius pH metre (Göttingen) kullanılarak ölçülmüştür.

Değerlendirme: Sonuçlar, S/S ürünlerinin bir evsel atık depolama alanı veya özel depolama alanına depolanabilme durumuna karar verebilmek için Türk, AB ve EPA depolama kıstaslarına göre değerlendirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Atık baca tozu örneği alınan çelik fabrikası, elektrikli ark ocağı ile kaliteli alaşımlı (düşük alaşımlı) çelik üretimi ve sürekli döküm yapan bir tesistir. 1979 yılında hizmete alınmış olan tesis, yılda 235.000 ton sıcak hadde mamulü üretebilecek kapasiteye sahiptir. 433.000 m²'lik bir arazi üzerine kurulmuştur ve 100.000 m²'lik bir kapalı alana sahiptir. Tesis toplam üretiminin %70'ini otomotiv sektörüne yapmaktadır. Tesis, otomotiv, otomotiv yan sanayi ve makine imalat sanayi için ihtiyaç duyulan alaşımlı, alaşımsız ve yüksek alaşımlı, sıcak haddelenmiş, her türlü tamamlama işlemleri yapılmış ve ısı işlem görmüş kaliteli çelik üretmektedir. Tesise giren hammaddeler ve çıkan atık ve ürünler Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Çelik sanayii girdi ve çıktı analizi

Tablo 4.1'de tesiste üretilen katı atıkların miktarları ve bertaraf yolları gösterilmektedir. Bu atıklar dışında, biyolojik evsel atıksu arıtma tesisinden 1 ton yıl⁻¹ evsel atıksu çamuru çıkmaktadır.

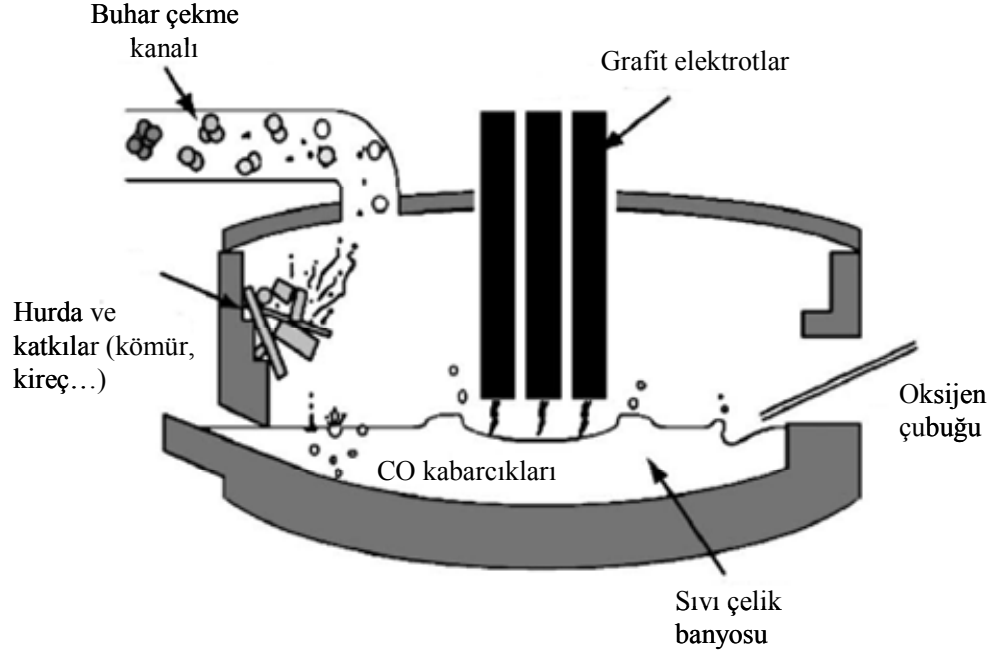
Tablo 4.1. Çelik sanayii katı atıklarının miktarları ve bertaraf yolları

Atıklar	Toplam Miktar (ton yıl⁻¹)	Bertaraf Yöntemi
Baca Tozu	4700	Geçici depolama alanında depolanmaktadır. (Kapalı alan: beton zemin, üst sundurma, yanları kapalı)
Cüruf	24000	Cüruf sahasında toplanmaktadır. (Açık saha)
Tufal	12000	Cüruf sahasında toplanmaktadır. (Açık saha)
Refrakter	500	Cüruf sahasında toplanmaktadır. (Açık saha)
Yağlar	15	Çevre Bakanlığı tarafından onaylanmış firmalara gönderilmektedir.
Diğerleri	15	İZAYDAŞ'a gönderilmektedir.

1 ton çelik üretimi sonucunda yaklaşık 15-25 kg baca tozu oluşmaktadır. Baca tozu oluşumu teorik olarak 5 aşamaya bölünebilen bir süreç olarak tanımlanmaktadır (Guezennec ve ark. 2005):

- Elektrikli ark ocağının beslenmesi: Hurda ve katkıları (kireç, kömür vd.) özel kovalara yüklenirler ve fırına boşaltılırlar;
- Eritme: Grafit elektrotlar ve hurda arasında bir elektrik yayı (ark) oluşturulur. Ark oluşumuyla da yük erir ve bir cüruf tabakasıyla kaplı bir çelik banyosu oluşur. Uçucu türler (örn. Zn) uzaklaşmaya başlar;
- Rafine etme (arıtma): Sürecin bu aşamasında, cüruf ve sıvı metal arasındaki arakesit reaksiyonlarıyla çelik banyosundaki fosfor uzaklaştırılır. Oksijen enjeksiyonuyla da çözünmüş karbonla dekarbürizasyon (karbon seviyesinin azalması) reaksiyonlarına girer. CO kabarcıkları oluşur ve diğer çözünür gazların giderimine yardım eder;
- Cüruf oluşumu: Cüruf tabakasını geçen CO kabarcıkları köpük oluşturur. Köpüklenme süreci kömür tozu ilavesiyle zenginleştirilir;
- Döküm: Banyonun kompozisyonu ve sıcaklığı kontrol edildikten sonra, sıvı çelik döküme yönlendirilir.

Bu süreç boyunca oluşan buhar, fırın çatısındaki bir delik vasıtasıyla çıkarlar. Bu buharlar daha sonra yakılır, soğutulur, taşınan tozdan temizlenirler. Şekil 4.2’de bir elektrik ark ocağı görülmektedir. Oluşan toz baca tozu tutma ünitelerinde (büyük torba filtrelerde) tutulur.



Şekil 4.2. Bir elektrikli ark ocağının şematik görünümü

Bu çalışma Bursa’daki bir çelik fabrikasının elektrikli ark ocağı işletme sürecinde üretilen tehlikeli baca tozlarının tehlikesiz hale getirilmesi için yürütülmüştür. Çalışma 4 ana aşamada gerçekleştirilmiştir:

Aşama 1: Farklı katkıları varlığında ABT stabilizasyonu /solidifikasyonu

Aşama 2: Harç ve pasta örnekleri; TCLP yanında SPLP

Aşama 3: Yüzey alanı etkisi

Aşama 4: Bağlayıcı olarak kireç ve çimento

Bu nedenle “Bulgular ve Tartışma” bölümü bu 4 ana aşamaya sadık kalınarak ele alınmıştır. Her aşamanın bulgusu ilgili alt başlık altında sunulmakta ve tartışılmaktadır.

4.2. Atık ve Bağlayıcı Karakterizasyonu

4.2.1. Bağlayıcı Karakterizasyonu

Çalışmada ana bağlayıcı olarak kullanılan Portland çimentosunun yanında, çimento fırını tozu, uçucu kül gibi atık bağlayıcılar ve cüruf, tufal gibi çimento sanayi atıkları da stabilizasyon verimini artırmak amacıyla kullanılmıştır. Portland çimentosu, çimento fırını tozu ve uçucu külün kimyasal kompozisyonu Tablo 4.2’de görülmektedir.

Tablo 4.2. Bağlayıcı materyallerin kimyasal kompozisyonu

BİLEŞİKLER	ÇİMENTO	FİRİN TOZU	UÇUCU KÜL
	Ağırlık (%)	Ağırlık (%)	Ağırlık (%)
SiO₂	20,43	12,52	56,22
Al₂O₃	5,71	4,16	21,00
Fe₂O₃	3,45	2,53	9,92
CaO	65,41	43,60	4,12
MgO	0,77	0,54	4,15
P₂O₅	0,12	0,071	0,04
SO₃	2,43	0,34	0,89
Na₂O	0,42	0,34	0,70
K₂O	0,45	0,27	2,04
Cl	0,01	0,01	0,01
pH*	13	11	10

* pH değerleri 1:5 su ekstraksiyonu esas alınarak belirlenmiştir. (Kür Havuzunun pH’ı: 10,5)

Çimento fırın tozu ve termik santral uçucu külü atık olarak üretilmekle birlikte gerek çimento üretimi gerek atık stabilizasyonu / solidifikasyonu çalışmalarında ürünün özelliklerini geliştirici bir bağlayıcı madde olarak kullanılabilir.

Çelik sanayinde kapalı devre proses suyu atığı olan tufal de üretilmektedir. Tufal, oksit (pas) tabakası olarak da bilinmektedir. %90’ın üzerinde demir içermektedir. Bu

çalışmada tufalin atık stabilizasyonuna katkısı araştırılmıştır. Uygulanan tufal örneğinin kimyasal kompozisyonu Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'da görülmektedir. Tufal de cüruf gibi büyük miktarlarda üretilen bir atıktır ve atık depolama alanında biriktirilmektedir.

Tablo 4.3. Tufal örneğinin kimyasal kompozisyonu

Element	Bulunan Element	Yüzdesi (%)
Na	Sodyum	0,21
Si	Silikon	0,49
S	Sülfür	0,07
Ca	Kalsiyum	0,19
Cr	Krom	0,57
Mn	Mangan	0,61
Fe	Demir	97,59
Ni	Nikel	0,10
Cu	Bakır	0,17

Tablo 4.4. Tufal örneğinin kimyasal kompozisyonu (oksit form)

Oksit Formları	Ağırlık(%)
FeO	95
Fe ₂ O ₃	1
Fe ₃ O ₄	3
SiO ₂	0.1

4.2.2. Genel Atık Karakterizasyonu

Deneyisel çalışmalarda kullanılan baca tozu örnekleri çelik sanayiinden alınmıştır. Baca tozu, çelik sanayii elektrikli ark fırını süreci sonucunda baca tozu toplama sisteminde (filtrelerde) tutulmaktadır. Su püskürtülerek pelet haline getirilmektedir.

Mevcut toz toplama peletizeri 1 ton.saat⁻¹'lik debiyle çalışmaktadır. Baca tozu kompozisyonu ağırlıklı olarak Fe₂O₃, FeO, SiO₂, ZnO, PbO, Cr₂O₃, C ve S'den oluşmaktadır.

Aynı atık alanından alınan 5 ayrı farklı baca tozu örneğinin ortalaması olarak kimyasal kompozisyon değerleri Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da görülmektedir. Baca tozu yoğunluğu 0.4-0.5 ton. m⁻³ arasında değişmektedir. Pelet büyüklükleri ise (granüle) 2-20 mm çapları arasında değişim göstermektedir. Peletleştirmede püskürtülen su miktarı 2-3 kg.cm⁻² oranındadır.

Tablo 4.5. Baca tozunun kimyasal kompozisyonu (ortalama)

Element		Bulunan Element Yüzdesi (%)
Fe	Demir	24,46
Zn	Çinko	14,95
Pb	Kurşun	4,93
Ca	Kalsiyum	5,86
Mg	Magnezyum	2,93
Si	Silikon	2,06
K	Potasyum	1,94
Mn	Mangan	1,90
Cl	Klor	1,39
S	Sülfür	1,25
Ti	Titanyum	0,07
Na	Sodyum	0,42
Al	Alüminyum	0,35
Cr	Krom	0,22
P	Fosfor	0,21
Cu	Bakır	0,15
Ni	Nikel	0,02
Br	Brom	0,02
Rb	Rubidyum	0,01
Cd	Kadmiyum	0,04

Sn	Kalay	0,04
Ba	Baryum	0,02
Co	Kobalt	0,03
Th	Toryum	0,03

V, Ga, Ge, As, Se, Sr, Y, Mo, Ag, Sb, Te, I, W, Hg, Tl, Bi, U bulunamamıştır.

Tablo 4.6. Baca tozunun kimyasal kompozisyonu (ortalama-oksit form)

Oksit Formu	Ağırlık (%)
Fe ₂ O ₃	34,97
ZnO	18,61
PbO	5,31
CaO	8,20
MgO	4,86
SiO ₂	4,42
SO ₃	3,13
MnO	2,46
K ₂ O	2,34
Cl	1,39
Al ₂ O ₃	0,66
NaO ₂	0,56
P ₂ O ₅	0,47
CuO	0,19
TiO ₂	0,12

Literatürde yapılan baca tozu karakterizasyon çalışmaları incelenmiş ve örneğin kimyasal kompozisyon değerleri literatür değerleriyle karşılaştırılmıştır (Tablo 4.7). Demir, çinko ve kurşun yüzdelerinin baca tozunun genel karakterini belirlediği, bunun yanında alkali varlığının da oldukça değişken olduğu göze çarpmaktadır.

Tablo 4.7. Baca tozu kompozisyonlarının karşılaştırılması (Genel ortalama)

Element \	1 ^a	2 ^b	3 ^c	4 ^d	5 ^e	6 ^f	7 ^g	8 ^h	9 ⁱ	10 ^j	
% Kompozisyon Nüm.											
Na Sodyum	0,42	4,7	2,9	2,8	0,9	1,3	2,4	1		2,50	
Mg Magnezyum	2,93	0,8	15,8	0,8	0,4	2	1,9	2,5		1,10	
Al Alüminyum	0,35	0,2	0,6	2,2	0,1	0,3	0,3	0,2		0,60	
Si Silikon	2,06	1,2	4,8	10,9	0,4	1,2	1	0,7		1,60	
P Fosfor	0,21	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1			
S Sülfür	1,25	0,8	1,6	0,5	0,2	0,9	0,9	0,2			
Cl Klor	1,39	2,2	1,6	2,7	0	1,2	1,2	0,2	4,60	1,60	4,60
K Potasyum	1,94	1,3	1,6	0,6	0	1,1	1	0,2	2,00	0,80	2,00
Ca Kalsiyum	5,86	1,4	9	0,7	0,6	2,6	2,3	2,6			4,00
Ti Titanyum	0,07	0	0	0	0,2	0,2	0,2	0,1			
Cr Krom	0,22	0,2	0,5	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0,30	0,35	0,30
Mn Mangan	1,90	1,1	10,5	1,3	0,4	2,4	1,9	0,6	4,00	3,70	4,00
Fe Demir	24,46	14,8	34,6	9,4	66,2	39,9	34,3	61,9	28,90	32,30	28,9
Cu Bakır	0,15	0,1	0,3	0	0	0,1	0,1	0	0,50	0,10	0,50
Zn Çinko	14,95	49,8	7,7	8,2	1,2	37,6	45	1,2	24,37	12,90	24,37
Pb Kurşun	4,93	4,9	1,5	3,5	0	1,7	2,3	0,1	6,20	3,20	5,70

^{a,b,c,d,e,f,g} Kaynak: HAMILTON, I.W ve N.M. SAMMES. 1999. Encapsulation of Steel Foundry Bag House Dusts in Cement Mortar, Cement and Concrete Research, 29: 55-61.

^{h,i} Kaynak: ANDRES,A. ve J.A. IRABIEN. 1994. The influence of binder/waste ratio on leaching characteristics of solidified/stabilized steel foundry dusts, Environmental Technology, 15: 343-351.

^j Kaynak: ANDRES, A., ORTIZ, I., VIGURI, J.R. ve A. IRABIEN. 1995. Long-term behavior of toxic metals in stabilized steel foundry dusts. Journal of Hazardous Materials, 40:31-42.

Nümunenin kimyasal kompozisyonu, literatürden farklı baca tozlarının kompozisyonlarıyla karşılaştırıldığında aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilmektedir:

- Atıklardaki Mg içeriğinin %0.4 – 2.9 arasında değişim gösterdiği görülmektedir. %2,93'lük Mg içeriğiyle çalışılan nümune içeriğinin maksimum olduğu görülmüştür.

- Baca tozlarındaki silikon içeriği %0.4 - 10.9 arasında değişim göstermektedir. Çalışılan atığın silikon içeriği %2,06'dır. Silikon içeriği açısından ortalama bir değer göstermektedir.
- Baca tozlarındaki sülfür içeriği %0.2 - 1.6 arasında değişmektedir. Çalışılan atık %1,25'lik sülfür içeriğiyle üst sınıra yakın bir oran göstermektedir.
- Atıkların klor içerikleri %0.2 - 4.6 arasındadır. %1.39'luk klorla atık, ortalama bir değer göstermektedir.
- Potasyum içeriği % 0-2.00 arasında değişebilmektedir. Çalışılan atıktaki %1,94'lük miktar üst sınıra yakın bir değere işaret etmektedir.
- Çalışılan nümune kalsiyum açısından %5,86'lık oranla diğer atıklara göre oldukça zengindir. Kalsiyum içeriği, incelenen örneklerde %0.6-9 arasında değişmektedir.
- İncelenen örneklerdeki mangan içeriği %0.4 – 10,5 arasında değişim göstermektedir. Çalışılan örneğin %1,90'lık içeriği alt sınıra yakın bir mangan seviyesine işaret etmektedir.
- Baca tozlarının demir içeriği diğer elementlere göre ortalama bir değer göstermektedir. İncelenen örneklerdeki Fe %9.4 – 66.2 arasında değişmektedir. Çalışılan atıktaki demir içeriği % 24,46'dır.
- Baca tozlarında yüksek oranda rastlanan diğer element çinkodur. İncelenen örneklerdeki çinko içeriği %1.2-49.8 arasında değişmektedir. Çalışılan örnekteki çinko oranı %14.95'tir. Ortalama bir değer olduğu görülmektedir.
- Baca tozlarında görülen kurşun içeriği de hidratasyonu engelleyebilecek önemli bir parametredir. İncelen örneklerdeki kurşun içeriği %0-6.20 arasında değişmektedir. Çalışılan örneğin kurşun içeriği %4.93'lük oranla üst sınıra yakın bir değere işaret etmektedir.

Baca tozlarındaki baskın ağır metallerin demir(Fe), çinko(Zn) ve kurşun (Pb) olduğu göze çarpmaktadır. Örnek alınan çelik sanayi baca tozu çinko ve kurşun içeriğiyle tehlikeli atık sınıfına girmekte, düzenli depolama tesislerinde depolanabilme kriterlerini sağlayamamaktadır. Bu nedenle bu atıkların uygun bir tehlikeli atık bertaraf yöntemine tabii tutulması, tehlikelilik potansiyelinin azaltılması gerekmektedir.

Farklı baca tozu örneklerinin kimyasal karakterizasyon içeriklerindeki farklılıklar, proses farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Çinko koruması az olan (galvanizleme yapılmayan) çelik endüstrilerinde çinko içeriğinin daha az olduğu görülmektedir. Ancak çalışılan örnekteki çinko içeriği diğer endüstrilere göre ortalama bir değer göstermektedir. Farklı baca tozu kompozisyonlarındaki oksit formların karşılaştırılması Tablo 4.8’de görülmektedir. Nümunenin özellikle kurşunoksit içeriğinin yüksek olduğu göze çarpmaktadır.

Tablo 4.8. Baca tozu kompozisyonlarının karşılaştırılması (oksit form)

Oksit Formu	Nüm. (%)	1 ^a	2 ^b	3 ^c	4 ^d
MgO	4,86	2,35	0,79	1,10	0,30
SiO ₂	4,42	7,1	1,42	1,60	1,20
CaO	8,20	11,1	2,64	4,00	4,90
MnO	2,46	0,49	1,25	4,00	3,70
Fe₂O₃	34,97	65,8	55,7		
ZnO	18,61	0,81	6,49		
PbO	5,31	0,001	0,002		

^{a,b} Kaynak: SKVARA, F., KASTANEK, F., PAVELKOVA, I., SOLCOVA, O., MALETEROVA, Y., SCHNEIDER, P. 2002. Solidification of waste steel foundry dust with Portland cement. Journal of Hazardous Materials, B89: 67-81.

^{c,d} Kaynak: ANDRES, A. ve J.A. IRABIEN. 1994. The influence of binder/waste ratio on leaching characteristics of solidified/stabilized steel foundry dusts, Environmental Technology, 15: 343-351.

4.3. Aşama 1: Farklı Katkılarla ABT Stabilizasyonu /Solidifikasyonu

Bu aşamada Portland çimentosunun yanı sıra Uçucu Kül, Çimento Fırını Tozu, Tufal gibi katkı maddeleri kullanılmıştır. Katkıların baca tozu stabilizasyonundaki / solidifikasyonundaki davranışları incelenmiştir. Her aşamayı gerçekleştirebilmek için çelik sanayinden farklı zamanlarda farklı örnekler alınmıştır. Bu nedenle karakterizasyonda elde edilen kimyasal kompozisyon değerleri zamana ve atık alanı içerisinde örnek alınan noktaya göre değişim gösterebilmektedir.

4.3.1. Karakterizasyon

Çalışmaya konu olan atık baca tozunun kimyasal kompozisyonu incelendiğinde atığa tehlikelilik özelliği kazandıran ağır metallerin çinko ve kurşun olduğu, bunların oksit formda ZnO ve PbO olarak bulunduğu görülmektedir (Tablo 4.9).

Tablo 4.9. Baca tozunun kimyasal kompozisyonu

Elementin Oksit Formu	MgO	SiO ₂	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO	PbO
Örnekteki Ortalama Değer (%Ağırlık)	4,87	4,37	8,61	2,52	36,26	19,05	5,42

ABT'nin Zn ve Pb giriş değerleri sırasıyla 705,2 mg l⁻¹ ve 31 mg l⁻¹'dir. ABT, çinko ve kurşun içeriğiyle tehlikeli atık sınıfına girmekte, düzenli depolama tesislerinde depolanabilme kriterlerini sağlayamamaktadır. 14 Mart 2005 tarih ve 25755 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'ne (TAKY) göre bu atıkların depolanabilmesi için, eluata geçen Zn ve Pb konsantrasyonlarının sırasıyla 5 mg l⁻¹ ve 1 mg l⁻¹'ye indirilmesi gereklidir. EPA Arıtma Standartları'na göre ise TCLP çözültisine geçen Zn ve Pb konsantrasyonlarının sırasıyla 4.30 mg l⁻¹ ve 0.75 mg l⁻¹ olması gereklidir. Tablo 4.10'de ise kullanılan Portland çimentosunun ve katkı maddelerinin kimyasal kompozisyonları verilmektedir.

Tablo 4.10. Çimentonun ve katkı maddelerinin kimyasal kompozisyonu

BİLEŞİKLER	ÇİMENTO	FİRİN TOZU	UÇUCU KÜL	TUFAL
	Ağırlık,%	Ağırlık,%	Ağırlık,%	Ağırlık,%
SiO ₂	20,43	12,52	56,22	1,04
Al ₂ O ₃	5,71	4,16	21	-
Fe ₂ O ₃	3,45	2,53	9,92	97,23
CaO	65,41	43,60	4,12	0,26
MgO	0,77	0,54	4,15	-
P ₂ O ₅	0,12	0,071	0,04	-
SO ₃	2,43	0,34	0,89	0,18
Na ₂ O	0,42	0,34	0,7	0,29
K ₂ O	0,45	0,27	2,04	-
Cl ⁻	0,01	0,01	0,012	-

4.3.2. Priz Alma Deneyleri

Çimentonun en önemli özelliklerinden biri priz alma süresidir. Bu süre betonun yerleştirilmesi ve işlemlerin bitirilmesi gereken süreyi ifade eder. Beton ve harçlarının katılaşmaya başlama süresine priz adı verilmektedir. Çimentonun priz alması ve sertleşmesi sürekli bir süreçtir. Fakat deneysel amaçlarla iki özellik ayrı olarak ele alınmaktadır: Priz başlama süresi ve priz bitiş süresi. Priz başlama süresi çimentonun suyla temas ettiği an ile su-çimento karışımının plastikliğini kaybettiği, belli bir ölçüde sertleştiği an arasında geçen süredir. Karışımın belli bir kalıp içerisine konabileceği, şekillendirilebileceği sürenin sonuna işaret eder. Priz bitiş süresi ise priz almış çimentonun belli bir basınca dayanabilecek ölçüde sertleştiği süre olarak tanımlanmaktadır (Erdoğan 1995).

Çimentonun belli bir priz başlangıç ve priz bitiş süresi vardır. Çimentoya ilave edilen farklı bağlayıcılar ve atık ilk önce çimentonun priz alma süresini etkiler. Bu nedenle priz başlama ve bitiş süresi belirlenir. Priz süreleri çimento hidrasyonunun nasıl gerçekleştiği, dolayısıyla atık stabilizasyon / solidifikasyon verimi hakkında fikir verir. Uçucu kül, çimento fırını tozu ve tufalin çimento hidrasyonuna ve atık stabilizasyonuna etkileri hakkında fikir edinebilmek için priz alma deneyleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.11’de verilmektedir.

Tablo 4.11. Priz alma deneyleri sonuçları**Çimento+ Baca Tozu**

Baca Tozu %	Priz Başl(d)	Priz Bitiş.(d)	Priz Süresi(d)	Su/Çimento (%)	Su/Toplam Katı (%)
0%	85	155	70	30.26	30.26
5%	365	1030	710	31.52	31.52
10%	465	1305	840	31.00	31.00
15%	195	1155	960	30.96	30.96

Çimento+Baca Tozu+ Uçucu Kül (%10)

Baca Tozu %	Priz Başl(d)	Priz Bitiş.(d)	Priz Süresi(d)	Su/Çimento (%)	Su/Toplam Katı (%)
0%	145	265	120	37.67	25.50
5%	530	1390	860	36.33	24.12
10%	455	1325	870	36.67	23.40
15%	385	1325	940	39.33	23.93

Çimento+Baca Tozu+ Çimento Fırını Tozu (%10)

Baca Tozu %	Priz Başl(d)	Priz Bitiş.(d)	Priz Süresi(d)	Su/Çimento (%)	Su/Toplam Katı (%)
0%	80	145	65	37.33	25.34
5%	1120	1325	205	38.33	25.00
10%	950	1265	315	38.67	24.37
15%	795	1215	420	39.00	23.78

Çimento+Baca Tozu+ Tufal (%10)

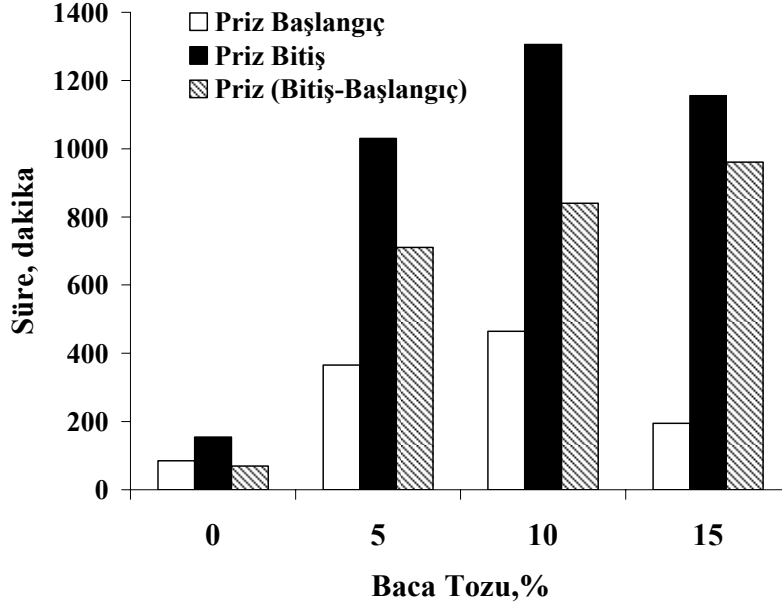
Baca Tozu %	Priz Başl(d)	Priz Bitiş.(d)	Priz Süresi(d)	Su/Çimento (%)	Su/Toplam Katı (%)
0%	145	255	110	34.33	23.79
5%	320	615	295	34.00	22.82
10%	215	410	195	35.00	22.58
15%	220	1180	960	37.00	22.84

%10'luk Baca tozu içerikli örneklerin priz süreleri, su/çimento ve su/toplam katı oranlarının karşılaştırılması

Karışım	Baca Tozu		Priz Başl(d)	Priz Bitiş.(d)	Priz Süresi(d)	Su/Çimento (%)	Su/Toplam Katı (%)
	%						
PÇ	10%		465	1305	840	31.00	31.00
PÇ.+UK	10%		455	1325	870	36.67	23.4
PÇ+ÇFT	10%		950	1265	315	38.67	24.37
PÇ+TUF.	10%		215	410	195	35.00	22.58

d:dakika, PÇ: Portland çimentosu, UK: Uçucu kül, ÇFT: Çimento fırını tozu, TUF:Tufal

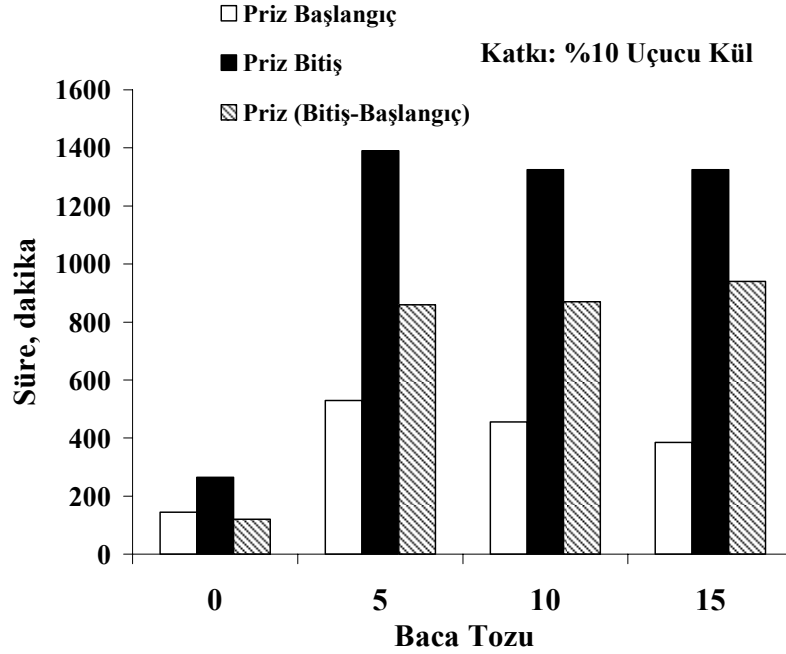
Baca tozu ilave edildiğinde çimentonun priz alma süresi önemli ölçüde değişmiştir. Priz başlangıç ve bitiş sürelerinde görülen değişim Şekil 4.3'de görülmektedir.



Şekil 4.3. Baca tozunun priz alma sürelerine etkisi

Şekle göre baca tozu ilavesi çimentonun priz sürelerini geciktirmiştir. Baca tozu ilavesi hem priz başlangıcını hem de priz bitişini geciktirme yönünde etkili olmuştur. Baca tozu ilaveli macunların priz alma süreleri çimentoyla kıyaslandığında oldukça uzamıştır. Baca tozu, çimento hidratasyonunu geciktirici gibi çalışmıştır. Baca tozuyla karıştırılmış çimento macunlarının priz alma süreleri 155-1155 dakika arasında değişim göstermiştir. Baca tozu içeriğindeki çinko ve kurşun priz başlangıcını 110-380 dakika aralığında geciktirmiştir. Bu sonuç bu kirleticilerin çimento tanecikleri etrafında hidroksit jelinden oluşan koruyucu tabaka oluşturduğunu ve çimento hidratasyonunu bu yolla geciktirdiğini ifade eden literatürle uyumludur (Olmo ve Irabien 2001).

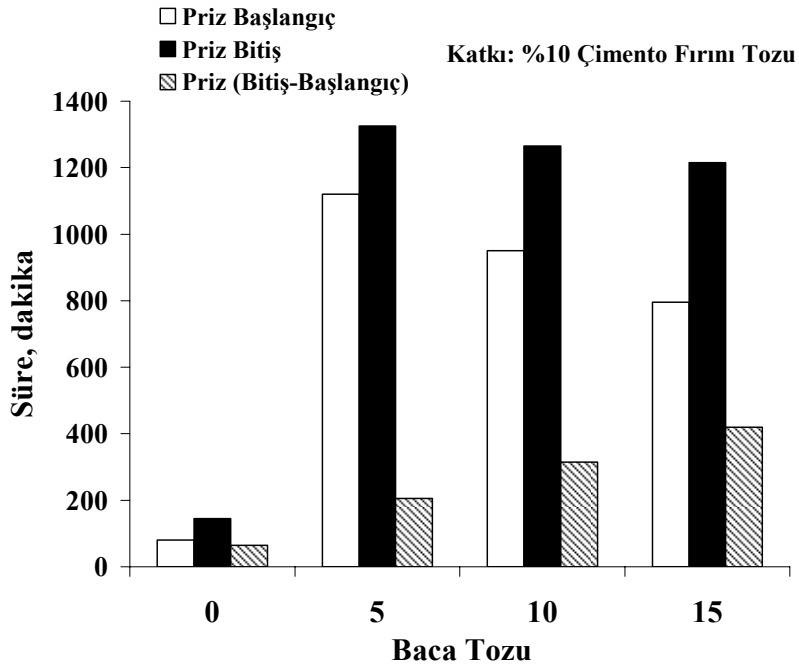
Karışımlara %0,5,10,15 oranında baca tozu ve %10 oranında uçucu kül ilave edilerek hazırlanan çimento macunlarında yapılan priz alma deneyi sonuçları Şekil 4.4'te görülmektedir.



Şekil 4.4. Baca tozu ve %10 uçucu külün priz sürelerine etkisi

Uçucu kül katkılı örneklerde de baca tozunun priz başlangıç ve bitişini geciktirdiği görülmektedir. Baca tozu etkisiyle priz başlangıcı 240-385 dak. arasında değişmiştir. Baca tozu ilavesi uçucu kül katkılı örneklerde de geciktirici etkiye sahiptir. Ancak gecikme %5, 10, 15'lik baca tozu oranındaki artışlara paralellik göstermemiştir. Priz başlangıcına kadar geçen süre artan baca tozu oranlarıyla ters orantılı olarak azalma göstermiştir.

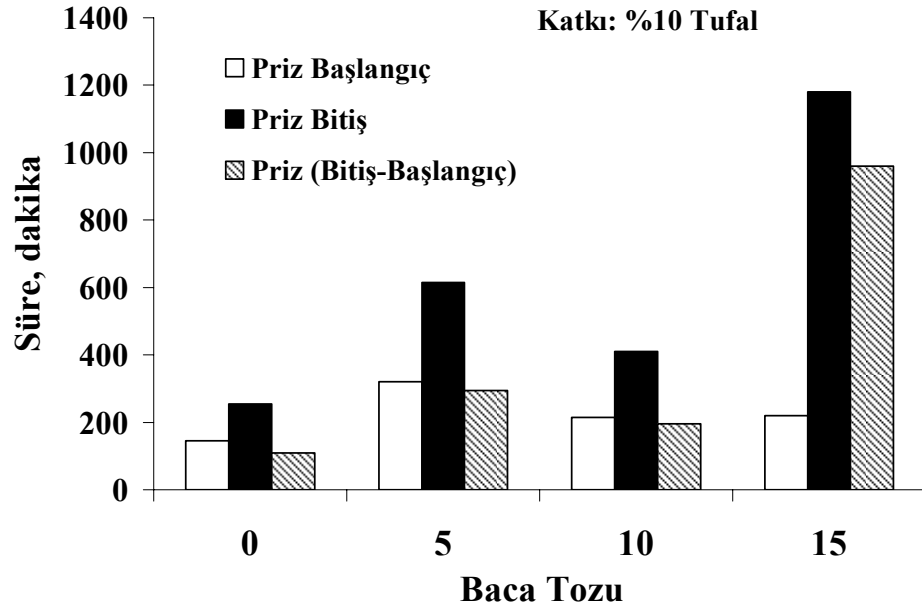
Karışımlara % 0, 5, 10, 15 oranında baca tozu ve %10 oranında çimento fırın tozu ilave edilerek hazırlanan macunlarda yapılan priz deneyi sonuçları Şekil 4.5'de görülmektedir.



Şekil 4.5. Baca tozu ve %10 çimento fırını tozunun priz sürelerine etkisi

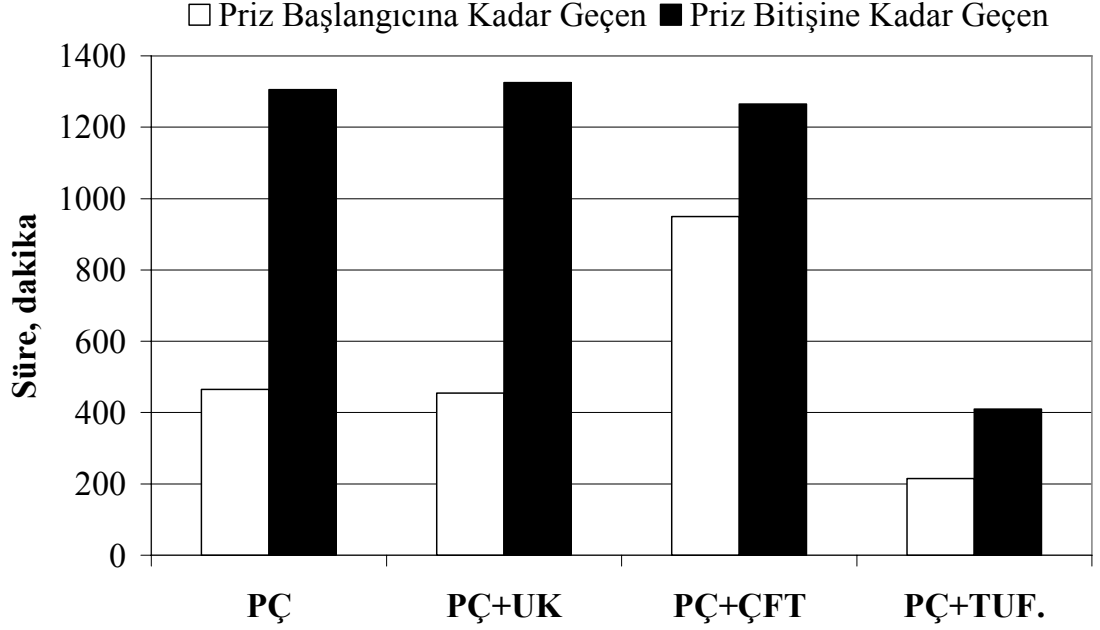
Fırın tozu katkılı örneklerde de baca tozunun priz başlangıç ve bitişini yüksek oranda geciktirdiği görülmektedir. Baca tozu etkisiyle priz başlangıcı 715-1040 dak. arasında gecikmiştir. Baca tozu ilavesi, fırın tozu katkılı örneklerde de geciktirici etkiye sahiptir. Ancak gecikme %5, 10, 15'lik baca tozu oranındaki artışlara paralellik göstermemiştir. Priz başlangıcına kadar geçen süre artan baca tozu oranlarıyla ters orantılı olarak azalma göstermiştir.

Karışımlara % 0, 5, 10, 15 oranında baca tozu ve %10 oranında tufal ilave edilerek hazırlanan macunlarda yapılan priz deneyi sonuçları Şekil 4.6'da görülmektedir.



Şekil 4.6. Baca tozu ve %10 tufalin priz sürelerine etkisi

Tufal katkılı örneklerde baca tozunun priz başlangıcını artırmadığı ancak priz bitişini artırdığı görülmektedir. Baca tozu etkisiyle priz başlangıcı 75-175 dak. arasında değişmiştir. Tufalin diğer katkılara oranla daha az geciktirici etkiye sahip olduğu görülmüştür. %10 baca tozu katkılı örnekler üzerinde uçucu kül, çimento firmı tozu ve tufal etkisi incelenmiştir. Karşılaştırma Şekil 4.7’de görülmektedir.



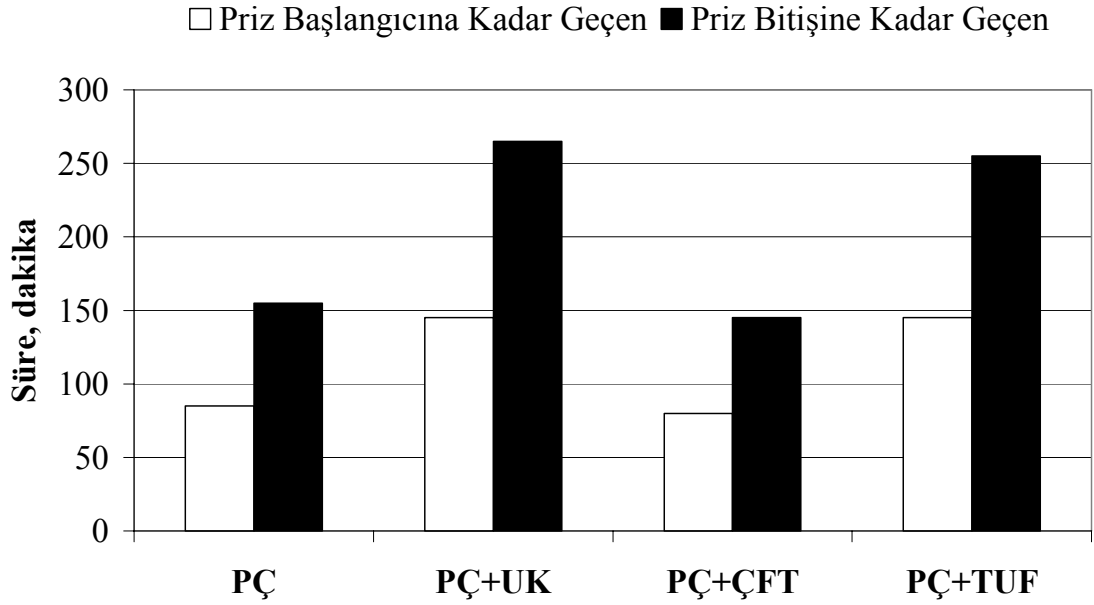
Şekil 4.7. Farklı katkıların priz sürelerine etkisi (%10 ABT)

(PÇ: Portland çimentosu, UK: Uçucu Kül, ÇFT: Çimento Fırını Tozu, TUF: Tufal)

Şekle göre çimento fırın tozu varlığında baca tozunun geciktirici etkisi maksimuma ulaşmıştır. Tufal varlığında ise priz başlangıcı ve bitişi hızlanmıştır. Tufal katkılı örnekte saf çimento macunundan daha hızlı bir priz başlangıcı ve priz bitişi görülmüştür. Priz başlangıcı baca tozunun artan oranıyla az da olsa artmıştır. Priz başlangıcı %10'luk örnekte 250 dakika, priz bitişi 895 dakika hızlanmıştır. Cüruf katkısının da tufale benzer bir etkisi olmuştur.

Çimento hidratasyonunun gecikmesi üzerinde baca tozu katkısının asıl etken olduğu görülmüştür. Baca tozu yanında uçucu kül, fırın tozu ve tufal ilavesinin hidratasyon süresi üzerindeki etkisi ihmal edilebilir düzeydedir. Baca tozu katılmamış örneklerin karşılaştırması Şekil 4.8' de verilmektedir. Buna göre priz alma açısından çimentoya en fazla benzeyen katkının çimento fırın tozu olduğu görülmektedir. Fırın tozu priz başlangıç ve bitişini geciktirmemiştir. Ancak baca tozuyla birlikte fırın tozunun geciktirici etkisi ortaya çıkmaktadır.

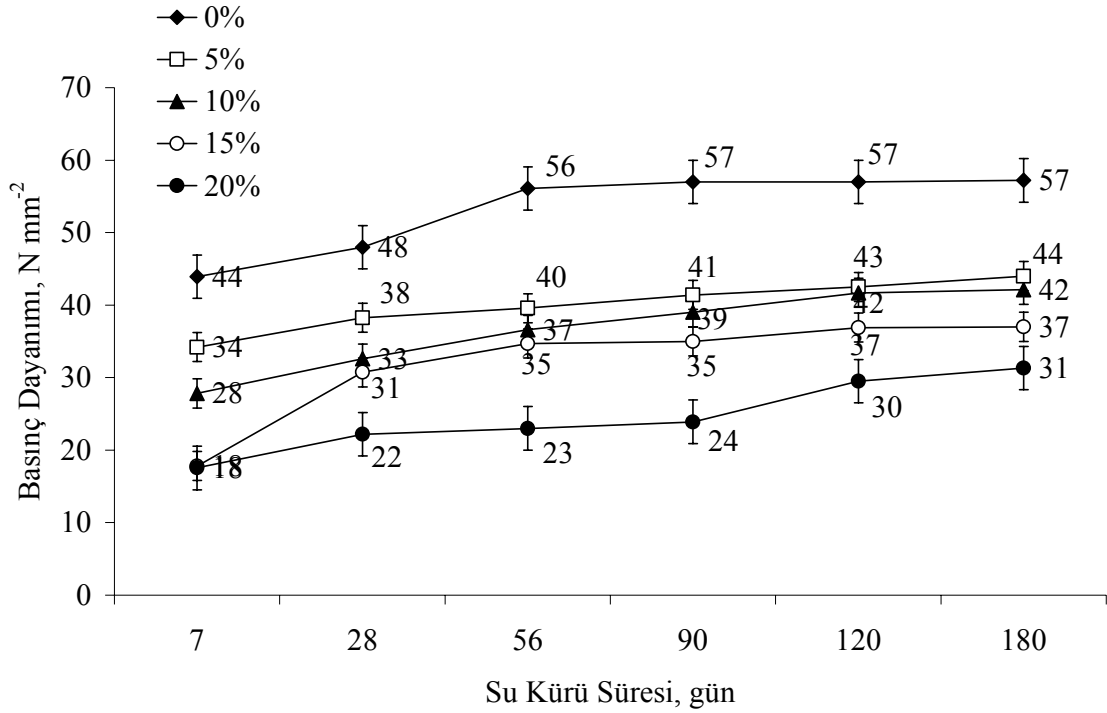
Uçucu kül, tufal ve cüruf priz başlangıcını ve bitişini geciktirmiştir (Şekil 4.8). Baca tozu yokluğunda uçucu kül, tufal ve cüruf priz başlangıcını 60 dakika geciktirmiş, fırın tozu ise priz başlangıcını 5 dakika hızlandırmıştır. Priz bitişini ise uçucu kül 110 dakika, tufal 100 dakika geciktirmiş, fırın tozu 10 dakika hızlandırmıştır.



Şekil 4.8. Farklı katkıların priz sürelerine etkisi (%0 ABT)

4.3.3. Basınç Dayanımında Görülen Değişim

ABT'nin çimento içerisinde yer değiştirme oranı %5 ila %20 arasında arttıkça, azalan basınç dayanımı değerlerine bakıldığında (Şekil 4.9) zaman içerisinde çimento hidratasyonunun devam ettiği, dolayısıyla basınç dayanım değerlerinin arttığı görülmektedir.



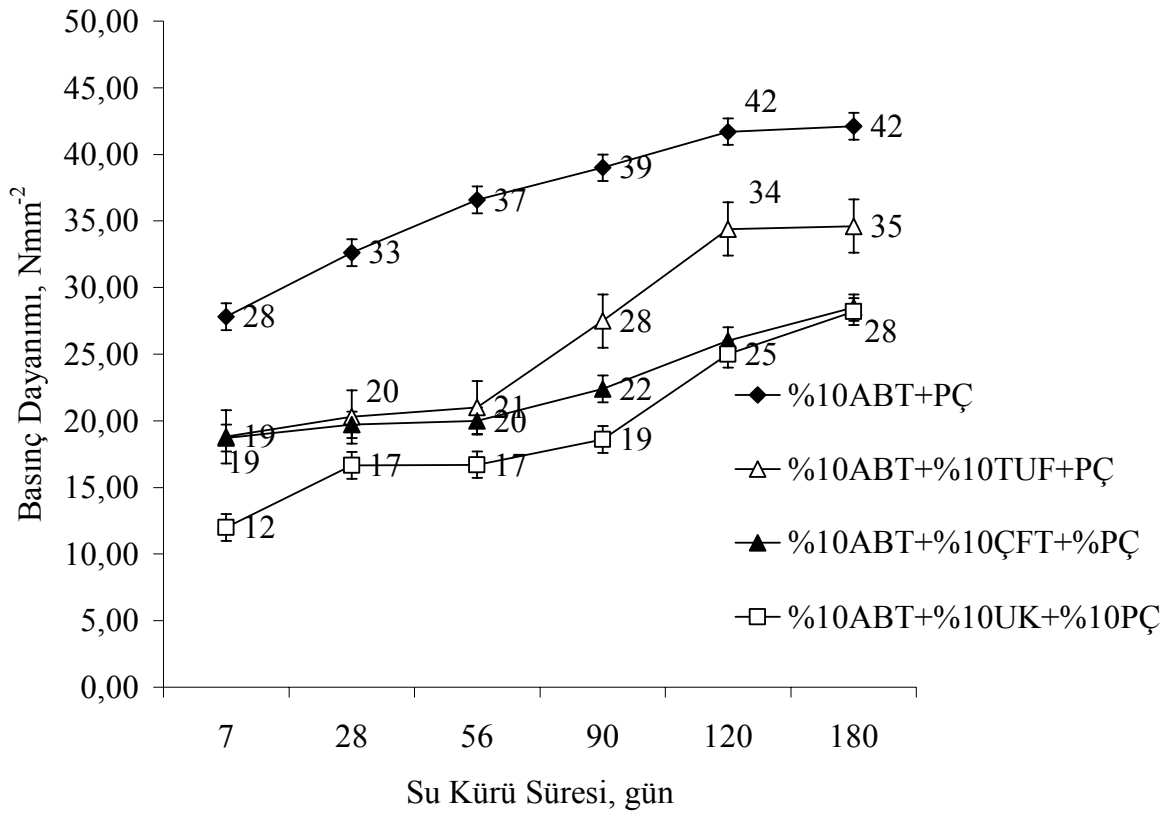
Şekil 4.9. ABT ve PÇ karışımlarında basınç dayanımı

ABT içermeyen (%0) örnekte basınç dayanım değerinin 56 gün sonunda kararlı hale gelmesine rağmen, ABT içeren örneklerdeki basınç dayanımı değerlerinin zaman içerisinde artmaya devam ettiği görülmektedir. ABT içeren örneklerin basınç dayanım değerlerinin ABT içermeyen örneğin değerlerinden düşük olması, ABT ilavesiyle çimentonun temel hidrasyon reaksiyonlarının gecikmesi nedeniyledir. ABT içerisindeki ZnO ve PbO, Portland çimentosunun hidrasyonunu geciktirmektedir. Çimento hidrasyon reaksiyonlarından $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) oluşumu esnasında atık içerisindeki çinkonun, çimento taneciği yüzeyinde çinko-hidroksitten ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) koruyucu bir tabaka oluşturduğuna ve hidrasyonu bu şekilde geciktirdiği bilinmektedir (Hamilton ve Sammes 1999, Olmo ve ark. 2001, Skvara ve ark. 2002). Kurşun bileşiklerinin de silikat fazlarını kaplayan bileşikler oluşturarak hidrasyonu geciktirdikleri bilinmektedir (Hamilton ve Sammes 1999, Olmo ve ark. 2001).

Skvara ve ark. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada %5 ila 15 oranında ABT ilavesinin, basınç dayanımı değerlerinde önemli değişikliğe neden olmadığı görülmüştür. Bunun temel nedeni, stabilize edilen atık baca tozu içerisindeki ZnO

içeriğinin, bu çalışmanın konusu olan atığın içeriğinden daha düşük düzeyde bulunmasıdır.

%10 oranında ABT varlığında çeşitli katkı maddelerinin basınç dayanımı üzerindeki etkisi Şekil 4.10'da görülmektedir. Çimento ile birlikte kullanılan tufal, çimento fırını tozu ve uçucu kül gibi katkı maddelerinin karışımlarının basınç dayanımı değerlerini düşürdüğü görülmüştür.



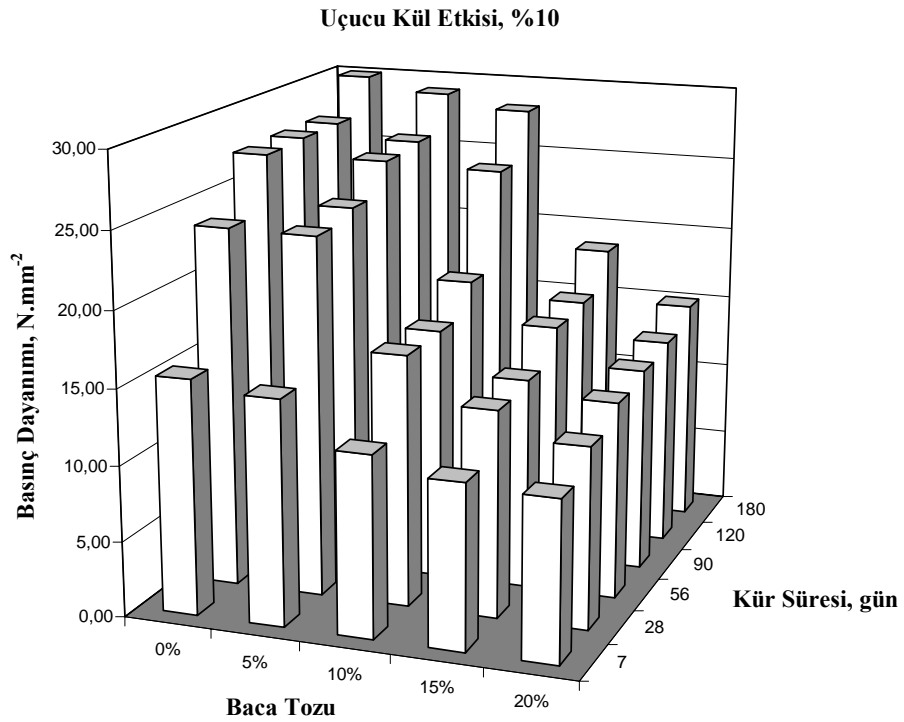
Şekil 4.10. Basınç dayanımlarının zamanla değişimi (farklı karışımlar)

ABT: Atık Baca tozu, PÇ: Portland çimentosu, TUF: Tufal, ÇFT: Çimento Fırını Tozu, UK: Uçucu Kül

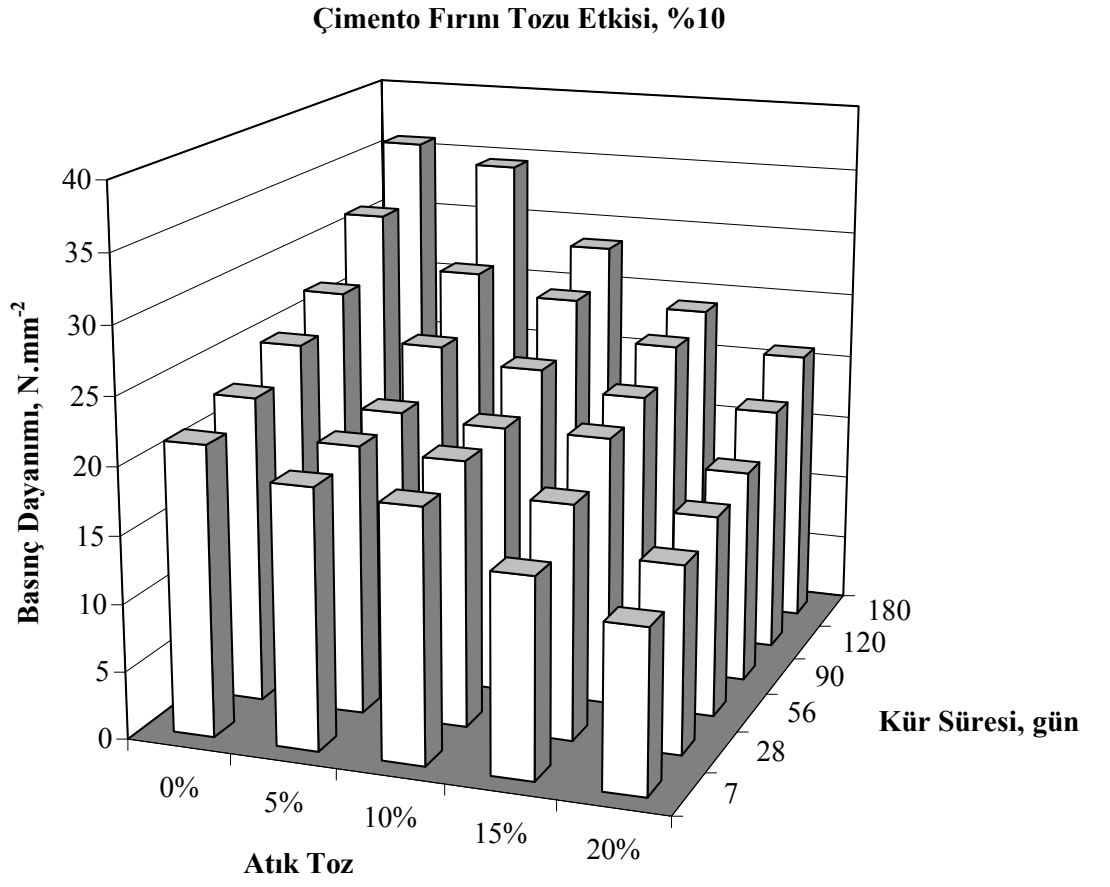
Demir oksit içeriği yüksek olan tufal, uçucu kül ve çimento fırın tozuyla kıyaslandığında daha yüksek basınç dayanımı değerleri vermiştir. Demir bileşiklerinin çimento hidratasyonu esnasında oluşan Ca(OH)_2 ile reaksiyona girmediği bilinmektedir (Skvara ve ark. 2002). Tufal içerisindeki demir bileşiklerinin, çimento hidratasyonu esnasında oluşan Ca(OH)_2 ile reaksiyona girmeyerek çimento hidratasyonunun devamına imkan verdiği tahmin edilmektedir. Fırın tozu içerisindeki CaO ilk olarak ortamdaki suyu kullanarak Ca(OH)_2 'ye hidrate olmaktadır (Connor 1990). Bu

çalışmada çimento fırın tozunun, çimento hidratasyonu için gereken suyu kullandığından basınç dayanım değerlerini düşürdüğü tahmin edilmektedir. Uçucu kül en düşük basınç dayanımı değerlerini vermiştir. Ancak 120 gün sonrasındaki basınç dayanımı, çimento fırın tozunun basınç dayanım değeriyle aynı düzeye gelmiştir. Uçucu kül çimento hidratasyonu sonucunda oluşan Ca(OH)_2 'yi kullanır (Connor 1990). Uçucu kül içeren örneklerin basınç dayanımı değerlerinin çimento hidratasyonu başlayıp Ca(OH)_2 oluşuktan sonra yükseldiği tahmin edilmektedir. Tufal, çimento fırını tozu ve uçucu kül ile elde edilen basınç dayanım değerlerinin zaman içerisinde arttığı görülmektedir.

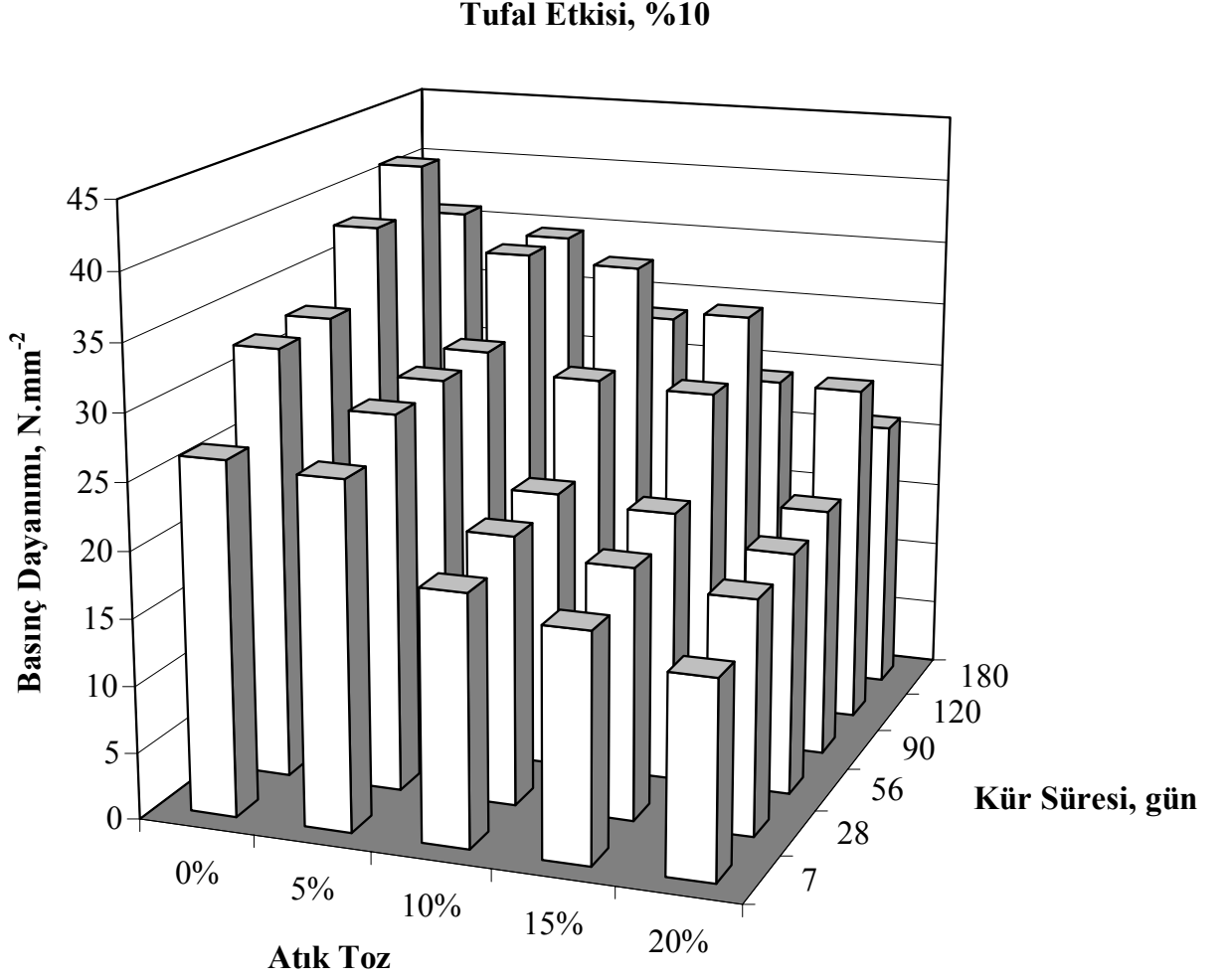
%10 uçucu kül, çimento fırını tozu ve tufalin çimento yanında bağlayıcı olarak kullanıldığı örneklerde basınç dayanımının değişimi (artan baca tozu ve kür süresiyle) sırasıyla Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de görülmektedir.



Şekil 4.11. Uçucu kül varlığında basınç dayanımında görülen değişim



Şekil 4.12. Çimento fırını tozu varlığında basınç dayanımında görülen değişim



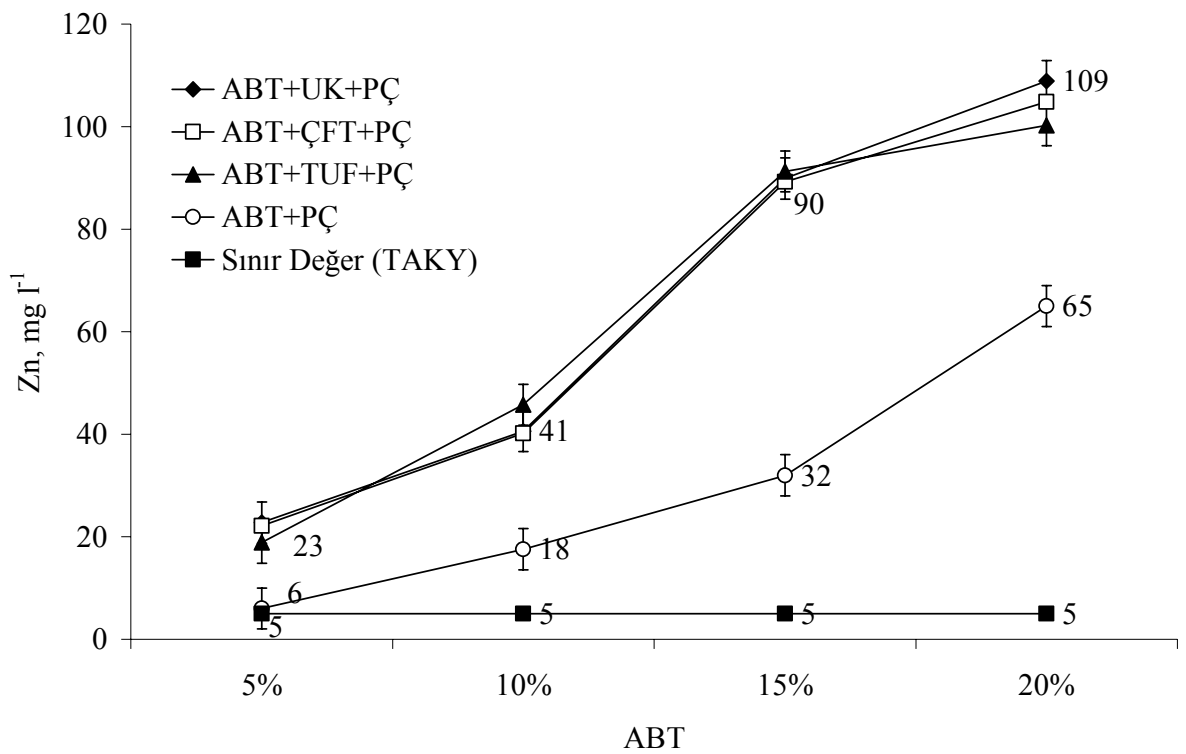
Şekil 4.13. Tufal varlığında basınç dayanımında görülen değişim

Farklı katkıları varlığında baca tozunun solidifikasyonu amacıyla yapılan denemelerde priz alma durumu ve mukavemet gelişimi öncelikle incelenmiş ve aşağıdaki hususlar gözlenmiştir:

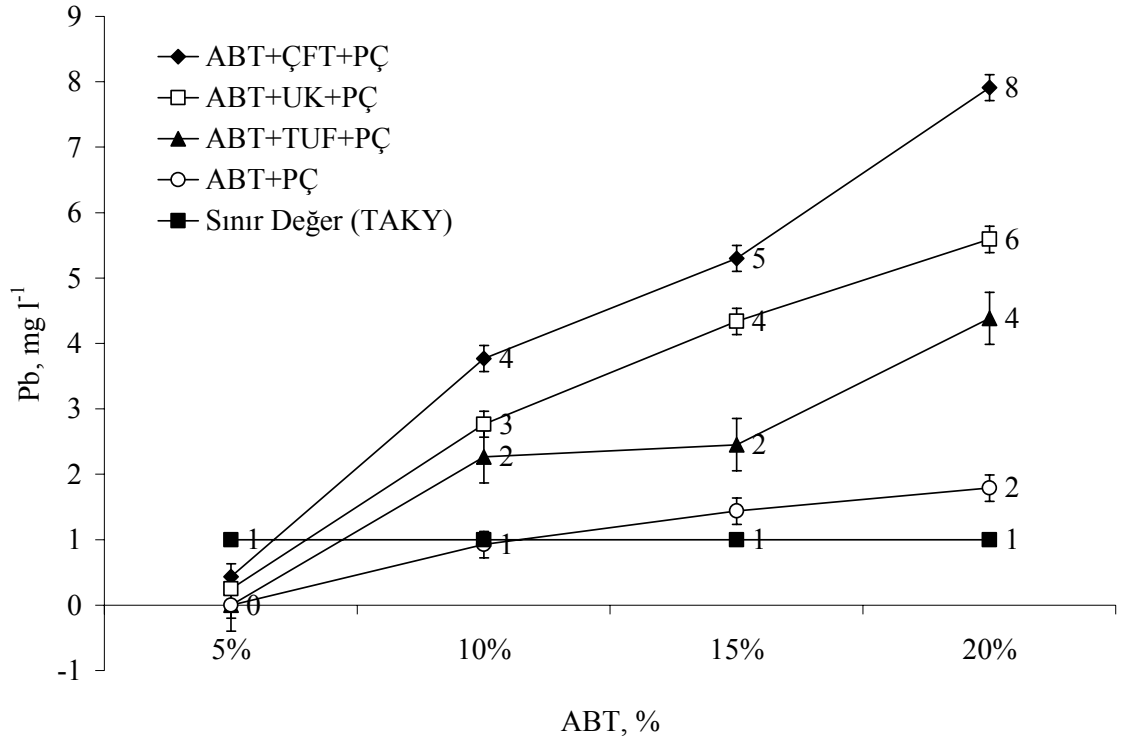
- Kompozisyon ve kür süresindeki farklılıklar mukavemette önemli değişimlere neden olmuştur.
- Mukavemet gelişimini etkileyen en önemli faktörlerden biri karışımdaki katkı maddesi (uçucu kül, fırın tozu, tufal) içeriğidir. Katkılı çimento macunlarının mukavemeti hidrasyonun ilk günlerinde Portland çimentosunununkinden düşük çıkmıştır. Sonraki günlerde özellikle fırın tozunda hidrasyonun hızla geliştiği ve mukavemetin arttığı söylenebilir. Bu durum puzolanik reaksiyonların yavaşlığıyla açıklanabilir.
- Hidrasyon başlangıcında karışımı macunların mukavemeti Portland çimentosunun mukavemetinden düşük çıkmıştır. Ancak 90 günlük kür süresi sonucunda Portland çimentosuna çok yakın mukavemet değerleri gözlenmiştir. Sonraki günlerde mukavemette görülen artış, katkı maddeleri içerisindeki doğal puzolanların (silikat bileşiklerinin) portland çimentosu hidrasyonunda üretilen kalsiyum hidroksitle reaksiyona girmesinden olabilir.
- Portland çimentosunun silis dumanı, uçucu kül, yüksek fırın cürufu gibi puzolanik maddelerle yer değiştirmesi sonucunda, puzolanik reaksiyonlar esnasında kalsiyum hidroksit ve alkaliliğin tüketildiği bilinmektedir (Asavapisit ve ark., 2001). Bu da ikinci bir C-S-H jelinin boşlukları doldurmak üzere üretilmesine ve kapiler boşlukların azaltılmasına neden olur. Baca tozunun sağladığı bazik çevrenin katılaştırılmış ürünün kimyasal kompozisyonunu değiştireceği ve mukavemetin gelişebileceği beklenebilir.
- Çinko tuzlarının, çimento tanecikleri etrafında %0.15'lik kadar küçük miktarlarda hidroksit jeli veya ilgili oksit bileşiklerden oluşan koruyucu bir tabaka oluşturarak çimento hidrasyonunu engellediği bilinmektedir (Gervais ve Ouki, 2002). Puzolanik özelliklere sahip maddelerin (silis dumanı, uçucu kül ve zeolit gibi) içerdikleri reaktif SiO_2 , çimento hidrasyonu esnasında portlandit ile puzolanik reaksiyona girer ve kararlı bir çimento bileşeni olan kalsiyum silika hidrat (C-S-H) oluşturur (Gervais ve Ouki, 2002).

4.3.4. Zn ve Pb Sızması

TCLP ekstraksiyonu sonrasında örneklerden sızan Zn ve Pb değerlerinin, artan atık toz oranıyla artış gösterdiği Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te görülmektedir. Ekstraksiyon, örnekler 90 gün su kürü ve 210 gün hava küründe bekletildikten sonra yapılmıştır.



Şekil 4.14. TCLP sonrası Zn sızması (%10 oranında farklı katkıları)



Şekil 4.15. TCLP sonrası Pb sızması (%10 oranında farklı katkıları)

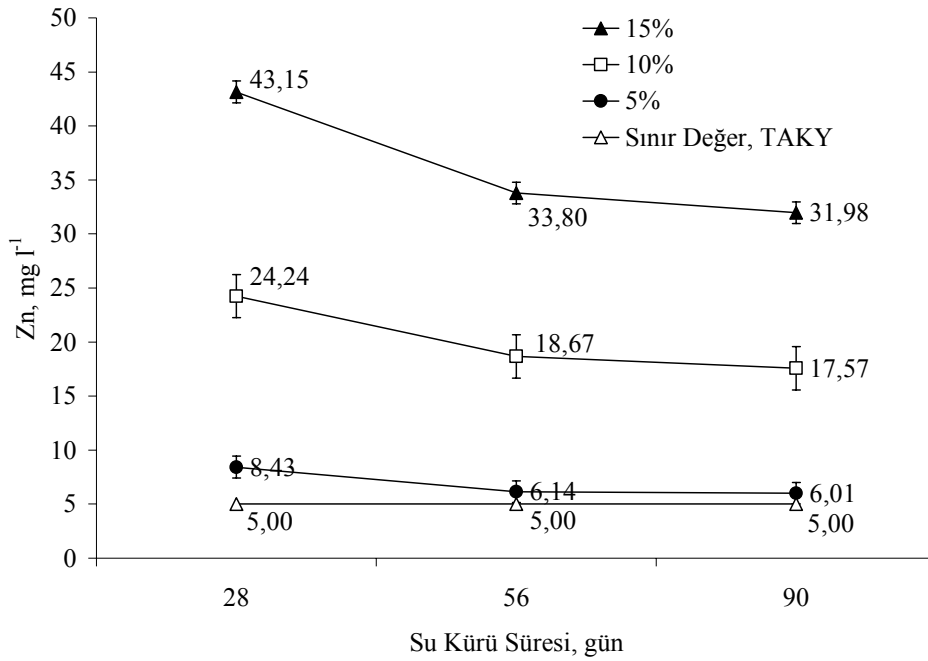
En düşük sızma seviyesi ABT ve çimento karışımında görülmektedir. Tufal, uçucu kül ve çimento fırını tozu kullanılması Zn ve Pb sızmasını artırmıştır. Zn sızma sonuçları açısından uçucu kül, çimento fırını tozu ve tufalin birbirlerine göre bir üstünlükleri olmadığı görülmektedir.

Çinko oksitinin çimento tanecikleri üzerinde koruyucu bir tabaka oluşturduğu ve gözeneklerdeki yüksek konsantrasyonlardaki Ca^{+2} ve OH^{-} 'in ZnO ile birleşerek kristal yapıda kalsiyum çinkohidroksit oluşturduğu bilinmektedir (Hamilton ve Sammes 1999). Çimentodaki $3CaO.SiO_2$ (C_3S) hidratasyonu, ancak bu kalsiyum-çinko bileşiği kırıldığı zaman başlamakta ve süreç $Ca(OH)_2$ oluşumuyla devam etmektedir (Hamilton ve Sammes 1999, Olmo ve ark. 2001, Skvara ve ark. 2002). Hamilton ve Sammes (1999) çinkonun kristal yapı içerisine girerek sızabilir kısmının azaldığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada da giriş değerinin yüksekliğine rağmen Zn sızmasındaki azalma, çinkonun kristal yapı içerisinde tutulmuş olduğunu düşündürmektedir. Aynı şekilde kurşun da

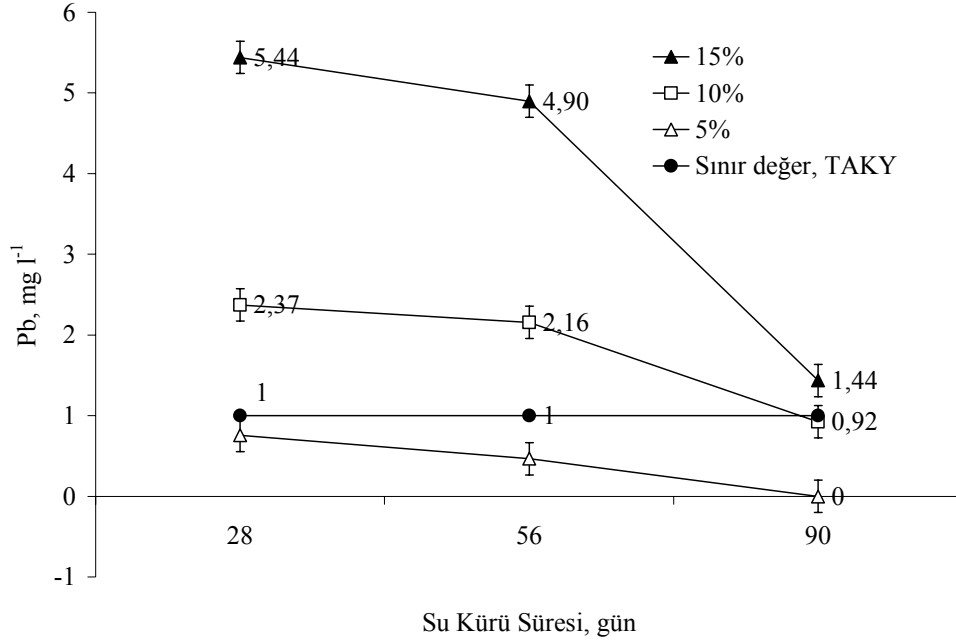
hidratasyonun gecikmesine katkıda bulunmuştur. Bu nedenle sızabilir Zn seviyesi, Hamilton ve Sammes (1999) tarafından %20 ZnO dozlamasıyla elde edilen sızma değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Zn ve Pb birlikte bulunduğundan hidratasyonu geciktirme etkisi büyümüştür.

Pb sızma değeri, %5 oranında ABT içeren örneklerde TAKY ve USEPA Arıtma Standartları'na göre düzenli depolama alanlarında depolanabilirlik sınır değerini sağlarken, Zn sızma değerleri sözkonusu sınır değer şartını sağlayamamaktadır. Zn ve Pb'nin depolanabilirlik sınır değerini aynı anda sağlaması gerektiğinden S/S ürününün tehlikeli atık sınıfına girdiği görülmektedir.

Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de %5, %10 ve %15 oranlarında ABT sadece çimento ile stabilize edildiğinde Zn ve Pb sızmasında zamanla oluşan değişim görülmektedir.



Şekil 4.16. ABT ve çimento karışımlarından değişik kür sürelerinde Zn sızması



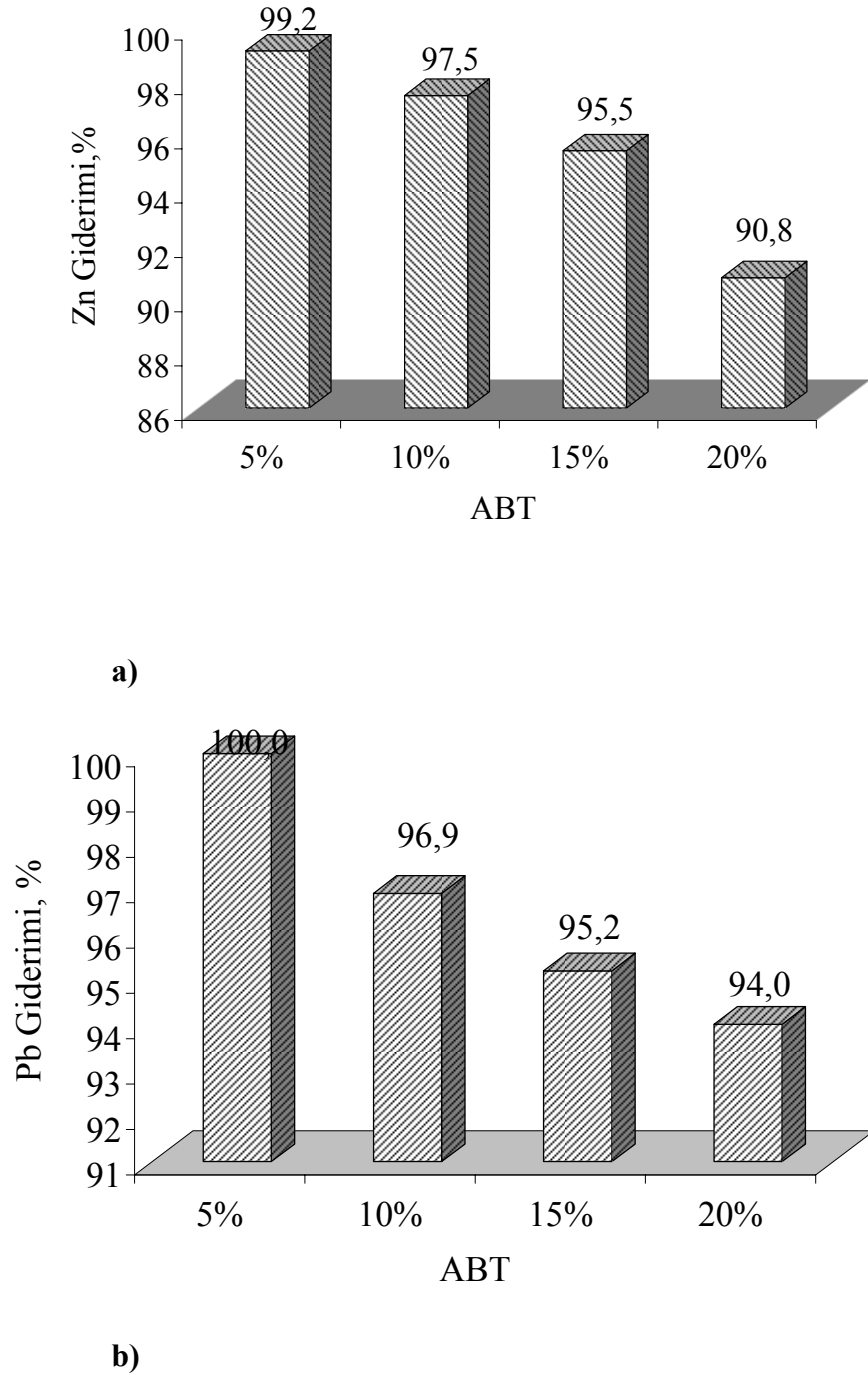
Şekil 4.17. ABT ve çimento karışımlarından değişik kür sürelerinde Pb sızması

Çinko sızmasında 56 ve 90 günlük değerler birbirine çok yakın bulunmuştur. 56 günlük kür süresi sonunda çinko sızmasının kararlı hale geldiği görülmektedir. Bu süre sonunda, oluşan kalsiyum çinko bileşiği parçalanması gerçekleşerek, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oluşumunun büyük ölçüde tamamlandığı düşünülmektedir. Çinko sızması için gerçekleşen kararlı hal durumu, kurşun için gözlenmemiştir. Kurşun sızması 90 günlük kür süresine kadar azalma göstermiştir.

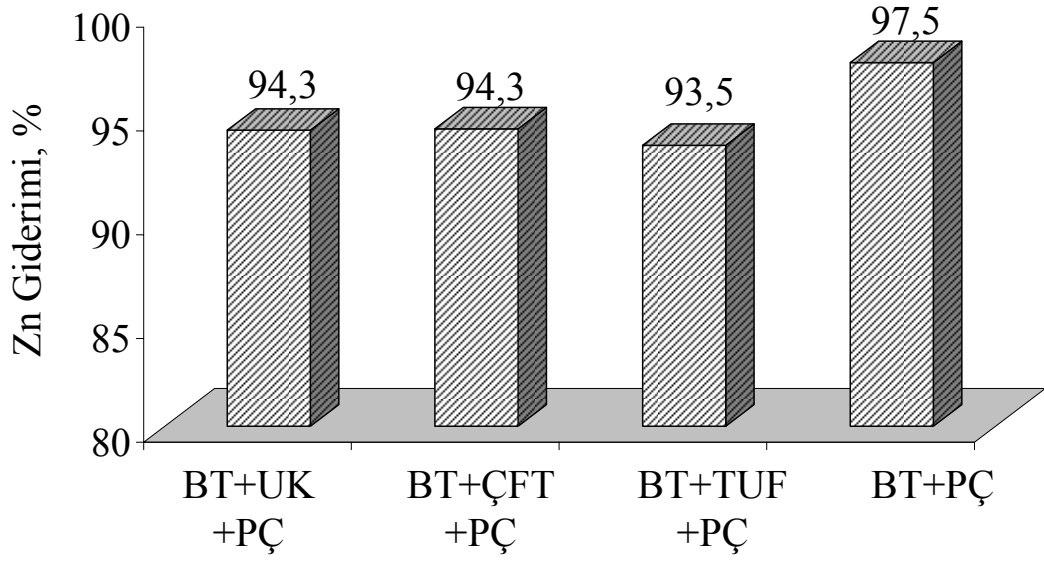
4.3.5. Giderim Verimleri

Farklı atık oranlarına çimento uygulandığında elde edilen Zn ve Pb giderim yüzdeleri Şekil 4.18'da görülmektedir. Çinko giderim verimi, %5 atık için %99 iken, %20 atık için %90 arasında değişmektedir (Şekil 4.18 a). Kurşun giderim veriminin, %5 atık için %100 ve %20 atık için %94 arasında olduğu Şekil 4.18 b'de görülmektedir. Şekil 4.19 'da tufal, uçucu kül ve çimento fırını tozunun Zn ve Pb giderim verimleri

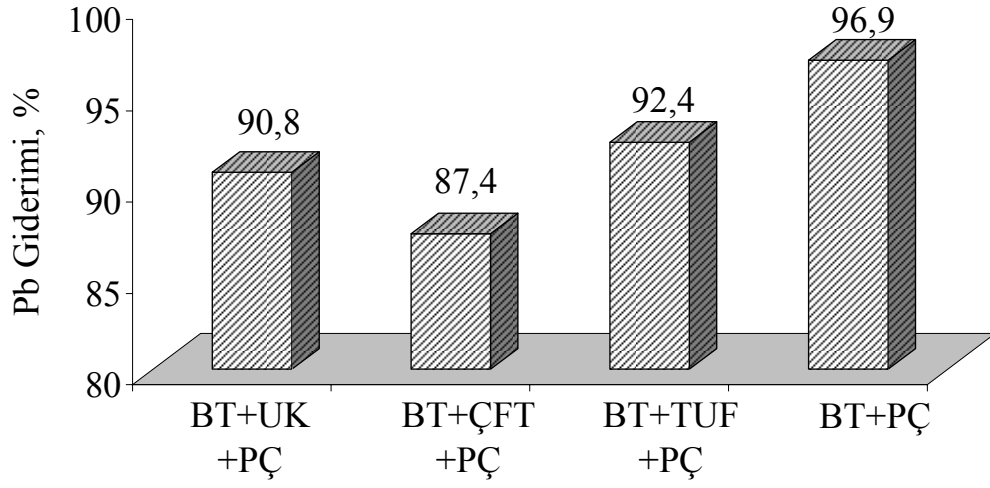
üzerindeki etkileri görülmektedir. En etkin Zn ve Pb stabilizasyonunun çimento ile gerçekleştiği görülmüştür.



Şekil 4.18. Ağır metal giderim verimleri, a)Zn giderimi, b)Pb giderimi



a)



b)

Şekil 4.19. Ağır metal giderimi (Farklı katkılar), a)Zn giderimi, b)Pb giderimi

4.3.6. Aşama 1: Sonuçlar

Çalışmanın bu aşamasında S/S yönteminin ABT arıtımındaki etkinliği araştırılmıştır. Depolama kısıtları istenen düzeyde sağlanamasa da ABT içerisindeki çinko ve kurşun bileşiklerinin gideriminde %90'ların üzerine çıkan yüksek bir verim elde edilmiştir.

1. aşamada elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- ABT, çimento hidrasyonunu geciktirmektedir.
- Artan ABT ilavesiyle basınç dayanım değerleri düşmektedir.
- Çimento yanında tufal, çimento fırını tozu ve uçucu kül gibi katkıların kullanılmasıyla basınç dayanım değerleri düşmüştür.
- Artan ABT oranlarıyla TCLP sonrası Zn ve Pb sızma değerlerinde artış görülmüştür.
- Tufal, çimento fırını tozu ve uçucu kül, Zn ve Pb sızmasını artırmıştır.
- En yüksek giderim verimi ABT ve çimento karışımıyla hazırlanan örneklerde görülmüştür. %5 ila 20 baca tozu içeren örneklerde giderim verimi aralığı Zn için %99- 90, Pb için % 94 - 100 aralığında değişmektedir. Tufal, çimento fırını tozu ve uçucu kül katkılı örneklerde elde edilen verim % 84 - 96 arasında değişmektedir. Yüksek giderim verimine rağmen yapılan arıtım sonucunda depolama şartları sağlanamamıştır ve elde edilen ürün tehlikeli atık olma niteliğini muhafaza etmiştir.

4.4. Aşama 2: Harç ve Pasta Örnekleri ve TCLP Yanında SPLP

Bu aşamada baca tozu stabilizasyonunda bağlayıcı olarak yalnızca Portland çimentosu kullanılmıştır. Harç ve pasta örnekleri hazırlanarak ağır metal sızma sonuçları karşılaştırılmıştır. Bu şekilde inert malzemenin baca tozu stabilizasyonundaki etkisi araştırılmıştır. Bu aşamada baca tozu stabilizasyonunda elde edilen ürünlerin, TCLP metodunun yanı sıra SPLP metoduyla da değerlendirilmesi gerektiği ve sonuçların stabilize edilmiş atığın nihai depolanması kararı verilirken kullanılabilceği vurgulanmıştır.

4.4.1. Karakterizasyon

Bir S/S çalışması yapılmadan önce, atığın ve bağlayıcının temel özellikleriyle ilgili bilgi edinmek önemlidir. pH, özgül yüzey alanı vb. ve atığın ve bağlayıcının bileşenleri, teknolojinin atığı nasıl arıtacağını belirler. ABT ve PÇ'nin fiziksel özellikleri ve kimyasal kompozisyonu Tablo 4.12'de görülmektedir.

ABT'nin Kimyasal kompozisyonu tipik görülen aralığın içerisinde kalmaktadır. Örneğin Stegemann ve ark. (2000) Fe, Zn ve Pb aralıklarının sırasıyla %15-62, %0,14-50 ve %0,025-3,8 olduğunu bulgulamışlardır. TCLP sıvısıyla ekstrakte edildiğinde Zn ve Pb konsantrasyonlarının sırasıyla 706,9 mg l⁻¹ ve 29,9 mg l⁻¹ olduğu görülmüştür. EPA depolama kriterlerine göre sızabilir Zn ve Pb konsantrasyonlarının sırasıyla 4,30 mg l⁻¹ ve 0,75 mg l⁻¹'ün altına indirilmesi gerekmektedir. AB ve Türk depolama kriterleri ise Zn ve Pb konsantrasyonlarının sırasıyla 5 mg.l⁻¹ ve 1 mg.l⁻¹'nin altında olmasını gerektirmektedir. ABT'nin Na ve K'dan oluşan alkali içeriğinin 5,6 ve 5,1'e çıkan literatür değerleriyle (Stegemann ve ark. 2000) kıyaslandığında düşük olduğu görülmektedir. Bu çalışmada arıtılmaya çalışılan ABT'nin 0.16 m² g⁻¹ olan özgül yüzey alanının literatürde belirtilen değerlerden oldukça düşük olduğu görülmektedir. Stegemann ve ark. (2000) ABT için 1-8.1 m² g⁻¹ aralığında bir özgül yüzey alanı belirtmektedirler. Pelino ve ark. (2002) çalıştıkları ABT'nin özgül yüzey alanlarının 4.36 m² g⁻¹ ve 4.82 m² g⁻¹ olduğunu belirtmektedirler.

Tablo 4.12. ABT ve PÇ'nin fiziksel özellikleri ve kimyasal kompozisyonu

ABT: Atık baca tozu, PÇ: Portland çimentosu

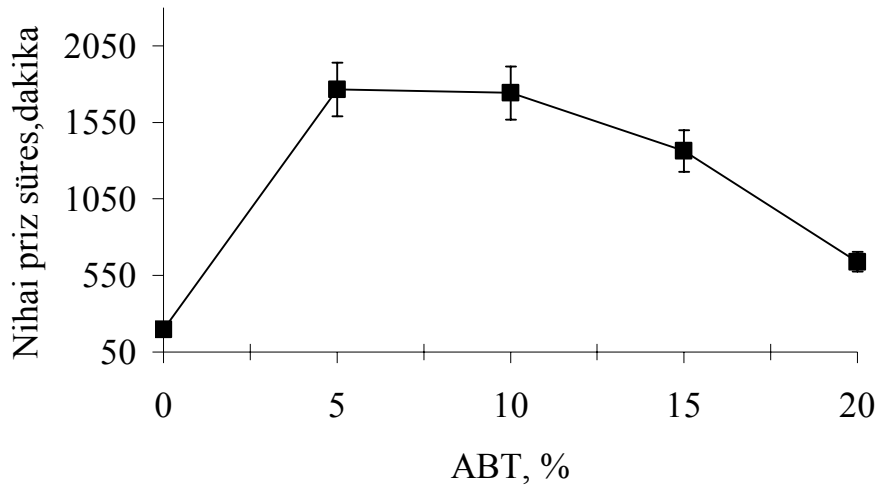
	ABT	PÇ
Fiziksel Özellikler		
pH	10.50	13.00
Özgül ağırlık(g cm ⁻³)	4.00	3.10
Özgül yüzey alanı (cm ² g ⁻¹)	1600 ^a	3416
Kimyasal kompozisyon (% w/w, kuru ağırlık)		
CaO	8.60	65.41
SiO ₂	3.93	20.43
Al ₂ O ₃	0.57	5.71
Fe ₂ O ₃	37.02	3.45
MgO	5.10	0.77
P ₂ O ₅	0.24	0.12
SO ₃	2.40	2.43
Na ₂ O	0.62	0.42
K ₂ O	1.88	0.45
Cl ⁻	1.35	0.01
ZnO	19.79	0.00
PbO	5.63	0.00
Kızdırma kaybı	11.56	1.35

^a ABT'nin %59.6'sını temsil etmektedir. Kalan kısmın çapı 200µm'den büyüktür.

ABT alındığında %6,1'lik bir nem içerdiği görülmüştür. Bunun muhtemel nedeni potasyum, kalsiyum ve sodyum gibi oda sıcaklığında suyla reaksiyona giren reaktif metallerin varlığıdır. ABT'nin içerisinde bulunan Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, ZnO ve PbO gibi bileşenler seyreltik asitle reaksiyona girerler.

4.4.2. S/S Ürünlerinde Priz Oluşumu ve Basınç Dayanımı

Priz alma süresi ve basınç dayanımı (UCS) değerleri çimento pastasında hidrasyon reaksiyonlarının hangi oranda gerçekleştiğinin göstergeleridir. Basınç dayanımı kompozisyondan ve incelikten etkilenir (Neville 1986). Bu deneyler ABT'nin çimento hidrasyonu ve dolayısıyla S/S verimi üzerindeki etkisini görmek için yapılmıştır. ABT'nin ABT-PÇ karışımlarının nihai priz süresi üzerindeki etkisi Şekil 4.20 'de görülmektedir. %5 ABT'nin çimentonun priz alma süresini 3,2 saatten 29,4 saate yükselttiği görülmektedir.

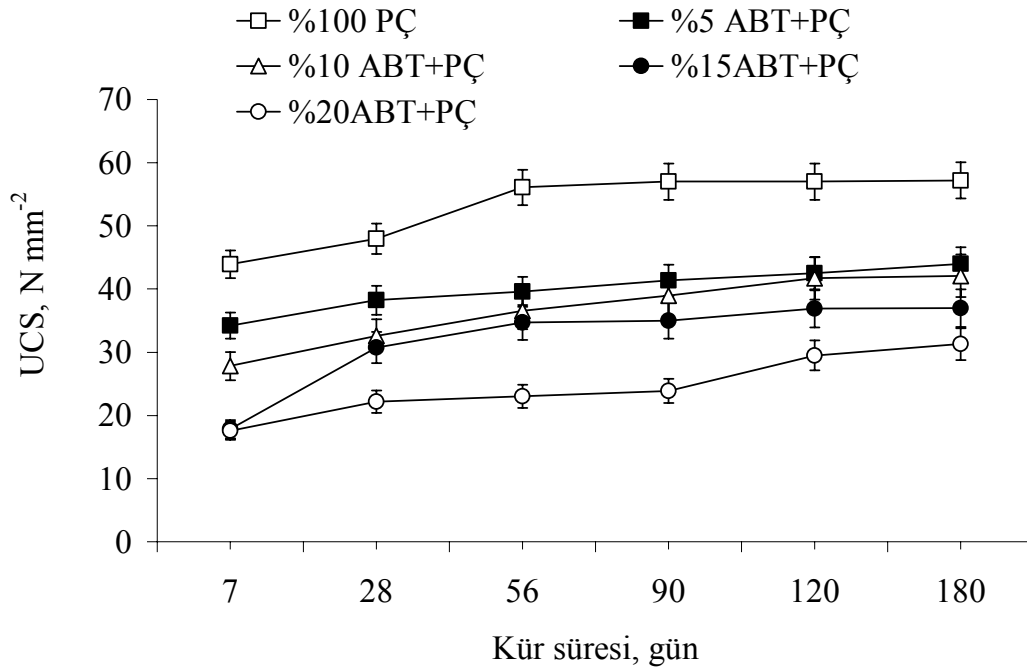


Şekil 4.20. ABT'nin nihai priz alma süresine etkisi

Ancak baca tozu miktarı %10, 15, 20'ye çıkarıldığında priz süresinin 29,4'ten 29, 22,7 ve 10,65'e düştüğü görülmüştür. Priz sürelerindeki uzama ABT'nin Zn ve Pb içeriği nedeniyle. ABT'ye su ve çimento ilave edildiğinde, çinko hidroksit anyonları oluşur ve çimento partiküllerini kaplayan düşük geçirimsilikte bir membran oluşturabilmek üzere mevcut adsorpsiyon alanları için diğer anyonlarla rekabet ederler

(Asavapisit ve ark. 1997). Çeşitli araştırmacılar Zn'nin çimento tanecikleri etrafında bu kalsiyum hidrosizinkat membranını ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oluşturmak yoluyla priz almayı geciktirdiğini bulgulamışlardır (Asavapisit ve ark. 1997, Li ve ark. 2001, Olmo ve ark. 2001, Gervais ve Ouki 2002). Pb'nin de çimento hidratasyonunu inhibe ederek geciktirici bir madde gibi davrandığı da belirtilmektedir (Olmo ve ark. 2001).

Ancak ABT artışıyla priz alma süresindeki uzamanın da azaldığı şaşırtıcı bir şekilde görülmüştür. Bu göreceli azalma, çimento partikülleri üzerinde aşırı çinko hidrosit birikiminin neden olduğu kalınlaştırma etkisiyle ilişkilendirilmiştir. Bu sertleştirici etkiye literatürde “yalancı priz” adı verilmektedir (Gervais ve Ouki, 2002). ABT'nin PÇ ile %0, 5, 10, 15 ve 20 oranında yer değiştirmesiyle elde edilen S/S ürünlerinde 1-180 günlük kür süreleri boyunca görülen basınç dayanımı değerleri Şekil 4.21'de verilmektedir.



Şekil 4.21. ABT içeren örneklerde basınç dayanımı

Sonuçlar ABT'nin basınç dayanımı üzerindeki olumsuz etkisini açıkça göstermektedir. 180 günlük kür süresinden sonra %20 ABT içeren S/S ürününün UCS

değerinin ABT içermeyen ürünün %54'ü kadar olduğu görülmüştür. S/S ürünlerindeki UCS değerlerinin düşmesine ABT'nin Zn ve Pb içeriğinin neden olduğu düşünülmektedir. Nedeni priz sürelerinin artışına neden olan faktörle aynıdır. Çimento tanecikleri üzerinde kalsiyum hidroksizinkat ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) çökmesiyle oluşan membran, çimento hidratasyonu için gereken su ve iyon transferini engelleyebilmektedir. Çimento hidratasyonunun gecikmesi veya baskılanması basınça dayanımındaki gelişmeyi olumsuz yönde etkiler.

Kurşun varlığında hidratasyon çimento hidratasyonundan çok daha yavaş bir şekilde gerçekleşir (Thevenin ve Pera 1999) ve UCS değerleri düşer. Çimentodaki trikalsiyum-silikatın $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) Pb ile kaplanması veya Pb kompleksinin oluşması (Thevenin ve Pera 1999, Gervais ve Ouki 2002, Palomo ve Palacios 2002) çimento hidratasyonunu geciktirmiş olabilir. Bu çalışmadaki bulguların aksine, literatürde (Skvara ve ark. 2002, Flores-Velez ve Dominguez 2002) %5-10 gibi düşük miktarlarda ABT'nin PÇ harçlarının UCS değerlerini olumsuz etkilemeyebileceği belirtilmektedir. Literatür değerleriyle mevcut çalışma bulguları arasında görülen farklılık, mevcut çalışmadaki ABT'nin düşük özgül yüzey alanıyla ilişkilendirilebilir. Hamilton ve Sammes (1999) çeşitli ABT örnekleriyle yaptıkları çalışmada en yüksek 28 günlük basınça dayanımı değerinin yüzey alanı en yüksek ABT ile elde edildiğini bulgulamışlardır. Yüksek yüzey alanının atık tozun çimentoyla daha hızlı reaksiyona girmesini ve kalsiyum-çinko hidratinin daha erken oluşmasını sağladığını belirtmişlerdir. Yüksek yüzey alanı C-S-H fazının oluşumunu (Skvara ve ark. 2002) ve S/S ürünlerinin UCS değerlerini artırabilmektedir. Küçük tanecikler çimento tanecikleriyle etkileşime girebilmek için daha yüksek yüzey alanı sağlamaktadırlar. Skvara ve ark. (2002) ABT'nin kendisinden daha büyük çimento tanecikleri arasındaki boşlukları doldurduğunu (dolgu etkisi) ve hidratasyon sürecine katıldığını belirtmektedir. Skvara ve ark. (2002)'in çalıştıkları ABT yüzey alanlarının $8.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve $4.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olduğu belirtilmektedir. Bu çalışmadaki ABT'nin düşük yüzey alanı UCS değerlerinde doğal olarak bir azalmaya neden olmuş olabilir.

Örneklerdeki su içeriğinin de UCS'teki azalmaya katkı koymuş olabileceği düşünülmektedir. Karşılaştırma amacıyla bütün örneklerde 0,4'lük bir su:kati oranı uygulanmıştır. Bu oran çimento hidratasyonu için özellikle örneklerdeki ABT içeriği arttıkça fazla gelmiş olabilir. Deneyler esnasında, örneklerdeki ABT oranının artmasıyla

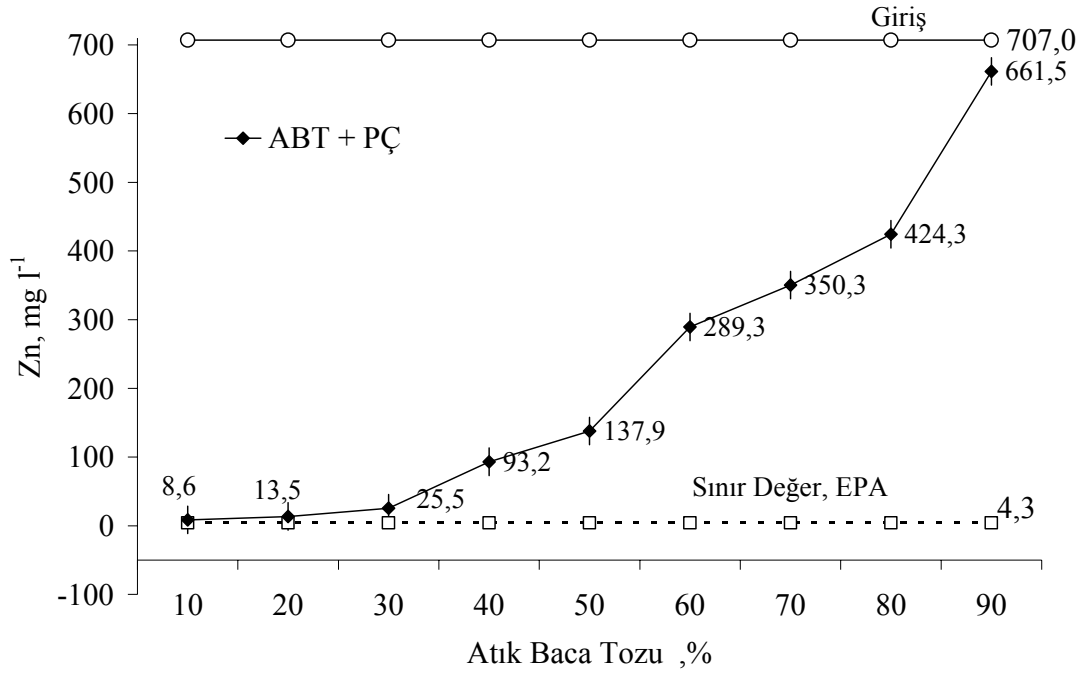
karışımların viskozitesinin de arttığı gözlenmiştir. Conner (1990), su:çimento oranı arttıkça gözenek yüzdesinin, dolayısıyla ürünün geçirirmliliğinin arttığını belirtmektedir.

4.4.3. S/S Ürünlerinden Metal Sızması

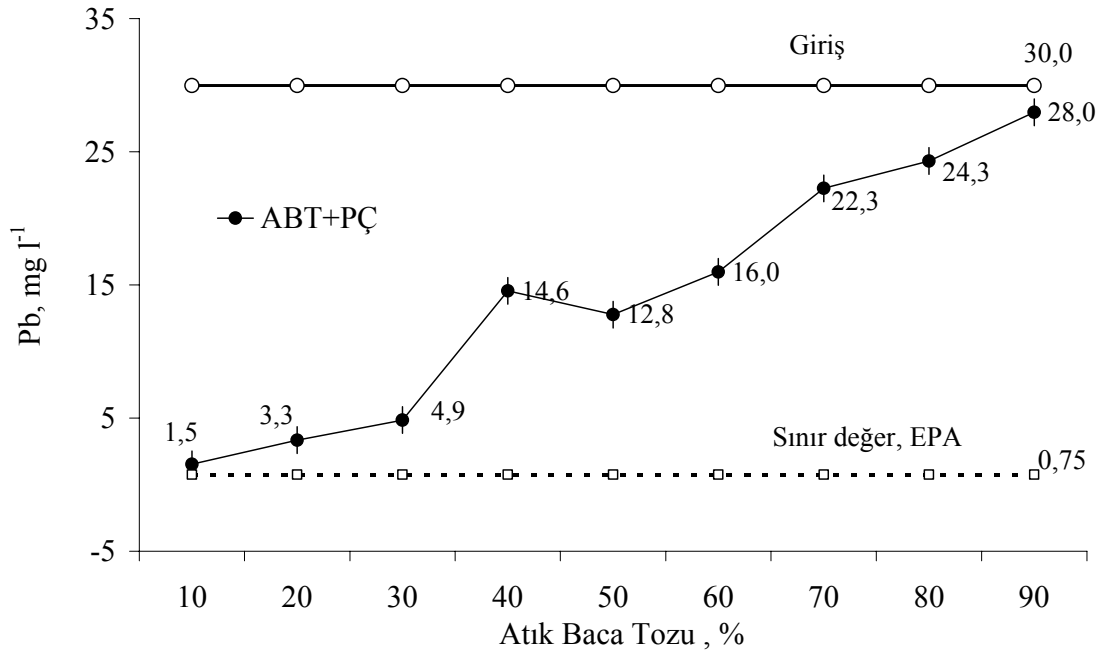
Toksisite Özelliklerini Sızdırma Prosedürü (TCLP)

Atığın veya S/S ürünlerinin tehlikeli atık olarak sınıflandırılmasının başlıca nedeni ağır metallerin sızmasıdır. S/S ürünleri TCLP şartlarını sağladıklarında depolamaya uygun kabul edilirler. Bu aşamada hem TCLP hem de SPLP sızma testleri yapılmış ve sonuçlar TCLP standartlarıyla karşılaştırılmıştır.

Pasta nümunelerde atık baca tozunun (ABT) artışıyla çinko (Zn) ve kurşun (Pb) sızmasının arttığı sırasıyla Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de görülmektedir. Çinko oksitin çimento tanecikleri üzerinde koruyucu bir tabaka oluşturduğu ve gözeneklerdeki yüksek konsantrasyonlardaki Ca^{+2} ve OH^{-} 'in ZnO ile birleşerek kristal yapıda kalsiyum çinkohidroksit oluşturduğu bilinmektedir (Hamilton ve Sammes 1999). Çimentodaki $3CaO.SiO_2$ (C_3S) hidrasyonu ancak bu kalsiyum-çinko bileşiği kırıldığı zaman başlamakta ve süreç $Ca(OH)_2$ oluşumuyla devam etmektedir (Skvara ve ark. 2002, Olmo ve ark. 2001, Hamilton ve Sammes, 1999). Hamilton ve Sammes (1999)'a göre C_3S hidrasyonunun başlamasından sonra hiçbir yeni çinko bileşiği oluşmamaktadır. Bu nedenle çinkonun kristal yapı içerisine girerek sızabilir kısmının azaldığı sonucu çıkarılmaktadır.



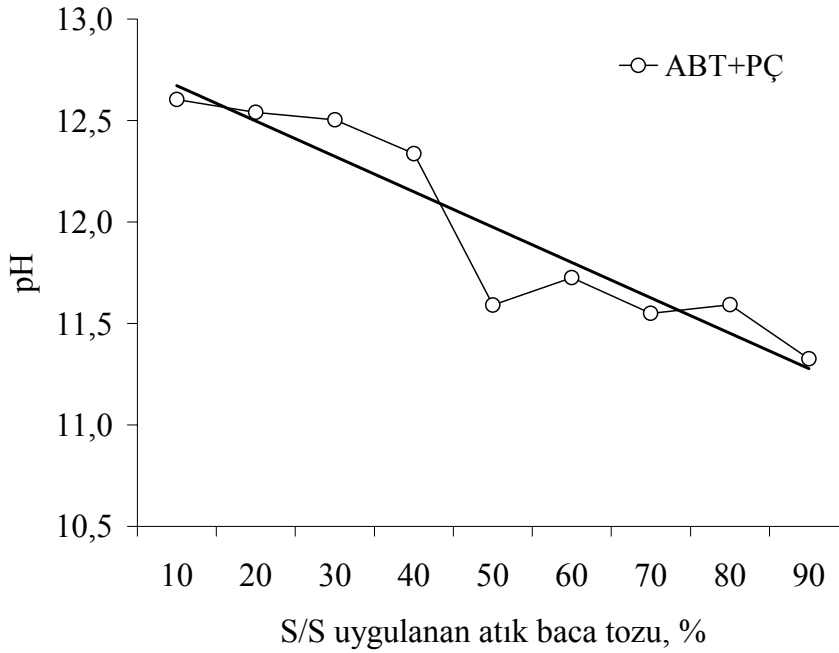
Şekil 4.22. Pasta nünunelerinde TCLP sonrası çinko sızması



Şekil 4.23. Pasta nünunelerinde TCLP sonrası kurşun sızması

ABT'nin giriş değerinin yüksekliğine rağmen S/S sonrası Zn sızmasındaki azalma, kristal yapı içerisinde tutulmuş olmasıyla açıklanabilir. ABT'nin artışıyla kristal yapıdaki tutulma oranı azalmakta ve sızma miktarı da artmaktadır. Aynı şekilde kurşun da hidratasyonun gecikmesine katkıda bulunmuştur. Bu nedenle sızabilir Zn seviyesi Hamilton ve Sammes (1999) tarafından yapılan bir araştırmada %20 ZnO dozlamasıyla elde edilen sızma değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Zn ve Pb birlikte bulunduğundan hidratasyonu geciktirme etkisi büyümüştür. Yüksek giderim verimlerine rağmen %10 üzerinde ABT'nin stabilize edildiği pasta nünunelerinde Zn ve Pb sızma değerleri, TAKY ve EPA Arıtma Standartları'na göre düzenli depolama alanlarında depolanabilirlik kriterlerini sağlayamamaktadır.

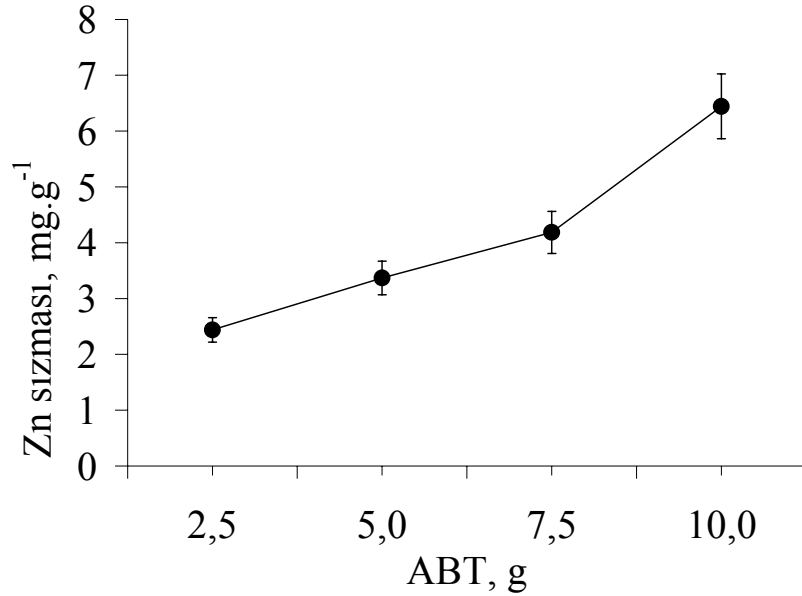
Pasta nünuneler içerisindeki ABT'nin artışıyla pH'ın da düşüş gösterdiği Şekil 4.24'te görülmektedir. pH'ın düşüşüyle ağır metallerin çözünürlüğü ve dolayısıyla sızma da artmaktadır.



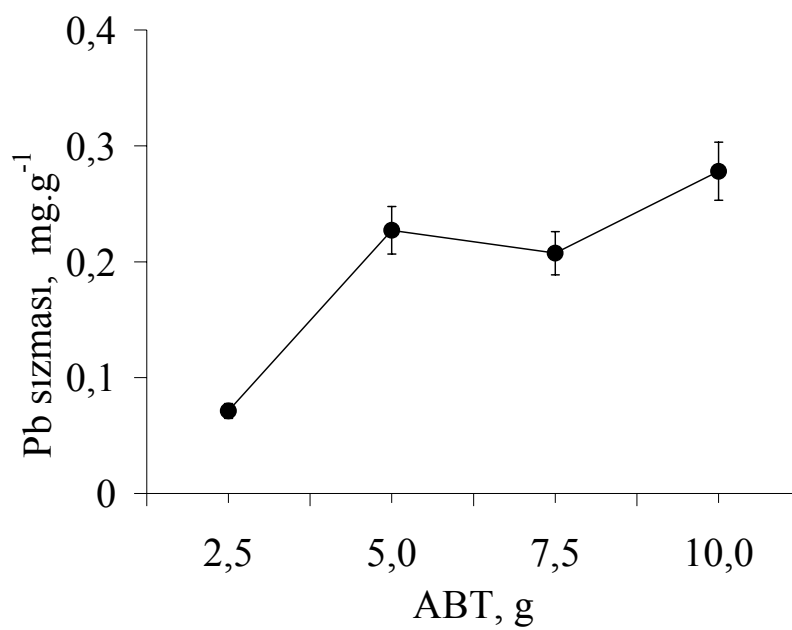
Şekil 4.24. Pasta nünunelerinde TCLP sonrası pH değişimi

Stabilize edilen ABT'ye (g) karşı TCLP ekstraktında bulunan Zn ve Pb miktarı (mg) Şekil 4.25'de görülmektedir. Şekil 4.25 a ve b'de harç örneklerindeki sızma, c ve d'de ise pasta örneklerindeki sızma görülmektedir. Şekil 4.25 'den görüldüğü gibi S/S

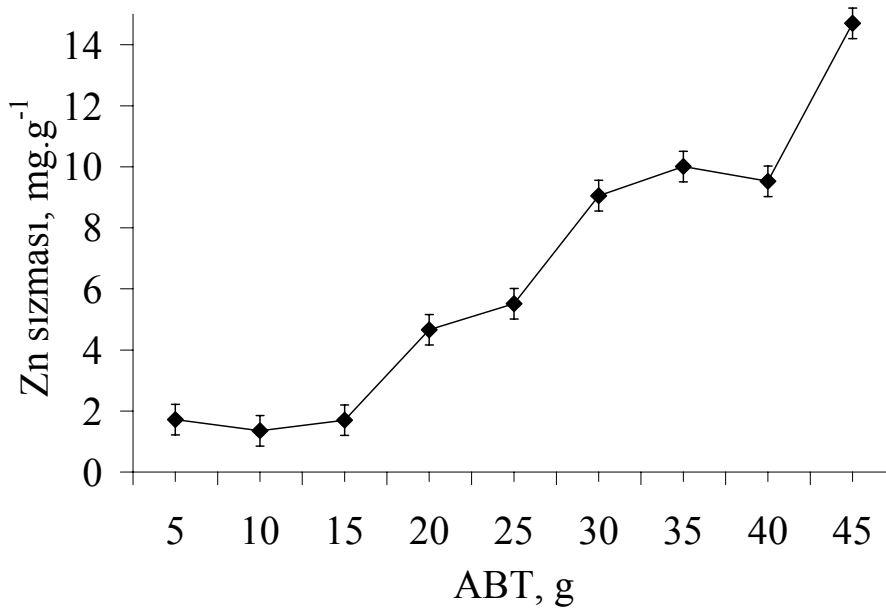
ürünlerindeki her metalin bir kısmı sızmış ve diğer kısmı TCLP şartları altında çözünmez halde kalmış veya çimento matriksine tutunmuştur. Ancal sızıntılarda bulunan Zn ve Pb konsantrasyonları Türk, AB ve EPA sınır değerlerini aşmıştır. Bu da çeşitli araştırmacılar başarılı sonuçlar elde etmiş olasalar dahi (Andres ve ark. 1995, Hamilton ve Sammes 1999, Skvara ve ark. 2002), S/S ürünlerinin evsel atık depolama alanlarına kabul edilemeyeceğini göstermektedir. Literatürün bir kısmıyla görülen bu uyumsuzluk, literatür değerleriyle kıyaslandığında mevcut ABT'nin içeriğindeki daha yüksek Zn konsantrasyonu, daha düşük özgül yüzey alanı ve daha düşük alkali içeriği ve asit nötralizasyon kapasitesiyle ilişkilendirilebilir.



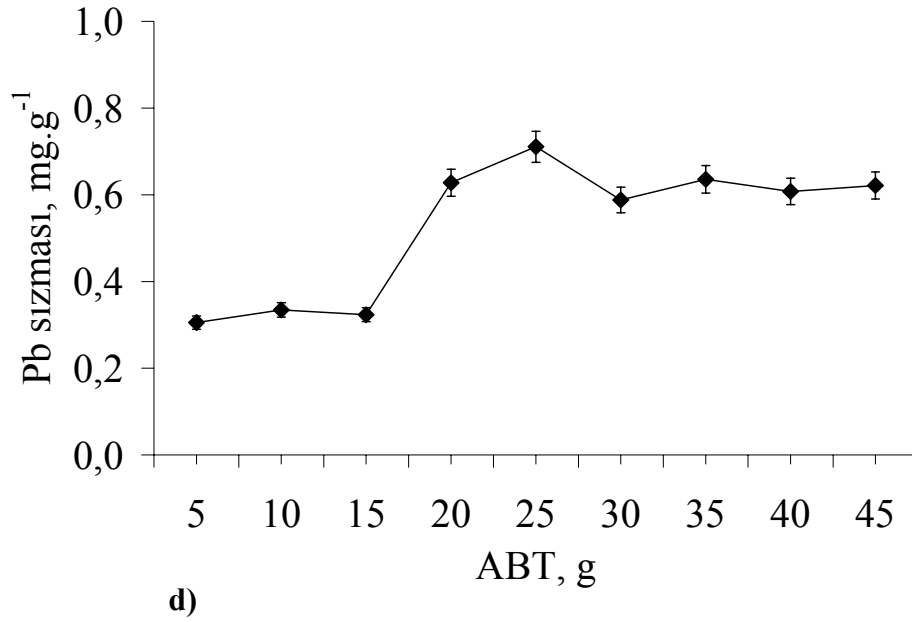
a)



b)



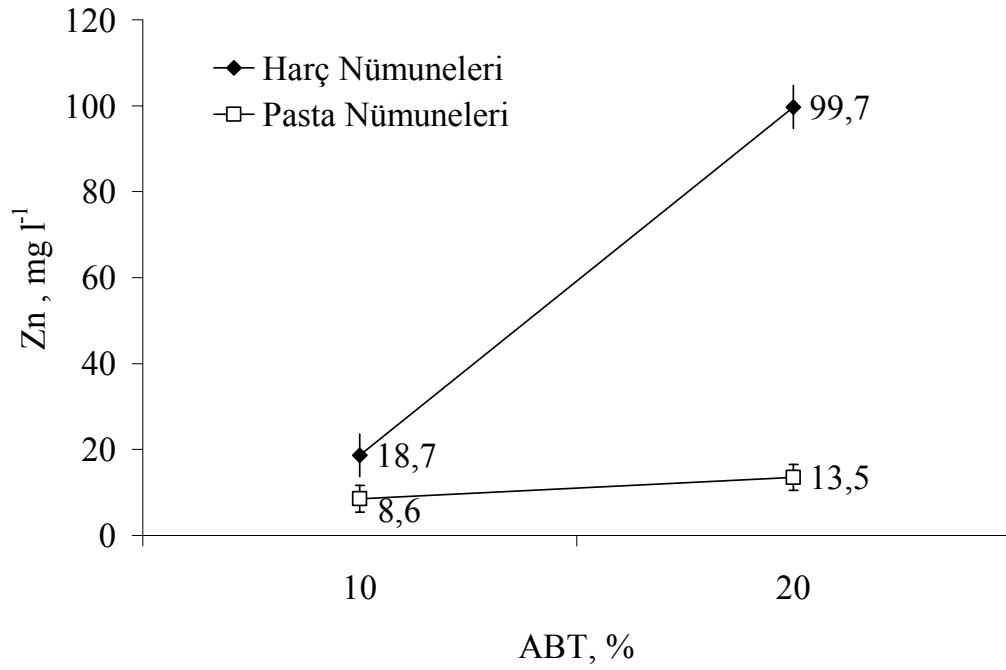
c)



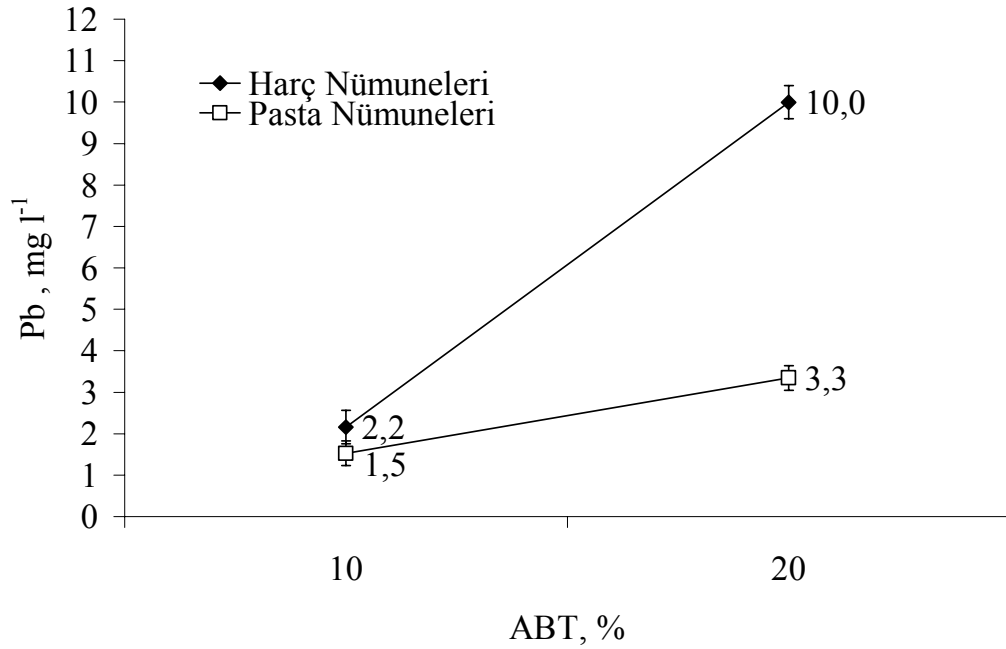
Şekil 4.25. TCLP: Zn ve Pb Sızması, a-b) Harç örnekleri, c-d) Pasta örnekleri

Pasta ve Harç Nümunelerinin Karşılaştırılması

Pasta nümunelerindeki çinko ve kurşun sızma değerlerinin harç nümunelerinin sızma değerlerinden daha düşük olduğu Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de görülmektedir. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çimento hidrasyonu ürünlerinin hacminin yaklaşık %20-25’ini oluşturur. Çözeltide yapıları zayıf olan ve çimentolaşma özelliği olmayan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kristalleri büyür. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kristallerinin oluşturduğu bölgeler nedeniyle S/S sistemi içerisindeki çatlaklar artış gösterir. Agrega ve çimento macunu arakesitinde daha çok $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kristalleri oluşur (Rao 2003). Harç nümunelerinde agrega kullanılmakta, pasta nümunelerinde kullanılmamaktadır. Harç nümunelerindeki agrega-çimento macunu arakesitinden dolayı kırılmalı yapıdaki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ’nin kritik bölgelerdeki varlığı sözkonusudur. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ’nin beraberinde getirdiği çatlaklar sayesinde de yapının kırılmalılığının arttığı sonucu çıkarılabilir. Harç nümunelerinde görülen ağır metal sızmasının pasta nümunelerine oranla yüksek oluşu bu durumla açıklanabilir.

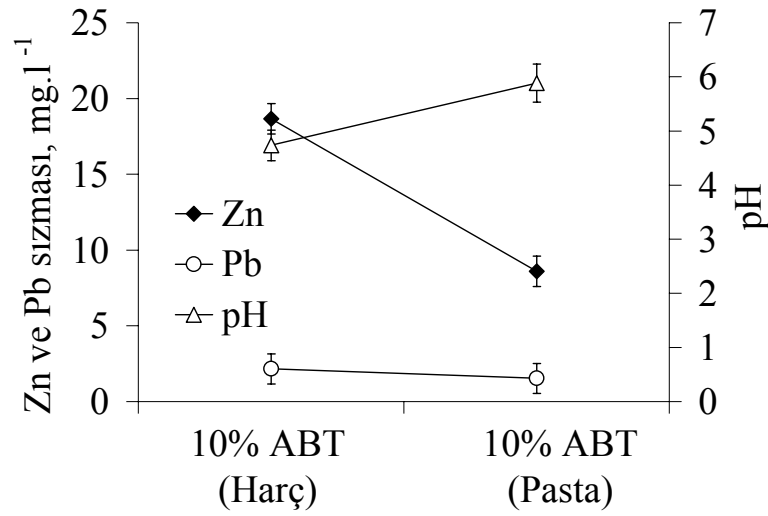


Şekil 4.26. Harç ve Pasta nümunelerinde TCLP sonrası çinko sızma sı

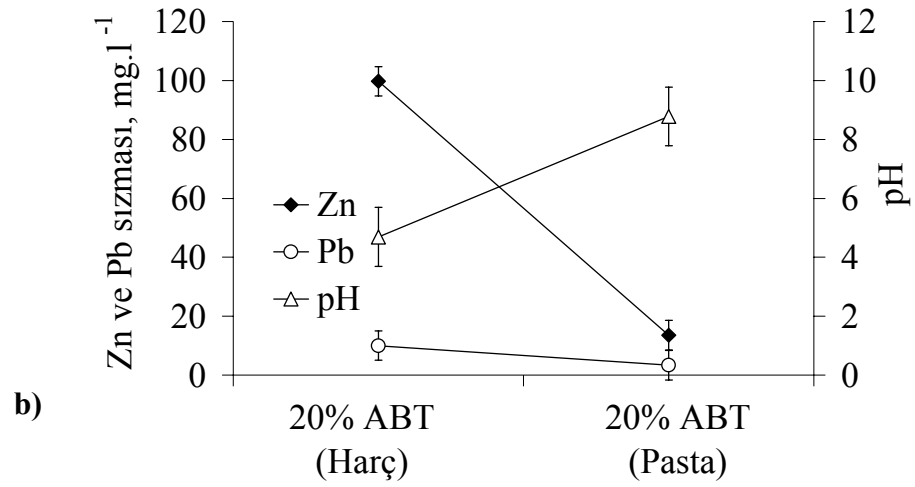


Şekil 4.27. Harç ve Pasta nümunelerinde TCLP sonrası kurşun sızması

Harç ve pastalarda görülen sızma sonuçları ve pH seviyeleri Şekil 4.28'de karşılaştırılmaktadır. Pasta örneklerden ağır metal sızmalarının harç örneklerindeki sızmalardan daha düşük olduğu görülmüştür. Pasta ve harç örnekleri arasındaki tek fark harç örneklerindeki agrega olarak kullanılan kum içeriğidir. Şekilden de görülebileceği gibi (Şekil 4.28 a ve b), harç örneklerinin pH seviyeleri pasta örneklerinininkinden düşüktür. Literatürde (Pereira ve ark. 2001, Stegemann ve ark. 2000), sızıntı suyunun nihai pH'ının sızdırma durumunu belirleyen başlıca faktör olduğu belirtilmektedir. Açıkça görüldüğü gibi kum pH'ı azaltmış ve sızmayı artırmıştır. Çeşitli araştırmacılar (Tasong ve ark. 1998, Zampini ve Shah 1998, Princigallo ve ark. 2003) agrega partikülleri etrafındaki bölgenin betonun davranışını etkileyebileceğini belirtmektedirler.



a)



Şekil 4.28. TCLP: Harç ve pastalarda sızıntı suyu pH'ı ve ağır metal sızması ilişkisi

Ca^{+2} , Al^{+3} , SO_4^{-2} gibi hareketli iyonların çimento macunundan daha yüksek porozite içeren bu bölgede taşınımları, heterojen çekirdekleşmeyi ve kalsiyum hidroksit oluşumunu destekler (Tasong ve ark. 1998). Harçtaki kalsiyum hidroksit oranının pastadan daha fazla olması nedeniyle, agrega-pasta arakesitinde zayıf bağlar oluşmakta (Zampini ve Shah 1998), ve çatlaklar olabilmektedir (Rao 2003). Çimento-kum arakesitinde çatlakların oluşumu atığın asidik TCLP çözeltisine daha fazla maruz kalmasına ve pH'ın düşmesine neden olabilmektedir.

Sentetik Yağışla Sızdırma Prosedürü (SPLP)

TCLP test sonuçları S/S ürünlerinin bir evsel atık depolama alanında evsel atıkların parçalanması sonucu ortaya çıkacak asidik şartları tamponlayamayacağını göstermiştir. Ancak S/S ürünlerinin tek başına depolanmaları durumunda asit yağmurları gibi hafif asidik koşulları tamponlayabilme durumu oluşabilir. SPLP, evsel atıkların yer almadığı özel tasarlanmış depolama alanlarında metallerin taşınımını değerlendirmek için bir yöntem olarak tercih edilebilir. Bu nedenle TCLP testini

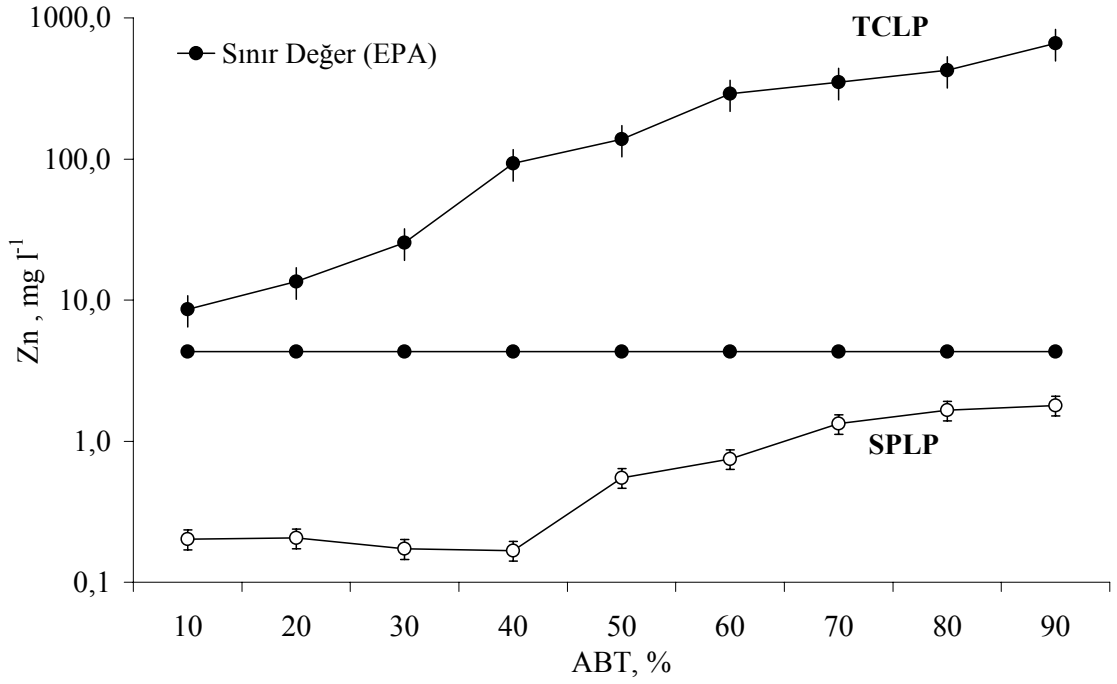
geçemeyen S/S ürünlerine SPLP test uygulanmıştır. SPLP sonrası S/S ürünlerinden Zn ve Pb sızması sonuçları Tablo 4.13’de verilmektedir.

Tablo 4.13. SPLP sonrası Zn ve Pb sızması

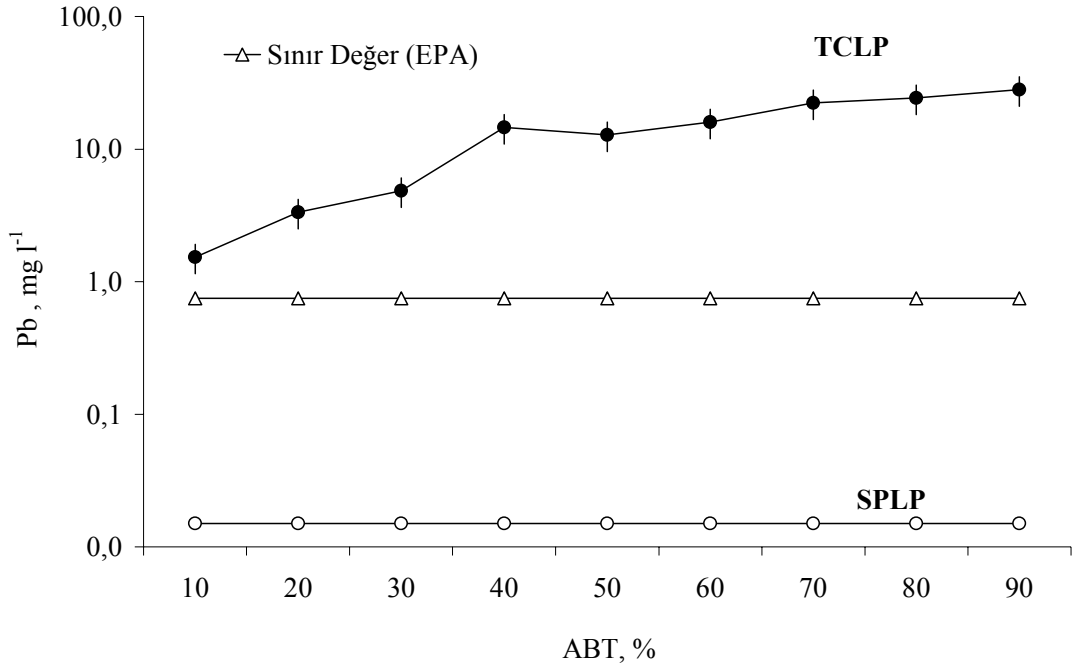
ABT %	SPLP Sızma Sonuçları			
	Pasta		Harç	
	Zn (mg.l ⁻¹)	Pb (mg.l ⁻¹)	Zn (mg.l ⁻¹)	Pb (mg.l ⁻¹)
5	0.027	0.000	0,006	0,001
10	0.030	0.000	0,006	0,006
15	0.030	0.000	0,081	0,007
20	0.036	0.000	0,085	0,008
30	0.041	0.000	-	-
40	0.054	0.000	-	-
50	0.061	0.000	-	-
60	0.070	0.000	-	-
70	0.079	0.000	-	-
80	0.082	0.000	-	-
90	0.085	0.000	-	-
100	0,087	0,009	-	-
EPA kriterleri	4.3	0,750	4,3	0,750
Türk ve AB krt.	5.0	1.0	5.0	1.0

Tablo 4.13’den görüldüğü gibi SPLP sızma sonuçları depolama kriterlerinin altında kalmıştır. Bu durumda hem atığın hem de S/S ürünlerinin asit yağmurundan kaynaklanacak asidik koşulları tamponlayabileceği sonucuna varılabilir.

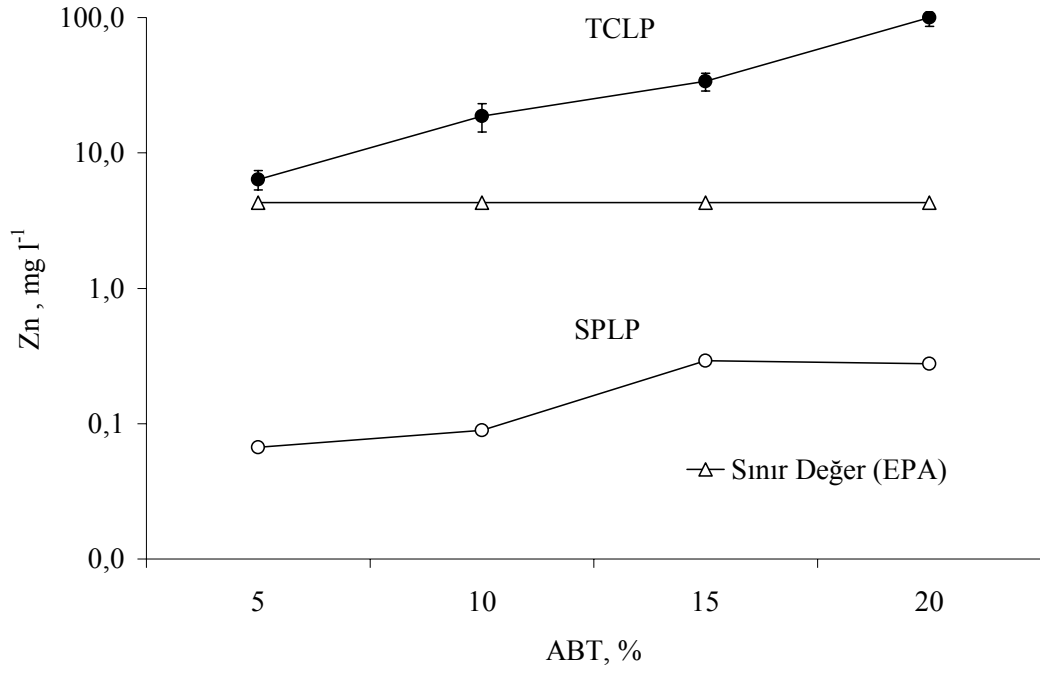
Atık baca tozunun Portland çimentosuyla stabilizasyonu sonucunda elde edilen pasta ve harç numunelerinde elde edilen Zn ve Pb sızma değerleri sırasıyla Şekil 4.29, Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de görülmektedir. SPLP ekstraksiyonundan sonra elde edilen sızma değerlerinin TCLP’ye oranla daha düşük olduğu şekillerden görülmektedir. Bunun temel nedeni SPLP sıvısıyla yapılan ekstraksiyonun stabilize edilmiş örneklerin pH değerlerini TCLP kadar düşürmemesidir.



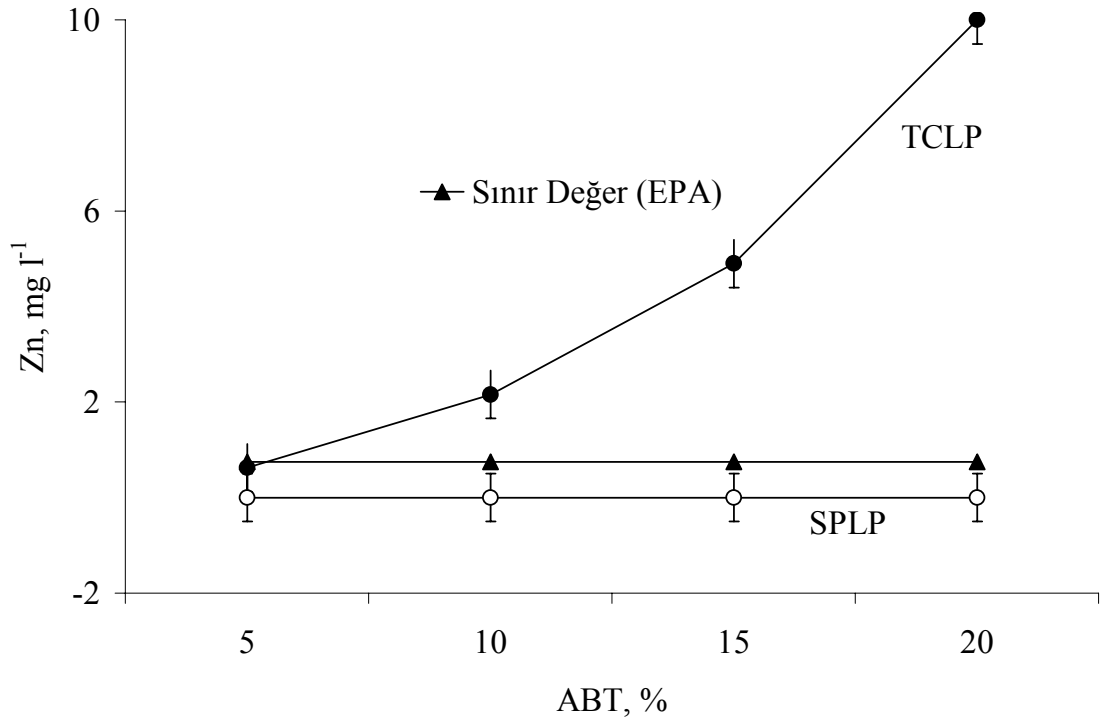
Şekil 4.29. Pasta nünunelerde TCLP ve SPLP sonrası Zn sızması



Şekil 4.30. Pasta nünunelerde TCLP ve SPLP sonrası Pb sızması



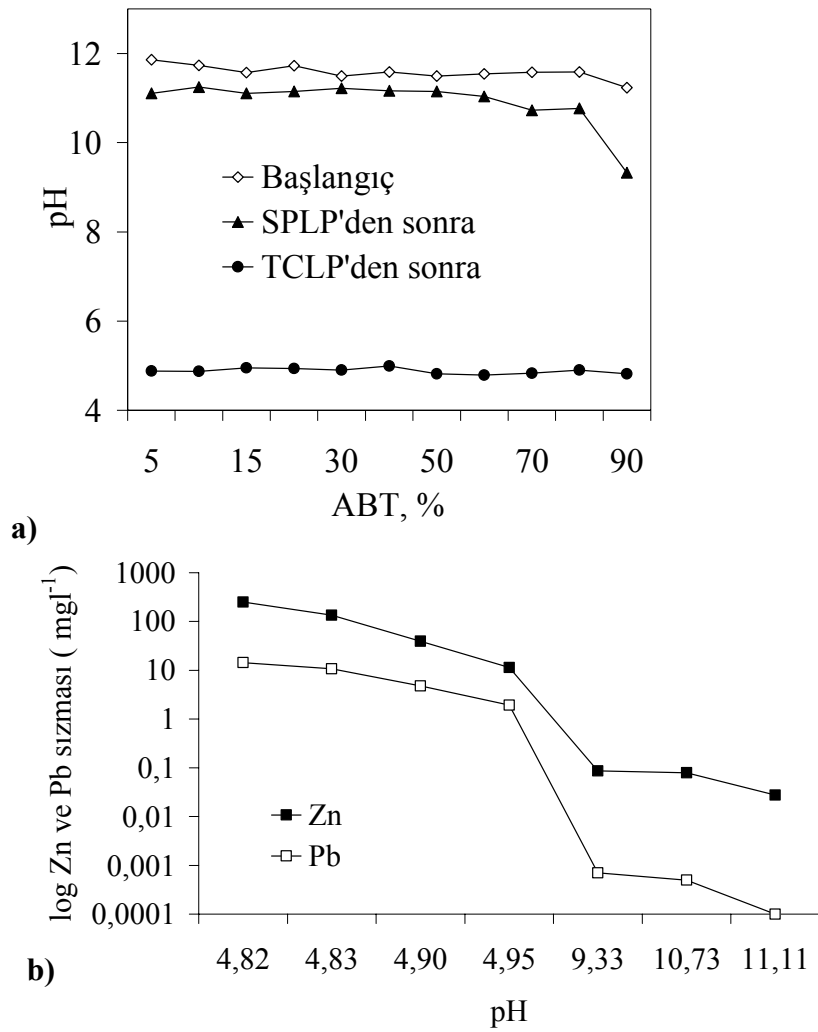
Şekil 4.31. Harç nümunelerinden TCLP ve SPLP sonrası Zn sızması



Şekil 4.32. Harç nümunelerinden TCLP ve SPLP sonrası Pb sızması

SPLP'den sonra elde edilen pH seviyeleri (Şekil 4.33 a) doğal olarak TCLP pH seviyelerinin üzerinde bulunmuştur. Metallerin sızma durumunun sızan (ekstrakt) çözeltinin pH'ı ile yakından ilişkili olduğu Şekil 4.33b'den görülebilmektedir.

S/S ürünlerinin evsel atık depolama alanının asidik koşullarına maruz kalmadan ayrı bir depolama alanına depolanabileceği sonucu çıkarılabilir. Ancak böyle bir karar verilmeden önce kirleticilerin uzun dönemdeki sızma durumu değerlendirilmelidir.

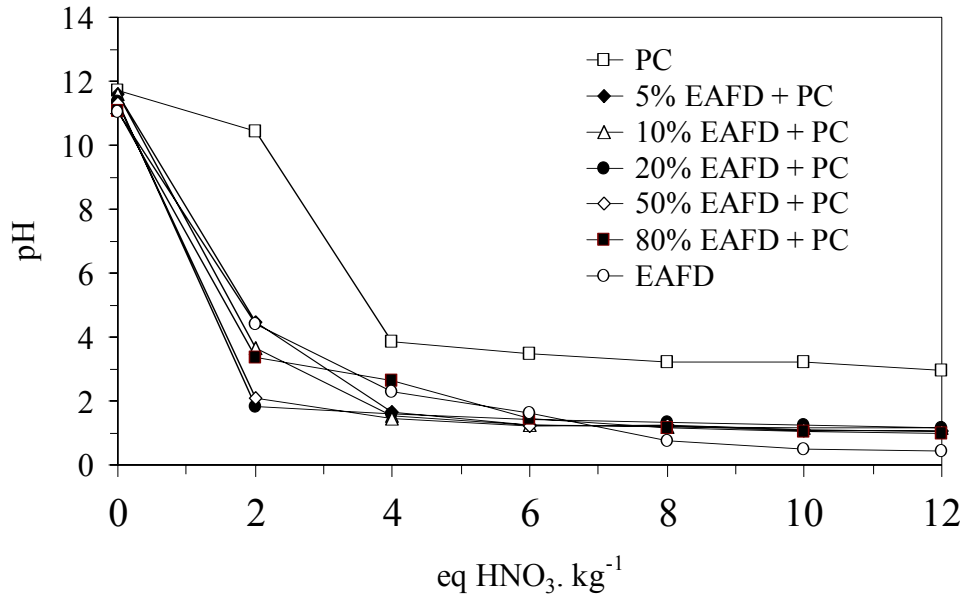


Şekil 4.33. a) pH değişimi, b) Zn ve Pb sızması ile pH arasındaki ilişki

Asit Nötralizasyon Kapasitesi (ANC)

ANC testi S/S ürünlerinin tamponlama kapasitesini belirlemek için kullanılır. Atığın tamponlama kapasitesi arttıkça alkali şartları sürdürme ve sızmayı minimumda tutma olasılığı artmaktadır (Anonim 1989b). Stegemann ve Cote (1996), atığın veya S/S ürününün ayrı bir depolama alanında depolanabilmesi için pH 9 olmadan ANC'nin 1 eq kg^{-1} olması şartının aranmasını önermişlerdir. Evsel atık depolama alanı için ise S/S ürünü daha fazla asidik şarta maruz kalacağı için ANC'nin 3 eq kg^{-1} üzerinde olması gerektiğini belirtmişlerdir.

S/S ürünlerinin ANC sonuçları Şekil 4.34'da görülebilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi ABT ilavesi Portland çimentosunun ANC'sini önemli ölçüde düşürmüştür. S/S ürünlerinin ANC'lerinin 1 eq kg^{-1} 'in altında olduğu görülmektedir. Bu nedenle S/S ürünlerinin tamponlama kapasitesinin uzun dönemli olarak ayrı bir depolama alanında depolanabilmesi için yeterli olmayacağı sonucu çıkarılabilir.



Şekil 4.34. Stabilize edilmiş ABT'nin Asit Nötralizasyon Kapasitesi (ANC)

4.4.4. Aşama 2: Sonuçlar

Çalışmanın bu aşamasından aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

Atık özellikleri S/S verimini etkilemektedir. Sadece ağır metal içeriğinin değil özgül yüzey alanı, alkali içeriği ve asit nötralizasyon kapasitesi gibi özelliklerin de S/S için önemli faktörler olduğu görülmüştür. Örneğin ABT'nin yüzey alanının daha büyük olması durumunda harç örneklerinin UCS değerlerinin daha yüksek olacağı düşünülebilir. ABT'nin düşük alkali içeriği de ABT'nin ve S/S ürünlerinin düşük asit nötralizasyon kapasitesini belirleyen faktörlerden biridir.

Zn ve Pb'nin TCLP sonrası sızma durumlarında yasal sınır değerlerin aşıldığı görülmüştür. Buradan da ABT'nin PÇ ile stabilizasyonu sonucunda tehlikesiz hale getirilemediği anlaşılmaktadır. Bu gibi durumlarda atık tehlikeli atık depolama alanına gönderilmeden önce başka bir seçenek, SPLP testi denenebilir. SPLP testi uygulanarak atığın ayrı bir depolama alanına kısa-dönemli depolanma durumuna karar verilebilir. Bu çalışmada ABT'nin SPLP testinden sonra depolama şartlarını sağladığı, ancak asit nötralizasyon kapasitesinin uzun dönem depolamaya izin vermediği görülmüştür. Uzun dönemde asit yağmurlarında bile metal sızdırma ihtimalinin varlığı görülmüştür.

Örneklere kum kullanımı S/S verimini olumsuz yönde etkilemiştir. Sızıntı suyu pH'nın düşmesine ve Zn ve Pb sızmasının artmasına neden olmuştur. Stabilizasyon amaçları için kum kullanılması önerilmemektedir. Kum kullanımı sadece sızmayı değil depolanacak atığın hacmini, dolayısıyla arıtmanın maliyetini artıracaktır.

%10 üzerinde uygulanan atık içerisindeki çinko ve kurşunun çimento hidratasyonunu olumsuz etkilediği görülmüştür. Çimento hidratasyonunun çinko ve kurşun tarafından geciktirilmesi veya engellenmesi sızma oranlarının yükselmesine neden olmuştur.

TCLP ve SPLP ekstraksiyonlarının ağır metal sızma oranları üzerinde farklı etkileri olmuştur. TCLP ekstraksiyonu sonuçları sınır değerlerin üzerinde kalırken, SPLP ekstraksiyonu sonuçları sınır değerlerin altında kalmaktadır. Bunun temel nedeni 2 farklı ekstraksiyon sonucunda numunelerdeki farklı yönde pH değişimidir. TCLP ekstraksiyonu ile pH değerleri 6'nın altına düşerken, SPLP ekstraksiyonu ile pH değerleri 10,5'un üzerinde kalmaktadır.

Hazırlanan 2 farklı nümune tipinde de farklı sızma sonuçları elde edilmiştir. Pasta nümunelerden elde edilen sızma sonuçlarının harç nümunelerin sızma sonuçlarından daha düşük olduğu görülmüştür. Harç nümunelerde kullanılan agrega sızmayı kolaylaştıracak şekilde agrega-çimento ara yüzeyinde Ca(OH)_2 oluşumunu desteklemektedir.

Mevcut baca tozuyla elde edilen sızma değerleri %90 üzerinde giderim verimine rağmen sınır değerleri sağlayamamıştır. Literatürde sınır değerlerin sağlandığı çalışmalar görülmektedir. Atık karakterizasyonuna bakıldığında, bu çalışmada kullanılan baca tozunun özgül yüzey alanının literatürdeki örneklerden düşük olduğu görülmektedir. Yüzey alanının küçük olması bütün partiküllerin hidrasyon şartlarından etkilenememesine ve tutulma oranının azalmasına neden olmaktadır.

Bu aşamada elde edilen sonuçlara göre tek bağlayıcı olarak Portland çimentosunun kullanılması benzer özellikteki ABT'lerin tehlikesiz hale getirilmesi için yeterli olmamaktadır. ABT arıtımı için farklı S/S formülasyonları denenmelidir.

4.5. Aşama 3: Yüzey Alanı Etkisi

Bu aşamada ana bağlayıcı olarak Portland çimentosu kullanılmış ve pasta örnekleri hazırlanmıştır. Baca tozu hem orijinal haliyle hem de öğütülmüş haliyle stabilize edilmeye çalışılmış, yüzey alanı artışının baca tozu stabilizasyonunu hangi yönde etkilediği araştırılmıştır. Yüzey alanının etkisi hidrasyon esnasındaki sıcaklık gelişimi izlenerek ve ağır metal sızmaları değerlendirilerek belirlenmeye çalışılmıştır.

4.5.1. ABT'nin Özellikleri

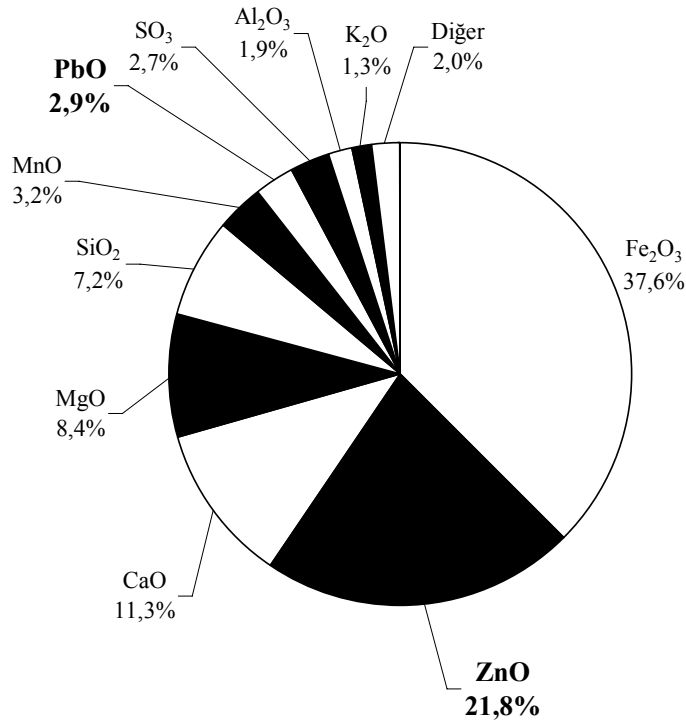
S/S artırımının uygunluk değerlendirmesinde atığın karakterizasyonu önem taşıdığı için, çeşitli tekniklerle ABT'nin özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. ABT ve PÇ'nin kimyasal kompozisyonu Tablo 4.14'de verilmektedir. ABT'deki başlıca elementlerin çokluk sırasına göre Fe, Zn, Ca, Mg, Si, Pb, S, Al ve K olduğu görülmektedir. Sıralama literatürdeki tipik sıralamayla (Sofilic ve ark. 2004) uyum göstermektedir.

Tablo 4.14. ABT ve Portland çimentosunun (PÇ) kimyasal kompozisyonu

Kimyasal Kompozisyon, %	ABT	PÇ
CaO	11,3	65.41
SiO ₂	7,2	20.43
Al ₂ O ₃	1,9	5.71
Fe ₃ O ₄ + Fe ₂ O ₃	37,6	3.45
MgO	8,4	0.77
P ₂ O ₅	0,17	0.12
SO ₃	2,7	2.43
Na ₂ O	0.62	0.42
K ₂ O	1.29	0.45
Cl ⁻	0,57	0.01
ZnO	21,79	0.00
PbO	2,9	0.00

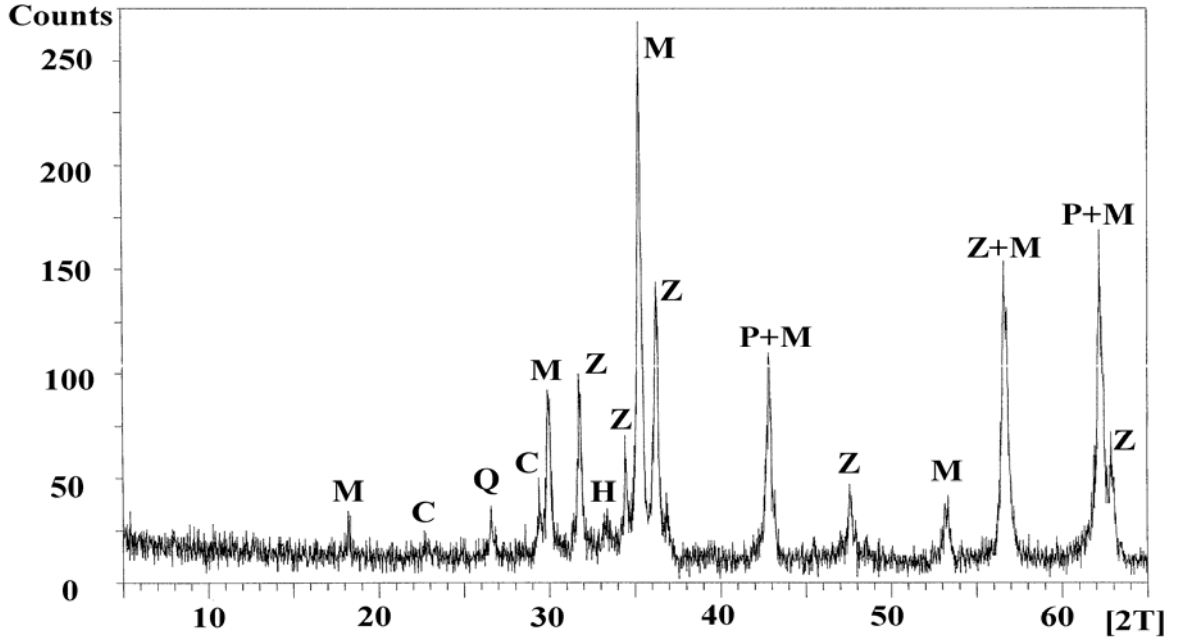
NiO	0,02	0.00
Kızdırma kaybı	11.56	1.35

Atık baca tozunun kimyasal kompozisyonu Şekil 4.35’de görülmektedir. ABT ağırlıklı olarak Fe_2O_3 , ZnO, CaO ve MgO içermektedir. Atığa tehlikelilik özelliği kazandıran ağır metaller Zn ve Pb’dir. Atıktaki Zn ve Pb konsantrasyonları sırasıyla 295,05 mg/l ve 24,80 mg/l’dir. Bu atığın depolanabilmesi için sızan Zn ve Pb konsantrasyonlarının sırasıyla 4,3 mg/l ve 0,75 mg/l’ye indirilmesi gerekmektedir.



Şekil 4.35. Atık baca tozunun kimyasal kompozisyonu

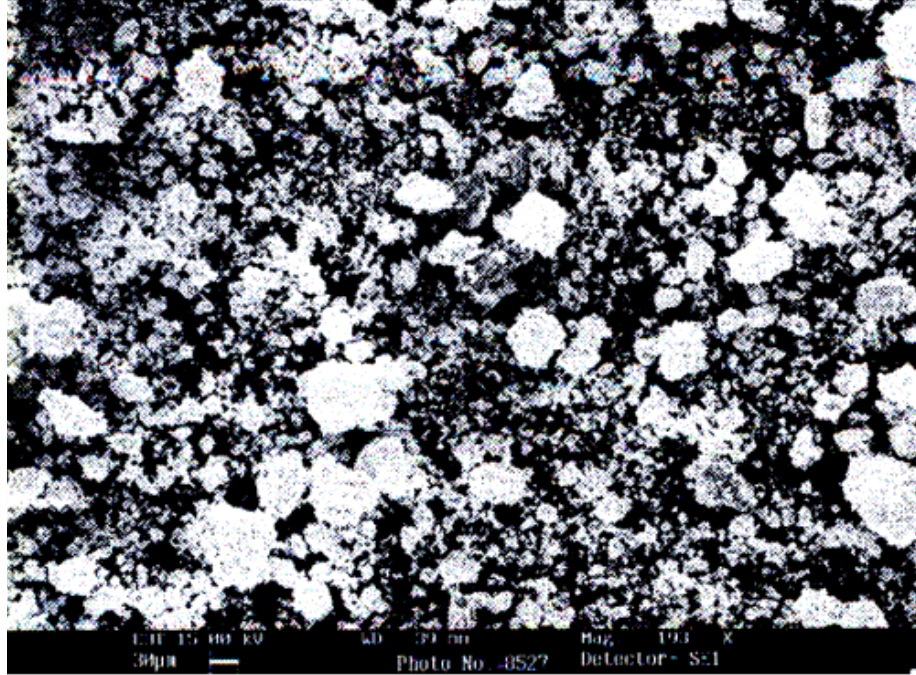
ABT’nin X ışını difraksiyon (XRD) deseni Şekil 4.36’de görülmektedir. XRD analizine göre ABT tanecikleri Manyetit (Fe_3O_4), Hematit (Fe_2O_3), Zinkit (ZnO), Periklaz (MgO), Kuartz (SiO_2) ve Calsit ($CaCO_3$)’ten oluşmaktadır. XRD analizi temel fazların çokluk durumunu doğrulamaktadır.



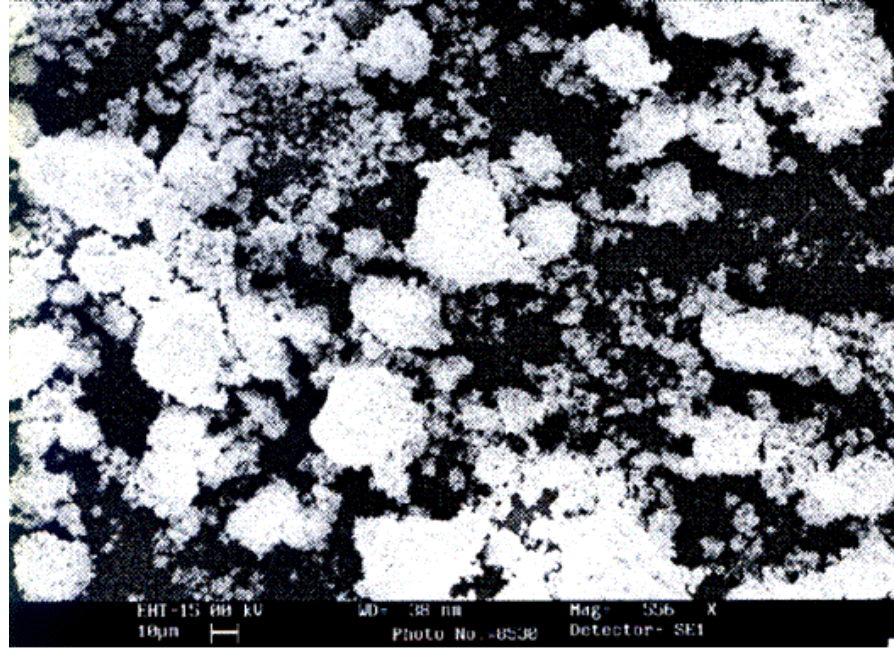
Şekil 4.36. ABT'nin X Işını difraksiyon (XRD) deseni,

M: Manyetit, H:Hematit, Z: Zinkit, P:Periklaz, Q:Kuartz, C:Kalsit

SEM analizinden de görülebileceği gibi (Şekil 4.37) orijinal ABT katı köşeli aglomer yapılardan oluşmaktadır. Aglomerlerin boyutları 1-50 μm arasında değişmektedir. Ancak granülometrik analize göre ABT'nin yaklaşık %42'sini 200 μm 'dan büyük parçacıklar oluşturmaktadır. Bunun olası nedeni ABT'nin aglomer halindeki durumudur, çünkü ABT'nin ince granülometresi literatürden de bilinmektedir (Machado ve ark., 2006; Sofilic ve ark, 2004). ABT'nin alınmış olduğu alan yağmurdan koruyacak şekilde bir çatı ile kapatılmış olsa dahi ABT'nin nem içeriğinin %6 oranında olduğu görülmüştür. Tablo 4.14'de de görüldüğü gibi ABT'nin içerisinde Na, Ca ve K gibi suyla reaksiyona giren metaller bulunmaktadır. Bu metaller ve onların tuzları havadaki nemi özellikle kış aylarında absorbe edebilmekte ve ABT'nin aglomer haline gelmesine neden olabilmektedir. Bu aglomerleşme nedeniyle ABT'nin yüzey alanının literatür değerlerinden düşük olduğu görülmüştür. Bu çalışmadaki ABT'nin yüzey alanı $0.15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'dir. Ancak Stegeman ve ark (2000) ABT için $1-8.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aralığını vermekte, Pelino ve ark. (2002) çalıştıkları ABT'nin yüzey alanlarının $4.36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve $4.82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olduğunu bildirmektedir.



a)

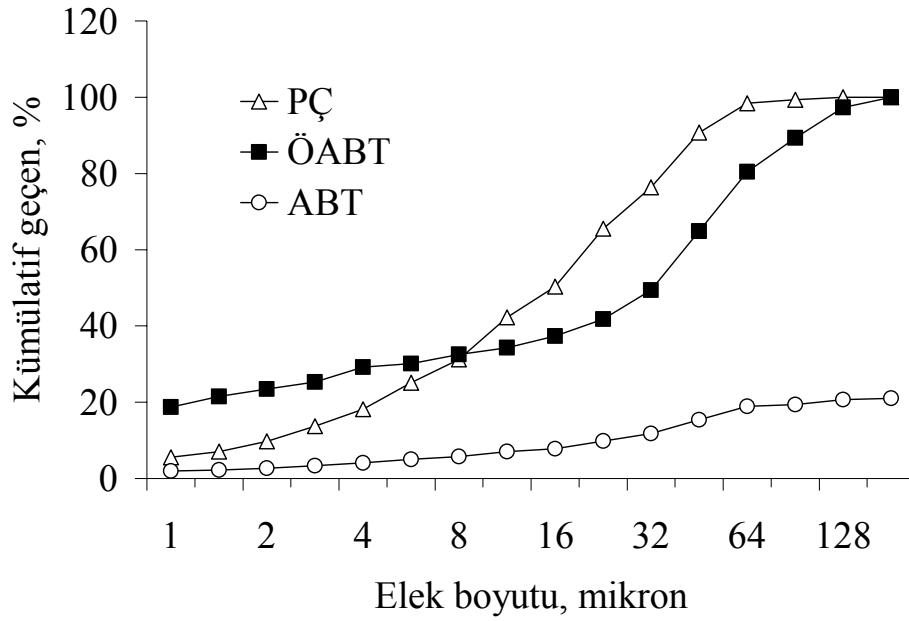


b)

Şekil 4.37. ABT'nin SEM çekimleri, a) Büyütme: 193X, b) Büyütme: 556X

SEM: Tarama elektronu mikroskobu

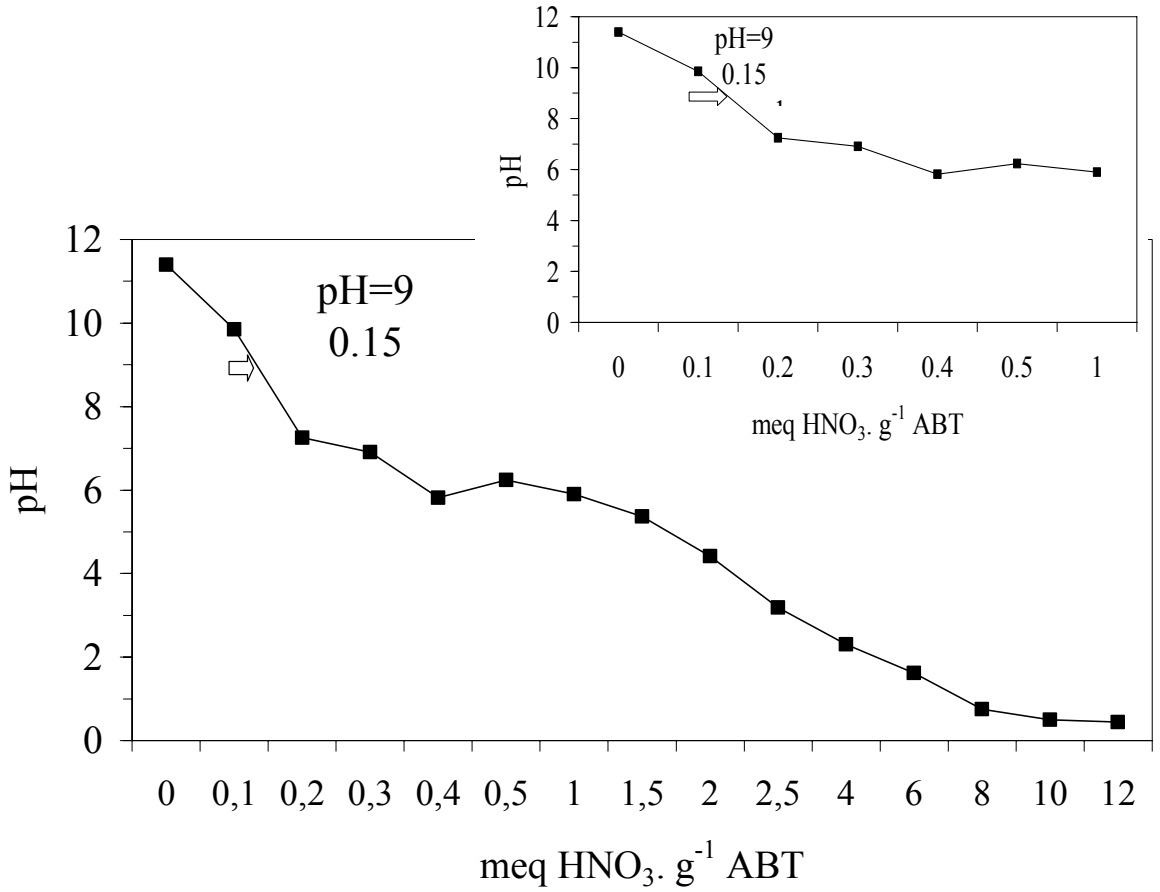
Yüzey alanının stabilizasyon verimi üzerindeki etkisini daha iyi kavrayabilmek için ABT hem orijinal haliyle hem de öğütülmüş haliyle kullanılmıştır. Portland çimentosu (PÇ), orijinal atık baca tozu (ABT) ve öğütülmüş atık baca tozu (ÖABT)'nin tanecik boyut dağılımları Şekil 4.38'de görülmektedir.



Şekil 4.38. Partikül boyut dağılımları

PÇ: Portland çimentosu, ABT: Orijinal atık baca tozu, ÖABT: Öğütülmüş atık baca tozu

ABT'nin pH'ı 10,5 olarak ölçülmüştür. Yüksek pH seviyesine rağmen, ABT'nin asit nötralizasyon kapasitesinin depolama alanına kabul edilmeye yetmediği görülmüştür. ABT'nin asit nötralizasyon kapasitesi Şekil 4.39'da görülebilmektedir.



Şekil 4.39. ABT'nin asit nötralizasyon kapasitesi (ANC)

ABT'nin ANC'si yaklaşık 0.15 meq.g^{-1} olarak bulunmuştur. Güvenli bir şekilde depolanabilmesi için atığın ANC'sinin 1 meq.g^{-1} üzerinde olması gerekmektedir (Stegemann ve Cote 1996).

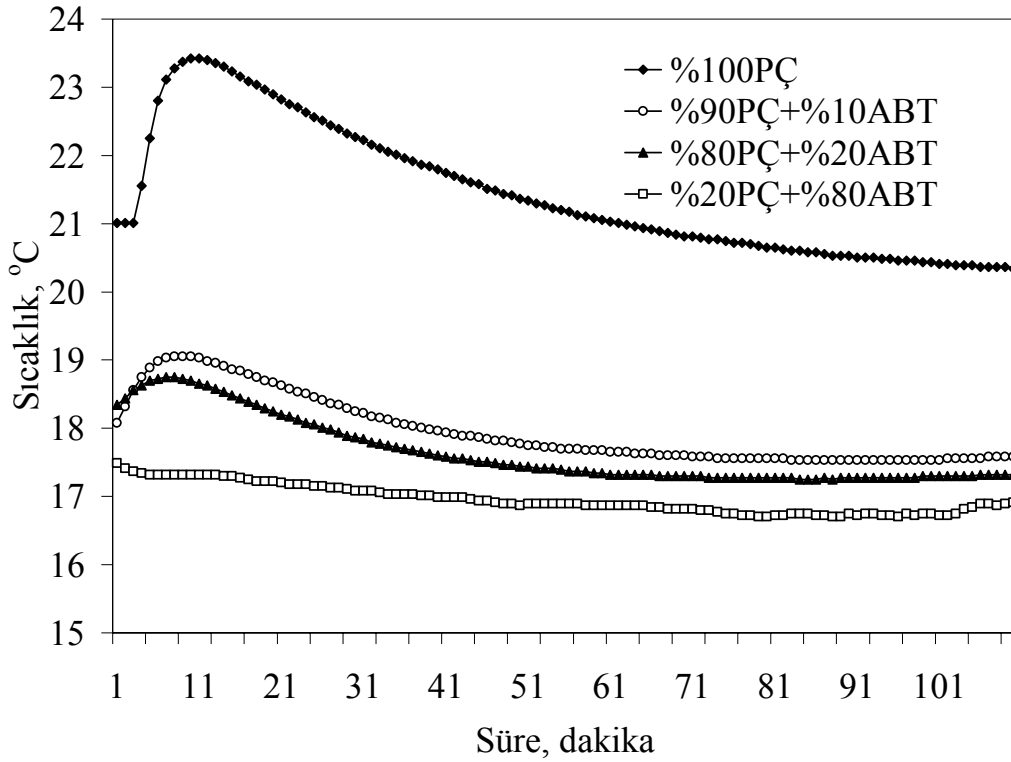
ABT'nin düşük asit nötralizasyon kapasitesi nedeniyle depolama alanı şartlarını simüle eden TCLP koşulları altında $295 (\pm 0.03) \text{ mg.l}^{-1}$ Zn ve $25 (\pm 0.05) \text{ mg.l}^{-1}$ Pb sızması görülmüştür. Bunun anlamı şudur: Eğer ABT bir evsel atık depolama alanında depolanırsa ağır metaller sızarak çevreye toksik etkilerde bulunabilecektir.

4.5.2. Sıcaklık Gelişimi

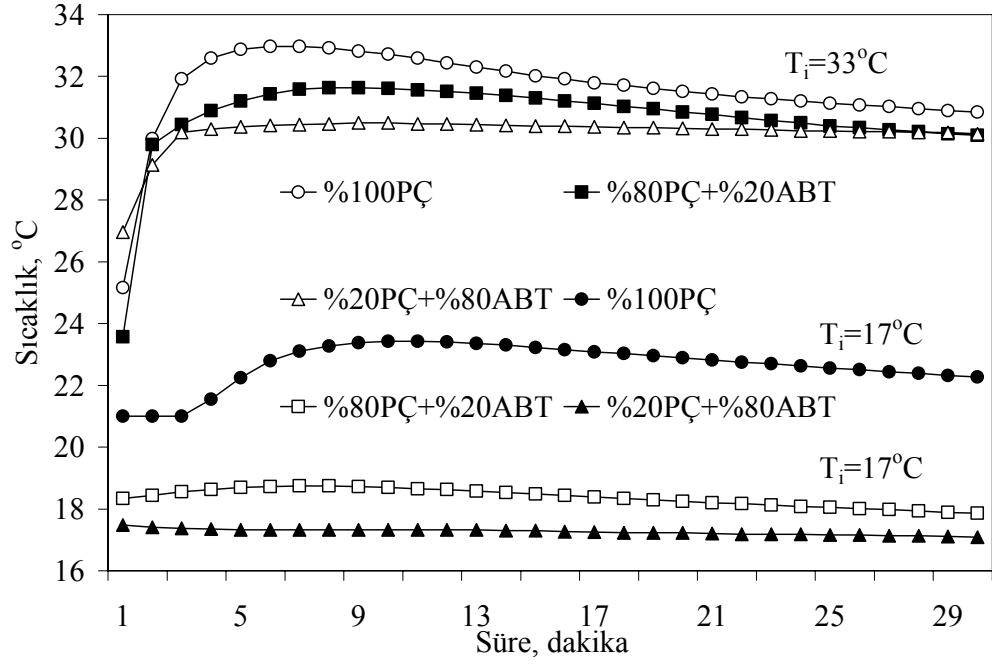
Hidratasyon oranı solidifikasyon ve stabilizasyonun değerlendirilmesinde önemli bir parametredir (Malviya ve Chaudhary 2006). Çimento bileşiklerinin hidratasyon

süreci egzotermik olduğu için (Neville 1986) sıcaklık gelişme oranı da atığın çimento hidratasyonu üzerindeki etkilerini gösterecektir. Atık genellikle çimento hidratasyonu ile etkileşime girer. Bileşenlerin boyut dağılımı da sıcaklık gelişimini etkileyecektir. Daha ince yapıli tanecik boyut dağılımı hidratasyonu ve dolayısıyla sıcaklık gelişimini hızlandırabilecektir (Neville 1986).

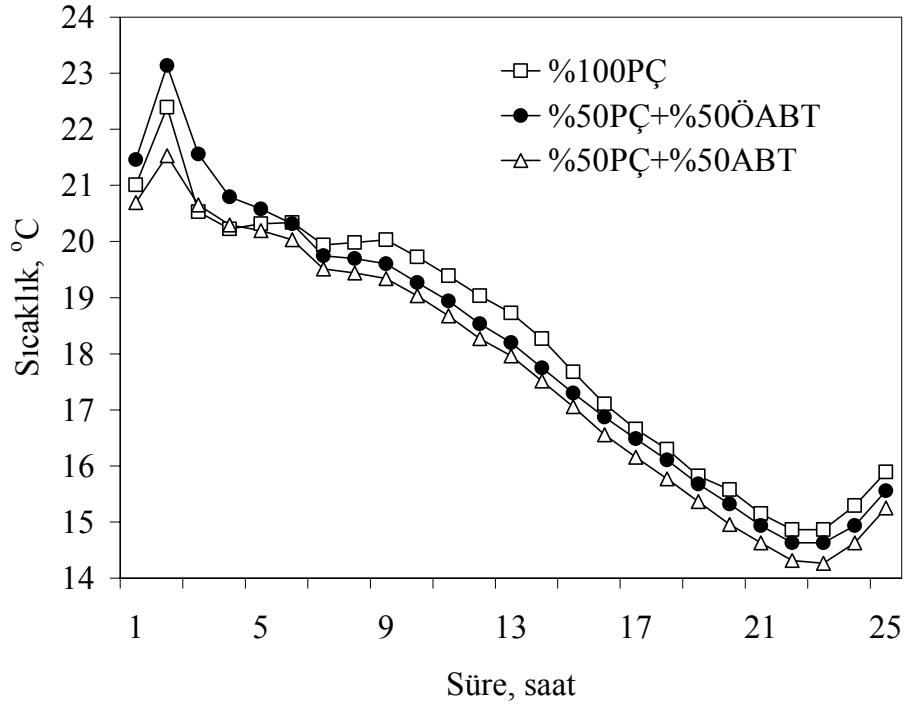
Artan miktarlarda ABT ve öğütölmüş ABT (ÖABT) içeren pastalardaki hidratasyon reaksiyonları esnasında görölen sıcaklık gelişimi Şekil 4.40'da görölmektedir. ABT içeren PÇ pastalarında üretilen sıcaklığın ABT içermeyen PÇ örneğinde üretilen sıcaklıktan az olduğu (T testi, $\alpha=0.05$) Şekil 4.40a'da görölmektedir. Örneklerdeki ABT içeriği arttıkça sıcaklık eğrisinin düşüşe geçtiği görölmektedir. Sıcaklık gelişim eğrileri çimento hidratasyon sürecinin ABT ilavesiyle yavaşladığını göstermektedir. Şekil 4.40 b'de iç ortam sıcaklığının sıcaklık gelişimi üzerindeki etkisi görölmektedir. İç ortam sıcaklığı T_i , 15°C 'den 33°C 'ye yükseldiğinde hidratasyon süreci esnasında açığa çıkan ısının arttığı (T testi, $\alpha=0.05$), hidratasyon reaksiyonlarının daha hızlı gerçekleştiği görölmüştür. ABT içeren örnekler de iç ortam sıcaklığından aynı şekilde etkilenmiştir.



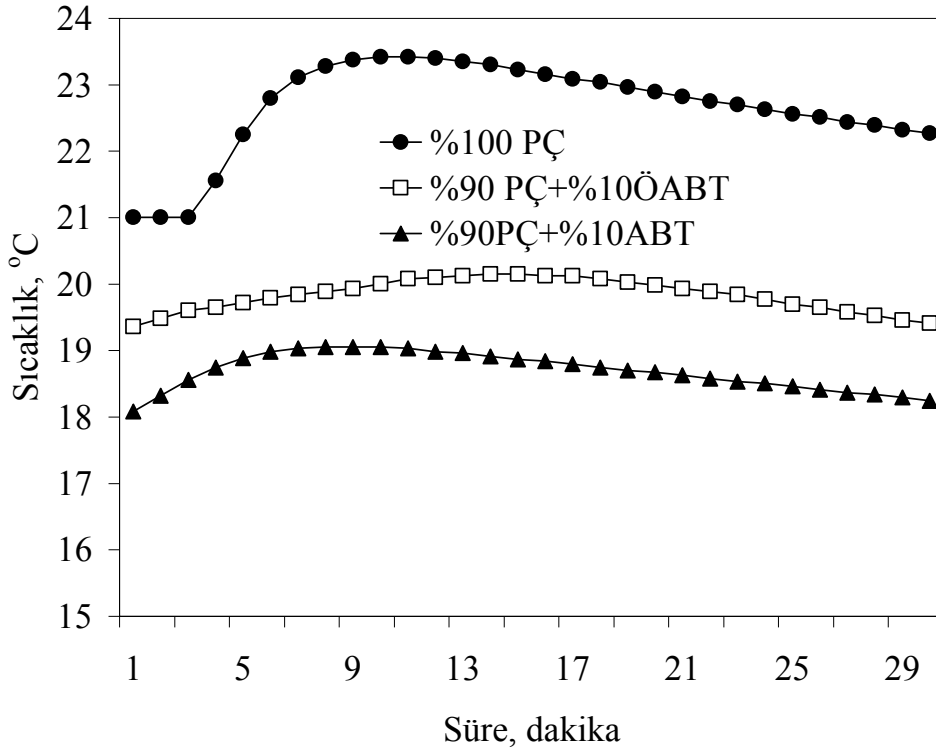
a)



b)



c)



d)

Şekil 4.40. Hidratasyon reaksiyonları esnasında görülen sıcaklık gelişimi

ABT: Orijinal atık baca tozu, ÖABT: Öğütülmüş atık baca tozu

a) İlk 120 dakika, İç ortam sıcaklığı (T_i)= 17⁰C

b) İlk 30 dakika, $T_i=33^0C$ ve $T_i=17^0C$

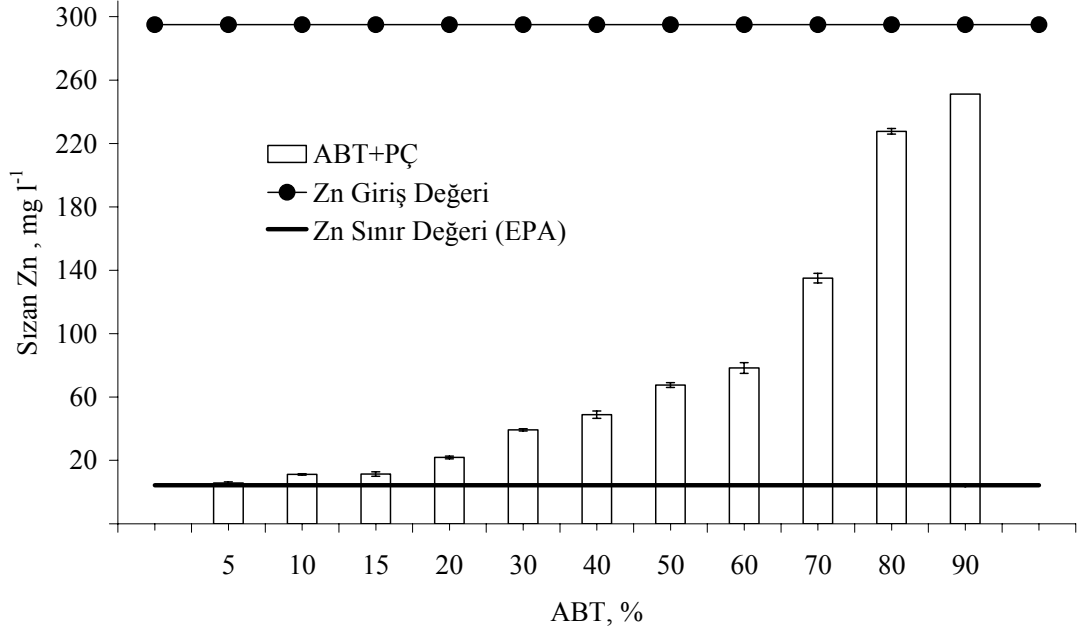
c) İlk 25 saat, $T_i=17^0C$

d) İlk 30 dakika, $T_i=17^0C$

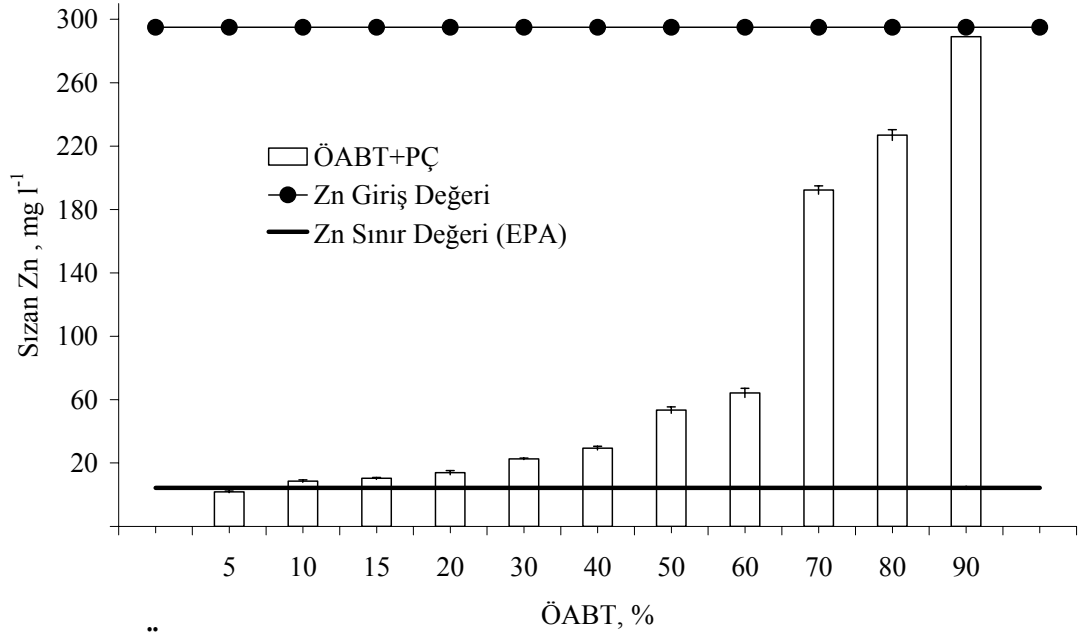
Orjinal ABT ve ÖABT içerikli örneklerde, hidratasyon reaksiyonlarının ilk 25 saati boyunca görülen sıcaklık gelişimi Şekil 4.40 c'de gösterilmektedir. ÖABT içerikli örneklerde oluşan toplam sıcaklığın orjinal ABT içeren örneklerde oluşan sıcaklıktan daha az olduğu (T testi, $\alpha=0,25$) görülmüştür. ABT'nin yüzey alanındaki artış, toz ve çimento tanecikleri arasındaki reaksiyonu, dolayısıyla üretilen ısı miktarını artırmıştır.

4.5.3. Ağır Metal Sızması

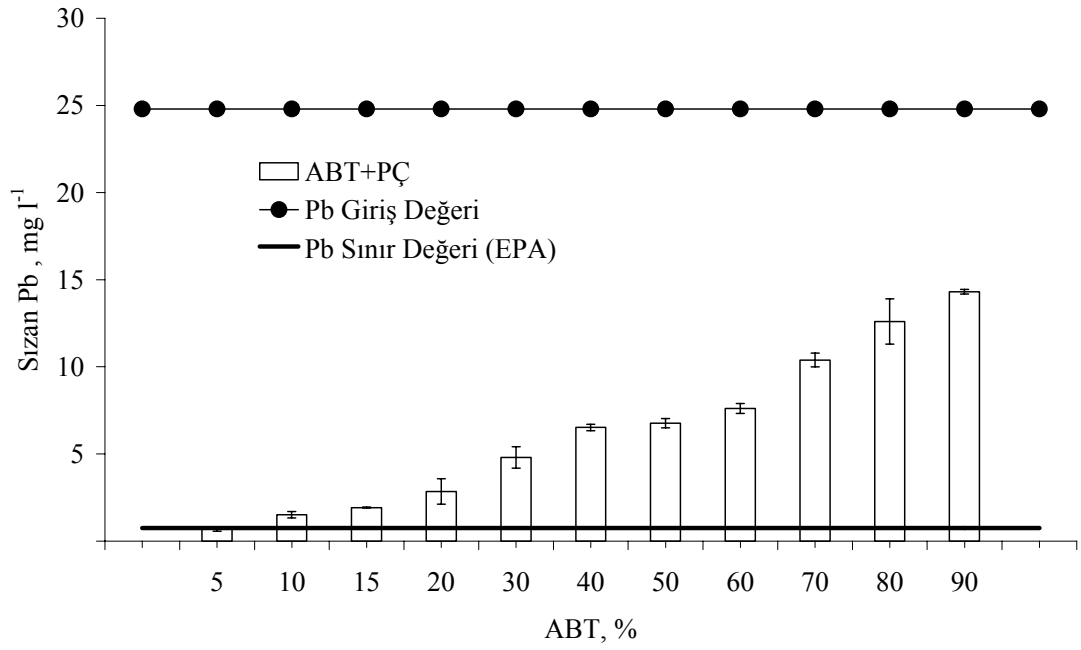
Orjinal boyuttaki ABT'nin ve öğütülmüş ABT'nin Portland çimentosuyla stabilizasyonu sonucunda elde edilen Zn ve Pb sızma sonuçları sırasıyla Şekil 4.41, Şekil 4.42, Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'de görülmektedir.



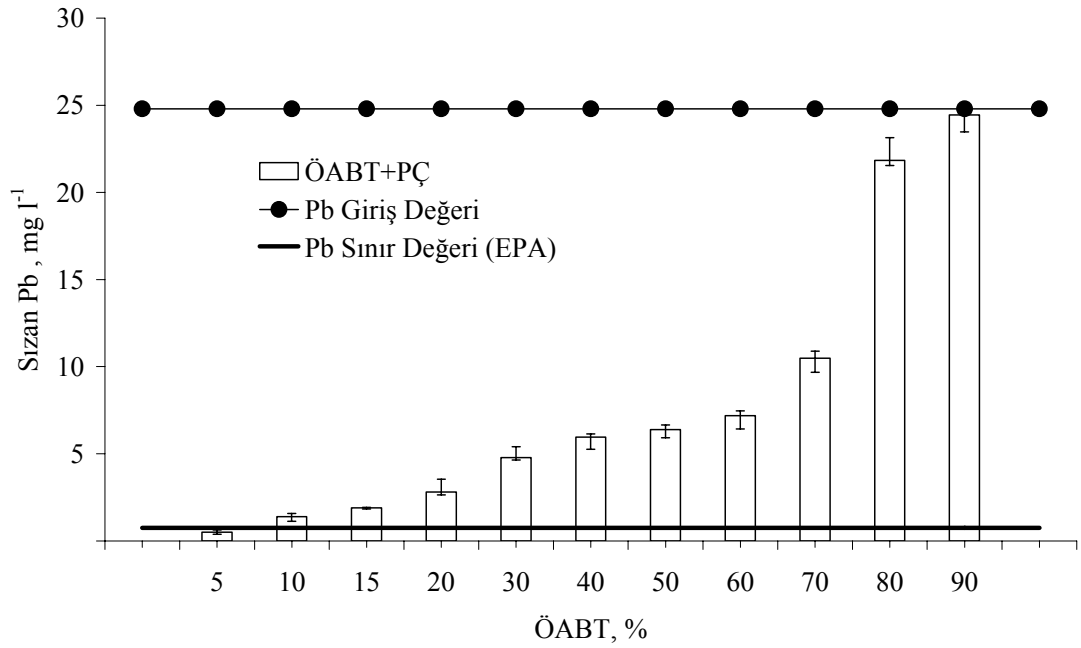
Şekil 4.41. Orjinal ABT içeren örneklerden Zn sızması



Şekil 4.42. Öğütülmüş ABT içeren örneklerden Zn sızması

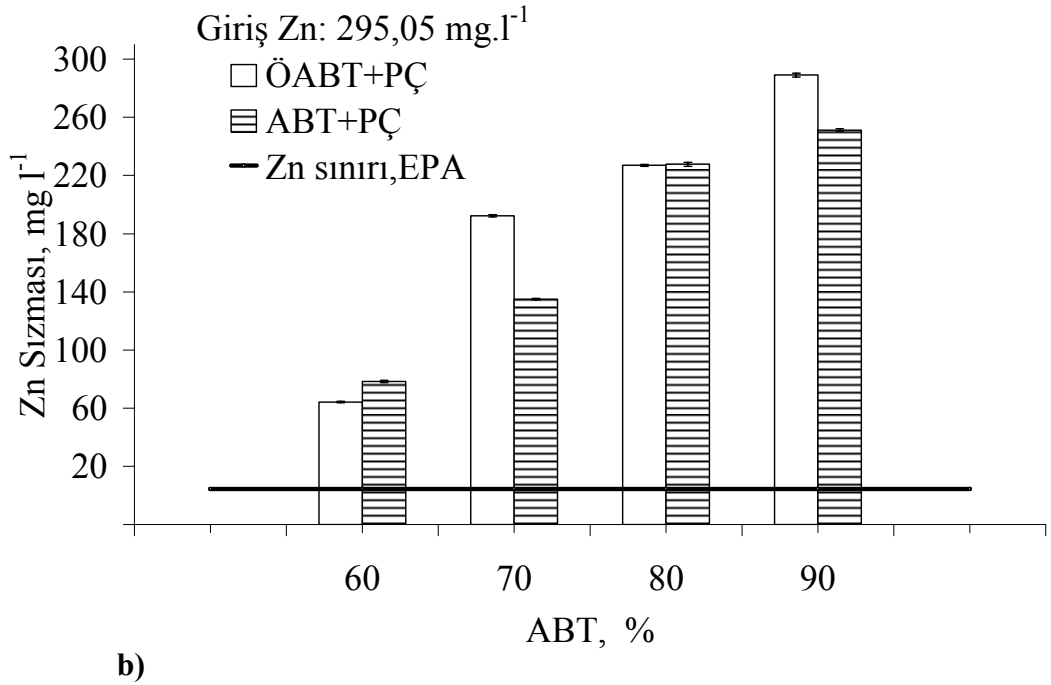
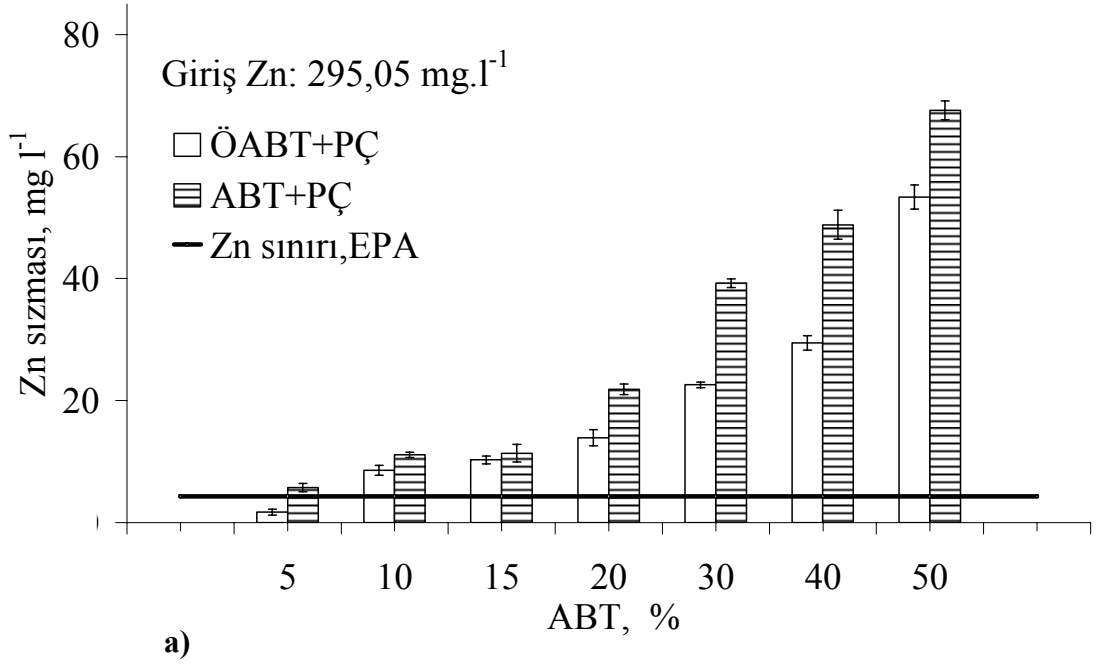


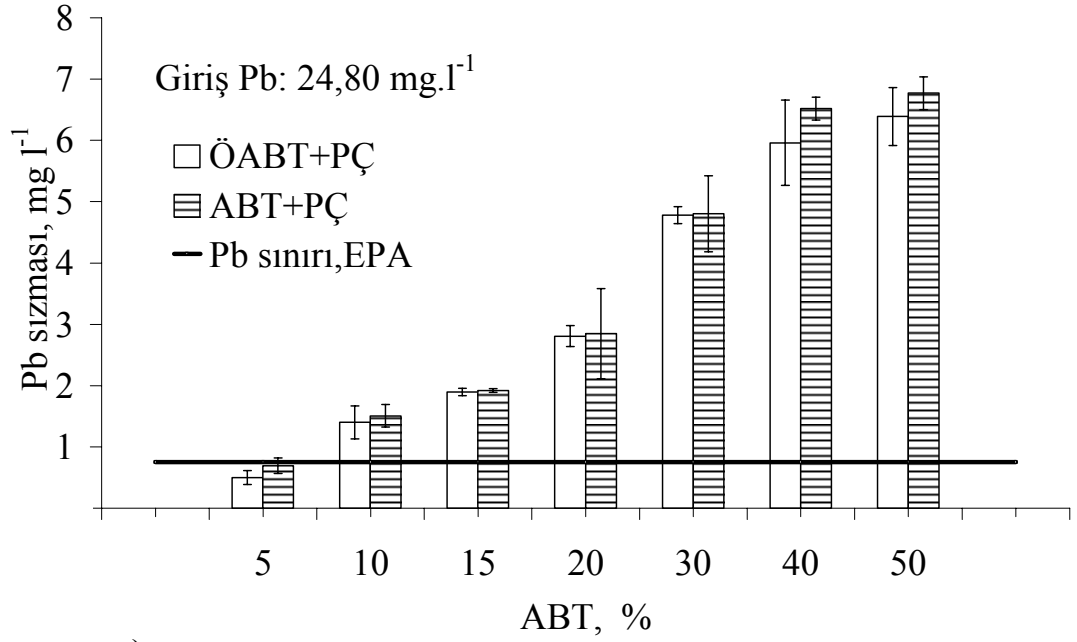
Şekil 4.43. Orijinal ABT içeren örneklerden Pb sızması



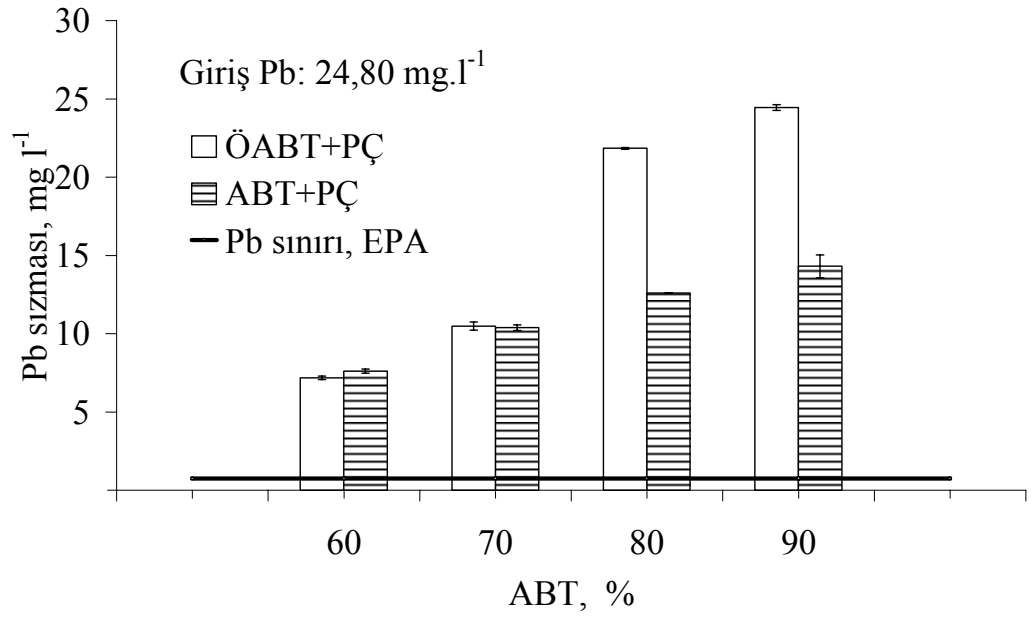
Şekil 4.44. Öğütülmüş ABT içeren örneklerden Pb sızması

ABT'nin PÇ ile stabilizasyonu sonucunda ağır metal sızma seviyelerinde giriş seviyeleriyle kıyaslandığında önemli bir düşüş görülmüştür. Şekil 4.45'de ABT ve ÖABT içeren örneklerden sızan Zn ve Pb karşılaştırılmaktadır.





c)



d)

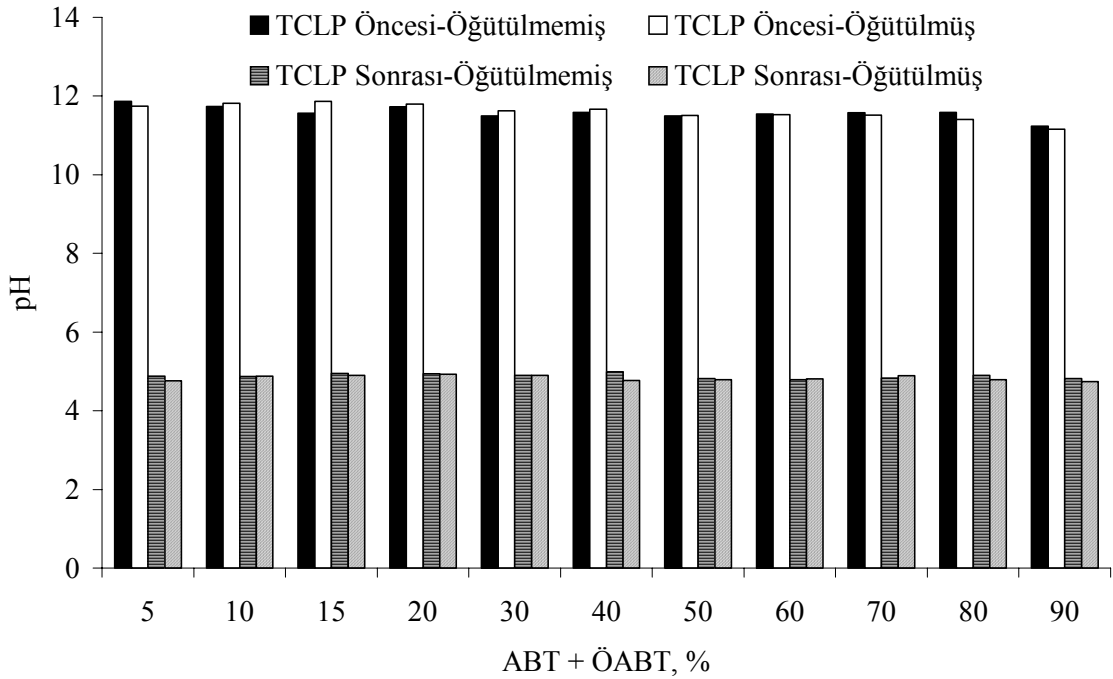
Şekil 4.45. Orjinal ve öğütülmüş ABT içeren örneklerden Zn ve Pb sızması

a-b) Zn sızması, c-d)Pb sızması

ABT:Atık baca tozu , ÖABT: Öğütülmüş atık baca tozu

ABT içerisindeki Zn'nin atık-PC sisteminin alkali koşullarında hidroksit oluşturması beklenmektedir. ABT'nin başlangıçta 10,5 olan pH'ı PC ilavesiyle 11,1-11,7'ye yükselmiştir. Li ve ark. (2001) bu alkali koşullar altında $Zn(OH)_4^{2-}$ ve $Zn(OH)_5^{3-}$ hidroksil komplekslerinin bulunabileceğini ve kalsiyum-çinko kompleksi $CaZn_2(OH)_6.H_2O$ oluşturabileceğini belirtmektedirler. Bu çalışmada Zn sızmasının oluşan bu yapılar nedeniyle düşmüş olabileceği düşünülmektedir. Pb'nin de güçlü alkali koşullarda hidroksit halinde çökelebileceği bilinmektedir (Asavapisit ve ark. 1997, Li ve ark. 2001). Çeşitli araştırmacıların da önerdiği gibi (Asavapisit ve ark. 1997, Park 2000, Li ve ark. 2001), bu çalışmada ABT içerisindeki Pb sistemin kalsiyum hidrat tabakasına veya C-S-H fazına adsorbe olmuş olabilir. Zn'den farklı bir şekilde Pb çimento hidrasyonu esnasında yeni bir kristal faz oluşturmaz (Rosetti ve Medici 1995).

%60'a kadar ÖABT içeren örneklerin Zn ve Pb sızma seviyeleri orijinal ABT içeren örneklerin sızma seviyelerinden düşük bulunmuştur (Şekil 4.45 a ve b). Bunun nedeni öğütülmüş ABT taneciklerinin PC bileşenleriyle reaksiyona girebilmek için daha fazla yüzey alanlarının olması olabilir. Bu hipotez sıcaklık gelişim eğrileriyle de doğrulanmaktadır (Şekil 4.40). Daha fazla reaksiyonun gerçekleşmesi, atığın bağlayıcıyla daha fazla temas etmesi sonucunda yüzey alanı büyük olan ÖABT içeren örneklerdeki Zn ve Pb sızması orijinal ABT içerikli örneklerin sızmasından düşük çıkmıştır. Yüksek yüzey alanının çimento hidrasyonu esnasında C-S-H oluşumunu hızlandırma eğiliminde olduğu bilinmektedir (Skvara ve ark. 2002). Yüksek yüzey alanı daha fazla atık ve bağlayıcı homojenliği sağlayarak toplam poroziteyi azaltmış ve %60'a kadar atık içeren örneklerde stabilizasyon verimini artırmıştır. Çeşitli araştırmacılar (Brown ve Bishop 1985, Brown ve ark. 1986, Bishop 1988, Prange ve Garvey 1988) küçük taneciklerin daha düşük ağır metal sızması sonucunu sağladığını bulgulamışlardır. Onlar bu etkiyi küçük taneciklerin sistem pH'ını etkilemesiyle ilişkilendirmişlerdir. Küçük taneciklerin alkalinitelerini daha hızlı yaydığını ve asidik çözeltiyi daha hızlı nötralize ettiğini belirtmektedirler. Ancak bu çalışmada ABT ve ÖABT içeren örneklerin pH seviyelerinde önemli bir farklılık görülmemiştir. ÖABT ve ABT içeren örneklerin TCLP'den sonraki pH seviyeleri sırasıyla 4,93-4,77 ve 4,95-4,79 arasında değişmiştir (Şekil 4.46). Bu nedenle ağır metal seviyelerindeki düşüş pH değişiklikleriyle değil metal iyonlarının artan adsorpsiyonlarıyla açıklanabilmektedir.

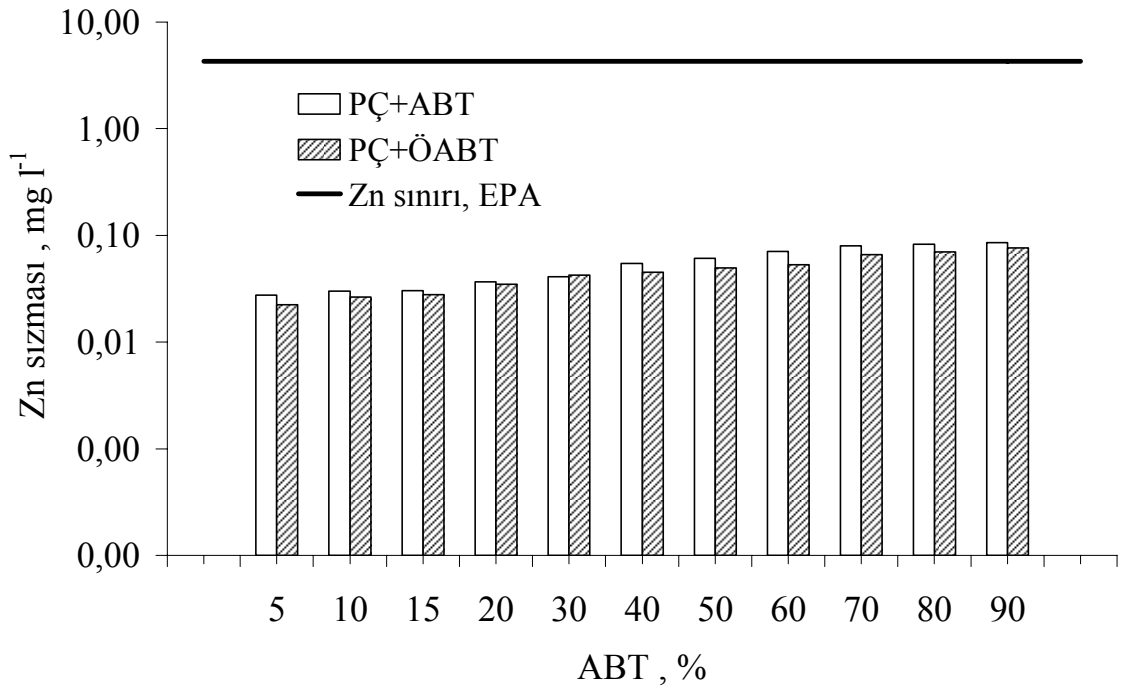


Şekil 4.46. Öğütülmüş ve öğütülmemiş ABT içeren örneklerde pH değişimleri

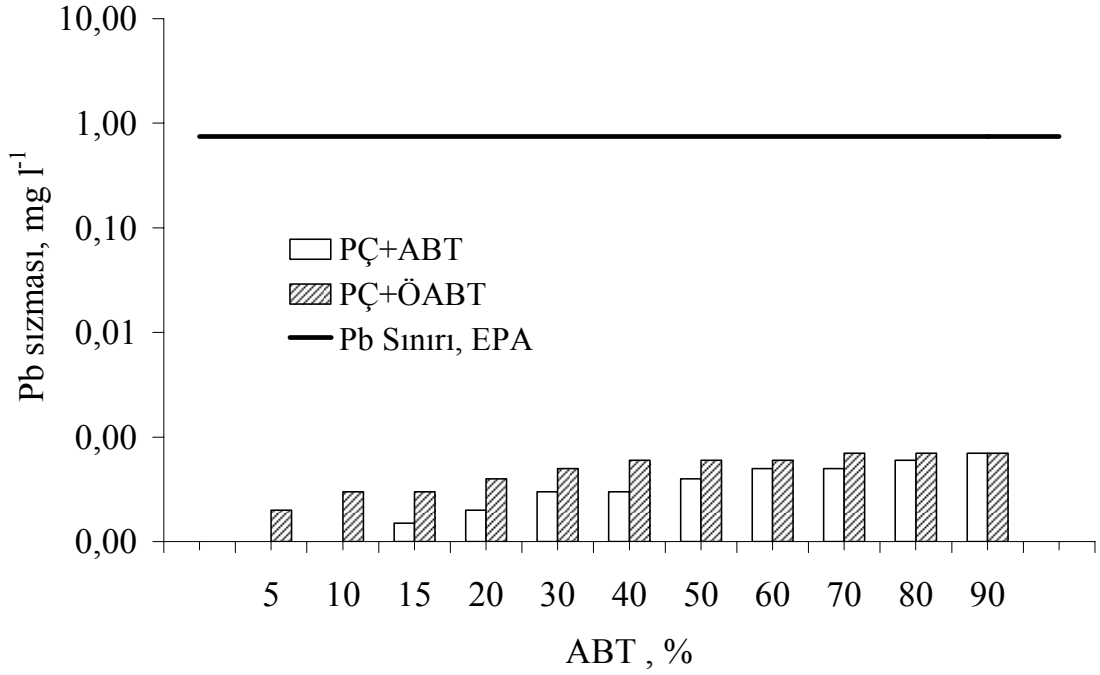
Ancak, %60'ın üzerinde ABT içeren örneklerde durumun tamamen farklı olduğu görülmüştür. ÖABT içeren örneklerdeki Zn ve Pb sızması orijinal ABT içeren örneklerdeki sızmadan yüksek çıkmıştır (Şekil 4.45 b ve d). %60 oranı Zn ve Pb sızması için kilit bir oran olarak ortaya çıkmıştır. ÖABT'deki küçük taneciklerin sağladığı yüzey alanın fazla miktarı Portland çimentosu bileşenleriyle reaksiyona girmeden doğrudan asidik TCLP çözeltisine maruz kalmış olabilir. Yüksek yüzey alanı sızdırma sıvısı ve atık arasındaki teması artırmış ve “tanecik boyutu küçüldükçe sızmaya maruz kalan alanın arttığı ve dolayısıyla sızma oranının arttığı” yönündeki genel kabul (Conner 1990) %60 üzerinde ABT içeren örneklerde doğrulanmıştır.

Sadece %5 oranında ÖABT içeren örnek Türk, AB ve EPA depolama sınır değerlerini sağlamaktadır (Şekil 4.45) ve depolama alanında depolanabilir. Ancak %5 oranındaki atığın %95 oranında Portland çimentosuyla stabilize edilmesi ABT artımı için ekonomik bir çözüm sunmamaktadır. Bu durumda ayrı depolama seçeneği değerlendirilmiştir.

Salihoğlu ve ark. (2006) tarafından önerildiği gibi asit yağmurlarını simule eden EPA SPLP metodu 1312 örneklere uygulanmıştır (şekil 4.47). SPLP çözeltilisinin hafif asidik pH'ı ağır metal çözünmelerine izin vermemiş ve S/S ürünlerinin evsel atıklarla değil de yalnız başına bir depolama alanında depolanmasına izin vermiştir. S/S ürünlerinin pH seviyeleri TCLP ekstraksiyonundan sonra 4,77-4,95 arasında değişirken, SPLP ekstraksiyonundan sonra 10,77-11,44 arasında değişmiştir. SPLP'nin sağladığı bu pH aralığında Zn ve Pb çözüner hale geçmemiştir.



a)



b)

Şekil 4.47. SPLP sonrası ABT ve ÖABT içeren örneklerdeki Zn ve Pb Sızması,

a)Zn sızması, b)Pb sızması

4.5.4. Aşama 3: Sonuçlar

ABT ince granülometreye sahip olduğu bilinen bir atıktır. Suyula kolayca reaksiyona giren metaller içerdiğinden, tozun havadaki nemi kolayca absorbe etme ve aglomer oluşturma eğilimi vardır. Atığın aglomer oluşturmaması atığın yüzey alanında düşmeye neden olmakta ve stabilizasyon sürecinin verimini etkilemektedir.

Yüzey alanı, stabilizasyon verimini etkileyen faktörlerden biridir. Tanecik boyutu küçüldükçe ve yüzey alanı arttıkça metal sızma oranı azalmıştır. Bu durum genel beklentinin tersine olmasına rağmen önceden yapılmış bazı çalışmaları (Brown ve Bishop 1985, Brown ve ark. 1986, Bishop 1988, Prange ve Garvey 1988) doğrulamaktadır. Bu sonuç küçük taneciklerin çimento bileşenleriyle daha fazla temas etme ve reaksiyona girme olasılığına dayandırılmıştır. Bu durum sıcaklık gelişim

analizleriyle de doğrulanmıştır. ÖABT içeren örneklerde orijinal ABT içeren örneklerinkinden daha fazla sıcaklık çıkışı olduğu görülmüştür.

Öğütme yoluyla ABT yüzey alanının artırılması %60'a kadar atık içeren örneklerde daha düşük sızma sonucu vermiştir. Stabilizasyondan önce tanecik boyutunun küçültülmesi atığın bağlayıcılarla daha fazla reaksiyona girmesi açısından faydalı olabilir. Ancak öğütme işine yatırım yapmadan önce genel amaç değerlendirilmelidir. Portland çimentosuyla yapılan stabilizasyon, öğütme işlemine rağmen depolanabilirlik açısından yeterli sonuçları sağlayamamıştır. Sadece %5 ÖABT içeren S/S ürünü depolama sınır değerlerinin altında kalabilmiştir.

PÇ ile stabilize edilmiş ABT özel (evsel atık alınmayan) depolama alanlarında depolanabilir. Bu çalışmada elde edilen S/S ürünlerindeki Zn ve Pb tipik evsel depolama alanının asidik koşullarında çözünür hale geçecektir ancak asit yağmurlarının hafifçe asidik koşullarını tamponalayabilecektir. Bu nedenle ayrı depolama alanında depolanabilir.

4.6. Aşama 4: Bağlayıcı Olarak Kireç ve Çimento

Bu aşamada kirecin stabilizasyona katkısı incelenmiştir. Pasta örnekleri hazırlanmıştır. Portland çimentosu yanında bağlayıcı olarak kireç kullanılmıştır. Kireç ana bağlayıcının %50'si ve %10'u oranında uygulanmıştır. Kirecin baca tozu stabilizasyonuna etkisi ağır metal sızma sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. ABT ve PÇ'nin kimyasal analizinin sonuçları Tablo 4.15'de görülmektedir.

Tablo 4.15. ABT ve Portland çimentosunun (PÇ) kimyasal kompozisyonu

(% ağırlık/ağırlık, kuru form)

	ABT	PÇ
CaO	9.37	65.41
SiO ₂	3.44	20.43
Al ₂ O ₃	0.85	5.71
Fe ₂ O ₃	34.05	3.45
MgO	6.82	0.77
P ₂ O ₅	0.14	0.12
SO ₃	2.21	2.43
Na ₂ O	0.55	0.42
K ₂ O	1.16	0.45
Cl ⁻	0.50	0.01
ZnO	22.15	0.00
PbO	2.72	0.00
Kızdırma kaybı	11.56	1.35

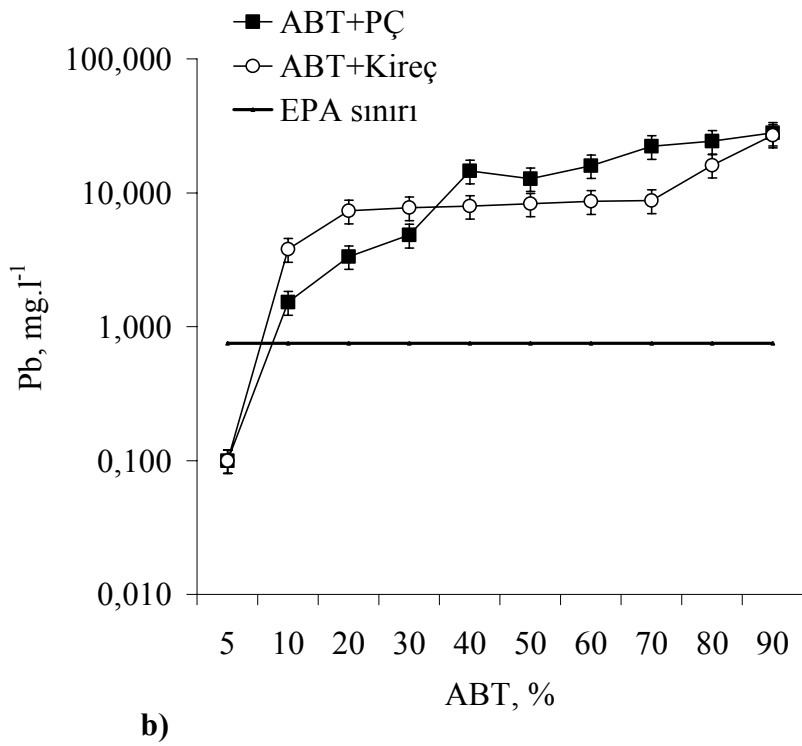
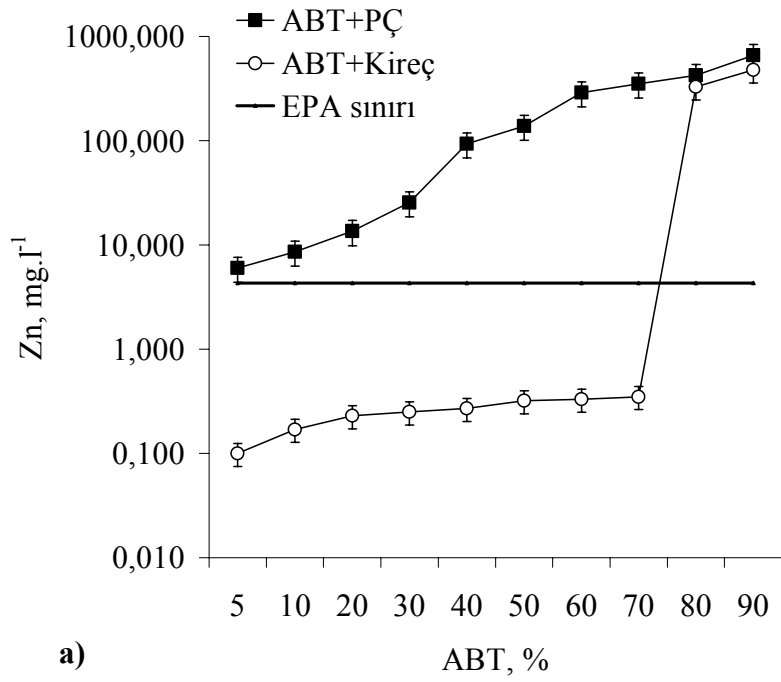
ABT'nin pH'ı, özgül yüzey alanı ve özgül ağırlığı sırasıyla 10.95, 1800 cm²g⁻¹ ve 4.30 g cm⁻³'dir. ABT'nin TCLP ekstraksiyonu ardından giriş Zn ve Pb konsantrasyonları sırasıyla 851 mg l⁻¹ ve 41 mg l⁻¹ olarak ölçülmüştür. Kullanılan Portland çimentosu %0,42'lik Na₂O içeriğiyle düşük-alkalilikte ASTM tipi olarak

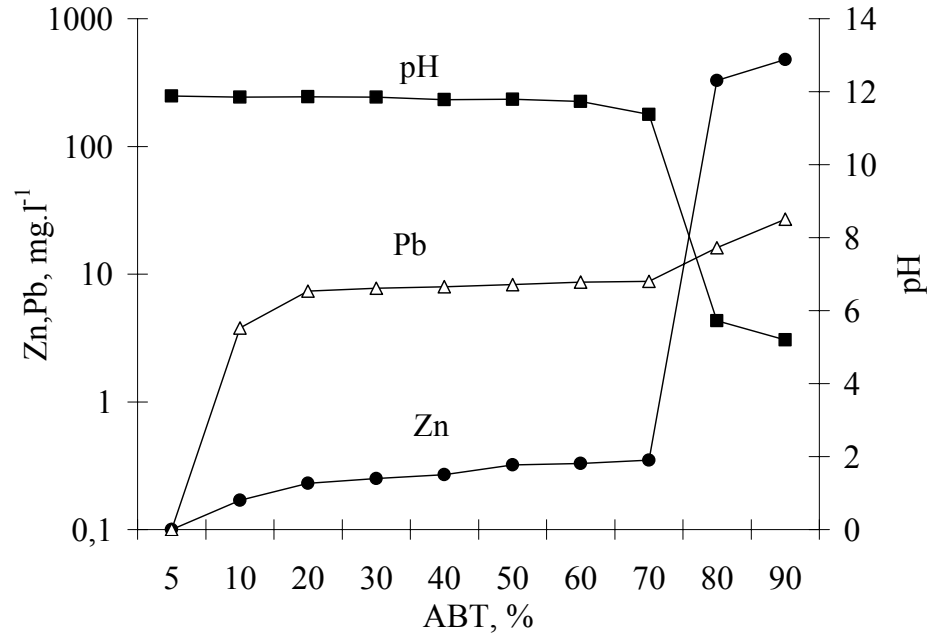
sınıflandırılabilir. Normal ASTM tip Portland çimentolarının alkali içeriğinin %0,91-0,94 aralığında olduğu bilinmektedir (Shi ve Spence 2004).

4.6.1. Kireçle Stabilizasyon

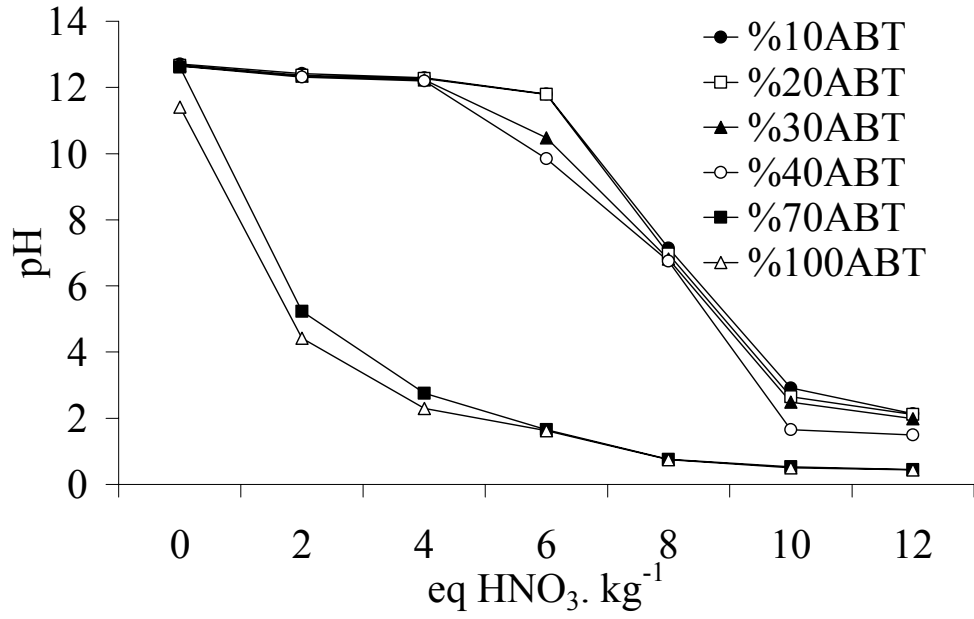
Stabilizasyon terimi tamponlama kapasitesi olan bir madde ile sistem pH'nın ağır metallerin çözünürlüğünün minimum olduğu bir noktaya getirilmesi yoluyla yapılan arıtım olarak da ifade edilmektedir (Conner 1990). Çalışmanın bu aşamasında ABT ilk olarak kireçle stabilize edilmeye çalışılmıştır. Ağır metallerin çökmesi için alkali bir ortam oluşturan kireç birçok atık yöneticisi tarafından stabilizasyon amacıyla kullanılmaktadır.

ABT'nin kireçle stabilizasyonundan elde edilen sonuçları Şekil 4.48'de görülmektedir. Kireç tek başına bağlayıcı olarak kullanıldığında %70 gibi yüksek oranlarda ABT içeriğinde bile Zn'yi stabilize edebilmektedir (Şekil 4.48 a). TCLP sonrası elde edilen Zn sızmasının depolama şartlarını sağladığı görülmektedir. Ancak örneklerdeki ABT içeriği %70'den %80'e çıktığında Zn sızmasının ani bir şekilde artarak depolama şartlarının üzerine çıktığı görülmektedir. Bu ani artış aynı noktada pH'ın ani düşüşüyle açıklanabilmektedir (Şekil 4.48 c). Örneklerdeki ABT içeriği %70'den %80'e çıktığında Zn sızmasının 0.35 mg l^{-1} 'den 328.8 mg l^{-1} 'e çıktığı ve pH'ın 11.38'den 5.72'ye düştüğü görülmüştür.





c)



d)

Şekil 4.48. ABT'nin kireçle stabilizasyonu

a) Zn sızması, b)Pb sızması, c) pH değişiklikleri, d) Asit nötralizasyon kapasitesi

Aynı örneklerde elde edilen Pb sızmasına bakıldığında, kireçle stabilizasyon sonuçlarının Portland çimentosuyla yapılan stabilizasyon sonuçlarından çok da farklı olmadığı görülmüştür (Şekil 4.48 b). %5 ABT'den fazla atık içeren örnekler EPA Pb sınır şartını sağlayamamıştır. 11.4-11.9 aralığındaki bu yüksek pH ortamında Pb'nin amfoterik karakteri nedeniyle tekrar çözüldüğü görülmüştür. Bu pH şartlarında Pb sızması 3.79-8.76 mg l⁻¹ aralığında değişim göstermiştir. Örneklerdeki ABT içeriği %70'den %80'e yükseldiğinde ve pH 11,38'den 5,72'ye düştüğünde Pb sızması, Zn sızmasına benzer bir şekilde artış göstermiştir. Örneklerdeki ABT oranı arttıkça asit nötralizasyon kapasitesi azalmıştır (Şekil 4.48 d).

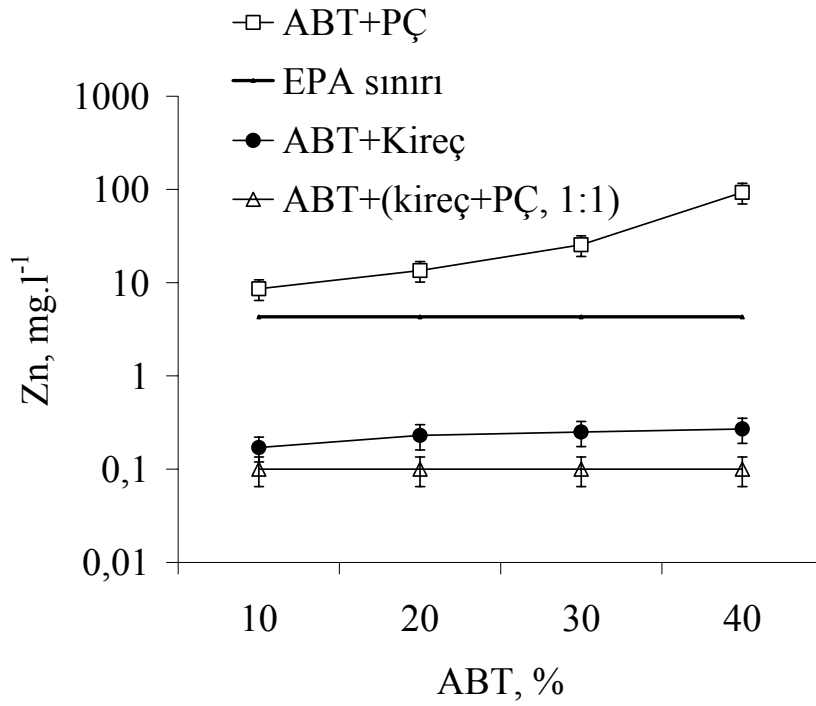
Kireçle sağlanan pH koşulları Zn stabilizasyonu için uygun ancak Pb stabilizasyonu için yüksektir (Şekil 4.48). Pb bu yüksek pH koşullarında amfoterik davranış ve yüksek çözünürlük sergilemiştir. Genelde stabilizasyon açısından yüksek pH koşulları istenir, çünkü pH 7,5-11 aralığında metal hidroksitlerin çözünürlüğünün minimum olduğu bilinmektedir (Conner 1990). Ancak bütün metaller aynı pH'da minimum çözünürlüğe ulaşamazlar. Bu aşamada Zn ve Pb stabilizasyonunda görülen farklılığın nedeni de bu olmuştur.

4.6.2. Kireç ve Portland Çimentosu Karışımıyla Stabilizasyon

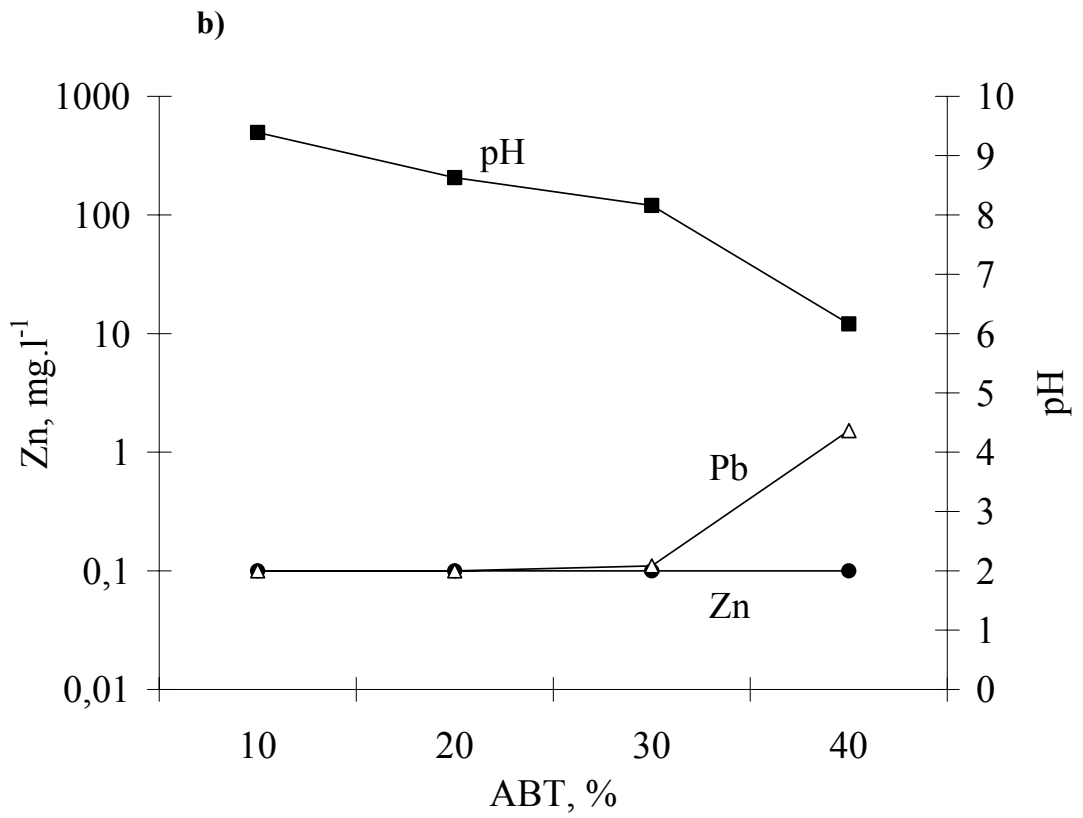
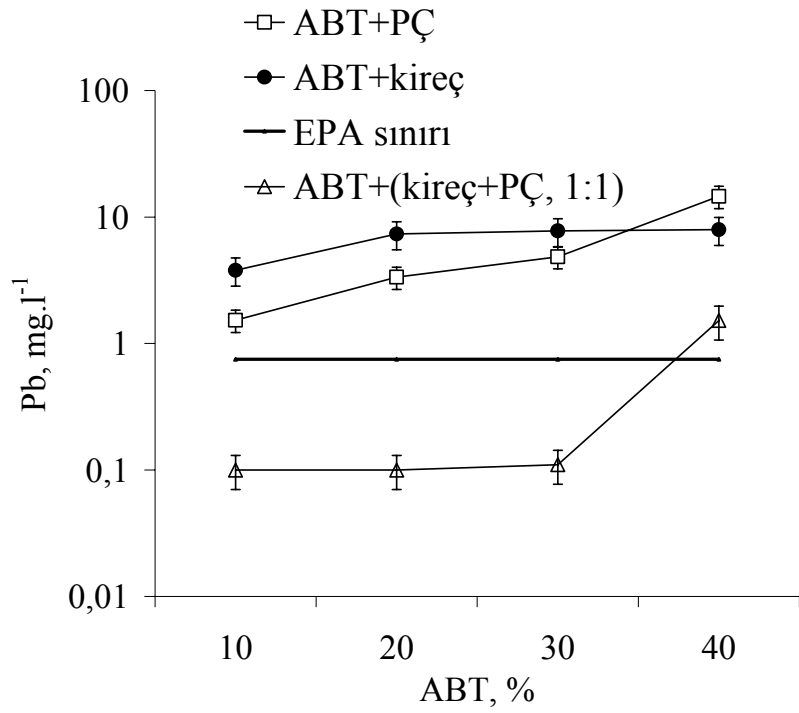
Çalışmanın bu aşamasında aşağıdaki faktörler gözönünde bulundurularak yeni bir formülasyon denenmiştir: a) Sistemin optimum pH'ının metaller arasında kurulacak bir uzlaşma aralığında olması gereklidir. b) Sadece kireçle yapılan stabilizasyonda 11,4'ün üzerinde pH değerleri elde edilmektedir ve bu değerler Pb'nin tekrar çözünmesine neden olmaktadır. c) Sadece Portland çimentosuyla yapılan stabilizasyonda 5,0'ın altında pH değerleri elde edilmektedir ve bu değerler Zn ve Pb stabilizasyonu açısından düşük değerlerdir. Yeni formülasyon için kireç ve Portland çimentosu 1:1 oranında karıştırılarak bir bağlayıcı hazırlanmış ve ABT bu karışımla stabilize edilmeye çalışılmıştır.

ABT'nin kireç ve PÇ karışımıyla (1:1) stabilizasyonu sonucu elde edilen sonuçlar Şekil 4.49'de görülmektedir. Kireç ve PÇ karışımının (1:1) bağlayıcı olarak kullanılması sonucunda Zn ve Pb stabilizasyonu açısından umut vadeden sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 4.49 a ve b). Zn ve Pb sızma değerlerinin, sadece kireç veya sadece

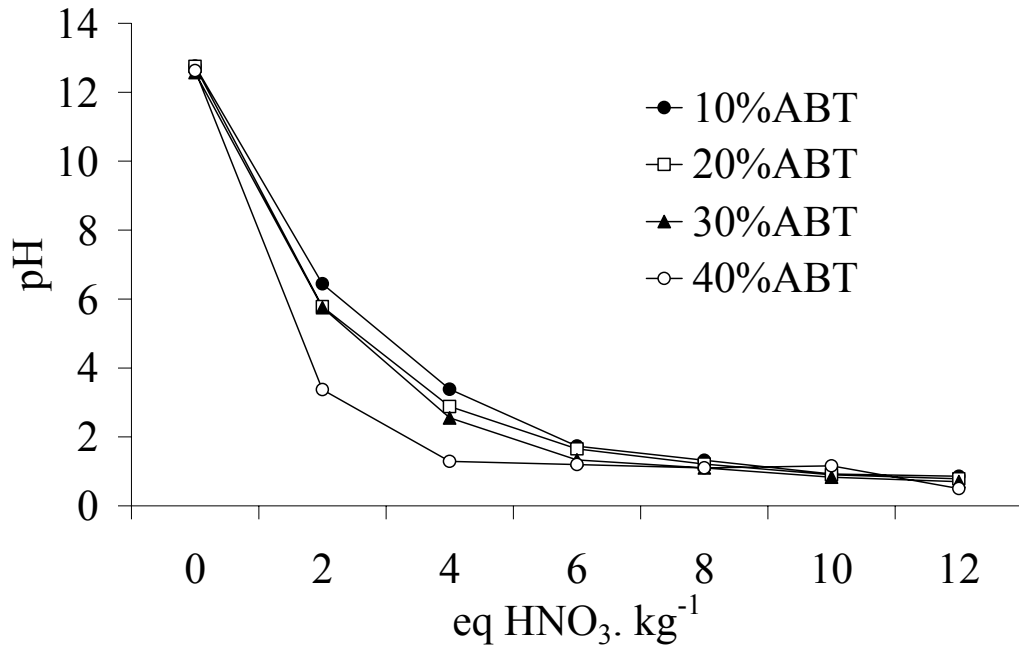
Portland çimentosuyla yapılan stabilizasyonda elde edilen sızma değerlerinden düşük olduğu görülmüştür. Örneklerdeki ABT içeriği %30'dan %40'a çıkarıldığında Pb sızmasında bir artış görülmüştür. Bu artışın nedeninin aynı noktada pH seviyesinde görülen düşme olduğu düşünülmektedir. Örneklerdeki ABT içeriği %30'dan %40'a yükseldiğinde pH 8,16'dan 6,16'ya düşmüş ve Pb sızması 0,11'den 1,52'ye yükselmiştir (Şekil 4.49c). Bu değer depolama alanı sınır değerinin üzerindedir. ABT içeriği %30'dan %40'a çıktıkça, sistemin asit nötralizasyon kapasitesi Şekil 4.49 c'de görüldüğü gibi düşmüştür.



a)



c)



d)

Şekil 4.49. ABT'nin kireç ve PÇ karışımıyla stabilizasyonu (karışım oranı 1:1)

a) Zn sızması, b)Pb sızması, c)pH değişiklikleri, d)Asit nötralizasyon kapasitesi

ABT'yi kireç ve PÇ karışımıyla stabilize etmek mümkündür (Şekil 4.49). Karışım hem Zn hem de Pb stabilizasyonu için uygun bir pH ortamı sağlamaktadır. Pb, Zn ile kıyaslandığında pH değişikliklerine karşı daha hassastır ve daha dar bir çözünmezlik aralığı vardır (Conner 1990, Shi ve Spence 2004). Bu nedenle Pb, ABT stabilizasyonunda sınırlayıcı ağır metal olarak çalışır ve sistem pH'ının öncelikle Pb çözünmezliğine göre ayarlanması gereklidir. Bu gözlem literatürde daha önce yayınlanmış bazı çalışmaları da doğrulamaktadır (Stegemann 2005).

Sonuç olarak ABT stabilizasyonu için optimum bir formülasyon:

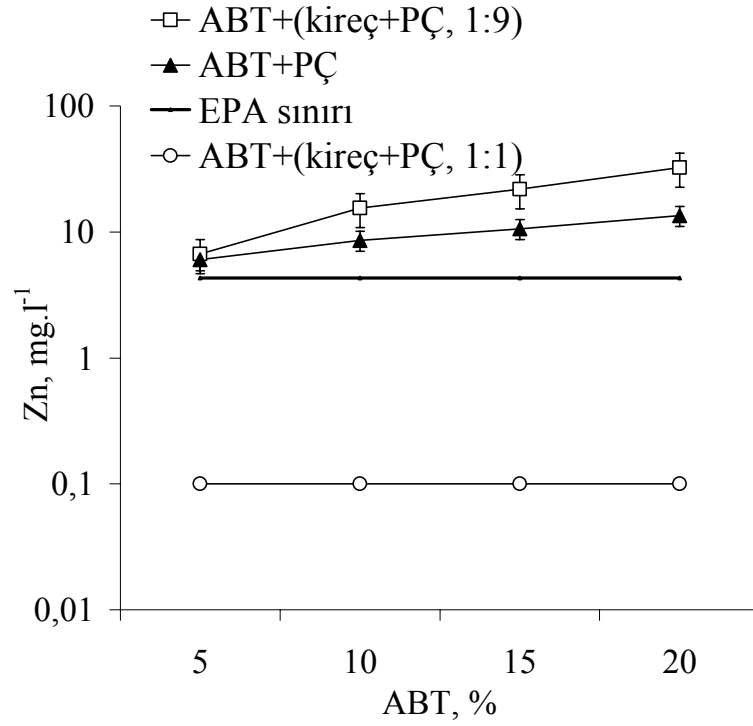
%30 Atık BacaT+%35 Kireç+ %35 Portland çimentosu

olarak verilebilir.

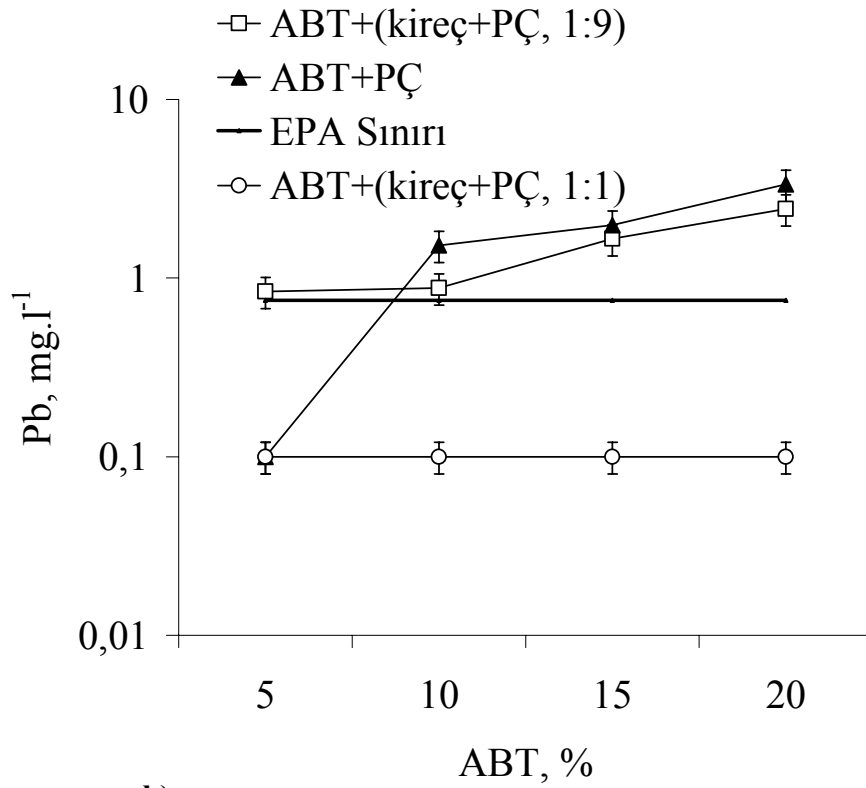
Metaller sadece metal hidroksit olarak çökelmeyebilirler, farklı fazlar da oluşturabilirler. Bu çalışmada Zn stabilizasyonunda görülen durum buna örnektir. Zn(OH)₄⁻² ve Zn(OH)₃⁻ hidroksi kompleksleri 8'in üzerindeki pH koşullarında oluşabilmektedirler (Cocke ve Mollah 1993). Bu komplekslerin anyonik özellikleri

onların çimento hidratasyonu esnasında oluşan C-S-H'nin negatif yüzeyine tutunmalarını engellese de kalsiyum çinko kompleks hidrat bileşimini ($\text{Ca Zn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oluşturabilmektedirler (Mollah ve Cocke 2000, Li ve ark. 2001). Zn'den farklı olarak Pb, çimento hidratasyonu esnasında yeni bir faz oluşturmaz (Rosetti ve Medici 1995). Pb yüzey türlerinin yüksek pH koşullarında çözelti içerisinde negatif türler oluşturma eğilimleri vardır (Cocke ve Mollah 1993). Yüksek pH koşullarında Pb'nin çözünmüş türlerinin Pb^{42} , $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ve $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ olduğu bilinmektedir (Asavapisit ve ark. 1997, Li ve ark. 2001). Bu çalışmada Zn'nin Pb'den daha az sızmasının bir başka nedeni de Zn'nin yüksek pH koşullarında yeni bir kristal faz oluşturması olabilir.

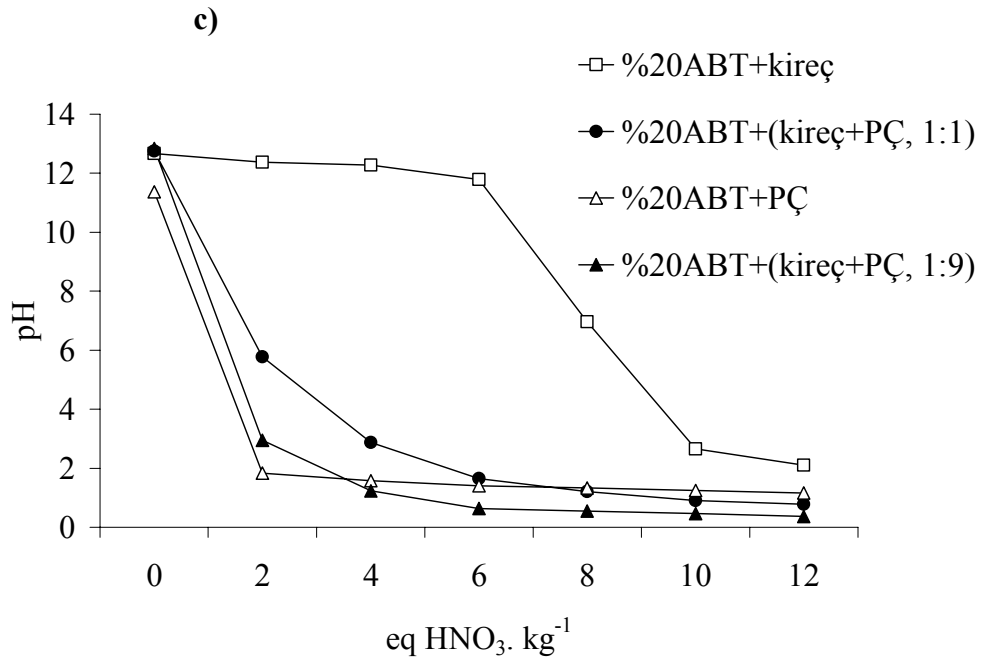
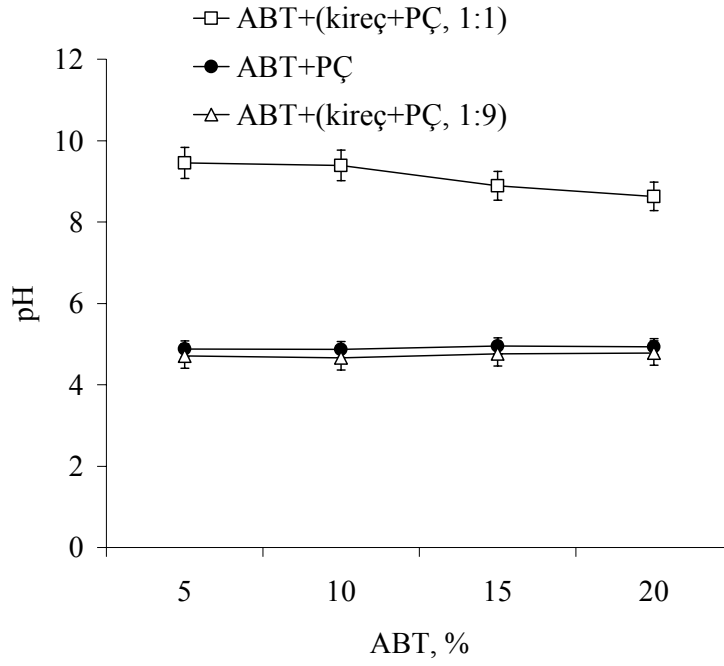
Düşük oranda kireç uygulamasının ABT stabilizasyonundaki etkisini araştırmak için kireç ve çimentonun farklı bir kombinasyonu hazırlanmıştır. Kireç ve PÇ 1:9 oranında karıştırılarak bağlayıcı hazırlanmıştır. Kireç ve PÇ'nin iki karışım oranıyla elde edilen sonuçların bir karşılaştırması Şekil 4.50'da sunulmaktadır. Karışım oranı 1:9'un, karışım oranı 1:1'den daha yüksek Zn ve Pb sızması verdiği görülmüştür (Şekil 4.50 a ve b). Karışım oranı 1:9'un nihai (TCLP testinden sonra) sızıntı suyu pH'ı, karışım oranı 1:1'in pH'ından daha düşük bulunmuştur (Şekil 4.50 c). Düşük oranda kireç ilavesinin örneklerin asit nötralizasyon kapasitesini artırmadığı görülmüştür (Şekil 4.50 d). Bu durumda düşük miktardaki kireç yalnızca Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarını ve bu yüzden de çimento matriksinin asidik TCLP çözeltisine karşı hassasiyetini artırmıştır. Portlandit içerisinde çatlaklar oluşabilmektedir (Zampini ve Shah 1998, Rao 2003) ve çatlakların varlığından dolayı örneklerin asidik TCLP çözeltisine duyarlılığı artmış olabilir. Sonuç olarak karışım oranı 1:9, 1:1'den daha yüksek Zn ve Pb sızması vermiştir.



a)



b)



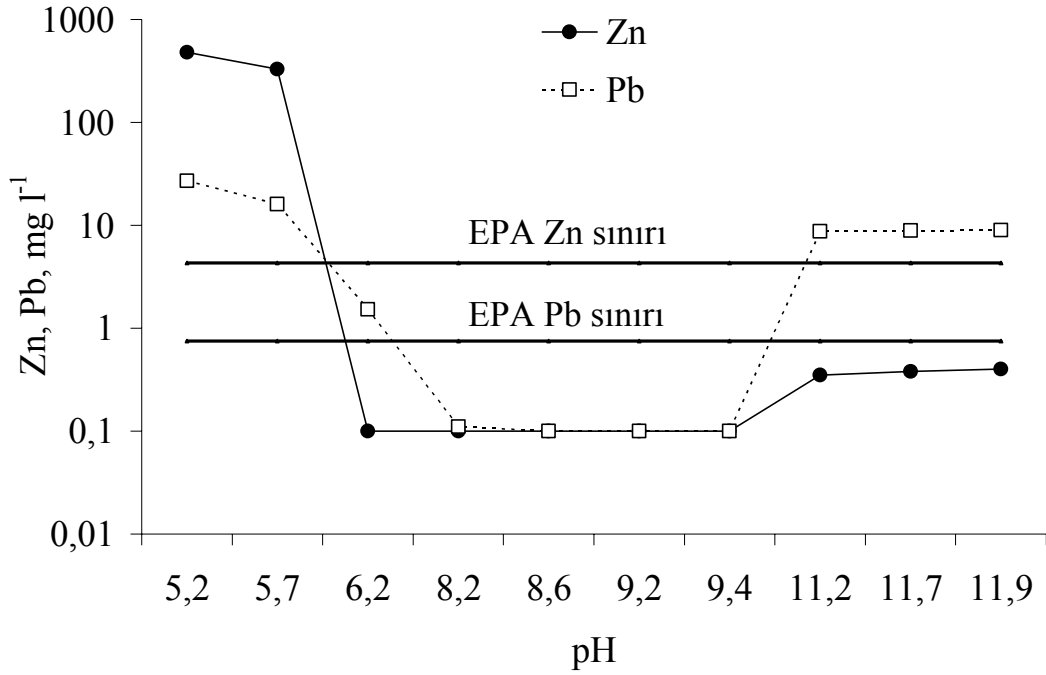
d)

Şekil 4.50. ABT'nin kireç ve PÇ karışımıyla stabilizasyonu (karışım oranı 1:9)

a)Zn sızması, b) Pb sızması, c)pH değişimi, d) Asit nötralizasyon kapasitesi

4.6.3. pH ve Sızdırmazlık

ABT içeren örneklerdeki ağır metal sızması ve nihai sızıntı suyu pH'ı arasındaki ilişki Şekil 4.51'de görülmektedir. Zn ve Pb farklı oranlarda sızma göstermişlerdir. Sızma durumunun nihai sızıntı suyu pH'ı ile yakından ilişkisi olduğu düşünülmektedir. Zn sızmasının depolama sınır değerinin altında kalabilmesi için pH'ın 6,2-11,9 arasında ayarlanması gereklidir (Şekil 4.51). Sınır değerlerin altındaki Pb sızması ise pH 8,2-9,4 aralığında görülmüştür. Bu nedenle ABT'nin stabilize edilerek depolanabilecek duruma getirilmesi için sistemin pH'ının 8,2-9,4 aralığına ayarlanmasının gerektiği sonucuna varılabilir. Bu pH şartları kireç ve Portland çimentosunun 1:1 oranında karıştırılarak ana bağlayıcı olarak kullanılması yoluyla sağlanmıştır. Ağırlıkça %30'a kadar ABT bu bağlayıcıyla stabilize edildiğinde evsel atıklarla birlikte depolanmaya uygun tehlikesiz bir ürün elde edilmiş olacaktır.



Şekil 4.51. Sızıntı suyunun pH'ıyla Zn ve Pb sızması arasındaki ilişki (TCLP)

4.6.4. Aşama 4: Sonuçlar

Kireç tek başına ana bağlayıcı olarak kullanıldığında ABT içerisindeki Zn'yi stabilize etmiştir ancak Pb'yi depolama şartlarını sağlayacak derecede stabilize edememiştir. Kireç tarafından sağlanan yüksek pH şartları, Pb'nin amfoterik karakterini göstermesine ve tekrar çözünmesine neden olmuştur.

Kireç ve PÇ karışımının (karışım oranı 1:1) bağlayıcı olarak kullanılması sonucunda Zn ve Pb stabilizasyonu açısından umut vadeden sonuçlar elde edilmiştir. Zn ve Pb sızma sonuçları sadece kireç veya sadece PÇ kullanılarak elde edilen sonuçlardan daha düşük bulunmuştur. %30'a kadar ABT'nin bu karışım formülasyonu ile stabilize edilebileceği görülmüştür. Bu çalışmanın bulgularıyla ABT stabilizasyonu için uygun formülasyon aşağıdaki gibi verilebilir:

%30 Atık baca tozu+ %35 Kireç+ %35 Portland çimentosu

Portland çimentosuna düşük miktarda kireç ilavesi (karışım oranı 1:9) yoluyla hazırlanan bağlayıcı ile yapılan stabilizasyon sonucunda karışım oranı 1:1 ile elde edilenden daha yüksek Zn ve Pb sızması elde edilmiştir. Düşük miktardaki kireç nihai sızıntı suyu pH'ını yükseltmemiş ve ağır metallerin sızmasını önleyememiştir.

ABT stabilizasyonu için en önemli faktörün nihai sızıntı suyu pH'ı olduğu görülmüştür. Bu bulgu literatürde daha önce yayınlanmış bazı çalışmalarla doğrulanmıştır (Stegemann ve ark. 2000, Pereira ve ark. 2001). Bu çalışmanın bulgularına göre ABT'nin depolamaya uygun hale getirilecek şekilde stabilize edilebilmesi için stabilizasyon sisteminin nihai sızıntı suyu pH'ının 8,2-9,4 aralığına ayarlanması gerekmektedir.

5. SONUÇLAR

5.1. Çelik Sanayi Atık Baca Tozu Stabilizasyonu

Yapılan çalışma sonucunda, çelik sanayiinde üretilen tehlikeli baca tozlarının stabilizasyon / solidifikasyon yöntemiyle tehlikesiz hale getirilmesinin mümkün olduğu görülmüştür. Ancak yöntemin çelik sanayi atık baca tozuna başarıyla uygulanması çeşitli faktörlere bağlıdır:

1. S/S sisteminin başarısı çimento hidrasyonu ile yakından ilişkilidir. Atık baca tozu (ABT) ise çimento hidrasyonu olumsuz yönde etkilemekte, geciktirmekte, bazen de engellemektedir. ABT çimento hidrasyonunun tersi yönünde davranış gösterdiğinden arıtımı zor bir atık olarak karşımıza çıkmaktadır. Buna paralel olarak bu atığın varlığı betonun basınç dayanımını azaltmaktadır. Elde edilen ürünün basınç dayanım değerleri oldukça düşük olduğundan bu atığın yüksek miktarlarda, beton katkı malzemesi olarak kullanımı ve bu şekilde geri kazanımı mümkün olmamıştır.

2. Çeşitli atıkların stabilizasyonunda bağlayıcı malzeme olarak başarıyla uygulanan çimento fırını tozu ve uçucu kül gibi katkılar ABT stabilizasyonunda başarılı olmamaktadırlar. Bu katkılar ince yapıları nedeniyle ABT'nin çimento tanecikleriyle reaksiyonlarını fiziksel olarak engelleyebilmekte, S/S verimini azaltmaktadırlar. Bu katkılarının kullanımı sonucunda hem basınç dayanımı değerlerinde düşme hem de ağır metal sızma oranlarında artış görülmüştür.

3. Portland çimentosuyla yapılan S/S çalışması sonucunda ABT içerisindeki ağır metallerin (Zn ve Pb) büyük oranda tutulabildiği, ancak elde edilen nihai sızma sonuçlarının atığın evsel atıklarla birlikte depolanabilmesi için yüksek olduğu görülmüştür. Atığın içerisindeki ağır metallerin yüksek oranlarda bulunması atığın arıtımını daha da zorlaştırmaktadır. Atığın tehlikesiz hale geldiğini belirleyen ve dünyada kullanılan en yaygın test TCLP'dir. Bu çalışmada atığın TCLP sonuçlarına göre yasal depolama kriterleri sağlayamaması durumunda tehlikeli atık depolama alanına gönderilmeden önce SPLP testinin denenmesi ve SPLP testini geçen atığın ayrı bir depolama alanına kısa-dönemli olarak depolanması önerilmiştir. Bu çalışmada

ABT'nin SPLP testinden sonra depolama şartlarını sağladığı, ancak asit nötralizasyon kapasitesinin uzun dönem depolamaya izin vermediği görülmüştür. Uzun dönemde asit yağmurlarında bile ağır metal sızdırma ihtimalinin varlığı görülmüştür.

4. Yüksek miktarlardaki ABT'nin yapı malzemesi olarak geri kazanılamayacağı anlaşıldıktan sonra, S/S çalışmalarında agrega kullanımının gereksiz olduğu görülmüştür. Agregaya olarak kullanılan kumun sızıntı suyu pH'ının düşmesine ve Zn ve Pb sızmasının artmasına neden olduğu görülmüştür. Kum kullanımı sadece sızmayı değil depolanacak atığın hacmini, dolayısıyla arıtmanın maliyetini artırmaktadır.

5. Çalışma esnasında, ABT'nin suyla kolayca reaksiyona giren metaller içerdiğinden havadaki nemi kolayca absorbe edebildiği ve aglomer oluşturduğu görülmüştür. Atığın aglomer oluşturması yüzey alanında düşmeye neden olmakta ve stabilizasyon sürecinin verimini etkilemektedir. Bu nedenle ABT'nin arıtılmak üzere biriktirilmesi esnasında nem almamasına ve açıkta bırakılmamasına dikkat etmek gerekmektedir. Atık özelliklerinin S/S verimini etkilediği görülmüştür. Sadece ağır metal içeriğinin değil özgül yüzey alanı, alkali içeriği ve asit nötralizasyon kapasitesi gibi özelliklerin de S/S için önemli faktörler olduğu görülmüştür. ABT'nin düşük alkali içeriği de ABT'nin ve S/S ürünlerinin düşük asit nötralizasyon kapasitesini belirleyen faktörlerden biridir.

6. ABT taneciklerinin öğütme yoluyla küçültülmesinin ve bu sayede yüzey alanının artırılmasının %60'a kadar atık içeren örneklerde S/S verimini artırdığı görülmüştür. Stabilizasyondan önce tanecik boyutunun küçültülmesinin atığın bağlayıcılarla daha fazla reaksiyona girmesi açısından faydalı olduğu görülmüştür. Ancak Portland çimentosuyla yapılan stabilizasyon, öğütme işlemine rağmen depolanabilirlik açısından yeterli sonuçları sağlayamamıştır. Öğütmeyle daha yüksek verim elde edilmesine rağmen yasal sınır değerler sağlanamadığından ABT stabilizasyonu için öğütme gerekli bulunmamıştır. Bu işlem arıtmanın maliyetini artıracaktır.

7. Portland çimentosunun tek başına ABT stabilizasyonunda başarılı olmadığı sadece %5'e kadar ABT'yi tehlikesiz hale getirebildiği görülmüştür. Bu nedenle bağlayıcı olarak yalnız başına kireç ve Portland çimentosu yanında kireç denenmiştir. Kirecin tek başına ana bağlayıcı olarak kullanılması durumunda ABT içerisindeki Zn'nin stabilize olduğu ancak Pb'nin depolama şartlarını sağlayacak derecede

tutulmadığı görülmüştür. Kireç tarafından sağlanan yüksek pH şartları, Pb'nin amfoterik karakterini göstermesine ve tekrar çözünmesine neden olmuştur. Kireç ve PÇ karışımının (karışım oranı 1:1) bağlayıcı olarak kullanılması sonucunda ise Zn ve Pb stabilizasyonu açısından umut vadeden sonuçlar elde edilmiştir. Zn ve Pb sızma sonuçları sadece kireç veya sadece PÇ kullanılarak elde edilen sonuçlardan daha düşük bulunmuştur. %30'a kadar ABT'nin bu karışım formülasyonu ile stabilize edilebileceği görülmüştür. Bu çalışmanın bulgularıyla ABT stabilizasyonu için uygun formülasyon aşağıdaki gibi verilebilir:

%30 Atık baca tozu+ %35 Kireç+ %35 Portland çimentosu

8. ABT stabilizasyonu için en önemli faktörün nihai sızıntı suyu pH'ı olduğu görülmüştür. Bu çalışmanın bulgularına göre ABT'nin depolamaya uygun hale getirilecek şekilde stabilize edilebilmesi için stabilizasyon sisteminin nihai sızıntı suyu pH'ının 8,2-9,4 aralığına ayarlanması gerekmektedir.

5.2. Türkiye'de Stabilizasyon ve Solidifikasyon Teknolojisinin Uygulanması

S/S teknolojisi, tehlikeli atık arıtımı alanında dünyada 1970'li yıllardan beri uygulanıyor olmasına rağmen ülkemizde ticari anlamda yaygınlaşmış bir teknoloji değildir. Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'nin ilk olarak 1995 yılında çıkarılması ve bu alandaki yasal yaptırımların gecikmiş olmasının bundaki rolü büyüktür. 2005 yılında Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği AB direktifleri uyarınca güncellenmiştir ancak yönetmeliğe tüm kurumların, sektörlerin ve endüstrinin henüz yeterince adapte olduğu düşünülmemektedir.

Yönetmelik yaptırımlarının güçlenmesiyle birlikte İZAYDAŞ'a alternatif olabilecek tehlikeli atık bertaraf metotları araştırılacak ve uygulanmaya başlanacaktır. Bu çalışmanın da bu alanda atılmış adımlardan biri olarak yerini bulması beklenmektedir.

S/S teknolojisinin büyük ölçekte ve ticari olarak yaygın şekilde uygulanması Türkiye'nin kaynakları açısından zor görünmemektedir. S/S teknolojisindeki en yaygın bağlayıcı olan çimento ülkemizde istenen kalitede ve miktarda üretilebilmektedir.

Bunun yanında kireç de uygun maliyetle ve ticari olarak bulunabilmektedir. Atık olarak ortaya çıkan termik santral uçucu külü ve çimento fırını tozu da yüksek miktarlarda bulunabilmekte ve literatürden de bilindiği gibi çeşitli atıklara başarıyla uygulanabilmektedir. Bu nedenle elimizdeki bu kaynaklardan faydalanarak geri kazanılamayan tehlikeli atıkları S/S teknolojisiyle tehlikesiz hale getirmeye yönelik daha fazla akademik ve uygulamalı çalışma yapılması gerekmektedir. Ülkemizdeki sadece yakma ve depolamaya dönük tehlikeli atık bertaraf seçeneklerinin artırılması gerekmektedir.

Ülkemizdeki tek lisanslı tesis olan İZAYDAŞ, tehlikeli atıklar için yakma ve depolama hizmeti vermektedir. Kapasitesi sınırlıdır. Sadece Marmara Bölgesi'ne hitap edebilmektedir. Diğer bölgelerde üretilen tehlikeli atıklar için ise uygun bir bertaraf merkezi bulunmamaktadır. S/S teknolojisi bu bölgeler için de çevresel bir çözüm sunabilecektir. Bunun için ise bir yakma tesisine oranla çok daha düşük bir yatırım ve işletme maliyeti yeterli olacaktır.

Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'nde tehlikeli atık ve depolama sınır değerleri verilmekte ancak ölçümlerin hangi metoda göre yapılacağı belirtilmemektedir. Yönetmeliğin bu bilgiler ve alternatif bertaraf metodlarını da kapsayacak şekilde kılavuzlarla desteklenmesi gerekmektedir. Arıtma yöntemlerinin yanı sıra arıtılmış atıkların değerlendirilmesi için fiziksel ve kimyasal testleri içeren protokoller hazırlanmalı ve bu protokolün uygulanması mekanizması işletilmelidir.

5.3. Araştırmacılar İçin Öneriler

Bu çalışma çelik sanayinde üretilen atık baca tozlarının S/S teknolojisiyle arıtımına yönelik yürütülmüştür ancak diğer atıklarla yürütülecek S/S çalışmaları için de değerli bulgular içermektedir. Özellikle çinko ve kurşun içeren atıkların stabilizasyonunda çalışma bulgularından faydalanılabilecektir. ABT arıtma süreci her ne kadar derinlemesine incelenmeye çalışıldıysa da zaman ve maliyet açısından çeşitli sınırlar konmak zorunda kalmıştır. Araştırmacılar bu farklı şartları sağlayarak aynı atık üzerinde de farklı denemeler yapabilirler:

1. Çalışmada örneklerin çoğunda su/katı oranı 0,4 olarak sabit tutulmuştur. Ancak su/katı oranı S/S verimini etkileyebilecek önemli bir faktör olduğu için farklı oranlarda da benzer deneyler yapılabilir ve sonuçlar verim açısından karşılaştırılabilir.

2. Portland çimentosu yanında kullanılan bağlayıcı oranları değiştirilebilir, farklı karışım tasarımları hazırlanabilir ve farklı su/katı oranlarında durum izlenebilir.

3. Silis dumanı, kireç fırını tozu, yüksek fırın cürufu gibi bağlayıcılarla denemeler yapılabilir.

4. Bu çalışmada sızma testi olarak TCLP ve SPLP testi uygulanmıştır. Literatürden bilinen farklı sızma testleri de uygulanarak ABT'nin hangi aşamada hangi metalleri sızdırdığı belirlenebilir. Ardışık ekstraksiyon prosedürü bu tür sızma testlerinden biridir.

5. Kireç ve Portland çimentosuyla yapılan çalışma kimyasal katkı maddeleri uygulanarak tekrar denenebilir.

6. ABT'nin S/S yöntemiyle bertaraf maliyetinin ekonomik olduğu düşünülmektedir. Ancak detaylı bir maliyet araştırması bu çalışmanın kapsamı dışında kalmıştır. Araştırmacılar maliyet araştırması yaparak bu metodun ticari olarak yaygınlaşma potansiyelini artırabilirler.

S/S teknolojisi umut vadeden bir teknolojidir. Atığın geri kazanım seçeneği uygun olmadığında bu teknoloji uygulanarak atık bertarafına ekonomik bir çevresel çözüm bulmak mümkündür. Bu nedenle farklı atıklar üzerinde de S/S denemeleri yaparak teknolojinin uygulanma şartlarının belirlenmesi özellikle Türkiye şartları için gereklidir.

KAYNAKLAR

ALBINO, V., CIOFFI, R., VITO, B.D ve L. SANTORO. 1996. Evaluation of solid waste stabilization process by means of leaching tests. *Environmental Technology*, 17: 309-315.

AL-ZAID,R. Z., AL-SUGAIR, F.H. ve A.I. NEGHEIMISH. 1996. Investigation of potential uses of electric arc furnace dust in concrete. *Cement and Concrete Research*, 27(2): 267-278.

AL-ZAID, R. Z., AL-SUGAIR, F.H ve A.I. NEGHEIMISH. 1997. Investigation of potential uses of electric arc furnace dust in concrete. *Cement and Concrete Research*, 27 (2): 267-278.

ANDRES, A., VIGURI, J.R. ve A. IRABIEN. 1991. Inertization of toxic wastes. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 31-32: 593-601.

ANDRES, A., ORTIZ, I., VIGURI, J.R. ve A. IRABIEN. 1995. Long-term behavior of toxic metals in stabilized steel foundry dusts. *Journal of Hazardous Materials*, 40:31-42.

ANDRES, A. ve J.A. IRABIEN. 1994. The influence of binder/waste ratio on leaching characteristics of solidified/stabilized steel foundry dusts, *Environmental Technology*, 15: 343-351.

ANONİM. 1989a. National Occupational Health and Safety Commission. (NOHSC) 1989. *Foundry Health Hazards*, Australian Government Publishing Service, Canberra, Australia; p. 6-8.

ANONİM. 1989b. U. S. Environmental Protection Agency, *Stabilization / Solidification of CERCLA and RCRA Wastes, Physical Tests, Chemical Testing Procedures, Technology Screening, and Field Activities*, EPA/625/6-89/022, p.1-56.

ANONÍM. 1989c. ASTM C 150-86. Standard Specification for Portland Cement. Annual Book of ASTM Standards Section 4, Construction: Philadelphia, PA 19103-1187 U.S.A. Vol. 04.01, p.115-119.

ANONÍM. 1989d. ASTM C 618-89. Standard Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use As a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete. Annual Book of ASTM Standards Section 4, Construction: Philadelphia, PA 19103-1187 U.S.A. Vol. 04.02, p. 296-298.

ANONÍM. 1989e. ASTM C 778-87. Standard Specification for Standard Sand. Annual Book of ASTM Standards Section 4, Construction: Philadelphia, PA 19103-1187 U.S.A. Vol. 04.01, p. 333-334.

ANONÍM. 1989f. ASTM C109-88. American Society for Testing Materials. Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars, Annual Book of ASTM Standards Section 4. Construction: Philadelphia, PA 19103-1187 U.S.A. Vol. 04.01, p. 57-61.

ANONÍM. 1989g. ASTM 204-84. American Society for Testing Materials. Standard Test Method for Fineness of Portland Cement by Air Permeability Apparatus, Annual Book of ASTM Standards Section 4. Construction: Philadelphia, PA 19103-1187 U.S.A. Vol. 04.01, p. 156-162.

ANONÍM. 1989h. ASTM C 807-89. Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement Mortars Using Portions of Prisms Broken in Flexure. Annual Book of ASTM Standards Section 4, Construction: Philadelphia, PA 19103-1187 U.S.A. Vol. 04.01, p. 358-361

ANONÍM. 1992. USEPA Method 1311, Toxicity Characteristics Leaching Procedure.

ANONİM. 1993 b, USEPA, Solidification / Stabilization of Organics and Inorganics-Engineering Bulletin, EPA/540/ S-92/015, USEPA Washington. 13 p.

ANONİM. 1994. USEPA Method 1312, Synthetic Precipitation Leaching Procedure.

ANONİM. 1999. EPA, Land Disposal Restrictions Phase II- Universal Treatment Standards, and Treatment Standards for Organic Toxicity Characteristics Wastes and Newly Listed Wastes, Final Rule, U. S. Environmental Protection Agency, Title 40 Federal Regulations (CFR), 7-1-99 Edition, Part 268.

ANONİM 2001a. American Iron and Steel Institute (AISI), Steel Industry Technology Roadmap, Strategic Planning for Research and Development Committee, Chicago, pp. 97-100.

ANONİM 2001b. European Waste Catalogue, DOCE, L226/3-24. 2000/532/EC, Commission Decisions 2001/118/EC, 2001/119/EC and Council Decision 2001/573/EC.

ANONİM. 2005a. International Labor Organization (ILO), Code of Practice on Safety and Health in the Iron and Steel Industry,. Sectoral Activities Programme, Geneva, Switzerland; pp. 27-30.

ANONİM. 2005 b. Turkish Hazardous Waste Control Regulations, Ministry of Environment and Forestry, issued on March 14, 2005. Official Gazette Number: 25755.

ANONİM. 2006. International Iron and Steel Institute (IISI), Steel in figures: world crude steel production. www.worldsteel.org (Erişim tarihi: Aralık, 2006).

ASAVAPISIT, S., FOWLER, G ve C.R. CHEESEMAN. 1997. Solution chemistry during cement hydration in the presence of metal hydroxide wastes. Cement and Concrete Research, 27: 1249-1260.

ASAVAPISIT, S., NANTHAMONTRY, W ve C. POLPRASERT. 2001. Influence of condensed silica fume on the properties of cement-based solidified wastes. *Cement and Concrete Research*, 31: 1147-1152

BISHOP, P. 1988. Leaching of inorganic hazardous constituents from stabilized/solidified hazardous wastes. *Hazardous Wastes Hazardous Materials*, 5(2): 129-143.

BROWN, T ve P. BISHOP. 1985. The effect of particle size on the leaching of heavy metals from stabilized/solidified waste. In: *Proc. International Conference on New Frontiers in Hazardous Waste Management*.

BROWN, T., SHIVELY, W., BISHOP, P ve D. GRES. 1986. Use of an upflow column leaching test to study the release patterns of heavy metals from stabilized/solidified heavy metal sludges. *Hazardous Industrial Solid Waste Testing and Disposal*, Vol.6, ASTM STP 933, p.79.

COCKE, D.L., ve M.Y.A. MOLLAH. 1993. The chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification / stabilization systems. In: R.D. Spence (Editör), *Chemistry and Microstructure of Solidified Waste Forms*, Lewis Publishers, U.S.A., p. 187-242.

CONNER, J. R ve S.L. HOEFFNER. 1998. The history of stabilization/solidification technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 28(4):325-396.

CONNER, J.R. 1990. *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes*, Van Nostrand Reinhold, New York, pp.426-432.

CONNER, J. 2005. Preface. In: R.D. Spence ve C. Shi (Editörler), *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes*, CRC Press, U.S.A., p. i-ii.

COZ, A., ANDRES, A., SORIANO, S ve A. IRABIEN. 2004. Environmental behaviour of stabilised foundry sludge. *Journal of Hazardous Materials*, B109: 95-104.

CRUELLS, M., ROCA, A ve C. NUNEZ. 1992. Electric arc furnace flue dusts: Characterization and leaching with sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 31: 213-231.

DUTRA, A. J.B., PAIVA, P.R.P ve L.M. TAVARES. 2006. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace dust. *Minerals Engineering*, 19: 478-485.

ERDOĞAN, T.Y. 1995. *Betonu Oluşturan Malzemeler*, ODTÜ, Ankara. 109 s.

FERNANDEZ, A.I., CHIMENOS, J.M. , RAVENTOS, N., MIRALLES, L. , ve F. ESPIELL. 2003. Stabilization of electric arc furnace dust with low-grade MgO prior to landfill. *J. Environ Eng-ASCE*. 129 : 275-279.

FLORES-VELEZ, L.M ve O. DOMINGUEZ. 2002. Characterization and properties of Portland cement composites incorporating zinc-iron oxide nanoparticles. *Journal of Materials Science*, 37: 983-988.

FUESSLE, R.W ve TAYLOR, M.A. 2004. Long-term solidification/stabilization and toxicity characteristic leaching procedure for an electric arc furnace dust. *Journal of Environmental Engineering-ASCE*. 130: 492-498.

GARCIA, M. A., CHIMENOS, J.M., FERNANDEZ, A.I., MIRALLES, J., SEGARRA, M ve F. ESPIALL. 2004. Low-grade MgO used to stabilize heavy metals in highly contaminated soils. *Chemosphere*, 56: 481-491.

GERVAIS, C ve OUKI, S.K. 2002. Performance study of cementitious systems containing zeolite and silica fume: effects of four metal nitrates on the setting time, strength and leaching characteristics. *Journal of Hazardous Materials*, B93, 187-200.

GLASSER, F.P. 1997. Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. *Journal of Hazardous Materials*, 52: 151-170.

GLASSER, F. 2006. Mechanisms and modeling of waste/cement interactions. *Waste Management*, 26: 687-688.

GUEZENNEC, A. G., HUBER, J.C., PATISSON, F., SESSIECQ, BIRAT J.P. ve D. ABLITZER. 2005. Dust formation in electric arc furnace: Birth of the particles. *Powder Technology*, 157: 2-11.

HAMILTON, I.W ve N.M. SAMMES. 1999. Encapsulation of Steel Foundry Bag House Dusts in Cement Mortar, *Cement and Concrete Research*, 29: 55-61.

HOEFFNER,S., CONNER, J ve R. SPENCE. 2005. Stabilization/Solidification Additives. In: R.D. Spence ve C. Shi (Editörler), *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes*, CRC Press, U.S.A., p. 177-195.

JOLICOEUR, C ve M.A. SIMARD. 1997. Chemical Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts. *Cement and Concrete Composites*, 20: 87-101.

JONES, L.W. 1990. Interference mechanisms in waste stabilization/solidification processes. *Journal of Hazardous Materials*, 24:83-88.

KAVOURAS, P., KEHAGIAS, T., TSILIKA, I., G. KAIMAKAMIS, CHRISSAFIS, K., PAPADOPOULOS ,D ve TH. KARAKOSTAS. 2006. Glass-ceramic materials from electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*, article in press.

LAFORST, G ve J. DUCHESNE. 2005. Characterization and leachability of electric arc furnace dust made from remelting of stainless steel. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3):156-164.

LAFORST, G ve J. DUCHESNE. 2006. Stabilization of electric arc furnace dust by the use of cementitious materials: Ionic competition and long-term leachability. *Cement and Concrete Research*, article in press.

LAGREGA, M.D., BUCKINGHAM, P.L ve J.C. EVANS. 1994. *Hazardous Waste Management*, McGraw-Hill, U.S.A., p. 641-698.

LAW, S.L., LOWRY, W.F., SNYDER, J.G ve G.W. KRAMER. 1983. Characterization of steelmaking dusts from electric arc furnaces. Report of Investigation 8750, U.S. Bureau of Mines, Pittsburgh.

LECLERC, N., MEUX, E ve J.M. LECUIRE. 2002. Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitilotriacetate anion and hexahydrated ferric chloride. *Journal of Hazardous Materials*, B91: 257–270.

LECLERC, N., MEUX, E ve J.M. LECUIRE. 2003. Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites. *Hydrometallurgy* 70: 175–183.

LI, X.D., ZHANG, Y.M., POON, C.S ve I.M.C. LO. 2001. Study of zinc in cementitious material stabilized/solidified wastes by sequential chemical extraction and microstructural analysis. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 13: 1-7.

LI, C. L ve M.S. TSAI. 1993. a crystal phase study of zinc hydroxide chloride in electric arc furnace dust. *Journal of Materials Science*, 28: 4562-4570.

LOPEZ, F. A ve A. L. DELGADO. 2002. Enhancement of electric arc furnace dust by recycling to electric arc furnace. *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 128(12): 1169-1174.

MACHADO, J.G.M.S., BREHM, F.A., MORAES, C.A.M., SANTOS, C.A., VILELA, A.C.F ve J.B.M. CUNHA. 2006. Chemical, physical, structural and morphological

characterization of the electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3): 953-960.

MALVIYA, R ve R. CHAUDHARY. 2006. Factors affecting hazardous waste solidification/ stabilization: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1): 267-276.

MENADA, N., AYALA, J.N., GARCIA-CARCEDOA, F., RUIZ-AYUCARA, E ve A. HERNANDEZA. 2003. Study of the presence of fluorine in the recycled fractions during carbothermal treatment of EAF dust. *Waste Management*, 23:483–491.

MOLLAH, M.Y.A., YU, W., SCHENNACH, R ve D. L. COCKE. 2000. A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate. *Cement and Concrete Research*, 30(2):267-273.

MORDOĞAN, H., ÇİÇEK, T ve A. IŞIK. 1999. Caustic soda leach of electric arc furnace dust. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Science*, 23: 199-207.

NEVILLE, A. M., 1986. *Properties of Concrete*, Longman Scientific & Technical: England, pp. 54-58.

OLMO F., E. CHACON ve A. IRABIEN. 2001. Influence of lead, zinc, iron(III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 31(8):1213-1219.

ORHAN G., 2005. Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Hydrometallurgy*. 78: 236-245.

PALENCIA, I., ROMERO, R ve F. CARRANZA. 1999. Recycling EAF dust leaching residue to the furnace: A simulation study. *Journal of Environmental Management, Research Summary*, 28.

PALOMO, A ve M. PALACÍOS. 2002. Alkali-activated cementitious materials: alternative matrices for the immobilization of hazardous wastes part II. stabilization of chromium and lead. *Cement and Concrete Research*, 33: 289-295

PARK, C.K. 2000. Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 30: 429-435.

PELINO, M., KARAMANOV, A., PISCIELLA, P., CRISUCCI, S. Ve D. ZONETTI. 2002. Vitrification of electric arc furnace dusts. *Waste Management*. 22: 945-949.

PEREIRA, F. C., PÍNERO, M.R ve J. VALE. 2001. Solidification /stabilization of electric arc furnace dust using coal ash analysis of the stabilization process. *Journal of Hazardous Materials*, B82: 183-195.

PEREIRA, F.C., PÍNERO, M.R ve J. VALE . 2002. Utilisation of zeolitised coal fly ash as immobilizing agent of a metallurgical waste. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77 : 305-310.

PISCIELLA, P., CRISUCCI, S., KARAMANOV, A ve M. PELINO. 2001. Chemical durability of glasses obtained by vitrication of industrial wastes. *Waste Management*, 21: 1-9.

POON, C. S., PETERS, C.J ve R. PERRY. 1985. Mechanisms of metal stabilization by cement based fixation processes. *The Science of the Total Environment*, 41: 55-71.

POON, C.S. 1989. A Critical Review of Evaluation Procedures for Stabilization/Solidification Processes. In: P. Cote ve M. Gilliam (Editörler), *Environmental Aspects of Stabilization and Solidification of Hazardous and Radioactive Wastes*, ASTM, Philadelphia, p. 114-124.

POON, C.S. 2003. Editorial. *Waste Management*, 23: iii.

PRANGE, N.E ve W.F. GARVEY. 1988. The Impact of Particle Size on TCLP Extraction of Cement-Stabilized Metallic Wastes. St.Louis, MO: Monsanto Co.

PRINCIGALLO, A., BREUGEL, K. V., G. LEVITA. 2003. Influence of the aggregate on the electrical conductivity of portland cement concretes. Cement and Concrete Research. 33: 1755-1763.

RAO, G. A. 2003. Investigations on the performance of silica fume-incorporated cement pastes and mortars. Cement and Concrete Research. 33: 1765-1770.

ROSETTI, V.A ve F. MEDICI. 1995. Inertization of toxic metals in cement matrices; effects on hydration, setting and hardening. Cement and Concrete Research, 25: 1147-1152.

RUIZ, M. C, ANDRES, A ve A. IRABIEN. 2000. Environmental characterization of ferrous foundry wastes. Environmental Technology, 21: 891-899.

SALİHOĞLU, G., PİNARLI, V., SALİHOĞLU, N.K ve KARACA, G.2006. Properties of steel foundry electric arc furnace dust solidified/stabilized with Portland cement. Journal of environmental Management, basım aşamasında.

SHI, C., STEGEMANN, J ve R. CALDWELL. 1997. An examination of intereference in waste solidification through measurement of heat signature. Waste Management, 17(4): 249-255.

SHI, C ve R. SPENCE. 2004. Designing of cement-based formula for solidification /stabilization of hazardous, radioactive, and mixed wastes. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 34: 391-417.

SHI, C ve R.SPENCE, 2005. General Guidelines for S/S of Wastes. In: R.D. Spence ve C. Shi (Editörler), Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes, CRC Press, U.S.A., p. 7-23.

SKVARA, F., KASTANEK, F., PAVELKOVA, I., SOLCOVA, O., MALETEROVA, Y., SCHNEIDER, P. 2002. Solidification of waste steel foundry dust with Portland cement. Journal of Hazardous Materials, B89: 67-81.

SOFILIC, T., RASTOVCAN-MIOC, A., CERJAN-STEFANOVIC, S., NOVOSEL-RADOVIĆ, V ve M. JENKO. 2004. Characterization of steel mill electric-arc furnace dust. Journal of Hazardous Materials, B109: 59-70.

STEGEMANN, J.A., ROY, A., CALDWELL, R.J., SCHILLING, P.J ve R. TITTSWORTH. 2000. Understanding environmental leachability of electric arc furnace dust. Journal of Environmental Engineering-ASCE. 126:112-120.

STEGEMANN, J.A. 2005. Interaction between wastes and binders. In: R.D. Spence ve C. Shi (Editörler), Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes, CRC Press, U.S.A., p. 151-176.

STEGEMANN, J.A., CALDWELL, R.J ve C. SHI. 1997. Variability of field solidified waste. Journal of Hazardous Materials, 52: 335-348.

STEGEMANN, J.A., ROY, A., CALDWELL, R.J., SCHILLING, P.J ve R. TITTSWORTH. 2000. Understanding environmental leachability of electric arc furnace dust. Journal of Environmental Engineering-ASCE 126: 112-120.

STEGEMANN, J.A ve P.L. COTE. 1996. A proposed protocole for evaluation of solidified wastes. The Science of the Total Environment. 178:103-110.

STROBOS, J. G ve J.F.C. FRIEND. 2004. Zinc recovery from baghouse dust generated at ferrochrome foundries. Hydrometallurgy, 74: 165-171.

TASONG, W. A., CRIPPS, J. C ve C.J. LYNSDALE. 1998. Aggregate-cement chemical interactions. *Cement and Concrete Research*, 28:1037-1048.

THEVENIN, G ve J. PERA. 1999. Interactions between lead and different binders. *Cement and Concrete Research*, 29:1605-1610.

VARGAS, A.S.D., ANGELA, B., MASUERO, B., ANTONIO, C.F ve A. VILELA. 2006. Investigations on the use of electric-arc furnace dust (EAFD) in Pozzolan-modified Portland cement I (MP) pastes. *Cement and Concrete Research*, article in press.

WEITZMANN, L. 1990. Factors for selecting appropriate solidification/stabilization methods. *Journal of Hazardous Materials*, 24: 157-168.

YILMAZ, O., ÜNLÜ, K ve E. ÇOKÇA. 2003. Solidification/stabilization of hazardous wastes containing metals and organic contaminants. *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 129(4): 366-376.

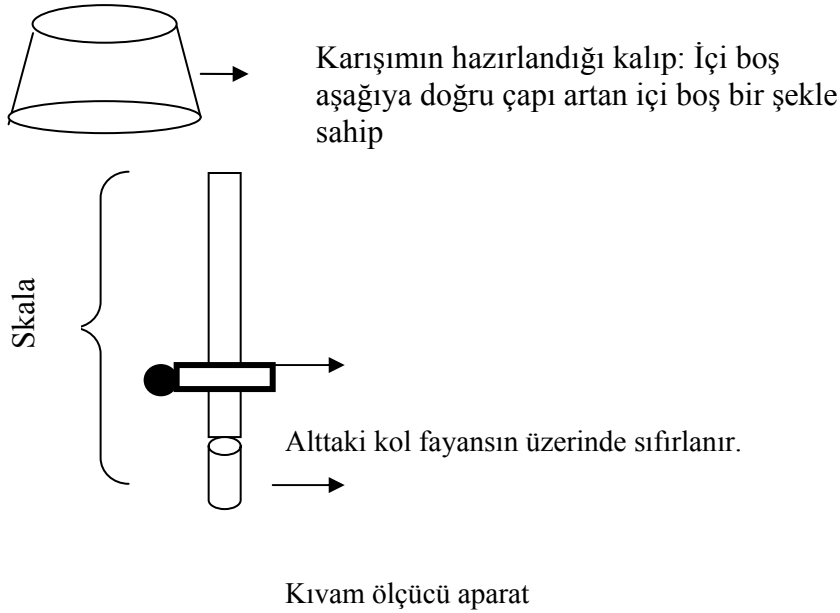
YOUCAI, Z ve R. STANFORTH. 2000. Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Journal of Hazardous Materials*, B80: 223-240.

ZAMPINI, D ve S.P. SHAH. 1998. Early age microstructure of the paste-aggregate interface and its evaluation. *Journal of Materials Research*, 13:1888-1898.

EKLER

EK 1. Kıvam Tayini

- Bu deney $20 \pm 2C^{\circ}$ sıcaklıkta, %50-%60 nispi nemli bir odada yapılır.
- 0,1 gr hassasiyetli bir terazide tartılan 300gr.çimento metal kaba konur.
- Çimentonun ağırlıkça %25-30' u kadar içilebilir su çimentonun ortasına katılır ve kaşıkla dikkatle karıştırılır.
- Hamurun yoğrulmasına çimento ile suyun karıştırıldığı andan itibaren 3 dakika devam edilir.
- Yoğurma işi bitince en çok 1 dakika içinde hamur vikat halkası içine yerleştirilmelidir.
- Hamur doldurulmadan önce vikat halkasının içi ve cam levhanın üstü ince bir yağ ile yağlanmalıdır.
- Vikat halkası içine konulan hamurun yüzeyi bir ıspatula ile düzeltilir ve hamur halkanın üst kenarı seviyesinde bırakılır.
- Vikat aletinin silindir şeklindeki sondası temizlenip kurulandıktan sonra camın üzerine kadar indirilerek aletin göstergesi sıfırlanır.
- Sondanın ucu hamur üst yüzeyine dokunacak kadar indirilir ve serbest bırakılır.
- Hamur için kullanılan su yeterli ise sonda yarım dakika içinde cam levhaya 5 mm-7mm kalıncaya kadar iner.



Priz Başlama ve Sona Erme Süreleri

1. Priz süresi tayini deneyi $20\pm 2C^{\circ}$ sıcaklıktaki bir odada yapılır. Deney sırasında vikat halkası içindeki hamur her türlü sarsıntıya karşı korunmalıdır.
2. Vikat aletine iğne takılır ve aletin üst tablasına 27,5 gr'lık bir ağırlık konur.
3. Aletin göstergesi iğne cam levhaya değdiği zaman sıfırı gösterecek şekilde ayarlanır ve Vikat iğnesi hamurun üst yüzeyine dokunacak kadar indirilir ve yan taraftaki vida ile sıkıştırılır.
4. Vida gevşetilerek iğnenin hamur içine serbest şekilde girmesi sağlanır. Başlangıçta hamur yumuşak olduğundan vida hafifçe gevşetilmeli iğnenin birden düşmesi önlenmelidir.
5. Priz başlangıç süresinin tespiti için iğne her 5 dakikada bir hamura batırılmalıdır. İğnenin bir defa girmiş olduğu yere bir daha girmemesi için Vikat halkasının durumu her defasında değiştirilmelidir. İğne her batırıldıktan sonra temiz bir bezle silinmelidir.
6. Çimento hamuruna batan iğne, cam levhaya 3 mm- 5 mm uzaklıkta kaldığı an priz başlamış sayılır.
7. Çimento ile suyun karıştırıldığı andan prizin başladığı ana kadar geçen zaman, priz başlama süresini verir.
8. Priz sona erme süresinin tespiti için, prizin başlamasından sonra iğne her 15 dakikada bir batırılmalıdır.
9. İğnenin hamura en çok 1 mm girebildiği kıvam hasıl oluncaya kadar batırılışlara devam edilerek priz bitme süresi tayin edilir.

EK 2. Çimento Mukavemet Deneyi Deney Nümunelerinin Hazırlanması Talimatı (TS 24/Eylül 1985)

AMAÇ: Çimento basınç Mukavemet deneyi deney numunelerinin hazırlanması

KULLANILAN ALET VE CİHAZLAR:

- Terazi (0,1 gr. duyarlı)
- Su kabı
- Karıştırıcı (TS 24 Madde 7.1.3.'de belirtilen özellikte)
- Çelik Kalıplar (160mm* 40mm* 40mm)
- Sarsma aleti
- Metal mastar.

UYGULAMA:

1. Harç ağırlıkça 1 kısım çimento ile , 3 kısım TS 819 da verilen kum ve ½ kısım suyun karıştırılması ile hazırlanır. Su olarak içilebilen bir su kullanılır.
2. 3 numune için 450g çimento, 1350 g kum ve 225 g su tartılır.
3. Harç sıcaklığı 20 ± 2 °C olan bir odada hazırlanır. Çimento, su, kalıplar ve karıştırıcının da aynı sıcaklıkta olması için en az 12 saat oda içerisinde bekletilmelidir. Deney yapılan odanın nispi nem oranı %50-%60 olmalıdır.
4. Karıştırma kabına 250 gr su konur, üzerine 450 gr çimento ilave edilir ve karıştırıcı düşük hızda (kendi ekseni etrafında 140 ± 5 devir/ dak., kabın ekseni etrafında 62 ± 5 devir / dak.) 30 saniye çalıştırılır.
5. 30 saniye sonunda 1350 g kum karıştırma devam ederken yavaş yavaş katılır. Kumun katılması 1 dakika sonunda bitmiş olmalıdır.
6. 1 dakika sonunda karıştırıcı yüksek hıza (kendi ekseni etrafında 285 ± 10 devir/ dak., kabın ekseni etrafında 125 ± 10 devir / dak.) ayar edilerek 30saniye daha karıştırılır.
7. Karıştırıcı durduktan sonra 15 saniye içerisinde karıştırma kabının cidarlarına bulaşmış olan harç kauçuk başlı bir çubuk ile kabın içine kazınır.

8. Kabın üzeri örtülerek 75 saniye beklenir ve bu süre sonunda karıştırıcı yüksek hızda yeniden 1 dakika daha çalıştırılır.
9. Toplam olarak 4 dakika sonra harç hazır hale gelir.
10. Kalıpların içi ince bir yağ ile hafifçe yağlanır ve sarsma aletine yerleştirilir.
11. Kalıp bölmelerinden her birinin içine yaklaşık olarak 320 gr (kalıp hacimlerinin yarısı) harç doldurulur. Bu işlem ölçülü belli bir kaşık ile yapılır ve kaşık ile harç ileri geri yayılarak kalıp içersinde her tarafta aynı yükseklikte olması sağlanır.
12. Sarsma aleti çalıştırılır ve 60 saniyede 60 sarsma yapılır.
13. Harcın 2. tabakası da aynı şekilde yerleştirilerek yeniden 60 sarsma yapılır.
14. Harcın fazlası metal bir mastar ile sıyırılır. Kalıp üst yüzü aynı mastar ile düzlenir. Kalıplar numaralandıktan sonra nem odasına kaldırılır. Suyun buharlaşarak kaybolmasını önlemek için kalıp üzerleri çelik veya lastik bir plaka ile örtülür. Kalıplar 20 ± 1 °C sıcaklık ve en az % 90 nispi nemli bir oda içinde bekletilir ve dökümden 20-24 saat sonra kalıplar sökülür.
15. Kalıptan çıkan her harç prizması kontrol için tartılır ve alt yüzeyleri numaralanır.
16. Harç prizmaları daha sonra 20 ± 1 °C' lik içilebilir musluk suyu içinde kırılacakları güne kadar bekletilir, kırılmalar dökümden sonra 2, 7, 28 gün sonra yapılır. Döküm esnasında üste gelen yüzeyler bekletilme sırasında da aynı olmalıdır. Prizmalar su içinde bütün yüzeylerine su değecek şekilde ve birbirlerinden ayrı olarak durmalıdırlar. Bekletilme suyu her 14 günde bir değişmelidir. Deneyden 15 dakika kadar önce çıkarılıp bir bezle kurulanmalıdır.

EK 3. Çimentoda Eğilmede Çekme ve Basınç Mukavemetleri Deney Talimatı (TS 24/Eylül 1985)

AMAÇ : Çimentoların eğilmede çekme ve basınç mukavemet tayinleri

KULLANILAN ALET VE CİHAZLAR:

- Eğilmede çekme aleti
- Kıрма başlığı (40mm*40mm)
- Pres

UYGULAMA :

- Her bir numune yaşı için en az 3 prizma kırılmalıdır. Her mukavemet deneyinde aynı harç harmanından hazırlanmış 2 prizmadan fazla kullanılmamalıdır.

1. EĞİLMEDE ÇEKME MUKAVEMET DENEYİ

- Eğilmede çekme aletine, harç prizmaları kalıptan çıkmış yan yüzlerinden biri üzerine ve uzunluğuna eksenine dik gelecek şekilde destek silindirler üzerine konur.
- P yükü yükleyici silindirler vasıtası ile karşı yüzden dik olarak uygulanır. Yükleme hızı saniyede 5 ± 1 kgf (50 ± 10 N) olacak şekilde ayarlanmalıdır.
- Eğilmede çekme mukavemeti aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır.

$$\sigma R = 1,5 (PL/b^3)$$

- b= Prizmanın kare kesitinin kenar uzunluğu , (cm), (4 cm)

P= Prizmanın ortasına uygulanmış olan (kgf), (N)

L=Destek silindirlerinin eksenleri arasındaki uzaklık, (cm), (10 cm)

σR =Eğilmede çekme mukavemeti,(kgf/cm²), (N/mm²) dir.

L=10 ise $\sigma R = 0,234 P$, dir.

Bazı aletlerde eğilmede çekme mukavemeti direkt olarak okunur.

2. BASINÇ MUKAVEMETİ

- Eğilmede çekme tayini deneyinde iki parçaya bölünmüş olan yarım prizmalar basınç mukavemeti deneyine kadar rutubetli bir ortamda saklanmalıdır.
- Her yarım prizma 40mm *40mm'lik kırma başlığı ile yan yüzler üzerinden kırma presinde kırılır.
- Kırma presinin duyarlılığı en küçük yüklerde bile en az %1,5 olmalıdır. Presin göstergesi biri 4 ton veya 5 ton diğeri 15 ton veya 25 ton olmak üzere en az iki kademeli olmalıdır.
- Kırma başlığı, yükü herhangi bir sürtünmeye sebep olmadan prizmaya iletmelidir. Prizma kırıldıktan sonra kırma başlığı otomatik olarak eski halini almalıdır.
- Yükleme saniyede 10-20 kgf/cm² (N/mm²) artacak şekilde yapılmalıdır. Hiçbir halde kırma süresi 10 saniyeden az olmamalıdır.

3. DEĞERLENDİRME

Elde edilen değerlerin (eğilmede çekme'de 3, basınç mukavemetinde 6 değer) ayrı ayrı ortalaması alınıp tam sayıya yuvarlatılarak bulunur. Ortalama değerden %10 fark gösteren mukavemet değerleri hesaba katılmamalıdır. %10' dan farklı değer sayısı eğilmede çekme mukavemetinde birden , basınç mukavemetinde ikiden çok olduğu taktirde deney bu şartları sağlayıncaya kadar tekrarlanmalıdır.

EK 4. Toksikite Özelliklerini Sızdırma Prosedürü (TCLP)

Atık örnekleri, 9.5 mm'lik elekten geçirilecek şekilde öğütülür. Sıvılar ise 0.6-0.8 µm borosilikat cam yünü filtre kağıdından 50psi'lik basınç uygulanarak geçirilir. TCLP için atıkların alkalinitesine ve tamponlama kapasitesine bağlı olarak 2 tampon asit çözeltisi seçeneği önerilir. 1. çözeltinin pH'ı 5, 2.çözeltinin pH'ı 3 civarındadır. Sızdırma çözeltisi atığa sıvı/katı 20:1 olacak şekilde ilave edilerek ekstraktöre konur ve 18 saat karıştırılır. Sonuçta oluşan sızdırma çözeltisi filtre edilir ve ayrılan sıvı atık fraksiyonuyla analiz edilmek üzere birleştirilir(Anonim 1989 b, Anonim 1992).

TCLP için;

- Sızdırma Çözeltisi: Asetik asit
- Sıvı:Katı Oranı: 20:1
- Maksimum Partikül Boyutu: 9.5 mm
- Ekstraksiyon Sayısı: 1
- Ekstraksiyon Süresi: 18 saat

EK 5. Sentetik Yağışla Sızdırma Prosedürü (SPLP)

SPLP, EPA Metodu 1312 asit yağmurlarını simule etmeyi amaçlayan bir yöntemdir. Normal bir çevrede atık depolaması esnasında asit yağışlarının en kötü durum senaryosunu oluşturacağı değerlendirilerek tasarlanmış bir yöntemdir. Testte sülfürik ve nitrik asit karışımlarının 2 sulu çözeltisi kullanılır. Başlıca ekstraksiyon sıvısı hafifçe asidik olan ve endüstrinin ve kömür kullanımının çok olduğu bölgelerdeki hava kirliliği etkilerini temsil eden hafifçe asidik (pH 4,2) bir çözeltidir. Diğer ekstraksiyon sıvısı daha az endüstrileşmenin olduğu az nüfuslu bölgeleri temsil eden pH'ı 5,00 olan bir çözeltidir (Anonim 1994).

TCLP/SPLP EKSTRAKSİYONU	
TCLP 1311 ve SPLP 1312'nin Karşılaştırılması	
TCLP Metot 1311	SPLP Metot 1312
<ul style="list-style-type: none"> • Asetik Asit • Uçucular <p>pH 4.93</p> <p>Ekstraksiyon süresi: 18+/- 2 saat</p> <ul style="list-style-type: none"> • Yarı uçucular /Metaller <p>#1 pH 4.93 (>5.00)</p> <p># 2 pH 2.88 (<5.00)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Nitrik Asit /Sülfürik Asit/ Su • Uçucular <p>Saf su</p> <p>Ekstraksiyon süresi: 18+/- 2 saat</p> <ul style="list-style-type: none"> • Yarı uçucular /Metaller <p>#1 pH 4.20 (Endüstri bölgeleri)</p> <p># 2 pH 5.00 (Evsel bölgeler)</p>

EK 6. Asit Nötralizasyon Kapasitesi

Asit nötralizasyon kapasitesi sistemdeki bütün bazların ve baz üreten materyalin toplamını ifade eder. Örneğin pH değişikliklere karşı direncinin bir ölçüsüdür. Kireçtaşı ve kalsiyum karbonat (CaCO_3), pH değişikliklerine karşı tamponlayıcı bir araç olarak bikarbonat iyonu (HCO_3^-) sağlayabilir. Bikarbonat iyonu alkaliniteye katkı koyan en önemli bazdır. Bunun yanında borat, fosfat, silikat ve diğer bazlar da alkaliniteye katkı koyar.

Atığın tamponlama kapasitesi arttıkça, alkali şartları sürdürme ve sızan metal miktarını sınırlama olasılığı da artar. Bu nedenle atık formunun asit tamponlama kapasitesi, stabilize edilmiş atıktan sızan metallerin miktar ve oranını değerlendirmede çok önemlidir.

Asit nötralizasyon kapasitesi için ekstraksiyon deney tüplerinde gerçekleştirilir ve sıvı-katı ayrımı santrifüjleme yöntemiyle yapılır. Atık örneği 7 alt örneğe bölünür ve asitle yıkanmış ve saf suyla çalkalanmış deney tüplerine yerleştirilir. Her tüpe 5 gr atık örneği konur. Her birine sıvı:katı oranı 10:1 olan artan oranlarda nitrik asit çözeltisi ilave edilir. Tüplere ilave edilen nitrik asit konsantrasyonları 0-12 meq.g⁻¹ aralığında değiştirilir. Önce elle çalkalanan tüpler 48 saat boyunca çalkalayıcıda çalkalanarak 6000 rpm'de 10 dakika santrifüje tabi tutulur. Tüplerde oluşan sıvının pH'ı ölçülür (Anonim 1989b).

EK 7. Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği-İlgili Kısım

Resmi Gazete Tarihi: 14. 3. 2005

Resmi Gazete No: 25755

TEHLİKELİ ATIK LİSTESİ-EK 7**Listedeki Ana Başlıklar:**

- (01) Madenlerin aranması, çıkarılması, işletilmesi, fiziki ve kimyasal işleme tabi tutulması sırasında ortaya çıkan atıklar,
- (02) Tarım, bahçivanlık, deniz ürünleri üretimi, ormancılık, avcılık ve balıkçılık, gıda hazırlama ve işleme sonucu ortaya çıkan atıklar,
- (03) Ahşap işleme, sunta ve mobilya üretimi, selüloz, kağıt ve karton üretiminden kaynaklanan atıklar,
- (04) Deri kürk ve tekstil endüstrisi atıkları,
- (05) Petrol arıtma, doğal gaz saflaştırma ve kömürün pirolitik işlenmesinden kaynaklanan atıklar,
- (06) İnorganik (organik olmayan) kimyasal işlemlerden kaynaklanan atıklar,
- (07) Organik kimyasal işlemlerden kaynaklanan atıklar,
- (08) Astarların (boyalar, vernikler ve vitrikiye emayeler) yapışkanlar, yalıtıcılar ve baskı mürekkeplerinin üretim, formülasyon tedarik ve kullanımından (İFTK) kaynaklanan atıklar,
- (09) Fotoğraf endüstrisinin atıkları,
- (10) Isıl işlemlerin atıkları,
- (11) Metal ve diğer materyallerin kimyasal yüzey işlemi ve kaplanması ve demir madeni dışındaki hidrometalürjinin yol açtığı atıklar,
- (12) Metallerin ve plastiklerin biçimlenmesi ve fiziki ve mekanik yüzey işlenmesi atıkları,
- (13) Yağ ve sıvı yakıt atıkları (yenebilir yağlar, 05 ve 12 hariç),

- (14) Organik çözücüler, soğutucu ve itici gazların atıkları,
 (15) Aksi belirtilmemiş ise ambalaj maddeleri, absorbanslar, silme bezleri, filtre malzemesi ve koruyucu giysi atıkları,
 (16) Listede belirtilmeyen atıklar,
 (17) İnşaat ve yıkım atıkları (kirlenmiş alanlardan çıkartılan hafriyat dahil),
 (18) İnsan ve hayvan sağlığına ve/veya bu konulardaki araştırmalara ilişkin atıklar (doğrudan sağlığa ilişkin olmayan mutfak ve restoran atıkları hariç),
 (19) Atık bertaraf tesislerinin atıkları, saha dışı atık su arıtma tesislerinin ve insan tüketimi için ve endüstriyel kullanım için kullanılan su hazırlama tesislerinin atıkları,
 (20) Belediye atıkları (evsel atıklar ve benzer ticari, endüstriyel ve kurumsal atıklar) ayrı toplanmış kısımlar dahil.

Bu ekte (A) işareti ile belirlenmiş atıklar tehlikeli özelliklerine bakılmaksızın kesinlikle tehlikeli atıktır. (M) işareti ile belirlenmiş atıklar ise tehlikeli özelliklerinin belirlenmesi için (EK 6)da verilen eşik konsantrasyon değerlerine bakılarak tehlikeli atık olup olmadığına karar verilmesi gereken atıklardır.

(10) ISIL İŞLEMLERDEN KAYNAKLANAN ATIKLAR

10 02 Demir ve Çelik Endüstrisinden Kaynaklanan Atıklar

10 02 07 Tehlikeli maddeler içeren ve (elektrikli ark fırınlarının) gaz arıtımı sonucu ortaya çıkan katı atıklar (M)

10 02 11 Yağ içeren soğutma suyu arıtma atıkları (M)

10 02 13 Tehlikeli maddeler içeren gaz arıtımı çamur ve filtre kekleri (M)

10 02 99 Başka bir şekilde tanımlanmamış atıklar (M)

19 03 Stabilize Edilmiş/Katılaştırılmış Atıklar]

19 03 04 Tehlikeli olarak işaretlenmiş kısmen] stabilize edilmiş atıklar (A)

19 03 06 Tehlikeli olarak işaretlenmiş, katılaştırılmış atıklar (A)

EK 8. Avrupa Atık Kataloğu (İlgili Kısım)

COMMISSION DECISION of 3 May 2000 replacing Decision 94/3/EC establishing a list of wastes pursuant to Article 1(a) of Council Directive 75/442/EEC on waste and Council Decision 94/904/EC establishing a list of hazardous waste pursuant to Article 1(4) of Council Directive 91/689/EEC on hazardous waste

(notified under document number C(2000) 1147)

(Office for Official Publications of the European Communities)

2000D0532 — EN — 01.01.2002 — 001.002 — 7

List of wastes pursuant to Article 1(a) of Directive 75/442/EEC on waste and Article 1(4) of Directive 91/689/EEC on hazardous waste.

INDEX**Chapters of the list**

- 01 Wastes resulting from exploration, mining, quarrying, physical and chemical treatment of minerals
- 02 Wastes from agriculture, horticulture, aquaculture, forestry, hunting and fishing, food preparation and processing
- 03 Wastes from wood processing and the production of panels and furniture, pulp, paper and cardboard
- 04 Wastes from the leather, fur and textile industries
- 05 Wastes from petroleum refining, natural gas purification and pyrolytic treatment of coal
- 06 Wastes from inorganic chemical processes
- 07 Wastes from organic chemical processes
- 08 Wastes from the manufacture, formulation, supply and use (MFSU) of coatings

(paints, varnishes and vitreous enamels), adhesives, sealants and printing inks

09 Wastes from the photographic industry

10 Wastes from thermal processes

11 Wastes from chemical surface treatment and coating of metals and other materials; non-ferrous hydro-metallurgy

12 Wastes from shaping and physical and mechanical surface treatment of metals and plastics

13 Oil wastes and wastes of liquid fuels (except edible oils, 05 and 12)

14 Waste organic solvents, refrigerants and propellants (except 07 and 08)

15 Waste packaging; absorbents, wiping cloths, filter materials and protective clothing not otherwise specified

16 Wastes not otherwise specified in the list

17 Construction and demolition wastes (including excavated soil from contaminated sites)

18 Wastes from human or animal health care and/or related research (except kitchen and restaurant wastes not arising from immediate health care)

19 Wastes from waste management facilities, off-site waste water treatment plants and the preparation of water intended for human consumption and water for industrial use

20 Municipal wastes (household waste and similar commercial, industrial and institutional wastes) including separately collected fractions

10 02 wastes from the iron and steel industry

10 02 01 wastes from the processing of slag

10 02 02 unprocessed slag

10 02 07* solid wastes from gas treatment containing dangerous substances

10 02 08 solid wastes from gas treatment other than those mentioned in 10 02 07

10 02 10 mill scales

10 02 11* wastes from cooling-water treatment containing oil

10 02 12 wastes from cooling-water treatment other than those mentioned in 10 02 11

10 02 13* sludges and filter cakes from gas treatment containing dangerous substances

10 02 14 sludges and filter cakes from gas treatment other than those mentioned in 10
02 13

10 02 15 other sludges and filter cakes

10 02 99 wastes not otherwise specified

EK 9. EPA Tehlikeli Atık Listesi (RCRA-İlgili Kısım)

Electronic Code of Federal Regulations (e-CFR)

BETA TEST SITE

e-CFR Data is current as of October 11, 2006

Title 40: Protection of Environment

PART 261—IDENTIFICATION AND LISTING OF HAZARDOUS WASTE

261.32 Hazardous wastes from specific sources.

(a)The following solid wastes are listed hazardous wastes from specific sources unless they are excluded under §§260.20 and 260.22 and listed in appendix IX.

Industry and EPA hazardous		
waste No.	Hazardous waste	Hazard code
Iron and steel : K061	Emission control dust/ sludge from the primary production of steel in electric furnaces.	(T: Contain toxic constituents)

EK 10. EPA Eşik Değerler (Universal Treatment Standards-İlgili Kısım)

K061: Emission control dust/sludge from the primary production of steel in electric furnaces.

Antimony.....	7440-36-0	NA.....	0.07 mg/l TCLP.
Arsenic.....	7440-38-2	NA.....	5.0 mg/l TCLP.
Barium.....	7440-39-3	NA.....	21 mg/l TCLP.
Beryllium.....	7440-41-7	NA.....	0.02 mg/l TCLP.
Cadmium.....	7440-43-9	0.69.....	0.20 mg/l TCLP.
Chromium (Total)	7440-47-3	2.77.....	0.85 mg/l TCLP.
Lead.....	7439-92-1	0.69.....	0.75 mg/l TCLP.
Mercury.....	7439-97-6	NA.....	0.025 mg/l TCLP.
Nickel.....	7440-02-0	3.98.....	13.6 mg/l TCLP.
Selenium.....	7782-49-2	NA.....	5.7 mg/l TCLP.
Silver.....	7440-22-4	NA.....	0.11 mg/l TCLP.
Thallium.....	7440-28-0	NA.....	0.20 mg/l TCLP.
Zinc.....	7440-66-6	NA.....	4.3 mg/l TCLP.

TEŞEKKÜR

Herşey her şeyi etkiler. Herşeyin içinde olduğu bu bütün içerisinde benim varoluşum da her şeyden ve herkesten etkilendi. Ortaya çıkan bu çalışmada herkesin katkısı vardır demekle abartmış olmayacağım. Örneğin “yerçekimi” olmasaydı veya güneş sistemi olmasaydı bu çalışma gerçekleşmeyecekti. Ya da ninelerimiz ve dedelerimiz bu vatan için bunca kan dökmeselerdi bu çalışma yine gerçekleşmeyecekti.

2001 Şubat’ında başlayan bu doktora çalışması çeşitli sınavlardan, yorucu ve zorlu süreçlerden geçti. Tek başına tamamlanması zor olan bu süreçlerde birçok kişinin desteğini ve yardımını gördüm.

Öncelikle danışman hocam Prof. Dr. Vedat Pınarlı’ya birçok konuda kendimi geliştirmeme vesile olduğu için teşekkür ediyorum. Doktora çalışmasının anlamını, ayrıntıların ne derece önemli olabileceğini ve akademik çalışmaların büyük ölçüde sabır gerektirdiğini kendisinden öğrendim.

Prof.Dr. Hüseyin Savaş Başkaya’ya çalışmanın önemli aşamalarında yaptığı öz yönlendirmeler için ve verdiği idari destek için teşekkür ediyorum.

Doktora tezi sürecinde tanıdığım güzel insanlardan biri Prof.Dr.Pervin Anış oldu. Aydınlik yüzü ve bilim kadını kimliğiyle akademik hayata bakışımı etkilediği için kendisine teşekkür ediyorum.

Bence insanın en büyük zenginliği, iç dünyası ve yanında rahat olabileceğini bildiği insanların varlığı. Değerli hocam Doç. Dr. Yücel Taşdemir de bana zenginlik katan insanlardan biri oldu. Sadece bilimsel kimliğiyle değil insanlığıyla da önümde güzel bir örnek olarak yükselen hocama varolduğu ve böyle olduğu için teşekkür ediyorum.

Doktora tez çalışmamın bu zorlu süreci boyunca yanımda hep yakın bir çalışma arkadaşım vardı. Bu uzun ince yolda, sevgili arkadaşım, çoğu zaman kardeşim Gizem Karaca’yla birlikte yürüdük. Bu yürüyüş için ve kalbindeki iyilik için kendisine teşekkür ediyorum.

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirmek için birçok kurumun desteğine ihtiyaç duydum. Bursa Çimento ve SİNTA, laboratuvarlarının kapılarını açtılar. Sn. Sabiha Kan’a Bursa Çimento’dan bana teknik desteğini ve olumlu enerjisini gönderdiği için sıcak bir teşekkür etmek istiyorum. Bir dönem SİNTA’da mesai arkadaşı gibi çalıştığım

Sayın İlker Ören'e, Akın Bey'e, Remzi Bey'e, Mehmet Bey'e ve Beytullah'a da yardımları için teşekkür ediyorum.

Özellikle çimentoyu ve betonu ilgilendiren alanlarda ülkemizdeki saygın kurumlardan biri olan Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği'ne de çalışmamı destekledikleri için teşekkür ediyorum.

Hacettepe Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ne, Prof. Dr. Ayşenur Uğurlu'ya, Türkey Hoca'ya, Cumhuriyet Türk ve Çağdaş Öneren'e çalışmalarımın sıkıntıya girdiği bir dönemde verdikleri laboratuvar desteği ve gösterdikleri yakınlık için teşekkür ediyorum.

TÜBİTAK-BUTAL'da benimle birlikte mesai harcayan Sayın Anıl Çetinoğlu'na ve Güler Çelik'e gösterdikleri hassasiyet için teşekkür ediyorum.

Çalışmamın önemli bir bölümü Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında gerçekleşti. Ortamın oluşmasına katkıda bulunan hocalarıma ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma da ayrıca teşekkür ediyorum.

Beni şu anda sahip olduğum değerlerle ve niteliklerle yetiştiren, karşılıksız sevgilerini bir çağlayan gibi sunan canım anneme ve canım babama, çocukluğumu, gençliğimi ve acı-tatlı günlerimi paylaşan kardeşlerime teşekkürümün bitebileceğini sanmıyorum.

İçimdeki enerjiyi açığa çıkarmamı sağlayan, bana inanan ve her konuda destekleyen, hem iyi bir araştırmacı, iyi bir mühendis hem de iyi bir eş olan sevgili hayat arkadaşım, biricik eşim Nezih Kamil Salihoğlu'na teşekkür ediyorum.

Stresli çalışma günlerimin yorgunluğunu gülcükleriyle çekip alan, dünyaya geleceğini öğrendiğimiz andan, anaokuluna başladığı şu günlere kadar hayatımı hep mutlulukla dolduran canım kızım Yaren Salihoğlu'na da teşekkür ediyorum.

ÖZGEÇMİŞ

1974’de Trabzon’da doğdu. İlkokulu Trabzon Gülbahar Hatun İlkokulu’nda, ortaokul ve liseyi Trabzon Anadolu Lisesi’nde okudu. Lisans eğitimini Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde tamamladı. Yüksek lisans ve doktora eğitimini ise Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda tamamladı.

İş hayatına 1996 yılında Bursa Büyükşehir Belediyesi Çevre Koruma Daire Başkanlığı’nda başlayan Güray Salihoğlu, 2000 yılından beri Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. Evli ve bir çocuk annesidir.