

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇELİK SANAYİSİNDEN KAYNAKLANAN ELEKTRİK ARK OCAĞI BACA  
TOZUNUN DÜŞÜK KALİTE MgO KATKISIYLA STABİLİZASYON VE  
SOLIDİFİKASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Ahmet Can BAYRAKTAR**

**Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği**

**Programı : Çevre Bilimleri Ve Mühendisliği**

**OCAK 2011**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇELİK SANAYİSİNDEN KAYNAKLANAN ELEKTRİK ARK OCAĞI BACA  
TOZUNUN DÜŞÜK KALİTE MgO KATKISIYLA STABİLİZASYON VE  
SOLİDİFİKASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Ahmet Can BAYRAKTAR  
501081701**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Aralık 2010**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Ocak 2011**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. İsmail TORÖZ (İTÜ)  
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Kadir ALP (İTÜ)  
Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK (YTÜ)**

**OCAK 2011**



*Değerli aileme,*



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve tecrübesini paylaşarak bana her konuda yol gösteren, ve yaptığım çalışmalara sonsuz güven duyan değerli danışmanım Prof. Dr. İsmail Toröz'e destek ve yardımları için şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam sırasında engin bilgisiyle değerli katkılarda bulunan değerli hocam Prof. Dr. Kadir Alp'e, inşaat mühendisliği çalışmalarımda gerekli çalışma olanaklarını sağlayan ve her konuda yardımcı olan değerli hocam Yard. Doç. Dr. Hasan Yıldırım'a, deneysel çalışmalarım süresince bilgi ve yardımlarını esirgemeyerek, karşılaştığım her türlü soruna çözüm bulmaya çalışan sayın hocam Araş. Gör. Edip Avşar'a, tez çalışmalarımıda kullandığım numunelerin temini sağlayan Kaptan Demir Çelik A.Ş. ve Akdeniz Mineral Kaynakları A.Ş.'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım ve tez yazımı konusunda yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Seval Karadağ'a, yüksek lisans eğitimim boyunca beni cesaretlendiren ve yalnız bırakmayan değerli arkadaşlarım Ahmet Karakiraz, Hakan Akdemir ve Kaan Öztekin'e, herşeyden önemlisi maddi ve manevi her türlü çabayı harcayarak eğitim hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen değerli aileme sonsuz teşekkür ederim.

Aralık 2010

Ahmet Can Bayraktar

Çevre Mühendisi





## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>v</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>xiii</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>xv</b>
<b>1 GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Amaç .....	2
1.2 Kapsam.....	2
<b>2 TEHLİKELİ ATIKLAR</b> .....	<b>5</b>
2.1 Tehlikeli Atıkların Tanımlanması .....	5
2.2 Tehlikeli Atıkların Tespiti .....	9
2.3 Tehlikeli Atıkların Sınıflandırılması .....	12
2.3.1 Tehlikeli atık listeleri.....	12
2.3.2 İktisadi faaliyetlerin sınıflandırılması.....	13
2.4 Tehlikeli Atık Kaynakları.....	13
2.4.1 Endüstriyel tehlikeli atık kaynakları.....	14
2.4.2 Endüstriyel olmayan tehlikeli atık kaynakları .....	17
2.5 Tehlikeli Atık Yönetimi .....	18
2.5.1 Tehlikeli atık oluşumunun önlenmesi ve azaltımı .....	20
2.5.2 Geri dönüşüm ve geri kazanım.....	21
2.5.3 Taşıma .....	22
2.5.4 Arıtma.....	23
2.5.4.1 Biyolojik arıtma.....	24
2.5.4.2 Fizikokimyasal arıtma .....	27
2.5.4.3 Termal prosesler .....	35
2.5.5 Nihai uzaklaştırma .....	38
2.5.5.1 Düzenli depolama .....	38
2.5.5.2 Yakma.....	39
2.5.5.3 Deniz diplerine boşaltma .....	41
2.5.5.4 Yeraltı katmanlarına uzaklaştırma.....	41
2.5.5.5 Derin kuyu deşarjı .....	42
2.6 Türkiye ve A.B.D’de Tehlikeli Atık Mevzuatı .....	42
2.6.1 A.B.D’de tehlikeli atık yönetimi .....	42
2.6.2 Türkiye’de tehlikeli atık yönetimi .....	48
<b>3 STABİLİZASYON / SOLİDİFİKASYON TEKNOLOJİSİ</b> .....	<b>51</b>
3.1 Giriş.....	51
3.2 S/S Prosesinin Mekanizmaları .....	55
3.2.1 Makroenkapsülasyon .....	55
3.2.2 Mikroenkapsülasyon.....	56
3.2.3 Absorpsiyon.....	56

3.2.4 Adsorpsiyon .....	56
3.2.5 Çöktürme .....	57
3.2.6 Detoksifikasyon .....	59
3.3 S/S Teknolojileri.....	59
3.3.1 İnorganik Sistemler.....	60
3.3.1.1 Çimento bazlı sistemler .....	61
3.3.1.2 Kireç bazlı sistemler .....	67
3.3.1.3 Puzolan bazlı sistemler .....	68
3.3.1.4 Fosfat bazlı sistemler .....	69
3.3.2 Organik sistemler.....	70
3.3.2.1 Termoset organik polimerler .....	70
3.3.2.2 Termoplastik organik polimerler .....	71
3.3.2.3 Vitrifikasyon .....	71
3.4 S/S Prosesinin Uygulanabilirliği .....	72
3.5 S/S Teknolojisinin Kısıtlamaları .....	74
3.6 S/S Teknolojisinin Değerlendirilmesi .....	78
3.6.1 Fiziksel testler.....	79
3.6.2 Kimyasal testler .....	83
<b>4. ELEKTRİK ARK OCAĞI BACA TOZUNUN YÖNETİMİ .....</b>	<b>89</b>
4.1 EAO Baca Tozunun Kaynağı ve Oluşumu.....	90
4.2 EAO Baca Tozunun Karakterizasyonu .....	92
4.3 Literatürde EAO Baca Tozu ile Yapılan Stabilizasyon/Solidifikasyon Uygulamaları .....	95
<b>5. MATERYAL YÖNTEM.....</b>	<b>99</b>
5.1 Deneysel Yaklaşım.....	99
5.1.1 EAO baca tozu karakterizasyonu.....	101
5.1.2 Bağlayıcı madde seçimi ve karakterizasyonu.....	108
5.1.3 Stabilizasyon/Solidifikasyon uygulaması .....	110
5.1.4 S/S performansının değerlendirilmesi .....	113
5.1.4.1 Dayanım Testleri .....	114
5.1.4.2 Ekstraksiyon Testleri .....	116
5.2 Bulgular ve Değerlendirme .....	118
5.2.1 Dayanım Deneyi Sonuçları.....	119
5.2.2 Sızdırma Deneyleri .....	126
<b>6. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>141</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>147</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>153</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>157</b>

## **KISALTMALAR**

<b>ANC</b>	: Asit Nötralizasyon Kapasitesi
<b>EAO</b>	: Elektrik Ark Ocağı
<b>ICP</b>	: Inductively Coupled Plasma
<b>LDR</b>	: Land Disposal Restriction
<b>LG MgO</b>	: Düşük Kalite MgO
<b>NACE</b>	: Statistical Classification of Economic Activities In The European Community
<b>RCRA</b>	: Kaynak Koruma ve Geri Kazanım Yasası
<b>S/S</b>	: Stabilizasyon/Solidifikasyon
<b>SVOCs</b>	: Yarı Uçucu Organik Bileşikler
<b>T/S/D</b>	: Arıtma/Depolama/Uzaklaştırma
<b>TCLP</b>	: Toksikite Karakteristik Sızdırma Prosedürü
<b>TWA</b>	: Toplam Atık Analizi
<b>USEPA</b>	: Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Ajansı
<b>VOCs</b>	: Uçucu Organik Bileşikler
<b>XRF</b>	: X Işını Floresansı



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 1.1 : Çalışmada üretilen S/S bloklarının şematik gösterimi. ....	3
Çizelge 2.1 : Hawaman projesi envanterinde kapsanan sektörler. ....	15
Çizelge 2.2 : Atık arıtımı için oksidasyon uygulamaları. ....	28
Çizelge 2.3 : Zehirlilik özelliğinin belirlenmesinde kullanılan TCLP sınır değer konsantrasyonları. ....	46
Çizelge 3.1 : Toprak ve çamurlardaki genel kirletici grupları için S/S uygulamasının verimlilikleri. ....	74
Çizelge 3.2 : Stabilizasyon proseslerini engelleyebilen faktörlerin özeti. ....	75
Çizelge 3.3 : Solidifikasyon proseslerini engelleyebilen faktörlerin özeti. ....	76
Çizelge 3.4 : Solidifikasyon proseslerini engelleyebilen diğer faktörler. ....	77
Çizelge 3.5 : S/S ürünlerinin değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan fiziksel testler. ....	80
Çizelge 3.6 : S/S ürünlerinin çevresel performans değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan sızdırma testleri. ....	84
Çizelge 3.7 : Ekstraksiyon test koşullarının karşılaştırılması. ....	88
Çizelge 4.1 : EAF tozunun sahip olduğu bileşenler ve ağırlıkça yüzdeleri. ....	93
Çizelge 4.2 : EAO baca tozu içinde bulunan elementlerin mineralojik faz dağılımı. ....	94
Çizelge 5.1 : EAO baca tozunun XRF analizi ile belirlenen kimyasal kompozisyonu. ....	102
Çizelge 5.2 : TCLP limitleri. ....	104
Çizelge 5.3 : Amerika’da K061 kodlu EAO baca tozu için düzenli depolanma sınır değerleri. ....	105
Çizelge 5.4 : “Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik” (Ek-2) atık kabul kriterleri. ....	106
Çizelge 5.5 : EAO baca tozunun ağır metal sızdırma seviyesi ve ilgili yönetmeliklerin sınır değerleri ile karşılaştırılması. ....	107
Çizelge 5.6 : Çalışmada kullanılan LG MgO’lerin kimyasal karakterizasyonları... ..	110
Çizelge 5.7 : Portland çimentosunu oluşturan oksitler ve miktarları. ....	110
Çizelge 5.8 : %20 EAO baca tozu içeren pasta örneklerinin bileşen miktarları.....	111
Çizelge 5.9 : %30 EAO baca tozu içeren pasta örneklerinin bileşen miktarları.....	111
Çizelge 5.10 : %40 EAO baca tozu içeren pasta örneklerinin bileşen miktarları... ..	112



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : Tehlikeli atıkların saptanması. ....	11
Şekil 2.2 : İki haneli kodların tehlikeli atık üretimindeki payları. ....	16
Şekil 2.3 : Tehlikeli atık yönetim aşamaları. ....	19
Şekil 2.4 : Tehlikeli atıklar için kontrol sistemi. ....	20
Şekil 3.1 : pH'ın bir fonksiyonu olarak bazı metallerin çözünürlüğü. ....	58
Şekil 3.2 : S/S proseslerinde yaygın olarak kullanılan bağlayıcı maddeler. ....	60
Şekil 3.3 : Portland çimentosunun hidrasyonuna ve prizine ait şematik model (a) Jel Model (b) Kristal Model. ....	64
Şekil 4.1 : Hurda metalden çelik üretim prosesi. ....	91
Şekil 4.2 : EAO'nun içten ve dıştan görünüşü. ....	91
Şekil 5.1 : Deneysel çalışma iş akış şeması. ....	100
Şekil 5.2 : Kalıplara dökülen pasta örnekleri ve kalıptan çıkarılan S/S blokları. ....	112
Şekil 5.3 : Yapısal analizler sonrasında çevresel analizlerde kullanılmak üzere parçalanmış S/S blok numuneleri. ....	113
Şekil 5.4 : S/S bloğunun orta noktasından yüklenmesi durumunda eğilme deneyi yöntemi. ....	115
Şekil 5.5 : %20 EAO baca tozu içerikli S/S blokları - Su kürü süresinin basınç dayanımında meydana getirdiği değişim. ....	120
Şekil 5.6 : %30 EAO baca tozu içerikli S/S blokları - Su kürü süresinin basınç dayanımında meydana getirdiği değişim. ....	120
Şekil 5.7 : %40 EAO baca tozu içerikli S/S blokları - Su kürü süresinin basınç dayanımına etkisi. ....	121
Şekil 5.8 : Farklı atık oranları için 28 günlük basınç dayanımlarının karşılaştırılması. ....	122
Şekil 5.9 : %20 EAO baca tozu içerikli S/S blokları - Su kürü süresinin eğilmede çekme mukavemetine etkisi. ....	124
Şekil 5.10 : %30 EAO baca tozu içerikli S/S blokları - Su kürü süresinin eğilmede çekme mukavemetine etkisi. ....	125
Şekil 5.11 : %40 EAO baca tozu içerikli S/S blokları - Su kürü süresinin eğilmede çekme mukavemetinde meydana getirdiği değişim. ....	125
Şekil 5.12 : Farklı atık oranları için 28 günlük eğilmede çekme dayanımlarının karşılaştırılması. ....	126
Şekil 5.13 : %20 EAO baca tozu içerikli S/S katısında yapılan TCLP deneyi sonucu ekstraksiyonda bulunan Zn konsantrasyonu. ....	127
Şekil 5.14 : %30 EAO baca tozu içerikli S/S katısında yapılan TCLP deneyi sonucu ekstraksiyonda bulunan Zn konsantrasyonu. ....	128
Şekil 5.15 : %40 EAO baca tozu içerikli S/S katısında yapılan TCLP deneyi sonucu ekstraksiyonda bulunan Zn konsantrasyonu. ....	129
Şekil 5.16 : Farklı atık oranları için 28 günlük S/S Ürünlerinde Zn Sızma değerlerinin karşılaştırılması. ....	130
Şekil 5.17 : %20 EAO baca tozu içerikli S/S katısında yapılan TCLP deneyi sonucu ekstraksiyonda bulunan Pb konsantrasyonu. ....	131

<b>Şekil 5.18</b> : %30 EAO baca tozu içerikli S/S katısında yapılan TCLP deneyi sonucu ekstraksiyonda bulunan Pb konsantrasyonu. ....	132
<b>Şekil 5.19</b> : %40 EAO baca tozu içerikli S/S katısında yapılan TCLP deneyi sonucu ekstraksiyonda bulunan Pb konsantrasyonu. ....	133
<b>Şekil 5.20</b> : Farklı atık oranları için 28 günlük S/S ürünlerinde Pb sızma değerlerinin karşılaştırılması. ....	133
<b>Şekil 5.21</b> : %20 EAO baca tozu içerikli S/S katısında yapılan TCLP deneyi sonucu ekstraksiyonda bulunan Cd konsantrasyonu. ....	134
<b>Şekil 5.22</b> : %30 EAO baca tozu içerikli S/S katısında yapılan TCLP deneyi sonucu ekstraksiyonda bulunan Cd konsantrasyonu. ....	135
<b>Şekil 5.23</b> : %40 EAO baca tozu içerikli S/S katısında yapılan TCLP deneyi sonucu ekstraksiyonda bulunan Cd konsantrasyonu. ....	136
<b>Şekil 5.24</b> : Farklı atık oranları için 28 günlük S/S ürünlerinde Cd sızma değerlerinin karşılaştırılması. ....	137
<b>Şekil 5.25</b> : %30 atık içeren S/S ürünlerinin asit nötralizasyon kapasiteleri. ....	138
<b>Şekil 5.26</b> : %40 atık içeren S/S ürünlerinin asit nötralizasyon kapasiteleri. ....	139



## **ÇELİK SANAYİSİNDE KAYNAKLANAN ELEKTRİK ARK OCAĞI BACA TOZUNUN DÜŞÜK KALİTE MgO KATKISIYLA STABİLİZASYONU VE SOLİDİFİKASYONU**

### **ÖZET**

Stabilizasyon/Solidifikasyon (S/S) teknolojisi, tehlikeli atıkların arıtımı ve yapı malzemesi olarak geri kazanımı konusunda uzun yıllardır kullanılan nihai bir çözüm yöntemidir. Özellikle inorganik kirleticilerin immobilizasyonunda etkinliği kanıtlanmış olan bu yöntem, endüstriyel tehlikeli atıkların ve kirlenmiş toprakların ıslahında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, hurda metallere çelik üretimi sırasında oluşan elektrik ark ocağı baca tozunun bağlayıcı madde olarak farklı oranlarda çimento ve düşük kalite MgO (LG MgO) kullanılarak arıtımı ve geri kazanımı araştırılmıştır. Stabilizasyon ve solidifikasyon teknolojisinde inorganik kirleticilerin çimento bazlı sistemlerle arıtımı yaygın olarak kullanılmakta olmasına rağmen literatürde düşük kalite MgO kullanımı ile ilgili çok az uygulamaya rastlanmaktadır. Bu çalışma çimento ile beraber düşük kalite MgO kullanımının S/S prosesine etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada Tip I PÇ 42,5 R portland çimentosu ve %70 – 80 MgO içerikli düşük kalite MgO kullanılmıştır. Çimento/LG MgO oranı 1/0,5 - 1/1 - 1/2 - 1/3 - 1/4 - 1/5 olmak üzere farklı bağlayıcı oranlarında S/S blokları ile LG MgO katkısı olmadan sadece çimento kullanılarak yapılmış S/S blokları hazırlanmıştır. Bu bloklar %20, %30 ve %40 atık içerecek şekilde 3 farklı atık oranında üretilerek, 28 gün su küründe bırakılmışlardır.

Yüksek oranda Zn, Pb ve Cd içeren ve bu yüzden tehlikeli atık olduğu tespit edilen elektrik ark ocağı baca tozunun ağır metal sızdırma potansiyeli azaltılmaya çalışılmış ve elde edilen S/S ürünlerinin çevresel performansının belirlenmesi amacıyla 7. ve 28. günlerde sızıntı testleri uygulanmıştır. Sızıntı testleri olarak TCLP (Toksiste Karakteristik Sızdırma Prosedürü) ve ANC (Asit Nötralizasyon Kapasitesi) testleri yapılarak sızıntıdaki ağır metal konsantrasyonları ICP (Inductively Coupled Plasma) ve ASS (Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi) cihazlarında ölçülmüştür. Yapısal mühendislik performanslarının belirlenmesi amacıyla eğilme ve basınç dayanım deneyleri yapılmıştır.

Çalışma sonucunda, EAO baca tozunun immobilizasyonu sağlanarak geri kazanımının mümkün ve uygulanabilir olduğu anlaşılmıştır. %20 atık içeren blokların ağır metal seviyeleri gerek tehlikeli atık olarak kabul edilme limitlerinin gerekse de düzenli depolama sınır değerlerinin altında kalmıştır. %40 atık içeren blokların ise Pb giderimi sağlanmış olmasına rağmen Zn ve Cd gideriminde düzenli depolama limitlerinin altına inilememiştir. Yapısal mühendislik özellikleri açısından ise blokların LG MgO oranı arttıkça basınç dayanımında düşüş meydana geldiği fakat 1/5 bağlayıcı oranlarında bile solidifikasyonun başarılı olarak kabul edildiği 0,35 MPa'dan büyük değerler elde edildiği görülmüştür.

Sonuç olarak, 1/0,5 oranında çimento/LG MgO kullanılarak yapılan %30 atık içeriğine sahip S/S bloklarının gerek çevresel performansları gerekse yapısal özellikleri EAO baca tozunun çimento/LG MgO ile arıtımı ve geri kazanımı için en uygun oran olduğu sonucuna varılmıştır. İdeal S/S katısında bulunan bileşenler %30 EAO baca tozu + %46,7 Çimento + %23,3 LG MgO olarak formüle edilmiştir.

## **STABILIZATION AND SOLIDIFICATION OF ELECTRIC ARC FURNACE DUST ORIGINATING FROM STEEL INDUSTRY BY USING LOW GRADE MgO**

### **SUMMARY**

Stabilization/Solidification (S/S) technology is the ultimate solution method which is being used for years to treat and recover, the hazardous waste as construction material. This method which is proved to be effective in terms of inorganic contaminants immobilization, is being used widely for remediation of contaminated soils and industrial hazardous waste.

In this study, treatment and recovery of electric arc furnace dust which is generated in the production of steel from scrap metals have been researched using different ratios of cement and low grade MgO (LG MgO) as binding agents. Although treatment of inorganic contaminants using cement based systems in stabilization and solidification technology is being used commonly, the number of applications encountered about the usage of LG MgO is limited. This study was performed in order to determine the effects of usage of cement and LG MgO on S/S process.

In this study, Type I PC 42,5 R portland cement and low grade MgO which contains %70-80 MgO were used. S/S blocks that contain different ratios of binding agents which have cement/LG MgO ratio and S/S blocks which contain only cement and not any LG MgO agent have been prepared. These blocks which contain 3 different ratio of waste, respectively %20, %30 and % 40 by weight were produced and exposed to 28 days water cure.

Leaching potential of electric arc furnace dust that is considered as hazardous waste since it contains high concentrations of Zn, Pb and Cd, has been tried to be reduced and for the determination of environmental performances of S/S blocks leaching tests are applied at 7<sup>th</sup> and 28<sup>th</sup> days. Heavy metal concentrations in leachates extracted by TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) and ANC (Acid Neutralization Capacity) tests were measured by using ICP (Inductively Coupled Plasma) and AAS (Atomic Adsorption Spectrofotometer) devices. For the aim of determination of civil engineering performances, flexural and unconfined comprehensive strength (UCS) tests were performed.

At the end of this study, it is understood that recovery of electric arc furnace dust is possible and applicable by immobilization. Heavy metal levels of blocks that contain %20 waste are under both the acceptance limits of hazardous waste and the landfilling limits. Although Pb reduction in S/S blocks that contain %40 waste by weight were satisfied, Zn and Cd reductions exceeded the values of landfilling limits. In terms of structural engineering properties, increment of LG MgO ratio of blocks results in decrement in unconfined comprehensive strength but even in 1/5 ratio, measurements of bigger than 0,35 MP in UCS test are obtained which is accepted as successful solidification.

Final statement of the thesis, concluded that whether environmental performances of blocks contain waste by weight %30 and 1/0,5 ratio of cement/LG MgO as binding agent, or structural properties of blocks are proper in order to recover and treatment of electric arc furnace dust with mixture of cement and LG MgO. Components of optimum S/S solid was formulated as %30 EAO furnace dust + %46,7 cement + %23,3 LG MgO.

## 1 GİRİŞ

1900'lerin ortalarından sonra hızla gelişen sanayileşme ve bunun getirdiği hızlı nüfus artışının sonucu olarak dünyada önemli miktarlarda atık oluşumu ve bunların nasıl bertaraf edileceği ile ilgili sorular gündeme gelemeye başlamıştır. Özellikle 1970'ler sonra sonuçları çok farklı boyutlarda olan hatta ölümlerle sonuçlanan üzücü çevresel felaketler, tehlikeli atık kavramının ortaya çıkmasına neden olmuştur.

Günümüzde üretim miktarı milyonlar mertebesinde olan ve özellikle endüstriyel faaliyetler sonucu meydana gelen tehlikeli atıkların bertarafı ile ilgili problemlere henüz tam anlamıyla çözüm bulunamamıştır. Yeni gelişen dünya koşullarında artık birçok endüstriyel tehlikeli atığın geri kazanım uygulamaları üzerinde durulmasıyla birlikte, atıkların kaynağında oluşumunun engellenmesi veya azaltılması için çeşitli uygulamalar bulunmaya başlanmıştır.

Atıkların geri kazanım ve arıtım uygulamalardan biri olan stabilizasyon/solidifikasyon (S/S) teknolojisi, katı, sıvı veya çamur formundaki atıklara uygulanarak içeriklerinde bulunan kirleticilerin hareketlerini sınırlayan, çevreye yayılma potansiyellerini azaltan bir arıtım teknoloji olarak öne çıkmaktadır. S/S teknolojisi, özellikle Amerika'da kirlenmiş toprakların iyileştirilmesinde ve endüstriyel atıkların arıtımı veya yapı materyali olarak geri kazanımında yaygın olarak tercih edilmektedir.

S/S teknolojisi, tehlikeli olarak tespiti gerçekleştirilen atıkların nihai bir bertaraf yöntemi olarak öne çıkmasından çok, kirletici konsantrasyonlarından dolayı depolamaya kabul edilmeyen atıklar için bir ön arıtım uygulaması olarak depolama sınır değerlerinin sağlanması amacıyla kullanılır. Bu yöntem ile bazı tehlikeli atıkların çimento gibi çeşitli bağlayıcı maddeler ile karıştırılarak elde edilen katı kütlelerin yapı malzemesi olarak geri kazanımı da mümkündür. Park ve bahçelerde zemin yapılması, otoyol kenarlarına ses bariyerleri, rekreasyon alanlarında kaldırım taşları olarak bu gibi vasıfsız beton ihtiyacı olan yerlerde S/S yöntemi ile elde edilen beton bloklar kullanılabilir. S/S teknolojisi ile atıklarda büyük sorun teşkil eden su içeriği

çimentonun hidrasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesini sağlayarak, atıkların su içeriğini azaltarak daha stabil bir form kazanmasını sağlar.

Bir endüstriyel atık türü olan elektrik ark ocağı (EAO) baca tozu, sahip olduğu ağır metal miktarından dolayı ülkemizde Tehlikeli Atıkların Kontrol Yönetmeliği'ne göre potansiyel tehlikeli atık olarak sınıflandırılmaktadır. EAO baca tozunun içeriğinde bulunan Zn, Pb, Fe gibi ağır metallerin geri kazanılması amacıyla birçok tesis (Almanya'da 2 adet, Fransa, İtalya ve İspanya'da 1'er adet) kurulmuştur. Dünyada üretilen EAO baca tozunun %75'ine, içeriğindeki çinkonun geri kazanımı için waelz prosesi uygulanmaktadır (Marzinc Marmara San. Tic. A.Ş. Çed Başvuru Raporu). Kullanılan waelz prosesi oldukça pahalı bir sistem olduğundan dolayı, her ülke açısından bu prosese sahip bir tesisin kurulması mümkün görülmemektedir. Ülkemizde EAO baca tozunun geri kazanılması için yakın zamanda bir tesis kurulması planlanmaktadır.

Bu çalışmada EAO baca tozları için uygun bir arıtım ve geri kazanım alternatifi olan S/S yöntemi ile yapı materyali olarak kullanılabilirliğinin ortaya konulması planlanmaktadır.

## **1.1 Amaç**

Bu çalışmanın amacı, Avrupa Birliği ve Türkiye yönetmelikleri tarafından potansiyel tehlikeli atık olarak tanımlanan elektrik ark ocağı baca tozunun stabilizasyon/solidifikasyon yöntemi ile zararsız hale getirilmesi ve yapı materyali olarak geri kazanımının araştırılmasıdır. Elde edilen S/S ürünlerinin düzenli depolamaya uygunluğu ya da yapı materyali olarak tekrar kullanılabilirliğinin ortaya konması çalışmanın ana hedefini oluşturmaktadır.

Çalışma sonunda, çimento ve düşük kalite MgO (LG MgO) katkısıyla üretilen EAO baca tozu içerikli S/S bloklarının çevresel performanslarının belirlenerek, sadece çimento ile yapılacak arıtıma göre LG MgO'in sistem performansına etkisinin belirlenmesi hedeflenmektedir.

## **1.2 Kapsam**

Elektrik ark ocağı baca tozunun arıtımı ve geri kazanımı için seçilen stabilizasyon/solidifikasyon yöntemi kapsamında, %20, %30 ve %40 oranlarında atık

içerecek şekilde, 1/0 ile 1/5 arasında değişen çimento/LG MgO kullanımını ile S/S blokları üretilmiştir.

USEPA (United States Environmental Protection Agency) tarafından önerilen TCLP ekstraksiyon yöntemi ile Zn, Pb ve Cd açısından tehlikeli atık olduğu tespit edilen elektrik ark ocağı baca tozunun, stabilizasyon/solidifikasyonu gerçekleştirilerek, elde edilen 4×4×16 boyutlarındaki blokların,

- Çevresel performanslarının ortaya konulması amacıyla, ağır metal sızma seviyeleri,
- Asitleri nötralize edilme potansiyelleri,
- Eğilmede çekme ve basınç dayanım testleri ile yapısal özellikleri,
- Düzenli depolamaya kabul edilebilirliği veya yapı materyali olarak geri kazanılabilirliği,

değerlendirilmiştir.

**Çizelge 1.1** : Çalışmada üretilen S/S bloklarının şematik gösterimi.

Atık Oranı	Bağlayıcı Oranı (Çimento/LG MgO)											
	1/0		1/1		1/2		1/3		1/4		1/5	
	7 G	28 G	7 G	28 G	7 G	28 G	7 G	28 G	7 G	28 G	7 G	28 G
%20	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III
%30	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III
%40	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III

Çizelge 1.1’de gösterilen her bir çubuk bir S/S bloğunu temsil etmektedir. Çalışmada her bir atık/çimento/LG MgO karışımı için blok yapılmış ve toplamda 108 adet S/S bloğu üretilmiştir. Üretilen blokların çevresel ve mekanik özellikleri 7. ve 28. günlerde ölçülmüş ve bu sayede kısa dönemdeki kirletici davranışları belirlenmeye çalışılmıştır.

Sonuçta elde edilen veriler ışığında, maliyet, verimlilik ve uygulanabilirlik açısından optimum atık/bağlayıcı madde oranı belirlenmiştir.





## 2 TEHLİKELİ ATIKLAR

### 2.1 Tehlikeli Atıkların Tanımlanması

Tehlikeli atıklar, 1900'lü yıllarda hızla artan sanayileşme faaliyetleri sonucu ortaya çıkan ve 1970'li yıllarda önemi farkedilebilen çevresel konulardan biridir. Yıllardır hızla devam eden teknolojik gelişmeler ve bunun üretim faaliyetlerine yansımalarıyla farklı karakteristiğe ve çevresel etkelere sahip atık türleri, bu kavramın ortaya çıkmasında rol oynamıştır.

Tehlikeli atık kavramının ortaya çıkış süreci öncesinde; radyoaktif ve hastane atıklarının, konvansiyonel atıklardan farklı bir yönetim anlayışı gerektirdiği farkedilmiş, aynı şekilde çoğu endüstriyel faaliyet sonucunda ortaya çıkan ve çevre açısından tehlike potansiyeli oluşturan birçok atık için de aynı gereksinim doğmuştur. Hangi formda olursa olsun bazı atıkların konvansiyonel atıklara uygulanan yöntemlerle arıtılmadığı, arıtma sistemlerini inhibe ettiği, tehlike ve zarar potansiyellerinin çok daha yüksek olduğu ve kirlenme grafiğini logaritmik bir hızla yükselttikleri saptanmıştır (Talınlı, İ. ve diğ. 1996). Bu yüzden her ülke kendi yönetmeliklerinde tehlikeli atık kavramını tanımlamaya çalışmış ve farklı yönetim prensiplerini benimsemişlerdir. Günümüzce yaygın olarak kabul gören tehlikeli atık yönetim prensibi “beşikten mezara” olarak isimlendirilen, üretilen atık miktarının azaltılmasından, nihai bertarafının gerçekleşmesine kadar bütün süreçlerin atık üreticisine ait olmasıdır.

Resmi ve bilimsel tanımlamalar; atık içeriğindeki yeni bileşiklerin keşfedilmesi ve bunların zehirlilik etkilerinin öğrenilmesiyle daha karmaşık olmaya başladığından dolayı tehlikeli atıkların tanımlanmasında ve sınıflandırılmasında henüz tam bir kesinliğe ulaşamamıştır (Tenikler, G., 2007). Bu yüzden herkesin kabul ettiği tek bir uluslararası tehlikeli atık tanımı bulunmamaktadır.

Yaygın olarak kullanılan tehlikeli atık tanımı RCRA (U.S. Resource Conservation and Recovery Act) tarafından yapılmıştır. “Eğer bir atığın, uygun olmayan bir şekilde arıtımı, depolaması, taşınımı veya bertaraf edilmesi gerçekleştirildiğinde;

önemli düzeyde ölüm oranında artışa neden oluyor yada katkıda bulunuyorsa; veya geri döndürülemeyen yada önemli geri döndürülebilir zararlarda artış meydana getiriyorsa, veya çevre ve insan sağlığı için önemli potansiyel zarar oluşturuyorsa, bu atık tehlikeli atık olarak tanımlanır” (Blackman, W. C. Jr., 1996).

Tehlikeli atık yönetiminde, tehlikeli ve toksik terimlerinin kullanımı birbiriyle çoğu zaman karıştırılmasına rağmen aralarında teknik olarak farklılık mevcuttur. “Toksik” yaygın olarak, normal vücut fizyolojisine etki ederek, insan ve hayvanlarda ölümlere veya ciddi yaralanmalara neden olan zehirli maddeleri ifade eder. Bu terimin saf maddeler için kullanımı daha uygundur. “Tehlikeli” terimi (“Toksik Madde”, “Toksik Kimyasal”), geniş anlamda bütün atıkların tehlikeli olma potansiyelini (toksik teriminde içine alacak şekilde, yanıcı, patlayıcı, reaktif vb.) ifade eder (Blackman, W. C. Jr., 1996).

Başka bir kaynakta yapılan tehlikeli atık tanımı şu şekildedir; çevresel olarak akut veya kronik zarar potansiyeline sahip, yanıcı, aşındırıcı, reaktif ve zehirli olabilen, kompozisyonu, içerdiği madde miktarları, fiziksel formları, çevrede dağılım-yayımları ve kullanım şekilleri ile çevreye yine insan aktiviteleri ile giren ve bu nedenlerle konvansiyonel arıtma ve uzaklaştırma yöntemlerinden farklı olarak ve çevresel sistemin (ekosistemin) politik, sosyal ve ekonomik değerleri ile yönetilmeyi gerektiren özelleştirilmiş ve listelenerek saptanmış atıklardır (Bayar, S., 2005)

Tehlikeli atıkların, tanımlanmasında teorik olarak iki farklı yaklaşım bulunmasına rağmen üçüncü bir yaklaşım olarak kabul edilebilecek listeler yaklaşımı da yaygın olarak kullanılmaktadır.

**1.** Atığın çevresel etkilerinin ortaya çıkma süresine göre belirlenen yaklaşımdır. Bunlar kısa sürede oluşan (akut) zararlar ve uzun vadede oluşan (kronik) zararlardır (Ünlü, H., 2006).

- Kısa sürede oluşan (akut) zararlar; ağız, solunum veya deride absorpsiyon yoluyla oluşan akut zehirlilik, aşındırıcılık, deri veya göze temas ile oluşan zararlar, yangın ve patlama tehlikesi ile ortaya çıkmaktadır.
- Uzun sürede oluşan (kronik) zararlar; sürekli maruz kalma ile oluşan kronik zehirlilik, kanserojenlik, biyolojik ayrışabilirlik veya biyolojik proseslere direnç, yüzey veya yer altı sularını kirletici potansiyel ve kötü kokular gibi estetik olarak istenmeyen özelliklerdir.

2. Diğer bir yaklaşım ise RCRA tarafından tanımlanan, atığın sahip olduğu karakteristik özelliklere göre yapılan tanımlamadır. Eğer bir atık aşağıdaki özelliklerden bir veya birkaçına sahipse, tehlikeli atık olarak kabul edilir (Tang, W. Z., 2004).

Tutuşabilirlik: Parlama noktası 60 °C'ye eşit veya düşük olan atıkların, belirli koşullar altında taşınmaları, depolanmaları ve uzaklaştırılmaları esnasında kolayca tutuşarak ani parlamalara ve yangınlara sebep olma potansiyelini ifade eder. Bu özelliği taşıyan atıklar, normal koşullar altında sürtünme, nem adsorpsiyonu ve rastgele kimyasal değişimler yoluyla kalıcı ve şiddetli yangınlar meydana getirebilirler.

Koroziflik: Tehlikeli atıkların karakteristiği olarak tanımlanan koroziflik, pH değerinin bir ölçütü niteliğindedir. Çünkü bu özelliğe sahip olan atıklar yüksek veya düşük pH'larda diğer atıklar ile tehlikeli reaksiyonlar verebildiği gibi bazı atık türlerinden belirli kirleticilerin çevreye yayılmasına neden olabilir. Eğer bir atığın pH değeri 2'den küçük veya 12,5'ten büyük ise ve/veya 55 °C'de çeliği yılda 6,35 mm aşındırabiliyorsa bu atık tehlikeli atık olarak tanımlanabilir (Bouis, P. A. ve diğ., 1999). Çelik üretimi esansında açığa çıkan "kullanılmış asitli temizleme sıvıları", kullanılmış oksitleyici maddeler, korozif özellik taşıyan atıklara örnek olarak verilebilir.

Reaktiflik: Atığın kararlılık durumunda meydana gelen değişim yeteneğinin bir ölçüsüdür. Bu özelliğe sahip tehlikeli atıklar, atık yönetiminin herhangi bir aşamasında normal koşullar altında hızlı ve şiddetli reaksiyon oluşturarak patlamalara sebebiyet verebilirler. Su ile temas ettikleri takdirde, insan ve çevre sağlığı için oldukça tehlikeli olan zehirli gazlar, buhar veya duman meydana gelebilir. Kullanılmış siyanat solventi, reaktif özelliğe sahip tehlikeli atıklara örnek olarak gösterilebilir.

Zehirlilik: Atığa, "EPA Test Methodu 1311 - TCLP" (Toksosite Karakteristik Sızdırma Prosedürü) testi uygulanarak ölçülen ve canlılar üzerinde toksik etkiye sahip bileşik konsantrasyonlarının, sınır değerlere eşit veya daha yüksek olması durumunda ölümlere veya ciddi rahatsızlıklara neden olan tehlikeli atık özelliklerinden biridir.

3. Tehlikeli atık tanımında yaşanan belirsizlik ve ülkeden ülkeye değişen tanımlama farklılıklarından doğan zorlukları gidermek amacıyla listeler yaklaşımına gidilmiştir. Listeler, atık kaynaklarına, atık özelliklerine veya türlerine göre hazırlandıkları için aynı zamanda atık kategorizasyonu da yapılmış olur. Listeler içeren ve dışta bırakan olarak ikiye ayrılır. Hangi tür listenin kullanılacağı ülkeden ülkeye farklılık gösterir.

İçeren Liste: Endüstrilerden kaynaklanmış bir takım atıkların fiziksel ve kimyasal yapılarının, bileşim ve isimlerinin açık olarak belirtildiği listelerdir. Tehlikeli atıkların tanımlanmasında yaygın olarak kullanılan liste yaklaşımıdır. Bu yaklaşım Belçika, Danimarka, Fransa, Almanya, İsveç ve Amerika Birleşik Devletleri gibi birçok ülke tarafından kullanılmaktadır.

Dışta Bırakan Liste: Bu liste yaklaşımı, tehlikeli bir atığın bileşenlerini ve çevresel zarar potansiyellerini içermeyen, bilinen geneleksel atık listeleridir. Bu listede hiç bir şekilde tehlikeli atık bulunmaz. Ancak bu liste dışında kalan atıkların tehlikeli olduğunu ilan etmez. Listedeki atıkların tehlikeli olmadığını belirtmesine rağmen tehlikeli atıkları tanımlayamadığı için ayrıca içeren bir listeye ihtiyaç duyar.

Ülkemizde 14 Mart 2005 tarihli resmi gazetede ilan edilen “Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği”nde kaynağı belirli, içeren atık listeleri kullanılmaktadır. Ek 7’de listelenen tehlikeli atıkların içerikleri, fiziksel ve kimyasal formları ve meydana geldiği endüstriyel sektör belirtilmiştir.

Amerika Birleşik Devletleri’nde tehlikeli atıkların tanımlanmasında 3 yöntem kullanılmaktadır.

- İçeren liste yaklaşımı kapsamında listelenmiş bir atık ise,
- Dört tehlikelilik özelliklerinden en az birine sahip olma
- Üreticisi tarafından zararlı olduğu belirtilmiş ise atık tehlikeli atıktır.

EPA (Environmental Protection Agency) listelenmiş atıkları üç ayrı kategoriye ayırmıştır.

- “F” Listesi (Kaynağı Belirsiz Atık Listesi): Liste imalat ve endüstriyel proseslerden kaynaklanan atıkları içerir. Atıkların kaynağı belirsizdir. Her hangi bir endüstriyel prosesten oluşabilir. (Örneğin; temizlik ve yağ giderimi amacıyla kullanılmış halojenli solventler, birçok prosesten kaynaklanabilen atık türüdür.)

- “K” Listesi (Kaynağı Belirli Atık Listesi): Liste belirli endüstrilerden kaynaklanan özel atıkları içerir. (Örneğin; Demir - Çelik endüstrisinden kaynaklanan yağlı tufal çamurları)
- “P” ve “U” Listeleri: Bu listeler belirli ticari kimyasal ürünleri ve imlatı sırasında oluşan ara ürünleri kapsar. (Örneğin; kloroform veya hidroklorik, sülfürik asit gibi kimyasal maddeler)

EPA; bir atığı tehlikeli atık olarak sınıflandırırken atığın zehirliliğine, doğada kalıcılığına ve parçalanabilirliğine, canlı dokularında birikme potansiyeline ve daha önceki sayfalarda bahsedilen dört tehlike karakteristiğine (tutuşabilirlik, korozyon, reaktiflik, zehirlilik) dayanarak karar verir (Tang, W.Z., 2004).

## 2.2 Tehlikeli Atıkların Tespiti

Bu bölüme kadar yapılan tanımlar tehlikeli atıkların terminolojik ve yasal tanımları olup, atıklar ve istenmeyen maddeler arasındaki girişimleri giderecek yönde çözüm getirmez. Bu durumda atığı saptamanın en uygun yolu listeleme yöntemidir.

Tehlikeli atıklar listelenirken aynı zamanda atıkların kategorizasyonu da yapılmaktadır. Dolayısıyla listeler atık kaynaklarına, atık özelliklerine veya atık türlerine göre yapılmaktadır. Listelemede, farklı atık tanımı üzerinden tehlikeli atığa ulaşan belirli kriterler göz önüne alınmaktadır. Bunlar: (Talınlı, İ. ve diğ., 1996)

A. Birden fazla kriter kullanımı ile listeler oluşturularak tehlikeli atıklar saptanabilir.

- Atığın; tutuşabilirlik, korozyon, reaktiflik ve zehirlilik özelliklerini göstermesidir.
- Bilimsel araştırmalar ile atığın veya atık maddenin insanda oluşturduğu zehirlilik değerleri, lethal doz medyan değerleri ile saptanabilir. Bu saptamada böyle bir özellik için nicelik getirilmiş olmasına rağmen bu değerler genellikle bireysel madde için verilen dozlar olup tehlikeli atık gibi karmaşık yapıya sahip bir karışım için yeterli olmamaktadır.
- Atık türüne göre yapılan listedeki bileşenlerden, atık herhangi bir bileşeni içeriyor ise veya bu listenin kullanımındaki zehirlilik, konsantrasyon ve benzeri kriterler ile insan sağlığına ve çevreye etkisi belirlenmiş ise zararlı

atık kriteri olarak değerlendirilmelidir. Bu kriter ile atıklar toksik atıklar olarak da listelenebilir.

- B. Tehlikeli bileşenler listesinde yer alan bir bileşen eğer insan sağlığına veya diğer yaşam şekillerine zehirli, kanserojenik, mutajen veya teratojen etkiye sahip ise ve bilimsel çalışmalar ile ortaya konuluyor ise, bu bileşen atığı tehlikeli atık yapma kriteri olarak kabul edilir.
- C. Yönetici bir kuruluş tekil bir atığın sınıfını, türünü ve tehlikeliliğini bir nedenden ötürü çevre ve insan sağlığına zarar verdiğini kanıtlayarak beyan ediyorsa, bu tehlikeli atık listesi yapmak için bir saptama kriteri olabilir.
- D. Listelemede belirtilmesi temel olan tehlike-zarar kodları da saptama kriteridir. Bu tehlike-zarar kodları, ayrıca bu kriterlerin özellikleri ve ölçüm standartları ile ortaya konulmalıdır. Bunlar;

I:Tutuşabilir Atık

C: Korozif Atık

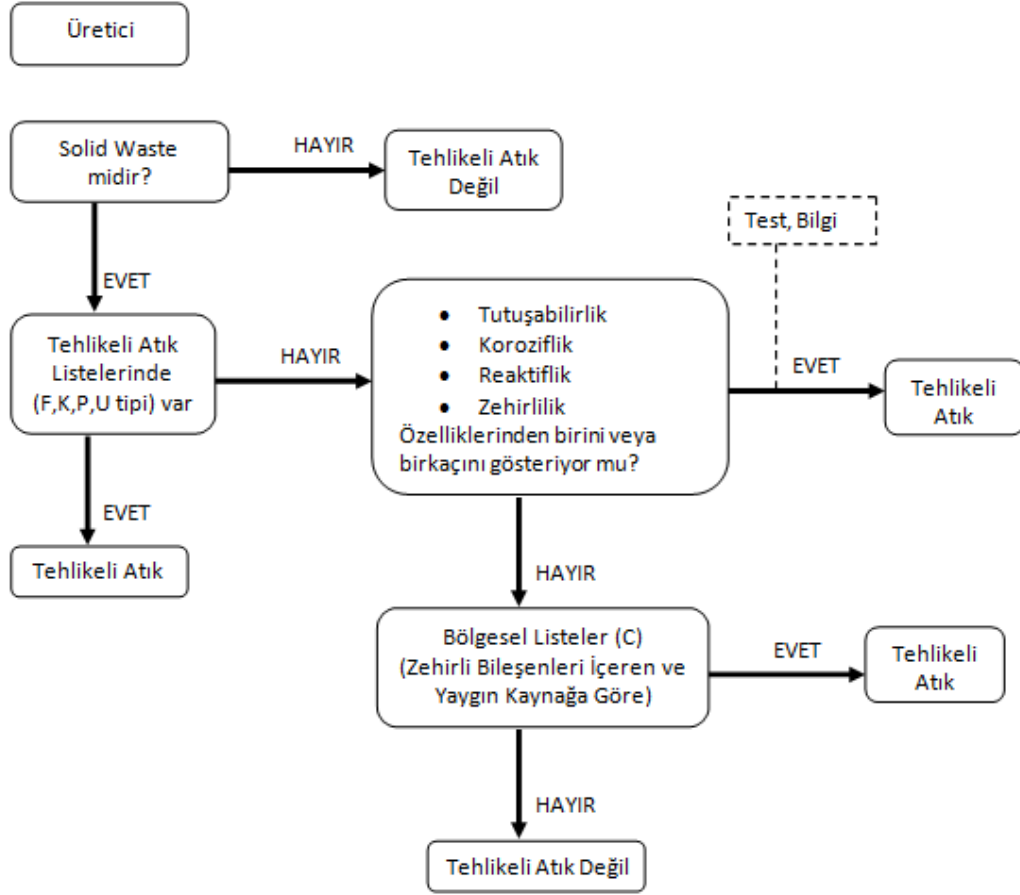
R: Reaktif Atık

H: Akut Tehlikeli Atık

T: Zehirli Atık

- E. Atığın adını belirten ve atığı bir kod numarası ile betimleyen listelerdeki diğer bir kriter ise atığın kaynağıdır yani atığı oluşturan iktisadi faaliyet alanlarıdır.
- Kaynağı belirli olmayan tehlikeli atıklar (F tipi)
  - Kaynağı belirli olan tehlikeli atıklar (K tipi)

F tipi atıklarda atığın oluştuğu kaynak belli olmamasına rağmen, atığın kendisi tanımlanmıştır. K tipi atıklarda ise atığın üretildiği endüstriyel kaynak özel olarak belirtilmesine ek olarak atığın kendisi ayrıca tanımlanmaktadır. Öte yandan P tipi olarak ifade edilen belirli kimyasal ürünler (kullanım süresi geçmiş olanlar da dahil), kaplar ve döküntü maddeler akut tehlikeli atık (H) kriterine göre düzenlenmiştir. Ayrıca yine, istenmeyen belirli kimyasal ürünleri, kapları ve döküntü-kalıntı maddeleri toksik tehlikeli atıklar (T) kriterine göre U tipi listelerde oluşturulabilir. Bu iki listenin birbiri ile kesişim noktaları olacağı kaçınılmazdır. Bu iki liste arasındaki en önemli fark (T) ve (H) kriterlerine göre düzenlenmiş olmalarıdır.



**Şekil 2.1 :** Tehlikeli atıkların saptanması.

Tehlikeli atık belirleme mekanizmaları, farklı ülkeler ve farklı ekosistemler için ekonomik, sosyal ve politik faktörler de göz önüne alınarak çok farklı ve karmaşık bir yapı göstermektedir (Talınlı, İ. ve diğ., 1996). Bu atıkların yönetiminin teknolojik planlamaların yanında yasal düzenlemeler ile çevrenmeden oluşturulamayacağı açıktır. Bu yüzden tehlikeli atıkların belirlenme mekanizması ortaya konulmadan önce tehlikeli atıklar için konvansiyonel atıklardan farklı bir atığın tanımı gerekmektedir.

Şekil 2.1’de (Talınlı, İ. ve diğ., 1996) tarafından ortaya konulan tehlikeli atık belirleme mekanizması görülmektedir. Bu mekanizmayı açıklanmadan önce “solid waste” tanımının yapılmasına ihtiyaç vardır. “Solid waste”; konvansiyonel atıklardan farklı olan, katı atık, istenmeyen atık maddeler ve çamur formundaki atıklardır. Bunlar genellikle bir atık arıtım tesisinden, su temini arıtım tesisinden veya hava kirliliği kontrol işleminden gelen atıklardır. Öte yandan katı, sıvı, yarı-katı veya

sıkıştırılmış gaz formundaki istenmeyen maddeler (bozulmuş dışlanmış) de farklı atık kapsamına alınmalıdır.

Tehlikeli bir atığın tanımı belirlenmesi sırasında atık üreticisinin ilk sorusu “atık, ‘solid waste’ midir?” olmalıdır. Hayır cevabında atık, tehlikeli atık değildir. Evet ise soru, “yönetim listelerinde saptanmış mıdır?” sorusudur. Cevap yine evet ise atık, tehlikeli atıktır. Yönetim listelerinde bulunmuyor ise atığın dört ana özelliğine bakılması gerekmektedir. Bu özelliklerden herhangi biri veya birkaçı standart test ve bilgi ile saptanırsa, atık tehlikeli atıktır. Atık tehlikeli atık özelliklerini taşıyor fakat yönetim dışında bölgesel-idari mekanizmanın bağımsız olarak yayınladığı listeden tespit edilmiş ise atık, tehlikeli atıktır. Aksi halde değildir.

## **2.3 Tehlikeli Atıkların Sınıflandırılması**

Tehlikeli atıkların sınıflandırılması esas olarak iki farklı yaklaşım ile gerçekleştirilmektedir. Bu yaklaşımlar, tehlikeli atıkların;

- İçerik ve özelliklerine göre,
- Kaynağına göre,

sınıflandırılması olarak özetlenebilir (Karahana, Ö., ve diğ., 2009).

Tehlikeli atıkların içerik ve özelliklerine göre sınıflandırılması Tehlikeli Atık Listeleri kullanılarak; kaynağına göre sınıflandırılması ise atık üreten iktisadi faaliyetler bazında sınıflandırılması şeklinde gerçekleştirilmektedir.

Tehlikeli atıkların, içerik ve özelliklerine göre tehlikeli atık listeleri uyarınca sınıflandırılması, bu atıkların toplanması, taşınması, geri kazanımı, arıtılması ve bertarafı gibi işlemlerin yürütülmesinde kolaylık sağladığı gibi, sınıflandırmanın iktisadi faaliyetler bazında belirlenmesi ise karşılaştırılabilir bir atık envanterinin oluşturulması, atık miktarı ve akımlarının izlenmesi ve denetlenmesi ile ilgili aşamalarda yardımcı olmaktadır.

### **2.3.1 Tehlikeli atık listeleri**

Farklı ülkelerdeki tehlikeli atık oluşumlarının kıyaslanabilmesi için, toplanan verilerin aynı sınıflamaya tabi tutulması gerekmektedir. Bu konuda, bugüne kadar, bazı AB ülkeleri kendi ulusal sınıflamalarını, bazıları Basel sınıflamasını, diğerleri ise AB Tehlikeli Atık Listesini kullanmışlardır. Gerek Basel sınıflaması, gerekse AB



Tehlikeli Atık Listeleri, atık oluşturan faaliyetleri ve bu faaliyetler sonucu oluşan tehlikeli atıkları, tehlikeli atıkların içeriklerine ve özelliklerine bağlı olarak sınıflandırmaktadır.

Basel sınıflaması uyarınca toplanmış tehlikeli atık verileri, tehlikeli atıkların yönetimi kapsamında değerlendirilirken yetersiz kaldığından, ülkelerin atık üretimleri ve bu atıkların yönetimi konusundaki uygulamaların kıyaslanabilmesi ve birbiri ile uyumlu hale getirilebilmesi için AB Tehlikeli Atık Listeleri sınıflamalarının daha yararlı olduğu düşünülmektedir (Karahan, Ö., ve diğ., 2009).

### **2.3.2 İktisadi faaliyetlerin sınıflandırılması**

Her ülkenin endüstriyel sektör yapısı farklılık gösterdiğinden ve bunun sonucunda tehlikeli atık miktar ve içeriklerinin karşılaştırılabilir olmamasından dolayı iktisadi faaliyetlere göre sınıflandırmanın yapılması bu sorunu çözmektedir.

AB’de kullanılan temel iktisadi faaliyet sınıflaması, NACE (Statistical Classification of Economic Activities in The European Community), Avrupa Topluluğunda Ekonomik Faaliyetlerin İstatistik Sınıflaması’dır. Bu kapsamda, atık envanterleri hazırlanırken tehlikeli atıkların NACE iktisadi faaliyetleri uyarınca sınıflanması en uygun sınıflama yöntemidir.

## **2.4 Tehlikeli Atık Kaynakları**

Tehlikeli atık kaynaklarını belirlemek için atığın içerdiği maddeler, kimyasal aktiviteleri, fiziksel formları, yayılımları, kompozisyonu, yanıcı ve aşındırıcı olma özellikleri gibi tehlikeli atık kriterlerinden ve tehlikeli atık olup olmadıklarını belirten listeler yaklaşımından faydalanılmaktadır (Ünlü, H., 2006). Bu yöntemler doğrultusunda tehlikeli atıklar üretilen miktar yönünden iki kısımda incelemektedir.

- Küçük miktar tehlikeli atık üreticileri
- Büyük miktar tehlikeli atık üreticileri

Tehlikeli atıklar kaynak açısından da temel olarak iki ana başlıkta sınıflandırılabilir.

- Kaynağı belirsiz atıklar (Yayılı Kaynak)
- Kaynağı belli olan atıklar (Noktasal Kaynak)

Oluşum yeri belli olmayan tehlikeli atıklara örnek, siyanür içeren atıksu arıtma çamurları verilebildiği gibi noktasal kaynaklara ise koklaştırma tesislerinde kömürün pirolitik işlenmesinden kaynaklanan asit ziftleri örnek olarak gösterilebilir.

Dünyada meydana gelen tehlikeli atıkların büyük bölümü endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşmaktadır. Bu yüzden en önemli kaynak bazında ayırım endüstriyel tehlikeli atıkların sınıflandırılmasıyla yapılmaktadır. Buna göre, zararlı atık kaynakları;

- Endüstriyel tehlikeli atık kaynakları
- Endüstriyel olmayan tehlikeli atık kaynakları

şeklinde iki ana başlık altında toplamak mümkündür (Yalav, D., 1997).

#### **2.4.1 Endüstriyel tehlikeli atık kaynakları**

Endüstriyel tehlikeli atık kaynaklarını, genel olarak ülkelerin sahip oldukları doğal kaynaklarla doğru orantılı olarak faaliyetlerini sürdürdüğü endüstriyel sektörler oluşturmaktadır. Ülke içindeki endüstriyel sektörlerin çeşitliliği ve yoğunluğundaki farklılıklar, o ülkenin tehlikeli atık üretim kaynaklarını belirlediği gibi tehlikeli atık üretim miktarlarını da belirleyen en önemli unsurlardan biridir.

Esas itibariyle bütün imalat prosesleri çeşitli üretim artıkları oluşturur. Çünkü hiçbir üretim prosesi girdi materyallerini tamamen ürüne veya hizmete dönüştüremediği gibi ekonomi ve diğer faktörlere bağlı olarak, yan ürünler ve ürün olmayan proses çıktıları da atık olarak açığa çıkabilir. Oluşan bu proses çıktılarının önemli bir bölümü tehlikeli atık sınıfına girmektedir. Örneğin otomobil yapımında kullanılmak üzere çelik, plastik, alüminyum ve diğer bileşenlere şekil verilirken açığa korozif maddeler ve yağlar çıkar. Tekstil endüstrisinde tehlikeli atık olarak oluşan ağır metal çözeltileri, boyalar ve solventler de örnek olarak verilebilir.

Amerika Birleşik Devletleri'nde 1980'li yılların sonlarında yapılan tehlikeli atık envanteri araştırmasında, tehlikeli atık üretim miktarı en yüksek olan sektörel kaynaklar; “kimyasal madde ürünleri imalatı” ile “kok kömürü, rafine edilmiş petrol ürünleri imalat” sektörleridir (Bouis, P. A. ve diğ., 1999). Bunların haricinde, birincil metallerin üretimi, metal kaplama, tekstil, kauçuk ve plastik üretim sektörleri tehlikeli atık oluşumuna en fazla katkıyı veren diğer endüstriyel sektörleri oluşturmaktadır (Uçaroğlu, S., 2002).

Tehlikeli atık üretim kaynaklarına Türkiye açısından baktığımızda ise yeterli bir tehlikeli atık envanterinin olmadığı görülmesine karşın son yıllarda yapılan Life-Hawaman projesi kapsamında Türkiye’de üretilen sanayi kaynaklı tehlikeli atık üretim miktarının tahmin edilmesi için Alman uzmanlar tarafından bir envanter çalışması yürütülmüş ve bu envanter çalışması için işçi sayısı bazlı tehlikeli AÜF’leri kullanılmıştır. Çalışma sırasında 21 ana atık kategorisi belirlenmiştir. Envanter için tehlikeli AÜF, Alman uzmanlar tarafından sağlanmış ve sektörel bazda işçi sayıları TOBB Sanayi Veri Tabanı’ndan elde edilmiştir. Envanter tarafından kapsanan ana sektörler Çizelge 2.1’de verilmiştir.

**Çizelge 2.1 :** Hawaman projesi envanterinde kapsanan sektörler.

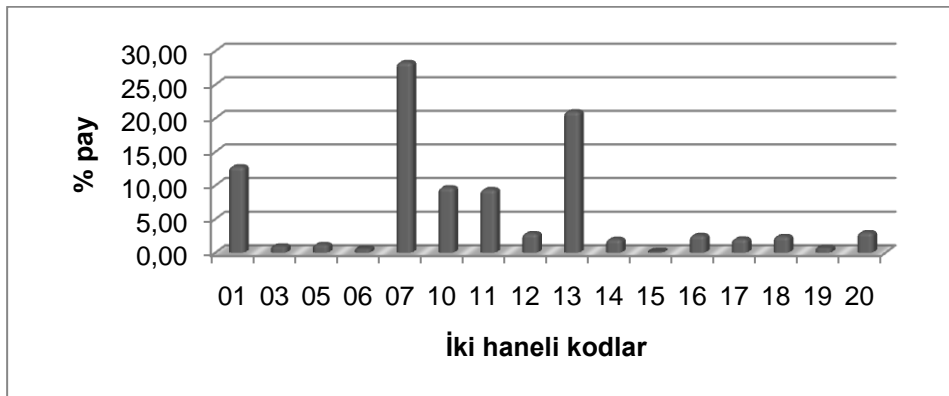
<b>Kapsanan</b>	<b>Kapsanmayan</b>
Gıda-İçki-Tütün Sanayi	Madencilik
Tekstil Örne, Konfeksiyon Ve Deri Sanayi	İnşaat
Ağaç,Mantar Ürünleri Ve Mobilya Sanayi	Kirlenmiş topraklar/alanlar
Kâğıt,Kâğıt Ürünleri Sanayi	Ömrünü tamamlamış araçlar
Basım Ve Baskı Sanayi	Oteller, ticari işletmeler ve ofisler gibi hizmet sektörü (ayrı toplanan kısımlar içinde kısmen kapsanmıştır)
Kimya, Kimyasal Ürünler Sanayi	
Petrol Rafinerileri	
Lastik Ve Plastik Ürünleri Sanayi	Lojistik/Ulaşım (araba tamiri kapsanmıştır)
Mineral Ürünler Sanayi (Örn. Çimento, Cam)	
Metal İmalatı	Sağlık
Metal İşleme	PCB ve PCT’ler
Elektrikli Makine Ve Aletlerin İmalatı	Atık elektrikli ve elektronik aletler
Elektrik Üretimi	Kamu hizmetleri (örn. arıtma çamurları, arıtma ve bertaraf tesislerinden çıkan atıklar, ancak enerji santrallerinden çıkanlar kapsanmıştır )
Bunlara Ek Olarak:	
➤ Ayı Toplanan Kısımlar	
➤ Araba Tamiri ve Servisleri	
➤ Tarım	

Envanterin sonucuna göre Çizelge 2.1’de kapsanan sektörlerden kaynaklanan toplam tehlikeli atık üretim miktarı 1,35 milyon ton/yıldır. Dört ana gruba göre dağılımları şu şekildedir.

- Metal sanayi: 548,800 ton/yıl
- Kimya sanayi: 396,900 ton/yıl
- Diğer endüstriyel sektörler: 151,300 ton/yıl
- Sanayi kaynaklı olmayan atıklar: 253,400 ton/yıl

ODTÜ Çevre Mühendisliği tarafından 2004 yılından beri tehlikeli atık üretiminin belirlenmesine yönelik çalışmalar sürdürülmektedir. Oluşturulan envanterin en son güncellenmesinin sonuçlarına göre Türkiye’de literatürden ulaşılabilen atık üretim faktörlerine göre tehlikeli atıkların toplam üretim miktarı 1,7 milyon ton/yıldır. Bu rakamın 1,35 milyon tonu [A] Absulate (Kirletici konsantrasyonuna bakılmaksızın tehlikeli atık olarak kabul edilen atık türleri) kodlu atıklar, kalan 0,35 milyon tonu [M] Mirror (Kirletici konsantrasyonu belirli sınır değerleri aşması halinde tehlikeli atık olarak kabul edilen atık türleri) kodlu atıklardır.

AB Çevre mevzuatına uyum süresince Avrupa Atık Listesi baz alınarak T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından hazırlanan “Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelik” Ek 4’te verilen listedeki iki haneli kodlar genel olarak ekonomik sektörlerle denk gelmektedir. Ancak bazı durumlarda genel atık tiplerine iki haneli kodlar verildiği görülmektedir. Ek 4’de verilen iki haneli kodlara göre tehlikeli atık dağılımı aşağıdaki tabloda verilmiştir.



Şekil 2.2 : İki haneli kodların tehlikeli atık üretimindeki payları.

Şekil 2.2’de belirtilen veriler ışığında ülkemizde tehlikeli atık üretim kaynaklarını öncelikli olarak;

- Organik Kimya
- Atık Yağ
- Madencilik
- Metallerin İşlenmesi
- Enerji Santralleri ve Metal Üretimi

endüstriyel sektörler oluşturmaktadır. Ancak madencilik atıklarının çok büyük bir kısmı M kodlu atıklar kategorisindedir. Bu nedenle öncelikle bu atıkların tehlikelilik özelliklerinin analizlerle onaylanması gerektiği unutulmamalıdır. Burada organik kimya sektörü, boya, pigment, ilaç, plastik, organik bitki koruma ve biyositler alt kategorilerini içinde barındırmaktadır. Aynı şekilde metallerin işlenmesi ise kimyasal işlemler ve metal yüzey kaplama alt başlıklarını içine almaktadır. Atık yağlar ise bir sektör olamamasına rağmen bütün endüstriyel sektörler tarafından yüksek miktarlarda oluşması sonucunda ayrı bir kategori olarak ele alınmıştır (Yetiş, Ü., ve Yılmaz. Ö., 2009).

#### **2.4.2 Endüstriyel olmayan tehlikeli atık kaynakları**

Endüstriyel olmayan tehlikeli atık kaynaklarını, endüstrilerin yan sektörleri, hizmet sektörleri, iş alanlarındaki faaliyetler ve insanların yaşam alanları oluşturur.

Bunlar; kullanılmış varil ve bidon temizleme ve uzaklaştırma işlemleri, tarımsa hizmetler, kimyasal madde depoları, demiryolu taşımacılığı, oto tamirciliği ve benzin istasyonları, kişisel hizmetler, iş hizmetleri, diğer tamirat hizmetleri, sağlık hizmetleri, eğitim-öğretim hizmetleri olarak sınıflanabilir.

Demiryolu taşımacılığında tüm mekanik aksamın, yağlanma işlemlerinde kullanılan yağlar, tamiratlarda kullanılan boyalar ve katı atıklar, sağlık hizmetlerindeki röntgen bölümlerinin banyo artıkları, bazı teşhis öncesi ve sonrası kullanılan ilaç artıkları ve eğitim-öğretim hizmetlerinde eğitim laboratuvarlarında kullanılan kimyasallar, matbaa artıkları, evlerden kaynaklanan piller, endüstriyel olmayan atıklara örnek olarak gösterilebilirler. (Uçaroğlu, S., 2002)

## 2.5 Tehlikeli Atık Yönetimi

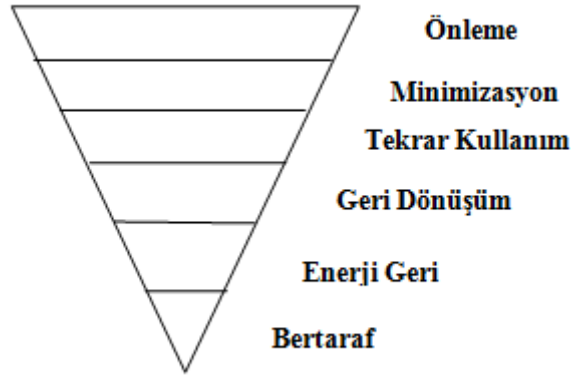
Tehlikeli atık yönetimi, insan ve çevre sağlığını korumak amacıyla geliştirilmiş olan organize bir sistem olup, tehlikeli olarak nitelendirilen atıkların, oluşumundan, nihai bertarafına kadar geçen bütün süreçleri içine alan bir kontrol mekanizmasıdır. Geliştirilen bu yönetim sürecinin amacı, bu atıkların insan sağlığına ve çevreye zarar verecek şekilde doğrudan veya dolaylı biçimde alıcı ortama verilmesini, depolanmasını, taşınmasını, uzaklaştırılmasını ve benzeri faaliyetlerde bulunulmasını engellemek, çevreye uyumlu bir şekilde bertarafını sağlamak ve tehlikeli atık üretimini kaynağında en aza indirmektir.

Tehlikeli atık yönetimi, başlıca çevresel sağlık mücadelelerinden biri olup, bu yönetimin temel başarısını, tehlikeli atık üretiminin azaltılması hatta daha ideal bir yaklaşım olan “sıfır tehlikeli atık” anlayışının yerine getirilmesi oluşturur.

Teknolojik gelişmeler ve ülkelerin ekonomik kalkınması sonucu çevrenin belirli kirleticilerle aşırı kirlenmesi, hükümetleri tehlikeli atıkların sağlıklı yönetilmesi için programlar yapmaya yöneltmiştir. Her ne kadar tehlikeli atık yönetim politikası ülkelerin kültürel, ekonomik, sosyopolitik ve çevresel değerleri ve şartları ile farklı yoğunlaşmalar gösterse de, ana hatlarıyla herkes tarafından kabul edilen yönetim aşamalarının öncelik sıralaması aşağıdaki gibidir.

- Tehlikeli atık üretiminin önlenmesi/azaltılması
- Geri dönüşüm/geri kazanım
- Taşıma
- Arıtma
- Nihai uzaklaştırma

Yukarıda bahsedilen tehlikeli atık yönetim aşamalarının her birine ne derecede önem verilmesi gerektiğini gösteren yönetim piramidi Şekil 2.3’te gösterilmektedir. Yönetim politikası oluşturulurken, öncelikle üretilen tehlikeli atık miktarının önlenmesi, mümkün değilse azaltma yoluna gidilmeli; eğer tehlikeli atık oluşumu engellenemiyorsa bu atıkların geri dönüşüm ve geri kazanım yollarının araştırılması gerekmektedir. Geride kalan atıklar için en son tercih olarak nihai bertaraf yöntemleri uygulanmalıdır.



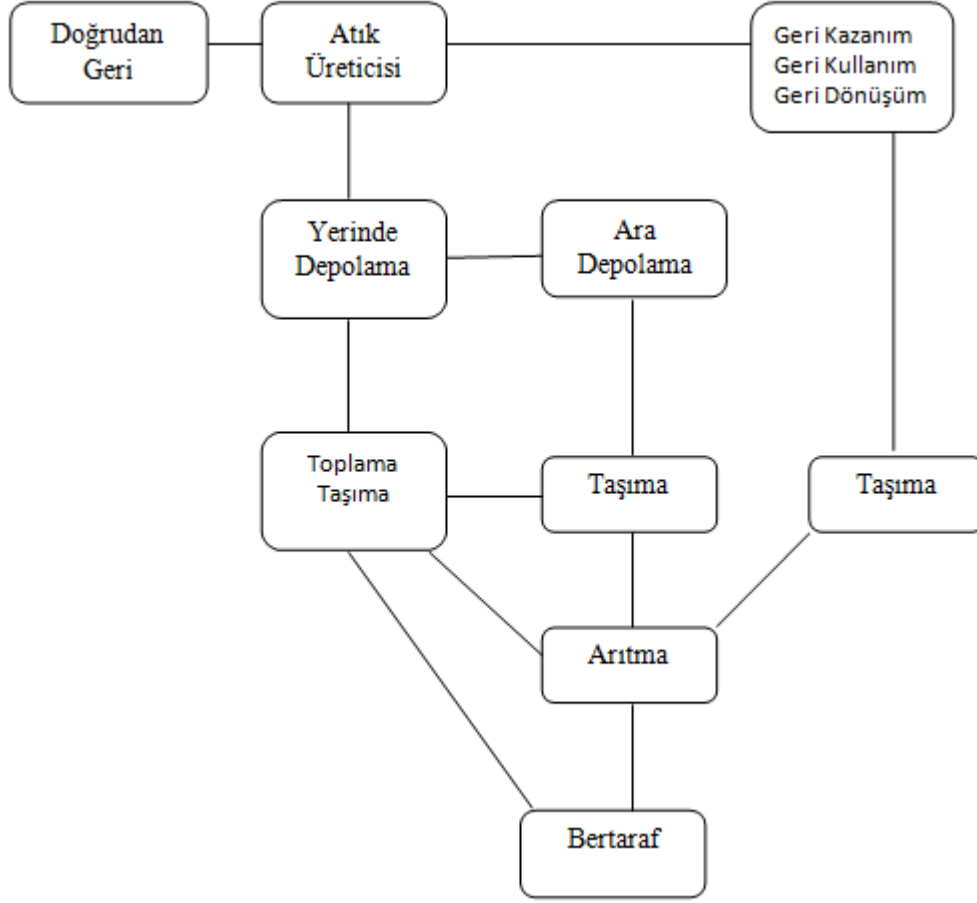
**Şekil 2.3 :** Tehlikeli atık yönetim aşamaları.

Tehlikeli atıkların kontrolünü sağlamada “beşikten mezara kadar kontrol” anlayışını sağlayacak bir düşünce hakimdir. Birçok ülke uyguladıkları tehlikeli atıkların kontrol sisteminde, tehlikeli atık üreticilerinin ve taşıyıcılarının yönetimi için hem yasal hemde teknik düzenlemeleri ortaya çıkaran ve arıtma, depolama, uzaklaştırma uygulayıcılarının faaliyetlerini de düzenleyen bir mekanizma izlemektedirler. Bu mekanizma “beşikten mezara kadar kontrol” sistemi içerisinde nihai yasal düzenlemeleri beraberinde getirmektedir. Çünkü bu sistemde, sistemin kurucusu (devlet ve sorumlu kuruluş) atığı tanımlamak, saptamak ve bildirmek yani problemi ortaya koymak zorundadır. Buna karşın üretici, taşıyıcı ve arıtma, depolama, uzaklaştırma faaliyetleri bildirimle yüklenerek sorumlu kuruluşun denetim, yaptırım ve izinleri ile yükümlü hale getirilmektedir (Ünlü, H., 2006). Şekil 2.4’te tehlikeli atıklar için beşikten mezara kontrol sistemi için bir şema verilmiştir.

Tehlikeli atıklar için uygulanacak kontrol sistemi, “beşikten mezara kontrol” anlayışı çerçevesinde ele alınmalı ve yönetim programı belirli karakteristiklere sahip olarak meydana getirilmelidir. Bu yönetim programı (Yalav, D., 1997);

- Uygun arıtma ve uzaklaştırma kapasitesi,
- Çevrenin ve halk sağlığının korunması amacıyla hizmet eden planların, topluma yansıyan en düşük maliyeti,
- Atık üretiminden sorumlu kurum ve kuruluşlar arasında yeterli ve eşit mali yük dağılımı,
- Atıklardan madde ve enerji geri kazanımı yoluyla kaynakların korunumu,

kriterlerine uygun olarak geliştirilmesi gerekmektedir. Tehlikeli atıklar için uygun kontrol sistemi Şekil 2.4’te gösterilmektedir (Talınlı, İ., ve diğ., 1996).



**Şekil 2.4 :** Tehlikeli atıklar için kontrol sistemi.

### 2.5.1 Tehlikeli atık oluşumunun önlenmesi ve azaltımı

Tehlikeli atık yönetiminin en önemli aşaması olan tehlikeli atık oluşumunun önlenmesi veya azaltılması, atıkların yönetimi açısından oluşacak problemlerin kökten çözümü anlamına gelmektedir. Bu yönetim aşamasında, atığın olduğu yerde yani kaynaktan alınacak önlemler ve modifikasyonlar sayesinde nihai olarak açığa çıkan yani bertaraf edilmesi gereken atık miktarının azaltımını sağlamış olur.

Atık oluşumunun kaynaktan önlenmesi, hammadde kullanımının azaltılması veya daha verimli ürün meydana getirecek hammadde ile yer değiştirilerek yapılacağı gibi kullanılmakta olan üretim prosesinde yapılacak çeşitli modifikasyonlar veya tümünden proses değişikliği ile de gerçekleştirilebilir.

Yeni üretim prosesi söz konusu olduğunda, dizayn aşamasından sorumlu olanlar, oluşacak atık akımlarını incelemeli, hammadde, enerji, su gibi proses girdileri göz önüne alınarak atık oluşturmayacak yada daha az oluşturacak seçenekler üzerinde durulmalıdır. Daha az su kullanan prosesler tercih edilerek atıksu miktarı azaltıldığı



gibi, kullanılan enerji türünün değişimi ile de daha verimli yanma gerçekleştirecek enerji türü seçimi sonucu düşük emisyon salınımı sağlanarak çevre üzerindeki potansiyel kirletici baskıları azaltılabilir. Benzer olarak imalatta kullanılan zararlı kimyasalların kullanımının azaltılması, bunların daha az tehlikeli maddeler ile değiştirilmesi ve bu maddelerin çevreye sızmasını engelleyecek önlemlerin alınması atıkların kaynağında azaltma uygulamalarına örnek olarak verilebilecek olası faaliyetlerden biridir.

Aynı şekilde, var olan bir proseste yapılacak ciddi çalışmalar ile tehlikeli atık üretimini minimize eden yada tesis içi uzaklaştırılmasını daha uygun hale getiren yollar bulunabilir. Uygulanan bu prosedürler optimizasyon olarak tanımlanır ve optimizasyonun son aşaması olarak, nihai bertarafa gidecek tehlikeli atıklar, yeni proses modifikasyonları, alternatif girdilerin kullanımı yada tesis içi geri kazanım ve tesis dışı geri dönüşüm ile sifira indirilebilir (Çapalov, L., 1996).

Bu sayede üretimin en başından daha az atık oluşturulması ile atıkların taşınması, geri kazanılması, arıtılması, bertarafı ve depolanması sırasında çevreye daha az zarar verme potansiyeli oluşturulmuş ve sorumlular üzerindeki ekonomik ve sosyolojik baskı azaltılmış olmaktadır.

Bununla birlikte bu çok yönlü atık indirgeme teknolojisinin kabulü endüstride ancak ekonomik avantajların eldesiyle mümkün olmaktadır. Örnek vermek gerekirse, hammadde fiyatları arttığında, hammaddeden mümkün olduğunca yararlanılmaya çalışılmaktadır. 1970'lerdeki petrol krizinden önce organik solventler birçok proseste kullanılıp sonra atılmaktaydı. Solvent fiyatlarının birden yükselmesiyle solventler proses içinde geri döndürülüp yakılmaya ve enerji elde edilmeye başlandı (Çapalov, L., 1996). Görüldüğü üzere bu gibi uygulamaların gerçekleştirilmesi piyasa ekonomisi ile yakından ilişkilidir.

### **2.5.2 Geri dönüşüm ve geri kazanım**

Tehlikeli atık yönetim hiyerarşisindeki bir sonraki aşama olan geri dönüşüm ve geri kazanım, atıkların kaynağında azaltma uygulamaları sonrasında gerçekleştirilmesi gereken bir yönetim aşamasıdır. Atık oluşumunu azaltan önlemlerden sonra oluşumu engellenemeyen atıklar için öncelikle geri dönüşüm uygulaması düşünülmeli mümkün olmadığı takdirde ise atıklardan enerji geri kazanımı yoluna gidilmelidir.

Atık içerisindeki yararlı bileşenlerin tekrar hammadde olarak kullanılabilme amacıyla geri kazanımı kaynak korunumu ve çevre açısından önem arz etmektedir. Konsantre atıklardan madde geri kazanımı, madencilik faaliyetleri ve çeşitli proses uygulamaları ile el değmemiş kaynaklardan ham madde elde edilmesine göre daha az enerji tükettiği gibi daha az hava ve su kirliliğine neden olur.

Bir atık veya içeriğindeki bir bileşen geri dönüşüm yoluyla tekrar herhangi bir prosese girdi olarak kazandırılmıyorsa, bu atığın yakılarak enerji kazanımı gerçekleştirilmesi atık yönetiminde düşünülmesi gereken bir opsiyondur. Bu sayede tehlikeli atığın neden olduğu çevresel etkiler azaltıldığı gibi atık hacimi küçültülerek düzenli depolama alanlarında kullanılan alan miktarı minimize edilmiş olur. Aynı zamanda ısı, buhar veya elektrik enerjisi elde edilerek kaynakların korunmasına hizmet edilmiş olur.

Atık geri dönüşümü tesis içinde yapılabileceği gibi, tesis dışında da gerçekleştirilebilir. Üretim prosesinden kaynaklanan bir atık aynı zamanda farklı bir tesisin hammaddesi olabilir. Günümüzde bu şekilde birçok tehlikeli atığın geri dönüşümü sağlanmaktadır. Yağlar, solventler, akü ve piller ayrıca hurdadan çelik üreten tesislerde meydana gelen baca tozları tesis dışında geri dönüşümü gerçekleştirilen proses atıklarına örnek olarak gösterilebilir. Fakat esas istenilen atığın yerinde, geri dönüşümü/kazanımı olmakla beraber bu her zaman mümkün olamamaktadır.

### **2.5.3 Taşıma**

Tehlikeli atıkları üretildiği yerden arıtma, depolama, uzaklaştırma amacıyla yapılan taşıma işlemleri, tehlikeli atık yönetiminin entegre bir parçasını oluşturur. Tehlikeli atıkların taşınımı, her zaman için atıkların çevreye istem dışı bir şekilde dökülme ve yayılma olasılıklarını arttıran bir yönetim kademesidir. Bu yüzden dikkatle yönetiminin gerçekleştirilmesi gerektiğinden ayrı bir öneme sahiptir. Tehlikeli atıkların taşınımı gerçekleştirecek firma yetkili kuruluştan gerekli izin ve lisansları almış olmalı ve taşınma sırasında meydana gelebilecek olası kaza ve kirlenmelerin yayılmasından doğacak zararlardan insan ve çevre sağlığının korunması amacıyla taşıma araçlarının kullanacağı rota önceden planlamalıdır. Halkın yoğun olarak yaşadığı bölgelere uzak rotalar belirlenmeli, depolama, geri dönüşüm ve bertaraf tesisleri olası kazalar gözetilerek uygun lokasyonlara kurulmalıdır.

Atık üreticisi kendi atığının üretiminden bertarafına kadar olan bütün aşamalarda sorumluluğu olmasına rağmen, atıkların taşınımını üstlenen ve ülkemizde Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından lisans almış firma, bu atıkların tehlikeli atıkların kontrolü yönetmeliğinde belirtilen şartlara uygun olarak güvenli bir şekilde taşınmasından sorumludur. Taşıma işlemi, lisanslı araçlarla aynı zamanda, aynı koda sahip atıklar taşınacak şekilde yapılmaktadır. Ayrıca taşınacak atık fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre uygun kaplarda taşınmalıdır.

#### **2.5.4 Arıtma**

Tehlikeli atık yönetiminde, kaynaktan üretilen tehlikeli atığa, kaynaktan önleme ve azaltım uygulamaları ve/veya madde/enerji geri kazanım seçenekleri ile çözüm bulunamıyorsa, nihai uzaklaştırılmasından önce atık içerisindeki çeşitli kirleticilerin neden olacağı çevresel baskıların azaltılması için arıtımı gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

Gelişmiş ülkelerde doğrudan uzaklaştırma yöntemleri yada son uzaklaştırmayı hedefleyen ön arıtma için sayısız atık arıtma teknolojisi geliştirilmiştir. Bu teknolojiler için amaç hep aynıdır ve atığın fiziksel ve kimyasal özellikleriyle yakından ilgilidir.

Tüm tehlikeli atıklar için özel bir teknoloji bulmak genellikle mümkün değildir ve en pratik çözümün seçimi atık ile ilgili birçok faktöre bağlıdır. Bunlar arıtım ve uzaklaştırma imkanlarının sağlanabilir/uygulanabilir olması, toplumsal emniyet standartları ve maliyetleridir.

Arıtma teknolojileri veya teknikleri bu atıkların karakterini değiştirerek onları zararsız veya daha az zararlı atıklar haline getiren, işlenmelerini ve taşınmalarını kolaylaştıran faaliyetlerdir. Bugün hepsini olmasa bile birçok tehlikeli atığı arıtmak ve son uzaklaştırmaya gönderilecek tehlikeli atık miktarını düşürmek mümkündür (Güneş, Y. 2006).

Tehlikeli atıkların arıtılmasındaki esas amaçlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Salvato, J. A. 2003).

- Zehirlilik azaltımı
- Atığa uygulanacak bir sonraki proses için form değişimi
- Kirleticilerin tümünden giderimi

- Hacim azaltımı
- Kirletici immobilizasyonu (yayılımının engellenmesi)

Uygulanan proses türüne göre yapılan sınıflandırmada tehlikeli atıkların arıtılmasını 4 ana grupta ele alınabilir.

- 1) Biyolojik Arıtma
- 2) Fizikokimyasal Arıtma
- 3) Termal (Yıkım) Prosesler

Yaygın olarak kullanılan başlıca arıtım prosesleri aşağıdaki bölümlerde kısaca açıklanmaktadır.

#### **2.5.4.1 Biyolojik arıtma**

Biyolojik arıtımın mekanizması atık akımındaki organik bileşiklerin, mikroorganizmaları atıkla temas ettirerek bozundurulmaları esasına dayanır. Genellikle organik içerikli sulu atıklara uygulanır. Endüstriyel uygulamalarında biyolojik arıtma prosesleri organiklerin uzaklaştırılması için en ekonomik teknoloji olarak görülmektedir. Ancak biyolojik arıtma endüstriyel atıksularda nötralizasyon ve dengeleme gibi prosesleri gerektirebilir ve hatta daha öncesinde kimyasal arıtma gibi hazırlık proseslerini de içerebilir. Ayrıca tehlikeli atık akımlarında bulunan zehirli madde konsantrasyonlarının mikroorganizmalar üzerinde akut etkileri göz önüne alınmalıdır. Ancak biyolojik arıtma ünitelerinde bu tür atıksuların seyreltilmesi ile mikroorganizmaların spesifik zehirli kimyasallara adaptasyonu ile olumlu bir sonuca varılmaktadır.

Toprakta, çamurda, sıvılarda ve buharlarda bulunan organik ve inorganik kirleticilerin biyolojik yöntemlerle arıtılması, diğer fizikokimyasal yöntemlerle arıtım proseslerinin tamamlayıcısı olarak değerlendirilebilir. Biyolojik prosesler, diğer arıtma prosesleri ile birleştirilerek ön ve son arıtım olarak kullanılabilirler.

#### **Biyoreaktörler**

Biyolojik reaktörler içerisinde askıda veya sabit bir film tabakası üzerinde bulunan mikroorganizma kütesinden oluşur. Atıksu girişi kontrol edilebildiği gibi diğer fiziksel/kimyasal parametreler biyolojik parçalanma hızının ayarlanması amacıyla optimize edilebilir. Bu sayede atıksu içerisindeki organik maddeler parçalanarak

karbon giderimi, belirli modifikasyonlar ile de azot ve fosfor giderimi gerçekleştirilebilir.

Biyolojik reaktörler, taşınabilir modüller halinde kullanılabilmesinin yanında, istenilen alanda kurularak yada yerinde inşa edilerek işletilebilir. Genel olarak biyoreaktörler, aktif çamur ve biyofilm olarak ikiye ayrılır. Her iki biyoreaktör türü, aerobik ve anaerobik olarak işletilebilirler. Avantajlarını değerlendirmek gerekirse;

Anaerobik Biyoreaktörler;

- Daha az biyolojik kütle ile işletim gerçekleştirilir ve çamur oluşumu aerobik arıtmaya göre daha azdır. Buna karşın biyolojik bozunma daha yavaştır.
- İşletilmesi sırasında elektrik sarfiyatı daha azdır.
- Metan üretimi ile işletim sistemin işletim maliyeti azalır.
- Reaktörün, aerobik sistemlere göre işleme alım süresi daha uzundur.

Aerobik Biyoreaktörler;

- Daha yüksek oranda biyolojik kütle ile işletimi gerçekleştirilir dolayısıyla çamurun oluşumu daha fazladır. Biyolojik bozunma hızı yüksektir.
- Havalandırma sistemi olduğundan dolayı elektrik sarfiyatı daha fazladır.
- Metan gazı üretimi yoktur.
- İşletimi alınma süreci anaerobik reaktörlere göre daha çabuktur.

Ayrıca biyolojik reaktörlerin diğer bir avantajı da biyokütlelerin metalleri biyoadsorpsiyon ve biyolojik birikim mekanizmaları ile bünyelerinde tutabiliyor olmalarıdır. Bu sayede bir miktar metal, organik içerikli atıksulardan giderilebilir.

Bu prosesin çeşitli modifikasyon ve optimizasyonları ile uygulamak mümkündür. Stabilizasyon havuzları ve havalandırılmalı lagünler bunlara örnek olarak verilebilir.

Aktif çamur prosesi: Atıksu içerisindeki biyokütle, serbest ve kümeler halinde askıda biyolojik faaliyetlerini gerçekleştirirler. Mikroorganizmalar atıksu içerisindeki çözülmüş organik bileşikleri parçalayarak büyür, bölünür ve ölürler, bu sayede aktif biyokütle devamlı ortam kalmış olur. Ölen biyokütleler de çöktürülerek belirli periyotlarla sistemden dışarı atılırlar.

Bu proses ile çamurlar, katılar, katranımsı ve viskoz atıkların arıtımı mümkün değildir. İzalkanlar, halojenli hidrokarbonlar ve lignin bozunma açısından dirençli olmaları nedeniyle bozunma hızları yavaştır. Poliklorlubifeniller (PCB) kimyasal

stabiliteleri ve düşük bozunabilirlikleri nedeniyle bu prosesle giderilemezler. Sentetik organik bileşiklerin çoğunluğu bu proses için uygun değildir (Çapalov, L., 1996).

**Biyofilm reaktörler:** Kum, taş veya plastik gibi dolgu malzemeleri içeren bir reaktör yatağı üzerine atıksuyun spreylendiği bir prosestir. Bu geniş yüzey alanına sahip destek dolgu malzemeleri üzerinde mikroorganizmaların kolonize olarak biyokütle oluşturmasıyla atıksu içerisindeki organik kirleticiler giderilir. Biyofilm prosesi şok yüklemelere ve toksik bileşiklere maruz bırakılmaya karşı daha dirençlidir ve bu olumsuzluklar tolere edebilir.

Proses sadece sıvı atıklar için uygulanabilir ve özellikle yağların ve fenollerin bozundurulmasında, refineri atıklarında etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Asetaldehit, asetik asit, aseton, akrolein, alkoller, benzen, bütadien, klorlu hidrokarbonlar, siyanürler, epiklorhidrin, formaldehit, formik asit, ketonlar, mono etanolamin, propineldiklorür, reçineler ve roket yakıtlarını içeren atıkların bu yöntemle verimli bir şekilde arıtıldığı rapor edilmektedir.

Bu haliyle biyolojik arıtma sistemleri içinde tehlikeli atıkların çok geniş bir kısmına en uygun arıtma yöntemi olarak görülmektedir (Çapalov, L., 1996).

### **Kompostlaştırma**

Kompostlaştırma tekniği ile kompleks organik katılar, aerobik ve anaerobik koşullar altında, başarılı bir şekilde basit organiklere ve humik maddelere dönüştürebilirler. Bu işlem genel olarak termofilik koşullarda gerçekleşir. Kompostlaştırma yöntemi genellikle organik içerikli evsel atıkların arıtımında kullanılmasına rağmen, yüksek organik madde konsantrasyonuna sahip maddelerle kirlenmiş toprakların arıtımında kullanılmasının oldukça başarılı olduğu görülmüştür.

Bu yöntemde toprak altına yerleştirilen boru sistemiyle toprak yığını içerisinde vakum yaratılarak havadan toprakta bulunan gözeneklere hava girişi ile aerobik arıtımın gerçekleşmesi sağlanır. Blowerlar ile hava verilmesi de kirletici türüne göre uygulanabilir. Biyolojik reaksiyonların verimli gerçekleşmesi açısından, mikroorganizmaların verimli çalıştığı, termofilik sıcaklık aralığına (55 – 65°C) ulaşılması amacıyla toprağa kolay parçalanabilen evsel atıklar eklenir. Ayrıca hava girişinin arttırılması için tahta parçaları kirlenmiş toprak ile karıştırılarak yığın içerisinde gözenek oluşturulur.

Parçalanabilmesi zor olan birçok bileşikler ile karşılaşıldığı takdirde (örneğin nitroaromatikler ve pestisitler) anaerobik arıtım, aerobik arıtıma tercih edilebilir.

Atıkların kompostlaştırılmasının, yüksek maliyet ve kalifiye eleman ihtiyacına karşın arazide uygulama tekniğine göre avantajları aşağıda belirtilmiştir.

- Metabolize organik bileşiklerin biyolojik yıkım hızları daha yüksektir.
- Biyolojik bozunmaya etki eden faktörleri (pH, Eh, Nem, Nütrient, vb.) kontrol etmek daha kolaydır.
- Sızıntı kontrol edilebilir.

### **Arazide Uygulama**

Atıkların toprağa belirli nitröentler ile birlikte uygulandığı bir yöntemdir. Toprak atıklarla beraber sürülerek toprağın doğal yapısında bulunan mikroorganizmaların atık içeriğindeki organik kirleticileri parçalaması sağlanır. Bu proses petrol hidrokarbonları ve yağ/gres içerikli atıkların arıtımında daha verimlidir (Major, D.W. ve Fitchko, J., 1992). Ayrıca ağaç koruma ürünleri endüstrisinden kaynaklanan kreozot ve pentaklorofenol içerikli atıkların arıtımında da kullanılabilir olduğu bilinmektedir (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001). Yöntemin temel avantajları, düşük maliyet, işletim basitliği ve çamur oluşturmamasıdır. Bunlara rağmen geniş arazi ihtiyacı, kalıcı organik kirleticilerin metaller ile birlikte sızabilme potansiyeli ve organik bileşiklerin parçalanma hızlarının mevsimsel koşullardan etkilenebilmesi yöntemin başlıca olumsuz yönlerini oluşturur.

### **2.5.4.2 Fizikokimyasal arıtma**

#### **Oksidasyon**

Oksidasyon prosesi, tehlikeli kirleticileri kimyasal olarak değiştirerek onları zararsız yada daha az toksik, çevreye yayılımı az, stabil, inert bileşiklere dönüştürür. Fakat bazı koşullar altında, farklı tehlikeli bileşikler oluşabilir.

Kimyasal oksidasyon serbest veya bir bileşik yapısında bulunan bir elementin oksidasyon düzeyinin, diğer bir deyimle değerliğinin yükseltilmesi ile sağlanır. Yani oksidant elektron kazanırken, kirletici madde elektron kaybeder. Yaygın bir oksidasyon reaksiyonuna örnek vermek gerekirse;



Bu reaksiyonda, hidrojen peroksit içerisindeki oksijenin oksidasyon düzeyi azalırken, sodyum siyanür içerisindeki karbonun oksidasyon düzeyi arttırılır. Bu proses seçici değildir. Oksidant herhangi bir indirgen madde ile reaksiyona girebilir. Oksidant madde reaktörde kirleticiler ile verimli bir oksidasyon gerçekleşmesi için iyi karıştırılmalıdır. Ayrıca oksidasyonun meydana gelmesi için pH uygun seviyeye getirilmelidir.

Atıkların kimyasal oksidasyonu iyi bilinen bir teknoloji olup klorlu (VOCs) uçucu organik karbonlar, halojenli alifatik bileşikler, fenoller, merkanptan gibi organik moleküllere, siyanür gibi inorganiklere ve belirli pestisitlere sahip sıvı atıkların arıtımında bu kirleticilerin parçalanması amacıyla kullanılır.

Yaygın olarak kullanılan oksidasyon maddeleri ozon, hidrojen peroksit, hipoklorit, klor ve klor dioksittir (Freeman H., M., ve Harris, E., F., 1995). Ayrıca ultraviyole ışık ozon ve hidrojen peroksit ile birlikte kullanılarak klorlu VOCs oksidasyonu hızlandırılabilir (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001). Tehlikeli kirleticilerin arıtımı için ozon ve hidrojen peroksit gibi güçlü oksidant maddeler gereklidir. Ozonun hidrojen peroksit ile kombinasyonu ile yüksek miktarda kirleticinin oksidasyonu hızlı bir şekilde sağlanır. Çizelge 2.2’de atık arıtımı için uygulanan oksidasyon prosesleri özetlenmiştir.

**Çizelge 2.2 : Atık arıtımı için oksidasyon uygulamaları.**

<b>Oksidantlar</b>	<b>Kirleticiler</b>
Ozon	Alifatik ve Aromatik Organikler
Hava (Atmosferik Oksijen)	Sülfidler, Sülfürler, Demir(2)
Klor Gazı	Sülfür, Merkaptanlar
Klor Gazı ve Kostik (Alkali Klorinasyon)	Siyanür
Klor dioksit	Siyanür, Pestisitler
Potasyum permanganat	Siyanür, Kurşun, Pestisitler, Organik Sülfürler, Formaldehit, Organik koku
Permanganat	Mangan
Hidrojen Peroksit	Fenol, Siyanür, Sülfür Bileşikleri, Kurşun
Nitröz Asit	Benzidin



Kimyasal oksidasyonun tersine, redüksiyon ile bazı kirleticilerin arıtımı da gerçekleştirilmektedir. Özellikle metallerin elementel forma dönüştürülerek (indirgenerek) geri dönüşümünün sağlanmasıdır. Ayrıca çoğu metallerin yüksek oksidasyon basamakları oldukça zehirli iken indirgenmiş formları ya zehirsiz yada daha az zehirli özellik gösterir. Örneğin Krom(VI) çok zehirli bir metal iyonu iken krom(III) yani indirgenmiş formunun zehirliliği çok daha azdır.

### **Solvent ekstraksiyonu**

Çamur, katı veya sıvı formda bulunan atığın, yüzey taşıma veya injeksiyon yöntemleriyle solvent ekstraksiyonu gerçekleştirilerek, atık bünyesinde bulunan ve solvent içerisinde çözünebilen kirleticilerin solvent bünyesine geçmesi sağlanır. Elde edilen eluatın, tehlikeli atık bileşenine göre arıtımı gerçekleştirilir.

Ağır metalleri çözmek için kullanılan inorganik solventler olan su ve asitlerin (Sülfürik, hidroklorik, nitrik, fosforik ve karbonik), yanında amonyak, etilendiamin-tetra-asetik asit gibi şelat ajanları kullanılabilir (Major, D.W., Fitchko, J., 1992). Ayrıca organik kirleticilerin ekstraksiyonu için trietilamin gibi çeşitli organik solventler kullanılabilir.

### **Nötralizasyon**

Birçok atık asidik veya alkali özellik taşır. Nötralizasyon, bu özelliği taşıyan atıkların,  $[H]^+$  ve  $[OH]^-$  iyon konsantrasyonlarının pH 7 seviyesine getirme işlemidir. Aşırı derece asidik ve bazik olan bu atıkların, metal korozyonunu önlemek ve diğer yapı malzemelerini korumak, su yaşamını ve insan sağlığını korumak, diğer arıtma proseslerinin etkin çalışmasını sağlamak ve proses sularını nötral pH seviyelerine getirmek amacıyla nötralizasyonunu gerekebilir.

### **Toprak yıkama**

Organik ve inorganik bileşiklerle kirlenmiş alanların iyileştirilmesinde kullanılan bu proseste, kirlenmiş alan enjekte edilen çözücü sıvıdan geçirilir. Bu esnada toprağın bünyesinde adsorplanan kirleticiler çözünürleştirme, emülsiyon oluşturma veya kimyasal reaksiyon mekanizmaları ile yıkama sıvısına taşınırlar. Daha sonra toprağın altından bu sıvının tekrar pompalarla çekilip çözücü sıvıda bulunan kirletici türlerine göre uygun arıtma işlemi yapılır.

Bu arıtma prosesinde yıkama sıvısı olarak su, asitler ve bazlar, şelatlaştırıcı ajanlar, yüzey aktif maddeler ve belirli indirgeyici maddeler kullanılabilir. Suyun çözebildiği

ve su ile taşınabilirliği mümkün olan organiklerle kirlenmiş topraklar su ile yıkanır. Sülfürik, hidroklorik, nitrik, fosforik ve karbonik asit gibi seyreltilmiş asitler topraktaki metal tuzlarının çözünürleştirilmesinde kullanılır. Ayrıca bu asitler; aminler, esterler, ve anilinler gibi organik bileşiklerin topraktan giderilmesi amacıyla yıkama sıvısı olarak kullanılabilirler (Major, D.W., Fitchko, J., 1992).

### **Fotoliz**

Fotoliz, organik bileşiklerin doğal güneş ışığı veya yapay ışık enerjisi altında parçalanması esasına dayanan doğal bir süreçtir. Fotoliz iki proses ile oluşabilir: Doğrudan fotoliz ve hassaslaştırılmış fotooksidasyon. Doğrudan fotolizde her bir ışık parçacığı bir molekülü harekete geçirir. Hassaslaştırılmış fotooksidasyon prosesinde ise, hassaslaştırılmış molekül görünür bölgedeki ışığı absorplar ve elektroniksel olarak diğer molekülleri uyarır. Moleküller en düşük enerji durumuna geldiklerinde fazla olan enerjilerini oksijen molekülüne transfer eder. Böylece ortaya yüksek derece reaktif olan tekil oksijen çıkar. Tekil oksijen sahip olduğu reaktivlik özelliği ile organik maddeleri kolayca parçalar.

Fotoliz ile DDT, PCBs ve klorodibenzo-p-dioksinlerin (CDD) bozunmaya uğradığı gösteren çalışmalar mevcuttur. Ayrıca fotoliz, UV-klorlama ve UV-ozonlama gibi kombinasyonlar ile asetik asit ve siyanür gibi bileşiklerin atıklardan giderilmesinde yaygın olarak uygulanmaktadır. (Çapalov, L., 1996)

### **Islak hava oksidasyonu**

Atıksudaki çözünmüş veya askıdaki organik bileşikleri, yüksek sıcaklık ve basınçta oksijen ile oksitleme prosesidir. Bu proses ön arıtım yöntemi olarak düşünülebilir, genellikle arkasından biyolojik arıtım gelir. Oksitlenebilir madde içeren atıksu yüksek basınçlı pompa vasıtasıyla sisteme pompalanır. Hava veya saf oksijen, ön ısıtma öncesinde besleme sıvısıyla karıştırılır. Ön ısıtma ise, oksitlenmiş sıcak çıkış akımı ile sağlanır. Eğer ısıtma yeterli değilse dolaylı olarak sıcak buhar uygulanabilir. Sistemin oksidasyon seviyesi artan sıcaklıkla yükselir. Bu yüzden sıcaklığın belirli seviyede tutulabilmesi ve proses ekonomikliğinin sürdürülebilir olması için, atıksu içerisinde KOİ'nin %5'i kadar veya daha fazla zor parçalanır organik madde bulunması istenir. Bu sayede açığa çıkan oksidasyon ısı, sistemin verimli çalışmasını sağlar.

Yapılan çalışmalarda organik maddelerin parçalanma verimi birçok bileşik için %99'u aşmaktadır. Bu bileşikler; asenaptin, propenal, akrilonitril, karbon tetraklorit,

kloroform, 2-klorofenol, siyanür, malatin, 4-nitrofenol, N-nitrodimetilamin, pentaklorofenol, klorlu polisilik keton, 1,2-diklorobenzen ve PCB'lerdir.

### **Çöktürme**

Kimyasal çöktürme, tehlikeli atıkların arıtımı için verim-maliyet açısından en uygun fizikokimyasal arıtım prosesidir. Bu proses endüstriyel kirleticilerin kimyasal dengesinin değişimi üzerine tasarlanmış olup, toksik bileşiklerin çözünürlüklerinin azaltımı prensibiyle işletilir. Kirletici bileşiklerin çözünürlükleri en az olduğu koşullar sağlanarak, tehlikeli bileşenler sıvı faz içerisinde katı faz oluşturularak çöktürülür. Çöktürme işlemi birçok yöntemle yapılabilir. Bunlar:

- Atık içerisindeki tehlikeli bileşenlerle reaksiyon veren kimyasalların eklenmesi ile düşük çözünürlüğe sahip bileşiklerin oluşturulması
- Çözünürlük dengesinde değişikliğe neden olan kimyasal bileşikler eklenmesi suretiyle tehlikeli bileşenlerin çözünürlüğünü düşürmek
- Doygun bir çözeltilde, kirletici çözünürlüğünü azaltacak yönde sıcaklığını değiştirmek.

Çöktürme prosesinde kullanılan tipik kimyasal katkıları; sodyum hidroksit, sodyum sülfat, kireç, magnezyum hidroksit, demir tuzları, demir sülfat, demir sülfat, fosfat tuzları ve alüminumdur.

Çöktürme prosesinde, öncelikle giderilmesi istenilen kirleticiler ve kullanılan flokleştirici maddeye göre prosesin gerçekleşeceği optimum pH seviyesi ayarlanır. Atıksu ile katkı maddelerinin hızlı ve düzgün karıştırılmasını takiben (koagülasyon), bunu çökebilen flokların oluşturulması amacıyla yavaş bir karıştırma aşaması izler (flokülasyon). Daha sonra oluşan katı flokların çöktürülmesi ile oluşan kimyasal çamur çöktürme tankından alınır.

Bu teknik yaygın olarak metal kaplama endüstrisinden kaynaklanan atıksulara uygulanır. Bu endüstriden kaynaklanan atıksular, bakır, nikel, çinko gibi çeşitli ağır metaller içerir. Bu ağır metaller genellikle suda çözünmeyen hidroksit bileşikleri halinde çöktürülerek giderilirler. Bu işlem genellikle kireç veya sodyum hidroksitin fazla miktarda eklenmesi ile gerçekleştirilir. Diğer ağır metallerin çöktürülmesinde sodyum sülfür, tıyoüre ve ditiyokarbonatlar kullanılır. Bu maddeler metalleri sülfür formunda çöktürürler. Ancak civa ve arsenik gibi oldukça zehirli metaller kireç ve

kostik ile çöktürülmesi sonrasında son işlem olarak sülfür çöktürmesi de yapılabilir (Uçaroğlu, S., 2002).

### **Hava sıyırma**

Hava sıyırma prosesi, sıvı atık akımlarından ve topraktan uçucu organik bileşiklerin giderilmesinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği bir arıtma yöntemidir. Bu arıtma tekniği ile uçucu organiklerin sıvı veya katı fazdan, gaz fazına transferi sağlanmaktadır.

Dört temel hava sıyırma tekniği vardır. İlk konfigürasyon dolgulu kulelerdir. İçerisi dolgu malzemesi ile dolu olan kolonun yukarısında atıksu girişi yapılır ve su aşağı yönde akarken, blowerlar tarafın kolonun aşağısında su akış yönünün tersi yönde hava akışı sağlanır. Bu esnada kirleticilerin gaz fazına geçişi sağlanır. İkinci konfigürasyon, dolgulu havalandırmaya çok benzerdir. Tek farkı hava akışı su yönündedir. Diğer konfigürasyon kademeli havalandırmadır. Su kademeli olarak tepsi benzeri yüzey alanı geniş malzemeler üzerinden akarken uçucu kirleticiler gaz faza geçer. Son konfigürasyon ise difüzlü havalandırmadır. Atıksu bir tank içerisinden yukarıdan aşağı, yada yatay olarak akarken sabit difüzörlerden hava verilerek su içerinden uçucu organikler giderilir (Major, D.W., Fitchko, J., 1992).

Hava sıyırma yöntemi, genellikle sıvı atık akımlarından 1,1,1-trikloroetan, trikloroetilen, klorobenzen, vinly klorit ve dikloroetilen giderimi amacıyla kullanılır. Proses ideal olarak düşük konsantrasyonlarda (<200mg/l) uygundur (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001).

Hava sıyırma prosesinin verimli gerçekleşmesi için atıksuyun askıda madde miktarı az olmalıdır. Ayrıca proses öncesinde, kirletici bileşenlerin çözünürlüklerini azaltmak amacıyla organik asitler veya bazlar ile pH seviyesi ayarlanarak, uçucu bileşiklerin gaz fazına daha kolay transferin gerçekleşmesi sağlanabilir.

### **Buharla sıyırma**

Buharla sıyırma prosesi, sıvı atık formlarının içerisinden buhar geçirilmek suretiyle uçucu özellikteki kirleticilerin giderilmesi temeline dayanır. Hava sıyırma yöntemine benzer bir yöntemdir. Hava sıyırmada VOC'ler, karbon adsorpsiyon veya ısı oksidasyon gibi sonraki yöntemler için hava yolu ile gaz fazına geçirilmesine karşın, buhar sıyırmada VOC'ler ve sVOC'ler, farklı arıtım mekanizmalarından geçirilmek amacıyla buhar fazına alınırlar.

Buhar sıyırma prosesi ile fenol, vinil klorit, klorlu hidrokarbonlar gibi uçucu organik karbonlar, yeraltı suları ve diğer sıvı fazlardan amonyak ve hidrojen sülfür giderimi gerçekleştirilebilir (Major, D.W., Fitchko, J., 1992).

### **Karbon adsorpsiyonu**

Karbon adsorpsiyonu, organik bileşiklerin gideriminde oldukça verimli bir şekilde kullanılan bir arıtım metodudur. Çözünür bir kirleticinin, katı yüzeyle temas ederek sudan uzaklaştırıldığı bir süreçtir. Çevresel uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan adsorban aktif karbondur ve iç yüzey alanını önemli ölçüde arttırmak için proses edilmiş karbondur. Kömür, tahta, hindistan cevizi kabuğu, kağıt imalat atıkları ve petrol bazlı kalıntılar gibi hammaddeler dehidratasyon, karbonizasyon ve oksidasyon aşamaları sonucu yüksek adsorplama kapasitesi ve geniş yüzey alanına sahip aktif karbonu meydana getirir (Uçaroğlu, S., 2002)

Yüksek adsorplama kapasitesine sahip aktif karbon, çözünür formdaki kirleticileri fiziksel olarak katı yüzeyinde tutarak sudan ayırır. Granüler ve toz form olmak üzere iki farklı aktif karbon türü mevcuttur. Granüler aktif karbon genel olarak sabit yataklı reaktörlerde kullanılır ve doyumluğa ulaştıktan sonra rejenere edilebilir. Toz aktif karbon ise biyolojik arıtımda aktif çamur prosesinde kullanılır. Ancak doyumluğa ulaştık sonra rejenerasyonu yapılamaz, değiştirilmesi gerekir.

Karbon adsorplama sisteminin uygulanmasında önce bazı faktörlerin gözden geçirilmesi gerekmektedir. Adsorbent ve adsorban molekülleri arasındaki çekim gücü, molekül ağırlığı, adsorbentın tipi ve karakteristiği, elektrokinetik yük, pH ve yüzey alanı doğrudan adsorpsiyon prosesinin verimini etkileyen faktörlerdir.

Genel olarak düşük konsantrasyonlardaki organik kirleticileri sıvı atık akımlarından gideriminde kullanılır. 1980’de Amerika Çevre Koruma Ajansı (U.S.EPA) tarafından yapılan bir araştırma sonucuna göre 60 toksik organik bileşikten 51’i karbon adsorpsiyonu tarafından giderilebilir (Major, D.W., Fitchko, J., 1992). Ayrıca karbon, metal adsorplayabilme kapasitesine sahip olmasına karşın, ancak düşük metal konsantrasyonları bulunan atık akımlarında bu mekanizma verimli bir şekilde kullanılabilir.

### **Süperkritik su oksidasyonu**

Gelişen bu teknolojiye, su, organik maddelerin oksidasyonla yıkımı için süperkritik durumunda (en az 370°C ve 218,3 atm) kullanılır. Süperkritik suyun belirli özellikleri oksidasyon için mükemmel bir ortam oluşturur. Suyun hidrojen bağları kaybolur ve su polar solvante benzer bir yapı oluşturur (Freeman H., M., Harris, E., F., 1995). Oksijen ve çözünmeyen organikleri içeren gazlar, bu şartlar altında yüksek oranda çözünür duruma gelirler. Aynı şartlarda inorganik maddelerin çözünürlüğü azalır. Klorlu pestisitler ve diğer organik atıklar, tamamen okside olarak karbon dioksit, su ve inorganik tuzları oluştururlar (Bayar, S., 2005). Bu işlem, kirleticilerin çevreye sızmasını engellemek için basınçlı reaktörlerde gerçekleştirilir.

### **İyon değişimi**

Sıvı atık akımı içerisindeki toksik iyonların, iyonik reçinede bulunan zararsız iyonlar ile yer değiştirmesi temeline dayanan bir prosestir. Çeşitli killer, sentetik reçineler ve zeolitler değişebilir katyon ve iyonlar taşırlar. Kilin yüksek yüzey alanı, aynı zamanda katyonik bileşiklerin mobilitesini azaltmaya yardımcı olur. Yüksek maliyetlerine rağmen sentetik reçineler yapısal olarak stabil ve yüksek katyon değiştirebilme kapasitesine sahiptir. Ancak reçineler, maliyet ve uygulanabilirlik açısından düşük ölçekteki suların arıtımında kullanımı uygundur.

Bu sistem ile çözülmüş metalik elementlerin, sülfat, nitrat, siyanat gibi inorganik anyonların, ve karboksilikler, fenoller gibi organik asitlerin giderimi gerçekleştirilebilir.

### **Filtrasyon**

Belirli poroziteye sahip filtre yatağından sıvı atık akımı geçirilmek suretiyle, akım içerisindeki katı parçacıkların yatak içerisinde yada üzerinde tutularak, sıvı fazdan ayrıldığı bir prosestir. Filtrasyon ön arıtım ve ya son arıtım mekanizması olarak katı fazı ayırmak için kullanılırlar. Bu proses düşük maliyetli olmasına karşın oldukça verimli bir prosestir.

### **Membran prosesler**

Suyu kirleticilerden ayırmak için membran proseslerinin kullanılması yaygın bir teknolojidir. Membran terimi, suyun, iyonların veya çok küçük partiküllerin geçişine izin verecek yarı geçirgen bir bariyer olarak bilinir. Ancak membran prosesleri konvansiyonel filtrasyon prosesleri gibi çalışmaz. Birçok uygulamada, çözelti membrana paralel olarak akar ve çözünen maddenin transferi doğrudan elektrik

akımının uygulanmasıyla (elektrodializ) veya yüksek basınçların çözeltiye uygulanmasıyla (ters osmoz ve ultrafiltrasyon) gerçekleşir. Membran katı bir matristen veya şişkin jelden yapılabilir (Uçaroğlu, S., 2002).

### **Stabilizasyon/Solidifikasyon**

Bu arıtım prosesinde amaç, çeşitli bağlayıcı katkı maddelerin eklenmesi suretiyle tehlikeli atıklarda bulunan kirleticilerin hareketini ve yayılımını, detoksifikasyon, adsorpsiyon, çözünürlük azaltımı, kimyasal değişim, yüzey alanı azaltımı, fiziksel enkapsülasyon gibi çeşitli mekanizmalar ile sınırlayarak, katı bir matris içine hapsetmektir. Bu sayede oluşturulan yapı, belirli bir dayanım ve geçirimsizlik özelliği kazanır. Ayrıca elde edilen katı bloklar, yapı materyali olarak kullanılabilir.

### **2.5.4.3 Termal prosesler**

#### **Yakma**

Yakma işlemi bir organik atığın termal oksidasyonla inorganik maddelere dönüşümünü sağlayan bir prosestir. Birçok organik madde için uygun olmasına karşın, inorganik maddeler ve metaller için uygun bir yöntem değildir. Bu yöntemle atık hacmini azaltmak, bakteriyel etkileri yok etmek, zehirli organik bileşenleri bozundurmamak ve kimyasal yan ürün geri kazanımı gibi amaçlar yerine getirilir.

Bir yakma tesisinde 4 farklı aşama ile yakma işlemi gerçekleştirilir.

- (1) Atık Hazırlama: Atığın sahadan alınıp tesise getirilmesini ve yakma sisteminin türüne göre istenilen boyutlara getirilme sürecini içerir. İdeal bir nem içeriği, proses için sorun çıkartan maddelerin seyreltimi ve atık dağılımı yaratmak için karıştırma işlemi de bu sürece dahildir.
- (2) Atık Besleme Mekanizması: Yakma ünitesinin çeşidine göre tasarlanır ve uygun formlarda bulunan atıkları yakma ünitesine belirli sürelerde verilmesini sağlar.
- (3) Yakma Sistemleri: Farklı sıcaklık ve atık besleme hızına sahip birçok yakma fırını mevcuttur. Seçilen fırın için uygun olan sıcaklıkta, atıklar uygun hızlarda ve boyutlarda sisteme verilir ve tam yanmanın gerçekleşmesi için gereken stokiyometrik oksijen varlığında atıklar yakılır. Yaygın olarak döner fırınlar ve akışkan yataklı fırınlar kullanılır.
- (4) Hava Kontrol Sistemi: Yakma ünitesinden çıkan partikül maddelerin ve asit gazlarının çevreye yayılımının engellenmesi amacıyla kontrol sistemleri

kurulması gerekmektedir. Bu sayede partiküller maddeler tutulur, asit gazlar ise ıslak gaz tutucu spreyleme sistemleri ile sıvı faza alınarak atmosfere verilmesi engellenir.

### **Katalitik yakma**

Termal yakma prosesine alternatif bir sistemdir. Genellikle gaz atık akımlarına uygulanır. Düşük oksidasyon sıcaklıklarında (315 - 535°C)'da gerçekleşir. Oksidasyon hızı artırma için katalizör kullanılır. Katalitik reaksiyonlar yanıcı ürünler oluşturur ve termal yanmadaki gibi gerekli ısı bu sayede sağlanmış olur. Genellikle hidrokarbon içerikli gazlara uygulanır.

### **Piroliz**

Piroliz, organik maddelerin ısıtılarak oksijen yokluğunda kimyasal olarak bozundurma esasına dayanan bir termal prosestir. Bu yöntemde, tehlikeli organik maddelerin gaz bileşenlere dönüştürülmesi ile katı kalıntı içeren karbon ve kül oluşur. Bu gaz bileşenleri büyük oranda, karbon monoksit, hidrojen, metan gibi yanıcı gazlar oluşturur. Gaz bileşenlerin soğutulup yoğunlaştırılması ile de yağ ve katran kalıntısı oluşur. Piroliz yaygın olarak 425°C sıcaklık değerinin üzerinde gerçekleştirilir. Proses sonunda açığa çıkan gazlar ise 980-1280°C sıcaklıkta yakılarak enerji geri kazanımı gerçekleştirilir.

Piroliz, birçok organik maddenin gideriminde uygulanmasına karşın, bu yöntemle inorganikler ve metallerin uzaklaştırılması mümkün değildir. Organiklerin pirolizinde dikkat edilmesi gereken nokta, klor içeren organik atıkların bu prosesle giderilmemesi gerektiğidir. Çünkü bu maddeler toksik klorlu bileşikler oluşturabilir.

### **Plazma ark**

Plazma ark teknolojisi tehlikeli organik atıkların yıkımı için kullanılmaya yeni başlanılan bir yaklaşımdır. Bu proseste, yüksek sıcaklığa (5000°C civarları) sahip hava içeren gaz karışımı atıkların detoksifiye edilmesinde kullanılır. Plazma reaktöründe gaz karışımının ısıtılması ile plazma oluşturulur yada çok yüksek sıcaklıktaki gaz karışımı iki elektrottan oluşan elektrik arkından geçirilerek plazma elde edilir. Plazma, pozitif, negatif ve nötral iyonlardan oluşan serbest elektronlardan meydana gelir. Gaz karışımının seçimi, plazma reaktör atmosferinin oksitleyici, indirgeyici veya inert durumunu belirler. Genelde oksitleyici ortam şartları istenir ve böylece organik maddeler oksitlenir.



Bu teknoloji ile klorlu organik bileşiklerden olan PCB'nin yıkımı da gerçekleştirilebilir. PCB'nin bağları koparılması ile karbon monooksit, karbon dioksit, monatomik klor, hidrojen, nitrojen ve oksijen gibi gaz bileşenler açığa çıkar (Major, D.W., Fitchko, J., 1992).

### **Termal bozundurma - UV fotoliz prosesi**

Kirlenmiş toprakların arıtımında kullanılan bir arıtma yöntemidir. Prosesin amacı kirlenmiş büyük toprak kütlesi ile uğraşmak yerine toprak içindeki kirleticinin ayrı bir sıvı faz içine hapsedip, daha küçük hacme sahip atık akımıyla uğraşmaktır. Proses üç adımda gerçekleşir:

- Toprak ısıtılarak uçucu organik karbonların bozundurulması sağlanır.
- Oluşan atık gaz akımına uygun solvet spreyleneşmesi ile uçucu organiklerin sıvıya hapsedilir.
- Fotoliz yöntemi ile solvent içerisindeki kirleticilerin, tehlikesiz kalıntılara dönüştürülmesi sağlanır.

### **Kalsinasyon**

Bu yöntemde zehirli kimyasal atıkların arıtımı için çimento fırınlarının kullanılması esastır. Genellikle çimento fırınları 2500°F'lık bir sıcaklığa 15-20 saniyelik bekletme süresine sahip olduğundan uygun bir tehlikeli atık arıtıma sistemidir (Çapalov, L., 1996).

Kalsinasyon, herhangi bir gaz fazla etkileşime geçmeyen katı, sıvı veya çamur formundaki atığın, yüksek sıcaklıkta ısı bozundurulması esasına dayanır. Bu sistemin en önemli avantajı, atığın bertarafındaki konsantrasyonun hale getirme, yıkım ve detoksifikasyon adımlarının tek bir aşamada halledilebilir olmasıdır (Yalav, D., 1997).

### **Eritilmiş tuz ile yakma**

Son yıllarda geliştirilen bu teknoloji, organik atıkların yakılması amacıyla kullanılır. Sıvı, Toz, çamur ve parçalanmış katı formdaki atıklar oksitlenmesi amacıyla direk yakılır. Bu sistemde akışkan yatak sistemi kullanılır ve atıklar, ısıyı depolayan erimiş alkali metal tuzlarını ile beraber yatağa oksijen varlığında beslenir. Bu sayede yakılarak okside edilen organik maddelerden çıkan katı partiküller hem sistem içerisinde kalmış olur hemde oluşabilecek toksik yan ürünler erimiş alkali metal tuzları tarafından adsorplanır. Bu sayede çıkış emisyon arıtım ihtiyacı gerekmez.

### **2.5.5 Nihai uzaklaştırma**

Geri kazanım ve arıtma gibi işlemlere uygun olmayan tehlikeli atıkların yada bu işlemlerden geriye kalan kalıntılarının hacimleri minimize edilerek çevre sağlığı ve güvenliği ön planda tutulan yöntemlerle uzaklaştırma yapılması gerekmektedir.

Tehlikeli atık yönetiminin son aşaması olan nihai uzaklaştırma, atıkların arıtımından geriye kalan zararsız inert bileşenlerin yada belirli derecede kirlilik dereceleri azaltılmış atıkların, çevreye zarar vermeyecek şekilde çeşitli tedbirlerin alınması ile uygulanan teknikleri tümünü içerir.

Bu bölümde uzaklaştırma terimi ile belirlenen bir yöntemin verilmesi iki nedene dayanmaktadır. Bunlardan birincisi, atığın fiziksel, kimyasal bir arıtıma uygun olmaması nedeniyle çevresel olarak zararsız bir formda uzaklaştırma gereğidir. İkincisi ise, arıtım aşamasından geçse bile atığın yine çevreye zararsız bir formda bir ortama uzaklaştırılmasıdır ki buna “son uzaklaştırma” veya “nihai uzaklaştırma” demek mümkündür.

Tehlikeli atıkların nihai bertarafında aşağıdaki uzaklaştırma yöntemleri kullanılmaktadır.

- Düzenli Depolama
- Yakma
- Deniz Diplerine Boşaltım
- Yeraltına Uzaklaştırma
- Derin Kuyu Deşarjı

#### **2.5.5.1 Düzenli depolama**

Düzenli depolama, atıkların ve çeşitli istenmeyen kalıntıların çevreye yayılımını engellenerek veya minimize edilerek, özel olarak dizayn edilmiş kontrollü alanlarda depolandığı bir sistemdir.

Bu uygulama, her zaman için tehlikeli atık yönetim sisteminin önemli bir parçası olarak kalacağı düşünülmektedir. Bu düşüncenin temelinde de depolama sistemine her zaman için ihtiyaç duyulacağıdır. Çünkü, (1) kaynak azaltımı, geri dönüşüm, ve atık minimizasyonu gibi diğer tehlikeli atık yönetim teknolojileri üretilen atıkları tamamen elimine edemez. (2) yakma, biyolojik arıtım gibi birçok tehlikeli atık arıtım teknolojisi geriye kalıntı bırakır. Böylece geniş bakış açısıyla bakıldığında düzenli

depolanmaya gelecek tehlikeli atıkların üretimi hiç bir zaman sıfırlanmayacaktır. Bu yüzden yapılabilecek tek uygulama, düzenli depolanacak atık miktarını azaltmaktır.

Düzenli depolama alanlarının tasarlanması esnasında son teknoloji sistemler kullanılarak kirleticilerin yüzeysel ve yeraltı sularına karışması kesinlikle engellenmelidir. Kirlilik izleme sistemleri kurularak, olası tasarım hatalarından veya çevresel etkenlerden doğabilecek kirletici kaçaklarının kontrolü sağlanmalıdır. Ancak düzenli depolama alanını iyi seçmek ve iyi işletebilmek de düzenli depolama yönetimini tüm atıklar için en iyi yöntem olarak söylemeye yeterli değildir. Çünkü bir tehlikeli atık için açık alanlara boşaltım işlemi hiçbir şekilde kabul edilebilecek bir yönetim olmamalıdır (Çapalov, L., 1996).

Biyolojik olarak kolay parçalanabilen polietilen, poliolefin, polivinil klorit gibi tehlikeli atıklar düzenli depolama için nispeten uygun endüstriyel atıklardır. Fakat pestisitlerin, solventlerin, güçlü asitlerin, kostiklerin ve petrol bazlı organik atıkların yakma prosesi ile bertaraf edilmesi daha uygundur. Çünkü bu maddeler düzenli depolama alanını zemininin tasarımında kullanılan membran ve kil yapılarına zarar verebilmektedirler.

#### **2.5.5.2 Yakma**

Yakma, gaz, sıvı veya katı atıkların yüksek sıcaklıkta oksidasyonlarını sağlayan bir prosestir ve bu maddeler gazlara ve artık yakımı mümkün olmayan kalıntılara dönüştürülürler. Yanma gazları enerji geri kazanımı amacıyla arıtımı yapıldıktan sonra atmosfere verilirken, cüruf veya kül halindeki kalıntılar landfill alanına gönderilirler.

Yakma sistemleri atıkların organik bileşenlerinin yok edilmesi için tasarlanmıştır. Buna rağmen, birçok tehlikeli atık içeriğinde, hem organik bileşenler hemde inorganik bileşenler barındırabilir. Bu yöntemin uygulanması ile organik fraksiyonların parçalanarak karbon dioksit ve su buharına dönüştürülmesi sonucu atık hacminde ve toksik bileşenler bulunan organik maddelerde azalma meydana getirilir.

Yakma işleminin performansı, organik maddelerin oksidasyonunun ne kadar iyi gerçekleştiği ile orantılıdır. Atıkların yüksek sıcaklıkta oksidasyonu sırasında, havada hacimce %21 olarak bulunan oksijen atık içerisinden geçirilerek, karbonun ve hidrojenin stokiyometrik olarak karbon dioksit ve suya dönüştürülmesi sağlanır.

Ayrıca oksidasyonun verimli gerçekleştirilmesi için atığın hava ile temas süresi arttırılması gerekir. Bu yüzden atığın oksijen ile temas süresi, türbülans seviyesi ve sıcaklık oksidasyonun verimliliğini etkileyen ana faktörleri oluşturur. Tehlikeli atık yakıcılarında genellikle aşağıdaki atıklar yakılarak bertaraf edilirler.

- Solvent atıkları ve çamurlar
- Atık mineral yağlar
- Vernik ve boya atıkları ile çamurları
- Plastikler
- Lastik, lateks atıkları ve emülsiyonları
- Yağ emülsiyonları ve yağ/su emülsiyonları
- Fenolik atıklar
- Reçine atıkları
- Gres ve vaks atıkları
- Pestisit atıkları
- Asit katranı ve killer
- Halojen, sülfür, fosfor içeren organik atıklar

Yüksek Cl, S, N, P içeren PCB (poliklorlu bifenil) atıkları ve ağır metal içeren atıklar ve bazı kanserojen maddeler de özel yakma teknolojileri gerektirirler (Çapalov, L., 1996).

Ayrıca atıkların fiziksel, kimyasal ve termodinamik özellikleri, herhangi bir atık yakma tesisi ana bileşenleri tasarlanırken göz önünde bulundurulmalıdır. Yakma sistemleri atıklar alınmadan önce kapsamlı analizleri gerçekleştirilerek alınmalıdır. Yakılması ön görülen atıkların aşağıdaki özelliklerinin değerlendirilmesi, sistemin sorunsuz ve verimli işlemini açısından önem teşkil etmektedir (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001).

- (1) Kimyasal Kompozisyon
- (2) Yakma Isısı
- (3) Viskozite
- (4) Korozyon
- (5) Reaktivite
- (6) Polimerizasyon Potansiyeli
- (7) Kül içeriği

#### (8) Kül füzyon sıcaklığı

Son yıllarda çıkan yönetmelikler sayesinde tehlikeli atıklar enerji geri kazanımı amacıyla lisans almış çimento fabrikalarında yakılmaya başlanmıştır. Enerjinin geri kazanımın yanında oluşan yanma sonucu inert bileşenlerin ve uçucu küllerin hammadde olarak kullanılmasında mümkündür. Bu amaçla yakılması uygun olan atıklara hurda araba lastikleri, atık yağlar, asit katran, halojenli hidrokarbonlar, vernik ve boya atıkları, evsel atıkların organik kısımları, yüksek kalori değerli endüstriyel ve evsel çamurlar örnek olarak verilebilir.

#### **2.5.5.3 Deniz diplerine boşaltma**

Karasal alanlarda oluşan atıkların deniz gibi çok büyük su kütesine sahip ortamlara uzaklaştırılmasındaki esas amaç atığın bu su kütesiyle seyreltilmesini sağlamaktır. Uzaklaştırma yönü için yapılan seçim atığın ürettiği coğrafi bölgenin koşullarıyla ekonomik düşünceleri esas alır. Diğer taraftan kararsal alanlarda tehlikeli atık uzaklaştırmasının tüm faktörleri ve kısıtları deniz için de geçerlidir. Okyanus üzerinde bir tehlikeli atık boşaltım yerinin kıyıya uzaklığı ekonomik olarak en önemli faktördür. Denize boşaltımın en önemli faktörlerinden bir tanesi de denizlerin gerek ulusal gerekse uluslararası kullanımları ve anlaşmalar ve çevresinde bağımlı olmalarıdır. Dünyada denizler için bazı konvansiyonlar ve anlaşmalarla bu yöntem kontrol altına alınmıştır. Tehlikeli atıkların içerdiği mikrokirleticiler gibi bazı atık maddelerin deniz boşaltımlarında ya bir kısıt yada yetki belgesi gerektiren düzenlemeler vardır. (Uçaroğlu, S., 2002, Çapalov, L., 1996)

#### **2.5.5.4 Yeraltı katmanlarına uzaklaştırma**

Bazı tehlikeli atıkların düzenli depolama alanlarına uzaklaştırılması veya arıtılması gerek çevresel gerek ekonomik yönden çok büyük zorluklar içerebilir. Bu gibi durumlarda yeraltı katmanlarına uzaklaştırma yöntemi daha etkin bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Tehlikeli atıkların yeraltı katmanlarına uzaklaştırılmasındaki en uygun yol terk edilmiş maden yataklarının gerekli araştırmalar yapıldıktan sonra bu iş için kullanılmasıdır. Özellikle tükenmiş, terk edilmiş kömür maden ocaklarının bu yöntem için sık sık kullanıldığı görülmektedir. Bunun yanında tuz madenleri, tuzun higroskopik (nem çekici) ve absorplama özellikleri nedeniyle de uygun uzaklaştırma yerleri olarak seçilebilirler.

Maden ocaklarına tehlikeli atık uzaklaştırılmasındaki çevresel riskler, atığın sonsuza kadar burada kalacağı varsayımı ile değerlendirilmelidir. Bu, atığın jeolojik olarak korunması anlamında olup, atığın doğal çevrime döndürüldüğü bir uzaklaştırma tekniği değildir.

Bu yöntemde emniyet nedenleri ile patlayıcı, parlayıcı, zehirli veya diğer tehlikeli gaz-hava karışımlarına neden olacak hiçbir atığa saptanan yeraltı koşullarında izin verilmemelidir. Ayrıca sıvı atığa da izin verilmemesine rağmen, bazı yarı katı formlara izin verilebilir.

#### **2.5.5.5 Derin kuyu deşarjı**

Tehlikeli atıkların derin kuyulara enjekte edilmesi ile işletilen sistemlerdir. Derin kuyu enjeksiyonlarında genellikle sıvı atıklar uzaklaştırılmaktadır ve bu yöntem çevresel etkileri açısından kontrol ve izleme zorlukları nedeniyle oldukça pahalı bir yöntemdir. Ancak enjeksiyon sırasında jeolojik etütler ile sıvının hareketi ve yeraltı suyunun bundan etkileneceği değerlendirilebilir. Buna göre eğer çevresel tehlike minimize edilebiliyorsa enjeksiyona devam edilebilir.

Derin kuyu enjeksiyonu için belirli atıklar ekonomik ve çevresel açıdan çok uygundur. Bu atıklar genellikle doğal salamura-tuzlu su atıkları olup petrol çıkarım işlemlerinden, tuz yatağı çözeltilerinden ve madenlerden kaynaklanırlar. Tükenmiş, eskimiş atıklar da derin katmanlarındaki kireçli kayalarda (karstik) çevresel riski olmadan kolaylıkla nötralize edilirler. Nükleer enerji santrallerinden kaynaklanan “Tiritium” içeren atıksular da yarı ömrünün çok kısa olması nedeniyle bu yöntemde uygun görülmektedir. Bu yöntemde görülen en büyük sakınca yüksek basınçlı enjeksiyonda deprem oluşması riski ve bazı atık enjeksiyonlarında kimyasal ve biyolojik reaksiyonların neden olduğu püskürme-kusma olayları söz konusu olmaktadır.

## **2.6 Türkiye ve A.B.D’de Tehlikeli Atık Mevzuatı**

### **2.6.1 A.B.D’de tehlikeli atık yönetimi**

RCRA (Kaynak Koruma ve Geri Kazanım Yasası) Tehlikeli Atık Programı, şimdiye kadar EPA (Çevre Koruma Ajansı) tarafından ele alınan en geniş mevzuat programıdır. Ekim 1976’da RCRA’nın çıkarılmasına rağmen, EPA ilk önemli

yönetmelik uygulama silsilesini 1980'e kadar yayınlamamıştır. Bu yönetmelikler, atık üretimi ve idaresini gerçekleştiren firmalar için bazı yaptırım koşullarını ortaya koymuştur. RCRA kapsamında Katı Atık Uzaklaştırma Yasası'nın 1980 ve 1984'te geliştirilmesinden sonra tehlikeli bileşenlerin çevreye kontrolsüz yayılımının ortadan kaldırması amaçlanarak öncelikle "Inactive Waste Management Site", "Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act" genel olarak "Superfund" veya "CERCLA" olarak bilinen yasalar oluşturulmuştur (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001). Aynı zamanda EPA, RCRA Tehlikeli Atık Yönetim Programını birçok yönetmelik çıkararak genişletmeye devam etmiştir. Çevresel korumanın sürekli sağlanması amacıyla 10 önemli yasa kongreden geçirilmiştir (Tang, W.Z., 2004):

- Ulusal Çevre Politika Yasası (NEPA)
- İş Sağlığı ve Güvenliği Yasası (OSHA)
- Temiz Su Yasası (CWA)
- Güvenli İçme Suyu Yasası (SDWA)
- Zararlı Bileşiklerin Kontrolü Yasası (TSCA)
- Kaynak Koruma ve Geri Kazanım Yasası (RCRA)
- CERCLA
- Tehlikeli ve Katı Atık Yasa Değişikliği (HSWA)
- Superfund Yasa Değişikliği ve Tekrar Yetkilendirme Yasası (SARA)
- Temiz Hava Yasası (CAA)

Her kanun, farklı tehlikeli atık sınıfların için, oluşturulmuş çevresel standartlar ile belirli bir amaca hizmet eder. RCRA Tehlikeli Atık Yönetim Programının esas hedefi, tehlikeli atıkların üretiminden, uygun bertarafına kadar olan bütün aşamalarda tehlikeli atık yönetimini bütün açılardan düzene koymaktır.

RCRA'nın yürütücüsü olan EPA tehlikeli atıklar için yönetmelik çerçevesinde ilk tanım olarak "solid waste" tanımı yapmıştır. Bu tanım üzerinden tehlikeli atık tanımına ulaşılmıştır. İlk tanım olan solid waste tanımı teknik bir tanım olmayıp, yasal bir tanımdır ve tehlikeli atık tanımına esas olacak başlangıç noktasını temsil etmektedir. Bu göre;

"Solid Waste", konvansiyonel atıklardan farklı olan, katı atık, istenmeyen atık maddeler ve çamur formundaki atıklardır. Bunlar genellikle bir atık arıtım

tesisinden, su temini arıtım tesisinden veya hava kirliliği kontrol işleminden gelen atıklardır. Öte yandan katı, sıvı, yarı-katı veya sıkıştırılmış gaz formundaki istenmeyen maddeler (bozulmuş dışlanmış) de farklı atık kapsamına alınmalıdır. Bu tanım; “Temiz Su Yasası” kapsamına giren sulama, evsel atıksuları, ve endüstriyel deşarjların bulunan katı ve çözünmüş maddeleri hariç tutmaktadır. Solid waste tanımına atıf yapılarak daha sonra tehlikeli atığın tanımı yapılmıştır.

Tehlikeli Atık, herhangi bir solid waste veya solid waste karışımıdır ki, miktarı, konsantrasyonu, fiziksel, kimyasal ve enfeksiyon özelliği, nedeniyle tanımlanmıştır ve bu özellikleri;

- Önemli ölçüde ölüm riski veya ciddi hastalıklar
- Bu atıkların yönetiminde, uzaklaştırılmasında, depolanmasında ve arıtımında, çevreye veya insan sağlığına potansiyel bir tehlike ortaya koyan özelliklerdir.

Bu özelliklere esas olan kriterler ise, zehirlilik, direnç, bozunabilirlik, doku üzerinde birikebilirlik, parlayıcılık, koroziflik ve diğer tehlikeli özelliklerden oluşmuştur (Çapalov, L., 1996).

EPA, RCRA kapsamında tehlikeli atıkların saptanması için listeleme yöntemini benimsemiş ve listelerin oluşturulmasında aşağıda belirtilen üç kriter dikkate alınmıştır.

- Bir tehlikeli atık özelliği (parlayıcı, korozif, reaktif, zehirli) gösteren bir “solid waste” olmak,
- Küçük dozlarda bile insan için öldürücü veya hayvanlar üzerindeki çalışmalarda tehlikeli sonuçlar gösteren bir “solid waste” olmak,
- EPA tarafından bir liste ile tanımlanmış, zehirli bileşenlerden herhangi birini içeren bir “solid waste” olmak.

Bu üç kriter dikkate alınarak üç ayrı tehlikeli atık listesi meydana getirilmiştir.

- (1) Kaynağı belirli olmayan tehlikeli atıklar (F Tipi Atıklar)
- (2) Kaynağı belirli olan tehlikeli atıklar (K Tipi Atıklar)
- (3) Atık durumundaki ticari kimyasal ürünler, bozuk ürünler, çeşitli kaplar, dökülme, saçılma kalıntıları (P ve U Tipi Atıklar)



Bu listelerde, tehlikeli olduğu bilinen 450'den fazla madde veya madde sınıfları belirlenmiştir. Bu maddeler, başında içerildiği listenin baş harfi ve yanında üç haneli EPA atık numarası olacak şekilde kodlarak listelerde yer almaktadırlar. Örnek olarak F listesinde yer alan, “Proseste siyanür kullanılan metal ısı azaltım işlemlerinden gelen şok soğutma atıksu arıtma çamurlar (F012)” kodlu atık verilebilir.

Eğer bir “solid waste” listelenmiş bir tehlikeli atık değilse, atık, onu tehlikeli yapan özellikleri açısından değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu değerlendirme için EPA tarafından belirlenmiş iki kriter vardır.

- (1) İlk kriter, tehlikeli atığında tanımlanmasında kullanılan belirli standart test metodları ile ölçülebilir olan tehlikelilik özellikleridir. EPA, dört tehlikeli atık özelliği belirlemiştir. Bunlar: parlayıcılık, koroziflik, reaktiflik ve zehirliliktir. Eğer bir “solid waste” parlayıcılık özelliğine sahipse D001, koroziflik özelliğine sahipse D002, reaktifli özelliğine sahipse D003 tehlikeli atık kodunu alır. Zehirlilik özelliği için EPA bir test metodu olan Toksikite Karakteristik Sızdırma Prosedürü (TCLP) geliştirmiş, bu test sonunda aşığıdaki belirtilmiş maddeler limit değerleri aşığı takdirde zehirlilik özelliği gösterdiği kabul edilir.
- (2) İkinci kriter, uygun ve güvenilebilir bir test protokolü bulunmayan, enfeksiyon yapıcı, kanserojen, teratojen, mutojenik ve benzer özelliklere sahip “solid waste”lerin pratik etkilerine göre tehlikeli olma durumlarıdır.

**Tehlikeli atık yönetim aktivitelerinin bildirilmesi:** Tehlikeli atık üreten veya yönetim faaliyetleri ile ilgilenen kişi ve kuruluşlar, gerçekleştirdikleri tehlikeli atık aktiviteleri ile ilgili EPA'ya bildirim yapmakla yükümlüdürler. Bu şekilde EPA, RCRA tehlikeli atık programı kapsamında, kişilerin, firma ve organizasyonların kimlikleri ve uyguladıkları tehlikeli atık yönetim uygulamaları hakkında bilginin toplanmasını sağlayarak, yönetsel eksikliklerin ve gelecek uygulamaların şekillendirilmesi konusunda veri tabanı oluşturur.

**Çizelge 2.3** : Zehirlilik özelliğinin belirlenmesinde kullanılan TCLP sınır değer konsantrasyonları.

EPA Tehlikeli Atık Numarası	Kirletici	Sınır Değer (mg/l)
D004	Arsenic (As)	5.0
D005	Barium (Ba)	100.0
D018	Benzene	0.5
D006	Cadmium (Cd)	1.0
D019	Carbon Tetrachloride	0.5
D020	Chlordane	0.03
D021	Chlorobenzene	100.0
D022	Chloroform	6.0
D007	Chromium (Cr)	5.0
D023	o-Cresol	200.0
D024	m-Cresol	200.0
D025	p-Cresol	200.0
D026	Cresol	200.0
D016	2,4-D	10.0
D027	1,4-Dichlorobenzene	7.5
D028	1,2-Dichloroethane	0.5
D029	1,1-Dichloroethylene	0.7
D030	2,4-Dinitrotoluene	0.13
D012	Endrin	0.02
D031	Heptachlor	0.008
D032	Hexachlorobenzene	0.13
D033	Hexachlorobutadiene	0.5
D034	Hexachloroethane	3.0
D008	Lead (Pb)	5.0
D013	Lindane	0.4
D009	Mercury (Hg)	0.2
D014	Methoxychlor	10.0
D035	Methyl ethyl ketone	200.0
D036	Nitrobenzene	2.0
D037	Pentachlorophenol	100.0
D038	Pyridine	5.0
D010	Selenium (Se)	1.0
D011	Silver (Ag)	5.0
D039	Tetrachloroethylene	0.7
D015	Toxaphene	0.5
D040	Trichloroethylene	0.5
D041	2,4, 5-Trichlorophenol	400.0
D042	2,4,6-Trichlorophenol	2.0
D017	2,4,5-TP (Silvex)	1.0
D043	Vinyl Chloride	0.2

\*D001: Tutuşabilirlik özelliği gösteren fakat zararlı atık listesinde yer almayan katı atıklar için EPA zararlı atık nosu

\*D002: Korozyon özelliği gösteren fakat zararlı atık listesinde yer almayan katı atıklar için EPA zararlı atık nosu

\*D003: Reaktiflik özelliği gösteren fakat zararlı atık listesinde yer almayan katı atıklar için EPA zararlı atık nosu

Üretici sorumlulukları: EPA, tehlikeli atık üreticileri için bazı yükümlülükler oluşturmuştur. Üretici oluşturduğu “solid waste”in tehlikeli olduğunu belirlemek ve tehlikeli ise üretici yükümlülükleri doğrultusunda yönetmek zorundadır. Bu yükümlülükler, tehlikeli atıkların üretildiği yerden, son nihai olarak bertarafı yapıldığı yere kadar olan bütün aşamalarında tehlikeli atık beyanların yapılması içerir. Burada amaç, atığın oluşumundan uzaklaştırılmasına kadar kontrol altına alınarak, atık yönetim hiyerarşisi doğrultusunda ilerlemesini sağlamaktır. Diğer önemli zorunluluk, yönetim aşamalarında EPA tarafından tanımlama numarası verilmiş taşıyıcıların ve arıtma/depolama/uzaklaştırma (T/S/D) tesislerinin kullanılmasıdır.

Taşıyıcı sorumlulukları: EPA, tehlikeli atık üreticilerine yükümlülükler verdiği gibi taşıma faaliyetlerini uygun olarak yerine getirebilecek firmalarında bazı şartları yerine getirmesini beklemektedir.

T/S/D tesisleri: RCRA, EPA’yı yetkili kılarak, T/S/D tesislerinin tasarımı, konumu, yapımı, işletimi ve bakım şartlarını hatta sigorta ve finansal gereksinimler ilgili yükümlülüklerin oluşturulmasını sağlamıştır.

İzin: İzin sistemi, tehlikeli atık üreticileri ve taşıyıcılar için gerekli olmayıp, bu konuda sadece T/S/D tesislerinin faaliyetlerini gerçekleştirmeye uygun teknolojinin gereklerini sağlayıp sağlamadığı bu izin sistemiyle belirlenir. Belirli periyotlarla bu tesisler incelenerek gerekli yükümlülüklerin yerine getirilmesi ile EPA’dan faaliyet izni alabilirler.

Cezai yaptırımlar: EPA, tehlikeli atık yönetimi konusunda belirlediği yükümlülüklerin yerine getirilmesini amacıyla meydana gelen ihlaller için RCRA resmi ceza politikası (RCPP) oluşturmuştur. Üç farklı ihlal sınıfı mevcuttur. Bunlar, ihlalin göreceli ağırlığına bağlı olarak, “zaruri”, “istismar edici”, “isteğe bağlı” ihlaller olarak kategorize edilmiştir (Yalav, D., 1997).

Üreticiler, uygun olarak tanımladıkları ve RCRA arıtma/depolama/uzaklaştırma tesislerine taşınması gerçekleştirilmiş tehlikeli atıkları tamamen dökümente etmek zorundadır. Yönetmeliksel olarak üretici bu sorumluluğunu yerine getirmez ise tehlikeli atıkların yanlış yönetilmesine veya uygun olmayan şekilde uzaklaştırılmasına neden olabilir. Bu şartlar altında yanlış uygulamaya neden olan

kişi veya kuruluşlar gerekli şekilde cezalandırılarak yükümlülüklerin yerine getirilmesi sağlanır.

### **2.6.2 Türkiye’de tehlikeli atık yönetimi**

Türkiye’de 14 Mart 2005 tarihli 12755 sayılı resmi gazetede yayınlanan *Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği*, tehlikeli atıklarla ilgili çıkarılmış olan en önemli yönetmeliktir. Yönetmelik, herhangi bir arıtım olmadan tehlikeli atıkların alıcı ortama verilmesinin engellenmesi, tehlikeli atıkların üretiminden taşınmasına, ve ithalatına kadar kontrol edilmesini, atık oluşumunun kaynaktan azaltılması, oluşumu engellenemeyen tehlikeli atıklar için uzaklaştırma tesislerinin kurulumu ve yönetimi ile ilgili esasların bulunduğu maddeleri içerir.

Bu temel yönetmeliğe ek olarak, tehlikeli atıklarla ilgili başka düzenlemelerde mevcuttur. Bunlardan bazıları: “Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelik”, “Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği”, “Ambalaj Atıklarının Kontrolü Yönetmeliği”, “Atık Pil Ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği”, “Atıkların Yakılmasına İlişkin Yönetmelik”.

Tehlikeli atıkların kontrolü yönetmeliğinde, tehlikeli atıklar Ek-7’de listelenerek (A) işareti ile gösterilmiş olanlar herhangi bir tehlikeli atık konsantrasyonuna bakılmaksızın tehlikeli atık sınıfına girerken, aynı listede (M) işareti ile gösterilmiş atıklar Ek-6’da verilen tehlikeli atıkların eşik konsantrasyonu üzerinde bir değere sahipse tehlikeli atık olarak nitelendirilmektedir. Ayrıca doğal karakterleri yada oluşmalarına neden olan aktiviteye bağlı olarak Ek 3-A’da bulunan veya Ek 3-B’de bulunup Ek-4’de verilen maddeleri içeren atıkların, Ek 5’teki özelliklerden bir veya birkaçına sahip olmaları ve Ek-6’da verilen tehlikeli özellikleri göstermeleri durumunda tehlikeli atık olarak sınıflandırılmaktadır.

30 Mart 2010 tarihinde 27537 sayılı resmi gazetede “Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik” yayımlanmış ve Ek-7 yürürlükten çıkarılarak, “Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelik”te bulunan atık listesi (Ek-4) kullanılmaya başlanmıştır.

Yönetmeliğin bölümlerinde bulunan hükümlere aşağıda genel olarak değinilmektedir.

- Birinci bölümde, amaç, hukuki dayanak, tanımlar ve ilkeler verilmektedir.

- İkinci bölümde, bakanlık, mülkü amirler, mahalli idareciler, atık üreticisi ve bertaraf edenin görev, yetki ve sorumluluklar tanımlanmıştır.
- Üçüncü bölüm, tehlikeli atıkların taşınma faaliyetleri ile ilgili hükümler yer almaktadır. Atıkların taşınması, araçlarda taşıma formu bulundurma zorunluluğu, atık taşıyıcılarının lisans alma zorunluluğu, lisanslı araçla taşıma muafiyeti gibi konular kapsamında kurum ve kuruluşlara düşen sorumluluklardan bahsedilmiştir.
- Dördüncü Bölümde, atığın geri kazanımı ve bertarafına ilişkin hükümler yer almaktadır. Yönetmelikte, tehlikeli atıkların üretim yerinde oluşmasının engellenmesi ve oluşan atıkların mümkünse geri kazanımı yönetsel açıdan önceliğe sahiptir. Buna rağmen olası oluşan tehlikeli atıkların bertarafı için gerekli hüküm ve kriterlere bu bölümde değinilmiştir.
- Beşinci bölümde, ara depolama ve arıtma tesisleri ile ilgili hükümler yer almaktadır. Nihai bertaraf veya geri kazanım için uygun yer bulunamaması durumunda ya da bertaraf / geri kazanım tesislerine ulaştırılmadan önce atık miktarının yeterli kapasiteye ulaşması amacıyla atıklar ara depolarda depolanabilir. Bu depolarda bekleme süresi bir yılı aşamaz. Ancak bu süre zorunlu hallerde Bakanlık izni ile uzatılabilir. Ara depolama tesisleri için Bakanlıktan ön lisans ve lisans alınması zorunludur.
- Altıncı Bölümde, bertaraf tesislerine lisans verilmesi ile ilgili hükümler yer almaktadır.
- Yedinci Bölümde, düzenli depolama tesislerinin inşa ve işletimi ile ilgili hükümler yer almaktadır. İnşası sırasında uyulması gereken teknik kriterler bu madde de verilmiştir.
- Sekizinci bölümde, tehlikeli atıkların sınır ötesi taşınımı esasları belirtilmiştir. Tehlikeli atıkların, serbest bölgeler dahil Türkiye Cumhuriyeti Gümrük Bölgesine girişi yasaktır. Ancak, sektör itibari ile ekonomik değere haiz atıkların ithal izinleri yayımlanacak tebliğler doğrultusunda verilmektedir.
- Dokuzuncu bölümde ise, özel atıklar, cezai hükümler, yürürlükten kaldırılan mevzuat gibi konularda bilgi verilmektedir.



### 3 STABİLİZASYON / SOLİDİFİKASYON TEKNOLOJİSİ

#### 3.1 Giriş

Stabilizasyon/Solidifikasyon (S/S); kirleticilerin yüzeysel sulara, toprağa, akiferlere, atmosfere kısacası tüm çevreye yayılmasını sınırlayan yada engelleyen bir arıtma prosesidir. Bu proses, tehlikeli atıkların çimento, kireç, uçucu kül vb. çeşitli bağlayıcı maddeler ile karıştırılmasıyla yüksek yapısal yoğunluğa sahip katı bir materyal eldesi sonucu, atık içerisindeki kirleticilerin hareketsiz, daha az çözünebilen, daha az zehirli bir forma dönüştürülmesine dayanır.

Stabilizasyon terimi, atıkların içeriğinde bulunan kirleticilerin tehlike potansiyellerinin kimyasal olarak azaltılması amacıyla, daha az çözünebilen, daha az zehirli, yayılımının azaltıldığı bir form oluşturulmasına karşılık gelir.

Solidifikasyon ise, katılaştırıcı madde ile atık arasında herhangi bir kimyasal reaksiyon meydana getirmeden fiziksel olarak bir katı form oluşumu sonucu atıkların enkapsülasyonunun gerçekleştiği bir teknik olarak tanımlanır. Kısaca özetlemek gerekirse, (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001).

Stabilizasyon:

- Kirleticilerin çevredeki yayılım hızlarını minimize eder.
- Kirletici bileşiklerin kaybına veya transferine neden olan yüzey alanını azaltır.
- Kirletici türlerini daha az zehirli yada toksik olmayan formlara dönüştürür.
- Atığın fiziksel karakteristiğini ve işletilebilirliğini geliştirir.
- Atıkta bulunan bazı kirleticilerin çözünürlüklerini sınırlar.

Solidifikasyon:

- Atığın fiziksel dayanımını artırır.
- Atığın sıkışabilirliğini ve geçirgenliğini azaltır.

S/S teknolojisi ile tehlikeli atık bileşenlerinin katıya benzer yapılarda tutulması sağlanır ve atık bünyesindeki kirleticiler sabitlenir. Böylece atıkların tehlikelilik

özellikleri giderilip, bu bileşenlerin sızıntı içerisinde bulunmaması sağlanarak doğaya zararı engellenmiş olur. Diğer bir deyişle, S/S prosesi, toksik maddelerin kararlı formlara dönüştürüldüğü bir sabitleme prosesidir. Bu uygulama ile atıktan bileşenlerin sızması minimuma indirilerek atığın toksisitesi azaltılmış olur ve atığın tehlikeli olma özelliği giderilmiş olur (Uçaroğlu, S., 2002).

S/S teknolojisi, birçok tipteki arıtma çamurunun, kirlenmiş toprakların ve katı atıkların geçirgenliğini ve yüzey alanını azaltılırken, bunların içeriğinde bulunabilen birçok ağır metali, belirli radyonüklidleri (radyoaktif çekirdek türleri), ve bazı organik bileşikleri sabitleyerek, kirleticilerin hareketlerini sınırlar. S/S’de kullanılan bağlayıcı maddeler atığın pH seviyesini değiştirerek, özellikle ağır metallerin 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 (Salihoğlu, G. 2007).

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. 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. Yasal düzenlemelerle birlikte S/S, ABD hükümetinin, atık üreticilerinin ve mühendislik firmalarının dikkatini çekmeye başlamıştır (Salihoğlu, G. 2007).

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.

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. 1990’lardan bu yana S/S süreçleri, yasa koyucular, sanayiciler



ve çevreciler tarafından en iyi teknolojilerden biri olarak kabul edilmektedir (Katsioti, M., ve diğ. 2008).

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. Bu proseste bağlayıcı madde atık içerisinde bulunan kirleticileri stabilize etmek ve serbest suyu gidermek amacıyla kullanılır. Atığın çözünürlüğü çok yüksek olduğu veya uygun kimyasal bağlayıcı bulunmadığı durumlarda atığın asfalt ve polietilen gibi hidrofobik ortamlarda enkapsülasyonu sağlanabilir. S/S atıkları için birçok bağlayıcı madde geliştirilmiştir. Uygunluğu ve düşük maliyetinden dolayı portland çimentosu en çok kullanılan bağlayıcılardan biridir. Uçucu kül ve yüksek fırın cürufu gibi tamamlayıcı çimentolaşan maddeler, proses performansını arttırmak ve teknoloji maliyetini düşürmek için kısmen çimento ile yer değiştirilerek kullanılabilir (Katsioti, M., ve diğ. 2008).

S/S teknolojisi ile arıtılmış bir atığın morfolojisi ve kimyası oldukça karışıktır. Bu yüzden sistemin veriminden ve sonuçların güvenilirliği için bağlayıcı madde seçimi kirletici, bağlayıcı madde ve bunların kendi arasında meydana getirdiği kimyasal etkileşimin iyi anlaşılmasına bağlıdır. Başarılı sonuç verecek bağlayıcının seçimi için kesin bir yol olmaması rağmen S/S sistemlerinin mekanizmalarını ortaya koyacak testler ile proses başarısındaki belirsizlik azaltılabilir (EPA 1993a).

S/S teknolojisi, üç farklı uygulama alanına sahip olduğundan dolayı son yıllarda öne çıkmış, uygun bir arıtım prosesidir. Bunlar;

- Arazide Uzaklaştırma (Düzenli Depolama Öncesi Atıkların Ön Arıtımı)
- Kirlenmiş Arazilerin İyileştirilmesi
- Endüstriyel Atıkların Solidifikasyonu

Arazide uzaklaştırma: Sıvı ve çamur formundaki atıkların arazide uzaklaştırılması kirleticilerin çevreye sızma olasılığını artırır. Bu nedenle sıvı atıklarlar birlikte ıslak çamurlar düzenli depolama öncesinde stabilize edilmesi gerekir. Düzenli depolama alanlarında, bu tür atıklar sorun oluştururlar. Çünkü depolama alanında atık miktarı arttıkça, bu sıvı atık kütleleri üzerindeki basınçlar artar ve atık yığınlarında kaymalara neden olabilir. Bu tür büyük işletme problemlerinin oluşmaması için bu tür sızma potansiyelleri yüksek olan atıklar için stabilizasyon/solidifikasyon prosesi düzenli

depolama öncesi uygun bir arıtma seçeneğidir. Bu sayede sıvı içeriğine sahip atıklar bağlayıcı maddeler ile karıştırılarak, katı forma sahip atık yığınları oluşturulur. Böylece hem kirleticilerin sızma olasılıkları azaltılır hemde suyun neden olduğu işletme problemleri giderilmiş olur. Bu prosesin bu konudaki en önemli dezavantajı ise atık hacimlerinin meydana getirdiği artıştır.

Her ülke düzenli depolama sahalarına alınacak atıklar için belirli kriterler ortaya koymuştur. Atığın su içeriği, çeşitli kirletici konsantrasyonları, pH değeri bu kriterlerden bazılarıdır. Eğer depolanacak atık bu sınır değerleri aşıyorsa atıklar depolama sahalarına kabul edilmez. S/S teknolojisi ile kirleticilerin sızma potansiyelleri azaltıldığı için yüksek konsantrasyonlardaki kirletici içeren atıklar bile depolama sahalarına kabul edilebilir.

Kirlenmiş arazilerin iyileştirilmesi: Organik ve inorganik atıklar içeren kirlenmiş alanların iyileştirilmesi stabilizasyon teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilebilir. Arazi iyileştirilmesinde stabilizasyonun kullanım amaçları;

- Atıkların işlenebilme ve fiziksel özelliklerini geliştirmek,
- Kirleticilerin transferinin olabileceği yüzey alanını azaltarak ve kirleticilerin çözünürlüğünü kısıtlayarak kirletici hareket hızını azaltmak ve
- Bazı kirleticilerin toksisitesini azaltmaktır.

Düşük seviyelerde kirlenmiş büyük miktarlardaki toprak kütlelerinin arıtımında stabilizasyon teknolojisi özellikle uygundur. Birçok olayda düşük seviyeli kirleticilerin kirl ettikleri toprakları kazmak, taşımak ve depolamak veya yakmak ne maliyet açısından uygun ne de çevresel olarak güvenilir olmayabilir. Bu yüzden kirlenmiş arazilerin ıslahında özellikle Amerika'da yıllardır tercih edilen bir yöntem olarak kullanılmaktadır (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001).

Endüstriyel atıkların solidifikasyonu: Tehlikeli atık yönetim geçmişine bakıldığında, birçok organik ve inorganik endüstriyel atıklar, çukurlarda ve lagünlerde bulunmuştur. Solidifikasyon, dayanım ve sıkışabilirlik değerlerini etkileyerek, atığın mühendislik özelliklerini geliştirir ve kirleticilerin çevreye sızma potansiyellerini düşürür. Böylece endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atıkların çevreye zararsız bir şekilde bertarafı sağlanabilir hatta belirli oranlarda kullanılarak yapı malzemesi olarak kullanımı bile gerçekleştirilebilir. Ayrıca halk sağlığı ve çevre için tehlike arz etmeyen ve tehlike özelliklerine sahip olmayan atık olmasına rağmen, atık

materyallerinin yapısal olarak kararsız, estetik olarak uygunsuz olduğu durumlarda solidifikasyon prosesinin uygulanması tercih edilebilir (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001).

### **3.2 S/S Prosesinin Mekanizmaları**

S/S bağlayıcılarının etkinliğini kontrol eden temel fiziksel ve kimyasal mekanizmaları anlamak, bir tehlikeli atık yönetim teknolojisi olarak S/S'in doğru uygulanması için şarttır. Yeni bağlayıcıların geliştirilmesi veya mevcut bağlayıcıların değiştirilmesi ve farklı atıklara uyarlanması gibi, temel S/S mekanizmaları, başarı ve başarısızlık potansiyelini değerlendirmek için göz önünde bulundurulmalıdır. Başarılı bir stabilizasyonda makroenkapsülasyon, mikroenkapsülasyon, absorpsiyon, adsorpsiyon, çökelme ve detoksifikasyon mekanizmalarından bir veya daha fazlası yer alır.

#### **3.2.1 Makroenkapsülasyon**

En iyi gerçekleşen kimyasal fiksasyon sonucu bile bazı kirleticiler çözünmüş durumda kalabilirler. Bu gibi durumlarda, fiziksel çimento matrisinin oluşturduğu mekanik bariyer kirleticilerin sızmasının engellenmesi açısından baskın bir rol oynar (Shi, C., Spence, R., 2004). Tehlikeli atık bileşenlerinin fiziksel olarak geniş yapısal bir matriks içerisinde hapsedildiği bu mekanizmada kirleticiler stabilize edilmiş materyalin içerisinde bulunan aralıklı porlarda tutulur. Katılaşmış atığın porozite değeri su/çimento oranı ile belirlenir. Çimento hidratları gibi hidrasyon ürünleri çimento partikülleri arasındaki boşlukları doldururlar. Hidrasyon ürünlerinin hacmi, gerçek bileşen hacimlerinin 1.6 katı kadardır (Shi, C., Spence, R., 2004). Bu mekanizma ile geçirgenliğin oldukça azaldığı S/S katıları oluşturulur.

Stabilize materyal büyük partikül boyutlarında olsa dahi fiziksel olarak parçalanması sonucu matriks içerisinde tutulmuş maddeler serbest kalırlar. Stabilize kütleler çevresel baskılardan dolayı zamanla parçalanabilirler. Bu baskılar arasında, ıslanma, kuruma veya donma, erimenin tekrarlanan döngüleri, sızan sıvıların ortama girişi, fiziksel yüklemeler sayılabilir. Böylece yapısal bütünlüğü korunamayan stabilize kütleler, içerisinde barındırdığı kirletici türlerini çevreye tekrar verebilirler (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001).

### 3.2.2 Mikroenkapsülasyon

Mikroenkapsülasyonda, tehlikeli atık bileşenleri mikroskopik düzeyde solidifiye matriksin kristal yapısı içerisinde hapsedilir. Bunun sonucu, stabilize olmuş materyal küçük partikül boyutlarında parçalansa dahi birçok tehlikeli atık bileşeni çevreye sızma potansiyeli taşımaz. Fakat makroenkapsülasyondaki gibi atık bileşenleri kimyasal olarak değişime uğramadığı yada bağlanmadığı için, stabilize olmuş atığın partikül boyutu küçüldükçe kirleticilerin serbest kalma hızlarında artış görülür (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001).

Stabilize edilmiş atık bloğunda iki türlü por oluşur: Jel porlar ve kılcal porlar. Jel porlar toplam C-S-H jel hacminin yaklaşık %28'ini oluşturur ve genişliği 1,5 ile 2.0 nm arasındadır ve su moleküllerinin akışına izin vermez. Kılcal porlar, başlangıç su/çimento oranına göre suyu hareketi sonucu oluşur. Su/çimento oranına ve oluşan S/S bloklarının bekleme süresine göre kesikli kılcal porlar oluşur. Buna karşın, su/çimento oranı 0,7'ye çıkarıldığında sürekli kılcal porlar oluşur ve parçalara ayrılmazlar (Shi, C., Spence, R., 2004).

### 3.2.3 Absorpsiyon

Absorpsiyon prosesinde kirleticiler süngerin suyu içine aldığı gibi bir sorbent içinde tutulur. Stabilizasyonda uygulandığı gibi atıktaki serbest sıvının absorpsiyonlanması için bazı katı maddelerin (sorbentlerin) eklenmesi gerekir. Bu proses, atığın katılaştırılması yanında öncelikle atığın taşınma özelliklerini geliştirerek serbest sıvının giderilmesini gerçekleştirir. Bu proses, sıvıların katı ortamdan sızmasına engel değildir, sadece taşıma özelliklerini geliştirmede geçici bir önlem olarak dikkate alınır. En yaygın absorbanlar: toprak, uçucu kül, çimento fırın tozu, kireç fırını külü, bentonit, zeolit, kaolit gibi kil mineralleri, kereste tozları ve samandır (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001).

### 3.2.4 Adsorpsiyon

Kirleticilerin, stabilize/solidifiye kütle içerisinde fiziksel hapsedilmeye ek olarak, moleküller arası elektrokimyasal etkileşim meydana gelebilir. Adsorpsiyon, matriks içerisinde kirleticilerin elektrokimyasal olarak bağlayıcı maddelere bağlandığı bir prosestir. Bu, Waal's ve hidrojen bağlarının doğasına dayanan bir yüzey olayıdır. Stabilizasyon kütlesine kimyasal olarak adsorbe olmuş kirleticiler, adsorbe

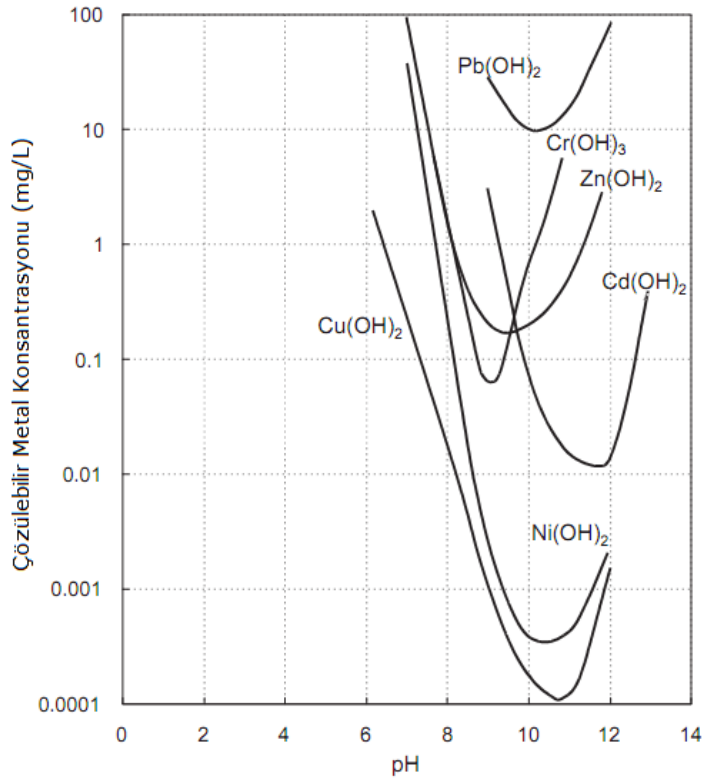
olmamışlara oranla daha az yayılma eğilimi gösterirler. S/S ürünlerinin parçalanması sonucu kirleticilerin çevreye yayılma olasılıklarının arttığı mekanizmalar olan mikroenkapsülasyon ve makroenkapsülasyonun tersine, kirleticileri adsorplanan yüzeylerden ayırmak için farklı fizikokimyasal baskılar gerekmektedir. Bunun sonucu olarak, adsorpsiyon prosesi daha kalıcı bir mekanizma oluşturur, fakat etkinliği kullanılan katkı maddelerine göre değişiklik gösterir (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001).

Organik atıkların stabilizasyonunda kullanılan organik olarak modifiye edilmiş killer, atık stabilizasyonunda nasıl adsorpsiyon prosesinin kullanıldığını göstermektedir. Organofilik killer organik moleküllere karşı afiniteye sahiptirler.

Ayrıca aktif karbon gibi belirli adsorbanlar bağlayıcı maddeler ile birlikte tehlikeli atıklar ile karıştırılır. Böylece serbest haldeki su, hedef tehlikeli bileşenin desorpsiyonuna neden olmaz (Woodard, F., 2001). Buna rağmen, sistemin verimini etkileyen diğer etkenlerin değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu etkenlerin bir kısmı sıralanırsa; farklı pH değerleri, asidite, alkalinite, oksidasyon potansiyeli ve toplam çözünmüş katı içeriği başlıca olmak üzere ilave olarak birçok faktör adsorpsiyon prosesinin stabilize bir katı materyalde gerçekleşme düzeyini belirler.

### **3.2.5 Çöktürme**

Belirli stabilizasyon prosesleri, atık içerisindeki kirleticileri daha kararlı formlarda olacak şekilde çöktürebilirler. Çöktürülen kirleticiler hidroksit, sülfid, silikat, karbonat ve fosfat bileşikleri halinde materyal yapının bir parçası olarak stabilize kütle içerisinde oluşurlar. Sertleşmiş çimento ve beton, serbest iyonların bağlayıcı matriks içerisinde hareket etmelerine izin verebilen gözenekli yapılardır. 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 çözünlüğü üzerindeki etkisi Şekil 3.1'de görülmektedir (Paria, S. Ve Yuet, P., K., 2006). Bu metallerin çözünlüğü yaklaşık olarak pH 10 veya üzerine çıkıncaya kadar düşmektedir. Bu pH'ın üzerindeyse metal çözünlüğü pH artışıyla birlikte artmaktadır çünkü metal kanyonları aşırı hidroksit anyonlarıyla birlikte çözünür kompleks anyonlar oluşturmaktadırlar (Shi, C., Spence, R., 2004).



**Şekil 3.1 :** pH'nin bir fonksiyonu olarak bazı metallerin çözünürlüğü.

Bu olgunun, metal hidroksit çamurları gibi inorganik atıkların stabilizasyonlarında uygulanması mümkündür. Örnek olarak metal karbonatlar, metal hidroksitlere göre daha az çözünürler. Yüksek pH'larda metal hidroksitler çamurları metal karbonatlara dönüşür.



Me, bir metalik katyonu sembolize eder. Bir metalin, metal karbonat olarak fiksasyonunun kalıcılığı diğer özelliklerin yanında özellikle pH'a bağlıdır. Örnek olarak metal karbonatlar düşük pH'lar hariç stabildir. Fakat güçlü asidik koşullarda, metaller tekrar çözünerek, serbest bir şekilde çevreye yayılabilirler. Bu yüzden stabilizasyon ve solidifikasyon teknolojisinin verimliliği yalnız bugün için değil, gelecekteki şartlar göz önünde bulundurularak değerlendirilmelidir (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001).

Portland çimentosu, üretim prosesine ve hammadde türüne bağlı olarak çeşitli oranlarda alkali ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) içerebilir. Genel olarak sertleşmiş betondaki por çözeltisinin pH değeri 12,5 civarındadır, alkali içeriğine göre pH 13,5 değerlerine kadar çıkabilir. 1994'te Kuzey Amerika'da yürütülen bir anket sonucunda, düşük alkali özelliklerine sahip tip I, II, III portland çimentolarının ortalama alkali değeri ağırlıkça % 0,43 ve

%0,45 arasında değişmektedir. Normal alkali içeriğine sahip tip I, II, III portland çimentolarının ortalama alkali değeri ise %0,91 ile %0,94 arasındadır. Çimento hemen hemen bütün alkalilerini por çözeltilisine bırakır. Hidratasyonun 28 gün sonrasında beton por çözeltilisi alkali hidroksitlerden meydana gelir. Alkaliler çözeltilideki CaO içeriğini azaltırken SiO<sub>2</sub> içeriğini arttırlar. Bu durumda 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, C., Spence, R., 2004).

### **3.2.6 Detoksifikasyon**

Bir atığın stabilizasyon esnasında, atığın içeriğinde bulunan herhangi bir toksik kirletici türü bazı kimyasal reaksiyonlar sonucunda daha az zehirli yada zehirsiz bir forma dönüşmesi gerçekleşebilir. Bunun örneği, çimento bazlı stabilizasyon sırasında kromun (VI) değerlikli durumundan (III) değerlikli duruma indirgenmesidir. (III) değerlikli krom, (VI) değerlikli kromdan daha düşük çözünürlüğe ve toksisiteye sahiptir. Birkaç fiksasyon sistemi, değerliğini düşürerek kromu detoksifiye etmek için kullanılabilir: Demir (II) Sülfat ve demir (III) sülfat ile sodyum sülfat karışımı etkin bulunmuştur. İndirgenmiş kromun sızması, +6 değerlikli kromun sızmasından daha az tehlikelidir (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001).

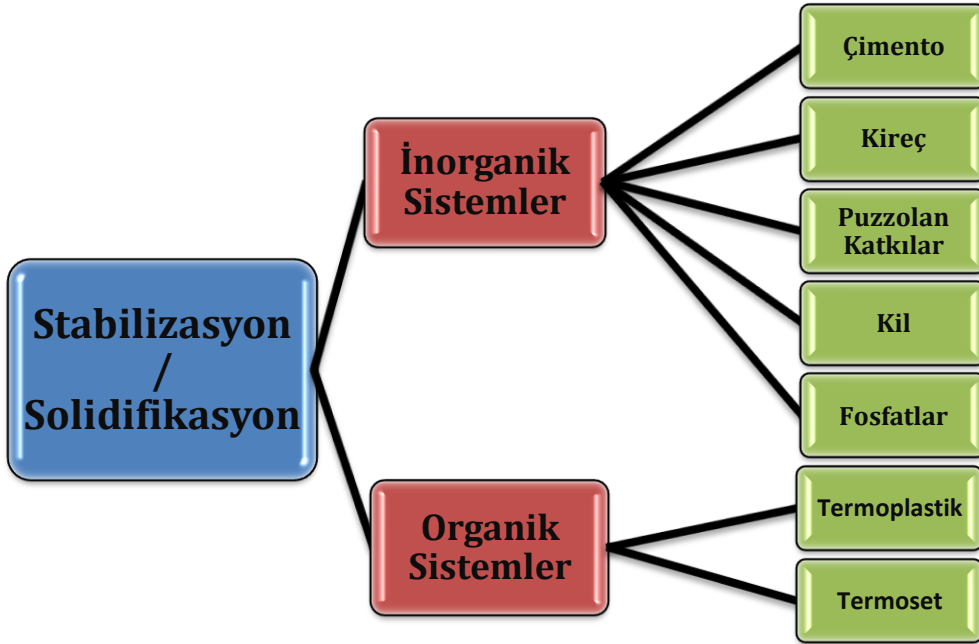
Bir başka örnek olarak zehirli özelliğe sahip formaldehit içeren endüstriyel tehlikeli atıklar verilebilir. Formaldehit su ile kolayca yeraltı sularına sızabilme potansiyeline sahip bir toksik bileşiktir. Eğer bu tehlikeli atık kütlesi, fenol gibi tehlikeli bir madde ile stokiyometrik olarak karıştırılırsa "fenol-formaldehit reçinesi" üretilir. Bu reçine çok düşük derece çözünebilirliğe sahiptir. Çözünürleşen kısım ise inerttir ve toksik özellik göstermez (Woodard, F., 2001).

### **3.3 S/S Teknolojileri**

S/S prosesi, yıkıma uğratmadan atık içerişindeki kirleticileri immobilize eden bir metot olarak öne çıkmakta olup, kirletici bileşiklerin miktarlarında herhangi bir azalma olmadan fiziksel olarak tutularak, enkapsüle edilerek yada fizikokimyasal formları değiştirilerek sonuçta daha az sızabilen ürünler oluşturulmasına dayanır.

Çevresel uygulamalarda kullanılan S/S teknolojilerinin sınıflandırılması, kullanılan bağlayıcı türüne göre yapılmakta olup, bunun en önemli nedenini S/S teknolojisinin performansına etki eden faktörlerin başında kullanılan katkı maddesinin geliyor olmasıdır.

S/S teknolojisinin verimi, atık bünyesinde bulunan kirletici madde konsantrasyonuna, kirleticiler arasındaki sinerjik etkileşime ve kullanılan katkı maddelerinin miktarlarına bağlıdır. Bu nedenle çeşitli atık türleri için farklı teknolojik sonuçlar veren birçok bağlayıcı madde kullanılmaya başlanmıştır. S/S prosesi kullanılan bağlayıcı madde türüne göre inorganik ve organik sistemler olmak üzere 2 farklı şekilde gruplandırılabilirler. Bu sistemlerin ayrı ayrı uygulanmasının yanında inorganik ve organik sistemlerin beraber kullanıldığı uygulamalarda mevcuttur. Silikat ve kirecin yanında polimer jel kullanımı, diatoma toprak ve çimentonun yanında polistiren örnek olarak verilebilir. (EPA, 1993a)



Şekil 3.2 : S/S proseslerinde yaygın olarak kullanılan bağlayıcı maddeler.

### 3.3.1 İnorganik Sistemler

İnorganik S/S sistemlerinde kullanılan bağlayıcı maddeleri, çimento bazlı ve puzzolan bazlı olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür. Bu iki bağlayıcı sistem ayrı ayrı kullanıldığı gibi düşük maliyetlerinden dolayı günümüzde beraber uygulandığı



sistemlerde bulunmaktadır. Yaygın olarak kullanılan inorganik bağlayıcılar sistemler aşağıda verilmektedir.

- Portland Çimentosu
- Kireç/Uçucu Kül
- Fırın Tozu
- Portland Çimentosu/Uçucu Kül
- Portland Çimentosu/Kireç
- Portland Çimentosu/Sodyum Silikat

Bu bağlayıcılar rutin olarak su bazlı sıvı atıkların, çamurların ve filtre keklerinin katılaştırılmasında kullanılmaktadırlar.

### **3.3.1.1 Çimento bazlı sistemler**

Tehlikeli atıkların stabilizasyonunda başlıca kullanılan bağlayıcı madde çimentodur ve geçmişten günümüze S/S proseslerinde yaygın olarak kullanım alanı bulmaktadır. Bunun nedeni hammadde ve ekipmanların seri üretiminin gerçekleştiriliyor olması ve enerji gereksimi yüksek olan vitrifikasyon ve yakma gibi proseslere nazaran düşük maliyetlerde prosesin gerçekleştirilebilmesidir. Bu amaçla birçok çimento türü S/S proseslerinde kullanılmış olup yaygın olanı temelde kalsiyum silikat içeren portland çimentosudur. Alümina veya soral çimentosu gibi diğer çimento türleri ise yüksek maliyetlerinden ötürü geniş kullanım alanı bulamamaktadırlar. Çimentonun sınıflandırılmasında kullanılan birçok farklı standart vardır. Bunlardan biri olan ve Amerika'da kullanılan ASTM C150 standardı, içerdiği mineral oranlarına bağlı olarak 5 tip portland çimentosu tanımlamaktadır. (EPA, 1986).

- Tip I : Yapı endüstrisinde kullanılan tipik çimento türüdür.
- Tip II : Sülfat konsantrasyonunun çok yüksek olmadığı (150 – 500 mg/kg) ve orta düzeyde hidratasyon ısısı gereken durumlarda kullanılan çimento türüdür. %6'dan az alümina içeriğine sahiptir.
- Tip III : Yüksek mertebelerde, erken dayanım istendiği ve priz alma süresinin düşük tutulmak istediği durumlarda kullanılan çimento türüdür.
- Tip IV : Düşük hidratasyon ısısı istenilen ve geniş kütleye sahip beton işleri için kullanılmaktadır ve yüksek priz sürelerine sahiptir.

- Tip V : Düşük alümina içeriğine sahip, yüksek sülfat konsantrasyonlarının bulunduğu (>1500 mg/kg) şartlara dirençli olan çimento türüdür.

Avrupa'da çimento standardı olarak EN197 kullanılmakta olup, çimento türlerini CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV ve CEM V olarak sınıflandırmasına karşın ASTM C150'ye göre yapılan çimento sınıflandırılmasından oldukça farklıdır. Aşağıda EN 197 standardına göre CEM I'den CEM V'e kadar çimento sınıfları ve açıklamaları verilmiştir (URL 5).

- CEM I - Portland Çimentosu : Portland çimentosundan ve %5'e kadar küçük miktarlarda ek bileşenlerden oluşur.
- CEM II – Portland Kompozit Çimento : Portland çimentosu ve %35'e kadar diğer tekil bileşenlerden oluşur.
- CEM III – Yüksek Fırın Çimentosu : Portland çimentosuna, yüksek yüzdelerde yüksek fırın cürufu katılmasıyla elde edilir.
- CEM IV – Puzolanik Çimento : Portland çimentosu ve %55'e kadar puzolanik bileşenlerin eklenmesiyle elde edilir.
- CEM V – Kompozit Çimento : Portland çimentosu, yüksek fırın cürufu, uçucu kül ve diğer cüruf karışımlarından oluşur.

Amerika'da S/S proseslerinde yaygın olarak kullanılan çimento türü, Tip I olup, Tip II ve V sınırlı uygulama alanı bulmaktadır. Genel olarak düşük trikalsiyum silikat içeriği olan çimento türü tercih edilir. Aksi durumda yüksek alüminyum içeriğine sahip çimentolar hızlı sülfat ile hızlı reaksiyon vererek hidrate kalsiyum alüminosülfat kristali meydana getirir. Bu kristal yapı orijinal yapıdan daha yüksek hacime sahip olup, beton yapıda çatlatma etkisi meydana getirebilir. Bu nedenle yüksek sülfat içeriğine sahip kirleticilere uygulanan S/S proseslerinde çimento seçimi önem arz etmektedir. (EPA,1986)

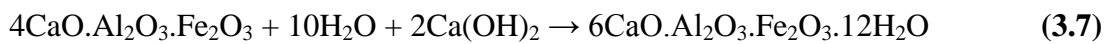
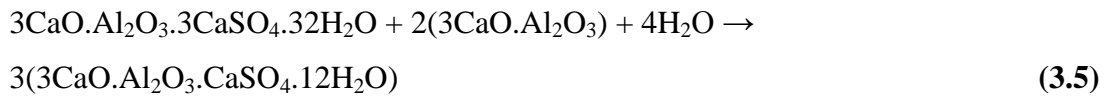
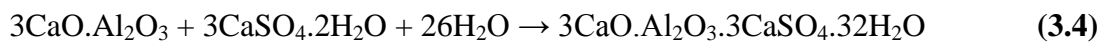
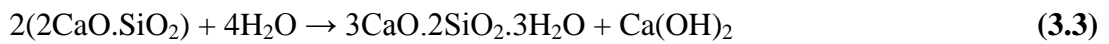
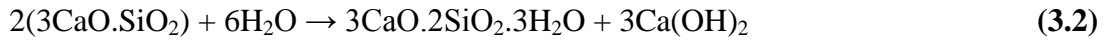
Çimento, kireçtaşı, kil veya diğer silikat karışımlarının bir fırın içinde yüksek sıcaklıklarda pişirilmesiyle elde edilir. Fırında üretilen klinker çimento haline getirilmeden önce ağırlıkça %3-6 oranında alçıtaşı ile karıştırılarak öğütülür ve bu şekilde kalsiyum, silikat, alüminyum ve demir oksitten oluşan karışımın eldesi ile çimento üretilmiş olur. Çimentonun ana bileşenlerini;

- Dikalsiyum silikat ( $C_2S$ ) -  $2CaO.SiO_2$ ,
- Trikalsiyum silikat ( $C_3S$ ) –  $3CaO.SiO_3$ ,

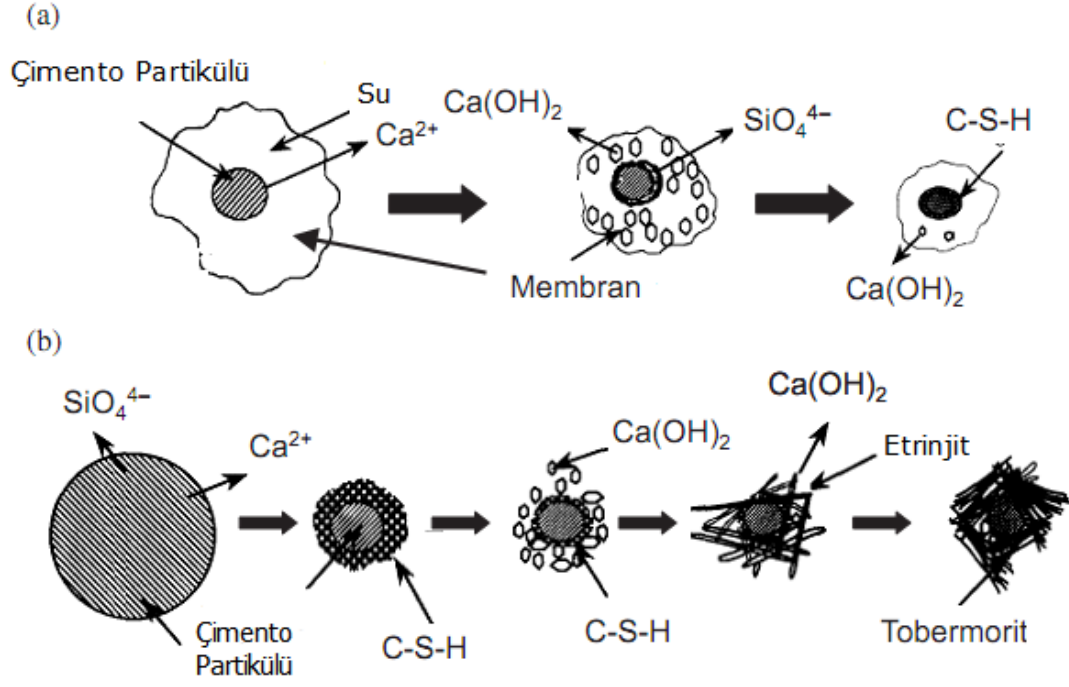
- Trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) –  $3CaO.Al_2O_3$  ve
- Tetrakalsiyum alüminoferrit ( $C_4AF$ ) –  $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$  oluşturmaktadır.

Çimento bazlı stabilizasyon için, atık ile çimentonun karıştırılmasını takiben hidrasyon reaksiyonların gerçekleşmesi amacıyla su (atık içeriğinde yeteri kadar olmadığı takdirde) eklenir. Çimentonun hidrasyonu, kalsiyum alüminosilikat içeren kristal bir yapı meydana getirir. Sonuç olarak kirleticilerin bu kristal yapı içerisinde tutulduğu, kaya benzeri, monolitik sert bir kütle oluşturulur (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001). Ayrıca belirli kirletici gruplarına karşı sistem performansı arttırmak için uçucu kül, sodyum silikat, bentonit, zeolit, aktif karbon veya başka katkı maddeleri eklenebilir.

Su varlığında çimento içerisinde bulunan  $C_3S$  ve  $C_2S$ , hidrasyon reaksiyonları sonucu kalsiyum silikat hidrat jeli (C-S-H jel) ve  $Ca(OH)_2$  oluşturur.  $C_3A$  ise kalsiyum sülfat varlığında kalsiyum trisülfoalüminat hidratı (etrinjit) veya kalsiyum monosülfoalüminat hidratı (monosülfat) oluşturur. Ortam kalsiyum sülfat bulunmadığı takdirde ise  $C_3A$  su ve  $Ca(OH)_2$  ile reaksiyon vererek tetrakalsiyum alüminat hidratı oluşturur.  $C_4AF$  de su ile reaksiyona girerek kalsiyum alüminoferrit hidratı meydana getirir. Gerçekleşen bu hidrasyon reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir.

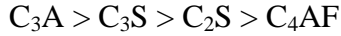


Sertleşmiş çimento pastası çok fazlı bir sistem olup, tamamen hidrate olmuş bir portland çimentosu, %50-60 C-S-H jeli, %20-25  $Ca(OH)_2$ , %15-20 etrinjit, monosülfat içerir (Shi ve Spence, 2004). Şekil 3.3'te Portland çimentosunun su ile temas ederek gerçekleşen hidrasyon reaksiyonlarına ve prizine ait şematik model gösterilmiştir (Paria, S. Ve Yuet, P., K., 2006).



**Şekil 3.3** : Portland çimentosunun hidratasyonuna ve prizine ait şematik model (a) Jel Model (b) Kristal Model.

Çimento içerisinde bulunan mineral fazların reaktiflik özellikleri farklılık göstermektedir. Bu fazları reaktifliklerine göre büyükten küçüğe doğru aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz (Doğan, Ö., 2010).



Yukarıda verilen reaksiyonlar doğrultusunda hidratasyon esnasında 5 ana fazdan söz edilmektedir.

#### I. Faz : Başlangıç Hidratasyon Prosesi (0 – 15 dakika):

Çimento taneciklerinin suyla ıslanması sonucu,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $OH^-$  iyonları çözünürler. Yüzeysel hidrolizi ve benzeri çözünme süreci kısa sürede amorf hidratasyon ürünlerinden oluşan ince bir tabakanın çimento taneciklerinin etrafında oluşmasını sağlar. Alüminat ve silikatların reaktivitelerinin nispeten daha yüksek olması sebebiyle başlangıçta oluşan jel tabakanın, alüminatlardan ve kısmen de  $C_3S$ 'in hidratasyonu sonucunda oluşan C-S-H jellerini içerdiği düşünülmektedir. Bu tabakanın oluşmasında  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  ve  $Al(OH)_4^-$  iyonlarından oluşan kalsiyum sülfalüminatı meydana getirdiği çekirdekleşme süreci de etkilidir. Bunu takiben gerçekleşen çekirdekleşme reaksiyonlarında kristal veya amorf yapıdaki hidratasyon ürünleri oluşmaktadır (Doğan, Ö. 2010). Oluşan ince tabaka sebebiyle su ile çimento

taneciklerinin teması engellenmekte ve reaksiyonların zaman içerisinde azalmasına bağlı olarak ısı değerinde düşüş görülmektedir. Daha sonra bu koruyucu tabaka kırılarak tekrar hidratasyon reaksiyonları başlamaktadır. Reaksiyonların tekrar başladığı bu nokta “priz başlangıç süresi” olarak adlandırılmaktadır. Sertleşmenin başladığı nokta ise “priz bitiş süresi” olarak tanımlanmaktadır (Ünlü, H., 2006)

#### II. Faz : Hazırlık Periyodu/Lag Fazı (15 dakika – 4 saat)

Başlangıç hidratasyon proses fazını takip eden hazırlık periyodunun başlangıcında alüminat fazının reaksiyonları baskın durumdadır. Bu esnada etrinjit çekirdekleri büyümeyi sürdürmekte, yüzey jeli tabakasını oluşturan C-S-H jeli oluşmaya devam etmektedir. Ortamda yeterli miktarda  $SO_4$  konsantrasyonunun olması durumunda ise etrinjit mono sülfoalüminata dönüşür. Bahsedilen bu prosesler başlangıç priz süresinin belirlenmesinde etkin rol oynar (Ünlü, H., 2006).

#### III. Faz : Hızlanma ve Priz Fazı (4 – 8 saat)

Sistem içerisinde büyümenin gerçekleştiği partiküller arasındaki etkileşim enerjisi ve sayısı artmakta ve bir süre sonra katı bir yapı meydana gelmektedir. Bu esnada öncelikle koruyucu tabaka yapısı bozularak kırılır. Çekirdekleşme ve C-S-H ürünlerinin gelişimi devam eder. Bunun yanında  $Ca(OH)_2$  oluşumu gözlemlenir.

#### IV. Faz : Yavaşlama ve Sertleşme Fazı (8 – 24 saat)

Bu fazda sülfoalüminat hidratları ve diğer hidratlar priz almayı sağlayan birbirine geçen bir ağ oluşturmaya başlar, iki gün içerisinde kalsiyum silikatların hidratasyonu nedeniyle ağ daha da gelişir ve sertleşmeye meydana gelir.

#### V. Kür Fazı (1 – 28 Gün)

Hidratasyon reaksiyonları ilk saatlerde oldukça hızlı tempoda gerçekleşmesine karşın zaman ilerledikçe reaksiyon hızında azalma yaşanır. Buna paralel olarak açığa çıkan ısı miktarında azalma gözlemlenir. Bu süreçte hidratasyon reaksiyonlarının yavaşlamasına karşın uzun süre devam eder. Kür fazında hidratasyon reaksiyonlarının devam etmesine paralel olarak ağ yapıdaki katı oluşumu da devam eder. Bu nedenle 3 ay sonra bile betonun basınç dayanımında gelişme gözlemlenebilir.

İnorganik kirletici türlerine sahip atıklar için çimento bazlı S/S teknoloji oldukça uygun bir çözüm yöntemidir. Özellikle yüksek pH'a sahip çimento, metalleri çözünmeyen hidroksit ve karbonat tuzları formunda sertleşmiş yapı içerisinde başarılı bir şekilde tutarlar. Yapılan çalışmalarda, kurşun, bakır, çinko, kalay ve kadmiyumun kimyasal fiksasyon ile çözünmeyen bileşenler oluşturularak matriks içerisinde tutulabildiğini göstermiş, buna karşın civanın ise fiziksel olarak mikroenkapsülasyon mekanizması ile stabilizasyonu gerçekleştirilebildiği anlaşılmıştır.

Kirleticilerin çimento matriksi içerisinde nerede tutulduğunun belirlenmesi oldukça zor olmasına karşın yapılan bir çalışmada Pb'nun hidrate çimento partikülünün yüzeyinde çöktürülebildiğini, Cr'un ise üniform olarak hidrate çimento partikülleri arasında yayılmış bir şekilde tutulduğu ortaya koymuştur (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001).

Diğer taraftan, organik kirleticilerin hidrasyon reaksiyonlarını engelleyerek, nihai dayanımı düşürerek, kirletici stabilizasyonunun zorlaştırmaktadır. Organikler amorf yapı oluşmasına neden olarak, hidrasyon reaksiyonları sonucu kristal yapının oluşunu azaltmaktadırlar. Organik kirleticilerin neden olabileceği bu olumsuz durumu ortadan kaldırmak için çimento sistemine farklı katkı maddeleri eklenebilir, özellikle organik olarak modifiye edilmiş kil veya normal kil, çözülür sodyum silikatlar, aktif karbon ve zeolit gibi adsorbanların eklendiği uygulamalara rastlanmaktadır.

Sonuç olarak çimento bazlı stabilizasyon sistemlerinin birçok yararı mevcuttur. Bunlar:

- Çimento teknolojisinin, işletilmesi, karıştırılması, prizi ve sertleşmesi hakkında bilgi birikimi oldukça yüksektir.
- Çimento, yaygın olarak inşaat sektöründe ve S/S uygulamalarında uygulanmakta olup, hammadde fiyatı, ekipman ve iş gücü maliyetleri nispeten düşüktür.
- S/S araştırmalarının büyük çoğunluğun çimento ile yapılmıştır.
- Su içeriği yüksek olan çamurlara ve benzer forma sahip atık türlerine uygulanarak atıkların susuzlaştırılması sağlanır. Ayrıca elde edilecek başlangıç karışımı pompalanabilir niteliktedir.

- Sahip olduğu yüksek alkalinite sayesinde asidik atıkları nötralize edebilir.

Bunların yanında, önemli oranda atık hacminin artışına neden olması en büyük dezavantajıdır.

### 3.3.1.2 Kireç bazlı sistemler

Kireç yüksek asit nötralizasyon kapasitesine sahip olan bir ürün olduğundan dolayı genel olarak düşük pH değerlerine sahip atıkların stabilizasyonunda kullanılmaktadır. Kireç, S/S sisteminin pH'ının yüksek değerlerde kalmasını sağlayarak metallerin sistem içinde hareketsiz kalmasına yardımcı olur. Özellikle metal içeren çamurların stabilizasyonunda kireç bazlı S/S sistemleri tercih edilmektedir (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001).

Kirecin öncü maddesi olan ve doğada bolca rastlanan  $\text{CaCO}_3$ 'ün dekarbonizasyonu ile CaO yani kireç oluşur. Kireç su ile reaksiyon vererek hidrate kireç yani  $\text{Ca(OH)}_2$  meydana gelir. Kirecin hidratasyon reaksiyonları egzotermiktir ve oluşan son ürün  $\text{Ca(OH)}_2$ , 18°C'de 1,2 g/L çözünürlüğe sahiptir. Meydana gelen çözeltinin ise pH'ı 12,5 civarındadır (Glasser F. B, 1997).

Aslında kireç sadece  $\text{CaCO}_3$ 'tan değil, kalsiyum ve magnezyumun oksit ve hidroksitlerinden meydana gelmektedir. Bu maddelerin hidratasyonu ile  $\text{Ca(OH)}_2$ 'nin yanında monohidrate dolomit ( $\text{Ca(OH)}_2+\text{MgO}$ ) ve dihidrate dolomit ( $\text{Ca(OH)}_2+\text{Mg(OH)}_2$ ) de oluşmaktadır. Kireç/uçucu kül S/S sistemlerinde genellikle monohidrate dolomit ve  $\text{Ca(OH)}_2$  hidrat türleri kullanılmaya çalışılır (Shnorhokian, S., 1996).

Kireç, S/S uygulamalarında, kum benzeri agregalar ile karıştırılarak harç eldesinde kullanılabilir. Çimento ile belirli oranlarda yer değiştirildiği uygulamaları yaygın olarak kullanılmaktadır. Kireç bazlı ürünler genel olarak düşük dayanıma sahip nispeten yüksek poroziteye sahip yapılar meydana getirirler.

Kireç başka puzolan maddeler ile S/S sistemlerinde kullanılmaktadır. Özellikle kirecin uçucu kül ile beraber kullanımı birçok uygulama alanı bulmaktadır. Krom (VI), kurşun, ve çinko içeren elektrik ark ocağı baca tozuna, kireç ve uçucu kül karıştırılarak yapılan S/S uygulamasında, TCLP testi sonucunda ilgili yönetmelik limitleri altında kalan ağır metal sızıntı değerleri elde edilmiştir (Shi ve Spence, 2004).

Shnorhokian, S., (1996), yılında yaptığı tez çalışmasında ağır metal içeren asidik maden drenaj atıklarına yaptıkları S/S uygulamasında kireç ve uçucu kül kullanılmış ve 1., 14. Ve 35. günlerde TCLP testi yapılarak ağır metallerin sızma seviyelerinin yanında hidratasyon reaksiyonlarını izlemiştir. Atığın asidik olmasından dolayı etrinjit oluşumu gözlenememesine rağmen sonuçlar bu bağlayıcı maddeler ile yapılan S/S uygulamasının başarılı olduğu göstermektedir.

### **3.3.1.3 Puzolan bazlı sistemler**

Puzolanlar, tek başına çimentolaşmayan, fakat normal koşullarda su, kireç veya çimento ile birleştiğinde silis ve alüminosilikat içeren çimentolaşabilen maddeleri oluşturan malzemelerdir. Puzolanik sistemlerde gerçekleşen öncelikli mekanizmalar, çöktürme ve kirleticilerin puzolanik matriks içerisinde fiziksel imbolizasyonudur. En yaygın puzolanların başında; uçucu kül, çimento fırın tozu, yüksek fırın cürufu, tufal, kil, sünger taşı gelmektedir (EPA, 1993).

Bunların arasından S/S sistemlerinde en çok uygulama alanına sahip olanı uçucu külün kullanıldığı sistemlerdir. Uçucu kül genellikle, portland çimentosu+uçucu kül veya kireç+uçucu kül şeklinde kullanılır. Uçucu kül/çimento sistemlerinde, uçucu kül hem dolgu malzemesi hemde puzolan olarak görev yapar. Kireç/Uçucu kül sistemleri ise, yağlı atıkların ve diğer suda çözünmeyen maddelerin solidifikasyonunda oldukça yararlı olduğu gibi inorganik çamurların arıtımında da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Uçucu kül/çimento sistemlerinde genellikle tercih edilen bağlayıcı oranı 2:1veya 4:1'dir.. Bu bağlayıcı sistemin en büyük dezavantajı ise özellikle katı içeriği düşük atıklarda meydana gelen ağırlık ve hacim artışıdır. Oluşan solidifiye ürün ağırlığı %50 ile %150 arasında, hacim ise %25 ile %75 arasında artış değişim gösterebilmektedir. Buna karşılık kireç/uçucu kül sistemleri, metallerin stabilizasyonunda çimento bazlı sistemler kadar düşük sızma değerleri sağlayamamaktadır. Bunun en önemli nedeni ise kireç varlığının neden olduğu yüksek pH'lı sistemlerin oluşmasıdır. Diğer bir neden ise puzolanik maddelerin, kurşun ve krom gibi ağır metalleri silika matriks içerisinde çimento kadar iyi tutamıyor olmasıdır. (Conner, J., R., ve Hoeffner, S., L., 1998)

Pellizon M., ve Ouki, S.K. (2008) yaptıkları bir çalışmada ağır metal içerikli elektrik ark ocağı bazı tozu numunesine farklı puzolanik bağlayıcılarla (çimento,



çimento/yüksek fırın cürufu, çimento/uçucu kül) yaptıkları S/S uygulamasında, %40-90 arasındaki oranlarda atık eklenerek stabilizasyon gerçekleştirilmiş olup, bütün bağlatıcı türlerinde %60 atık içeren S/S ürünlerinin basınç dayanımlarında oldukça yüksek değerler elde edilmiştir. Ayrıca ağır metal sızma değerleri İngiltere tehlikeli atıkların depolama kabul kriterleri çerçevesinde incelenmiştir. Bu kapsam atık içeriklerinin yüksek olması nedeniyle S/S ürünlerinde meydana gelen sızma değerlerinin sınır değerleri aştığı gözlenmiştir. Buna rağmen numune içerisinde oldukça yüksek miktarda bulunan ağır metallerin stabilizasyonu ve solidifikasyonu başarı ile sağlanmıştır (Pellizon-Birelli, M., ve Ouki, S.,K., 2008).

Fırın tozları, Amerika'da tehlikeli atık yönetim tesislerinde ve birçok iyileştirme çalışmalarında oldukça yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Kireç ve çimento fırın tozları, atıkların S/S yönetimi bertarafında öncelikli olarak dolgu malzemesi absorban, ve asidik atıkların arıtımında nötralizasyon maddesi olarak kullanılırlar. Fırın tozları, kalsiyum oksit içeriğinden dolayı atık içeriğinde bulunan serbest su ile hidrasyon reaksiyonları vererek soldifiye ürünlerin oluşmasını sağlamasının yanında, sahip olduğu yüksek tamponlama kapasitesi sayesinde asidik şartların giderilmesi için oldukça uygundur. Buna rağmen, uçucu kül ve fırın tozu ile elde edilen S/S ürünleri oldukça gevrek olup, kolayca dağılılabılır niteliktedir. Uçucu külde olduğu gibi fırın tozuda %50 ile %200 hacim artışına neden olur. (Conner, J., R., ve Hoeffner, S., L., 1998) Bununların dışında çeşitli sentetik puzolanlar da mevcuttur. Örneğin doğal olarak ortaya çıkan kaolin minerali 400-700 °C'de ısıtılırsa iyi bir puzolan olan metakaolin elde edilir. Demir-silikon eritimidenden çıkan silis dumanı (silika fume) iyi bir puzolandır (Glasser, F., P., 1997).

#### **3.3.1.4 Fosfat bazlı sistemler**

Fosfatlar ortaya çıkan reaksiyon ürünlerinin düşük çözünürlüğü nedeniyle, atıksuların arıtılmasında stabilizasyon katkı maddesi olarak kullanılmışlardır. Çoğu S/S proseslerinden farklı olarak, çözünebilir fosfat tek başına atıkları katı, sert kütleler haline dönüştürmez. Bu nedenle, fosfatlar kirlenmiş toprakların ve yakma tesisleri külleri gibi arıtılan atığın partikül doğasını koruduğu partikül malzemeler için kullanılmışlardır.

### 3.3.2 Organik sistemler

S/S sistemlerinde, organik bağlayıcıların kullanımı oldukça sınırlı olup, genellikle özel atıklar türleri için kullanılmaktadır. İnorganik bağlayıcıların ucuz oluşu ve kolay uygulanabilir olmasında dolayı organik bağlayıcılara nazaran daha çok tercih edilmektedirler. S/S sistemlerinde kullanılabilirliği test edilmiş ve uygulanan organik bağlayıcılar arasında; asfalt, polietilen, poliester, polibütadien, epoksid, üre formaldehit, acrilamit jel, poliolefin bulunur (EPA, 1993).

Genel olarak organik polimer sistemleri termoset ve termoplastik sistemler olmak üzere 2 ana kategoriye ayrılır. Termoset ve termoplastik polimerler inert olduklarından dolayı, atıkların kimyasal stabilizasyonu için inorganik ve radyoaktif kirletici bileşenlerle reaksiyona girmezler. Fakat kirleticilerle reaksiyon veren katkı maddelerinin eklenmesi ile kirleticilerin çözünübilirliği azaltılabilir (Shi, C., ve Spence, R., 2004). Organik matriks içerisinde homejen bir şekilde dağılmış, 60 mm küçük katı partiküllerin enkapsülasyonları mikroenkapsülasyon olarak adlandırılır. Bu mekanizma ile kirletici bileşenler polimer matriks tarafında çevrelenerek katı kütle içerisinde tutulurlar. 60 mm'den büyük partiküller içeren atıklar ise temiz polimer ile kaplanarak makroenkapsülasyon mekanizması ile kirleticilerin sızabilirlikleri engellenir.

#### 3.3.2.1 Termoset organik polimerler

Tehlikeli atıklar, katalizör olarak görev yapan üre-formaldehit gibi monomer karışımlar içeren organik polimer ile polimerik madde oluşturmak üzere stabilize edilebilirler. Sünger benzeri kütle katı partikülleri kaplayacak şekilde matriks içerisinde tutulur. Termoset organik polimer sistemleri katı ve sıvı (monomerlerle emülsiyeye olarak karıştırıldığı takdirde) atıklara uygulanabilmektedir. Buna rağmen, atık içeriğinde fazla su bulunduğu takdirde kirleticilerin sızma potansiyelleri artmaktadır. Çünkü termoset organik polimer sistem arıtımından sonra sıvılar geride kalabilir. Üre- formaldehit, polibütadien ve poliester reçineler Termoset sistemlerde en çok kullanılan organik polimerlerdir. Termoset sistemlerin avantajları sıralarsak:

- Termoset monomerlerin viskoziteleri düşük olduğundan polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi amacıyla atık varillerinin kullanımı yeterli olabilir.

- Oldukça yüksek atık yüklemeleri ile arıtım gerçekleştirilebilir (kuru kirletici tuzları için ağırlıkça %50-70)
- Oldukça iyi mekanik bütünlük elde edilebilir (genellikle >20MPa)
- Radyasyonik ve mikrobiyal bozunmaya karşı dirençlidir.

Bahsedilen avantajlarına karşın; polimerlerin kirleticilerle etkileşimleri ve proses kimyası hassas olup, polimer maliyetleri oldukça yüksektir. (Shi, C., ve Spence, R., 2004)

### **3.3.2.2 Termoplastik organik polimerler**

Yüksek sıcaklıklarda eritilmiş termoplastik maddelerin tehlikeli atık bileşenleri ile karıştırılıp ardında soğutulması ile stabilize edilmiş katı kütle oluşturulur. Termoplastik maddelerin başında, asfalt, parafin, zift, polietilen, polipropilen gelir. Zift kullanıldığı takdirde atık:zift oranı olarak 1:1 veya 2:1 tercih edilir (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001). Bu teknik maliyetlerinden dolayı genellikle radyoaktif atıklara uygulanır. Polimerler, 100°C'nin üstündeki değerlere ısıtıldıkları için suyun buharlaşması nedeniyle oluşan köpük prosesi olumsuz etkilemektedir. Bu durum, ön işlem gereksinimi doğurmaktadır (Shi, C., ve Spence, R., 2004). Matriks içerisinde termoplastik materyale zararlı etkisi bulunan maddelerin veya organik solventlerin atık içerisinde bulunuşu sistemin bütünlüğünü etkileyeceğinden dolayı, uygulanacak atık türüne dikkat edilmelidir.

### **3.3.2.3 Vitrifikasyon**

Termal enerjiye dayalı bir S/S teknolojisi olan vitrifikasyon, kirlenmiş toprakların ve tehlikeli atıkların ısıtılıp eritilmesi için elektrik enerjisinin kullanıldığı bir yöntemdir. Büyük elektrodların kirlenmiş toprağa yada atık içerisine yerleştirilmesiyle yakılıp eritilen kütle, soğuduğunda sert, monolitik, kimyasal olarak inert ve cam benzeri bir materyale dönüşmektedir. Bu uygulamayla organik kirleticiler tamamen yok edilmekte, inorganik maddeler ise düşük sızma özelliği gösteren camsı materyal içinde tutulmaktadır. Yüksek ısıya dayalı proses boyunca gaz fazına geçen kirleticiler ise filtrelerde tutulmak suretiyle toplanmaktadır. Kullanımı pek yaygın olmayan vitrifikasyon teknolojileri ile ilgili deneyimler bu yöntemin ağırlıkça %10'u aşan oranda organik içeren bölgeler için uygun olmadığı yönündedir. Ayrıca topraktaki metal içeriğinin %25'i (ağırlıkça) geçtiği, inorganik kirletici içeriğinin %20'yi

(hacimce) geçtiği bölgelerde de yöntem önerilmemektedir (Kocaer,F.,O., Başkaya, H., S., 2003).

Pelino, M. ve diğ., (2002), ağır metal içerikli elektrik ark ocağı baca tozuna kum ve cam parçaları ile karıştırılarak yaptıkları vitrifikasyon uygulamasında, camlaştırılmış ürünün stabilitesinin atığa eklenen Si/O miktarı ile alakalı olduğu belirlenmiştir. Si/O oranının 0,33'den az olması durumunda yüksek ağır metal sızma seviyeleri elde edilmiştir. Ayrıca vitrifikasyonun yüksek sıcaklıklarda ZnO'in buharlaştırılarak geri kazanımı gerçekleştirildiği takdirde, prosesinin kimyasal stabilitesinin, geri kazanımsız proses uygulamasına göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

### **3.4 S/S Prosesinin Uygulanabilirliği**

Stabilizasyon / Solidifikasyon yöntemi ilk olarak Amerika'da ortaya çıkmasından ve ileriki zamanlarda da özellikle kirlenmiş arazilerin iyileştirilmesi aşamasında oldukça yaygın bir şekilde bu yöntemin tercih edilmesinden dolayı, Amerika'da teknoloji seçimi ve S/S prosesinin uygulanabilirliği ile ilgili ayrıntılı çalışmalar yapılmıştır.

USEPA'nın "Superfund" politikasına göre immobilizasyon, inorganik, yarı uçucu organikler (SVOCs) ve/veya uçucu olmayan organik bileşikler içeren materyaller için uygun bir arıtma alternatifidir. Güncel yapılan çalışmalara dayanarak, EPA, immobilizasyonun uçucu organik bileşikler (VOCs) için uygun bir arıtma yöntemi olduğuna inanmaz. SVOCs ve uçucu olmayan organik bileşiklerin immobilizasyonunun seçimi, belirli alanlarda yürütülmüş arıtılabilirlik çalışmalarının performanslarına veya benzer atıklara (kirlenici türü, konsantrasyon, atık matriksi açısından) uygulanan arıtma çalışmaları ve performansı kanıtlanmış örneklere ihtiyaç duyar (Freeman H., M.; Harris, E., F., 1995).

S/S teknolojisinde kullanılan en yaygın bağlayıcı maddeler, çimento, kireç, doğal puzolanlar, uçucu kül ve bunların karışımlarıdır. S/S teknolojisinin seçiminde göz önünde bulundurulacak en önemli faktörler;

- Tasarım
- Uygulama
- S/S Proseslerinin Performansları ve Ürünleri
- Fiziksel ve Kimyasal Atık Karakterizasyonları
- Proses Gereksinimleri

- S/S Ürün Yönetim Amaçları
- İdari Gereklilikler (Yönetmeliklere uygunluk vs.)
- Ekonomi

şeklinde sıralanabilir. Bunlara ek olarak arazide S/S teknolojisinin seçimi için dikkate alınması gereken faktörleri ise konum, koşullar, iklim, hidroloji özellikleri oluşturur. Bütün bunlar dikkate alınarak nerede, nasıl, hangi kapsamda spesifik S/S teknolojisinin kullanılacağı belirlenmelidir (Freeman H., M., Harris, E., F., 1995)

S/S prosesi uygulamalarında, pompalanamayan çamurlar veya katı atıklarla karşılaşıldığı takdirde, araziler kazı ve tesis içi enjeksiyon ve karışım işlemleri için ağır ekipman desteği için uygun olmalıdır.

S/S arıtılabilirlik çalışmalarında, arıtılmış materyallerin uzun ve kısa dönem değerlendirilmesi için geniş çapta performans testlerinin yerine getirilmesi gerekebilir. “Toplam atık analizi (TWA)” kapsamında, organikler, birçok methoda göre kirleticilerin sızabilirlik seviyeleri, geçirgenlik, basınç dayanımı, arıtılmış atığın ve/veya sızıntının zehirlilik son noktaları, donma/çözünme ve kuruma/ıslanma dayanıklılığı çevrim testleri standartlaştırılmış prosedürlere göre yerine getirilmelidir.

Birçok ağır metalin immobilizasyonu ve kullanılmış asit temizleme sıvıları, kirlenmiş topraklar, yakma tesisi külleri, arıtma tesisi filtre kekleri ve atık çamurlar gibi geniş çeşitlilikteki atıkların katılaştırılması örneklerle kanıtlanmış durumdadır. S/S birçok radyoaktif çekirdeğin immobilizasyonunda da oldukça verimlidir. Uzun dönem performansları henüz tam olarak bilinemesi bil, genel olarak uçucu olmayan ağır metaller için S/S teknolojisi tam ölçekte uygulanabilir olarak düşünülebilir.

Geleneksel çimento ve puzolan maddelerin kullanımı ile herhangi bir ön arıtımı gerçekleştirilmemiş, yüksek oranda yağ ve gres, yüzey aktif maddesi ve şelatlaştırıcı madde içeren atıkların arıtımda tutarlı ve verimli bir arıtım gerçekleştirilmiş olduğu henüz net bir şekilde ortaya konamamıştır. Burada ön arıtım ile, pH ayarlanması, buhar ve ısıl sıyırma, solvent ekstraksiyonu, kimyasal ve fotokimyasal reaksiyonlar ve biyodegradasyon yöntemleri kastedilmektedir. Modifiye kil ve toz aktif karbonun sorbent olarak eklenmesi çimento ve puzolan esaslı sistem performanslarını arttırmaktadır.

Çizelge 3.1’de toprak ve çamura uygulanan S/S teknolojisinin genel kirletici grupları üzerindeki verimliliği özetlenmiştir (Freeman H., M., Harris, E., F., 1995). Bu tablo, güncel bilgi birikimlerine veya eğer uygun bilgi mevcut değilse, profesyoneller hükümlere dayanılarak hazırlanmıştır. Fakat uyarılması gerekir ki mevcut tabloda geçerli olan görüşler, belirli konsantrasyon aralıkları için uygundur. Örnek vermek gerekirse, düşük ve orta seviye konsantrasyon değerlerine sahip kurşun, bakır ve çinko çimento ile kolayca stabilize edilebilir. Ama bunların yüksek konsantrasyonları için proses olumsuz etkilenebilir.

**Çizelge 3.1** : Toprak ve çamurlardaki genel kirletici grupları için S/S uygulamasının verimlilikleri.

	<b>Kirletici Grupları</b>	<b>Etkinlik</b>
<b>Organikler</b>	Halojenli/halojensiz Uçucular	C
	Halojenli/halojensiz Yarı Uçucular	A
	PCB’ler	B
	Pestisitler	B
	Dioksinler/Furanlar	B
	Organik Siyanitler	B
	Organik Korozyifler	B
<b>İnorganikler</b>	Uçucu ve Uçucu Olmayan Metaller	A
	Asbest	A
	Radtoaktif Malzemeler	A
	İnorganik Siyanitler	A
	İnorganik Korozyifler	A
<b>Reaktifler</b>	Oksitleyiciler	A
	İndirgeyiciler	A

(A) İspatlanmış Etki: Belli ölçekte başarılı arıtılabilirlik testi tamamlanmıştır.

(B) Potansiyel Etki : Teknolojinin çalışacağına dair uzman görüşü

(C) Beklenen Etki Yok: Teknolojinin çalışmayacağına dair uzman görüşü.

### 3.5 S/S Teknolojisinin Kısıtlamaları

S/S teknolojisinin fiziksel mekanizmalarını etkileyen faktörlerin başında tam karışım olayının yeterli verimde gerçekleşmemiş olması gösterilebilir. Yüksek nem ve organik kimyasal içeriğinden dolayı, atık partiküllerin bağlayıcı maddelerle kaplanamaması ve/veya kısmi olarak ıslanması tam karışım gerçekleşmemesine neden olmaktadır.

Yüksek kil içeriğine sahip atıklar kümeleşmeye sebebiyet verir ve bu da S/S ajanlarının üniform olarak karışmasına engel olabilir veya kil yüzeyi önemli kimyasalları adsorbe ederek, S/S ajanlarının polimerizasyon kimyasını sekteye uğratabilir (Freeman H., M., Harris, E., F., 1995).

Yüksek hidrofilik organik madde içerikli atıklar, priz alan çimento ve puzolan karışımların gel yapısını bozarak solidifikasyona engel olabilir. Kimyasal adsorpsiyon, kompleksleşme, çöktürme, ve çekirdekleşme gibi kimyasal mekanizmalar çimento bazlı S/S sistemlerini olumsuz yönde etkileyebilir. Bakır, kurşun, çinko ve arsenatın sodyum tuzları, borat, fosfat, iyodat, sülfid içeren inorganik kimyasal çimento bazlı S/S sistemlerini engelleyebilirler. Sülfat girişi, trikalsiyum aluminat içeren çimento materyallerinin kullanımı ile azaltılabilir. Problem olan organik engelleyiciler arasında en önemlileri fenoller, yağ ve gres, yüzey aktif maddeleri, şelatlaştırıcı maddeler, etilen glikollerdir (Freeman H., M., Harris, E., F., 1995).

Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.2’de stabilizasyon ve solidifikasyon proseslerini engelleyen faktörler özetlemektedir (Freeman H., M., Harris, E., F., 1995).

**Çizelge 3.2 : Stabilizasyon proseslerini engelleyebilen faktörlerin özeti.**

<b>Proses Uygulanabilirliğini Etkileyen Karakteristikler</b>	<b>Potansiyel Etkileşim</b>
VOCs	Uçucu kirlenmeler verimli bir şekilde sabitleştirilemezler,
Metal Hidroksit atıkları ile asidik sorbent kullanımı	Metaller çözünürleşir.
Siyanür atıkları ile asidik atık kullanımı	Hidrojen Siyanür açığa çıkar.
Amonyum bileşikleri içeren atıklar ile asidik sorbent kullanımı	Amonyak gazı açığı çıkar.
Sülfid atıkları ile asidik sorbent kullanımı	Hidrojen Sülfid açığa çıkar
Asitli atıklar ile kalsit ve dolomit gibi karbonat içeren alkali sorbent kullanımı	Havada kendiliğinden tutuşan (piroforik) atıklar meydana gelebilir.
Hidroflorik asit atıkları ile silisli sorbent kullanımı (toprak, uçucu kül)	Çözünür florosilikatlar üretebilirler.
Çözünür kalsiyum tuzlarından oluşan asidik çözeltilerde bulunan anyonlar	Kasyon değiştirme reaksiyonları – S/S ürünlerinden kalsiyum sızması beton geçirgenliğini artırır ve iyon değişim reaksiyon hızlarında artış meydana gelir.
Halojen tuzlarının varlığı	Çimento ve kireçten kolayca sızabilir.

Kimyasal adsorpsiyon, kompleksleşme, çöktürme, ve çekirdekleşme gibi kimyasal mekanizmalar çimento bazlı S/S sistemlerini olumsuz yönde etkileyebilir. Bakır, kurşun, çinko ve arsenatın sodyum tuzları, borat, fosfat, iyodat, sülfat içeren inorganik kimyasal çimento bazlı S/S sistemlerini engelleyebilirler. Sülfat girişimi, trikalsiyum aluminat içeren çimento materyallerinin kullanımı ile azaltılabilir. Problem olan organik engelleyiciler arasında en önemlileri fenoller, yağ ve gres, yüzey aktif maddeleri, şelatlaştırıcı maddeler, etilen glikollerdir (Freeman H., M., Harris, E., F., 1995).

**Çizelge 3.3 : Solidifikasyon proseslerini engelleyebilen faktörlerin özeti.**

<b>Proses Uygulanabilirliğini Etkileyen Karakteristikler</b>	<b>Potansiyel Etkileşim</b>
Organik Bileşikler	Organik maddeler, atıkların inorganik bağlayıcı materyaller ile bağ oluşturmalarını engelleyebilir.
Yarı Uçucu Organik Maddeler ve Poliaromatik Hidrokarbonlar (PAHs)	Atık maddelerin bağ oluşturmalarını engelleyebilirler.
Yağ ve Gres	Partikülleri kaplayarak çimento ve atık partiküller arasındaki bağları zayıflatırlar. Yağ gres konsantrasyonundaki artış ile basınç dayanımında düşüş meydana gelir.
Küçük Partikül Çapı	Ağ gözü nosu 200'den geçen çözünmeyen maddeler priz ve kür sürelerini geciktirirler. İnce partiküller, atık partikülleri ile çimento/diğer katkı maddeleri arasındaki bağları zayıflatan daha geniş partiküller ile kaplanabilirler. Partikül çapı > ¼ inç olanlar uygun değildir.
Halojen Tuzlar	Priz süresini geciktirirler ve çimento/puzolan bazlı S/S sistemlerinden kolayca sızarlar. Termoplastik sistemleri dehidrate yapabilirler.
Mangan, kalay, çinko, bakır ve kurşunun çözünür tuzları	Son ürünün priz süresinde geniş sapmalar meydana getirerek ve kürlenmiş matriksin boyutsal stabilitesini düşürerek fiziksel dayanımını azaltırlar.
Siyanür	Atık maddelerin bağ oluşturmalarını engelleyebilir.
Sodyum arsenat, boratlar, fosfatlar, iyodatlar, sülfatlar ve karbohidratlar	Priz ve kür sürelerini geciktirerek son ürünün dayanıklılığını düşürürler.
Sülfat	Prizi geciktir, çimento S/S sistemlerinde şişme ve kavlamaya neden olur. Termoplastik solidifikasyonda dehidrasyona ve parçalanmaya sebebiyet verir.
Fenol	Yüksek fenol seviyeleri için, basınç dayanımlarını önemli ölçüde düşürür.
Kömür ve linyitin varlığı	Priz, kür ve son ürünün dayanımında sorunlar oluşturur.
Sodyum borat, Kalsiyum sülfat, potasyum dikromat, ve karbohidratlar	Kalsiyum silikat ve aluminat hidratların oluşumuna bağlı puzolonik reaksiyonları engeller.



**Çizelge 3.4 : Solidifikasyon proseslerini engelleyebilen diğer faktörler.**

<b>Proses Uygulanabilirliğini Etkileyen Karakteristikler</b>	<b>Potansiyel Etkileşim</b>
Non-polar organikler (yağ, gres, PAHs, PCBs)	Çimento, puzolan, organik polimer S/S sistemlerinin priz sürelerini sekteye uğratabilir. Uzun dönem dayanıklılıkta düşmeye ve karışım süresince uçucuların kaçmasına neden olur. Termoplastik S/S sistemlerinde organikler ısıdan dolayı buharlaşabilir.
Polar organikler (alkoller, fenoller, organik asitler, glikoller)	Çimento ve puzolan S/S sistemlerinde, yüksek fenol konsantrasyonları priz süresini geciktirir ve kısa dönem dayanıklılıkta azalmaya neden olur. Bütün hepsi uzun dönem dayanıklılıkta düşüşler meydana getirir. Termoplastik S/S sistemlerinde organikler uçabilir. Alkol, puzolan sistemlerin priz süresini geciktirir.
Katı organikler (plastikler, katranlar, reçineler)	Üre formaldehit polimerler ile birlikte verimsizdir. Diğer polimerlerin priz süresini uzatır.
Oksitleyiciler (Sodyum hipoklorit, potasyum permanganat, nitrik asit veya potasyum dikromat)	Matriksin parçalanmasına neden olabilir veya organik polimer ve termoplastik sistemlerde yangına sebebiyet verebilir.
Metaller (Kurşun, Krom, Kadmiyum, Arsenik, Civa)	Eğer konsantrasyonları yüksek ise priz sürelerinin artmasına neden olur.
Nitratlar	Çimento bazlı sistemlerde priz süresinde artışa ve dayanıklılıkta düşüşe sebebiyet verir.
Magnezyum, kalay, çinko, bakır ve kurşunun çözünür tuzları	İnorganik matriks içerisinde maruz kalan yüzey alanı bağlı olarak şişme ve çatlamalara neden olur.
Matriksin pH'ını düşürmeye zorlayan çevre ve atık koşulları	Nihai matriks yıpranması
Flokleştiriciler (Örn, Demir III Klorür)	Çimento ve puzolanların priz almasını engellerler
Toprakta çözünür sülfatlar > 0,01 % ve suda 150 mg/L	“Sülfür Saldırısı” açısından çimento ürünleri için tehlikeli oluşturur.
Toprakta çözünür sülfatlar > 0,5 % ve suda 2000 mg/L	“Sülfür Saldırısı” açısından çimento ürününde ciddi olumsuz etkilere meydana gelir.
Alifatik ve Aromatik	Çimentonun priz alma süresini arttırır.
Hidrokarbonlar Klorlu organikler	Eğer konsantrasyonları yüksek ise, priz alma süresinde artışa, dayanıklılıkta düşüşe neden olur.

Atıkların kimyasal, biyolojik, veya termal olarak ön arıtımı S/S teknolojisinin uygulama sorunları minimize edebilir. Fakat S/S teknolojisinin maliyet avantajı, atığın hacim ve karakteristiğine, gerekli olan ön arıtımın tipine ve derecesine bağlı olarak ortadan kalkabilir.

Sorbent madde kullanılmadan organik bileşiklerin immobilizasyonu için organik polimer katkıların sisteme çeşitli aşamalarda eklenmesi, çimento ve puzolan bazlı sistemlerin performanslarını önemli ölçüde geliştirir.

S/S teknolojisinin uygulanıp uygulanmayacağı veya ne zaman yapılacağı konusunda çevresel koşullar mutlaka göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Aşırı ısı, soğuk ve çökme S/S uygulamalarını kötü yönde etkileyebilir. Örnek olarak, sıcaklığın hızlı bir şekilde düşüşü sonucu karışımda bulunan bazı maddelerin viskozite değerleri yükselebilir veya priz alma hızlar kabul edilemez boyutlarda yavaşlayabilir.

Atık arıtımı için üretilen beton kütlelerin mühendislik özellikleri, su/çimento oranına ve çimentonun hidratasyon derecesine önemli oranda bağlılık gösterir. Yüksek su/çimento oranları geniş çaplara sahip porlar oluşturarak yüksek geçirgenliklere sebep olur. Fakat bu faktörler, çevresel arıtma uygulamalarında kolayca kontrol edilemeyeceği bir gerçektir ve büyük olasılıkla ön arıtma işlemlerine (kurutma vs.) ihtiyaç duyulabilir.

S/S prosesi, atık ve bağlayıcı maddelere bağlı olarak zehirli, tahriş edici veya çalışanlara zarar verici nitelikte buharlardan oluşan sıcak gazlar üretebilir. Laboratuvar testleri, VOC'lerin %90'dan fazlasının solidifikasyon prosesi sırasında uçmakta olduğunu ve kalan VOC'lerin de %60'ının 30 günlük kür süresinde kaybolduğu göstermektedir (Freeman H., M., Harris, E., F., 1995).

### **3.6 S/S Teknolojisinin Değerlendirilmesi**

Bir tehlikeli atığın stabilize ve solidifiye olduğunu söylemek, S/S prosesinin etkinliğini ölçmek, solidifiye malzemenin sağlamlığını belirlemek ve kirleticilerin stabilize malzemeden ne kadar hızlı sızabildiğini tespit etmek oldukça karmaşıktır. Stabilizasyon etkinliğinin değerlendirilmesi, stabilize edilmiş materyalin fiziksel, mühendislik ve kimyasal özelliklerinin ölçümünü gerektirir. Ölçülen özellik önemli derecede ölçüm tekniğine bağlıdır. Ölçüm tekniğini kullanılan kimyasaldan deney şartlarına kadar farklı prosedürlerden oluşabilirler ve dolayısıyla aynı özellik için farklı testler, o özelliğin farklı ölçüm değerlerini verir.

S/S proseslerinin performansını ölçmek için birçok farklı test mevcuttur. Dünya geneline baktığımızda bu testlerden bazıları federal, bazıları ise eyalet ve yerel yönetimlerin uygulanmasını zorunlu tuttuğu analizlerdir. Bu testlerin haricindekiler

ise S/S ürününün uygulama yeri ve kullanım amacına göre çevresel ve mühendislik anlamında ek güvenlik sağlamak amacıyla uygulanabilir. Bu testler özellikle yüksek sayıdaki numuneye uygulanacağı zaman yada istatistik geçerliliği olması amacıyla tekrar deneyleri yapılması durumunda sorumluya oldukça maliyet yükü getirebilir.

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 (Salihoğlu, G. 2007).

Genel olarak S/S süreçlerinin performansı fiziksel ve kimyasal testler olmak üzere aşağıda belirtilen test yöntemleri ile belirlenmektedir.

### **3.6.1 Fiziksel testler**

Stabilizasyon/Solidifikasyon yöntemi ile arıtımı gerçekleştirilmiş atıkların uygunluğunu araştırmak için birçok fiziksel ve mühendislik özelliklerinin incelendiği test metodu mevcuttur. Bu testler;

- Farklı bağlayıcıların S/S sistemine katkılarını belirlemek,
- Yasal zorunluluklara uygunluğu araştırılmak,
- S/S materyalinin işlenebilirliğini tespit etmek ve
- Geniş ölçekte uygulanabilmesi durumunda ekipmanları seçmek amacıyla kullanılırlar.

Uygun test yöntemlerinin uygulanması atık, arazi şartları ve test amacına uygun olarak seçilmelidir. Çizelge 3.5'te S/S ürünlerinin verimliliklerinin belirlenmesi amacıyla yaygın olarak uygulanan testler sıralanmıştır.

**Çizelge 3.5 : S/S ürünlerinin değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan fiziksel testler.**

<b>Genel Özellik Testleri</b>	<b>Mühendislik Özellikleri</b>	<b>Dayanıklılık Deneyleri</b>
Nem İçeriği	Basınç Dayanımı	Islak/Kuru Dayanıklılık
Partikül Boyut Analizi	Permeabilite Testi	Donma/Erime
Özgür Ağırlık	Sıkışabilirlik Testi	Dayanıklılığı
Boya Filtre Testi		
Sıvı Salma Testi (LRT)		
Atterberg Limitleri		
Porozite Testi		

### **Genel özellik testleri**

Nem içeriği: Nem içeriği, “serbest su” veya “por suyu” olarak nitelendirilebilir. Hidratasyona uğrayan su anlamında değildir. Nem içeriği, arıtılmamış atığın işlenebilme durumunun anlaşılması ve ön arıtma gerekliliğine (susuzlaştırma/kurutma gibi) karar verilmesi amacıyla kullanılır. Ayrıca bağlayıcı maddelerin çimentolaşması sırasında ne kadar suya ihtiyaç duyulacağını ve dışarıdan ne kadar su eklenmesi gerektiğinin hesabında da nem içeriği bilinmesi gerekmektedir (EPA 1993).

Partikül boyut analizi: Atık ve toprağın tane boyut dağılımı gerçekleştirilerek, minimum ve maksimum tane çapları, tane çaplarının toplam kütle içindeki yüzde olarak dağılımı, tane boyutlarının üniform olup olmadığı gibi veriler elde edilir. Böylece en uygun stabilizasyon/solidifikasyon proses seçimi yapılır (EPA, 1989).

Özgül ağırlık: Ağırlık – Hacim ilişkisi için bilgi sağlayan kısım birim ağırlıkları, yoğunluk ve boşluk hacimleri hesaplamak için kullanılır. Bu veriler, stabilite hesaplamalarında yer (toprak) basınçlarını hesaplamak için, son uzaklaştırmada alan ihtiyacını belirlemek için kullanılır (Bayar, S., 2005).

Boya filtre testi: Bu test atık yığını içerisindeki serbest sıvının ne kadarını dışarı veriyor sorusunu cevaplamak için kullanılır. EPA'nın geliştirdiği bu test, atık depolama alanlarında, atıklar üzerindeki basınçlardan dolayı bünyesinde tuttukları serbest sıvının ne kadarının çevreye yayıldığını belirlemek için uygulanır. Bu test S/S atık örneklerine 50 psi ( $\approx 0,35$  Mpa) basınç verilerek gerçekleştirilir (EPA, 1989).

Sıvı salma testi: Sıvı salma testi, sızabilirliği olan sıvıların serbest kalma oranını belirlemek için kullanılır. Basınçlandırma gaz yardımıyla pistonların itilmesi sonucu

gerçekleştirilir. EPA bu yöntemi, boya filtre test prosedürünün tamamlayıcısı niteliğinde çıkarmıştır.

Atterberg limitleri: Atterberg limitleri, toprak benzeri maddeler için sıvı ile plastik kıvam durumlarının arasındaki belirleyici sınırlardır. Toprak benzeri S/S ürünlerinin inşaat mühendislik özelliklerini ortaya koymaktadır. Ürünün işleme ve depolanma özelliklerine karar vermek amacıyla kullanılır (EPA 1993b).

Porozite testi: Porozite, atık içerisinde su kalabilsin yada kalamasın, katı bünyesindeki boşluk oranını göstermektedir. Porlara girmesi için zorlanan akışkan hacminin belirlenmesi dayalı bir ölçüm yöntemidir. Her akışkan kendine özgü dayanıma ve zayıflığa sahiptir. Mesela civa katı içerisinde çözünmeyi sevmez, fakat civayı porlara itmek için yüksek basınç gerekmektedir. Bu ancak por çapını değiştirerek olası duruma gelir (EPA 1993b).

### **Mühendislik özellikleri**

Basınç dayanımı: Basınç dayanım deneyi, birbirini tutan materyallerin dayanımını belirlemek için yürütülür. Birbirini tutan materyaller, yumuşak killerden betona kadar değişiklik gösterebilir.

Stabilizasyon ve solidifikasyonun etkinliğini değerlendirmek için basınç dayanımı deneyinin kullanımı, uluslararası bir standart olarak sıkça başvurulan bir uygulama haline gelmiştir. S/S ürünleri, üzerilerine yerleştirilen materyallerin yüklerini desteklemek için yeterli dayanıma sahip olmaları gerekmektedir. Bu deney ayrıca stabilizasyonun etkinliğinin değerlendirilmesi için başka avantajlarda sunar. Deney nispeten çabuktur ve gerekli ekipmanlar mevcuttur. Deney, stabilize materyalin yumuşaklık/kırılganlığının bir belirtisini de verir. Deney zamanın bir fonksiyonu olarak stabilizasyon prosesinin gelişmesinin bir ölçüsünü sağlamak için yürütülebilir. Genelde her stabilizasyon aracı için daha sert stabilize tehlikeli atık, özellikle inorganik kirleticiler için daha etkili stabilizasyon prosesi verir. Bu yüzden basınç dayanımı, stabilizasyon etkinliğinin bir indikatör parametresi olarak sıkça kullanılır.

50 psi ( $\approx 0,35$  Mpa)'lık bir basınç dayanımının, bir depolama alanındaki tipik bir fazla yüklenme basınçlarının hesaplanmasına dayanan uygun bir kuvvet ölçüsünü temsil ettiği genel olarak kabul edilmiştir.

Uzun dönemde ise, basınç dayanımının stabilizasyonun etkinliği için güvenilir bir indikatör olmayabileceği gözükmemektedir ve bu deneyin sınırlı faydalar göstermesi muhtemeldir (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001).

Permabilite testi: S/S ürününün por yapısı içerisinde akışkan bir sıvının geçebilme ölçüsünü göstermektedir. Stabilize ürünlerin tipik permeabilite değerleri  $10^{-4}$  ile  $10^{-8}$  cm/s arasında değişmektedir. Karşılaştırma anlamında kilin permabilite değeri  $10^{-6}$  cm/s'den küçüktür. Araziye depolanması planlanan stabilize atıklar için  $10^{-5}$ 'ten küçük permabilite değerleri önerilmektedir. Yüksek geçirgenlik değerlerine sahip olan bir S/S ürününün, suya sızdırdığı kirletici değerleri çok yüksek değilse, bu durum pek sorun olarak görülmemelidir (EPA 1993b).

Sıkışabilirlik testi: Bu test, toprak benzeri materyaller üzerinde gerçekleştirilir, nem içeriği ve yoğunluk arasında bir bağıntı kurar. Bu test genelde stabilizasyon ve solidifikasyon gerçekleşmeden önce yapılarak maksimum yoğunluğa ve sıkışmaya ulaşmak için izin verilen nem içeriği belirlenir.[91] Ayrıca bu deney, uygulanan toplam deformasyon ve dikey stresler arasındaki ilişkiyi verirken, tek boyutta meydana gelecek sıkışma hızını ölçer. Yumuşak sıkışabilirliğe sahip S/S ürünleri, çevrede üzerilerine gelecek yükler sonucunda bünyelerindeki sıvıları kolayca porlardan dışarı vereceklerdir. İyi stabilize olmuş, rijit haldeki bir materyal, stabilize kütledeki porlardan akışkanları dışarı vermeden esnek kalacaktır.

### **Dayanıklılık testleri**

Islak/Kuru dayanıklılık: Bu test, doğada döngüler halinde tekrar eden ıslanma/kuruma streslerine karşı stabilize materyalin direncini değerlendirir. Kürlenmiş test örnekleri, 12 test döngüsüne tabi tutulur ve her döngü 5 saatlik su altında kalma ve 42 saatlik düşük sıcaklıkta ( $160^{\circ}\text{F}$ ) kurumada tutulmasından oluşur. Hacimde değişim, nem içeriğinde ve ağırlıktaki kayıplar her döngü sonrası belirlenir. 12 döngü sonrası toplam örnek ağırlık kaybı nihai olarak ölçülür veya eğer materyal bütünlüğü 12 döngü süresince sağlanamaz ise, parçalanmaya uğradığı döngü sayısı belirlenir (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001).

Donma/çözülme dayanıklılığı: Doğal hava stresleri olan donma ve çözülme olaylarına karşı materyal direncinin bir ölçüsüdür. Kürlenmiş test örnekleri 12 döngüye maruz bırakılırlar ve her döngü  $-20^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saatlik donma periyodu ve 24 saatlik suda çözülme periyodundan oluşur. Test sonucuna, 12 döngü sonucu

kaybedilen kütle hesabı ile yada kütle stabilitesi bozulana kadar ki döngü sayısı ile ulaşılır.

### 3.6.2 Kimyasal testler

Kimyasal testler, S/S'in tehlikeli atıklar için bir arıtma süreci olarak performansını değerlendirmek için kullanılan en yaygın testlerdir. S/S ürününün çevresel performansı genelde sızdırma veya ekstraksiyon testleriyle ölçülür. Her ülke, kendi yönetmelikleri tarafından önerilmiş durumdaki belirli sızma metotları kullanmaktadır. Bunların haricinde de çeşitli çevresel koşulları simule eden farklı sızdırma testleri mevcuttur.

Sızdırma testleri, stabilize atık kütlesi içerisindeki kirleticilerin çevreye sızma potansiyellerini belirlemek amacıyla kullanılır. Bütün sızdırma testlerinde, belirli bir yıkama sıvısı (leachant) atık ile belirli süre boyunca temas ettirilerek, yıkama sıvısına geçen kirletici miktarı ölçülür. Bu testlerde önemli olan nokta yıkama sıvısıyla etkileşime giren stabilize edilmiş atığın partikül boyutu yani yüzey alanıdır (EPA 1989). Bu yüzden her sızdırma standardında, deneyde kullanılması gereken partikül boyutu belirtilmektedir.

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. Laboratuar sızma verileri, atık formlarının alanın ideal şartları veya en kötü şartlar altındaki davranışlarını simule edebilir. Sızma testleri, çeşitli S/S süreçlerinin etkinliğini karşılaştırmak için kullanılabilir. Ancak atığın uzun dönemdeki sızdırmazlığını belirlemek konusunda doğrulanmamışlardır (Salihoğlu, G. 2007). Çizelge 3.6'da S/S ürününün çevresel performansının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan testler listelenmiştir.

Toksisite karakteristik sızdırma prosedürü (TCLP): TCLP, arıtma teknikleri ve stabilizasyon proseslerinin etkinliğinin karşılaştırılmasında yararlı bir metottur. ABD'de 1986 yılında yasal olarak kabul edilmiş bir ekstraksiyon yöntemidir. Bundaki amaçlardan biri, EP Tox testi yerine kullanılarak atıkların tehlikeli yada tehlikesiz olarak tanımlamak, diğeri ise tehlikeli atık arıtımı gerektiren listelenmiş bazı atıklar için standart bir kriter oluşturmaktır (EPA 1989).

**Çizelge 3.6 : S/S ürünlerinin çevresel performans değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan sızdırma testleri.**

---

**Sızdırma Testleri**

---

Toksisite Karakteristik Sızdırma Prosedürü (TCLP)  
Ekstraksiyon Prosedürü - Toksisite Karakteristiği (EP Tox)  
Amerikan Nükleer Topluluğu Sızdırma Testi (ANS 16.1)  
Olası Maksimum Konsantrasyon Testi  
Denge Sızdırmazlık Testi  
Dinamik Sızdırma Testi  
Kesikli Sızdırma Testi  
Çoklu Ekstraksiyon Prosedürü  
Asit Nötralizasyon Kapasitesi (ANC)  
Sentetik Yağışla Sızdırma Prosedürü (SPLP)

---

Toksisite karakteristik sızdırma prosedürü (TCLP): TCLP, arıtma teknikleri ve stabilizasyon proseslerinin etkinliğinin karşılaştırılmasında yararlı bir metottür. ABD’de 1986 yılında yasal olarak kabul edilmiş bir ekstraksiyon yöntemidir. Bundaki amaçlardan biri, EP Tox testi yerine kullanılarak atıkların tehlikeli yada tehlikesiz olarak tanımlamak, diğeri ise tehlikeli atık arıtımı gerektiren listelenmiş bazı atıklar için standart bir kriter oluşturmaktır (EPA 1989).

Bu testte, atık örnekleri, 9,5mm’lik elekten geçebilecek şekilde kırılarak, katı:sıvı oranı 1:20 olacak şekilde asetik asit çözeltisi içerisinde 18 saat çalkalanmaya bırakılır. Bu süre sonunda elde edilen katı içerikli çözelti 0,6 – 0,8 um’lik filtreden süzülerek, süzüntü içerisindeki kirletici konsantrasyonları ölçülür. TCLP’de atık örneğinin tamponlama kapasitesine göre 2 ayrı pH seviyesinde hazırlanmış asetik asit çözeltilerinden biri kullanılır. “Ekstraksiyon sıvısı 1” pH değeri  $2,88 \pm 0,05$ ’e sahip olacak şekilde, “Ekstraksiyon sıvısı 2” ise pH değeri  $4,93 \pm 0,05$  olacak şekilde hazırlanır (EPA 1992).

Özel bir cihaz ile TCLP testi, sızıntıdaki uçucu ve yarı uçucu organik maddelerin ölçümünde de kullanılabilir. Bu yöntem aynı zamanda arazide meydana gelebilecek en kötü koşullar simülize edilerek maksimum kirletici sızıntısını verecek şekilde kullanılmıştır. Fakat bir çok çalışma sızıntıdaki kirletici konsantrasyonlarının maksimum olmadığını göstermiştir (EPA 1989). Bu gibi değerlere ihtiyaç duyulduğu takdirde çoklu ekstraksiyon prosedürü daha uygun bir yöntem olarak önerilmektedir.



Ekstraksiyon prosedürü – toksisite karakteristikleri (EP Tox): ABD’de TCLP kabul edilmeden önce yönetmelikler tarafından tehlikeli atık tanımlamalarında kullanılan bir sızdırma testidir. Bu testte, solidifiye monolitik blok 9,5mm’lik elekten geçecek şekilde kırılır. 16:1 sıvı: katı olacak şekilde 0,04 M asetik asit (pH=5) ile yıkama çözeltisi hazırlanır. Ekstraksiyon çalkaması 24 saat boyunca devam eder. Ekstraksiyon sıvısındaki kirletici maddeler ilgili kirleticiler ile ilgili sınır değerleri aşmış aşmadıklarını kontrol edilmek üzere analiz edilir. EPA testine göre ekstraksiyon sıvısı sekiz ağır metal , dört pestisit ve iki herbisit için test edilmektedir. EP sızıntı suyundaki bu 14 kimyasalın konsantrasyonları eğer EPA’nın ön gördüğü limit değerleri aşarsa atık tehlikeli olarak sınıflandırılır (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001)

Amerikan nükleer topluluğu sızdırma testi (ANS 16.1): “Modifiye edilmiş Üniform Sızdırma Prosedürü” olarak bilinen bu yöntem, katılaştırılmış radyoaktif atıkların sızdırma durumunu belirlemek için kullanılır. Bu test, katı malzeme bloğu için tasarlanmıştır ve toprak benzeri ürünler için uygun değildir. Test yüzey alanının kesin hesabını gerektirir, böylece yayılma gücü ve daha geniş atık miktarları için kirletici kayıp hızları belirlenerek ön tahmini yapılabilir. ANS 16.1 testinde, stabilize test örneği, havalandırılmış demineralize su ile durulanır. 30 sn durulamayı takiben, örnek belirli bir süre reaktif olmayan bir kaptaki çalkalanmadan bekletilir. Sızdırma ortamı giderilir ve ekstraksiyon sıvısı (demineralize su) 14 günlük test periyodu boyunca çeşitli zaman aralıklarında değiştirilir. Test, difüzyon katsayılarıyla ilişkilendirilebilecek “sızabilirlik indeksi” olarak adlandırılan bir rakam verir (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001).

Olası maksimum konsantrasyon testi: Bu test bir doygunluk ortamı oluşturarak test malzemesindeki kirleticilerin çözünürlüklerinin belirlenmesini amaçlayan bir çalkalama testidir. Bu testte distile su, kuru ve toz haline getirilmiş örnekle birlikte çalkalanır ve belli kirletici konsantrasyonları ölçülür (LaGrega, M., D., ve diğ., 2001).

Denge sızdırma testi: Distile su içerisindeki zararlı kirleticilerin statik sızmasını gösterir. Denede, partikül boyutu 150 µm olarak kullanılır. Bu değer TCLP ve EP Tox testlerinin prosedürlerinde yer alan partikül çaplarına oranla çok daha küçüktür. Stabilize partiküllerin çok küçük boyutlara getirilmesi, temas yüzey alanını artırarak denge koşullarına ulaşma hızını arttırmaktadır. Örnek, sıvı:katı oranı 4:1 olacak şekilde 7 gün süresince çalkalamaya bırakılır (EPA 1989).

Dinamik sızdırma testi: Bu test çoklu ekstraksiyon prosedürü gibi sızdırma oranı ile ilgili bilgi verir. Diğer testlerde elde edilen konsantrasyonlar (ANS 16.1 hariç) “denge” veya “statik” değerlerdir ve açığa bırakma oranıyla veya bunun zamanla değişimiyle ilgili birşey söylenemez. Bu açığı kapatmak için dinamik sızdırma testleri uygulanır.

Kesikli sızdırma testi (kesikli kimyasal ekstraksiyonu): Bu testin temel amacı, stabilizasyonu ve solidifikasyonu gerçekleştirilmiş atıktaki metallerin ve organiklerin yapmış oldukları bağların dayanımını değerlendirmektedir. Aslında bu test sedimentler için geliştirilmiş olmasına rağmen zamanla stabilize atık matrikslerindeki inorganik atık kirleticilerini değerlendirmek amacıyla kullanılmaya başlanmıştır (EPA 1993b).

Çoklu ekstraksiyon prosedürü: Partikül boyutu 9,5 mm'den az olacak şekilde parçalanmış numune örnekleri, nötral pH değerlerinden yüksek asidik değerlerine ulaşan farklı ekstraksiyon sıvıları ile muameleye tabi tutulur. Çoklu ekstraksiyon prosedüründe, ilk ekstraksiyon çözeltisi asetik asit ile bunları takiben sentetik asit yağmur çözeltisi (Sülfürik/Nitrik asit ile pH 3' ayarlanır) ile de en az 8 adet ekstraksiyon hazırlanarak, uygunsuz şekilde tasarlanan depolama alanlarında bulunan atıkların yüksek oranda asidik sızıntı sularıyla temas etmesi sonucu oluşan sızıntıları simule eder.

TCLP'ye göre tek avantajı zamanla atıktan kaynaklı alkalinite girişini aşamalı olarak giderir. Böylece kirleticilerin sızma davranışları (özellikle metalik kirleticiler) düşen pH'ın fonksiyonu olarak değerlendirilebilir (EPA 1993b).

Asit nötralizasyon kapasitesi (ANC): ANC analizi, kurutulmuş ve parçalanmış atık örneklerinin, çeşitli asidite düzeylerine sahip çözeltiler ile ekstrakte edilmesine dayanır. Genel olarak diğer sızdırma testlerine göre çok daha az numune miktarları ile çalışır. Test deney tüplerinde gerçekleştirilir ve sıvı – katı ayrımı santrifüj ile yapılır. Partikül çapı 150 µm'den az ve katı:sıvı oranı 1:3'tür. Birim gram numune başına karşılık gelen ekivalent asit miktarı artacak şekilde 10 adet nitrik asit çözeltisi hazırlanarak numune ile 24 saat çalkalamaya bırakılır (EPA 1993b).

ANC analizi, stabilize/solidifiye atıkların tamponlama kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla kullanılır. Stabilize edilmiş atık örneklerinde birim gram numune başına karşılık gelen ekivalent asit miktarı 0 – 12 meq/g arasında değiştirilir. Bazı

numunelerde bu aralığın arttırılması gerekebilir. Atığın yüksek tamponlama kapasiteleri, alkali koşulların oluşmasını sağlayarak sızabilen metal miktarını azaltır. Bu nedenle ağır metal sızma durumu incelenirken mutlaka uygulanması göz önünde bulundurulması gereken bir analiz yöntemidir.

Sentetik yağışla sızdırma prosedürü (SPLP): TCLP ve EP Tox testleri, atıkların düzenli depolama alanlarına uzaklaştırılması durumundaki koşullar için uygulanır. Fakat bu durum S/S ürünlerinin depolanma özelliklerine genelde uymaz. Düzenli depolama alan koşulları, anaerobik fermantasyondan dolayı oluşan düşük molekül ağırlıklı organik asitlerin yüksek konsantrasyonları ile karakterize edilir. SPLP testi, TCLP testine benzemesine rağmen TCLP'den farklı olarak başlangıç katı-sıvı ayırım basamağı çıkarılmış ve asetik asit yerine, seyreltilmiş nitrik asit/sülfürik asit karışımı ile gerçekleştirilmektedir. SPLP testi, çöp depolama alanlarındaki sızıntı sularının yerine asit yağmurlarını simule etmektedir (EPA 1993b).

Bazı sızdırma testlerinin prosedürlerinde yer alan uygulama koşullarları, aşağıdaki tabloda kısaca özetlenmektedir (EPA 1993b, EPA 1989).

**Çizelge 3.7 :** Ekstraksiyon test koşullarının karşılaştırılması.

Test Metodu	Ekstraksiyon Sıvısı	Sıvı-Katı Oranı	Maksimum Partikül Boyutu	Ekstraksiyon Sayısı	Ekstraksiyon Süresi
TCLP	Asetik Asit*	20:1	< 9,5 mm	1	18 saat
EP Tox	0,04 M Asetik Asit (pH=5)	16:1	< 9,5 mm	1	24 saat
MEP	EP Tox ile aynı, sonra sentetik asit yağmuru (ağırlıkça %60 sülfürik asit / %40 nitrik asit karışımı)	20:1	< 9,5 mm	9 veya daha fazla	Her ekstraksiyon için 24 saat
ANS 16.1	Distile Su	Hacim Yüzey Alanına oranı 10cm	Monolit uzunluğunun çapa oranı 0,2 ile 5 arasında değişebilir.	12	Sızıntı suyu 2,7 saatte ve 1, 2, 3, 4, 5, 14, 28, 43 ve 90 günde yenilebilir.
Denge Sızdırma Testi	Distile Su	4:1	150 µm	1	7 Gün
Kesikli Sızdırma Testi	Asite değeri artan 5 farklı ekstraksiyon sıvısı	16:1 ile 40:1 arasında değişir	150 µm	5	2 ile 24 saat arasında değişir.
ANC	Ekivalent miktarı artan Nitrik asit çözeltisi	3:1	150 µm	10	48 saat
SPLP	Ağırlıkça %60 sülfürik asit / %40 nitrik asit karışımı (distile su ile pH ayarlama: 4,2 veya 5,0)	20:1	< 9,5 mm	1	12 saat

\*İki farklı asetik asit çözeltisi kullanılır. 1) pH= 4,93 ± 0,05 2) pH=2,88 ± 0,05

#### 4. ELEKTRİK ARK OCAĞI BACA TOZUNUN YÖNETİMİ

Hurda demirden çelik üretilmesi sırasında açığa çıkan elektrik ark ocağı (EAO) baca tozu, içeriğinde bulunan ağır metallerin önemli miktarlardaki sızma potansiyellerin dolayı birçok ülke tarafından tehlikeli atık kategorisinde listelenmektedir. EAO baca tozu;

- Amerika’da EPA tarafından “K061” kodu ile “Elektrikli Ocaklarında Birincil Çelik Üretiminden Kaynaklanan Emisyon Kontrol Tozları/Çamurları” ifadesi ile (URL-1),
- Avrupa Birliği Avrupa Atık Kataloğu’nda “10 02 07” kodu ile “Tehlikeli Maddeler İçeren Ve Elektrikli Ark Fırınlarnın Gaz Arıtımı Sonucu Ortaya Çıkan Atıklar” ifadesi ile (The Commission Of The European Communities, 2000),
- Türkiye’de ise Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (R.G. no: 25755, 14.03.2005) ve Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelik (R.G. no: 26927, 05.07.2008) tarafından “10 02 07” kodu ile “Tehlikeli maddeler içeren ve (elektrikli ark fırınlarının) gaz arıtımı sonucu ortaya çıkan katı atıklar” ifadesi ile tanımlanmaktadır.

EPA, EAO baca tozunu, TCLP analizi sonucu, toksisite değerlerini aştığı takdirde tehlikeli atık olarak kabul etmektedir. Benzer şekilde; Avrupa Birliği ve Türkiye’deki yönetmeliklerde EAO baca tozu (M) işareti ile gösterilmiştir ve tehlikeli atıkların eşik konsantrasyonu üzerinde bir değere sahipse tehlikeli atık olarak kabul edilmektedir.

Bu bölümde, tehlikeli atık olma potansiyeli bulunan EAO baca tozunun üretildiği proses, oluşum yeri ve bu atığın literatürde mevcut bulunan karakterizasyon çalışmaları hakkında bilgi verilecektir. Ayrıca, literatürde S/S yöntemi ile gerçekleştirilen bertaraf ve geri kazanım çalışmaları özet şeklinde verilecektir.

#### 4.1 EAO Baca Tozunun Kaynağı ve Oluşumu

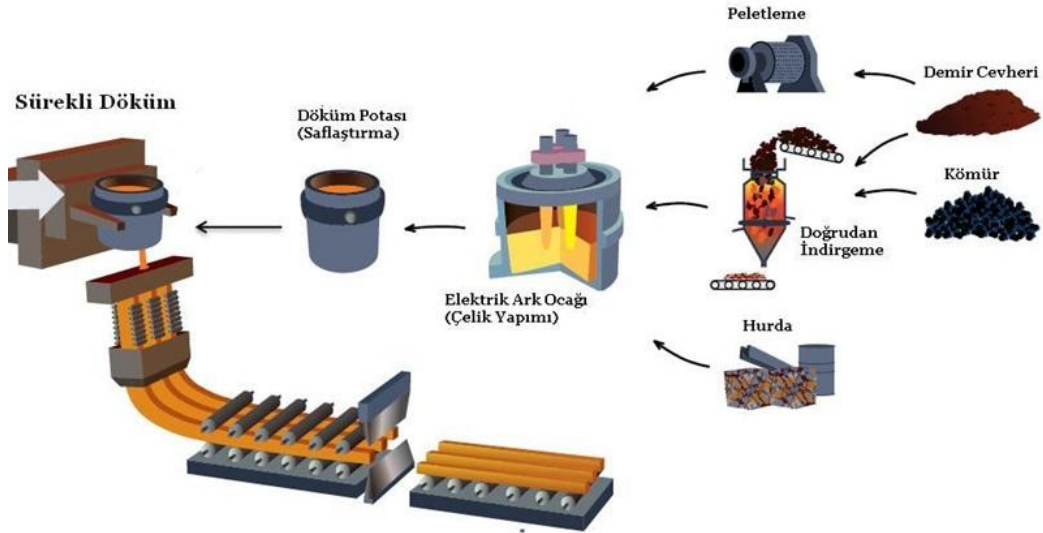
Dünyada çelik üretimi kullanılan hammadde açısından ikiye ayrılır: Ham demirden yani toprakta bulunan demir cevherinden çelik eldesi ve hurda demir/çeliklerin tekrar eritilmesi ile yani hurda metallerin geri kazanılması ile gerçekleştirilir.

Türkiye’de toplam demir çelik üretiminin %28’i bazik oksijen fırınları kullanılarak cevherden elde edilen demir ile gerçekleştirilir. Kalan %72’lik kısım ise hurdadan çelik üretim prosesi yani elektrik ark ocakları ile gerçekleştirilir (DPT 2007). 2006 yılında Avrupa Birliği üyesi 27 ülke içinde kullanılan çelik üretim yöntemleri yaklaşık olarak %59,8 oranında yüksek fırın/bazik oksijen fırınına, %40,2 oranı ile de elektrik ark ocaklarına dayanmaktadır (European Commission 2009). Ortalama dünya çelik üretiminin %38’i ise yine elektrik ark ocakları ile hurda metallerden üretilmektedir.

Türkiye geneline baktığımızda toplam çelik üretimi 2009 yılında 25,304 milyon tondur (URL-2). Türkiye’de genel olarak çelik üretiminin %72’lik kısmı elektrik ark ocakları ile üretiliyorsa EAO baca tozu için geliştirilen atık üretim faktörlerini kullanarak ülkemizde üretilen EAO baca tozu miktarı hakkında bir yaklaşımda bulunabiliriz. Literatürde bir ton sıvı çelik başına 5 – 30 kg EAO baca tozu oluşmakta olduğu belirtilmektedir (Multilateral Investment Guarantee Agency). EAO baca tozu için IPPC Bref dökümanında bu değer ortalama olarak 15 kg/ton sıvı çelik olarak verilmektedir (European Commission, 2001). Buradan EAO baca tozu için atık üretim faktörünü 15 kg/ton sıvı çelik olarak kabul edilerek hesap yapılırsa yılda 273,280 bin ton dolaylarında EAO baca tozu üretildiği sonucunu çıkarabiliriz. Bu hesap teorik olmakla birlikte Türkiye genelinde oluşan miktar hakkında kabaca fikir vermesi açısından yararlıdır. Bu kadar yüksek miktarlarda oluşan bir atık için mutlak suretle azaltım ve geri kazanım yöntemlerinin araştırılması gerekmektedir.

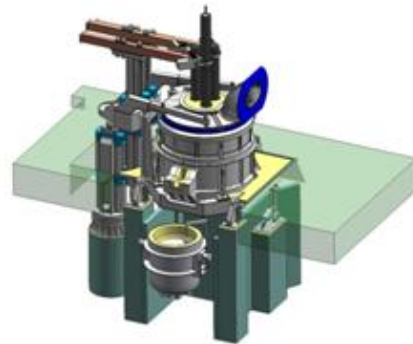
Hurda metalden çelik üretimi elektrik ark ocakları ile gerçekleştirilir. EAO, sıcak metal kullanmaz. "Soğuk" metal ile doldurulur (bu da normal olarak hurda çeliktir). Hurda çelik elektrik ark ocağına üstten vinçle boşaltılır, ardından ocağın kapağı örtülür. Bu kapak ark ocağına indirilen üç tane elektrot taşır. Elektrotlardan geçen elektrik bir ark oluşturur ve açığa çıkan ısı hurdayı eritir. Eritme prosesinde diğer metal alaşımlar gerekli kimyasal kompozisyonu sağlamak için ilave edilir. Çeliği saf hale getirmek için ayrıca oksijen de üflenir. Kimyasal kompozisyonun kontrolü için

örnekler alındıktan sonra ark ocağı yana yatırılıp erimiş çeliğin üzerinde yüzen cüruf dökülür. Hemen sonra ark ocağı diğer yana yatırılıp erimiş çelik bir potaya aktarılır. Buradan ikinci bir işlem başlar ya da döküme nakledilir (URL-3). Aşağıdaki şekilde hurda metalden çelik üretim prosesi gösterilmektedir.



**Şekil 4.1 :** Hurda metalden çelik üretim prosesi.

Metallerin ergimesi ve ocağa oksijen verilmesi sırasında oluşan partiküler maddeler ve gazlar elektrik ark ocağının kapağında bulunan vakum sayesinde çekilerek, gaz arıtım ünitelerinde (genelde torba filtrelerde) tutulurlar. Ergime sırasında yüksek sıcaklıklara ulaşan ocakta, buharlaşma sıcaklığı düşük olan ağır metaller (özellikle çinko ve kurşun) uçucu hale gelir ve daha sonra vakum hattında yoğunlaşarak gaz arıtım sistem ile yakalanırlar. Ayrıca hurda içindeki safsızlıklar ocak içindeki tozumanın temel sebebini oluştururlar.



**Şekil 4.2 :** EAO'nın içten ve dıştan görünüşü.

## 4.2 EAO Baca Tozunun Karakterizasyonu

Hurda metallere çelik üretimi esnasında açığa çıkan EAO baca tozu, yüksek miktarlarda ağır metal içermektedir. EAO baca tozunun içeriğinde bulunan ağır metallere çözünürlüğünün yüksek ve toksik oluşu ve çevreye çeşitli çözeltilerle teması sonucu kolayca yayılma potansiyeli taşıması, bu atık türünü çevre ve insan sağlığı açısından önemli kılmaktadır. Bu nedenle EAO baca tozunun çevresel açıdan yönetimi oldukça önem arz etmektedir.

EAO baca tozu, kümeleşme eğiliminde olan küçük tekil partiküllerden oluşmaktadır. Partiküllerin bir çoğunun 1 µm'den küçük olduğu bilinmektedir. Yapılan çalışmalarda ortalama partikül çapının 1-1,2 µm olduğu belirtilmektedir. Buna karşın İspanya'da bulunan 18 çelikhaneden alınan EAO baca tozu örneklerinde partiküllerin küresel olduğu ve büyüklüklerinin birkaç mikrondan 300 mikrona kadar değişebildiği anlaşılmıştır. Aynı çalışmada partikül çaplarının %50-80'inin 2,5-5 µm arasında olduğu belirlenmiştir (Xia., D., K., 1997).

Son yıllarda EAO baca tozunun karakterizasyonu ve arıtım uygulamaları üzerine birçok çalışma yapılmıştır. EAO baca tozunda bulunan elementleri temel olarak uçucu ve uçucu olmayan bileşikler şeklinde iki ana gruba ayrılmıştır. Uçucu bileşenleri Zn, Pb, Cd, Na ve K, uçucu olmayan bileşenleri ise Ca, Mg, Al, Si oluşturmaktadır.

EAO baca tozu için yapılan karakterizasyon çalışmalarına bakıldığında ağır metal içeriğinin tesisten tesise değişim gösterdiği gözlemlenmiş ve genel olarak atıkta bulunması olası elementler için ağırlıkça aralıklar belirlenmiştir. Orhan, G., (2005) çalışmasında EAO baca tozunun ağırlıkça %7-40 Zn, Pb (%4-9), Fe (%24-27), Cd (%0,1-0,3), Mn (%1-1,5), Si (%1-1,5), Cu (%0,1-0,5), Cr (%0,15-0,25) Cl (%2-4), F (%0,2-0,9) içerdiğini belirtmiştir. Ancak literatürde bazı elementler için bu aralıkları aşan baca tozu örnekleri de mevcut olup, karakterizasyonda meydana gelen bu değişim;

- İşlenmiş hurda çeliğin kalitesine,
- İşlenilmiş çeliğin çeşidine,
- Proses teknolojisine,
- Proses işletim koşullarına,
- Tekrar prosese döndürülen EAF tozu oranına bağlıdır.



Sofilic T., ve diğ. (2004) yapmış oldukları çalışmada ise belirttikleri referans datalara göre, EAO baca tozunda bulunan elementlerin ağırlıkça yüzdeleri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.1 :** EAF tozunun sahip olduğu bileşenler ve ağırlıkça yüzdeleri.

Bileşenler	Ağırlıkça (%)
Fe	10 – 45
Zn	2 – 46
Pb	0.4 – 15.14
Cr	0.2 – 11
Cd	0.01 – 0.30
Mn	1 – 5
Cu	< 3
Si	1 – 5
Ca	1 – 25
Mg	1 - 12
Al	0.1 – 1.5
C	0.11 – 2.36
S	1.5 – 2.5
Na	0.5 – 1.8
K	0.35 – 2.30

Atık içeriğinde bulunan metal oksitlerin birçoğu (Fe,Zn,Mn)O.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO ve camımsı fazlar (FeO<sub>x</sub>, SiO<sub>2</sub>,CaO) şeklinde bulunur (Sofilic, T., ve diğ., 2005). Kurşun (Pb) ise çinko gibi aglomere olmuş halde veya iri taneler içerisine serpilmiş küçük partiküller olarak; kurşun oksit (PbO) ve kurşun karbonat (PbCO<sub>3</sub>) şeklinde bulunur. Kadmiyum(Cd) da kurşuna benzer şekilde oksitli ve karbonatlı formları mevcuttur fakat eser miktarda da olsa, kadmiyum ferrit (CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) olabilmektedir (Morcalı, M.,H., 2007). Çizelge 4.2’de EAO baca tozunda bulunan önemli elementlerin bulunuş şekilleri ve dağılımları özetlenmektedir (Xia., D., K., 1997).

**Çizelge 4.2 :** EAO baca tozu içinde bulunan elementlerin mineralojik faz dağılımı.

Elementler	Faz Dağılımı
Fe	Başlıca: (Fe,Zn,Mn)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; Minör: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; Eser Miktar: α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve Fe; Fe kanyonları kısmın Mg, Cr, Si gibi diğer metallere yer değiştirebilir.
Zn	Başlıca: (Fe,Zn,Mn)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ve ZnO; Minör: Ca[Zn(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O ve ZnCl <sub>2</sub> .4Zn(OH) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O; çeşitli sülfid, silikat ve alüminat.
Pb	Başlıca: PbO; Minör: PbCl <sub>2</sub> ve PbSO <sub>4</sub>
Cd	Dağılımı net olarak ortaya konamamıştır fakat Zn ile elementer benzerlik taşıdığından yaklaşık olarak benzer şekilde bileşik dağılımı gösterir.
Cr, Ni	Ferrit katı solüsyonunda Fe ile yer değiştirirler ve Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ile birleşerek spinel tipte faz oluştururlar.
Ca	Başlıca: CaO, CaCO <sub>3</sub> , Minör: CaO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaF <sub>2</sub> ve çeşitli silikatlar.
Mn	(Fe,Zn,Mn)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Mg	Ferrit içerisindeki Ca ile yer değiştirir.
Si	SiO <sub>2</sub> ve Silikatlar.

Karakterizasyonu ortaya konan bu elementlerden, çevresel anlamda en çok problem teşkil edenlerin başında, Zn, Pb, Cd, Cr metalleri gelir. Özellikle Zn yüksek oranlarda baca tozu bileşiminde bulunur ve ortam sıvılarında kolayca çözünerek çevre için tehdit oluşturur.

Fuessle, R., W., ve Tylor, M., A., (2004) yaptıkları çalışmada EAO baca tozunda bulunan toksik ağır metallerin TCLP ile ne kadarının ekstraksiyon sıvısına geçtiğini araştırma başlangıcında belirlemişlerdir. TCLP ekstraksiyonu sıvısına geçen ağır metal konsantrasyonları Zn için 719 mg/L, Pb için 6,3 mg/L, Cd için 7 mg/L, Ni için 0,15 mg/L olarak bulunmuştur. Aynı çalışmada nitrik asit ile parçalama ile sıvı faza geçen Zn miktarı 141000 ppm, Pb miktarı 12600 ppm, Cd miktarı 325 ppm, Ni miktarı 140 ppm olarak ölçülmüştür.

Salihoğlu, G. ve diğ. (2007), ağırlıkça % 19,79 ZnO ve %5,63 PbO bulunan EAO baca tozuna yaptıkları TCLP testi ile sıvı faza geçen Zn konsantrasyonunu 709 mg/L, Pb konsantrasyonunu ise 29,9 mg/L olarak bulmuşlardır.

### 4.3 Literatürde EAO Baca Tozu ile Yapılan Stabilizasyon/Solidifikasyon Uygulamaları

Literatürde ağır metal içeren çamurlar ve EAO baca tozları ile ilgili yapılmış birçok stabilizasyon/solidifikasyon uygulaması mevcuttur. Farklı bağlayıcı maddeler birçok deneme yapılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Dünyada üretilen EAO baca tozlarının büyük çoğunluğunun ülkelerin depolama sınır değerlerini sağlayamadığı bilinmektedir. S/S yöntemi ile bu atık türünün gerek arıtımı gerekse geri kazanımı mümkün olup, iyi bir bertaraf alternatifi olarak öne çıkmaktadır. Bu bölümde EAO baca tozunun zararlı çevresel etkilerini sınırlamaya yönelik yapılan S/S çalışmalarına değinilecektir.

Salihoğlu G. (2007),'ın yaptığı doktora tezi çalışmada EAO baca tozunun S/S prosesiyle bertarafi için 3 farklı karışım hazırlanmış (Atık+Portland Çimentosu, Atık+kireç, atık+kireç+portland çimentosu) bu karışımlara TCLP testleri uygulanarak, USEPA depolama kriterlerine göre değerlendirilmişlerdir. EU ve EPA kriterlerini yalnızca Pb ve Zn sağlayamadığı görülmüştür. Sonuçta kireç olmadan EPA depolama kriterlerini sağlayamadığı görülmüş, fakat kireç eklenerek pH ayarlanması sonucu sızıntıdaki ağır metal konsantrasyonu sınırlandırılmıştır. Araştırma sonucunda optimum kompozisyon %30 atık + %35 kireç + %35 portland çimentosu, minimum metal konsantrasyonu için pH aralığı ise 8.2 - 9.4 olarak belirlenmiştir.

Pereira F.C., ve diğ. (2007), tarafından yapılan bir çalışmada ise EAO baca tozu, uçucu kül, kireç ve çimento birlikte karıştırılmış, kısa ve uzun dönem için TCLP ve basınç dayanım testleri yapılarak hazırlanan karışımların ağır metal sızıntı seviyeleri, basınç dayanımları ve kür edilme koşullarına göre bunların verimleri karşılaştırılmıştır. Hazırlanan S/S ürünlerine TCLP testi uygulanarak kısa ve uzun vadede oluşan (18 ay, 5.5 yıl, 9 yıl) ağır metal konsantrasyonları ölçülmüştür. TCLP testine göre, 9 yıl sonra sadece çimento ile yapılan S/S blok örnekleri TCLP limitlerini sağlayabilmiştir. Ayrıca S/S katılarının kür süreleri boyunca maruz bırakıldığı çevresel koşulların S/S ürünü üzerindeki etkilerini araştırmak için farklı çevresel şartlara sahip kür ortamlarında bekletilmiş olan S/S ürünlerine TCLP ve basınç dayanım testleri yapılmıştır. “Normal çevresel koşullarda, hava geçirmez mühürlenmiş plastik kap içerisinde” yapılan S/S kür koşullarının, “normal

laboratuvar koşullarında” ve 40°C ve 60 °C’de havası değiştirilen/değiştirilmeyen ortamda” yapılan S/S kür koşullarına göre daha iyi sonuç verdiği anlaşılmıştır.

Fernandez A. ve diğ. (2003), kireç ve portland çimentosuyla EAO baca tozuyla karıştırılmasıyla elde edilen geleneksel S/S katısına alternatif olarak, düşük kalite MgO kullanarak S/S teknolojisini uygulamıştır. İspanya’da EAO baca tozları, düzenli depolama öncesi temel olarak çimento ve kireç kullanılarak stabilize edildiği ve genelde bu oran 7:3 (çimento:kireç) ve 3:1 (katı atık:bağlayıcı) olarak verilmiştir. Bu çalışmada EAO baca tozu düşük kalite MgO ve bunun çimento karışımıyla S/S ürünü elde edilmiştir. Çalışmada, LG MgO oransal olarak, EAF tozuna %5’den fazla eklendiği takdirde sızıntıda Pb konsantrasyonunun limit değerlerin altında kalabildiği ve sızıntı pH’ının yaklaşık olarak 9.5’e ulaştığı belirlenmiştir. Ayrıca karışımın kür süresi arttıkça sızıntıdaki Pb konsantrasyonunun azaldığını bulgulanmıştır. Çalışmada EP Tox ekstraksiyon prosedürü uygulanmış ve buna göre ağırlıkça %28’den fazla LG MgO kullanıldığı takdirde EC50 değeri limitlerin altına indiği anlaşılmıştır.

Çalışma sonunda ağır metallerin sızması önemli ölçüde pH’a bağlı olduğu vurgulanmıştır. EAO baca tozunun kireç, çimento veya bunların karışımlarıyla yapılan katı ürünlerinin toksisite testlerinden geçebildiği fakat bu karışımların, son ürünün minimum metal çözünürlüğü pH aralığını aşarak bazı ağır metallerin (Cd, Pb, Zn) tekrar çözünerek sızmasına neden olabildiği belirtilmiştir. Buna karşın düşük kalite MgO’in son ürüne tamponlama özelliği vererek pH azalmasını engelleyip ağır metallerin tekrar çözünme potansiyellerini azalttığı vurgulanmıştır.

Frame, S., W. (1994), yapmış olduğu patentli çalışmasında EAO baca tozu tuğla yapımında kullanılmıştır. Geçmişte yapılan çalışmalara bakıldığında, EAO baca tozu ile yapılan tuğla içine hapsedme yöntemi, TCLP ve basınç dayanımı (sınır değer: 10N/mm<sup>2</sup>) testlerini sağlayamadığı görmüşlerdir. Yeni bir yöntem olarak EAO baca tozunu tuğla yapımı sırasında kil ile karıştırılmadan önce kalsinasyon (kireçleştirme) işleminin yapılmasını önermişlerdir. Hatta kalsinasyon işleminden öncede bazı indirgeyici katkı maddeleri veya holajen maddelerin (EAO baca tozunun ağırlıkça maksimum %20’si kadar) eklenmesinin gerekliliğine değinmişlerdir. Bu katkı maddeleri yüksek sıcaklıklarda (1040°C civarında) gerçekteşen kalsinasyon işleminde, 1700 °C civarında kaynama sıcaklığı olan kurşunun daha düşük sıcaklıklarda buharlaştırılmasını sağlayarak kalsinasyon işleminde EAO baca

tozundan ayrılmasını sağlanmıştır. Ayrıca  $ZnCO_3$  540 °C – 850 °C’de buharlaşır. Bu ağır metaller daha sonra yoğunlaştırılarak filtrelerde tutulmuş ve geri dönüşüm gerçekleştirilmiştir. Geriye kalan kalsinasyonu yapılmış baca tozu (ağırlıkça %20-%60), kil ile birleştirilerek tuğla olarak pişirilmiştir. Pişirme çıkışı buharlaşabilen ağır metal çıkışı gözlenmediği gibi pişirme işlemi öncesi yapılan kalsinasyon işlemi ile gerçekleştirilen tuğlanın TCLP sınır değerlerini ve basınç dayanımını sağladığı görülmektedir. Ağırlıkça %60 kalsinasyonu yapılmış baca tozu konulmasına rağmen tuğlanın basınç dayanımı yaklaşık 1600 – 1700 psi değerlerinde ölçülmüştür. Bu yöntemin tehlikeli atık sınıfında bulunan EAO baca tozlarının bertarafı ve geri kazanımı açısından başarılı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu yapılan çalışma için patent (patent numarası: 5.278.111) alınmıştır.

Yapılan farklı bir patentli çalışmada Smith, C., L., (1996), farklı kireç türlerini kullanarak farklı EAO baca tozlarının stabilizasyonunda meydana gelen ürünün, pH tamponlama kapasitesinde meydana gelen değişimi araştırmışlardır. Araştırmada üç farklı tür kireç kullanılmıştır. Bunlar: yüksek kalsiyum hidrate kireç, dolomitik monohidrate kireç, dolomitik dihidrate kireçtir. Çalışmada sistem pH’ının Zn, Pb ve Cd’un çözünürlüğünün minimum olduğu pH aralığı olan 9,4 -10,2 arasında tutulmak istenmiştir. Bütün kireç türleri için %2 ile %14 aralığında bulunan oranlarda bütün baca tozunlarına eklenerek denemeler yapılmıştır. Farklı kireç türü ve oranlarına sahip ürünlerin, TCLP sonrası elde edilen ekstraksiyonlarındaki pH değişimleri ortaya konulmuştur.

Önemli miktarda Zn, Pb, Cd ve Cr içeren EAO baca tozunun geopolimerler ile stabilizasyonu/solidifikasyonu araştırılmıştır. Farklı tür polimerler F sınıfı kömürden elde edilen uçucu kül ve NaOH, KOH, Sodyum Silikat ( $Na_2SiO_3$ ) ve kaolinite ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ) gibi reaktiflerin kullanımı ile elde edilmiştir. Bu malzemelerle yapılan S/S uygulamasında, kür koşullarının, farklı atık miktarlarının ve karışımlarının proses üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Elde edilen ürünlerin basınç dayanım değerleri 12-25 arasında olduğu belirlenmiş ve bunların yanında farklı sızma testleri gerçekleştirilmiştir. Ağır metal sızıntı değerlerinin kuvvetli bir şekilde pH’a bağlı olduğu belirlenmiştir. Sonuçta geopolimerlerle yapılan S/S çalışması başarılı olduğu kanısına varılmıştır (Luna, Y., ve diğ.,2007).

Sikalidis, C., ve Mitrakas, M., (2006) tarafından yapılan başka bir çalışmada EAO baca tozu, 850 °C – 1050 °C’de gerçekleşen kil bazlı seramik bina ürününün ve

dolomit beton bina ürününün eldesinde kullanılmıştır. %7,5 ile %15 arasında eklenen baca tozunun seramiğin özelliğini geliştirdiği fakat %20 eklendiği takdirde ise istenilen limitleri sağlayamadığı görülmüştür. Dolomit beton örneğinde ise eklenen EAO baca tozu arttıkça betonda meydana gelen şişme/çatlamlarda artış gözlenmiştir. Özellikle Pb olmak üzere toksik metallerin sızma davranışlarının daha detaylı olarak incelenmesi gerektiği çalışma sonucunda belirtilmiştir.

EAO baca tozuna yapılan başka bir çimento bazlı S/S uygulamasında, Pellizon Birelli, M., ve Ouki, S.K, (2008), %40 ile %90 arasında değişen baca tozu oranlarında çimento karışımları yaparak ürünlerin akışkanlık, kür süreleri, basınç dayanımları, mikro-yapısal özellikleri ve sızma davranışlarını ortaya koymaya çalışmışlardır. Yüksek konsantrasyonlarda Zn'nun priz almayı geciktirdiğini fakat daha sonra bu etkisini yitirdiğini belirtilmiştir. Çalışma sonunda elde edilen sızma değerleri İngiltere Tehlikeli Atık Depolama Kriterlerine göre değerlendirilmiştir.

Zhang, A., (1999), tarafından gerçekleştirilmiş olan tez çalışmasında, Cr(VI) ve Cr(III) ağır metali içeren atığa S/S uygulaması yapılmıştır. Çalışmada Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi sağlanmış ve bu şekilde düşük çözünürlüğe sahip  $(Cr_xFe_{1-x})(OH)_{3(s)}$  elde edilmiştir. Elde edilen S/S ürünlerinin uzun ve kısa dönem kirletici davranışları incelenmiştir. Sızma testi olarak TCLP kullanılmış ve Cr sızması EPA TCLP sınırı olan 5 mg/L'nin altına indirilmiştir. Fakat çalışmada kür süresi arttıkça sızan Pb konsantrasyonunda artış meydana geldiği belirtilmiştir.

LG-MgO ile yapılan stabilizasyon çalışmasında, Garcia, M., ve diğ, (2004), pirit tavlama baca tozu ile kirlenmiş toprağa, sisteme tamponlama kapasitesi kazandıran, sistem pH'ını metallerin minimum olduğu aralıkta, uzun periyotlarda dahi tutabilen LG MgO eklenmiştir. Bu şekilde yapılan stabilizasyonda metallerin %80'inden fazlasının stabilizasyonunun gerçekleştiği belirtilmiştir. %10'dan fazla LG MgO kullanımının ise uzun dönemde metal stabilizasyonunu pH'ta önemli bir değişim meydana getirmeden sağlayabileceği alkali ortam şartlarını oluşturabildiği sonucuna varılmıştır.

## 5. MATERYAL YÖNTEM

### 5.1 Deneysel Yaklaşım

Bu çalışmada, elektrik ark ocakları ile çelik üretimi esnasında oluşan yüksek ağır metal içerikli baca tozu numunesinin stabilizasyon/solidifikasyon yöntemi ile arıtımı gerçekleştirilerek, elde edilen S/S ürünlerinin kısa dönem çevresel performansının belirlenmesinin yanı sıra yapı malzemesi olarak geri kazanımı amaçlanmaktadır. Çalışma sonunda maliyet ve teknoloji verimi açısından optimum Atık:Çimento:Düşük Kalite MgO oranı belirlenmesi planlanan hedefler arasındadır.

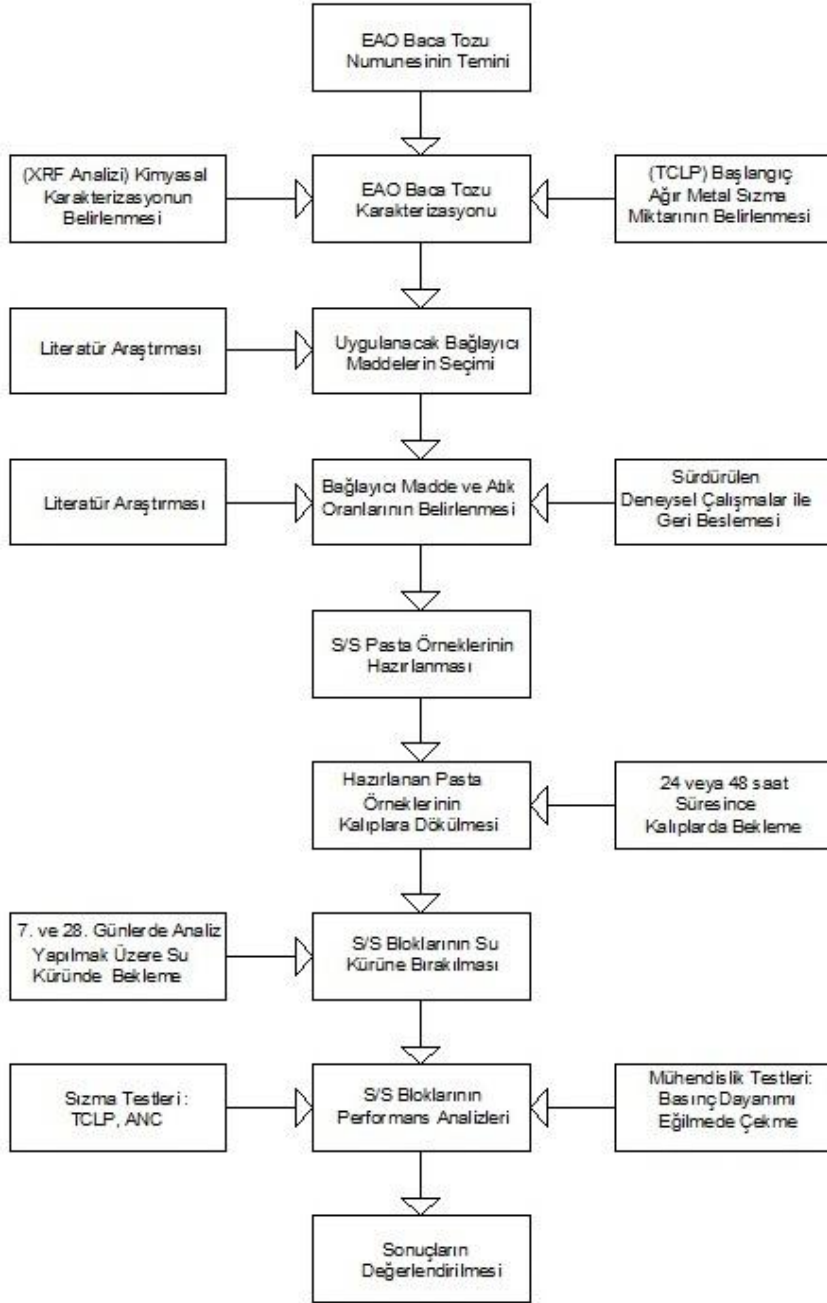
Bu kapsamda uygulanan S/S yönteminde bağlayıcı madde olarak farklı oranlarda çimento ve düşük kalite MgO (LG MgO) kullanılmış olup, üretilen %20, %30 ve %40 EAO baca tozu içeren S/S bloklarının ağır metalleri sızdırma durumları ve mühendislik özellikleri incelenmiştir. Deneysel çalışmalar dört önemli aşamada yürütülmüştür.

- EAO Baca Tozu Karakterizasyonu
- Bağlayıcı Madde Seçimi
- Stabilizasyon/Solidifikasyon Uygulaması
- S/S Ürünlerinin mühendislik özelliklerinin ve çevresel performanslarının belirlenmesi

Uygulanan S/S teknolojisinin deneysel tasarımı ve iş akış planı Şekil 5.1’de gösterilmektedir. Buna göre; EAO baca tozunun S/S teknolojisi ile bertarafı ve geri kazanımı amacıyla yapılan çalışma sistematüğini maddeler halinde özetlemek mümkündür:

- (1) Yönetmelikler tarafından potansiyel tehlikeli atık olarak kabul edilen EAO baca tozunun meydana geldiği bir çelik üretim tesisinden alınarak, laboratuvar çalışmalarında kullanılmak üzere atık homojenizasyonu sağlanmıştır.
- (2) EAO baca tozunun karakterizasyonu yapılarak, tehlikeli atık tespiti gerçekleştirilmiştir.

- (3) EAO baca tozunun S/S yöntemi ile bertarafı için uygun arıtma alternatifleri, farklı bağlayıcı maddeler göz önüne alınarak irdelenmiş ve yeni bir bağlayıcı madde türü olarak öne çıkan LG MgO ile beraber portland çimentonun kullanılmasına karar verilmiştir. Temin edilen bağlayıcı maddelerin kimyasal karakterizasyonları yapılmıştır.



Şekil 5.1 : Deneysel çalışma iş akış şeması.



- (4) S/S teknolojisinde kullanılacak bağlayıcı madde ve atık oranları belirlenmiştir. Bu anlamda literatürden elde edilen veriler ışığında çimento/LG MgO oranı 1/0,5 – 1/5 arasında değişecek şekilde S/S bloklarının yapılması planlanmıştır. Bu esnada bütün farklı bağlayıcı oranları için %20, %30 ve %40 atık oranlarında S/S ürünleri üretilmiştir.
- (5) 4. Maddede verilen madde oranlarında hazırlanan S/S blokları kalıplara dökülmüştür. Kullanılan bağlayıcı oranına ve atık yüzdesine göre kalıplardan 24 veya 48 saat sonra çıkarılmıştır.
- (6) S/S blokları kalıplardan çıkarılarak 7. ve 28. günlerde planlanan analizlerin gerçekleştirilmesi amacıyla konteynırlarda su kürüne bırakılmışlardır.
- (7) 7. ve 28. gün kür sürelerinin sonunda konteynırlardan çıkarılan bloklar öncelikle mühendislik özelliklerinin belirlenmesi ve ardından çevresel performans deneylerinin yürütülmesi için kür havuzlarından çıkarılmışlardır.
- (8) Performans deneyleri sonucunda veriler değerlendirilerek S/S teknolojisinin seçilen bağlayıcı maddeler bazında uygulanabilirliği değerlendirilmiştir.

### **5.1.1 EAO baca tozu karakterizasyonu**

Tez çalışmasında kullanılan baca tozu, Marmara Ereğlisi'nde faaliyet gösteren "Kaptan Demir-Çelik" tesisine ait elektrik ark ocağı hava kontrol sisteminin çıkışından alınmıştır. Numuneler pelet formuna sahiptirler. Baca tozları hava kontrol sisteminden çıktığında toz formunda olmasından dolayı kirleticilerin tozuyarak çevreye yayılımlarını engellemek amacıyla ve taşıma kolaylığı açısından peletleştirme işleminden geçirilmektedirler. Numuneler laboratuvara getirildikten sonra kurutulmuş S/S uygulamasında kullanılmak üzere partikül boyutu 1mm'den küçük olacak şekilde öğütülmüşlerdir.

EAO baca tozu, "Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişin Yönetmelik"te yer alan atık listesinde demir ve çelik endüstrisinden kaynaklanan atıklar sınıfında 10 02 07 kodlu "tehlikeli maddeler içeren gazların arıtımı sonucu ortaya çıkan katı atıklar" ifadesi ile (M) tehlikeli atık olarak tanımlanmıştır. Yönetmeliğin atık listesinde yer alan (M) kodu, atık içeriğindeki kirletici konsantrasyonuna bağlı olarak tehlikeli atık olma potansiyeli olan atıkları göstermektedir.

Bu amaçla çalışmada kullanılan EAO baca tozunun kimyasal karakterizasyonunun ortaya konması amacıyla Rigaku ZSX Primus II cihazı ile XRF (X ışını floresansı) analizi gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.1’de EAO baca tozunun, XRF Spektrofotometresi kullanılarak yapılan kimyasal karakterizasyon sonucu verilmektedir.

Analiz sonuçları toplam kütleinin, ağırlık yüzdesi olarak verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, EAO baca tozu içerisinde en yüksek miktara sahip element %36,51 ile demir (Fe) ve bunu %35,95 ile çinko (Zn) takip etmektedir. Bu iki element EAO baca tozu numunesinin ağırlıkça büyük bir kısmını oluşturmaktadır.

**Çizelge 5.1 :** EAO baca tozunun XRF analizi ile belirlenen kimyasal kompozisyonu.

<b>EAO Baca Tozunun Kimyasal Kompozisyonu</b>	
<b>Elementler</b>	<b>% Ağırlık</b>
Fe	36,51
Zn	35,95
Ca	6,19
Pb	5,08
Cl	4,73
Si	2,68
K	2,40
Mn	2,21
S	1,17
Mg	0,68
Al	0,60
Cu	0,42
Cr	0,37
P	0,18
Br	0,17
Ba	0,15
Bi	0,15
Ti	0,11
Sn	0,11
Sb	0,08
Ni	0,03
Rb	0,02
Sr	0,02

Bunların haricinde kalan önemli ağırlık yüzdeslerine sahip maddeler sırasıyla; %6,19 Ca, %5,08 Pb, %4,73 Cl, % 2,68 Si, %2,40 K, %2,21 Mn, %1,17 S, %0,68 Mg,

%0,60 Al, %0,42 Cu, %0,37 Cr, %0,18 P, % 0,17 Br, % 0,15 Ba, % 0,11 Ti, % 0,11Sn, %0,08 Ni, %0,02 Rb ve %0,02 Sr'den oluşmaktadır.

Görüldüğü üzere EAO baca tozu yüksek miktarda ağır metalin karışımından meydana gelmektedir. Hurda metallerin ergitilmesi sırasında, hurda metal kompozisyonu içerisinde bulunan farklı ağır metaller vakum sistemiyle toplanarak EAO baca tozu içeriğini oluşturmaktadırlar. Özellikle ağırlıkça %35,95 oranında bulunan Zn, galvanizli hurda kullanımı ile bağıntılı olarak baca tozu bileşimine girmektedir. Aynı şekilde % 5,08 oranında bulunan Pb'da diğer ağır metallere oranla düşük buharlaşma sıcaklığına sahip olmasından dolayı baca tozunda önemli yüzdelerde bulunmaktadır. Demir (Fe) ise proste kullanılan hurda demirler üzerinde bulunan pastan kaynaklanmaktadır.

EAO baca tozu numunesi ağırlıkça %4,73 oranında Cl miktarına sahiptir. Cl, EAO baca tozu numunesinin Waelz prosesi ile geri kazanım verimini etkilediğinden numune içerisinde ağırlıkça %7'de fazla olması istenmez.

Yaklaşık olarak ağırlıkça %80 ağır metal içeriğine sahip EAO baca tozunun stabilizasyon/solidifikasyon yöntemi ile arıtılabilirliğinin değerlendirilmesi ve tehlikeli özelliklerinin ortaya konması açısından numunenin başlangıç kirletici sızdırma durumları ortaya konması gerekmektedir. Bu çalışmada EAO baca tozunun başlangıç kirletici sızdırma potansiyeli "EPA Test Method 1311"e uygun olarak TCLP (Toksosite Karakteristik Sızdırma Prosedürü) ile gerçekleştirilmiştir. TCLP analizi yöntemi ile ilgili ayrıntılı bilgilere Ek-1'den ulaşılabilir.

TCLP, Amerika'da EPA tarafından oluşturulmuş bir sızdırma testidir. Atıkların tehlikeli atık tanımlaması bu test tekniği kullanılarak yapılır. EPA, 40 kirletici türü için TCLP sınır değerleri getirmiştir. TCLP ile hazırlanan ekstraksiyonda bulunan kirletici konsantrasyonları bu değerlerden bir veya bir kaçını aştığı takdirde, atık tehlikeli olarak tanımlanır. Bir atığın TCLP sınır değerlerini aşması, o atığın zehirlilik özelliği taşıdığını göstermektedir. TCLP, Çöp depolama sahalarında meydana gelen asidik ortamın atık üzerinde meydana getirdiği çevresel koşulları simule etmektedir. Çizelge 5.2'de TCLP sınır değerleri verilmiştir. Ayrıca EPA, "Land Disposal Restriction" kapsamında atıkların düzenli depolanması için bazı arıtım kriterleri getirmiş olup, TCLP ekstraksiyonuna geçen kirletici

konsantrasyonları Çizelge 5.3'te verilen sınır değerlerini aşmaması gerekmektedir (EPA 1994).

**Çizelge 5.2 : TCLP limitleri.**

<b>EPA Tehlikeli Atık Kodu</b>	<b>Kirleticiler</b>	<b>Sınır Değerler (mg/l veya ppm)</b>
D004	Arsenik (As)	5.0
D005	Baryum (Ba)	100.0
D018	Benzen	0.5
D006	Kadmiyum (Cd)	1.0
D019	Karbon Tetraklorit	0.5
D020	Klordan	0.03
D021	Klorobenzen	100.0
D022	Kloroform	6.0
D007	Krom (Cr)	5.0
D023	o-Kresol	200.0
D024	m-Kresol	200.0
D025	p-Kresol	200.0
D026	Kresol	200.0
D016	2,4-D	10.0
D027	1,4-Diklorobenzen	7.5
D028	1,2-Dikloroetan	0.5
D029	1,1-Dikloroetilen	0.7
D030	2,4-Dinitrotoluen	0.13
D012	Endrin	0.02
D031	Heptaklor	0.008
D032	Heksaklorobenzen	0.13
D033	Heksaklorobütadien	0.5
D034	Heksakloroetan	3.0
D008	Kurşun (Pb)	5.0
D013	Lindan	0.4
D009	Civa (Hg)	0.2
D014	Metoksiklor	10.0
D035	Metill etil keton	200.0
D036	Nitrobenzen	2.0
D037	Pentaklorofenol	100.0
D038	Piridin	5.0
D010	Selenyum (Se)	1.0
D011	Gümüş (Ag)	5.0
D039	Tetrakloroetilen	0.7
D015	Toksafen	0.5
D040	Trikloroetilen	0.5
D041	2,4, 5-Trillorofenol	400.0
D042	2,4,6-Triklorofenol	2.0
D017	2,4,5-TP (Silvex)	1.0
D043	Vinil Klorür	0.2

**Çizelge 5.3 :** Amerika’da K061 kodlu EAO baca tozu için düzenli depolanma sınır değerleri.

<b>Kirleticiler</b>	<b>Atıksular</b>	<b>Atıksu Hariç Diğer Atıklar</b>
Antimony	NA	1.15 mg/L TCLP
Arsenic	NA	5.0 mg/L TCLP
Barium	NA	21 mg/L TCLP
Beryllium	NA	1.22 mg/L TCLP
Cadmium	0.69 mg/L	0.11 mg/L TCLP
Chromium (Total)	2.77 mg/L	0.60 mg/L TCLP
Lead	0.69 mg/L	0.75 mg/L TCLP
Mercury	NA	0.025 mg/L TCLP
Nickel	3.98 mg/L	11 mg/L TCLP
Selenium	NA	5.7 mg/L TCLP
Silver	NA	0.14 mg/L TCLP
Thallium	NA	0.20 mg/L TCLP
Zinc	NA	4.3 mg/L TCLP

NA: Uygulanamaz

Türkiye’de ise “Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelik”te 10 02 07 kodu ile ifade edilen EAO baca tozunun düzenli depolama alanlarında depolanabilirliği incelenirken, depolanması düşünülen atıkların depo sahasında yağmur suyu ile reaksiyona girmesi sonucunda toprağı ve yeraltı sularını kirletme potansiyeli dikkate alınarak geliştirilmiş olan standart metoda (TS EN 12457-4) göre yapılması gereken eluatların kirletici analizleri için sınır değerleri Çizelge 5.4’te gösterilmiştir.

Çalışmada, EAO baca tozunun tehlikeli atık olma durumu TCLP limitleri çerçevesinde belirlenmiş ve ekstraksiyon hazırlama metodu olarak TCLP kullanıldığından dolayı “Land Disposal Restriction” kapsamında oluşturulan düzenli depolama sınır değerleri dikkate alınarak EAO baca tozunun depolanabilirlik durumu ortaya konmuştur. EAO baca tozunun başlangıç kirletici sızıntı miktarının belirlenmesi amacıyla TCLP yapılmıştır. Numunenin ağır metal sızdırma seviyesi UNICAM 929 tipi Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Sonuçlar ilgili sınır değerler ile birlikte Çizelge 5.5’te gösterilmiştir.

**Çizelge 5.4 :** “Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik” (Ek-2) atık kabul kriterleri.

Eluatta Bakılacak Kriterler	III. Sınıf Düzenli Depolama Alanı (İnert Atık)	II. Sınıf Düzenli Depolama Alanı (Tehlikesiz Atık)	I. Sınıf Düzenli Depolama Alanı (Tehlikeli Atık)
	(mg/Lt)	(mg/Lt)	(mg/Lt)
As (Arsenik)	0,05	0,2	2,5
Ba (Baryum)	2	10	30
Cd (Kadmiyum)	0,004	0,1	0,5
Cr (Toplam Krom)	0,05	1	7
Cu (Bakır)	0,2	5	10
Hg (Civa)	0,001	0,02	0,2
Mo (Molibden)	0,05	1	3
Ni (Nikel)	0,04	1	4
Pb(Kurşun)	0,05	1	5
Sb (Antimon)	0,006	0,07	0,5
Se(Selenyum)	0,01	0,05	0,7
Zn (Çinko)	0,4	5	20
Klorür	80	1500	2500
Florür	1	15	50
Sülfat	100 <sup>[1]</sup>	2000	5000
ÇOK (Çözünmüş Organik Karbon) <sup>[2]</sup>	50	80	100
TÇK (Toplam Çözünmüş katı) <sup>[3]</sup>	400	6000	10000
Fenol İndeksi	0,1		
<b>Orijinal Atıkta Bakılacak Kriterler</b>			
TOC(Toplam Organik Karbon) (%)	3	5	6
BTEX(benzen, toluen, etilbenzen ve xylenes) (mg/kg)	6		
PCBs (mg/kg)	1		
Mineral yağ (mg/kg)	500		
LOI ( Kızdırma Kaybı) (%)			10

[1] Eğer atık; sülfat için bu kriteri sağlayamıyorsa; 600 mg/Lt değerini aşmamak kaydı ile kabul kriterlerine uygun olduğu kabul edilir.

[2] Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) sınır değeri atığın kendi pH değerinde sağlanamıyorsa, pH 7,5 – 8 değerinde test tekrarlanır ve sınır değer aşılırsa; Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) değerinin kabul kriterlerine uygun olduğu kabul edilir.

[3] Toplam çözünmüş katı madde değerleri (TÇK), sülfat ve klor değerlerine alternatif olarak kullanılabilir.

Çalışmada, EAO baca tozunun tehlikeli atık olma durumu TCLP limitleri çerçevesinde belirlenmiş ve ekstraksiyon hazırlama metodu olarak TCLP kullanıldığından dolayı “Land Disposal Restriction” kapsamında oluşturulan düzenli depolama sınır değerleri dikkate alınarak EAO baca tozunun depolanabilirlik durumu ortaya konmuştur. EAO baca tozunun başlangıç kirletici sızıntı miktarının belirlenmesi amacıyla TCLP yapılmıştır. Numunenin ağır metal sızdırma seviyesi UNICAM 929 tipi Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Sonuçlar ilgili sınır değerler ile birlikte Çizelge 5.5’te gösterilmiştir.

**Çizelge 5.5 :** EAO baca tozunun ağır metal sızdırma seviyesi ve ilgili yönetmeliklerin sınır değerleri ile karşılaştırılması.

<b>Kirleticiler</b>	<b>EAO Baca Tozu Ölçüm Sonuçları (mg/L)</b>	<b>EPA TCLP Test Sınır Değerleri (mg/L)</b>	<b>EPA Düzenli Depolama Sınır Değerleri (mg/L)</b>
<b>Nikel (Ni)</b>	<0,25	-	11,0
<b>Mangan (Mn)</b>	10,84	-	-
<b>Demir (Fe)</b>	< 0,25	-	-
<b>Kurşun (Pb)</b>	14,9	5,0	0,75
<b>Çinko (Zn)</b>	1539	-	4,3
<b>Bakır (Cu)</b>	0,97	-	-
<b>Kadmiyum (Cd)</b>	17,64	1,0	0,11
<b>Krom (Cr)</b>	<0,25	5,0	0,6

Stabilizasyon/Solidifikasyon uygulaması yapılmamış, ham haldeki EAO baca tozuna yapılan TCLP testi sonucunda Pb ve Cd’un TCLP limitlerini aştığı görülmektedir. TCLP ekstraksiyonunda 14,9 mg/l Pb, 17,64 mg/L Cd, 1539 mg/L Zn bulunmuştur. Kurşun ve kadmiyum için konsantrasyona bağlı olarak EPA K061 kodlu EAO baca tozu toksik özellik gösterdiğinden dolayı tehlikeli atık olarak kabul edilmiştir.

Zn, Pb ve Cd’un katı atık kütesinden ne kadarının sıvı faza geçtiğinin hesabı yapıldığında atık içerisinde ağırlıkça %35,95 oranında bulunan Zn’nun %8,5’i, %5,08 oranında bulunan Pb’nin % 0,5’i sıvı faza geçtiği yaklaşık olarak hesaplanarak belirlenmiştir.

EPA düzenli depolama kriterlerine bakıldığında ise, Zn, Pb ve Cd’un sınır değerlerini aştığı ve bu atığın bu hali ile arıtılmadan depolanamayacağı ortaya konulmuştur. Bu nedenle EAO baca tozunun S/S yöntemi ile arıtımı gerçekleştirilerek, ağır metal

sızma değerleri depolama sınır değerlerini karşılayacak seviyeye indirilmeye ve atığın yapı materyali olarak geri kazanılabilirliği belirlenmeye çalışılmıştır.

### **5.1.2 Bağlayıcı madde seçimi ve karakterizasyonu**

Literatürde, EAO baca tozu numunesine uygulanan S/S teknolojisi ile ilgili yapılmış çalışmalar incelendiğinde bir çok bağlayıcı madde kullanılarak denemeler yapıldığı görülmektedir. Ağır metal davranışlarını sınırlama veriminin yüksek olduğu inorganik sistemler, özellikle çimento bazlı sistemler tercih edilmektedir.

Fernandez, A. I., ve diğerleri, (2003) yaptıkları çalışmada EAO baca tozu arıtımında en çok tercih edilen bağlayıcı sisteminin çimento ve kireçten oluşan karışım sistemleri olduğu belirtmişlerdir. Benzer şekilde Salihoğlu, G. (2007) yaptığı tez çalışmasında, uçucu kül, tufal, çimento fırını tozu gibi birçok puzolanik bağlayıcı sistemleri ile çalışmış, fakat sonunda en uygun S/S veriminin çimento ve kireç karışımı ile sağlandığı sonucuna varmıştır. Pereira, C. F. Ve diğerleri (2007) çalışmalarında çimento+uçucu kül ve kireç + uçucu kül sistemlerinin EAO baca tozu stabilizasyonunda kullanılan yaygın uygulamaları arasında olduğu belirtmişlerdir. Glasser F. B, (1997) uyguladığı bir çalışmada cüruf ve uçucu kül karışı ile yapılan EAO baca tozu S/S çalışmalarının ekonomik ve avantajlı olduğunu belirtmiştir.

Fernandez, A.I ve diğerleri (2003)'nin yaptıkları çalışmada yeni bir bağlayıcı türü olarak önerdikleri düşük kalite MgO'i (LG MgO) kirece alternatif bir katkı maddesi olarak kullanmışlardır. Sadece düşük kalite MgO'i EAO baca tozu stabilizasyonunda uygulayarak yaklaşık %28 oranında atığı EPA yönetmeliklerine uygun olarak verimli bir şekilde bertaraf etmişlerdir. Sadece kireç kullanılarak yapılan EAO baca tozu S/S uygulamalarında sistemin yüksek pH'lara ulaşmasından dolayı Pb'nin tekrar çözünür duruma geldiği ve EAO içeriğinde önemli oranda bulunan Pb'nin arıtımını güçleştirdiğini belirtmişler ve buna karşılık MgO'in S/S sisteminin pH'ını 9-10 aralığında tamponlayarak ağır metallerin minimum çözünürlüğe sahip olduğu pH aralığında kalmasını sağladığına değinmişlerdir. Fakat literatür araştırmasında düşük kalite MgO ile yapılan stabilizasyon çalışmalarının oldukça sınırlı sayıda olduğu görülmüştür ve geliştirilmeye ihtiyaç duyulduğu anlaşılmıştır.

Bu amaçla LG MgO'in çimento ile beraber kullanılarak oluşturulacak sistemin kirletici davranışlarına etkisinin anlaşılabilmesi ve uygulanabilirliğinin ortaya konması düşüncesiyle, bu bağlayıcıların kullanıldığı S/S çalışmasının yapılmasına



karar verilmiştir. Literatürde çimento ve düşük kalite MgO karışımı ile S/S uygulaması örneklerine ulaşılamamıştır. Sadece İngiltere’de Surrey Üniversite’sinde bu konuda bir çalışma yürütülmektedir. Çimento ve LG MgO’dan oluşan karışım 1/1 ile 1/7 (Portland Çimentosu/LG MgO) arasında değişen bağlayıcı oranlarında bloklar hazırlanarak denemeler yapılmıştır (Çubukçuoğlu, B., 2009) Çalışmaların halen devam etmesinden dolayı konuyla ilgili sonuçlar değerlendirilememiştir.

Bu çalışmada, çimento ve LG MgO karışımından oluşan ve 1/0,5 ile 1/5 (Portland Çimento/LG MgO) arasında değişen bağlayıcı oranlarında çalışılmıştır. Bu bağlayıcı oranları ağırlıkça toplam katı blok kütlelerinin %20, %30 ve %40 EAO baca tozu eklenerek denemeler gerçekleştirilmiştir.

Çalışma kapsamında, “Akdeniz Mineral A.Ş” firmasına ait Eskişehir’de bulunan tesisden LG MgO temin edilmiştir. LG MgO, 1100 °C’de çalışan döner fırınlarda manyezitin kalsinasyonu sonucu yan ürün olarak oluşur. Uçucu tozlar siklonlarda torba filtrelerle tutulurlar. Daha sonra su verilerek uzun süre normal hava koşullarında beklemeye bırakılır. Bunun sonucunda kireç içeriğinin karbonizasyonunda Magnezyum hidroksit çözünürlüğü ile pH 10,5 dengesi oluşturulur.

Düşük maliyetli bağlayıcı maddelerinin kullanımı atık bertarafında uygun olacağı için düşük MgO içeriğine sahip ürün temin edilmiştir. Kireçle kıyaslandığında MgO’in fiyatı 4-10 kat kadar fazladır. O yüzden stabilizasyon çalışmalarında düşük kalite MgO tercih edilir. Akdeniz Mineral A.Ş firmasından iki ayrı LG MgO emin edilmiştir. Bunlardan biri %20 EAO baca tozu S/S’inde diğeri ise %30 ve %40 EAO baca tozu S/S’inde kullanılmıştır. Çizelge 5.6 bu iki ayrı LG MgO’in kimyasal karakterizasyonu Rigaku ZSX Primus II XRF cihazı ile ölçülerek verilmiştir.

Çalışma kapsamında kullanılan diğer bağlayıcı madde çimentodur. Portland çimentosu üretiminde öncelikle kalkerli ve killi malzemelerden oluşan hammadde karışımı yüksek sıcaklıklara (1350 – 1450 °C) kadar pişirilmekte ve klinker elde edilmektedir. Klinkerin temel hammaddeleri olan kalker ve kil doğada saf halde bulunmamakta ve bunların içinde çeşitli yabancı maddeler de yer almaktadır. Bu nedenle portland çimentolarının yaklaşık %90’ını oluşturan CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi temel bileşenler dışında MgO ve SO<sub>3</sub> ve alkali oksitleri gibi bazı minör bileşenlerde bulunmaktadır. Daha sonra sıcaklığı çevre sıcaklığına kadar düşürülmüş

olan klinkere %3 - %6 oranında alçıtaşı ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) katılarak bu iki malzeme birlikte öğütülmektedir. Portland çimentosunu oluşturan oksitler ve miktarları Çizelge 5.7’de gösterilmiştir.

**Çizelge 5.6 :** Çalışmada kullanılan LG MgO’lerin kimyasal karakterizasyonları.

Bileşenler (Oksit Form)	Ağırlıkça %	
	%20 EAO Baca Tozu İçerikli S/S Bloklarının Yapımında Kullanılan LG MgO	%30 ve %40 EAO Baca Tozu İçerikli S/S Bloklarının Yapımında Kullanılan LG MgO
MgO	% 70 – 73	80,07
SiO <sub>2</sub>	% 20 – 22	15,82
CaO	% 2 – 3	2,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% 1 – 3	1,45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,23
NiO	-	0,17
MnO	-	0,09
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,04
Cl	-	0,02
ZnO	-	0,02
SO <sub>3</sub>	-	0,02
K <sub>2</sub> O	-	0,01

**Çizelge 5.7 :** Portland çimentosunu oluşturan oksitler ve miktarları.

Kimyasal Bileşim	Ağırlıkça %
CaO	61-67
SiO <sub>2</sub>	17-24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3-8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-6
MgO	0,1-4
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0,5-1,5
SO <sub>3</sub>	1-3

EAO baca tozu ile yapılacak bloklarda TS EN 197-1 standardına uygun olarak üretilmiş AKÇANSA Tip I 42,5 R Portland çimentosu kullanılmıştır. PÇ ibaresi portland çimentosunun simgesi olup, 42,5 rakamı, 28 günde istenen minimum mukavemet değerini göstermektedir.

### 5.1.3 Stabilizasyon/Solidifikasyon uygulaması

EAO baca tozunun stabilizasyon/solidifikasyonu uygulamasında, Tip I 42,5 R Portland Çimentosu (PÇ) ve düşük kalite MgO (LG MgO) olmak üzere iki tür

bağlayıcı madde kullanılmıştır. Üç farklı EAO baca tozu oranı için (%20, %30 ve %40), çimento/LG MgO oranı 1/0,5 ile 1/5 arasından değişen 6 farklı bağlayıcı oranında S/S denemeleri yapılmıştır. Ayrıca LG MgO'in S/S prosesine etkisinin belirlenmesi için bağlayıcı olarak LG MgO'in kullanılmadığı sadece çimento ve atıktan oluşan S/S ürünleri de üretilmiştir.

EAO baca tozu, çimento ve LG MgO karışımından oluşan pasta örnekleri hazırlanmadan önce, granüler halde bulunan EAO baca tozu numunesi kurutulduktan sonra partikül boyutu 1,2 mm'den küçük olacak şekilde öğütülmüş ve homojenliğin sağlanması için karıştırıldıktan sonra bu haliyle pasta örneklerinin hazırlanışında kullanılmıştır.

Pasta örneklerine eklenen su miktarı, farklı bağlayıcı oranlarında çalışıldığından dolayı sabit bir değer belirlenmemiştir. Belirli bir kıvam baz alınarak o kıvamı sağlayacak su miktarları ile çalışılmıştır. Çizelge 5.8, Çizelge 5.9 ve Çizelge 5.10'da pasta örneklerinin hazırlanışı sırasında kullanılan bileşen miktarları gösterilmektedir.

**Çizelge 5.8 : %20 EAO baca tozu içeren pasta örneklerinin bileşen miktarları.**

EAO Baca Tozu	Oran		Ağırlık (gram)				Su/Katı Oranı
	Çimento	LG MgO	Atık	Çimento	LG MgO	Su	
%20	1	0,5	375	1000	500	450	0,24
%20	1	1	375	750	750	480	0,26
%20	1	2	375	500	1000	544	0,29
%20	1	3	375	375	1125	550	0,30
%20	1	4	375	300	1200	590	0,32
%20	1	5	375	250	1250	580	0,31
%20	%80	-	375	1500	-	425	0,23

**Çizelge 5.9 : %30 EAO baca tozu içeren pasta örneklerinin bileşen miktarları.**

EAO Baca Tozu	Oran		Ağırlık (gram)				Su/Katı Oranı
	Çimento	LG MgO	Atık	Çimento	LG MgO	Su	
%30	1	0,5	570	886,7	443,3	380,6	0,200
%30	1	1	570	665	665	382,0	0,201
%30	1	2	570	443,3	886,7	406,3	0,213
%30	1	3	570	332,5	997,5	410,8	0,216
%30	1	4	570	266	1064	423,3	0,222
%30	1	5	570	221,7	1108,3	426,0	0,224
%30	%70	-	570	1330	-	396,0	0,208

**Çizelge 5.10 :** %40 EAO baca tozu içeren pasta örneklerinin bileşen miktarları.

EAO Baca Tozu	Oran		Ağırlık (gram)				Su/Katı Oranı
	Çimento	LG MgO	Atık	Çimento	LG MgO	Su	
%40	1	0,5	700	700	350	325,2	0,185
%40	1	1	700	525	525	341,8	0,195
%40	1	2	700	350	700	346,1	0,198
%40	1	3	700	262,5	787,5	351,2	0,200
%40	1	4	700	210	840	356,4	0,203
%40	1	5	700	175	875	356,5	0,203
%40	%60	-	700	1050	-	338	0,193

Yukarıdaki tablolarda gösterilen bileşen miktarlarına uygun şekilde; EAO baca tozu, çimento ve LG MgO iyice karıştırıldıktan sonra su eklenerek UTEST manuel çimento karıştırıcısı ile önce yavaş (kendi eksenini etrafında  $140 \pm 5$  devir/dak., kabın eksenini etrafında  $62 \pm 5$  devir/dak.) ve ardından hızlı (kendi eksenini etrafında  $285 \pm 10$  devir/dak., kabın eksenini etrafında  $125 \pm 10$  devir/dak.) karıştırılarak yaklaşık 4 dk içinde  $4 \times 4 \times 16$  boyutlarındaki harç kalıplarına dökülmüşlerdir. Bütün pasta numuneleri TS EN 12390-2'ye uygun olarak hazırlanmıştır.



**Şekil 5.2 :** Kalıplara dökülen pasta örnekleri ve kalıptan çıkarılan S/S blokları.

Harç kalıpları öncelikle yarısına kadar doldurulmuş ardından vibrasyon masası ile 60 sn'de 60 sarsma uygulanarak, kalıp içerisinde boşluk kalmaması sağlanmıştır. Karışımın diğer yarısı eklenerek sarsma işlemi tekrarlanmış ve iki aşamalı olarak kalıplara dökülmüştür. Bu şekilde kalıbın her noktası doldurulan ve sıkıştırılan karışım 24 - 48 saat kalıplarda priz alması için bekletilmişlerdir. Özellikle %40 atık içeren S/S ürünlerinin priz alma süresi oldukça geciktiği için kalıplarda 48 saate kadar tutulmuşlardır. Örnekler kalıplardan çıkarıldıktan sonra 7 ve 28 günlük su kürüne tabi tutularak gerekli performans testleri uygulanmıştır.

#### 5.1.4 S/S performansının değerlendirilmesi

Oluşturulan S/S katı ürünlerinin kür süreleri sonunda hem mühendislik özelliklerinin hemde blok içerisinde bulunan kirletici çevresel davranışlarının belirlenmesi amacıyla çeşitli analizlerin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Çalışma kapsamında, S/S bloklarının yapısal özelliklerinin ortaya konması amacıyla, eğilmede çekme ve basınç dayanımı deneyleri gerçekleştirilmiştir. Blokların çevresel özelliklerinin belirlenmesi için ise TCLP (Toksosite Karakteristik Sızdırma Prosedürü) testi ile eluatlar hazırlanarak ağır metal sızdırma seviyeleri ölçülmüştür. Ayrıca blokların asidik çevresel koşullara olan direncinin belirlenmesi amacıyla ANC (Asit Nötralizasyon Kapasitesi) testi gerçekleştirilmiştir.

S/S bloklarının mühendislik özelliklerinin ortaya konması için yapılan bütün testler 3 tekrar yapılarak gerçekleştirilmiştir. TCLP ekstraksiyon yöntemi ile ağır metal konsantrasyonlarının belirlenmesi ve ANC analizi her karışım oranı için üretilen 3 S/S bloğunun kırılıp karıştırılarak elde edilen homojen numuneden tekil olarak yapılmıştır.

Eğilmede çekme dayanımı, basınç dayanımı ve TCLP testi 7 ve 28 günlük kür süreleri sonunda ölçülmüştür. ANC ise 28 günlük S/S bloklarına uygulanmışlardır.

Kür havuzundan 7. ve 28. günlerde çıkarılan 4×4×16 cm ebatlarındaki bloklar kuruduktan sonra öncelikle eğilmede çekme deneyi yapılır. Burada her bir kırılan S/S bloğunun yarım parçalarına basınç dayanım testi uygulanır. Elde edilen kırık bloklar 9,5 mm'den küçük olacak şekilde parçalanarak çevresel analizler için uygun hale getirilir.



**Şekil 5.3 :** Yapısal analizler sonrasında çevresel analizlerde kullanılmak üzere parçalanmış S/S blok numuneleri.

### 5.1.4.1 Dayanım Testleri

#### Basınç Dayanım Deneyleri

Betonun basınç dayanımı, eksenel basınç yükü etkisi altındaki betonun kırılmamak için gösterebileceği direnme kabiliyeti (eksenel basınç yükü etkisiyle, betonda oluşan maksimum gerilme) olarak tanımlanmaktadır.

Betonda araştırılan değişik dayanım türleri arasında mühendislik uygulamalarında en çok kullanılanı basınç dayanımıdır. Bunun nedenleri (Anonim 2008);

- Basınç dayanımının bulunabilmesi için uygulanan deney yöntemleri diğer dayanım türlerinin bulunabilmesi için uygulanan yöntemlerden daha basittir.
- Hemen hemen tüm yapıların tasarımında, betonun basınç dayanımı değeri esas alınmaktadır. Birçok yapıda, betonun önemli miktarda çekme, eğilme, yorulma gibi değişik yüklere maruz kalmayacağı varsayılmakta ve betonun üzerine gelen en önemli yüklerin basınç yükleri oldukları kabul edilerek hesap yapılmaktadır.
- Betonun basınç dayanımı ile çekme ve eğilme dayanımları arasında, yaklaşık da olsa, bir korelasyon bulunmaktadır. Bu nedenle, basınç dayanımı bilindiği takdirde, diğer türdeki dayanımların büyüklükleri hakkında da bir fikir elde edilebilmektedir
- Basınç dayanımının bilinmesi, betonun diğer özellikleri hakkında kalitatif bilgi sağlamaktadır. Örneğin, basınç dayanımının yüksek olması, betondaki su geçirimsizliğin az olduğunu ve dayanıklılığın yüksek olduğunu işaret etmektedir.

Bu nedenlerden ötürü çalışmada basınç dayanımı yapılarak üretilen S/S bloklarının yapısal durumu ortaya konmak istenmiş ve EAO baca tozunun S/S yöntemi ile geri kazanımının uygunluğu araştırılmıştır.

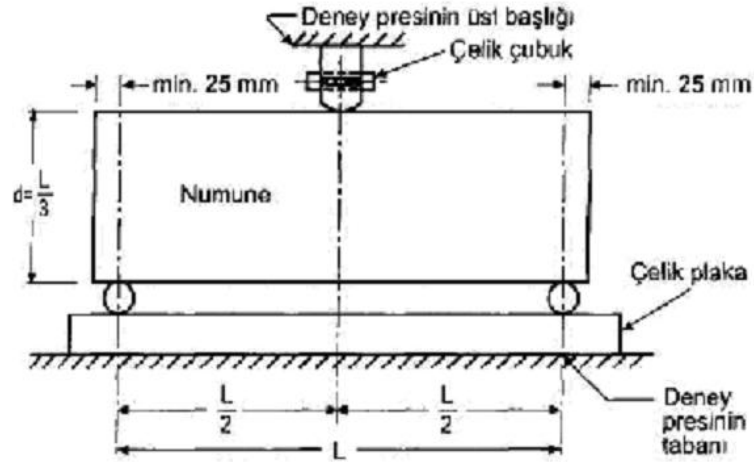
TS EN 12390-3 standardına uygun olarak 4×4×16 boyutlarındaki S/S blokları ELE Autotest 3000 modeli basınç presisi kullanılarak, yükleme hızı saniyede 0,2 kN/mm<sup>2</sup> olacak şekilde basınç dayanım ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bazı S/S bloklarının çok düşük basınç dayanımlarına sahip olmasından ötürü 10 kN/mm<sup>2</sup>'den az basınç dayanımına sahip blok numunelerinin basınç dayanımları Alfred J. Amsler & Co

basınç presi kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler, 7. ve 28. günlerde yapılmıştır ve basınç dayanımlarındaki gelişim izlenmiştir.

### Eğilmede Çekme Deneyi

Betonun çekme dayanımı, "betonda çekme etkisi yaratacak kuvvetlerin neden olacağı şekil değiştirmelere ve kırılmaya karşı, betonun gösterebileceği direnme kabiliyeti" olarak tanımlanmaktadır. Basit bir beton kiriş üzerindeki eğilme yükleri, kiriş kesitinde kesme kuvveti ve eğilme momenti yaratmaktadır. Eğilme momenti, kirişteki tarafsız eksenin üstünde kalan bölgede basınç gerilmesi, altında kalan bölgede ise, çekme gerilmesi meydana getirmektedir (Anonim, 2008). Betonda oluşan çekme kuvvetleri, betonun çatlamasına ve kırılmasına yol açan en önemli neden olarak kabul edilmektedirler.

S/S bloklarının eğilmede çekme dayanımının bulunabilmesi için  $4 \times 4 \times 16$  cm boyutlarına sahip numuneler hazırlanmakta ve Şekil 5.4'te görüldüğü gibi bloğun oturtulduğu mesnetlerin arasındaki mesafenin orta noktasından ( $L/2$  mesafesinden) yüklenme yapılarak deney gerçekleştirilmektedir. Eğilmede çekme deneyinde, orta noktadan yüklenen dikdörtgen kesitli S/S bloğu numunelerinde kesme kuvvetleri ve momentler meydana gelmektedir.



**Şekil 5.4 :** S/S bloğunun orta noktasından yüklenmesi durumunda eğilme deneyi yöntemi.

Deneyler, yükleme hızı dakikada  $10 \text{ kgf/cm}^2$ 'yi aşmayacak şekilde TS EN 12390-5 standardına uygun olarak yapılmıştır. S/S bloklarına eğilmede çekme deneyi 7. ve 28. günlerde yapılmış ve dayanımlarındaki gelişim izlenmiştir.

#### **5.1.4.2 Ekstraksiyon Testleri**

EAO baca tozunda bulunan kirleticilerin yani ağır metallerin S/S yöntemi ile arıtımından sonraki davranışlarının incelenip, S/S'in çevresel performansını ortaya koymak için S/S bloklarına TCLP ve ANC testleri yapılmıştır.

#### **TCLP (Toksosite Karakteristik Sızdırma Prosedürü)**

Amerika'da EPA tarafından belirlenen bu test metodu ile düzenli depolama sahalarında bulunan atıkların maruz kaldığı asidik koşullar simule edilerek uzun süreler boyunca bu şartlara maruz kalması durumunda atık içeriğindeki kirleticilerin sızma durumlarını ortaya koyan bir ekstraksiyon hazırlama prosedürüdür. S/S yöntemi ile arıtımı gerçekleştirilen EAO baca tozu içeriğinde bulunan yüksek miktardaki Zn, Pb ve Cd'un immobilizasyonunun ve çevreye yayılma potansiyelinin ne derece azaldığının belirlenmesi için TCLP testi yapılmış ve elde edilen ekstraksiyon sıvılarının pH değerleri ve bloktan sıvı faza geçen kirletici konsantrasyonlarının ölçümü gerçekleştirilmiştir. Eluatlardaki Zn, Pb ve Cd konsantrasyonlarının ölçümü, UNICAM 929 tipi Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi ve Horiba-Jobin Yvon Yj 138-Ultrace ICP (Inductively Coupled Plasma) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

TCLP, EPA Test Metodu 1311'e göre uygulanmış olup, basınç dayanımı yapılan S/S blokları, partikül boyutu 9,5 mm'den küçük olacak şekilde öğütülmüştür. Standart bir yüzey alanında deneylerin gerçekleştirilmesi amacıyla 4 - 8mm arasındaki öğütülmüş S/S blok parçaları TCLP testinde kullanılmıştır. Ekstraksiyon sıvısı olarak asetik asit çözeltisi kullanılmıştır. TCLP test metodunda pH değeri  $2,88 \pm 0,05$  ve  $4,93 \pm 0,05$  olmak üzere iki farklı ekstraksiyon sıvısı mevcuttur. Analizde kullanılacak numunenin alkalitesi ve asit tamponlama kapasitesine göre kullanılacak ekstraksiyon sıvısına karar verilir. Yapılan ön çalışma sonrasında S/S bloklarının TCLP analizinde, pH değeri  $2,88 \pm 0,05$  olan "ekstraksiyon sıvısı 2" kullanılmıştır. "Ekstraksiyon sıvısı 2" metot gereği, 5,7 mL asetik asitin 1L' distile suya seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

Uygun boyutu getirilmiş numuneler 20:1 sıvı:kati oranını sağlayacak şekilde 50g numune 1L ekstraksiyon sıvısına konarak  $18 \pm 2$  saat çalkalanmaya bırakılmıştır. Çalkalama işlemi Gallenkamp orbital çalkalayıcı ile 220 rpm'de gerçekleştirilmiştir.  $18 \pm 2$  saat sonunda çalkalayıcıdan çıkarılan numune  $0,8 \mu\text{m}$ 'lik cam yünü elyaf



filtreden süzülerek ekstraksiyonun nihai pH değeri ölçülmüştür. Bu pH değerleri S/S bloklarından sızan ağır metal konsantrasyonları ile yakından ilişkili olduğundan büyük önem arz etmektedir. Daha sonra süzülen eluat 0,45 µm'lik filtreden çözülerek nitrik asit ile asitlendirildikten sonra Zn, Pb ve Cd için gerekli ölçümler ICP ve AAS cihazlarında yapılmıştır. TCLP testinin ayrıntıları Ek-1'te bulunmaktadır.

TCLP, hem 7 gün hemde 28 günlük bloklara uygulanmıştır. TCLP ekstraksiyonları %20 ve %40 atık içeren bloklar için tekil olarak gerçekleştirilmiş olmasına rağmen, %30 atık içeren bloklar için ise 3 tekrar yapılmıştır. %20 ve %40 atık içeren blokların tekil ekstraksiyon örnekleri, mühendislik özellikleri için her karışım oranı için hazırlanan 3 adet bloğun karışımından elde edilen numuneler ile yapılmıştır.

#### **Asit Nötralizasyon Kapasitesi (ANC)**

ANC analizi, kurutulmuş ve parçalanmış S/S blok örneklerinin, çeşitli asidite düzeylerine sahip çözeltiler ile ekstrakte edilmesine dayanan bu analiz stabilize katılaştırılmış numunelerin asidik koşullara ne kadar dirençli olduğunu ve alkali koşullarda kalma isteğini ortaya koymakta olduğundan bu çalışma açısından oldukça önemlidir. Çünkü EAO baca tozu içerisinde bulunan Zn, Pb ve Cd'un yaklaşık olarak çözünürlüklerinin en az olduğu pH değeri 10-11 aralığında yani alkali şartlardadır. Bu nedenle elde edilen S/S ürünü bu pH aralığında kalmak için ne kadar direnç gösterirse, ağır metalleri sızdırma düzeyini o derece sınırlamış oluruz. Bu durumun değerlendirilmesi açısından, çalışma kapsamında %20, %30 ve %40 atık içeren numuneler ANC yapılarak asit nötralizasyon kapasiteleri ortaya koyulmuştur.

Asit nötralizasyon kapasitesinin farklı uygulama çeşitleri olmasına rağmen, bu çalışmada EPA dokümanlarında (EPA, 1989) önerilen analiz parametreleri çerçevesinde deneyler gerçekleştirilmiştir.

150µm boyutlarında öğütülmüş S/S blokları 3:1 sıvı:kati oranını sağlayacak şekilde gram numune başına eklenen ekivalent asit miktarı arttırılarak (en az 10 numune olacak şekilde) 24 saat çalkalamaya bırakılmışlardır. Elde edilen ekstraksiyonlardan faz ayrımı yapıldıktan sonra pH değerleri ölçülerek ekivalent miktarındaki artışa karşılık gelen pH değişimi grafiği çizilerek, pH'da meydana gelen değişimler incelenmiştir. pH'ta meydana gelen ani düşüş, tamponlama özelliğinin kaybolduğunu

göstermektedir. pH seviyesinin artan asit konsantrasyonuna rağmen sabit kalması, atığın asitleri tamponlama özelliğinin devam ettiğini göstermektedir.

ANC analizi, bütün atık oranları için 28 günlük S/S bloklarına uygulanmıştır. ANC ile ilgili ayrıntılı bilgiye Ek-2’te bulunmaktadır.

## **5.2 Bulgular ve Değerlendirme**

Çalışmada Tip I 42,5 R Portland Çimentosu ve LG MgO kullanımının S/S prosesinin verimliliğine etkisini belirlemek için üç farklı atık oranı ile çalışılmaya karar verilmiştir. Bloklar %20, %30 ve %40 elektrik ark ocağı baca tozu içerecek şekilde hazırlanmıştır.

Bu oranların karar verilmesi sürecinde, literatürden elde edilen veriler ışığında %20 atık içeren S/S blokların yapımına karar verilmiştir. %20 atık içeren bloklara sızdırma testleri ve mekanik testler yapılarak ağır metal sızdırma değerleri ve yapısal özelliklerinin ortaya konulmuş ve elde edilen veriler değerlendirilerek %40 atık içeren bloklarının yapımına karar verilmiştir. Bu karardaki en büyük etken, %20 atık içeren bloklarda yüksek basınç dayanımları ve çok düşük değerlerde ağır metal sızdırma seviyeleri ölçülmüştür. Çok düşük sızdırma durumlarında bağlayıcı oranlarındaki farklılıkların stabilizasyon/solidifikasyon prosesine etkisi anlamlı bir şekilde karşılaştırılmadığından dolayı atık oranının artırımına karar verilmiştir.

%40 atık içeren bloklara aynı performans deneyleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar EAO baca tozunun yeterli verimde arıtılmadığını göstermiştir. Özellikle bloklardan sızan Zn miktarının oldukça yüksek değerlerde olduğu görülmüştür. Çimento ve düşük kalite MgO kullanılarak S/S prosesi ile bertaraf edilebilecek maksimum atık miktarının belirlenmesi için daha az atık içerecek şekilde farklı bir atık oranında çalışma gereksinimi doğmuştur.

Çalışılan bütün atık oranları için, çimento/LG MgO oranı 1/0,5, 1/1, 1/2, 1/3, 1/4 ve 1/5 olarak belirlenmiş ve sıralanan bütün bağlayıcı oranlarında S/S denemeleri yapılmıştır.

Oluşturulan S/S bloklarının TCLP testi ile ekstrakte edilmesi sağlanarak Zn, Pb ve Cd’un sızıntıdaki miktarları ölçülmüştür ve nihai ekstraksiyon pH seviyesi ile ilişki belirlenmiştir. Ağır metallerin S/S bloklarından sızma potansiyellerini belirleyen en önemli mekanizmalardan biri olan pH sistemi, <9,5mm boyutlarındaki blok

parçalarının 18 saat çalkalanma sonrası ekstraksiyon sıvısındaki pH değişimi ortaya konulmuştur. Ekstraksiyon sıvısının nihai pH değeri, sızan ağır metal miktarını belirleyen ana unsurudur.

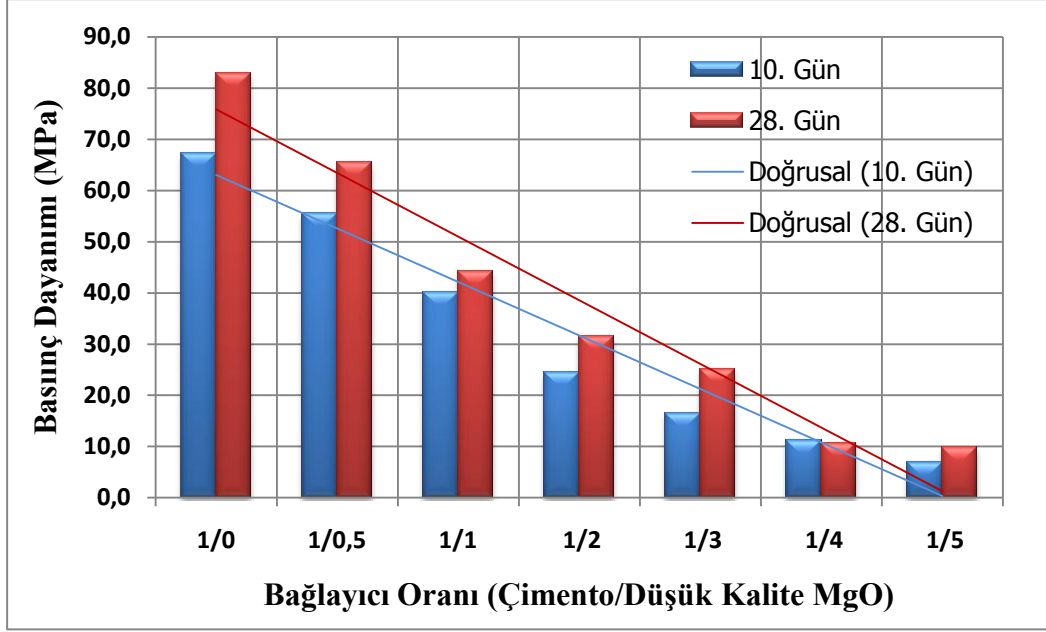
Basınç dayanımı ve eğilmede çekme deneyleri ile atıkların yapısal özellikleri belirlenmiştir. Bu sayede S/S ürünlerinin depolama sahalarında veya geri kazanım uygulamaları esnasında üzerlerine gelebilecek potansiyel yüklerden dolayı yapısal bütünlüğünün korunma düzeyi simüle edilmeye çalışılmıştır.

Aşağıda uygulanan deneylere göre sonuçlar grafikler halinde sunulmuştur.

### **5.2.1 Dayanım Deneyi Sonuçları**

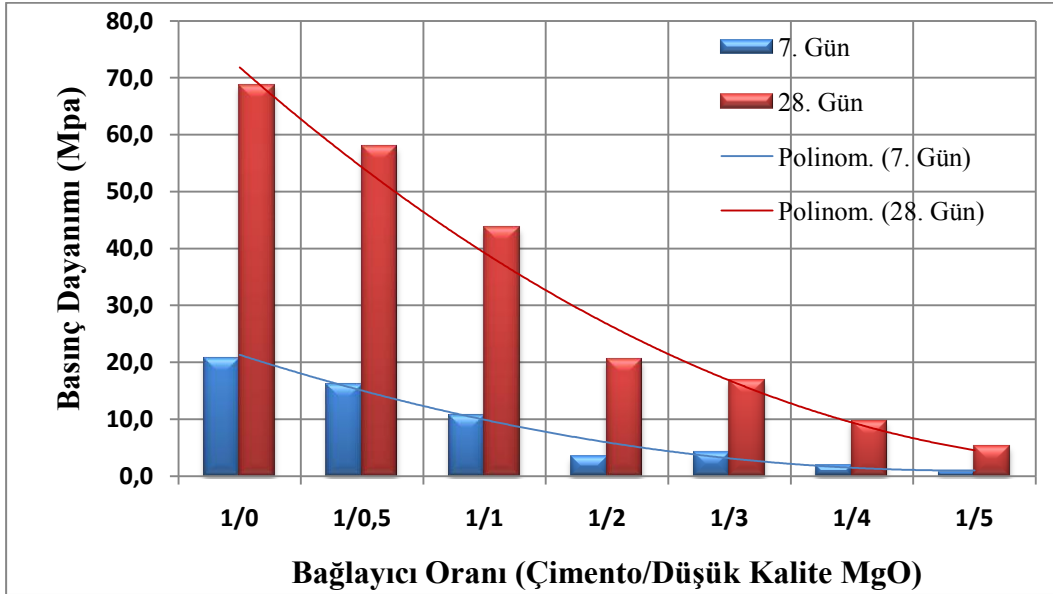
Üretilen S/S bloklarının yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla eğilmede çekme ve basınç dayanım değerleri ölçülmüştür. Basınç dayanım değerleri, yapılan pasta örneklerinde hidrasyon reaksiyonlarının hangi oranda gerçekleştiğinin göstergeleridir. Beton numuneleri basınca karşı önemli dirençler göstermesine rağmen oldukça gevrek bir malzemedir ve çekme kuvvetlerine karşı oldukça zayıftır. Atık numunesi içerisinde bulunan ağır metallerin, betonun çekme kuvvetlerine karşı gösterdiği direnci ne ölçüde etkilediğinin belirlenmesi amacıyla eğilmede çekme deneyi gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.5, Şekil 5.6 ve Şekil 5.7 arasında %20, %30 ve %40 atık içeren S/S bloklarında kullanılan farklı bağlayıcı oranları için 7 ve 28 günlük basınç dayanım değerleri gösterilmektedir.

Şekil 5.5 incelendiğinde bağlayıcı oranlarındaki farklılıkların S/S bloklarının basınç dayanım değerleri üzerinde önemli ölçüde değişikliklere neden olduğu görülebilir. Bağlayıcı madde olarak sadece çimento kullanımı ile en yüksek basınç dayanımı elde edilmiştir. Bağlayıcı madde olarak çimento yerine düşük kalite MgO kullanımının ise basınç dayanımında düşüş meydana getirdiği görülmektedir. Bunun düşüşün meydana gelmesindeki asıl neden düşük kalite MgO'nun puzolanik yapıda olup bağlayıcılık gücünün çimentoya göre düşük olmasıdır. Ayrıca EAO baca tozu numunesinde bulunan Zn ve Pb'nin hidrasyon reaksiyonlarını engelleyerek, priz alma süresinde gecikmelere neden olduğu bilinmektedir.



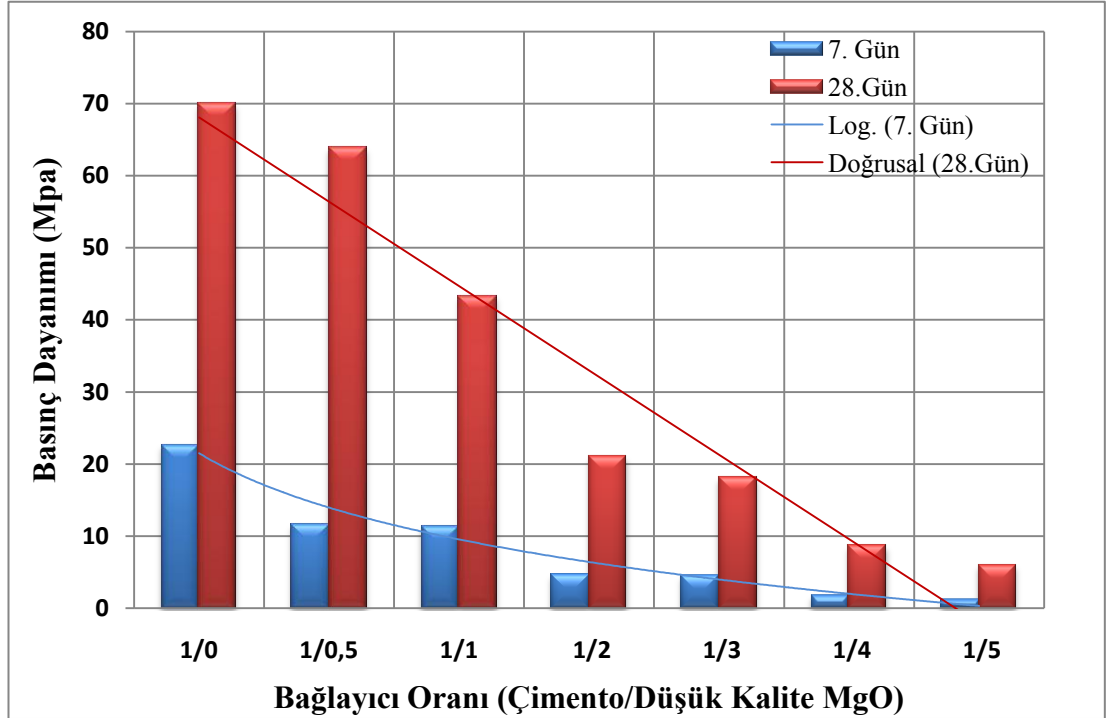
Şekil 5.5 : %20 EAO baca tozu içerikli S/S blokları - Su kürü süresinin basınç dayanımında meydana getirdiği değişim.

Görüldüğü gibi EAO baca tozunun basınç dayanımında küçük oranda bir artış getirdiği sonucu çıkarılabilir. Atık numunesinin yaklaşık yüksek oranda ağır metal içermesinin bu duruma sebebiyet verdiği düşünülmektedir. Literatürde %15 gibi düşük miktarlarda EAO baca tozunun PÇ harçlarının basınç dayanım değerlerini olumsuz etkileyebileceği belirtilmektedir (Skvara ve diğ. 2002). Burada aynı durumu %20 atık içeren numunelerde de görmek mümkündür.



Şekil 5.6 : %30 EAO baca tozu içerikli S/S blokları - Su kürü süresinin basınç dayanımında meydana getirdiği değişim.

%30 EAO baca tozu içeren S/S bloklarında ise durum biraz daha farklıdır. Burada 7 günlük basınç dayanım değerlerinin 28 günlük basınç dayanım değerlerinden oldukça düşük olduğu görülmektedir. Buradan %30 EAO baca tozunda bulunan Zn ve Pb'nin hidratasyon reaksiyonlarını yavaşlattığı sonucuna varılabilir. Çimento tanecikleri üzerinde kalsiyum hidroksizinkat ( $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) çökmesiyle oluşan düşük geçirimsizliğe sahip tabaka, çimento hidratasyonu için gereken su ve iyon transferini engelleyebilmesine rağmen (Asavapisit, S., ve diğ. 1997) 28 gün ve sonraki kür sürelerinde bu olumsuz durumun ortadan kalktığı literatürde belirtilmiştir. Pb'da benzer şekilde alkali koşullarda çözünür formda bulunarak çimentonun hidratasyonunu geciktirir. Fakat bu geciktirme kısa bir periyot için geçerlidir ve 28 günlük kür süresine kadar hidratasyonu geciktirme özelliği önemli ölçüde azalır. (Hamilton, I.W., ve Sammes N.,M., 1998)

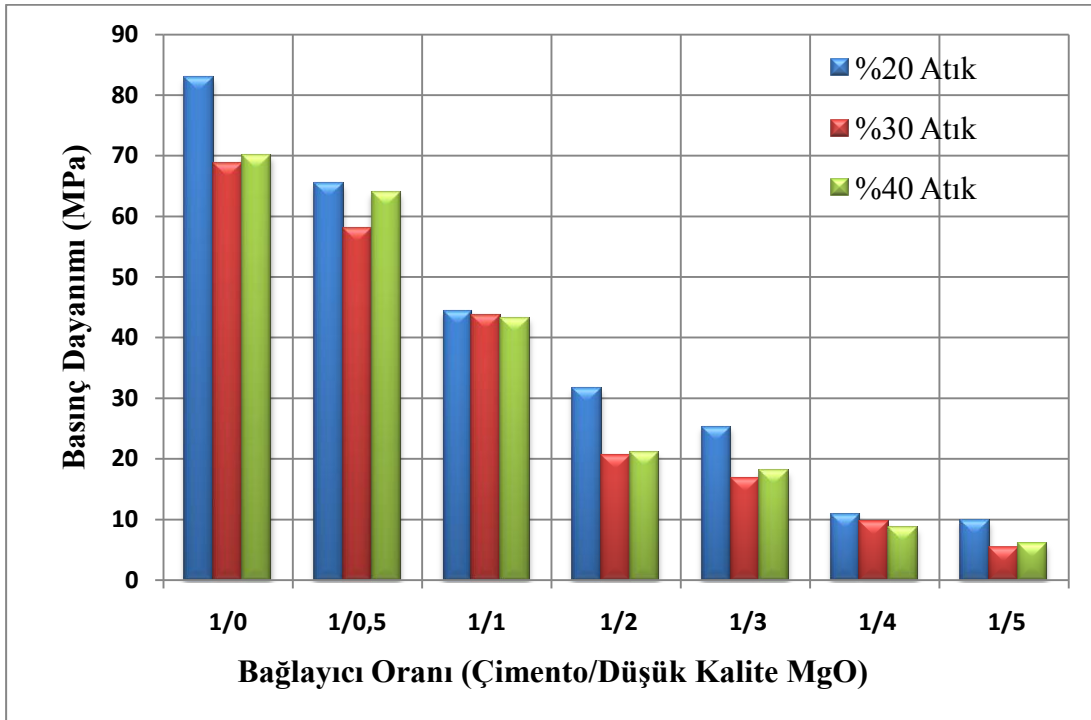


**Şekil 5.7 :** %40 EAO baca tozu içerikli S/S blokları - Su kürü süresinin basınç dayanımına etkisi.

Şekil 5.7'de 7 günlük basınç dayanımlarına bakılarak atığın hidratasyon reaksiyonlarını inhibe ettiği ve sertleşme sürecini uzattığı görülebilmektedir. Özellikle 1/4 ve 1/5 bağlayıcı oranlarında (Çimento/LG MgO) elde edilen basınç dayanımları oldukça azdır. Bu oranlarda LG MgO'in miktarca çimentoya göre çok fazla olması ve hidratasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi için günler mertebesinde zamana gereksinim duyması kısa vadede elde edilen basınç dayanım değerlerinin

düşük olmasına sebebiyet vermektedir. Hidratasyon reaksiyonlarının geç oluşmasını aynı zamanda Zn ve Pb'nin pasta örnekleri içinde yüksek oranlarda bulunması da neden olmaktadır. Atık içeriğinde bulunan Cd ise başlangıç priz süresini hızlandırıcı etkisi bulunmaktadır. Prizin oluşumunun ilk 24 saatinde  $\text{Ca(OH)}_2$  oluşumunu hızlandırır.  $\text{Cd}^{+2}$  ve  $\text{Ca}^{+2}$  iyonları benzer büyüklüğe sahiptirler ve  $\text{Cd(OH)}_2$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ . $\text{Cd(OH)}_2$ 'nin çekirdeğini oluşturduğu tahmin edilmektedir (Asavapisit, S., ve diğ. 1997). Bu nedenle Cd'un atık içeriğindeki konsantrasyonu nispeten yüksek olmasından dolayı %40 atık oranındaki S/S bloklarının 7 günlük basınç dayanımına etki ederek %30 atık içeren S/S bloklarıninkine yakın 7 günlük dayanım değerleri elde edilmiştir.

Yukarıdaki tablolarda her bir atık oranı için ayrı ayrı verilen basınç dayanım değerleri Şekil 5.8'de 28 günlük dayanımları karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.



**Şekil 5.8 :** Farklı atık oranları için 28 günlük basınç dayanımlarının karşılaştırılması.

Şekil 5.8'de görüldüğü üzere, S/S bloklarındaki artan atık oranları için basınç dayanımları azalma eğilimindedir. Sadece çimento ile hazırlanan S/S ürünlerinde basınç dayanımları 70MPa gibi yüksek dayanımlar sergilemektedir. Bağlayıcı madde kullanımında LG MgO miktarının artırıldığı takdirde ise basınç dayanımında önemli miktarda azalma meydana gelmektedir.

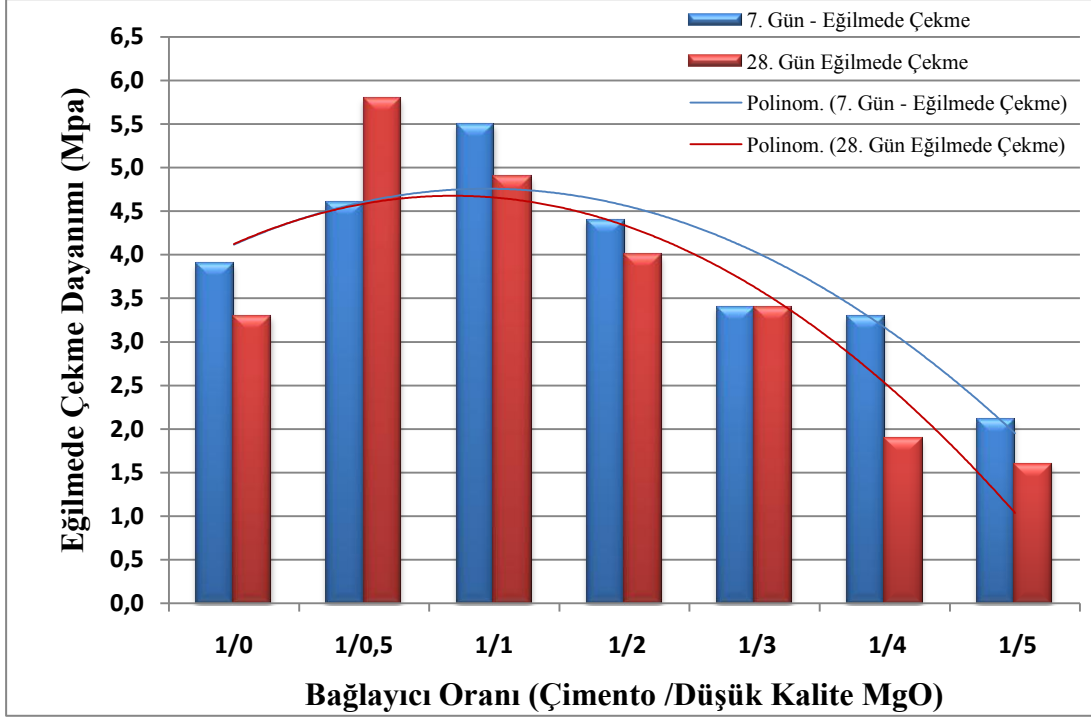
Dikkat edilmesi gereken diğ er bir nokta ise %30 ve %40 atık iç eren numunelerin 28 günlük basınç dayanımları birbirine ç ok yakındır. Atık oranının artmasına rağ men mekanik özelliğ inde bir kayıp yaşanmaması atık bertarafı aç ısında oldukça yararlıdır.

Stabilizasyon/Solidifikasyonun başarılı sayılabilmesi için S/S ürünlerinden beklenen basınç değ eri EPA'ya göre 0,35 MPa, İngiltere standartlarına göre ise 0,7 MPa'dır (Y.M. Chan ve diğ ., 2000). 0,35 MPa'dan yüksek değ erlere sahip S/S blokları btnlğ n koruyabilmektedir. Fakat depolama sahalarında veya geri kazanım uygulamalarında üzerilerine uygulanabilecek basınç yüklerinde parçalanarak bünyelerinde tuttıkları ağ ır metallerin ç evreye yayılma potansiyellerinde artış meydana gelebilir. Buna sebebiyet vermemek için ideal olarak S/S rnlerinin basınç dayanımı 1 MPa'dan yüksek olması istenir (Uçaroğ lu, S., 2002).

Ş ekil 5.8'e baktığ ımız takdirde bütün bağ layıcı oranlarında yapılan denemelerin atık oranının %20'den %40 kadar ç ıkarılmasına rağ men uygun istenilen basınç değ erlerinden yüksek değ erler elde edilmiş tir. Basınç dayanımı 1 MPa değ erinden yüksek olan S/S blokları uygun bir ř ekilde düzenli depolama alanlarında bertaraf edilebilmesine rağ men, geri kazanım uygulamalarında kullanılabilmesi için 10 MPa'lık dayanım aranır (Uçaroğ lu, S., 2002). Geri kazanım için bu koş ul ancak 1/0 ile 1/3 arasındaki bağ layıcı oranlarında sağ lanabilmektedir. 1/4 ve 1/5 bağ layıcı oranlarına sahip S/S blokları bu ř artı ancak %20 atık oranında sağ layabilmektedir.

Bütün bunlara rağ men S/S rnlerinin, mühendislik özellikleri bakımından geri kazanım uygulamalarında kullanılabilmesi için, diğ er yapısal özelliklerinin de ortaya konması gerekmektedir.

Üretilen S/S bloklarının diğ er bir mühendislik özelliğ ini ortaya koyan deney ise eđ ilmede ç ekmedir. %20, %30 ve %40 atık iç eren S/S rnleri için farklı bağ layıcı oranlarında denemeler yapılmış ve sonuç lar Ş ekil 5.9, Ş ekil 5.10 ve Ş ekil 5.11'de gösterilmiş tir.

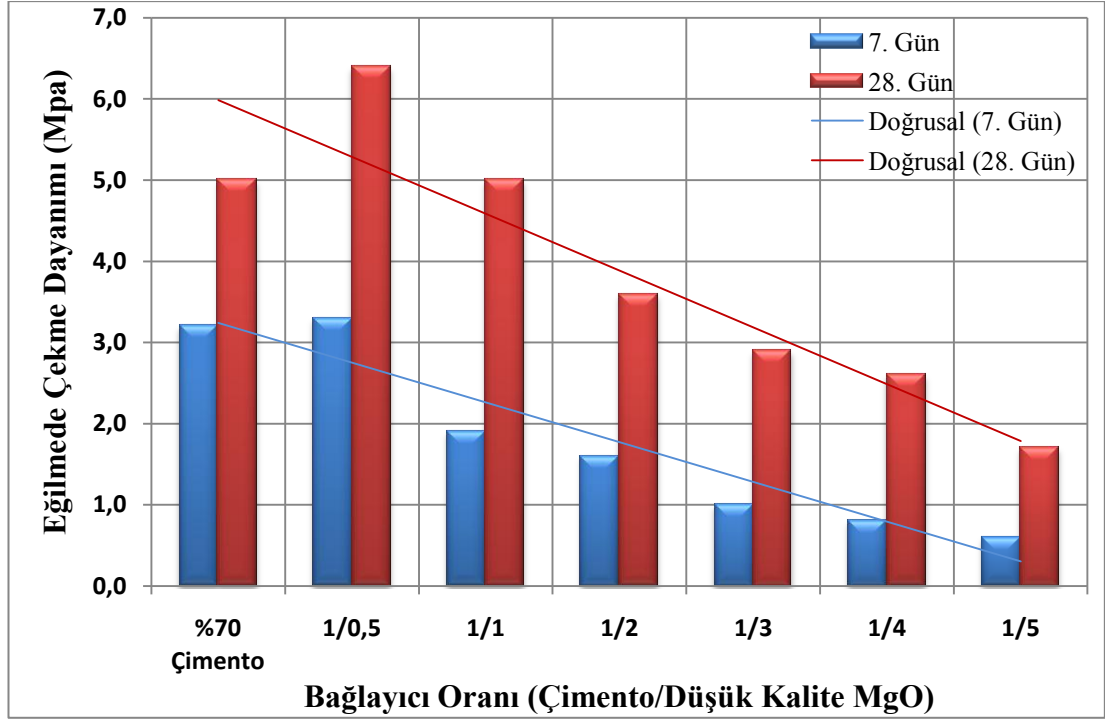


**Şekil 5.9 :** %20 EAO baca tozu içerikli S/S blokları - Su kürü süresinin eğilmede çekme mukavemetine etkisi.

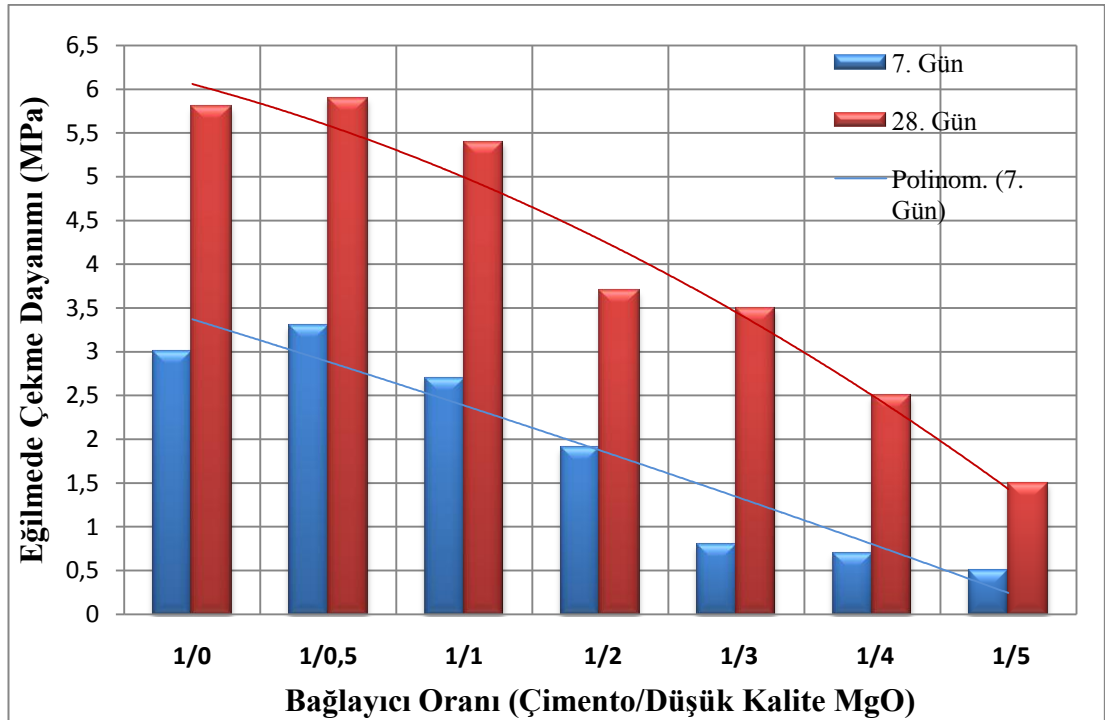
Şekil 5.9 incelendiğinde, bağlayıcı madde olarak sadece çimento içeren atık bloklarının eğilmede çekme dayanımı çimento/LG MgO oranı 1/0,5, 1/1 ve 1/2 olanlara göre düşüktür. Bunun nedeni bağlayıcı madde olarak sadece çimento kullanılarak oluşturulan blokların LG-MgO içeren örneklerle göre daha gevrek bir malzeme yapısına sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. S/S pastalarındaki LG MgO miktarı arttırıldığında 1/0,5 ve 1/1 oranları için oldukça yüksek değerler elde edilmesine karşın 1/1 oranından sonra eğilmede çekme dayanımında düşüş meydana gelmektedir.

Bunun yanında %100 çimentodan oluşan S/S bloklarında yapılmış ve eğilmede çekme dayanımı 7 gün için 2,9 MPa, 28 gün için ise 8,36 bulunmuştur. Buradan hareketle atık içeriğinde bulunan ağır metallerin eğilmede çekme dayanımında azalmaya neden olduğu söylenebilir. Diğer atık oranları için yapılmış eğilmede çekme deneylerinin sonuçları aşağıdaki şekillerde sunulmuştur.





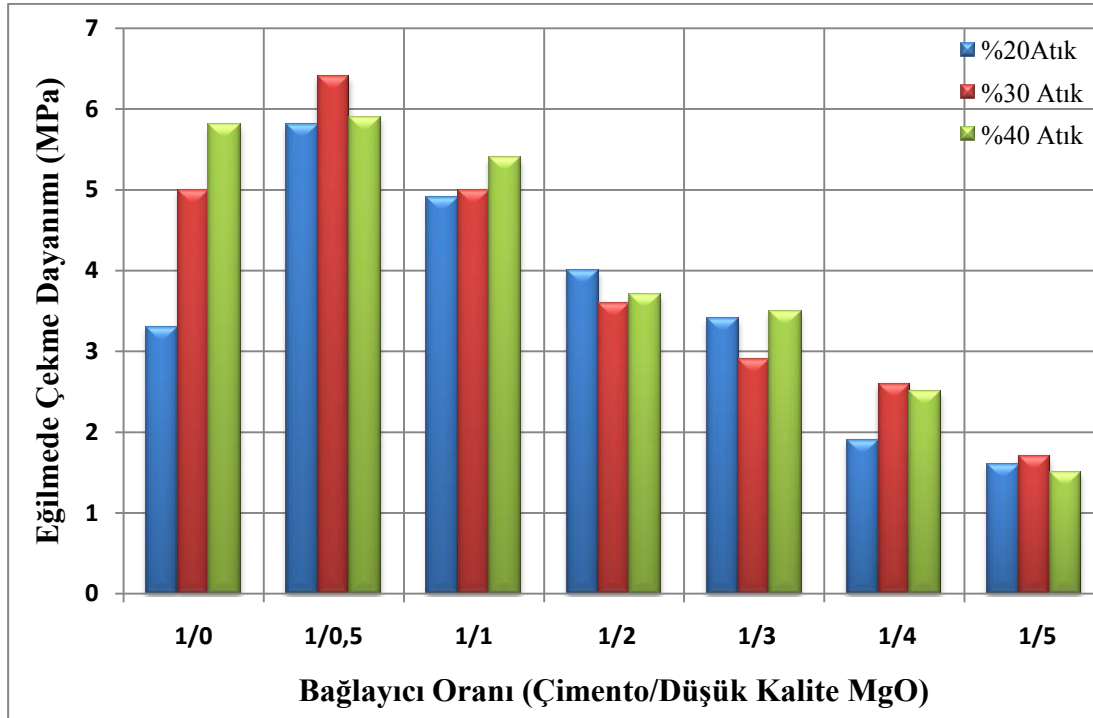
Şekil 5.10 : %30 EAO baca tozu içerikli S/S blokları - Su kürü süresinin eğilmede çekme mukavemetine etkisi.



Şekil 5.11 : %40 EAO baca tozu içerikli S/S blokları - Su kürü süresinin eğilmede çekme mukavemetinde meydana getirdiği değişim.

%20, %30 ve %40 atık içeren S/S ürünlerinin eğilmede çekme dayanımlarına bakıldığında sadece %20 atık içeren numunelerde 7. günde elde edilen çekme dayanımları 28. günde elde edilenlerden yüksektir. Diğer örneklerde ise 7. Gün ile

28. Gün çekme mukavemetlerinde önemli miktarda artış gözlenmiştir. Ayrıca %30 ve %40 atık oranlarında 1/3 ve daha yüksek bağlayıcı oranlarına sahip S/S ürünleri, çok düşük çekme mukavemeti gösterdiklerinden dolayı bu örneklerin geri kazanım uygulamalarında kullanılma potansiyelleri zayıftır. Çünkü geri kazanım söz konusu olduğunda sadece basınç dayanım ölçümleri yeterli olmamaktadır. Bunun yanında eğilmede çekme, donma çözülme, ıslak kuru dayanım gibi diğer mühendislik özelliklerinin de irdelenmesi gerekmektedir. Şekil 5.12’de bütün atık oranları için 28 günlük eğilmede çekme deney sonuçlarının karşılaştırılması verilmektedir.



**Şekil 5.12 :** Farklı atık oranları için 28 günlük eğilmede çekme dayanımlarının karşılaştırılması.

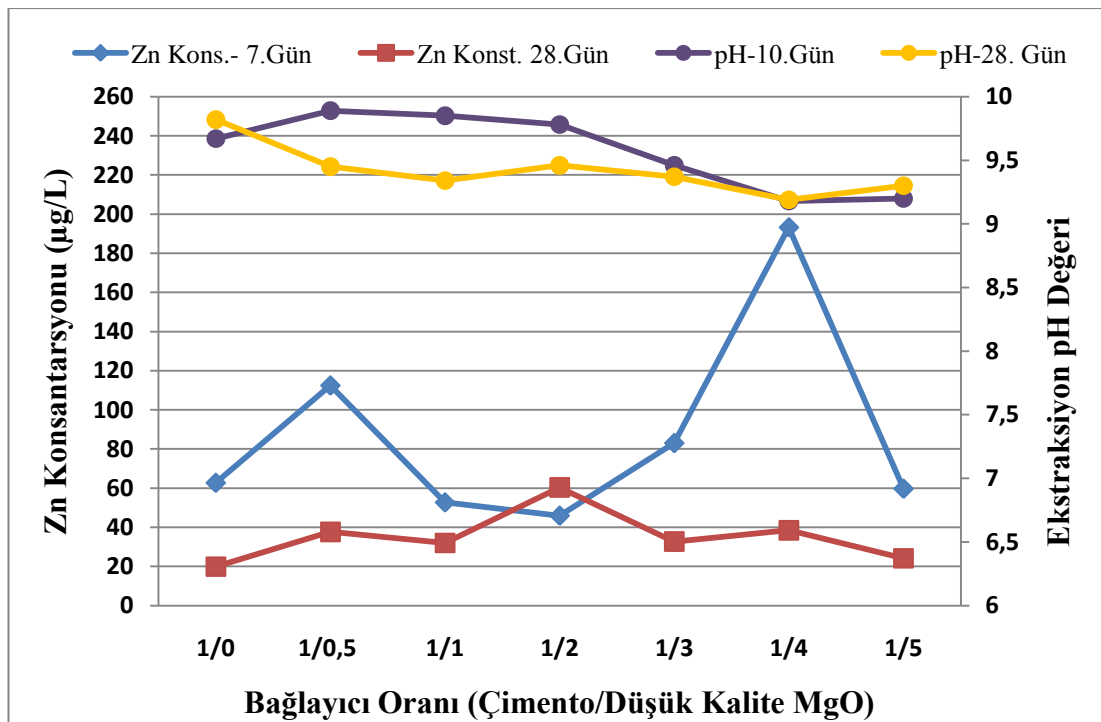
Şekil 5.12’ye bakıldığında, hemen hemen bütün bağlayıcı oranlarında atık içeriği fazla olan (%40 atık) S/S bloklarının eğilmede çekme dayanımları diğer atık oranlarına göre daha yüksek bulunmuştur. Her üç atık oranı içinde en yüksek çekme mukavemeti 1/0,5 bağlayıcı oranı için bulunmuştur. 1/0,5’ten itibaren LG MgO miktarındaki artışla çekme dayanımında lineer bir şekilde azalma meydana gelmiştir.

### 5.2.2 Sızdırma Deneyleri

Sızdırma deneyleri kapsamında ekstraksiyon yönetimi olarak EPA’nın kullanılmakta olduğu TCLP ekstraksiyon metodu kullanılmıştır. Bu kapsamda yapısal ölçümleri

gerçekleştirilen S/S ürünleri <9,5mm olacak şekilde öğütüldükten sonra ekstraksiyon eldeleri TCLP prosedürüne göre gerçekleştirilmiştir. Süzüntülerde bulunan Zn, Pb ve Cd ağır metallerinin ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda ekstraksiyon çözeltilerinde bulunan Zn, Pb ve Cd için konsantrasyon değeri Zn ile başlamak üzere sırasıyla verilmiştir. TCLP test prosedürü en kötü çevresel şartları simule ederek sızabilecek maksimum ağır metal miktarlarını göstermektedir. Bu nedenle oluşturulan S/S bloklarının geri kazanım uygulanmalarında kullanım kararının verilmesi aşamasında güvenilir bir veri seti olarak kullanılabilmesi mümkündür.

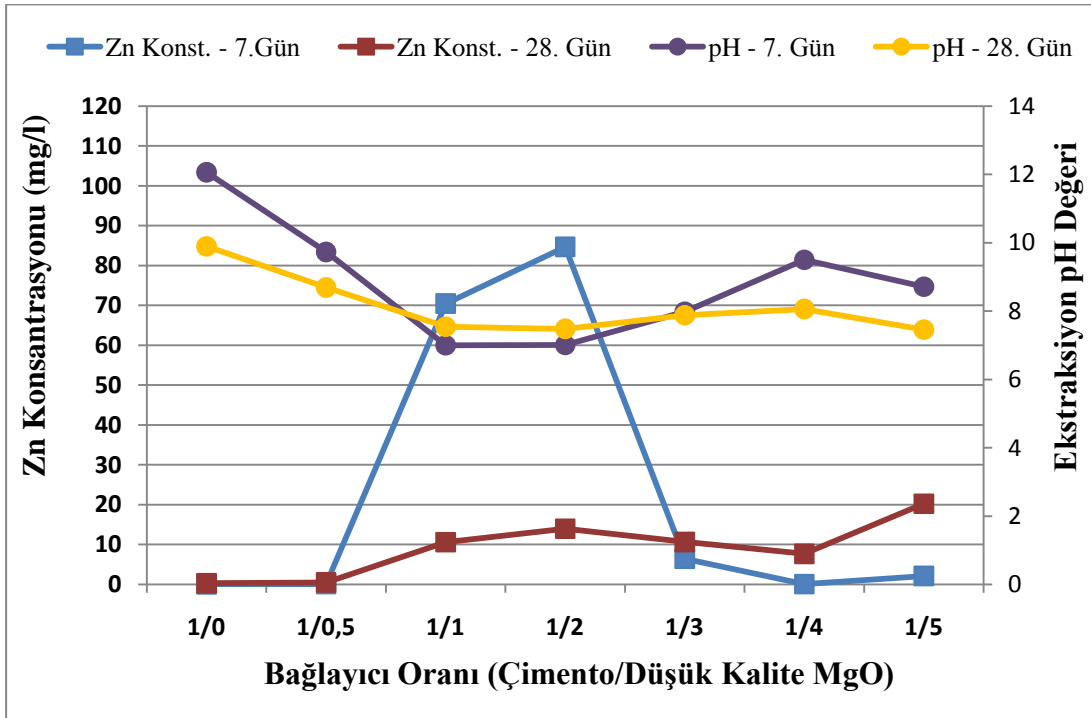
#### Ekstraksiyonlarda Zn Analizi



**Şekil 5.13 :** %20 EAO baca tozu içerikli S/S katısında yapılan TCLP deneyi sonucu ekstraksiyonda bulunan Zn konsantrasyonu.

%20 atık içeren S/S bloklarında meydana gelen Zn sızma değerlerinin oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Ağır metallerin S/S bloklarından çevreye yayılma potansiyelini belirleyen en önemli unsurun pH olduğu bilinmektedir. Yukarıdaki grafikte bu prosesin etkisi gözlemlenebilmektedir. 7. günde en düşük pH değeri 1/4 bağlayıcı oranında görülmektedir ve bununla bağlantılı olarak ekstraksiyona geçen en yüksek Zn sızıntısına burada rastlanmaktadır. 28 günlük kür süresi sonunda S/S sistemi stabil bir form kazanmaktadır ve sızan Zn seviyesi bütün bağlayıcı oranlarında birbirine çok yakın olacak şekilde gerçekleşmektedir. Sızan Zn seviyesinde bu denli düşük

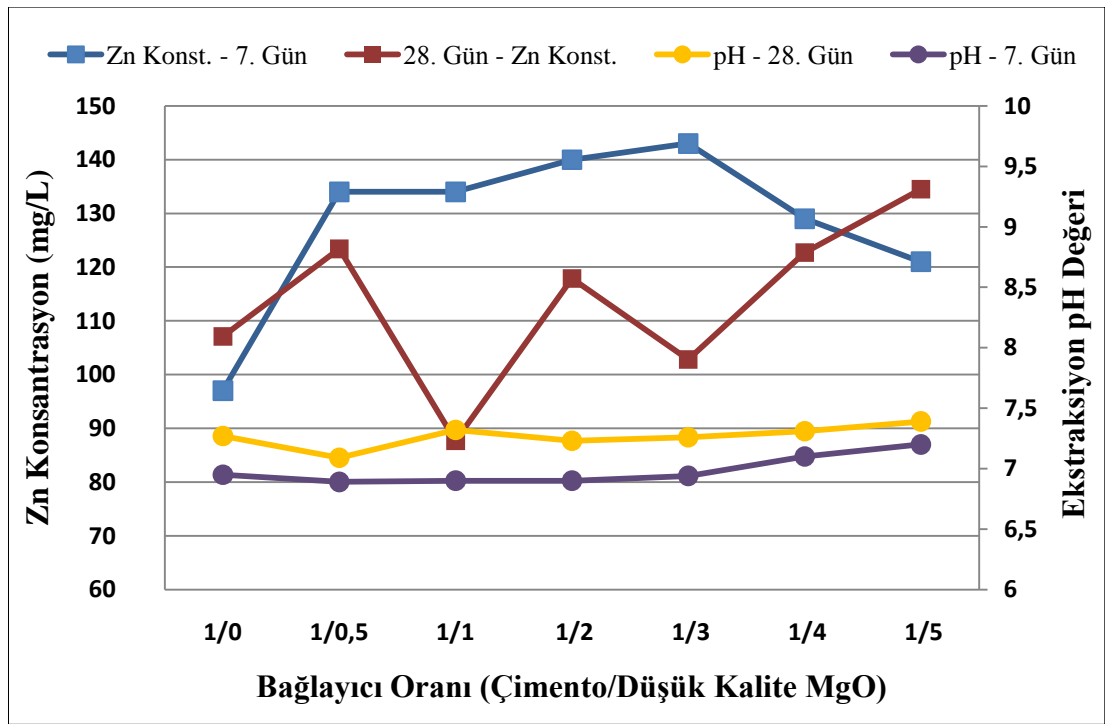
olduğu bir ortamda bağlayıcı oranları arasındaki etkinlik farkı için bir şey söylemek zordur. Mikrogram mertebelerinde Zn sızma gerçekleştiğinden dolayı gerek ekstraksiyon eldesi sırasında gerek ölçüm yapılan ICP cihazındaki ölçüm hatalarının neden olduğu belirsizlikten ötürü bağlayıcı oranları arasında karşılaştırma yapmak çok doğru olmadığı düşünülmektedir. Ancak mertebe olarak inceleme yapılabilir ve bu kapsamda kür süresi arttıkça Zn sızdırma seviyesinde düşüş meydana geldiği yorumu yapılabilir. Bunun başlıca nedeni ise daha öncede belirtildiği gibi çinko oksitin çimento tanecikleri üzerinde koruyucu bir tabaka oluşturduğu ve gözeneklerdeki yüksek konsantrasyonlardaki  $Ca^{+2}$  ve  $OH^{-}$ 'in ZnO ile birleşerek kristal yapıda kalsiyum çinko hidroksit oluşturduğudur. Çimentodaki  $3CaO.SiO_2$  ( $C_3S$ ) hidratasyonu, ancak bu kalsiyum-çinko bileşiği dağıldığı zaman başlamakta ve süreç  $Ca(OH)_2$  oluşumuyla devam ederek hidratasyon gerçekleşir. Bu nedenle hidratasyonun ilk başlarda Zn tarafında inhibe edilmesiyle mikroenkapsülasyon mekanizması tam olarak gerçekleşememiş ve Zn salınımına izin vermiştir. Aynı durum diğer atık oranlarında da gözlenmektedir.



**Şekil 5.14 :** %30 EAO baca tozu içerikli S/S katısında yapılan TCLP deneyi sonucu ekstraksiyonda bulunan Zn konsantrasyonu.

Yukarıdaki grafiklerde pH sisteminde meydana gelen değişimden dolayı bağlayıcı oranı 1/1 ve 1/2 için yüksek miktarda Zn salınımı gerçekleşmiştir. Bu noktada pH 7'ye kadar düşmüştür. Fakat daha sonra MgO miktarındaki artış ile pH yükselişe

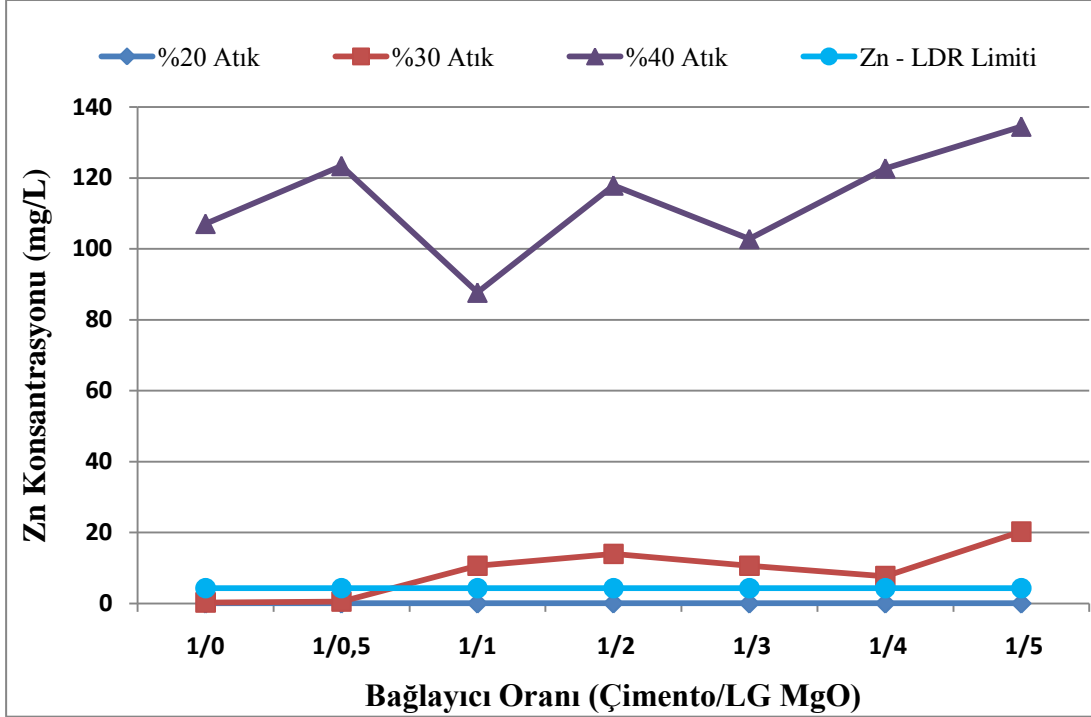
geçmiş ve Zn salınımı azalmıştır. pH değerinin 7'den 8'e kadar çıkmasının Zn'nun sızma davranışını ne kadar etkilediği grafikten net bir şekilde görülmektedir. Fakat bu esnada hidrasyon reaksiyonlarının yavaşlayıp  $3CaO.SiO_2$  ( $C_3S$ ) oluşumunun tamamlanmadığı da göz ardı edilmemelidir.  $C_3S$  oluşumunun 28 gün sonunda büyük ölçüde gerçekleşmesi ile Zn'nun sızma seviyesinde azalma gözlenmiştir. 28 gün ve sonrasında kimyasal reaksiyonların haricinde fiziksel mekanizmaların (makro ve mikroenkapsülasyon) devreye girmesi ile Zn'nun sızma davranışı kısmen sınırlanmıştır. %40 atık içeren S/S numunelerdeki Zn davranışı aşağıdaki grafikte görülebilir.



**Şekil 5.15 :** %40 EAO baca tozu içerikli S/S katısında yapılan TCLP deneyi sonucu ekstraksiyonda bulunan Zn konsantrasyonu.

Şekil 5.15'te %40 atık içeren S/S bloklarından sızan Zn değerleri o noktadaki pH değerleri ile birlikte gösterilmiştir. Bütün bağlayıcı oranları için yüksek Zn sızma değerleri ölçülmüş ve lineer bir şekilde olmasa da LG MgO miktarındaki yükselişle beraber artış gözlemlenmiştir. Bu atık oranında pH değeri 7'nin altına inerek Zn'nun hidroksit oluşturarak çökelme potansiyeli azalmıştır. 7 günlük basınç dayanım değerlerine göre LG MgO miktarındaki artışla sızma seviyesinde azalma meydana gelmesine rağmen 28 gün sonunda bu artış ters ivme kazanmıştır. Bu atık oranı için en uygun arıtma verimi 1/0 ve 1/1 bağlayıcı oranlarında gerçekleşmiştir.

Şekil 5.16'te bütün atık miktarları için 28 gün sonundaki Zn sızma davranışlarının görsel olarak karşılaştırması verilmiştir. Bu grafiğe göre %20 atık oranı için Zn sızma değeri çok düşük değerlerde olmasına rağmen %30 ve %40 atık içeriğine sahip S/S bloklarının Zn açısından yeterli arıtma verimini sağlayamadığı görülmektedir.



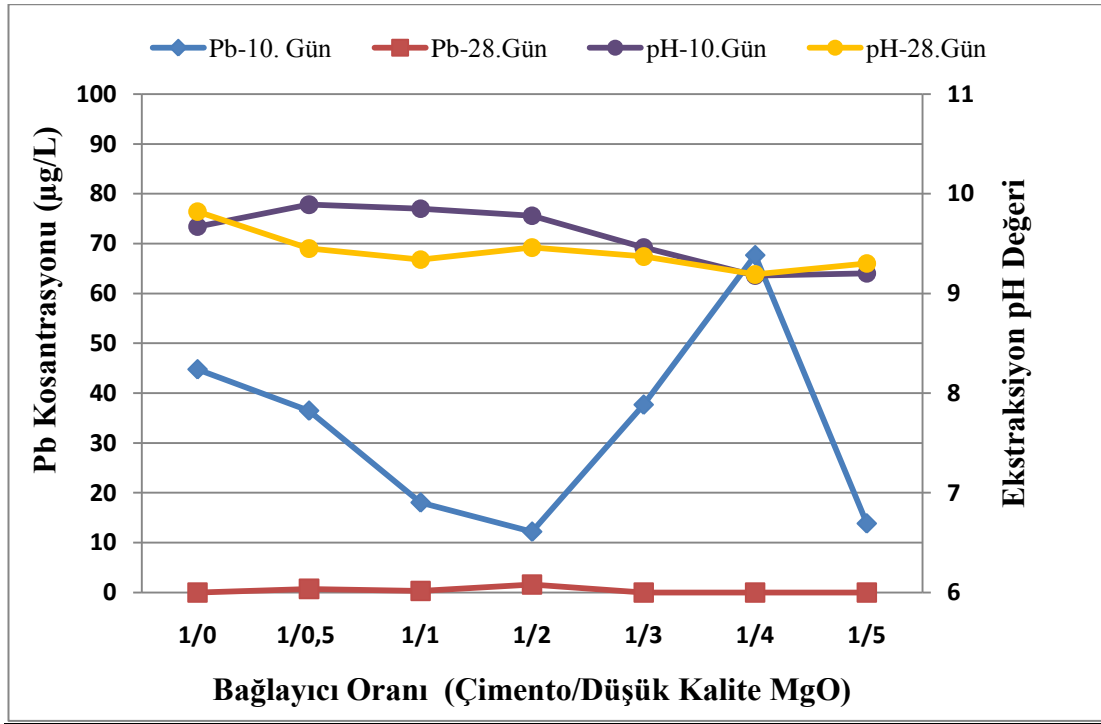
Şekil 5.16 : Farklı atık oranları için 28 günlük S/S Ürünlerinde Zn Sızma değerlerinin karşılaştırılması.

Literatür verileri ile kıyaslama yapıldığında %40 atık içeren S/S bloklarından bu kadar yüksek konsantrasyonlarda Zn salınımının meydana gelmesi orijinal atık içeriğinde bulunan Zn miktarının çok yüksek (başlangıç TCLP sonucu: 1549 mg/L) olmasıdır.

Zn için EPA'nın belirlediği herhangi bir TCLP limiti bulunmamaktadır. Buna karşın Amerika'da atıkların düzenli depolanabilmesi için belirli kabul standartlarını mevcuttur. Bir atığın düzenli depolama sahasına alınabilmesi için TCLP testi sonucunda ekstraksiyondaki Zn konsantrasyonu 4,3 mg/L'yi geçmemesi gerekmektedir. Grafiğe bakıldığında ise bu limit değeri %20 atık oranına sahip S/S blokları ile 1/0 ve 1/0,5 bağlayıcı oranına sahip %30 atık içeren S/S blokları sağlamaktadır. Ancak bu oranlarda üretilen S/S blokları düzenli depolama sahalarında depolanabilmektedir.

### Ekstraksiyonlarda Pb Analizi:

Üretilen S/S bloklarından TCLP analizi sonucu oluşturulan ekstraksiyonlarda Pb konsantrasyonları da ölçülmüştür. Bu kapsamda %20 atık içeren numuneler için 7 ve 28 günlerde ekstraksiyonlar hazırlanarak Pb'nin çevresel davranışları ortaya konulmuştur.

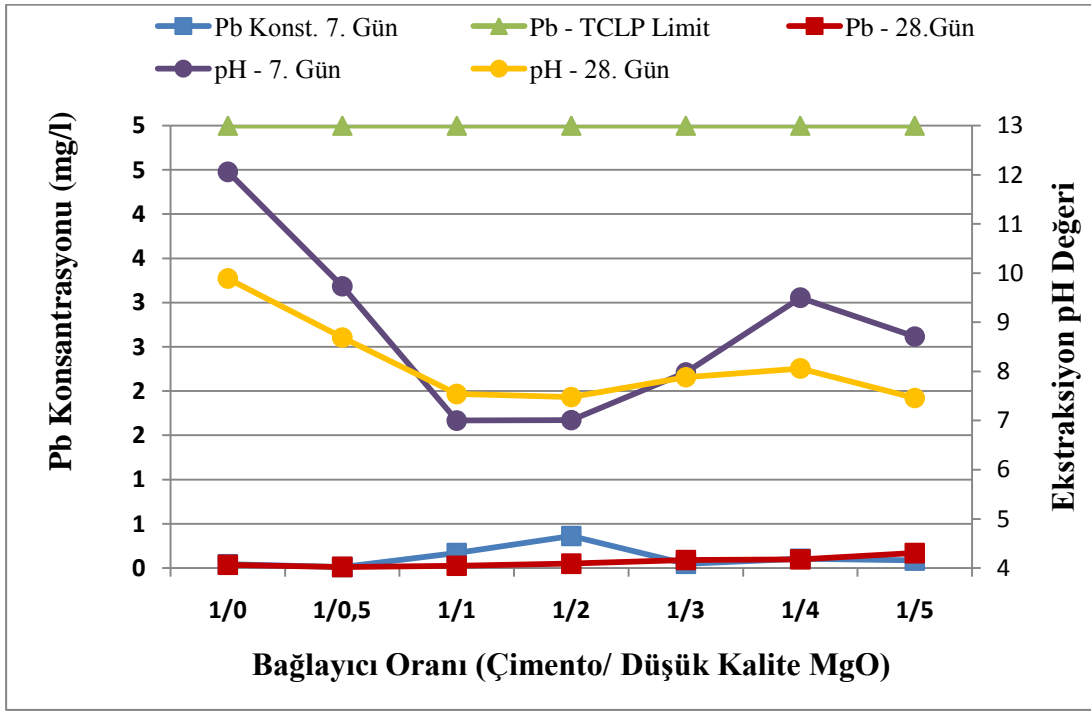


**Şekil 5.17 :** %20 EAO baca tozu içerikli S/S katısında yapılan TCLP deneyi sonucu ekstraksiyonda bulunan Pb konsantrasyonu.

Şekil 5.17'de %20 atık içeren S/S bloklarından sızan Pb miktarı bağlayıcı oranına göre değişimi gösterilmiştir. S/S ürünlerindeki LG MgO miktarı artışı ile ekstraksiyonun nihai pH değerinde azda olsa düşüş yaşanmıştır. pH değerinin minimum olduğu noktada Pb konsantrasyonu 67 ug/L olarak en yüksek değerine ulaşmıştır. Fakat genel anlamda Pb sızma değerleri için oldukça düşük ve birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. pH sistemi Zn ve Pb salınımlarında ne kadar önemli olduğu küçük pH değişimlerinde bile ekstrakte olan ağır metal miktarını arttırmakta olduğu açıkça anlaşılmaktadır. Bağlayıcı oranındaki değişim sonucu 7 günlük en iyi arıtma verimini 1/2 bağlayıcı oranı ile elde edilmiştir. Sistem pH'ı bütün bağlayıcı oranları için istenilen düzey olan 9-10 pH aralığında bulunmaktadır.

Eğer sistem pH'ı 10'un üzerine çıksaydı Pb'nun tekrar çözünürleşme durumu gözlemlenebilirdi, bu durumun oluşmaması için LG MgO kullanılarak sistem pH'ının 10'un üzerine çıkması engellenmiştir.

Diğer atık oranlarında yapılan denemeler Şekil 5.18 ve Şekil 5.19'da gösterilmiştir. S/S ürünlerindeki atık oranlarının artışı ile pH düzeyinde düşüş gözlenmiştir. Alkalinitedeki bu azalma  $Ca^{+2}$  iyonlarının Pb iyonları ile beraber hidroksit kompleksleri oluşturmasına bağlanabilir.

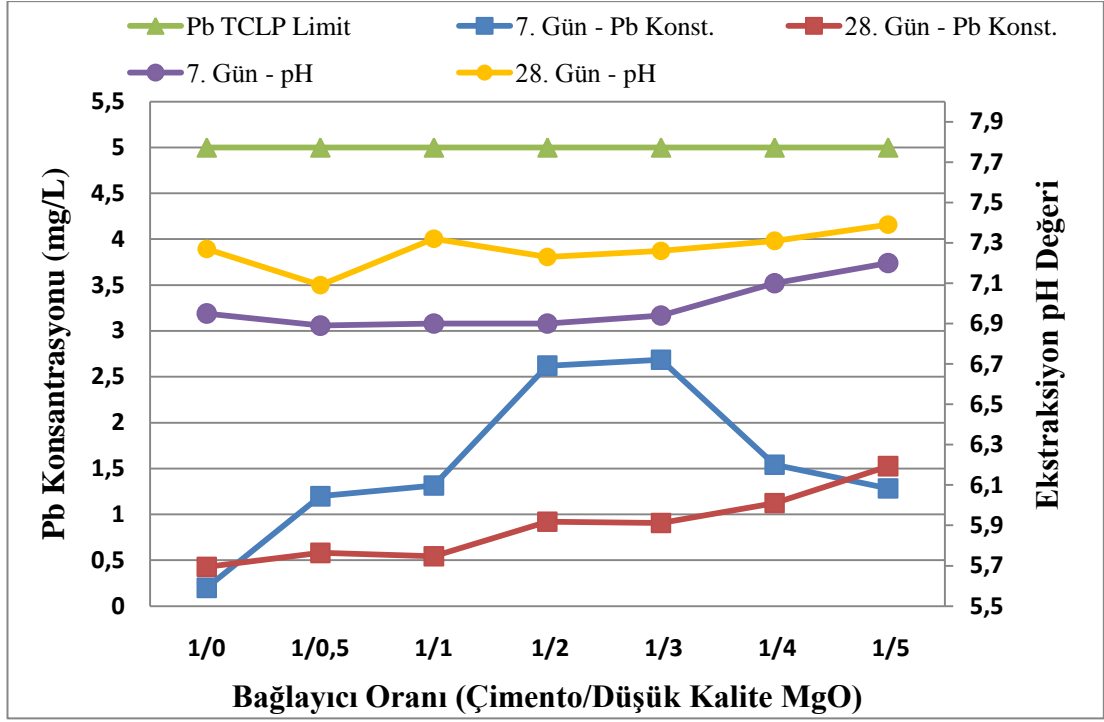


**Şekil 5.18 :** %30 EAO baca tozu içerikli S/S katısında yapılan TCLP deneyi sonucu ekstraksiyonda bulunan Pb konsantrasyonu.

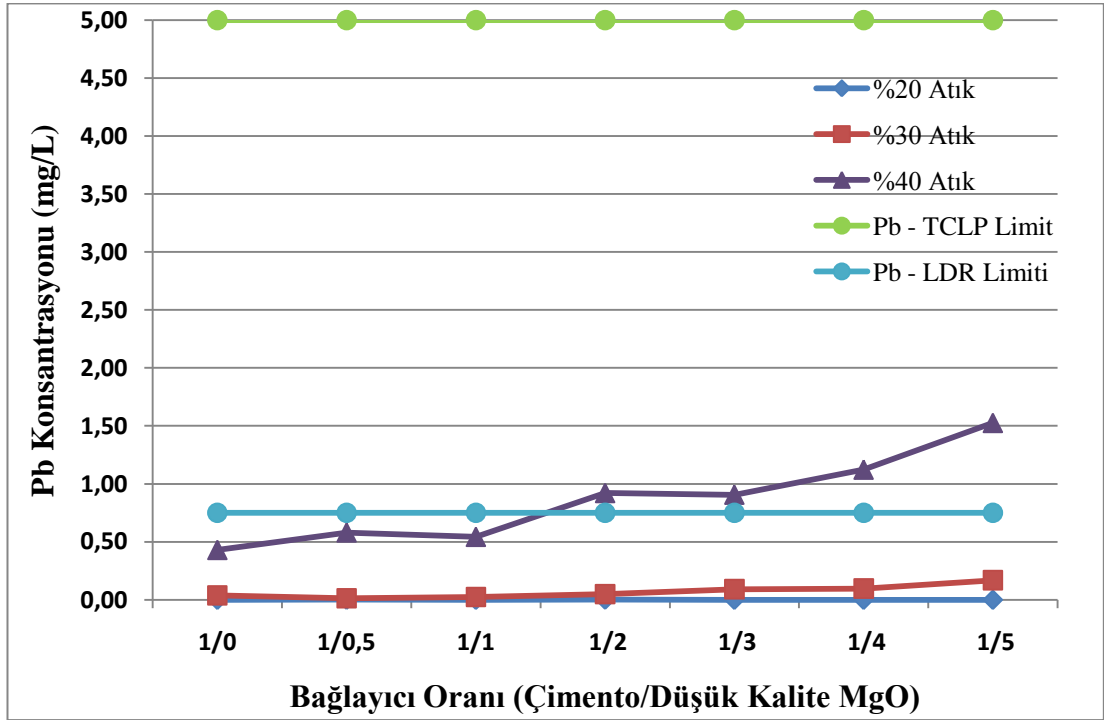
Çalışılan bütün atık oranlarında pH LG MgO miktarı artışıyla ilk başlarda azalsa da LG MgO miktarının 1/4 veya 1/5 oranları için tekrar yeterli asit tamponlama özelliği kazanarak ekstraksiyon pH'larında artış meydana getirmiştir.

Literatür verilerinde belirtildiği gibi ekstraksiyon pH'ının en düşük olduğu noktalar olan %30 atık için pH 7.0, %40 atık için pH 6.89 değerlerinde ekstrakte olabilen Pb miktarında artış olduğu belirlenmiş ve genel olarak bu durum 1/2 bağlayıcı oranına sahip bloklarda gözlemlenmiştir.





Şekil 5.19 : %40 EAO baca tozu içerikli S/S katısında yapılan TCLP deneyi sonucu ekstraksiyonda bulunan Pb konsantrasyonu.



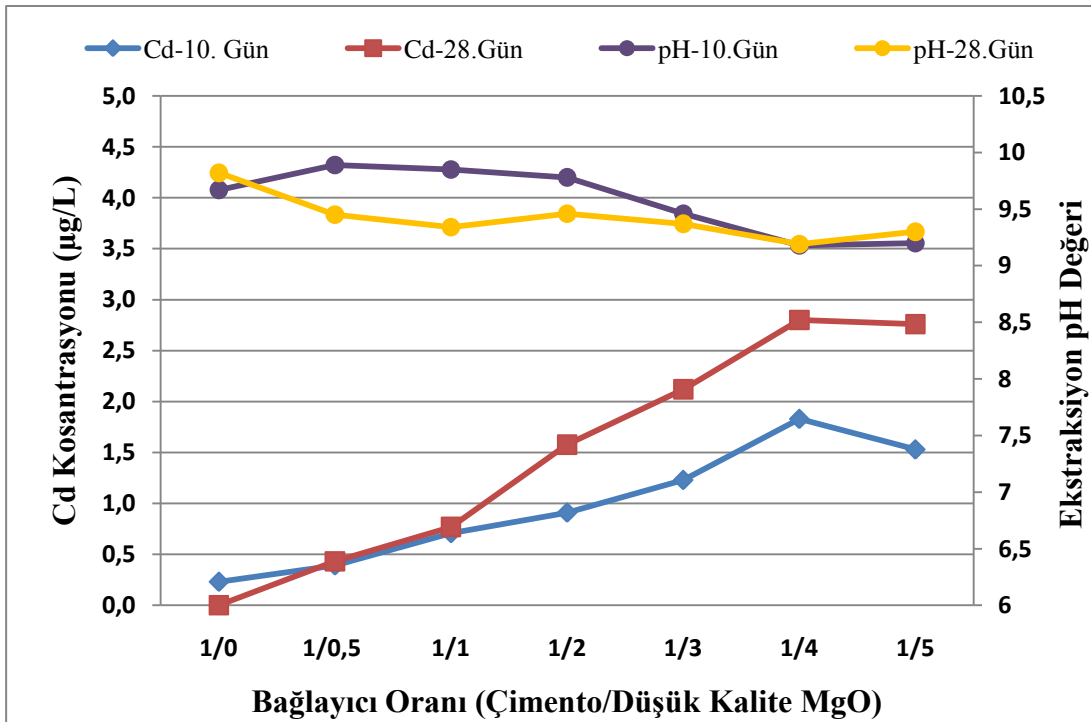
Şekil 5.20 : Farklı atık oranları için 28 günlük S/S ürünlerinde Pb sızma değerlerinin karşılaştırılması.

Çalışılan bütün atık oranlarında meydana gelen 28 günlük Pb salınım verileri Şekil 5.20'de toplanmıştır. Genel olarak LG MgO'in sistem pH'ını tamponlayıcı etkisi olmasına rağmen LG MgO miktarındaki artış Pb salınımını arttırmaktadır. Yinede

hiç bir atık oranında Pb için 5 mg/L olan TCLP limit değerini aşmadığı gözlemlenmiştir. Bu şekilde S/S yöntemi kullanılarak tehlikeli atık olduğu belirlenen EAO baca tozunun tehlikeli özelliği kurşun açısından giderilmiştir. Pb için bulunan diğer bir sınır değer ise EPA tarafından “Land Disposal Restriction” kapsamında belirlenmiş olan düzenli depolama limitidir. Bir atık düzenli depolamaya kabul edilmeden önce bu limitleri sağlaması gerekmektedir ve bu değer Pb için 0,75 mg/L’dir. Bu değer ancak 1/0, 1/0,5 ve 1/1 bağlayıcı oranlarında sağlanmaktadır. Diğer bağlayıcı oranlarında düzenli depolama sınır değeri aşılmaktadır.

### Ekstraksiyonlarda Cd Analizi

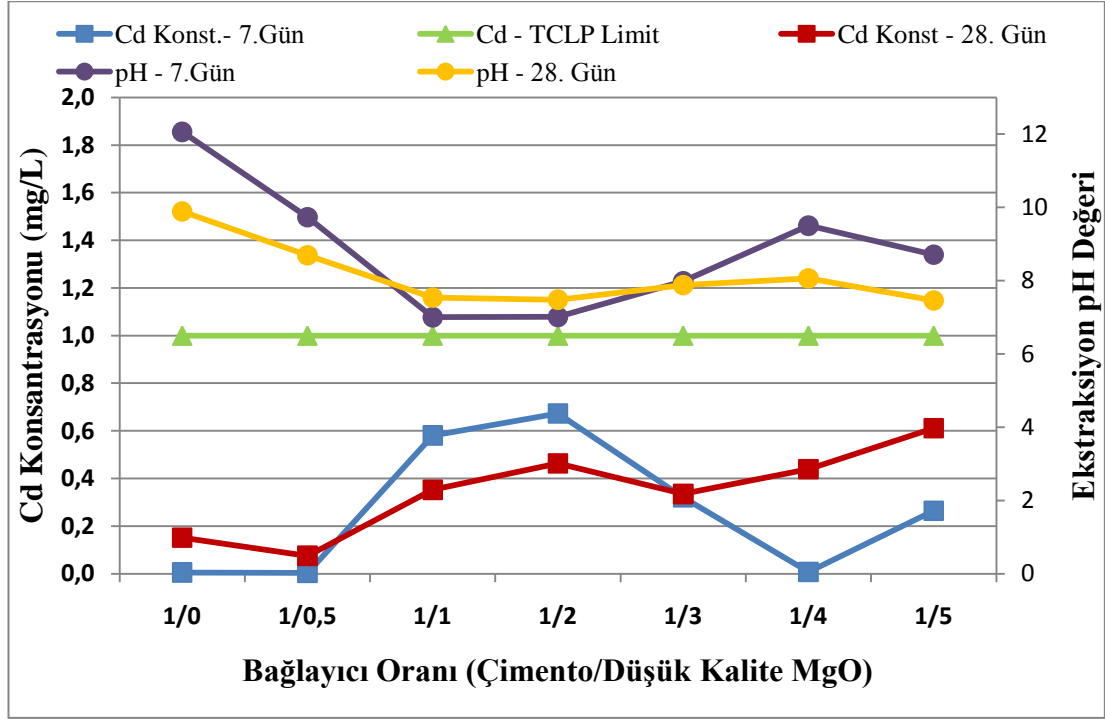
Orjinal atık içeriğinde bulunan ve atığa tehlikeli özellik kazandıran diğer bir kirletici olan kadmiyumun S/S yönetimi ile de gideriminin gerçekleşmesi sağlanmıştır. Bu kapsamda yapılan S/S ürünlerinin ekstraksiyonlarında ölçülen Cd seviyeleri aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir.



**Şekil 5.21 :** %20 EAO baca tozu içerikli S/S katısında yapılan TCLP deneyi sonucu ekstraksiyonda bulunan Cd konsantrasyonu.

Şekil 5.21’de 7.ve 28. Günlerdeki Cd sızma konsantrasyonu birbirine çok yakındır. Bunun nedeni hidrasyonun ilk zamanlarında Cd’un hidrasyona hızlandırıcı etki yapma özelliği olabilir. Fakat bu durum daha sonraki hidrasyon aşamalarında ters yönde etki etmektedir ve hidrasyonu Zn ve Pb gibi geciktirmektedir. Bağlayıcı

oranında LG MgO artışı ile Cd'un sızıntısında artma meydana gelmektedir. Yine pH'a baktığımız en yüksek sızma konsantrasyonu pH'ın en düşük olduğu noktada meydana gelmektedir. Kadmiyumun çözünürlüğünün en düşük olduğu nokta 11- 12 arasında olduğu bilinmektedir. Bu nedenle pH 9,19'da Cd sızması 2,8 µg/l olarak bulunmuştur.

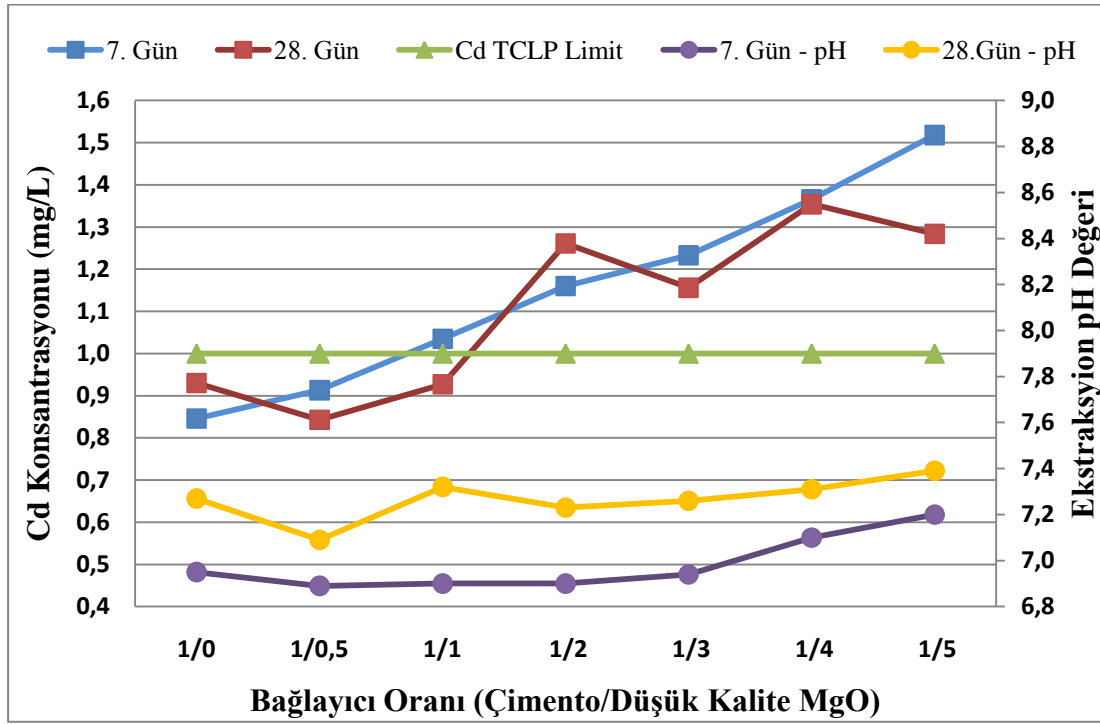


**Şekil 5.22 :** %30 EAO baca tozu içerikli S/S katısında yapılan TCLP deneyi sonucu ekstraksiyonda bulunan Cd konsantrasyonu.

%30 atık içeren S/S ürünlerinden sızan Cd seviyesine baktığımızda, 28 günlük bloklardan sızan Cd konsantrasyonu bağlayıcı madde olarak LG MgO miktarını arttırdıkça yükselmektedir. 7. günde ise sızma değerleri daha değişkendir. 1/1 ve 1/2 bağlayıcı oranları için pH hem 7. günde hemde 28. günde en düşük değere sahip olduğundan dolayı Cd sızma konsantrasyonu oldukça yükselmektedir. Aynı durumu 1/5 oranında görmekte mümkündür.

Cd'un hidratasyon reaksiyonlarını ilk 24 saat içinde hızlandırıcı gücü vardır.  $(CaOH)_2$  formasyonunu hızlandırarak priz alma süresini kısaltır. 24 saatten sonraki periyotta Cd kontrol numunesindeki gibi hidratasyona hızında sürecin gerçekleşmesini sağlar. Bu esnada  $CaCd_2(OH)_4$  ve  $CaZn_2(OH)_6$ 'e benzer kompleksler oluşturur. (Asavapisit, S., ve diğ. 1997) Bu durumun ve alkalinitedeki

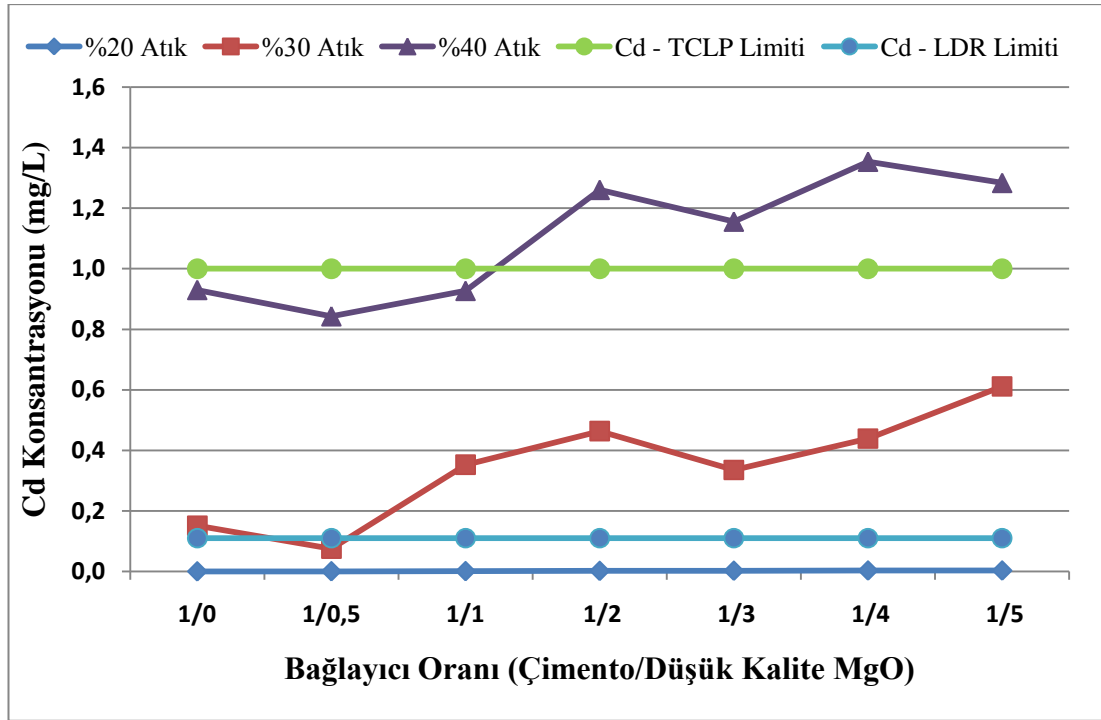
değişimden dolayı 7gün sızma değerlerinin 28 gün sızma değerlerinden daha düşük olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.23 : %40 EAO baca tozu içerikli S/S katısında yapılan TCLP deneyi sonucu ekstraksiyonda bulunan Cd konsantrasyonu.

%40 atık içeren blok sisteminde farklı olmak üzere 7. gündeki pH sistemi 28. günden daha düşüktür, bu nedenle 28 gün Cd'un çözünmeyen hidroksitler halinde kristal yapı içerisinde tutulabilmesi daha kolaydır. Görüldüğü üzere LG MgO miktarının atığı tamponlama kapasitesi kazandırmasına rağmen hidrasyon reaksiyonlarının zayıf ve yavaş gerçekleşmesinden dolayı diğer ağır metallerde olduğu gibi Cd artımı içinde olumsuzluk oluşturmaktadır.

Şekil 5.24'te bütün atık türleri için Cd ağır metalinin S/S ile artım verimlerinin karşılaştırılması görülebilir. Bu doğrultuda %20 ve %30 atık oranlarında yapılan S/S ürünleri 5 mg/L olan TCLP sınır değerini sağlamaktadır. Fakat %40 atık içeren bloklardan sadece bağlayıcı oranı 1/0, 1/0,5 ve 1/1 olanlar sağlamaktadır.



**Şekil 5.24 :** Farklı atık oranları için 28 günlük S/S ürünlerinde Cd sızma değerlerinin karşılaştırılması.

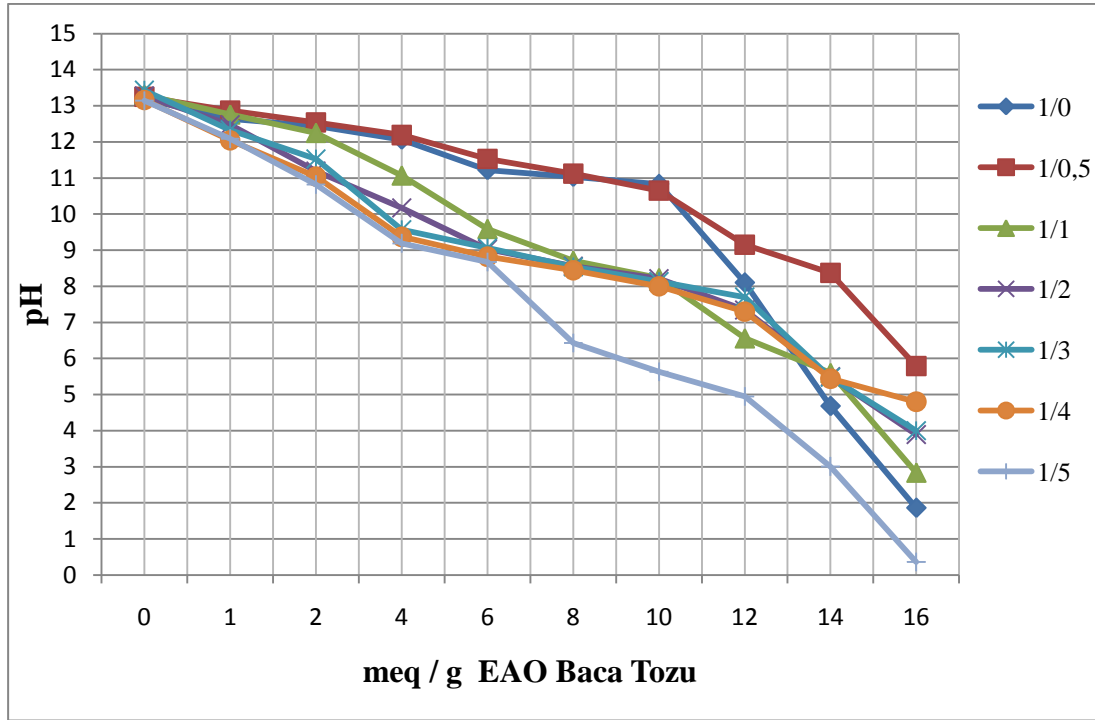
Diğer yandan EAO baca tozu atığının kadmiyumdan kaynaklanan tehlikelilik özelliğinin giderilmesi mümkün olmasına rağmen EPA düzenli depolama kabul kriteri olan 0,11 mg/L'yi sağlaması oldukça zor görünmektedir. Bu kriter %20 atık içeren bloklarda ve yalnızca 1/0,5 bağlayıcı oranına sahip %30 atık içeren blokta sağlanmasına karşın, %40 atık içeren S/S ürünleri için bu kriterleri sağlaması mümkün olamamıştır.

Yapılan analizler sonucu, Zn, Pb ve Cd ağır metallerinin S/S prosesi ile artımı büyük ölçüde pH'a bağlı olduğu ve artan LG MgO miktarlarının ağır metallerin sızma potansiyellerini yükselttiği kanısına varılmıştır.

#### Asit Nötralizasyon Kapasitelerinin Belirlenmesi

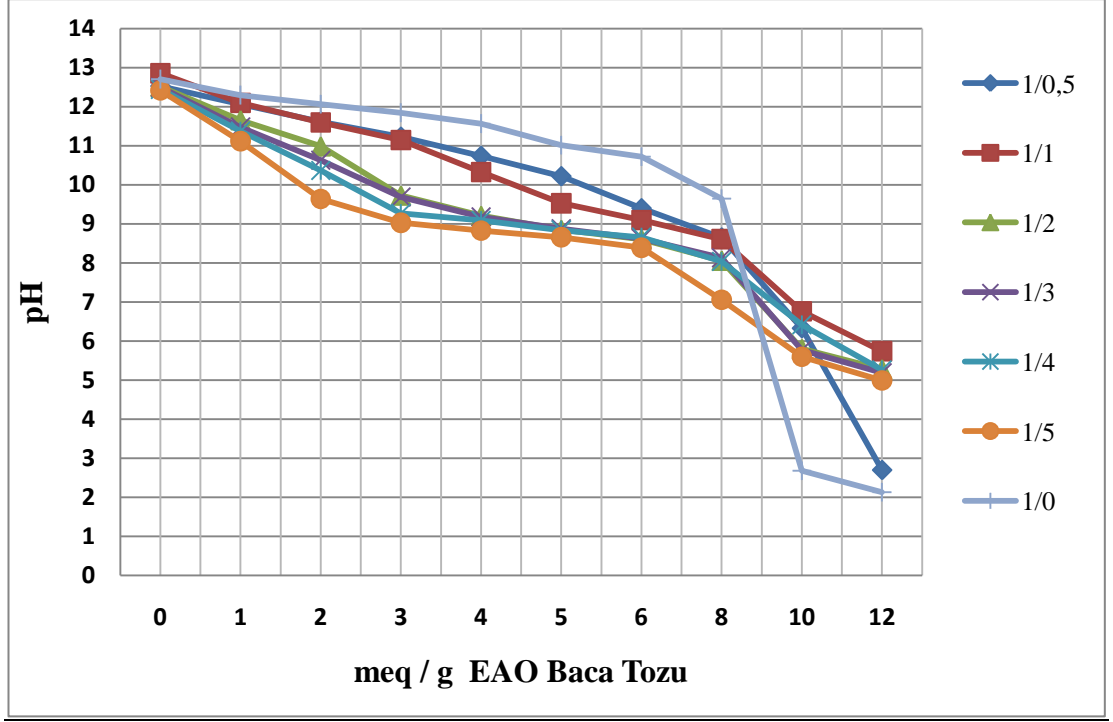
Zn, Pb ve Cd'un çözünürlük eğrilerine bakıldığında Zn'nun çözünürlüğünün en az olduğu pH aralığı 9-11, Pb'nun pH 10 civarı, Cd'un ise 11- 12 olarak belirlenmiştir. Buradan hareketle stabilizasyon/solidifikasyonu gerçekleştirilen ürünün TCLP ekstraksiyon sonrası pH değerinin 10 - 10,5 aralığında olması istenmektedir. Yapılan atık içerikli S/S denemelerinde bu pH'ı %20 atık içeren numunelerin sağladığı görülmüştür. Çimento içeriği fazla olan %30 atık içerikli S/S ürünlerinde de aynı durum söz konusudur. pH açısından diğer bir önemli nokta ise üretilen S/S

bloklarının çevresel etkenler doğrultusunda maruz kalabilecekleri şartlara karşı pH düzeylerinde ne gibi bir değişim yaşanacağıdır. Özellikle depolama sahalarındaki zayıf asitlerle kontamine şekilde saklandığı takdirde zamanla pH seviyelerinde düşümlere ve dolayısıyla ağır metallerin tekrar çevreye yayılması söz konusu olacaktır. Bu bakımdan çevreden kaynaklanan asidik koşullara ne derece tampon oluşturabildiği önemli bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu amaçla, %30 ve %40 atık oranlarında hazırlanmış olan S/S ürünlerinin tamponlama kapasitesi belirlenmiştir.



**Şekil 5.25 :** %30 atık içeren S/S ürünlerinin asit nötralizasyon kapasiteleri.

Şekil 5.25 incelendiğinde çimento oranı yüksek olan bağlayıcı oranlarına sahip S/S ürünleri yüksek pH değerlerinde tamponlama yapmaktadırlar. Bunun nedeni portland çimentosunun sahip olduğu yüksek alkali içerikli bileşenlerdir. Genel olarak portland çimentosunun pH 12,5 – 13,5 arasında değişmektedir. Normal alkali içeriğine sahip portland çimentosunun Na<sub>2</sub>O içeriği yaklaşık % 0,91-0,94 arasındadır (Shi ve Spence 2004). Bu nedenle çimento içeriği fazla olan 1/0 ve 1/0,5 bağlayıcı maddelerine sahip bloklar yüksek pH'larda tamponlama yapmaktadırlar. Fakat yüksek asit eklenmesi durumunda ise LG MgO içeren numunelerden nihai olarak daha düşük ekstraksiyon pH'ları elde edilmiştir.



**Şekil 5.26 :** %40 atık içeren S/S ürünlerinin asit nötralizasyon kapasiteleri.

%40 atık içeren S/S bloklarında 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5 bağlayıcı oranlarına sahip atık blokları ise pH 8 - 9 civarında tamponlama yapmaktadırlar. Bunun nedeni S/S ürünlerindeki LG MgO miktarının fazla oluşu ve yapısı gereği sistemin pH'ını 9-10 civarında kalması için zorlayan bir yapıya sahip olmasıdır.

Buradan anlaşıldığı üzere LG MgO S/S sistemine pH 9 civarında tamponlama vererek sistemin pH'ını daha uzun süre stabil kalmasını sağlamaktadır. Çimento ise yüksek pH'larda tamponlama yapmasına rağmen belli asit konsantrasyonlarına maruz kaldıktan sonra ani pH düşüşlerine neden olmaktadır.

Ayrıca S/S katıları bünyesindeki atık oranı yükseldikçe bağlayıcı miktarındaki azalmadan dolayı sistemin tamponlama kuvveti artmaktadır. LG MgO'in bu yönden S/S sistemlerinde yardımcı olmasına rağmen, ağır metal stabilizasyonunda çimento kullanımına oranla zayıf kalmaktadır.





## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen literatür ve deneysel çalışmalar sonucunda, S/S teknolojisinin elektrik ark ocağı baca tozunun geri kazanımı için uygun bir yöntem olduğu anlaşılarak, düzenli depolama öncesi arıtımının yapılabilmesinin yanı sıra bu atık örneğinin yapı materyali olarak kullanımının uygunluğu ortaya konulmuştur.

Bu kapsamda bağlayıcı olarak kullanılan çimento ve LG MgO'in beraber kullanımı ile yüksek pH'lı S/S sistemleri oluşturulmuştur. Atık içeriğinde bulunan toksik ağır metaller, çözünürlüğü az olan metal formlarına dönüştürülerek fiksasyonu sağlanmıştır. Aynı zamanda kireç bazlı proseslerde karşılaşılan çok daha yüksek pH'lı sistemlerin oluşması engellenerek, LG MgO kullanımı ile Pb'nun tekrar çözünür forma geçmesinin önüne geçilmiştir.

Çalışmada Zn, Pb ve Cd ağır metallerinin hidrasyon reaksiyonlarını geciktirdiği, sınırladığı veya engellediği belirlenmiş dolayısıyla S/S ürünlerinin basınç dayanımları ve çekme mukavemetlerinde azalma meydana getirdikleri anlaşılmıştır. EAO baca tozu, çimento hidrasyonunun tersi yönünde davranış gösterdiğinden arıtımı zor olan bir atık olarak değerlendirilmesi gerektiği kanısına varılmıştır. Atık bünyesinde oldukça yüksek konsantrasyonlarda toksik ağır metal bulunması, (yaklaşık %42) bu atığın yüksek miktarlarda beton katkı malzemesi olarak kullanımına izin vermemiştir.

Ayrıca Zn, Pb ve Cd'un sızma davranışlarının yüksek oranda sistem pH'ına ve sistemin tamponlama gücüne bağlı olduğu anlaşılmıştır.

Elde edilen S/S ürünleri,

- Çeşitli S/S mekanizmaları ile Zn, Pb ve Cd'un çevreye yayılmasının sınırlandırılması sonucu tehlikesiz atık haline dönüştürülmesi ve bu haliyle evsel düzenli depolama alanlarında depolanabilirliği,
- S/S ürününü atık olmaktan çıkarıp yapı malzemesi olarak tekrar kullanımı

konularında değerlendirilmeye tabi tutulmuştur.

Bu kapsamda yapılan değerlendirmeler neticesinde Zn açısından mevcut bir TCLP limit değeri olmamasıyla beraber dzenli depolama için 4,3 mg/L olan sınır değerinin %20 atık içeren bütun S/S ürünleri sağladığı belirlenmiştir. %30 atık içeren S/S ürünlerinden ise 1/0, 1/0,5, 1/4 ve 1/5 bağlayıcı oranlarının (imento/LG MgO) sağladığı görülmüştür. %40 atık içeren bloklarda ise Zn sızması limit değerden çok daha yüksek mertebelerde bulunduğundan dolayı depolama için limitleri sağlayamamıştır.

Pb açısından ise daha etkin bir arıtma verimi elde edilmiştir. %20 ve %30 atık içeren S/S ürünlerinin hepsi, %40 atık içeren S/S ürünlerinden ise sadece 1/0, 1/0,5 ve 1/1 bağlayıcı oranlarına sahip bloklar hem TCLP limiti hemde dzenli depolama limitlerinin altında kalmıştır.

Cd için ise evsel depolama alanlarına kabul limitinin oldukça düşük olmasından dolayı (0,11 mg/L) %20 atık içeren blokların tamamı ile %30 atık içeren S/S bloklarından sadece 1/0,5 bağlayıcı oranına sahip olanlar depolama sınır değerini sağlayabilmiştir.

Bu nedenle S/S yönetimi ile optimum arıtım 1/0,5 bağlayıcı madde oranı ve %30 imento içeren S/S ürünleri ile gerçekleştirildiği belirlenmiştir.

Artan kür sürelerinde ağır metallerin sızma seviyelerinde azalma meydana gelmiştir. 28 günlük S/S katılarında meydana gelen ağır metal fiksasyonunu 7. güne göre daha dengeli bir mekanizma olarak işlerlik kazanmıştır.

LG MgO içerikli maddeler yüksek asidik şartlara maruz kaldıkları takdirde imento içeriği yüksek olan S/S ürünlerine göre pH değişimini daha stabil tutmalarına karşın, elde edilen ağır metal sızma değerleri imento içeriği yüksek olan sistemlere göre daha yüksektir. Yüksek tamponlama kapasitelerine rağmen LG MgO'in, ağır metallerin sızma potansiyellerini beklendiği gibi sınırlayamadığı görülmüştür. Genel olarak bütun atık oranlarında LG MgO miktarının artmasıyla Zn, Pb ve Cd sızma değerlerinde artış meydana gelmiştir.

Diğer değerlendirme kapsamı olan S/S ürünlerinin yapı materyali olarak geri kazanımı yönünden durum irdelendiğinde, EAO baca tozundan elde edilen katı ürünlerin grobeton olarak kullanılacağı varsayıldığı takdirde bu dayanımı (>10MPa) 1/0, 1/0,5, 1/1, 1/2 ve 1/3 bağlayıcı oranlarına sahip bütun atık oranlarında sağlandığı görülmüştür. 1/4 ve 1/5 oranları için ise bu dayanım sadece %20 atık içeren

numunelerde gözlenmiştir. Depolama açısından ise S/S teknolojisinde istenilen basınç dayanımı olan 0,35 MPa, bütün ürünlerde başarılı bir şekilde sağlanmıştır.

Eğilmede çekme dayanımı için literatürde tavsiye edilen herhangi bir değer olmamasına karşın, üretilen S/S ürünlerinin hepsi için 28 günlük dayanımları düzenli depolama için yeterli düzeydedir. S/S ürünlerinin geri kazanımı açısından ise %20, %30 ve %40 atık oranları için 1/0 ile 1/3 arasındaki bağlayıcı oranlarına sahip S/S bloklarının eğilmede çekme dayanımları 3 MPa'ın üzerindedir ve vasıfsız yapı materyali olarak kullanılabilir seviyededir. Buna karşın 1/0,5 bağlayıcı oranına sahip blokların sahip olduğu eğilmede çekme dayanımları 6 Mpa civarında olup, atık olmadan sadece çimentodan yapılan beton örneklerinin dayanımlarına (7-8 Mpa) oldukça yakın olduğu belirlenmiştir. Bu bağlamda 1/0,5 oranında üretilen bloklar gerek basınç dayanımı gerekse eğilmede çekme dayanımı açısından park ve bahçelerde beton zemin, kaldırım taşı vb beton blokların eldesinde kullanılmak üzere yeterli dayanıma sahiptir.

Bu iki kapsam birlikte değerlendirildiğinde 1/0,5 bağlayıcı oranının hem ağır metallerin çevresel davranışlarını sınırlandırması açısından hem de istenilenin üzerinde yapısal dayanım elde edilmesi yönünden uygun bir S/S uygulaması olduğu kanısına varılmıştır. Sonuç olarak çalışılan numune için, uygun olduğu belirlenen S/S sisteminin bileşenlerini formüle etmek gerekirse:

İdeal arıtım formülü; %30 Atık + %46,6 Çimento + %23,3 LG MgO olarak bulunmuştur.

EAO baca tozu arıtımında LG MgO'in kullanılması atığı istenilen pH seviyesinde tutulmasına karşın kirece kıyasla yaklaşık 4 kat pahalı olması önemli bir dezavantajdır. Bu çalışmada kullanılan LG MgO, %70 oranında MgO içermesine karşın, MgO içeriği daha düşük olan LG MgO örnekleri ile de denemeler yapılarak S/S teknolojisinin maliyeti düşürülebilir.

Yapılan bu çalışmaya rağmen, EAO baca tozu içerisinde oldukça fazla miktarlarda bulunan Zn ve Fe, önemli bir ekonomik hammadde kaynağı durumundadır. Atık yönetimi genel prensibi çerçevesinde öncelikle bu maddelerin geri kazanımı ve daha sonra bertarafının gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle bu ağır metallerin geri kazanımından sonra geride kalan toksik metallerin S/S yönetimi ile bertarafı veya yapı materyali olarak geri kazanımı daha uygun bir mühendislik anlayışıdır.

Fakat günümüzde bu tesislerin azlığı ve yeterli kapasitelere sahip olmamalarından dolayı EAO baca tozunun direk bertarafını sağlayan çalışmalara halen ihtiyaç duyulmaktadır.

S/S teknolojisi, tehlikeli atık arıtımında dünyada özellikle ABD’de 1970’li yıllardan beri uygulanıyor olmasına rağmen ülkemizde ticari anlamda yaygınlaşmış bir teknoloji değildir. 2005 yılında Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği AB direktifleri uyarınca yenilenmiş, ancak yönetmeliğe tüm kurumlar, sektörler, faaliyet gösteren endüstriler henüz yeterince adapte olamamıştır. Yönetmelik yaptırımlarının güçlenmesi ile birlikte Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından yürütülen tehlikeli atık yönetim projelerinin sonuçlanması ile yakma harici tehlikeli atık bertaraf tesislerin kurulacağı tahmin edilmektedir. Bu konuda, yapılan çalışmanın yarar sağlayacağı düşünülmektedir.

EAO baca tozunun arıtımı mümkün olan zaman ve koşullar çerçevesinde incelenmeye çalışılmasına karşın bu atık türünün S/S ile bertarafı konusunda yapılan yeni çalışmalarla geliştirilmeye ihtiyaç vardır.

- Özellik bu çalışmada kullanılan LG MgO’in yapısı, su ve çimento ile verdiği reaksiyonlar, meydana gelen hidratasyon ürünleri mineralojik ölçekte yapılan çalışmalarla ortaya konulması gerekmektedir.
- “*Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği*” nde belirtilen ekstraksiyon yöntemi veya farklı sızdırma testleri ile ağır metal sızma seviyeleri araştırılabilir.
- Çalışılan atık türünde bulunan Zn, Pb, Cd’un hidratasyon reaksiyonlarını geciktirdiği literatürde ve bu çalışmada belirtilmekte olup, bu sorunu ortadan kaldırmak ve S/S uygulanabilirliğini arttırmak için hidratasyonu hızlandırıcı katkı maddeleri kullanılarak S/S denemeleri yapılabilir.
- Bu çalışmada kullanılan numune içeriği, tesisten tesise farklılık gösterebileceği düşünüldüğünde, farklı EAO numunelerine yapılacak S/S uygulamaları literatüre katkı sağlayarak, farklı miktarlardaki ağır metallerin S/S sistemlerine etkileri belirlenebilir.

Şuan itibari ile ülkemizde tehlikeli atık bertarafı için tesis sayısının yetersiz olmasından dolayı, oluşan endüstriyel tehlikeli atıkların özellikle EAO baca tozu gibi

büyük miktarlarda üretilen atık türlerinin S/S teknolojisi ile geri kazanımı ekonomik çevresel bir çözüm olarak uygulanması gerektiği düşünülmektedir.



## KAYNAKLAR

- Anonim** 2008. İnşaat Müh. Laboratuvar II Deney Föyü, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fak. İnşaat Mühendisliği Bölümü, Erzurum.
- Asavapisit, S., Fowler, G., ve Cheeseman C. R.**, 1997: Solution Chemistry During Cement Hydration in the Presence of Metal Hydroxide Wastes. *Cement and Concrete Research*, Vol.27, 1249-1260.
- Bayar, S.**, 2005: Zararlı Atıkların Solidifikasyon/Stablizasyon Teknolojisi İle Yönetimi, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Blackman, W. C. Jr.**, 1996: *Basic Hazardous Waste Management*, CRC Press, Florida, USA, Second Edition, 1-56670-168-6.
- Bouis, P. A. ve diğ.**, 1999, *Hazardous Wastes*, CRC Press LCC.
- Çapalov, L.**, 1996: Pestisit Atıklarının Ozonla Oksidasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Conner, J., R., ve Hoeffner, S., L.**, 1998: A Critical Review of Stabilization/Solidification Technology, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol.28(4), 397-462.
- Çubukçuoğlu, B.**, 2009: The Use of Alternative Constituents In Cement-Based Stabilization/Solidification of Electric Arc Furnace Dust, Sunum, *WASCON 2009*, Surrey University, Centre for Environmental and Health Engineering.
- Doğan, Ö.**, 2010: Otomotiv Endüstrisi Fosfat Çamurlarının Bertaraf ve Geri Kazanım Yöntemlerinin Araştırılması, *Doktora Tezi*, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- DPT**, 2007. Dokuzuncu Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ana Metal Sanayi, Demir Çelik Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.
- EPA**, 1986. Handbook for Stabilization/Solidification of Hazardous Wastes, Hazardous Waste Engineering Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, EPA/540/2-86/001.
- EPA**, 1989. Stabilization/Solidification of CERCLA and RCRA Wastes, Physical Tests, Chemical Testing Procedures, Technology Screening, and Field Activities, Center for Environmental Research Information and Risk Reduction Engineering Laboratory Office of Research and Development, Cincinnati, EPA/625/6-89/022.
- EPA**, 1992. EPA Test Method 1311, Toxicity Characteristic Leaching Procedure.
- EPA**, 1993a. Solidification/Stabilization and Its Application To Waste Material, Part I, Technical Resource Document, Office of Research and Development, Washington DC, EPA/530R-93/012.

- EPA**, 1993b. Solidification/Stabilization and Its Application To Waste Material, Part II, Technical Resource Document, Office of Research and Development, Washington DC, EPA/530R-93/012.
- EPA**, 1994: Land Disposal Restrictions Phase II Universal Treatment Standarts, Vol.59, No.180.
- European Commission**, 2009. IPPC Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Iron and Steel.
- European Commission**, 2001. IPPC Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Iron and Steel.
- Fernandez, A. I., Chimenos, J., M., Raventos, N., Miralles, L., Espiell, F.**, 2003: Stabilization of Electrical Arc Furnace Dust with Low-Grade MgO Prior to Landfill, *Journal of Environmental Engineering*, Vol.129:3, 275.
- Frame, S., W.**, 1994. Electric Arc Furnace Dust As Raw Material for Brick, United States Patent, No:5278111, dated 11.01.1994.
- Freeman H., M., Harris, E., F.**, 1995: *Hazardous Waste Remediation-Innovative Treatment Technologies*, Technomic Co. Inc., Basel, İsviçre, 1-56676-301-0.
- Fuessle, R., W., ve Tylor, M., A**, 2004: Long Term Solidificaiton/Stabilization and Toxicity Characteristic Leaching Procedure for Electric Arc Furnace Dust, *Journal of Environmental Engineering*, Vol.130(5), 492.
- Garcia M., A., Chimenos, J., M., Fernandez, A., I., Miralles, L., Segarra, M, Espiell, F.**, 2004: Low-grade MgO Used to Stabilize Heavy Metals in Highly Contaminated Soil, *Chemosphere*, Vol.56, 481-491.
- Glasser, F., P.**, 1997: Fundamental Aspects of Cement Solidification and Stabilization, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.52, 151- 170.
- Güneş, Y.** 2006. Pestisit Zararlı Atıklarının Arıtılmasında İnhibisyon, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Hamilton, I.W., Sammes N.,M.**, 1998: Encapsulation Of Steel Foundry Bag House Dusts İn Cement Mortar, *Cement and Concrete Research*, Vol.29, 55–61.
- Karahan, Ö., ve diğ.**, 2009: Tehlikeli Atık Envanteri Oluşturulmasının Temel Esasları, *Türkiye’de Katı Atık Yönetimi Sempozyumu*, 15-17 Haziran 2009, İstanbul.
- Katsioti, M., Katsiotis, N., Rouni, G., Bakirtzis, D., Loizidou M.**, 2008: The Effect Of Bentonite/Cement Mortar For The Stabilization/ Solidification Of Sewage Sludge Containing Heavy Metals, *Cement & Concrete Composites*, 30, 1013–1019.
- Kocaer,F.,O., Başkaya, H., S.**, 2003: Metallerle Kirlenmiş Toprakların Temizlenmesinde Kullanılan Teknolojiler, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt.8, Sayı.1.
- LaGrega, M., D., ve diğ.**, 2001: *Hazardous Waste Management*, McGraw-Hill, Boston, 2. Baskı, 0070393656.



- Luna, Y., Querol, X., Antenucci, D., Jdid, E., Pereira, C., F., Vale, J.,** 2007: Immobilization of a Metalurgical Waste Using Fly Ash Based Geopolymers, *World of Coal Ash (WOCA)*, 7-10 Mayıs, Kentucky, USA.
- Major, D.W., Fitchko, J.,** 1992: *Hazardous Waste Treatment On Site And In-Situ*, Pudvan Publishing Co. Inc., 1. Baskı, 0-7506-0283.
- Marzinc Marmara Geri Kazanım San. ve Tic. A.Ş.,** 2008. Baca Tozu Geri Kazanım Tesisi ÇED Başvuru Raporu, Koceli.
- Morcalı, M., H.,** 2007. Endüstriyel Baca Tozların Metalik Değerlerin Geri Kazanımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Multilateral Investment Guarantee Agency,** Environmental Guidelines for Mini Steel Mills.
- Orhan, G.,** 2005: Leaching and Cementation of Heavy Metals From Electric Arc Furnace Dust In Alkaline Medium, *Hydrometallurgy*, Vol.78, 236-245.
- Paria, S. Ve Yuet, P., K.,** 2006: Solidification/Stabilization of Organik and Inorganik Contaminants Using Portland Cement: A Literature Review, *Environmental Reviews*, Vol.14, 217-255.
- Pelino, M., Karamanov, A., Piscella, S., Crisucci, S., Zonnetti, D.,** 2002: Vitrification of Electric Arc Furnace Dusts, *Waste Management*, Vol.22, 945-949
- Pellizon-Birelli, M., Ouki, S.,K.,** 2009: Cement-Based Stabilization/Solidification of Elektrik Arc Furnace Dust, *WASCON 2009*, Haziran, Fransa.
- Pereira, C. F., Galiano, Y., L., Rodriguez-Rinero, M., A., Parapar, J., V.,** 2007: Long and Short-term Performance of A Stabilized/Solidified Electric Arc Furnace Dust, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.148, 701-707.
- Resmi Gazete,** 2005. Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, 14 Mart 2005 Tarihli, 25755 Sayılı Resmi Gazete, Çevre ve Orman Bakanlığı.
- Resmi Gazete,** 2008. Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelik, 05.07.2008 Tarihli, 26927 Sayılı Resmi Gazete, Çevre ve Orman Bakanlığı.
- Salihoğlu, G.** 2007. Ağır Metal İçeren Çelik Sanayii Atıklarının Stabilizasyonu ve Solidifikasyonu, *Doktora Tezi*, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Salihoğlu, G., Pınarlı, V., Salihoğlu, N., K., Karaca, G.,** 2007: Properties of Steel Foundary Electric Arc Furnace Dust Solidified/Stabilized with Portland Cement, *Journal of Environmental Management*, Vol.85, 190-197.
- Salvato, J. A., Nemerow, N. L., Agardy, F.,** 2003: *Environmental Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., 5. Baskı, New Jersey, USA, 0-471-41813-7.

- Shi, C., Spence, R.,** 2004: Designing of Cement-Based Formula for Solidification/Stabilization of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol.34, 391–417.
- Shnorhokian, S.,** 1996. Immobilization of Heavy Metals in Lime-Fly Ash Cementious Binders, *Doktora Tezi*, McGill Universitesi, Kanada.
- Sikalidis, C., ve Mitrakas, M.,** 2006. Utilization of Electric Arc Furnace Dust As Raw Material for the Production of Ceramic and Concrete Building Material, *Journal of Environmental Science and Healt Part A*, Vol.41, 1943-1954.
- 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
- Smith, C., L.,** 1996. Buffering of Cementious Hazardous Waste Compositions Containing Electric Arc Furnace Dust, United States Patent, No:5569152, 29.01.1996.
- Sofilic T., Rastovcan-Mioc A., Cerjan-Stefanovic, S., Novosel-Radovic, V., Jenko, M.,** 2004: Characterization of Steel Mill Electric Arc Furnace Dust, *Journal of Hazardous Material*, **B109**, 59-70.
- Sofilic, T., Novosel-Radovic, V., Cerjan-Stefanovic, S., Rastovcan-Mioc, A.,** 2005. The Minerological Composition of Dust From An Electric Arc Furnace, *Materiali In Technologije*, **35(9)**, 149.
- Talınlı, İ., Ertaş, T., Vural, Z. ve Diğ.,** 1996: Endüstriyel Zararlı Atıklar Ve Yönetim Sistemi, *İTÜ 5. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü*, 25-27 Eylül.
- Tang, W.Z.,** 2004: *Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes*, CRC Press, Florida, USA, 1-56676-927-2.
- Tenikler, G.,** 2007. Türkiye’de Tehlikeli Atık Yönetimi ve Avrupa Birliği Ülkeleri ile Karşılaştırmalı Bir Analiz, *Doktora Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İzmir.
- The Commission Of The European Communities,** 2000. List of Hazardous Waste Pursuant To Article 1(4) Of Council Directive 91/689/EEC On Hazardous Waste, C(2000) 1147.
- Tübitak Mühendislik Araştırma Grubu,** 2007. Sathi Kaplamaların Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması, Proje No: 106-M-143.
- Uçaroğlu, S.,** 2002. Otomotiv Endüstrisi Zararlı Atıklarının Solidifikasyonu ve Geri Kazanımı, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Xia, D., K.,** 1997. Recovery of Zinc Ferrit and Electric Arc Furnace Dust, *Doktora Tezi*, Queen’s Universitesi, Kanada.
- Y.M. Chan ve Diğ.,** 2000: Solidification And Stabilization Of Asbestos Waste From An Automobile Brake Manufacturing Facility Using Cement, *Journal of Hazardous Materials*, **B77**, 209–226.

**URL-1**

<<http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/textidx?c=ecfr;sid=4990e762d7b81851bef18f82dc851826;rgn=div5;view=text;node=40:25.0.1.1.2;idno=40;cc=ecfr#40:25.0.1.1.2.4.1.3>> alındığı tarih 10.12.2010.

**URL-2**

<<http://www.worldsteel.org/?action=stats&type=steel&period=latest&month=13&year=2009>> alındığı tarih 11.12.2010.

**URL-3** < [http://www.arcfurnace.com/tr/electric\\_arc\\_furnaces.html](http://www.arcfurnace.com/tr/electric_arc_furnaces.html)> Elektrik Ark Ocağı İle Demir Çelik Üretimi, alındığı tarih 26.02.2010.

**URL-4**

<<http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/textidx?c=ecfr&sid=d2f504858b9fdcf5be92e336d2606d2b&rgn=div8&view=text&node=40:26.0.1.1.3.4.27.1&idno=40>> Land Disposal Restriction, EPA alındığı tarih: 15.12.2010.

**URL-5** <[http://en.wikipedia.org/wiki/Portland\\_cement](http://en.wikipedia.org/wiki/Portland_cement)> Portland Çimentosu, alındığı tarih 12.11.2010.

**Ünlü, H.**, 2006. Otomotiv Endüstrisinde Oluşan Tehlikeli Atıkların Geri Kazanımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

**Woodard, F.**, 2001. *Industrial Waste Treatment Handbook*, Gulf Professional Publication, USA, 0-7506-7317-6.

**Yalav, D.**, 1997. Hazardous Waste Determination Scale, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

**Yetiş, Ü., Yılmaz. Ö.**, 2009. AB Çevre Mevzuatı ile Uyumlu Tehlikeli Atıkların Yönetimi Projesi 2. Gelişme Raporu, Ankara, 39-46.

**Zhang, A.**, 1999. Characterization of Solidification/Stabilization of Chromium Wastes in Cement Matrix, *Doktora Tezi*, Louisiana State University, ABD,



## **EKLER**

### **EK-1**

#### **TCLP (Toksosite Karakteristik Sızdırma Prosedürü)**

##### Partikül Boyutu Azaltımı:

Eğer atığın yüzey alanı  $3,1 \text{ cm}^2/\text{g}$ 'dan büyük değilse, atık öğütülerek partikül boyutu ufaltılır ve 9.5 mm'lik elekten geçirilir. (En büyük partikül boyutu 9,5 mm olmalıdır).

##### Ekstraksiyon Sıvısının Belirlenmesi:

- Danecik boyutu 1mm veya daha az olan katı numuneden 5 gram alınarak 500mL'lik behere veya erlene konur. 96.5 mL su eklenerek üzeri cam bir kapak ile kapatılır. Manyetik karıştırıcı kullanılarak 5 dk güçlü bir şekilde karıştırıp pH ölçülür. Eğer  $\text{pH} < 5$  ise ekstraksiyon sıvısı "1" kullanılır.
- Eğer  $\text{pH} > 5$  ise, karışıma 3.5mL 1N HCl eklenerek üstü cam kapak ile kapatılır.  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılır.  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 10dk tutulur. Daha sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılır ve pH ölçülür.  $\text{pH} < 5$  ise ekstraksiyon sıvısı "1" kullanılır.  $\text{pH} > 5$  ise ekstraksiyon sıvısı "2" kullanılır.

##### Ekstraksiyon Sıvısının Hazırlanması:

- "Ekstraksiyon sıvısı 1" : 5.7 mL  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$ , 500 mL suya eklenir. Daha sonra 64.3 mL 1N NaOH eklenir ve su ekleyerek 1 L'ye tamamlanır. Doğru hazırlandığında bu sıvının pH'ı  $4.93 \pm 0.05$  olur.
- "Ekstraksiyon sıvısı 2" : 5.7 mL  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$ , su eklenerek 1 L'ye tamamlanır. Doğru hazırlandığında bu sıvının pH'ı  $2.88 \pm 0.05$  olur.

##### Ekstraksiyon:

- En az 100 gram olacak şekilde atık alınır. Ağırlıkça 20:1 katı, ekstraksiyon sıvısı olacak şekilde malzemeler ekstraktöre konarak  $30 \pm 2 \text{ rpm}$ 'de  $18 \pm 2$  saat karıştırılır. (Ortam koşulları:  $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).
- Çalkalanma esnasında kireçli veya kalsiyum karbonatların olması durumunda  $\text{CO}_2$  gibi gazların kaba basınç yapmaması için 15dk, 30dk, 1 saat sonra kapağı açılarak havalandırılır.

Not: TCLP testi sonrasında oluşan ekstraksiyonun süzülmesi sırasında kullanılan bütün cam yünü filtreler, metallerin taşınımı değerlendirilirken 1N nitrik asit ile yıkandıktan sonra her durulamada 1L saf su ile 3 kere durulanmış olmalıdır.  $0,8\mu\text{m}$ 'lik cam yünü filtreden ekstraksiyon geçirildikten sonra pH ölçülmelidir.

Metal alikuotları nitrik asitle  $\text{pH} < 2$ 'ye getirilmelidir. Az miktarda nitrik asit eklendiğinde çökeltme görülürse, Ekstraksiyonun kalan kısımları metal analizi için asitleştirilmemelidir. En kısa sürede analiz yapılmalıdır. Diğerleri analiz yapılana kadar  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de buzdolabında saklanmalıdır.



## **EK-2**

### **ANC (Asit Nötralizasyon Kapasitesi)**

Asit nötralizasyon kapasitesi için ekstraksiyon deney tüplerinde gerçekleştirilir ve sıvı-katı ayırımı santrifüjleme yöntemiyle yapılır. Atık örneği 10 alt örneğe bölünür ve asitle yıkanmış ve saf suyla çalkalanmış deney tüplerine yerleştirilir. Her tüpe 3 gr atık örneği konur. Her birine sıvı:katı oranı 3:1 olan artan oranlarda nitrik asit çözeltisi ilave edilir. Tüplere ilave edilen nitrik asit konsantrasyonları 0-12 meq.g<sup>-1</sup> aralığında değiştirilir. Önce elle çalkalanan tüpler 24 saat boyunca çalkalayıcıda çalkalanarak 6000 rpm'de 10 dakika santrifüje tabi tutulur. Tüplerde oluşan sıvının pH'ı ölçülür. (EPA, 1989)





## **ÖZGEÇMİŞ**

**Ad Soyad:** Ahmet Can Bayraktar

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Kocaeli, 31.05.1986

**Lisans Üniversitesi:** İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü

