

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AKÜMÜLATÖR İMALAT TESİSİ ARITMA
ÇAMURUNUN ÇİMENTO İLE KATILAŞTIRILARAK
KARARLILAŞTIRILMASININ ARAŞTIRILMASI**

Çevre Mühendisi Kamil B. VARINCA

**FBE Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Talha GÖNÜLLÜ

İSTANBUL, 2006

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Konunun Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	2
2. K/K YÖNTEMİNİN UYGULANDIĞI ATIKLAR.....	4
2.1 Zararlı Atık Tanımları	4
2.1.1 Çevresel Etkileri Yönünden Tanımlama	5
2.1.2 Atık Özellikleri ile Tanımlama	5
2.1.3 Listeler Yaklaşımı.....	8
2.1.3.1 İçeren Liste	8
2.1.3.2 Dışta Bırakan Liste	8
2.2 Zararlı Atıkların Sınıflandırılması	8
2.2.1 Radyoaktif Atıklar	8
2.2.2 Kimyasal Atıklar.....	9
2.2.3 Biyolojik Atıklar.....	10
2.2.4 Parlayıcı Atıklar.....	10
2.2.5 Patlayıcı Atıklar	10
2.3 Zararlı Atık Kaynakları	10
2.3.1 Endüstriyel Zararlı Atık Kaynakları	11
2.3.2 Endüstriyel Olmayan Zararlı Atık Kaynakları	12
2.4 Zararlı Atıkların Yönetimi	13
2.4.1 Zararlı Atıkların Oluşumunun Azaltılması ve Geri Kazanımı	13
2.4.2 Zararlı Atıkların Arıtılması.....	14
2.4.2.1 Fiziksel Arıtım	14
2.4.2.2 Kimyasal Arıtım	15
2.4.2.3 Fizikokimyasal Arıtım.....	16

2.4.2.4	Biyolojik Arıtım	18
2.4.3	Zararlı Atıkların Yakılması	18
2.4.4	Zararlı Atıkların Depolanması	19
2.4.5	Zararlı Atık Yönetimi için Mevzuat Yaklaşımları	20
2.4.5.1	Türkiye Zararlı Atık Mevzuatı	20
2.4.5.2	Avrupa Birliği Zararlı Atık Mevzuatı	23
2.4.5.3	Amerika Birleşik Devletleri Zararlı Atık Mevzuatı	24
3.	ZARARLI ATIK BERTARAF YÖNTEMİ OLARAK K/K	26
3.1	K/K Teknolojisindeki Kavramların Tanımlanması	29
3.1.1	Katılaştırma	29
3.1.2	Kararlılaştırma	29
3.1.3	Kimyasal Sabitleme	30
3.1.4	Kapsülleme	30
3.2	K/K Teknolojisinin Uygulanma Nedenleri	30
3.3	K/K Teknolojisinin Avantaj ve Dezavantajları	31
3.4	K/K Teknolojisinin Genel Kategorileri	34
3.4.1	İnorganik Sistemler	37
3.4.1.1	Çimento Esaslı Sistemler	38
3.4.1.2	Puzolan Esaslı Sistemler	43
3.4.2	Organik Sistemler	45
3.4.2.1	Termoplastik Metotlar	45
3.4.2.2	Organik Polimerizasyon Metodu (Termosetting)	46
3.4.2.3	Kapsülleme Metodu	47
3.5	K/K Teknolojisinin Mekanizmaları	47
3.5.1	Makrokapsülleme	48
3.5.2	Mikrokapsülleme	48
3.5.3	Absorpsiyon	48
3.5.4	Adsorpsiyon	48
3.5.5	Çöktürme	49
3.5.6	Zehirlilik Giderimi	49
3.6	K/K Teknolojisinde Kullanılan Malzemeler	49
3.6.1	Çimento	50
3.6.1.1	Portland Çimentosu	51
3.6.2	Puzolanlar	56
3.6.3	Agrega ve Kum	57
3.6.4	Kireç	58
3.6.5	Çözünür Silikatlar	58
3.6.6	Organik Olarak Modifiye Edilmiş Killer	58
3.6.7	Modifiye Edilmiş Kireç	59
3.6.8	Isıl Yollarla Katılaştırılan (Termosetting) Organik Polimerler	59
3.6.9	Termoplastik Malzemeler	59
3.7	K/K Teknolojisinin Uygulama Alanları	59
3.7.1	Endüstriyel Zararlı Atıkların Bertarafında K/K Uygulamaları	60
3.7.1.1	Metal İçerikli Atıklar	61
3.8	Katılaştırılmış-Kararlılaştırılmış Materyalin Kalitesinin Değerlendirilmesi	63
3.8.1	K/K Teknolojisinde Kullanılan Testler	65
3.8.1.1	Fiziksel Testler	66
3.8.1.2	Kimyasal Testler	68
4.	K/K İŞLEMLERİ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	76

5.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	88
5.1	Deneyisel Çalışma Planı	88
5.2	Deneyisel Çalışma Materyalleri	89
5.2.1	Deney Alet ve Cihazları	89
5.2.1.1	Kullanılan Kalıplar	89
5.2.1.2	Distile Su Cihazı	90
5.2.1.3	Basınç Dayanımı Test Cihazı	90
5.2.1.4	Kesici, Kırıcı ve Öğütücüler	91
5.2.1.5	ICP	93
5.2.2	Deney Malzemeleri.....	93
5.2.2.1	Çimento	93
5.2.2.2	Atık	94
5.3	Deneyisel Çalışma Yöntemleri	95
5.3.1	Kalıpların Hazırlanması.....	95
5.3.2	Katılaşmış Malzemenin Mukavemetinin Belirlenmesi	96
5.3.3	Katılaşmış Malzemenin Sızma Özelliklerinin Belirlenmesi.....	97
6.	DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ	99
6.1	Mukavemet Deneyi Neticeleri ve Değerlendirilmesi	99
6.2	TCLP Deney Neticeleri ve Değerlendirilmesi.....	103
7.	SONUÇ.....	115
	KAYNAKLAR.....	119
	ÖZGEÇMİŞ.....	124

SİMGE LİSTESİ

Al	Alüminyum
As	Arsenik
Ba	Baryum
Be	Berilyum
Cd	Kadmiyum
Co	Kobalt
Cr	Krom
Cu	Bakır
Fe	Demir
Hg	Civa
K	Potasyum
Mg	Magnezyum
Mn	Mangan
Mo	Molibden
Na	Sodyum
Ni	Nikel
Pb	Kurşun
Sn	Kalay
Ti	Titanyum
V	Vanadyum
Zn	Çinko

KISALTMA LİSTESİ

AB	Avrupa Birliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ASTM	American Society for Testing and Materials (Amerika Test ve Malzeme Kurumu)
CERCLA	The Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act
CSA	The Canadian Standards Association (Kanada Standartlar Birliği)
EP	Extraction Procedure (Sızma Testi)
HSWA	Hazardous and Solid Waste Amendments
ICP	Inductively Coupled Plasma
K/K	Katılaştırma/Kararlılaştırma
PÇ	Portland Çimentosu
RCRA	Resource Conservation and Recovery Act
SIC	Standard Industrial Classification (Endüstriyel Sınıflandırma Standardı)
UNEP	United Nations Environmental Program (Bileşmiş Milletler Çevre Programı)
USEPA	United States Environmental Protection Agency (ABD Çevre Koruma Ajansı)
TAKY	Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği
T.C.	Türkiye Cumhuriyeti
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure (Zehirlilik Sızma Testi)
TS	Türk Standardı
VOC	Volatile Organic Carbon (Uçucu Organik Karbon)
WHO	World Health Organization (Dünya Sağlık Teşkilatı)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1 Katılaştırma-kararlılaştırma işlemleri.....	35
Şekil 3.2 Çimento ile katılaşmanın gelişim aşamaları.....	38
Şekil 3.3 Metallerin değişik pH'lardaki teorik çözünürlükleri	62
Şekil 5.1 Çalışmalarda kullanılan kalıplar	89
Şekil 5.2 Çalışmalarda kullanılan distile su cihazı	90
Şekil 5.3 Çalışmalarda kullanılan basınç deneyi cihazı.....	91
Şekil 5.4 Çalışmalarda kullanılan kesici.....	92
Şekil 5.5 Çalışmalarda kullanılan öğütücü	92
Şekil 5.6 Çalışmalarda kullanılan ICP cihazı	93
Şekil 5.7 Malzemelere başlık yapılması	97
Şekil 5.8 Mukavemet deneyinin uygulanışı.....	97
Şekil 6.1 PÇ 32,5'luk çimento kullanılarak hazırlanan numunelerin basınç dayanımları..	101
Şekil 6.2 PÇ 42,5'luk çimento kullanılarak hazırlanan numunelerin basınç dayanımları..	102
Şekil 6.3 PÇ 52,5'luk çimento kullanılarak hazırlanan numunelerin basınç dayanımları..	102
Şekil 6.4 Farklı çimento tiplerinin basınç dayanımlarının karşılaştırılması	103
Şekil 6.5 K/K işleminin öncesi ve sonrası Pb konsantrasyonları.....	106
Şekil 6.6 K/K işleminin öncesi ve sonrası Pb konsantrasyonları (2).....	106
Şekil 6.7 K/K işleminde Pb giderim verimi.....	107
Şekil 6.8 K/K işleminin öncesi ve sonrası Cd konsantrasyonları	108
Şekil 6.9 K/K işleminde Cd giderim verimi	108
Şekil 6.10 K/K işleminin öncesi ve sonrası Cr konsantrasyonları.....	109
Şekil 6.11 K/K işleminin öncesi ve sonrası Cr konsantrasyonları (2)	110
Şekil 6.12 K/K işleminde Cr giderim verimi	110
Şekil 6.13 K/K işleminin öncesi ve sonrası Cu konsantrasyonları	111
Şekil 6.14 K/K işleminin öncesi ve sonrası Cu konsantrasyonları (2)	112
Şekil 6.15 K/K işleminde Cu giderim verimi	112
Şekil 6.16 K/K işleminin öncesi ve sonrası Ni konsantrasyonları.....	113
Şekil 6.17 K/K işleminin öncesi ve sonrası Ni konsantrasyonları (2)	114
Şekil 6.18 K/K işleminde Ni giderim verimi	114

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 SIC kod numaraları ile endüstriyel zararlı atık kaynakları	11
Çizelge 2.2 SIC kod numaraları ile endüstriyel olmayan zararlı atık kaynakları.....	12
Çizelge 2.3 Zararlı atıkların arıtılmasında fiziksel işlemler	15
Çizelge 2.4 Zararlı atıkların arıtılmasında kimyasal işlemler	16
Çizelge 3.1 Katılaştırma işlemlerinin avantaj ve dezavantajları	32
Çizelge 3.2 Kirletici türlerine göre katılaştırma malzemesinin uygunluğu.....	35
Çizelge 3.3 Çimento esaslı sistemlerin avantaj ve dezavantajları	40
Çizelge 3.4 Termoplastik kaynaklı katılaştırma-kararlılaştırma uygulamaları	46
Çizelge 3.5 Portland çimentosunun dört ana bileşeni	52
Çizelge 3.6 Portland çimentosunun ana bileşenlerinin özellikleri	53
Çizelge 3.7 Portland çimento tiplerinin basınç mukavemetleri.....	55
Çizelge 3.8 Çimento tipleri ve içerikleri	55
Çizelge 3.9 Katılaştırma işleminin uygulandığı çeşitli endüstriyel atıklar.....	60
Çizelge 3.10 Pb için K/K literatür verileri.....	63
Çizelge 3.11 Fiziksel özellik testleri	66
Çizelge 3.12 Sızdırma testleri.....	69
Çizelge 3.13 Sızdırma testleri arasındaki farklar	72
Çizelge 5.1 Çalışmalarda kullanılan kalıpların özellikleri	89
Çizelge 5.2 Çalışmalarda kullanılan basınç deneyi cihazına ait teknik bilgiler	91
Çizelge 5.3 Çalışmalarda kullanılan ICP cihazına ait teknik bilgiler.....	93
Çizelge 5.4 Çalışmalarda kullanılan çimento tiplerinin içerikleri.....	94
Çizelge 5.5 Çalışmalarda kullanılan arıtma çamurunun muhtevası	94
Çizelge 5.6 Hazırlanan atık-çimento karışım oranları.....	96
Çizelge 6.1 Katılaşmış malzemenin mukavemet deneyi neticeleri	100
Çizelge 6.2 Katılaşmış malzemenin sızma deneyi (TCLP) neticeleri.....	104
Çizelge 6.3 Atıkların düzenli depo tesislerine depolanabilme kriterleri	105

ÖNSÖZ

Bilimsel araştırma metodolojisinde önemli bir yere sahip olan yüksek lisans öğretiminin sonunda hazırlanan yüksek lisans tezi, her bilim insanının yaşadığı bir tecrübedir. Bu öyle bir tecrübedir ki; bilimsel araştırmanın nasıl ve ne şekilde yapılması gerektiğini size uykusuz gecelere ve stresli bir döneme mal olsa da öğreten bir tecrübedir.

Bugün benim için gerçekten de oldukça stresli bir dönemin sonunda yaşadığım her şeye değer bir ürünün ortaya çıkması ile tüm yaşadıklarımı bir anda unuttuğum ve tarifi imkânsız bir sevinç ve mutluluğa boğulduğum bir gündür.

Tüm bu uğraşların ardından artık bana bu yolda yol gösteren, yardımcı olan, destek çıkan herkese teşekkür etme vaktidir. Bu tez, tüm çalışmalarda olduğu gibi birçok kişinin katkısı ve emeğinin olduğu bir çalışmanın neticesidir. Gerek fikir ve gerekse de emek bazındaki yardım ve destekler bu tezin bitmesini sağlamıştır. Bu sebeple, bu tezin hazırlanmasında katkı ve desteği olan herkese teşekkür etmek benim için bir borçtur. Onlar olmasaydı tek başıma bunca şeyi gerçekleştiremez ve başaramazdım.

Her şeyden evvel tez danışmanım ve kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. M. Talha GÖNÜLLÜ'ye teşekkür etmek isterim. Böylesi bir konuyu seçmem ve yapmamda benim için sergilediği yol göstericiliği ve teşviki unutulmazdı. Tezin her aşamasında gerek desteği ve gerekse de yardımlarıyla hep yanımda oldu. Bitiremeyeceğimi düşündüğüm, umutsuzluğa ve ümitsizliğe düştüğüm anlarda bile bana ümit, güç ve heyecan verdi. Göstermiş olduğu sabır, hoşgörü ve anlayıştan dolayı kendisine şükran borçluyum. O olmasaydı bu tez de olmazdı zaten.

Beni her gördüklerinde tezim hakkında sorular sorma suretiyle yeni açılımlar yakalamamı sağlayarak gerek fikri bazda ve buldukları belge, bilgi ve dokümanları benim işime yarar diye benimle paylaşma nezaketinde bulunarak gerekse de emek bazında destek ve yardımlarını gördüğüm başta Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK ve Prof. Dr. Ahmet DEMİR olmak üzere Yrd. Doç. Dr. Ertan ARSLANKAYA, Yrd. Doç. Yaşar AVŞAR, Öğr. Gör. Dr. Hürrem BAYHAN, Dr. Ömer APAYDIN, Uzman Uğur KURT ve Çevre Mühendisi Gamze VARANK'a, ayrıca Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümündeki diğer hocalarıma, arkadaşlarıma, idari ve teknik personele de sonsuz teşekkürler. Bu tezde onların katkıları da büyüktür.

Tez yapıyorum diye benim rahat etmem için ellerinden geleni yapan ve birçok sorumluluğumu üstlenip fedakârlıkta bulunan ev arkadaşlarım Yusuf KAYNAK ve Yakup AKTAŞ'a, maddi ve manevi destek ve yardımlarını gördüğüm dostlarım Çevre Mühendisi Ayhan YILMAZ ve Çevre Mühendisi Cengiz ESMEN'e de teşekkür etmeliyim. Katkıları büyüktür. Ayrıca tezin yazım aşamasında göstermiş olduğu yardımseverliği ile İlknur YILMAZ'a da teşekkür etmeden geçemem. Onca metni bilgisayara geçirmemde bana on parmağıyla yardım etti. Yardımları olmasaydı yazmam hiç bitmezdi sanırım.

Tezin deneysel kısmında büyük yardımlarını gördüğüm başta Mutlu Akü ve Malzemeleri San. A.Ş. Fabrika Müdürü Kutman ŞENGÖR olmak üzere, Kimya Laboratuvar Şefi Kimya Müh. Orhan KURT, Laboratuvar çalışanları Selahattin AYGÜN ve Necip COŞKUN'a teşekkürü ise bir borç bilirim. Onlar sayesinde laboratuvar tecrübem arttı. Doğru bir deney neticesine nasıl ulaşılabileceğini yaşayarak öğrettiler bana. Numuneyi doğru bir şekilde almaktan tutun da doğru bir şekilde hazırlama ve muhafaza etme ve deneyi yapmaya kadar nasıl titiz bir çalışma gerektiğini orada yeniden görmüş oldum. Tezin neticelerinin doğruluğundan onların sayesinde eminim.

Mukavemet deneylerini gerçekleştirdiğim Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakóltesi Malzeme Laboratuvarını bana açan Doç. Dr. Nabi YÜZER'e, deneylerin yapılışını gösteren ve öğreten Teknisyen Halil YAVAřÇA'ya ve gerektiğinde yardımlarını esirgemeyen Malzeme laboratuvarındaki Araştırma Görevlisi arkadaşlara da ayrıca teşekkür etmek isterim. Onlardan da çok şeyler öğrendim.

Ve son olarak da elbette ki aileme; varlık sebeplerim anne ve babama ve biricik kardeşlerime de teşekkür etmem lazım. Beni büyütüp bugünlere getirdikleri ve hayatımın her anında fiziksel olmasa da manen hep yanımda oldukları, destek ve yardımlarını hiç esirgemedikleri için sonsuz teşekkürler. Onlar olmasaydı ben de zaten olmazdım. Bu sebeptedir ki şimdiye kadar yaptığım ve bundan sonra da yapacağım her işin başarısı aslında onlara aittir.

9 Aralık 2005

Kâmil B. VARINCA
Çevre Mühendisi

ÖZET

ABD ve bazı AB ülkeleri gibi endüstrileşmiş ülkelerde, zararlı maddelerden çevreyi ve toplumu koruma üzerinde önemle durulmaktadır. Bu amaçla, bu tür maddeleri giderebilecek veya çevre için zarar verme özelliğini azaltacak birçok yönetim teknolojisi geliştirilmiştir. Bu teknolojilerin kullanılması, atık türlerine, maliyete ve yürürlükte olan mevzuatın istediklerine göre değişmektedir. Çimento esaslı bağlayıcıları kullanan katılaştırma-kararlılaştırma teknolojisi, onlarca yıldır radyoaktif ve zararlı atıkların yönetiminde uygulanmıştır. Yakın zamanda, AB'nin 1999'da katı atık depo yerleri için yürürlüğe soktuğu direktife göre; zararlı olduğu bilinen endüstriyel atıklara ilave olarak, içinde bazı zararlı bileşenleri içeren bazı atık türlerinin uzaklaştırılmasına da uygulanmasını sağlayıcı sınırlar getirilmiştir. Ancak ülkemizde 2005'te düzeltilerek yürürlüğe giren Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği içinde bu teknoloji geçmeye başlamıştır. Ülkedeki mevcut altyapı, oluşan zararlı atıkları uzaklaştırmaya yetmekten çok uzak olduğundan ve yönetimin hukuksal açıklarından kaynaklanarak, hâlihazırda, birçok muhtemel zararlı atık gözden kaçmakta ya depolanmakta ya da arazilere gelişigüzel bırakılmaktadır.

Katılaştırma-kararlılaştırma ile ilgili laboratuvar tecrübeleri, bu yöntemin inorganiklere uygulanabileceğini ortaya koymuştur. Organiklerin, donmayı ve kimyasal kararlılığın elde edilmesini zorlaştırarak girişim yapıcı olduğu genel olarak belirlenmiştir. Katılaştırma-kararlılaştırma teknolojisinde kararlılaştırmayı sağlayan maddeler olan çimento esaslı maddeler (Portland, uçucu kül ve kireç) ve sodyum silikat, içinde az organik bulunan inorganik maddeler kullanılmıştır. Ayrıca, teknolojideki başarıyı kısmen azaltması söz konusu bazı ağır metallerin yöntemle uyumluluğunu artırmak için çeşitli additifler üzerinde de denemeler yapılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Bu çalışmada, geri kazanılması güç ve her zaman söz konusu olmayan zararlı atıkların, çimento ile katılaştırılması ile ağır metallerin sızmasının azaltılması, mevcut kaynakların, çevrenin ve toplum sağlığının korunması için başlangıç sağlanması ve bir araştırma altyapısının kurulması amaçlanmıştır.

Bu çalışmanın temel hedefini oluşturan akümülatör fabrikası atıksu arıtma tesisi çamurlarının, üç farklı çimento türü ile K/K işleme tabi tutulabilirliği araştırılmıştır. Bu maksatla, mukavemet ve sızma (TCLP) testleri yapılmıştır.

52,5'luk çimento tipi ile yapılan denemelerde en yüksek mukavemet değerleri elde edilmiştir. Bununla birlikte tüm çimento tiplerinde karışımın içerisindeki atık oranı arttıkça mukavemet de genel bir düşüş sergilemektedir.

Pb, Cd, Cr, Cu ve Ni metalleri için TCLP araştırması sonuçları; tüm metaller için %10 atık oranından sonra eluata belirgin metal iyonu geçişinin başladığını göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Katılaştırma-kararlılaştırma, zararlı atık, zararlı atık bertarafı, çimento, arıtma çamuru, ağır metal, kurşun, mukavemet testi, sızma testi, TCLP

ABSTRACT

The protection of environment and public health from hazardous constituents has been a major concern of industrialized nations such as USA and some EC countries. By this purpose, various technologies have been developed which support to render a waste non-toxic or to reduce the potential for the release of toxic species into the environment. These technologies of waste disposal are limited by the type of wastes, cost and valid legislation. Using cementations binders, solidification/stabilization (S/S) technology example has been designated the best demonstrated available technology for radioactive and hazardous wastes since decades. In recent, EC 1999 Landfill Directive has brought some quite strict limitations for some wastes containing potential toxic compounds as well as hazardous industrial wastes, and got forced the applications of S/S technology. Unfortunately our country's related hazardous waste legislation valid since 1995 does never cover S/S technology. After 2005 year amendment, this situation has been corrected. Therefore many possibly harmful wastes are overlooked and are dumped into landfills or leaved onto fields casually.

Experience from laboratory efforts has shown that S/S processes are much more viable for inorganic wastes than the organic wastes. Interfering effects in setting and chemical stability are often cited as evidences of cement based S/S not being adequate in treating some of the organic wastes. The two principal constituents of most commercial fixing agents are cementations materials (Portland cements, fly ash, lime) and sodium silicate, but a combination of cement and soluble silicates has been found to be the best binder in the solidification of a largely inorganic residue with trace concentrations of organic contaminant. On the other hand, in order to get compatibility with the waste components giving difficulty such as heavy metals, many blends of different types of materials with cement have being tested getting success.

The objectives of present research are to investigate application of hazardous waste kinds that recycling of theirs is difficult and not feasible always, to save resources, environment and public health and, to establish an infrastructure for following researches.

Solidification/stabilization possibility of treatment plant sludges from an accumulators factory was studied essentially for different three types of cements. For that purpose, solidified material compressive strength and leachability (TCLP) tests were realized.

The highest strength values were obtained incase 52.5 grade cement type. As expected, a remarkable weakness was subjected while increasing waste ratio.

The results for Pb, Cd, Cr, Cu and Ni metals from TCLP analysis showed that heavy metals begin passing into eluate phase after 10% waste ratio.

Keywords: Solidification, stabilization, hazardous waste, hazardous waste treatment, cement, chemical sludges, heavy metal, lead, compressive strength test, leaching test, TCLP

1. GİRİŞ

1.1 KONUNUN ANLAM VE ÖNEMİ

Endüstri devriminden sonra insanoğlunun hızına yetişilmez gelişimi ve bunun sonunda ürettiği binlerce çeşit madde ve ürünün neticesinde atıkların miktar ve çeşidinde de önemli bir artış yaşanmıştır. Bu kadar çok çeşit atık karşısında nasıl bir yönetim uygulanacağı sorusunun cevabı, hep arana durmuş ve bu konuda çalışmalar yoğunlaşmıştır.

Zararlı atıklar, genel olarak zehirlilik, korozyonluk, patlayıcılık ve parlayıcılık özellikleri ile diğer atıklara kıyasla arıtma ve bertaraf işlemlerinin seçimi ve uygulanmasında daha dikkatli ve hassas olunması gereken atıklardır. Hâlihazırda zararlı atıkların ön işleme tâbi tutulmaksızın direkt nihaî depolama sahalarında depolanmaları bu atıkların tehlikeli özelliklerinden dolayı sakıncalıdır. Sızıntı suyunun yeraltı suyuna karışmasıyla istenmeyen birçok netice doğurması bu sakıncalara örnek olarak verilebilir. Ayrıca, oluşan sızıntı sularının toplanıp arıtılması sonucunda oluşan çamurların depolanmasından sızacak suların da tekrar arıtılması gibi bir sonsuz çevrim tuhaf bir durum oluşturmaktadır. Bu sebeplerle, bu atıkların bertarafında farklı, yeni, daha ekonomik, daha etkin ve daha kalıcı bertaraf metodu/metotlarının araştırılması, denenmesi ve uygulanması da önem kazanmaktadır.

Katılaştırma/Kararlılaştırma (K/K) (Solidification/Stabilization) işlemleri, zararlı atıkların bertarafında yeni ve farklı sayılabilecek bir metottur. Bu işlemlerde amaç, çeşitli bağlayıcı maddeler kullanarak zararlı atığın hareket yeteneğinin azaltılması ve dış ortamdan izole edilmesinin sağlanarak orijinal atıktan daha az zararlı veya zararsız bir hale getirilmesidir.

K/K, atığın kimyasal olarak daha kararlı bir şekle dönüştürülmesiyle çözünürlük veya zehirliliğini sınırlandıran işlemleri kapsar. Yani bu teknoloji, katılaştırma ile birlikte zehirli bileşeni, yeni ve zehirli olmayan bir bileşik veya maddeye dönüştürebilecek kimyasal reaksiyon kullanımını da gerektirir.

K/K işlemlerindeki bağlayıcılar, inorganik ve organik olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. Çoğunlukla kullanılan inorganik bağlayıcılar hidrolik çimento, sönmemiş kireç, puzolanlar, jips ve silikatların değişen kombinasyonlarıdır. Kullanılan veya denenmiş organik bağlayıcılar epoksiler, polyesterler, asfalt, poliolefinler, (özellikle polietilen ve polietilen-polibütadien) ile üre-formaldehittir. Kizelgur (silisli toprak), çimento ile polistiren, poliüretan çimento, polimer

jelleri ile silikatlı ve kireçli çimento vb. inorganik ve organik bağlayıcı sistemlerin kombinasyonlarıdır.

K/K işlemlerinin ardından ortaya çıkan malzeme, nihai depo sahasında depolanabileceği gibi farklı faydalı uygulamalarda da kullanılabilir. Asfalt yolların altında beton zemin oluşturulmasında ve çeşitli yerlerde dolgu malzemesi olarak kullanılması bu uygulamalara birer örnek teşkil edebilir.

Ancak ortaya çıkan malzemenin gördüğü işlemin performansının ölçülmesi ve malzemenin atığın zararlı özelliklerini taşıyıp taşımadığının tespit edilmesi maksadıyla çeşitli fiziksel (basma, çekme, eğilme, burulma testleri vb.) ve kimyasal (madde analizi, sızabilirlik testi vb.) testlerden geçirilmesi gerekir. Ayrıca malzeme katı blok haline geldikten sonra doğal hayatta karşılaşılabileceği tüm etkilerin tasarlanarak bu etkilere karşı gösterdiği davranış ta belirlenmeli ve bunun ardından bu malzemenin ne yapılacağı konusu tartışılmalıdır.

1.2 ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI

Bu çalışmada, bir akümülatör imalat tesisinin endüstriyel atıksularının arıtıldığı atıksu arıtma tesisinden çıkan ağır metal içerikli arıtma çamurunun zararlı etkilerinin giderilmesi maksadıyla çimento ile katılaştırılmasında optimum atık/çimento oranının bulunması amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak farklı tipteki çimentolar denenmiştir. Optimum oranın tespitinde; aşınma, ısınma-soğuma, donma ve yağmur gibi doğal şartlar altında katı bloğun aşınarak yeraltı suyuna sızma ve suda çözünme ihtimalinin varlığından dolayı “sızma deneylerinin” ve katı blokların depolanması halinde maruz kalacakları basınç altında dayanaklıklarının ölçülmesi amacıyla “mukavemet deneylerinin” yapılmasına ihtiyaç vardır. Ancak her iki deneyin sonucunun birlikte değerlendirilmesi ile atık/katılaştırıcı oranı hakkında kesin yargılara varılabilir.

Bu kapsamda, çalışmada üç farklı çimento tipi kullanılarak farklı atık-çimento oranlarının atığın mukavemeti ve sızmasına olan etkileri incelenmiştir.

Beton haline gelmiş atığın basınç dayanım testi TS EN 196-1 “Çimento Deney Metotları - Bölüm 1: Dayanım Tayini” standardına göre yapılmıştır. Sızma deneyi ise USEPA “Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)” “Zehirlilik Sızma Testi” metoduna göre yapılmıştır.

Basınç dayanımı testi neticeleri uluslararası beton sınıflandırmalarına göre ve sızma deneyi neticeleri ise ülkemizde hâlihazırda yürürlükte olan Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'ne göre kıyaslanmıştır.

Tez, yedi bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde konuya genel bir girişin yapıldığı giriş bölümü yer almıştır.

İkinci bölümde, konu hakkında genel bilgilerden başlanmak suretiyle K/K işleminin gerçekleştirildiği zararlı atıkların tanımı, kaynakları, sınıflandırmaları, kaynakları ve yönetimi konuları işlenmiş, son olarak da zararlı atık yönetiminde Türkiye, AB ve ABD'deki mevzuatlar gözden geçirilmiştir.

Üçüncü bölümde, bir zararlı atık bertaraf yöntemi olarak K/K işlemleri anlatılmış olup bu işlemlerin tanımı, amacı, mekanizmaları, avantaj ve dezavantajları tanımlanmış, uygulanan sistemler, kullanılan bağlayıcılar ve işlemin performansının ölçülmesi konuları işlenmiştir.

Dördüncü bölümde ise zararlı atıkların K/K yöntemleri ile bertarafı konusunda daha önceden yapılmış bazı çalışmalara yer verilmiştir.

Beşinci bölümde, yapılan çalışmanın özellikleri ve çalışma planı verilmiş olup deneyde kullanılan alet ve cihazlar ile malzemeler tanıtılmış ve deney yöntemleri anlatılmıştır.

Altıncı bölümde ise yapılan deneysel çalışma neticesinde elde edilen bulgulara yer verilmiş olup, sonuçlar karşılaştırmalı bir şekilde yorumlanmıştır.

Yedinci ve son bölümde ise çalışmadan elde edilen neticeler ışığında özelde Akümülatör tesisi atıksu arıtma tesisi çamuru K/K işlemleri için elde edilen genel sonuçlara ve önerilere yer verilmiştir.

2. K/K YÖNTEMİNİN UYGULANDIĞI ATIKLAR

Modern çağın tüketim toplumunu körükleyen bol miktar ve çeşitte ürün arzının doğal bir neticesi olarak atıklar da miktar ve çeşit bakımından oldukça artmış ve gelişen teknoloji, değişen hayat standardı ve tarzı ile birlikte de artmaya devam edeceği anlaşılmaktadır. Bugün artık normal evsel katı atık ve atıksulardan başka karmaşık yapıları endüstriyel atıklar, hastahane ve laboratuvarlardan kaynaklanan tıbbi atıklar, radyoaktif atıklar, zararlı atıklar ve arıtma işlemlerinden sonra arta kalan arıtma çamurları ile uğraşmak ve uygun bertaraf metotları geliştirilmek zorundadır.

Bu bölümde bu tezin konusunu oluşturan K/K bertaraf yönteminin uygulandığı atıklar olan zararlı atıklar hakkındaki temel bilgilere yer verilmiş olup, zararlı atıkların tanımı, kaynakları, sınıflandırmalarına yer verilmiş, zararlı atık yönetimi başlığı altında bu atıkların arıtılmaları ve bertaraf metotları irdelenmiştir. Son olarak zararlı atık yönetiminde kanuni yaklaşımlardan bahsedilmiştir.

2.1 ZARARLI ATIK TANIMLARI

Zararlı atıklar çok farklı yapı ve şekillerde ortaya çıkabilmektedir. Sıvı, katı, gaz veya çamur formunda bulunabilirler. Form ve şekilleri ne olursa olsun, çevresel değerleri korumak için bu atıkların uygun şekilde yönetilmesi ve uzaklaştırılması esas alınmalıdır. Zararlı atıkların bugüne kadar tanımlanmasında iki temel yaklaşım izlenmiştir ki bunlar; çevresel etkileri yönünden ve atık özellikleri ile tanımlamadır. Teoride yapılan tanımların yanında, aslında üçüncü bir yaklaşım olarak da nitelendirilebilecek listeler yaklaşımı sıklıkla kullanılmaktadır. Listeler yaklaşımı diğer iki temel yaklaşımı kendi içinde kullanmakta ve özellikle yasal bazda kontrole tabi tutulacak zararlı atıkların belirlenmesinde birçok ülke tarafından farklı şekillerde kullanılmaktadır.

Bu bağlamda zararlı atıklar; çevresel olarak akut veya kronik zarar potansiyeline sahip yanıcı, aşındırıcı, reaktif ve zehirli olabilen, kompozisyonu, içerdiği madde miktarları, fiziksel formları, çevrede dağılım-yayılımları 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 denilebilir.

2.1.1 Çevresel Etkileri Yönünden Tanımlama

Bir atığın zararlı atık olabilmesi için onun bir veya daha fazla zararlı/tehlikeli özelliği ile çevresel etkisinin belirlenmesi esastır. Atığın zararlı/tehlikeli olma etkileri çevredeki zarar potansiyelinin ortaya çıkma süresi ile ilgili olarak iki kısımda ele alınmaktadır. Bunlar;

- Kısa sürede oluşan (akut) zararlar: Atığın, ağız, solunum veya deri yoluyla alınma sonucu akut zehirlilik, kuvvetli aşındırıcılık, deri veya gözle temasta zarar verme özelliği, yangın ve patlama tehlikesi özellikleri ile ortaya çıkmaktadır.
- Uzun sürede oluşan (kronik) zararlar: Atığın uzaklaştırma tarzı ile ilişkili olarak çevrede uzun süre maruz kalma sonucu kronik zehirlilik, kanserojenlik, detoksifikasyon işlemlerine karşı dirençli olma (biyolojik bozunurluğa karşı dirençlilik), yüzeysel veya yeraltı sularını kirletme potansiyeli, estetik olarak istenmeyen özellikler (kötü koku vb.) ile ortaya çıkan zararlardır.

2.1.2 Atık Özellikleri ile Tanımlama

Bir atık eğer tutuşabilirlik, korozyonluk, reaktivite ve zehirlilik gibi tehlikeli özelliklerden bir veya birkaçına sahip ise zararlı atıktır (Hall vd., 1993). Ayrıca bunlara ilave olarak T.C. Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliğinde ve AB Zararlı Atıklar Direktifi Ek III'de (Hazardous Waste Directive Annex III) yer aldığı şekliyle zararlı atıkların özellikleri kod numaraları ve açıklamaları ile aşağıda verilmiştir.

H1-Patlayıcı

Alev etkisi altında patlayabilen ya da dinitrobenzenden daha fazla şekilde şoklara ve sürtünmeye hassas olan maddeler ve preparatlar, kendi başına kimyasal reaksiyon yolu ile belirli bir sıcaklık ve basınçta hızla gaz oluşmasına neden olabilecek madde veya atıklar (Gönüllü, 2004; TCÇOB, 2005).

H2-Oksitleyici

Diğer maddelerle, özellikle de yanıcı maddelerle temas halinde iken yüksek oranda ekzotermik reaksiyonlar gösteren maddeler ve preparatlar (Gönüllü, 2004; TCÇOB, 2005). Reaktif atıklar normal koşullar altında kararlı olmayan maddeleri içerirler, hızlı ve şiddetli reaksiyon veren atıklardır. Genel olarak reaktif atıklar patlamalara ve/veya zehirli dumanlara, gazlara ve suyla karıştığında da buharı yol açabilirler (Hall vd., 1993).

H3-A-Yüksek Oranda Tutuşabilenler

- 21 °C'nin altında parlama noktasına sahip sıvı maddeler ve preparatlar (aşırı tutuşabilen sıvılar dâhil),
- Herhangi bir enerji kaynağı uygulaması olmaksızın ortam sıcaklığındaki hava ile temas ettiğinde ısınabilen ve sonuç olarak tutuşabilen maddeler ve preparatlar,
- Bir ateşleme kaynağı ile kısa süre temas ettiğinde kolayca tutuşabilen ve ateşleme kaynağı uzaklaştırıldıktan sonra yanmaya ve tükenmeye devam eden katı maddeler ve preparatlar,
- Normal basınçta, havada tutuşabilen gazlı maddeler ve preparatlar,
- Su veya nemli hava ile temas ettiğinde, tehlikeli miktarda yüksek oranda yanıcı gazlara dönüşen maddeler ve preparatlar (Gönüllü, 2004; TCÇOB, 2005).

H3-B-Tutuşabilen

21 °C'ye eşit veya daha yüksek ya da 55 °C'ye eşit ya da daha düşük parlama noktasına sahip olan sıvı maddeler ve preparatlar (Gönüllü, 2004; TCÇOB, 2005). Tutuşabilir atıklar belirli bir takım koşullar altında yangına yol açabilirler. Örnek olarak çok çabuk tutuşarak yanan solventler ve sürtünmeye karşı hassas maddeler verilebilir (Hall vd., 1993).

H4-Tahriş edici

Deri ile ya da balgam membranı ile ani, uzun süreli ya da tekrar eden temaslar halinde yanığa sebebiyet verebilen, korozif olmayan maddeler ve preparatlar (Gönüllü, 2004; TCÇOB, 2005).

H5-Zararlı

Solunduğu veya yenildiğinde ya da deriye nüfuz ettiğinde belirli bir sağlık riski içeren maddeler ve preparatlar (Gönüllü, 2004; TCÇOB, 2005).

H6-Toksik

Solunduğunda veya yenildiğinde ya da deriye nüfuz ettiğinde, sağlık yönünden ciddi, akut veya kronik risk oluşturan ve hatta ölüme neden olan madde ve preparatlar (Gönüllü, 2004; TCÇOB, 2005). Zehirli atıklar canlılar tarafından belirli dozda alındığında şiddetli ve ölümcül etki yapabilen atıklardır. Zehirli atıklar toprağa verildiğinde kirlenmiş sıvı sızıntıları ile yeraltı suyunu kirletebilir ve besin zinciri ile canlıları etkileyebilir. Zehirlilik etkisi çeşitli özelliklere bağlı olarak farklı yöntemler ve zehirlilik testleri ile farklı şekillerde tanımlanmaktadır (Hall vd., 1993).

H7-Kanserojen

Solunduğunda veya yenildiğinde ya da deriye nüfuz ettiğinde, kansere yol açan veya etkisinin artmasına neden olan madde ve preparatlar (Gönüllü, 2004; TCÇOB, 2005).

H8-Korozif

Temas halinde canlı dokuları tahrip eden madde ve preparatlar (Gönüllü, 2004; TCÇOB, 2005). Korozif atıklar genellikle metalleri paslandırma özelliğine sahip asidik maddeleri içerirler. Bunlar tankları, madde kaplarını, varilleri aşındırıp delerek zarar verirler. Bu grupta kuvvetli asitler, kuvvetli bazlar, oksitleyici maddeler, dehidrat özelliğine sahip maddeleri içeren atıklar göz önüne alınabilir (Hall vd., 1993).

H9-Enfeksiyon yapıcı

İnsan veya diğer canlı organizmalarda hastalığa neden olduğu bilinen veya geçerli nedenler dolayısıyla güvenli olarak inanılan varlığının sürdürebilen mikroorganizmaları veya toksinleri içeren maddeler (Gönüllü, 2004; TCÇOB, 2005).

H10-Teratojenik

Solunduğunda, yenildiğinde veya deriye nüfuz ettiğinde, doğuştan gelen kalıtsal olmayan sakatlıklara yol açan veya yol açma riskini artıran madde ve preparatlar (Gönüllü, 2004; TCÇOB, 2005).

H11-Mutajenik

Solunduğunda, yendiğinde veya deriye nüfuz ettiğinde, kalıtsal genetik bozukluklara yol açan veya yol açma riskini artıran madde ve preparatlar (Gönüllü, 2004; TCÇOB, 2005).

H12-Havayla, suyla veya bir asitle temas etmesi ile zehirli veya çok zehirli gazları serbest bırakan madde veya preparatlar

H13-Yukarıda listelenen karakterlerden herhangi birine sahip olan atıkların bertarafı esnasında ortaya çıkan madde ve preparatlar

H14-Ekotoksik

Çevrenin bir veya daha fazla kesimi üzerinde ani veya gecikmeli etkiler gösteren veya gösterme riski taşıyan madde ve preparatlar (Gönüllü, 2004; TCÇOB, 2005).

2.1.3 Listeler Yaklaşımı

Çeşitli ülkelerde zararlı atık tanımlanmasında yaşanan zorluğu gidermek için atıkları tanım, kıstas ve koşullar göz önüne alarak sınıflamak, kodlamak ve listelemek yoluna gidilmiştir. Farklı ülkelerde farklı listeler ve buna bağlı olarak farklı listeleme yaklaşımları vardır. Bu yaklaşımlar içinde ilk ve en önemlisi atıkları tanımlayan, hangi atığın zararlı olduğunu söyleyen yani içte bırakan listeler, ikincisi ise atığın zararlı atık olmadığını ilan eden, yani dışta bırakan listeler yaklaşımıdır.

2.1.3.1 İçeren Liste

Zararlı atıkların yasal olarak tanımlanmasında kullanılan en yaygın yollardan biri içeren liste yaklaşımıdır. Bu yaklaşım Belçika, Danimarka, Fransa, Almanya, Hollanda, İsveç, İngiltere ve ABD gibi birçok ülkede kullanılmaktadır. Bu listeler belirli endüstrilerden kaynaklanan bir takım atıkları, özel bileşenli olan atıkları veya işlemleriyle tanımlanmış belirli atık akımlarını kapsar.

2.1.3.2 Dışta Bırakan Liste

Zararlı atığın diğerlerinden farkını ortaya koymak için bir alternatif yaklaşım olarak verilmiştir. Bu listenin yaklaşımı, bir tehlikeli atığın yeterli tanımı için gerekli olan bileşenleri içermeyen, yani akut ve kronik çevresel zararları olmayan, zararlı atık işleme prensiplerini gerektirmeyen, bilinen konvansiyonel atıkları listelemektir. Böyle bir listede herhangi bir zararlı atık bulunmaz. Basitliği ve listesindeki atıkların tehlikeli olmadığını göstermesiyle çok yararlı olmasına rağmen, zararlı atıkları tanımlayamadığı için bununla birlikte bir içeren listeye ihtiyaç duymaktadır.

2.2 ZARARLI ATIKLARIN SINIFLANDIRILMASI

Pratik olarak zararlı atık sınıfına giren çok sayıda madde, ürün ve ürün kombinasyonları vardır. Bu nedenle atık grupları beş genel kategoriye ayrılmıştır.

2.2.1 Radyoaktif Atıklar

İyonize radyasyon yayan maddelere radyoaktif maddeler denmektedir. Bu tür maddeler canlıların uzun sürelerde maruz kalması durumunda büyük sağlık problemleri yaratırlar. Radyoaktif maddeler uzun süreler kalıcı olduğundan çok önemlidirler. Bu tür maddelerin

kalıcılığı yarı ömür olarak ifade edilir. Yarı ömür radyoaktivite miktarının ilk değerinin yarılanması için gerekli olan süredir. Örneğin Uranyum-232'nin yarı ömrü 72 yıl ve Uranyum-236'nın yarı ömrü 420.000 yıldır. Uzun zamanlar için kullanılan radyoaktif atık depolama bölgeleri diğer atıklar için kullanılmazlar. Çünkü radyoaktif atık yönetimi özel bir uzmanlık gerektirir, diğer atıklardan sorumlu kişilerin konusu dışındadır (Tchobanoglous vd., 1977).

2.2.2 Kimyasal Atıklar

Bu tür atıklar dört ana grupta toplanabilir; (Tchobanoglous vd., 1977)

- Sentetik organikler,
- İnorganik metaller, tuzlar ve bazlar,
- Parlayıcılar,
- Patlayıcılar.

Genelde zararlı atıklar için uygun olması açısından Dünya Bankası, WHO ve UNEP tarafından kullanılan bir katı atık gruplandırması aşağıda verilmiştir.

- İnorganik Atıklar
 - Asidik ve bazik atıklar
 - Siyanürlü atıklar
 - Ağır metal içeren atıklar
 - Asbest kalıntıları
 - Diğerleri
- Madeni Yağ Atıkları
- Kimyasal Kökenli Organik Atıklar
 - Kirlenmiş klorlu solventler (Halojenler)
 - Klorsuz solvent atıkları
 - PCB'li atıklar
 - Boya ve reçine atıkları
 - Biosid ve Pestisidler
 - Diğer kimyasal kökenli organik atıklar

- Biyolojik Kökenli Organik Atıklar
- Özel Atıklar (Büyük miktarlardaki az zararlı atıklar)
- Enfekte Atıklar

2.2.3 Biyolojik Atıklar

Zararlı biyolojik atıkların en büyük kaynağı hastahaneler ve biyolojik araştırma kuruluşlarıdır. Bu atıkların en önemli özellikleri diğer organizmalara bulaşması ve zehirli etki göstermesidir. Bu gruptaki atıklar ameliyat sonucu ortaya çıkan hasta hücreler, bulaşmış maddeler, enjektör, sargı bezi ve tarihi geçmiş ilaçlardan oluşmaktadır (Tchobanoglous vd., 1977).

2.2.4 Parlayıcı Atıklar

Çoğu parlayıcı zararlı atıklar kimyasal atık grubuna girer. Bu atıklar katı, sıvı ve gaz formunda olabilirler, fakat büyük bir bölümü sıvı haldedir. Tipik örnekleri; organik solventler, yağlar ve organik çamurlardır. Parlayıcı atıklar özel bir ilgi gerektirir. Çünkü bu atıklar kolayca yanabilir, ciğer ve böbrek hastalıkları, kanser ve cilt rahatsızlıklarına neden olabilirler (Tchobanoglous vd., 1977).

2.2.5 Patlayıcı Atıklar

Bu tip atıklar katı, sıvı ve gaz formunda olabilirler. Parlayıcı atıklara benzer şekilde, depolanmaları, dağıtılmaları ve uzaklaştırılmaları esnasında yüksek bir tehlike potansiyeline sahip olup özel ilgi gerektirirler (Tchobanoglous vd., 1977).

2.3 ZARARLI ATIK KAYNAKLARI

Zararlı atık kaynaklarını belirlemek için zararlı atık kriterleri ve listeler yaklaşımından faydalanılmaktadır. Buna göre zararlı atıklar, üretilen miktar yönünden iki kısımda incelenmektedir;

- Küçük miktar zararlı atık üreticileri
- Büyük miktar zararlı atık üreticileri

Miktar açısından bu ayırım tüm kaynak bazında belirtilen atıklar için de geçerli olacaktır. Zararlı atıklar kaynak açısından temel olarak iki ana başlıkta sınıflandırılmaktadır. Bunlar da;

- Kaynağı belirsiz atıklar (yaygın kaynak)
- Kaynağı belli atıklar olarak ayrılabilir (noktasal kaynak)

Zararlı atıkların en büyük bölümünü endüstriyel atıklar oluşturmaktadır. Bu nedenle en önemli kaynak bazında ayırım endüstriyel zararlı atıkların sınıflandırılmasıyla yapılmaktadır. Buna göre, zararlı atık kaynakları;

- Endüstriyel zararlı atık kaynakları
- Endüstriyel olmayan zararlı atık kaynakları

şeklinde iki ana başlık altında toplanabilir.

2.3.1 Endüstriyel Zararlı Atık Kaynakları

Endüstriyel zararlı atıkların büyük bir bölümünü kimyasal madde üretimlerinin ve bunlarla ilişkili endüstrilerin oluşturduğu zararlı atık kaynakları oluşturur. Bu kaynaklar SIC kodları ile birlikte Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 SIC kod numaraları ile endüstriyel zararlı atık kaynakları

<i>SIC Kodu</i>	<i>Endüstri Adı</i>
SIC 22	Tekstil endüstrisi
SIC 24	Kereste ve ahşap ürünleri
SIC 25	Mobilya ve koruma endüstrisi ürünleri
SIC 26	Kâğıt ve kâğıt hamuru endüstrisi
SIC 27	Basın ve yayın endüstrisi
SIC 28	Kimyasal maddeler ve ilgili ürünler
SIC 29	Petrol ve kömür ürünleri
SIC 30	Lastik ve ilgili plastik ürünler
SIC 31	Deri endüstrisi
SIC 32	Taş, toprak ve cam ürünleri
SIC 33	Metal üretim endüstrileri
SIC 34	Metal son işlemleri endüstrileri

<i>SIC Kodu</i>	<i>Endüstri Adı</i>
SIC 35	Makine endüstrisi (elektrik makineleri hariç)
SIC 36	Elektrik ve elektronik cihazlar endüstrileri
SIC 37	Taşıma cihazları üretimi
SIC 38	Cihazlar ve ilgili ürünler endüstrisi
SIC 39	Diğer üretim endüstrileri

2.3.2 Endüstriyel Olmayan Zararlı Atık Kaynakları

Bu kategorideki zararlı atık kaynakları genellikle endüstrilerin yan sektörleri, hizmet sektörleri ve iş alanlarındaki faaliyetlerin sonucu ortaya çıkarlar. Bu nedenle, bu atıklar evsel veya belediyesel atık terimleri yerine yine SIC kodlarında yeri olan ancak üretim veya endüstriyel ürün olarak değerlendirilemeyen (üretim dışı) anlamına gelecek şekilde endüstriyel olmayan zararlı atık kaynakları kategorisinde değerlendirilmiştir. Endüstriyel olmayan zararlı atık kaynakları Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 SIC kod numaraları ile endüstriyel olmayan zararlı atık kaynakları

<i>SIC Kodu</i>	<i>Endüstri Adı</i>
SIC 07	Tarımsal hizmetler (ilaçlama, gübreleme, düzenleme vb.)
SIC 40	Demiryolu taşımacılığı
SIC 55	Oto tamirciliği ve benzin istasyonları
SIC 72	Kişisel hizmetler
SIC 73	İş hizmetleri
SIC 76	Diğer tamirat hizmetleri
SIC 80	Sağlık hizmetleri
SIC 82	Eğitim-öğretim hizmetleri
SIC 5085	Kullanılmış varil ve bidon temizleme ve uzaklaştırma işlemleri
SIC 5161	Kimyasal madde depoları

Bunların yanında endüstriyel olmayan zararlı atık kaynakları içerisinde evlerden kaynaklanan zararlı atıklardan da bahsetmek mümkündür. Evsel atıklar içinde özel tehlikeli atıklar, çok az oluşma ihtimaline sahip olduğu veya hiç oluşmaz gibi düşünüldüğü için gözden kaçmaktadır. Hâlbuki az miktarlarda da olsa evlerden de alıcı ortamlar için tehlikeli olabilecek özel zararlı atıklar üretilmektedir.

2.4 ZARARLI ATIKLARIN YÖNETİMİ

Zararlı atık yönetimi atığın başlangıcından nihai bertarafına kadar geçen tüm safhaları içermektedir. Bu bağlamda zararlı atıkların oluşumunun azaltılması, atıkların uygun metotlarla toplanması, taşınması, arıtılması ve uzaklaştırılması zararlı atıkların yönetiminin içindedir.

2.4.1 Zararlı Atıkların Oluşumunun Azaltılması ve Geri Kazanımı

Zararlı atıkların oluşumunun ve sınırlar ötesi hareketlerinin önlenmesi amacıyla ülkemiz 20–22 Mart 1989 tarihlerinde UNEP bünyesinde "Zararlı Atıkların Sınırlar Ötesi Hareketlerinin Kontrolü ve Bertarafı"na İlişkin Basel Sözleşmesi'ni imzalamış ve sözleşme 20 Eylül 1994 tarihinde TBMM'de onaylanarak yürürlüğe girmiştir. Zararlı atıkların açık bir listesini içeren Basel Sözleşmesi esas alınarak hazırlanan "Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği" ise son haliyle 14.03.2005 tarih ve 25755 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe girmiştir.

Basel Sözleşmesi zararlı atıkların çevresel olarak sağlıklı yönetimi için oluşturulan ana prensipleri içerir. Bunlar:

- 1) Önleyici prensip: Zararlı atık üretimi miktar ve tehlike potansiyeli olarak kaynağında minimum düzeye indirilmelidir.
- 2) Yakınlık prensibi: Zararlı atıkların üretiminin kaçınılmaz olduğu durumlarda atıklar üretildikleri alana mümkün olan en yakın mesafede bertaraf edilmelidir.
- 3) Bütünlük prensibi: Bertaraf yeri ve zararlı atıkların çevreyle uyumlu yönetimi garanti altına alınmalıdır.
- 4) Yeterlilik prensibi: Yeterli bertaraf tesisi oluşturulmalıdır.
- 5) Kendine yeterlilik prensibi: Atıkların çevresel bakımdan sağlıklı bir şekilde işlenmesi ve bertarafı amaç edinilmelidir.
- 6) Ulusal bağımsızlık prensibi: Her üye zararlı atık ithalini kendi sınırları içinde taşınmasını yasaklama hakkına sahiptir.

7) Ekolojik fırsat prensibi: Zararlı atıkların sınırlar ötesi taşınımı minimum düzeye indirilmelidir.

Bu prensipler çerçevesinde ülkeler kendi iç dinamiklerine ve mevzuatlarını belirlemekte ve bir zararlı atık yönetim planı sunmaktadırlar. Zararlı atıkların yönetim planlamasında üç temel adım yer almaktadır. Bunlar;

- 1) Zararlı atıkların tanım ve saptanması,
- 2) Yasal ve idari esasların belirlenmesi ve
- 3) Arıtma, depolama ve uzaklaştırma teknolojilerinin belirlenmesidir (ELB, 1993).

2.4.2 Zararlı Atıkların Arıtılması

Zararlı atıkların yönetiminde ilk adım olan atık azaltma ve geri kazanım-dönüşüm işlemlerinden sonra başvurulması gereken bir bertaraf metodu da arıtmadır. Bu kapsamda tüm zararlı atık türleri için geçerli olacak bir arıtma metodu öne sürmek yerine atık türüne, içeriğine ve özelliklerine göre o atığa has olarak bir arıtma metodu kullanılması yoluna gidilmelidir. Doğru metot ancak tamamen o atık için yapılacak araştırmalar ve deneyler neticesinde bulunacaktır.

Bu amaç çevresinde arıtım yöntemleri dört ana başlık altında incelenebilir. Bunlar fiziksel, kimyasal, fizikokimyasal ve biyolojik arıtmadır.

2.4.2.1 Fiziksel Arıtım

Zararlı atık yönetiminde kullanılan fiziksel yöntemler atığın yapısında herhangi bir kimyasal veya biyolojik değişim yaratmadan atığı sabitleştiren veya inert bir forma getiren faz ayırımı işlemlerinden oluşur.

Tüm bu teknikler çöktürme, dekantasyon, drenaj ve evaporasyon gibi sıvı kısmı azaltmaya yönelik yöntemleri kullanırlar. Lagünleme ve depolama tankları, karışım atıklarından su ve yağ fazlarını ayırmada etkin olarak yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Hava yüzdürmesi, filtrasyon ve santrifüjleme teknikleri gibi daha karmaşık yöntemler de özellikle faz ayırımında kullanılmaktadır. Sorpsiyon/desorpsiyon, vakumlama ve azeotropik destilasyon gibi teknikler ise işlem kalıntılarından gelen değerli kimyasalların geri kazanımının da etkin olarak yer alırlar.

Fiziksel işlemlerden bazıları Çizelge 2.3’de kısa açıklamaları ile verilmiştir.

Çizelge 2.3 Zararlı atıkların arıtılmasında fiziksel işlemler
(LaGrega vd., 1994; Tchobanoglous vd., 1993).

<i>İşlem</i>	<i>Açıklama</i>
Adsorpsiyon	Çözünür bir kirleticinin, katı yüzeyde (adsorban) tutunması ile sudan uzaklaştırıldığı bir süreçtir. Çevresel uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan adsorban, iç yüzey alanını önemli ölçüde artırmak için işleme tabi tutulmuş karbondur (aktif karbon).
Santrifüjleme	Sıvı karışımın mekanik kuvvetler kullanılarak faz ayrımının gerçekleştirilmesi metodudur. Çökelemeyen atıklar uygulanabilir.
Membran işlemleri	Belli bir basınç altında sıvı karışım içerisindeki istenen iyon veya maddelerin partikül boyutuna göre tutan düzeneğe. Birçok arıtma uygulamalarında kullanılır.
Elektroliz	Sulu atıklardan bileşenlerin elektroliz yoluyla katı faza ayrılması esasına dayanmaktadır.
Elektroforez	Sulu atıklardan yüklü partiküllerin bir elektriksel alan uygulanarak ayrılmasını sağlamak ve katı fazda toplamak esasına dayanmaktadır.
Filtrasyon	Katı-sıvı karışımının gözenekli bir ortamdan geçirilmesi ile içerisindeki katı fazın tutulması esasına dayanmaktadır.
Flokülasyon ve çöktürme	Kendi ağırlıkları ile sıvı içerisinde çökebilenlerin (askıda katı madde) maddelerin çökmesi, çökelemeyenlerin (koloidal) ise kimyasal madde kullanılarak birleşmelerinin sağlanarak ağırlıklarıyla çökelmelerinin sağlanması yöntemlerine karşılık gelmektedir.
Flotasyon	Sıvı ortamındaki askıda katılar ve yağlar gibi maddelerin basınçlı veya difüze hava kabarcıkları ile yüzdürülmesi ve yüzeyden sıyrılması esasına dayanmaktadır.
Havayla Sıyırma	Hava ve su fazları arasındaki geçişi geliştirmek için, havayı sudan geçirerek sudaki bileşiklerin buharlaşmasını arttıran bir kütle transferi işlemidir.

2.4.2.2 Kimyasal Arıtım

Nötralizasyon, çözünürlük düşürülmesi gibi atığın kimyasal özelliklerini değiştirecek veya atığın zehirli özelliklerini bozacak reaksiyonları kullanan yöntemlerdir. Bu yöntemler içerisinde en önemlileri Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Zararlı atıkların arıtılmasında kimyasal işlemler
(LaGrega vd., 1994)

<i>İşlem</i>	<i>Açıklama</i>
Kimyasal oksidasyon	Atık bileşenlerini kimyasal olarak dönüştürmek için oksitleyici bir madde ilave ederek atığı zehirsizleştirme yöntemidir.
Ağır metal çöktürmesi	Sıvı ortamında ağır metallerin kimyasal madde kullanılarak çöktürülmesi esasına dayanmaktadır.
Nötralizasyon	Asidik veya bazik özellikteki çözeltinin korozif etkinin giderilmesi için başka asidik veya bazik katı veya sıvılar ile birleştirilerek normal pH seviyelerine getirilmeleri esasına dayanmaktadır.
Hidroliz	Su ile reaksiyon veren bir tuzun asit veya baz oluşturmasıdır.
Sıvı-sıvı çözücü ekstraksiyonu	İşlem bir sıvı çözeltiden bileşenlerini bir diğer çözücü kullanarak ayırma esasına dayanmaktadır.
Ozonlama	Kuvvetli oksidant olan ozon ile atığın muamele edilmesi ile atıktaki zehirli içeriğin oksitlenmesi esasına dayanmaktadır.
Fotoliz	Işık enerjisi altında kimyasal bağların kırılması esasına dayanmaktadır.

2.4.2.3 Fizikokimyasal Arıtım

Katılaştırma / Kararlılaştırma (K/K) Metodu

Fizikokimyasal arıtım yöntemlerinden biri olan K/K metodu, bağlayıcı malzeme kullanılarak atıkları daha kararlı hale dönüştüren, bir başka deyişle daha az zehirli forma dönüştüren teknolojileri içerir. Bu yöntem, katılaştırma işlemi kimyasal reaksiyonların yer aldığı kararlılaştırma işlemi kapsadığı gibi aynı zamanda katı madde kütlesi içinde atık partiküllerinin veya moleküllerinin fiziksel olarak bağlanması, sabitleme ve kapsülleme gibi olayları da kapsar. Zararlı atığa çeşitli bağlayıcılar ilave edilerek, atık bünyesindeki kirleticiler sabitlenir, böylece atıkların doğaya zararı engellenmiş olur (LaGrega vd., 1994).

Katılaştırma ile çamur sıkıştırıldığında dayanıklılık ve sızdırmazlık artar, permeabilite ise düşer. Bu şekilde katılaştırma ile ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirerek depolama metodu için bir ön hazırlık sağlanmış olur veya oluşan katılaştırılmış malzeme belli bir dayanıma sahip olduğundan yapı malzemesi olarak kullanılabilir (LaGrega vd., 1994).

Elde edilen malzeme depolanabileceği gibi düzenli depolama sahalarında örtü, yol inşaatlarında ise dolgu malzemesi olarak kullanılabilir. Böylece atığın çevreye zararlı

olmaktan öte yararlı olabilecek yönde kullanımı da gerçekleşmiş olur. Atığın özelliklerine uygun katılaştırma yöntemi ve özel katkı maddelerinin seçilmesi; atığın bünyesindeki tehlikeli maddelerinin ön işlemlerle yeterince kararlı hale gelmesi ve seçilen yöntemle göre katılaştırma işleminin yapılması izlenmesi gereken yol olmalıdır (Filibeli, 1998).

K/K teknolojisinde orijinal atıktan daha zararsız hatta tekrar yararlanılabilecek materyal elde edilmek için çeşitli testlerle kontroller yapılır. Proses için gerekli ekipmanlar; konveyörler, besleme tankları, pompalar, vb. ekipmanlardır. İnorganik katı atıklar ve çamurlar özellikle yüksek konsantrasyonda ağır metaller içeren atıklar (Pb, Cd, Cu, Cr, vd.) katılaştırma-kararlılaştırma işlemleri için en uygun atıklardır (Conner, 1990).

K/K teknolojisi, “Zararlı Atık Bertaraf Yöntemi olarak K/K” başlığı altında daha detaylı olarak incelenecektir.

Buharla Sıyırma

Buharla sıyırma, uçucu ve bazen de yarı uçucu bileşiklerin yeraltı suyundan veya atıksudan uzaklaştırılması için kullanılır. Bu işlem, sudaki uçucu organik bileşikleri (VOC) çok düşük konsantrasyonlara kadar düşürebilir (LaGrega vd., 1994).

Hem buharla hem de havayla sıyırma üniteleri, organiklerin sıvı fazdan gaz faza taşınma ilkesini temel alır. Ancak, bir buhar sıyırıcısındaki yüksek konsantrasyonlardaki organik miktarı, hava sıyırıcınınkinden daha karmaşık tasarım teknikleri gerektirir (Tchobanoglous vd., 1993; LaGrega vd., 1994).

Toprak Buhar Ekstraksiyonu

Toprak Buhar Ekstraksiyonu (SVE), yeraltı suyu seviyesi üzerindeki doymamış bölgedeki topraklardan uçucu organik bileşikleri (VOC) uzaklaştırmak için kullanılan bir iyileştirme seçeneğidir. SVE işlemi, havanın toprak içerisinden geçişini, bu sayede toprak (veya toprak/su) matrisinden hava akımına kirletici transferini kapsamaktadır (Tchobanoglous vd., 1993; LaGrega vd., 1994).

Süperkritik Akışkanlar

Süperkritik akışkanlar (SCF) ekstraksiyonu ve süperkritik su oksidasyonu, zararlı atık arıtımında henüz yeterince uygulama bulamamış teknolojilerdir. Süperkritik akışkanlar, yükseltilmiş sıcaklık ve basınç yardımıyla bir maddenin gaz veya sıvı haline getirilmesiyle elde edilir. SCF ekstraksiyonunda, topraktaki organikler, sedimentler veya organiklerle

kirlenmiş su, yükseltile sıcaklık ve basınç yardımıyla akışkan haline getirilerek zeminden uzaklaştırılırlar. Süperkritik su oksidasyonunda, organik bileşenlerin tam oksidasyonunun hızla gerçekleştiği suyun kritik noktasında hava ve atıksu bir araya getirilirler (Tchobanoglous vd., 1993; LaGrega vd., 1994).

2.4.2.4 Biyolojik Arıtım

Endüstriyel atıkların birçoğu biyolojik olarak arıtılma imkânına sahipken zararlı atıklar için bu arıtım şeklinde dikkat edilmesi gereken özellik, zehirli madde konsantrasyonlarının mikroorganizmalara akut etkileridir. Ancak biyolojik arıtma ünitelerinde bu tür atıksuların seyreltilmesi ile ve mikroorganizmaların spesifik zehirli kimyasallara adaptasyonu ile olumlu bir sonuca varılmaktadır. Bazı organik kimyasalların özellikle yağlı atıkların biyolojik bozunması için toprağın doğal mikrobiyolojik aktivitesi de kullanılmaktadır. Yine belirli organik kimyasallar için kompostlama işlemi de biyolojik arıtım için örnek olarak gösterilebilir.

2.4.3 Zararlı Atıkların Yakılması

Atıkların potansiyel zararlarını azaltmada ve bu zararları azaltırken de enerji elde etmede etkili yöntemlerden biri yakmadır. Her ne kadar karmaşık ve pahalı sistemler olsalar da uygun şartlarda kullanılabilirler. Zararlı atıkların yakılması, atığın kalorifik değerine bağlı olan ısı bir işlemdir. Atığın yanmasındaki temel unsur kalorifik değerdir. Söz konusu olan atıklar, yanamayacak kadar düşük kalorifik değere sahip olabilecekleri gibi, belirli sıcaklıklarda dışarıdan herhangi bir etki olmadan yanabilecek özellikte de olabilirler.

Zararlı atık yakılmadan evvel yanabilirliğinin tespit edilmesi gerekir. Bu bağlamda kalorifik değer tespitinin yanında diğer bazı özelliklerinin de kontrol edilmesi gerekir. Bakılması gereken fiziksel ve kimyasal özellikler aşağıda sıralanmıştır.

- Fiziksel özellikler: Atığın boyutu, şekli, ağırlığı, yoğunluğu, yaşı, kokusu, depolama sıcaklığı ve sıkışabilirliği
- Kimyasal özellikler: Kimyasal bileşim, kalorifik değer, yanma ürünleri, organik ve inorganik madde oranları

Özet olarak yakılacak olan atığın tespitinde tayin edilmesi gereken parametreler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Nem içeriği, uçucu madde oranı, karbon içeriği, kül oranı, kalorifik değer, korozyonluk, zehirlilik, koku, patlayıcılık, parlama noktası, yoğunluk, külün ergime sıcaklığı, viskozite, kesin analiz (C, H, N, metaller vb.).

2.4.4 Zararlı Atıkların Depolanması

Dünyada kullanılan en yaygın atık bertaraf yöntemi düzenli depolamadır. Her ne kadar bu yöntem tek başına (atıklar herhangi bir ön işleme tabi tutulmaksızın) zararlı atıkları kimyasal olarak zararsız hale getirmese dahi, bu atıkların çevreden izole edilmesini sağlamaktadır. Bu yöntemle, yakma ve geri kazanma tesislerinden arta kalan atıkların bertarafı her zaman için gereklidir (Zanbak, 1997).

Arazide depolama tesislerinde zararlı atık yönetimi, atıkların izlenmesini gerektirmektedir. Bu izleme, atıkların depolama sonunda nerede depolandıklarına kadar uzanır. Atıkların yerleştirildikleri yerlere hücre denir. Hücreler bir araya gelince şebeke gibi olurlar. Sahaya alınan atıkların kayıt altına alınması gereklidir. Bu kayıtlar, atıkların yapısını, ne zaman, nerede, nasıl ve kim tarafından depolandığını içermelidir (LaGrega vd., 1994).

Zararlı atık depolama sahalarında bir hücre dolarken veya hücre dolup kapatıldıktan sonra yağış infiltrasyonu ile depolama sahalarında sızıntı suyu oluşur. Sızıntı suyunun toplanması ve arıtımı, zararlı atık depolama sahalarının zorunluluğudur (LaGrega vd., 1994).

Zararlı atık depolama sahalarının seçimi esnasında jeoloji, hidroloji ve ulaşım durumlarının ortak olarak göz önüne alınması gerekir. Ayrıca komşu sahaların kullanımı, taşkınlar, sulak alanlar, özel koruma alanları, göçmen kuşlar için üreme ve duraklama alanları, zirai alanlar (nüfus yoğunluğu, okullar, hastaneler vb.) göz önüne alınmalıdır (LaGrega vd., 1994).

Depolama sahalarında dikkat edilmesi gereken diğer bir konu, yüzeysel suların kontrolüdür. Yüzeysel su kontrolünde bilinen teknolojiler, sahaya giren yüzeysel suların minimize edilmesini sağlayıcı, yüzeysel suyun yolunu değiştirici ve toplayıcı sistemleri kapsar (LaGrega vd., 1994).

Depolama sahalarında önemli bir diğer konu, nihai örtünün oluşturulmasıdır. Burada, en üstte bitkisel destek tabakası bulunmaktadır. Yanal drenaj tabakası, bitkisel destekleyici tabakanın altındadır ve porozlarından dren eder. Bu tabakanın amacı, bitkisel destekleyici bölgeden infiltre olan yağışların yanal drenajlarını arttırmaktır. Yanal drenaj tabakası ve bitkisel

destekleyici tabakalar sayesinde alttaki engelleyici tabakaların ıslanma, kuruma, donma ve erime gibi çevresel etkilerden korunması amaçlanır (LaGrega vd., 1994).

Düzenli depolama işleminden başka deniz diplerine boşaltım, yeraltına uzaklaştırma ve derin kuyu uzaklaştırması yöntemleri de yapılmaktadır.

2.4.5 Zararlı Atık Yönetimi için Mevzuat Yaklaşımları

Zararlı atıkların yönetimi ve kontrolünü sağlamada en önemli husus, sistemin kanuni bir çerçevede ele alınmasıdır. Zararlı atık için tanım yapmayla başlayan ve son uzaklaştırmayla son bulan sistem içinde her aşamada teknik özellikler ve teknik tanımların yanında kanuni tanımların ve kontrol mekanizmalarının birlikte yürümesi zorunludur.

2.4.5.1 Türkiye Zararlı Atık Mevzuatı

Türkiye'de Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından 14.03.2005 tarih ve 25755 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanarak yürürlüğe giren "Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği" adı altında bir yönetmelik ile zararlı atıkların kontrolüne yönelik bir kanunî düzenleme sağlanmıştır. Yönetmelik bölümleri itibari ile aşağıda özetlenmiştir (TCÇOB, 2005).

Yönetmeliğin birinci bölümünde; amaç, kapsam, hukuki dayanak, tanımlar ve ilkeler verilmektedir. Yapılan son değişiklikler ile tanımlar kısmı genişletilmiş ve yeni terimler yönetmeliğe girmiştir.

Yönetmelik; tehlikeli atıkların, üretiminden nihai bertarafına kadar;

- a) İnsan sağlığına ve çevreye zarar verecek şekilde doğrudan veya dolaylı biçimde alıcı ortama verilmesinin önlenmesine,
- b) Üretiminin ve taşınmasının kontrolünün sağlanmasına,
- c) İthalinin yasaklanmasına ve ihracatının kontrolüne,
- d) Yönetiminde gerekli teknik ve idari standartların sağlanmasına,
- e) Üretiminin kaynağında en aza indirilmesine,
- f) Üretiminin kaçınılmaz olduğu durumlarda, üretildiği yere en yakın mesafede bertaraf edilmesine,
- g) Yeterli bertaraf tesisi kurulması ve bu tesislerin çevresel bakımdan sağlıklı bir şekilde kontrolüne,

h) Çevreyle uyumlu yönetiminin sağlanmasına, yönelik prensip, politika ve programların belirlenmesi için hukuki ve teknik esasları düzenlemeyi kendine amaç edinmiştir.

Yönetmelik tehlikeli (zararlı) atığı ise; EK 7’de A işareti ile gösterilmiş atıklar (herhangi tehlikeli atık konsantrasyonuna bakılmaksızın) ve aynı listede M işareti ile gösterilmiş atıklar (eğer EK 6 da verilen tehlikeli atıkların eşik konsantrasyonu üzerinde bir değere sahiplerse) olarak tanımlamaktadır.

İkinci bölümde görev, yetki ve sorumluklar tanımlanmıştır. Buna göre Bakanlık, Valilik, Belediyeler, atık üreticileri ve bertaraf edenin yükümlülükleri tek tek tanımlanmıştır.

Üçüncü bölümde ise taşıma ile ilgili hükümler yer almaktadır. Bu hükümler çerçevesinde atığın lisanslı kişi ve kuruluşlarca taşınabileceği vurgulanarak, taşımada uygulanacak esaslar verilmiştir.

Dördüncü bölümde atıkların geri kazanımı ve bertarafına ilişkin hükümlere yer verilmiştir. Yönetmeliğe göre atıkların geri kazanılması ve tekrar kullanılması esastır. Bu durumların gerçekleşmemesi durumunda yönetmelikte belirtilen çerçevede atıkların bertarafına gidilir.

Beşinci bölümde ara depolama ve arıtım tesisleri ile ilgili hükümler, altıncı bölümde bertaraf tesislerine lisans verilmesi ile ilgili hükümler, yedinci bölümde düzenli depo tesisleri inşa ve işletimi ile ilgili hükümler, sekizinci bölümde atıkların sınır ötesi taşınımı esasları ve dokuzuncu bölümde ise diğer hükümler yer almaktadır.

Yönetmelikte ayrıca 15 adet ek bulunmaktadır.

EK 1’de atığı üründen ayıran kriterler liste şeklinde verilmiştir.

EK 2A’da bertaraf yöntemleri, EK 2B’de geri kazanım işlemleri anlatılmıştır.

EK 3’de doğal karakterlerine ya da onları oluşturan aktiviteye göre tehlikeli atık kategorileri alt başlıklar altında sıralanmıştır.

EK 4’de EK 5’te açıklanan özelliklere sahip olduğunda tehlikeli olan EK 3B’deki atıkların içerikleri verilmiştir.

EK 5’de tehlikeli kabul edilen atıkların özellikleri sıralanmıştır.

EK 6’da, EK 7’de “M” ile işaretlenmiş atıklar için tehlikeli atık eşik konsantrasyonları verilmiştir.

EK 7’de tehlikeli atık listesi 20 kategori altında sıralanmıştır.

EK 8’de atık beyan formu verilmiştir.

EK 9A’da ulusal atık taşıma formu verilmiştir.

EK 10’da atık taşıma formu açıklama kılavuzu verilmiştir.

EK 11A’da atıkların düzenli depo tesislerine depolanabilme kriterleri tablo halinde gösterilmiştir. Bu tabloda bir takım parametreler için hem tehlikeli hem de inert atıklar açısından kriterler miktar belirtilerek verilmiştir.

EK 11B’de depolanabilme için bakılması gereken parametreler için referans standartlar verilmiştir.

EK 12A’da depo tabanı sızdırmazlık sistemini gösteren şematik gösterim, EK 12B’de ise depo üst örtüsü sızdırmazlık sistemi şematik gösterimi yapılmıştır.

EK 13’de tehlikeli atık ara depolama, geri kazanım ve bertaraf tesislerine ön lisans alınması için yapılacak başvurularda bulunması gerekli bilgi ve dokümanlara yer verilmiştir.

EK 14’de tehlikeli atık ara depolama geri kazanım ve bertaraf tesislerine lisans verilmesinde istenecek bilgi ve belgeler verilmiştir.

EK 15’de ölçüm teknikleri anlatılmıştır.

EK 16’da dioksinler ve dibenzofuranlar için toksisite eşdeğerlik faktörleri verilmiştir.

EK 17’de ise yakma tesisi atık gazının arıtımından gelen atıksu deşarj limit değerleri verilmiştir.

2.4.5.2 Avrupa Birliği Zararlı Atık Mevzuatı

AB'nin zararlı atıkları Avrupa genelinde hassas ve üniform bir tanımlama ve doğru yönetim maksatlarıyla çıkardığı ilk mevzuat 1991 yılında yayınlanan “Hazardous Waste Directive”^(*) olmuştur. Bu direktif ile zararlı atıkları tanımlamak ve listelemek bir başlangıç olmuştur. Zararlı atıkları listelemek için 14 adet zararlı atık özelliği ^(**) tanımlanmıştır. 1994'te atık ve zararlı atıkların geniş bir listesi kabul edilmiştir. Bu liste, “The European Waste Catalogue”^(***) olarak bilinmektedir. Bu kapsamda yer alan Zararlı Atık Listesi (HWL) ile HWD'nin birleştirilerek geliştirilmesiyle “Revised European Waste Catalogue”^(****) oluşturulmuştur. Bu katalog zararlı atıkların da bulunduğu tüm atıkları kapsayan ve atıkları endüstri, proses veya atık türlerine göre tasnif eden bir yapıya sahip bulunmaktadır (Gönüllü, 2004).

EWC 2002, tehlikeli maddeler için söz konusu olan Directive 67/548/EEC'deki tehlikelilik sınıflandırması ve tehlikeliliğe karar vermede önemli bir kavram olan “eşik (threshold)” konsantrasyonlarını kullanmaktadır. AB üye ülkelerinde 1 Ocak 2002 tarihi itibarıyla yürürlüğe giren EWC 2002, atığın zararlı oluşuna karar vermek için 6 adımdan oluşan bir metot getirmiştir (Gönüllü, 2004).

EWC 2002'de kesin zararlı olanlar A harfi ve M harfi ile ifade edilmektedirler. A harfi ile ifade edilen kesin zararlı maddeler/atıklar katalogda kırmızı olarak yazılmıştır. Bu atıklar hiçbir konsantrasyon araştırmasına gerek duyulmadan zararlı kabul edilen atıklardır (Gönüllü, 2004).

M harfi ile ifade edilen muhtemel zararlı maddeler/atıklar, içinde zararlı madde olduğu bilinen ve bu maddenin atık içindeki oranına ve bu zararlı olduğu bilinen madde içim eşik değerinin aşılp aşılmadığının araştırılmasına gerek duyulan atıklardır. Bu atıklar katalogda mavi harflerle yazılmışlardır. Eğer bu atıklar içinde zararlı olduğu bilinen bir madde varsa yıldız işaretli (*) olarak değilse yıldız (*) işareti konmadan verilmektedir (Gönüllü, 2004).

(*) HWD, Council Directive 91/689/EC

(**) 2.1.1. Zararlı Atık Tanımları başlığı altındaki 2.1.1.2. Atık Özellikleri ile Tanımlama başlığında verilen özellikler.

(***) EWC, Commission Decision 94/3/EC

(****) EWC 2002, Commission Decision 2000/532/EC

2.4.5.3 Amerika Birleşik Devletleri Zararlı Atık Mevzuatı

Evsel, ticari ve endüstriyel atıkların uzaklaştırılmasında çevreyi korumak için ilk kanun "Solid Waste Disposal Act" olarak 1965 yılında yayınlanmıştır. Bu kanun 1976 yılında "Resource Conservation and Recovery Act (RCRA)" olarak yeniden düzenlenmiştir (Gönüllü, 2004; LaGrega vd., 1994).

RCRA, zararlı atığı, “Miktarı, konsantrasyonu veya fiziksel, kimyasal veya enfeksiyon yapma özellikleri nedeniyle ölümlerdeki yükselmeye önemli ölçüde katkıda bulunan veya geri dönüşsüz tahribat ve hastalıklar doğurabilen, insan sağlığına veya uygun şekilde yönetilmedikleri takdirde çevre için hâlihazırda ve muhtemel zararlar yapabilen katı atıklardır” şeklinde tanımlamaktadır (Gönüllü, 2004).

1984 yılında ise RCRA tekrar gözden geçirilerek “Hazardous and Solid Waste Amendments (HSWA)” olarak daha genişletilmiş bir şekilde yayınlanmıştır. Ayrıca Federal Register’ın 30 Kasım 1980 tarihli sayısında yürürlüğe giren “Hazardous Waste Identification Rule (HWIR)” zararlı atıkların tanımlanması için yöntemi ortaya koymuş ve aynı yıl zararlı atık alanları ile ilgili olarak "The Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act (CERCLA)" yürürlüğe girmiştir. Zararlı atık yönetmelikleri “Code of Federal Regulations (CFR) Part 261-299 Title 40’da yer almaktadır. Bu yönetmelikler ihtiyaç duyuldukça güncellenmektedir (Gönüllü, 2004; LaGrega vd., 1994).

ABD’nde zararlı atık üreten, depolayan, uzaklaştıran ve taşıyan kişi ve kuruluşlar RCRA kuralları altında atıklarının zararlı atık kapsamına girip girmediğini tespit etmek ve daha sonra USEPA’ya bilgi vermek zorundadırlar (LaGrega vd., 1994).

RCRA’ye göre bir atığın zararlı atık olması için atığın önce bir tanımının yapılması gerekir. Bu tanımlar ile zararlı atık saptanmasına esas olan yasal yöntem başlamaktadır. RCRA ve USEPA zararlı atık yönetim mekanizması içerisinde tanımı ve tespiti yapılmış olan zararlı atıklar için zararlı atık özelliklerini ve zararlı atık listelerini oluşturmuştur (LaGrega vd., 1994).

Zararlı atık özellikleri, tutuşabilirlik, korozivlik, reaktiflik ve EP (ekstraksiyon prosedürü) zehirlilikten oluşmaktadır. Bunlar Zararlı Atık Numaraları ve EP zehirlilik özelliğine göre bileşenlerin maksimum konsantrasyonları halinde USEPA tarafından listelenmiştir (LaGrega vd., 1994).

Zararlı Atık Listeleri (İçeren Listeler), aşağıdaki dört ana başlıkta kaynak bazında düzenlenmiştir (LaGrega vd., 1994).

- 1) Spesifik olmayan kaynaklardan gelen zararlı atıklar (F tipi atıklar)
- 2) Spesifik kaynaklardan gelen zararlı atıklar (K tipi atıklar)
- 3) Akut zararlı atıklar (P tipi atıklar)
- 4) Genel zararlı atıklar (U tipi atıklar)

Bu listeler, ayrıca dışta bırakan bir liste yardımıyla daha anlaşılabilir bir şekle getirilmiştir. (LaGrega vd., 1994).

Üçüncü bölümde ise arıtma, depolama ve uzaklaştırma faaliyetlerinin yöntemleri ve belirlenmesi yapılmaktadır. Daha sonra bu faaliyetlerin özel türleri için standartlardan bahsedilmektedir. Yönetmeliğin son bölümleri uzaklaştırma için gerekli yasaklamaları ve kısıtlamaları RCRA'nın talep ettiği gerekli izinleri ve programın yürütülmesi ile sorumlu izleme ve yaptırımları uygulayan idari mekanizmayı açıklamaktadır (LaGrega vd., 1994).

USEPA Zararlı Atık Yönetimini şu şekilde maddeler halinde vermektedir;

- 1) İlk adımda üretilen zararlı atığın miktarını azaltmak,
- 2) "Atık değişimini" uygulamak (Bir fabrikanın zararlı atıkları bir başkasına hammadde olabilir),
- 3) Zararlı atıklar içinde bulunan metallerin ve diğer yararlı kaynakların geri kazanılması,
- 4) Kimyasal ve biyolojik arıtmıla zararlı atıkları detoksifiye ve nötralize etmek,
- 5) 4. madde ve diğerlerinde üretilen atık çamurların suyunu alarak hacmini azaltmak,
- 6) Uygun kirlenme kontrolü ve izleme sistemleri ile donanımlı özel yüksek sıcaklıktaki yakıcılarda yanabilir zararlı atıkların imha edilmesi,
- 7) Metallerin sızıntı ile yayılımını azaltmak için 5 ve 6. maddelerden gelen çamurlar ve küllerin katılaştırılması-kararlılaştırılması,
- 8) Kalan arıtılmış kalıntıların özel tasarlanmış depo sahalarında uzaklaştırılması.

3. ZARARLI ATIK BERTARAF YÖNTEMİ OLARAK K/K

Çeşitli endüstriyel atıksu arıtma işlemlerinden kaynaklanan zararlı atık özelliği taşıyan arıtma çamurları ve üretim işlemlerinden kaynaklanan zararlı atıkların uzaklaştırılması için uygulanan en yaygın yöntem düzenli depolamadır. Ancak düzenli depolama sahasında su, toprak ve havaya karışması halinde sakınca yaratabilecek atıkların bazı ön işlemlerden geçirilmesi zorunludur. Depo sahası sızıntı sularında ağır metal konsantrasyonları yüksek değerlere ulaştığı zaman yeraltı suyu kaynaklarını kirletir. Bu metallerin çevre ve insan üzerine kanserojenik veya zehirli etkileri vardır. Ayrıca bu metaller hidrolojik çevrim yoluyla halk sağlığını tehdit ederler (Cheeseman vd., 1998).

Zararlı atıklar özel işlemlerden geçirildikten sonra ve içerisindeki tehlike yaratan kirleticiler minimum düzeye indirildikten sonra uzaklaştırılmalıdır. Depo sahasında hacim azalması sağlanması, zararlı atıkların ihtiva ettiği tehlikeli özelliğin sızıntı suyuna geçişinin önlenmesi amacıyla uygulanan en yararlı yöntem katılaştırma-kararlılaştırma teknolojisidir. Bu teknoloji zararlı atıkların yönetiminde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu teknolojinin uygulama alanları; 1) zararlı atıkların iyileştirilmesi, 2) diğer atık işlemlerinden çıkan atıkların arıtımı (örneğin termal arıtmadan kaynaklanan küller), 3) kirletici içeren topraklar büyük miktarlarda olduğu zaman kirleticilerin arıtılması olarak sayılabilir (Conner, 1990; LaGrega vd., 1994).

K/K teknolojisi çimento gibi bağlayıcı özelliğe sahip katkıları kullanılarak atıkları daha kararlı hale dönüştüren, bir başka deyişle daha az zehirli hale dönüştüren teknolojilerdir. K/K, zararlı endüstriyel çamurlar için uygun bir arıtma tekniğidir, çünkü katılaştırma ile zararlı atık bileşiminin katıya benzer yapılarda tutunması sağlanır ve atık bünyesindeki kirleticiler sabitlenir, böylece atıkların tehlikelilik özelliği giderilip bu bileşenlerin sızıntı içinde bulunmaması sağlanarak doğaya zararı engellenmiş olur. Diğer bir deyişle K/K işlemi zehirli maddelerin kararlı formlara dönüştürüldüğü bir sabitleme işlemidir. Bu uygulama ile atıktan bileşenlerin sızması minimuma indirilerek atığın zehirliliği azaltılmış olur ve atığın tehlikeli olma özelliği giderilmiş olur. Çamurun sıvı kısmının önemli bir bölümü çamur katılaştırma sayesinde elimine edilebilmekte ve bu şekilde çamur hacminde azalma söz konusu olmaktadır (Conner, 1990; LaGrega vd., 1994).

Çimento ile katılaştırma işleminin temel prensibi uygun bir katı ürün elde etmek üzere çimento-atık karışımı içinde çimentonun hidratasyon etkisidir. Yani çimentonun su ile priz

yapıp sertleşmesi olayıdır. Kireç, çimento, alçı, gibi malzemeler su eklenmesi ile plastik bir hamur haline gelen ve zamanla plastikliğini kaybedip sertleşen, bağlayıcı özelliği olan malzemelerdir. Başlangıçta bu hamura istenen şekil verilebilir. Belirli bir süre sonra hamur katılaşmaya başlar, plastik şekil değişimi yapma yeteneğini kaybeder. Bu olaya priz denir. Çimento ile katılaştırma işleminde meydana gelen olaylar katı formu oluşturan kalsiyum silikat hidratlarının ve kalsiyum alüminat hidratlarının hidratasyon işlemleri ile kütle içinde bağ yapısı oluşturmalarıdır. Atık bileşenleri adsorpsiyon ve hapsetme mekanizmaları ile hamur bünyesinde katılaşır, katılaşma sona erince malzeme zamanla belirli bir dayanım kazanır. (Filibeli, 1998)

RCRA'ya göre eğer zararlı atıklar geri kazanma yoluyla giderilemez ise yakma ve kaynağında azaltma ile katılaştırma ve kararlılaştırma zorunlu kılınmıştır. USEPA sızıntı suyu toplama ve bertaraf sistemine sahip atık içeren bir sistemde yarı katı ve sıvı atık şeklinde olan çamurların bertarafına izin vermektedir. Serbest sıvı akışının önlenmesini sağlamak için toprak, uçucu kül, çimento ve kil gibi katılaştırıcı-kararlılaştırıcılar ile atıklar karıştırılır (Cocke, 1990).

Ayrıca katılaştırma ile zararlı atık sıkıştırıldığında dayanıklılık ve sızdırmazlık artar, permeabilite ise düşer. Bu şekilde katılaştırma ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirerek depolama metodu için bir ön hazırlık sağlamış olur. Ayrıca oluşan katılaştırılmış malzeme belli bir dayanıma sahip olduğundan yapı malzemesi olarak da kullanılabilir. Sızıntı testleri ile final ürününün tehlikeli olmadığı ortaya konursa bahsedildiği gibi bu ürünün yapı malzemesi olarak tekrar kullanılabilirliği mümkündür (LaGrega vd., 1994).

Elde edilen malzeme depo sahalarında depolanabileceği gibi düzenli depolama sahalarında örtü, yol inşaatlarında dolgu materyali olarak tuğla yapımında ve arazinin yeniden düzenlenmesinde de kullanılabilir. Böylece atığın çevreye zararlı olmaktan öte yararlı olabilecek yönde kullanımı da gerçekleştirilmiş olacaktır. Katılaştırma işlemi için öncelikle analitik yöntemlerle atığın karakterize edilmesi gerekir. Atığın özelliklerine uygun katılaştırma yöntemi ve özel katkı maddelerinin seçilmesi, atığın bünyesindeki tehlikeli maddelerin ön işlemlerle yeterince kararlı hale getirilmesi ve seçilen yönteme göre katılaştırma işleminin yapılması izlenmesi gereken yol olmalıdır (Filibeli, 1998).

K/K teknolojisi zararlı atıklar için uygun bir artıma tekniğidir. Çünkü zararlı atık bileşenleri katılaştırılmış ürün içine kilitletirlir ve bu bileşenler sızıntı içinde bulunmazlar. Sızma bileşenlerin kararlı bir yapıdan su gibi sıvı bir ortama geçmesi işlemdir. Bazı önemli çevresel problemlere sebep olmamak için katılaşmış-kararlılaştırılmış atıkların sızıntı değerleri düşük

olmalıdır. Aksi takdirde bu sızıntı suları yeraltı su kaynaklarını kirletir ve hidrolojik çevrim yoluyla halk sağlığını olumsuz yönde etkilerler (Conner, 1990; LaGrega vd., 1994).

K/K teknikleri özellikle ağır metal ve inorganik tuzları içeren atıklar üzerinde etkilidir. Bununla birlikte bazı işlemler kapsüllenemeyen organik bileşikleri de içine alır. Pb, Cd, Cu, Cr ve Zn gibi yüksek kirletici ağır metalleri içeren inorganik katı atık ve çamurlar katılaştırma çalışmalarında en çok kullanılan atıklardır. Bununla birlikte çimento ve diğer bağlayıcıların kirletici bileşenler ile girişimi sonucu oluşan reaksiyonların neticesinde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişiklikler çok uzun süreler bu tekniklerin kullanımını sağlar (Conner, 1990).

K/K teknolojisiyle, katı zararlı atıkların hareket yeteneği ve çevreye sızabilecek zararlı bileşenlerin yüzey alanı azaltılır. K/K teknolojilerinde kullanılan bağlayıcı sistemler, organik ve inorganik olmak üzere iki ana sınıfta incelenebilir; hidrolik çimento, sönmemiş kireç, puzolanlar, jips ve silikatların değişen kombinasyonları başlıca inorganik bağlayıcı sistemlerdir.

Kararlılaştırma esnasında, klorlu hidrokarbonların deklorasyonu olayına benzer şekilde çeşitli kirleticiler bozulabilir. Cd, Pb ve diğer metaller gibi atomik formunda bulunan inorganik kirleticilerin kararlılaştırılması için doğa örnek alınmalıdır. Doğadaki ortaya çıkma şekillerine bakılarak, onların optimum kararlılaştırma metotları hakkında daha çok şey öğrenilebilir. Örneğin, çinko fosfat cevher yapıları metalürjik işlemler için çinko kaynağını sağlar ve çinkoyu çinko fosfat olarak çöktüren bir kararlılaştırma tekniği çevresel etkinlik açısından optimum teknik olacaktır. Kararlılaştırma, kirleticilerin çevrede taşınımını kabul edilebilir veya çok az bir düzeye indirgeyen bir atık arıtma işlemi olarak değerlendirilmelidir (Conner, 1990).

Kararlılaştırma, depolama gibi diğer iyileştirme seçenekleriyle kıyaslandığında çeşitli teknolojik avantajlara sahiptir. Biyolojik arındırma (bio-remediation) veya yakma gibi yöntemlerin teknik olarak uygulanmadığı veya maliyet-etkili olmadığı durumlarda da kararlılaştırma kullanılır. Uzun dönemli çözümler için, kararlılaştırma gibi daha kalıcı teknolojilerin değerlendirilmesi önemlidir (Conner, 1990).

3.1 K/K TEKNOLOJİSİNDEKİ KAVRAMLARIN TANIMLANMASI

Katılaştırma işlemi kimyasal reaksiyonların yer aldığı kararlılaştırma işlemi de kapsar, fakat aynı zamanda katı madde kütlesi içinde atık partiküllerinin veya moleküllerinin fiziksel olarak bağlanması olayı da mevcuttur (Wiles vd., 1988; Sollars vd., 1989). Bu nedenle çalışmalarda hem yüksek mukavemet hem de düşük sızma istendiğinden dolayı, bu çalışmalar K/K, sabitleme ve kapsülleme gibi olayları da kapsar. Bu nedenle bu kavramların tanımlarını vermekte fayda vardır.

3.1.1 Katılaştırma

Katılaştırma ve kararlılaştırma genelde aynı anlamda kullanılmakla beraber tam olarak aynı anlama gelmezler. Sıvı, katı veya çamur formundaki atıktan, homojen bir katı kütle oluşturmak üzere, atığın yapısını ve fiziksel özelliklerini geliştiren çeşitli materyallerin ilave edildiği işlem katılaştırma olarak tanımlanır. Kütlenin katılaştırılması atığın mukavemetini arttıran, sıkışabilirliğini ve geçirimsizliğini azaltan kimyasal maddelerin ilavesiyle sağlanır. Katılaştırma metodunda bileşenlerin sızmasında azalma olmalı, ancak katılaştırma bağlayıcıları ile atık bileşenleri arasında kimyasal bağ oluşabilir veya oluşmayabilir. Katılaştırma katı atıklara da uygulanabilir ancak bu durumda katılaştırmada kullanılan bağlayıcılara bir miktar su da ilave edilmesi gerekir (Conner, 1990; Filibeli, 1998).

3.1.2 Kararlılaştırma

Kararlılaştırma terimi, bünyesindeki kirleticilerin en az çözünür, hareketli veya zehirli (yani kimyasal olarak daha kararlı) formlarına dönüştürülmesiyle bir atığın zarar potansiyelinin azaltılması tekniklerine karşı gelir. İşlem, çeşitli kimyasal katkıları kullanılarak herhangi bir atığı kimyasal olarak kararlı hale dönüştürmek için tehlikeli bileşenleri çözünmeyecekleri bir form içinde tutarak çevreye kirletici taşınımını minimize eden ve zehirlilik seviyesini düşürerek atığın tehlikeliğini azaltan yani atığı kimyasal olarak kararlı bir hale dönüştüren işlemler olarak tanımlanmaktadır. Kararlılaştırma ile atığın fiziksel tür ve işleme özelliklerinin değiştirilmesi gerekmez. Terim, katılaştırmayı kapsar fakat zehirli bileşeni yeni zehirli olmayan bir bileşik veya maddeye dönüştürecek kimyasal bir reaksiyonun kullanımını da gerektirir (Malone vd., 1982; Darcel, 1984; Conner, 1990; Filibeli, 1998). Kararlılaştırmada, (LaGrega vd., 1994)

- Atığın fiziksel özelliklerini iyileştiren,
- Kirletici transferi veya kaybının meydana geldiği yüzey alanını azaltan,
- Atık içindeki herhangi bir kirleticinin çözünürlüğünü sınırlayan,
- Kirleticinin zehirliliğini azaltan kimyasal maddeler ilave edilir.

3.1.3 Kimyasal Sabitleme

Kimyasal sabitleme, zehirli kirleticilerin tutularak çözünemeyen bileşikler halinde zehirli olmayan yeni formlara dönüştürülmesi anlamına gelir. Bu işlem ile atığın fiziksel özellikleri gelişir, kirletici transferi ya da kaybının gerçekleştiği yüzey alanı azalır, atıkta bulunan tüm kirleticilerin çözünürlüğü sınırlanır ve kirleticilerin zehirli özelliği azalır.

3.1.4 Kapsülleme

Zehirli maddelerin yeni bir madde ile (örneğin K/K katkıları veya bağlayıcılar) kaplanması veya kuşatılması işlemine kapsülleme denir. Kirletici partiküllerin tek tek kapsüllenmesine mikrokapsülleme, yığınlar halindeki partiküllerin kapsüllenmesine makrokapsülleme denir (Malone vd., 1982; LaGrega vd., 1994; Filibeli, 1998).

3.2 K/K TEKNOLOJİSİNİN UYGULANMA NEDENLERİ

Katılaştırma işleminin temel amacı sıvı, katı veya çamur formundaki zararlı atıktan katı bir ürün elde etmek ve zararlı atığın çevreye olan zararını önlemektir (Conner, 1990; LaGrega vd., 1994).

Zararlı atık, bu yöntem ile içerdiği kirleticiler açısından standart değerleri sağlayan konvansiyonel atık karakterine dönüştürülür. Böylece zararlı atık uzaklaştırılmasında, atık azaltımı ve aynı zamanda geri kazanım ile ekonomik bir yönetim biçimi kazandırılmış olur (Conner, 1990; LaGrega vd., 1994).

K/K teknolojisinin ana amaçları aşağıdaki gibidir: (Conner, 1990; LaGrega vd., 1994).

- Zararlı atık bileşenlerinin izin verilebilir limitlerde tutulması,
- Sıvı atık veya çamurdan katı madde üretimi,
- Atık özellikleri ele alınarak fiziksel gelişim sağlanması,
- Birbirleri sayesinde atık bileşenlerin transferini engelleyerek yüzey alanını azaltmak,

- Sızıntı sıvısı olduğu zaman bileşenlerin hareketliliğini azaltarak limitlenmesini sağlamak,
- Zehirli atıkları zehirli olmayan formlara dönüştürmek,
- Biyolojik ve kimyasal bozunmaya karşılık, katılaştırılmış maddeleri dayanıklı hale getirmek,
- Emniyetli bir giderim metodu haline getirmek ve katılaşmış maddelerin bir yapı malzemesi olarak tekrar kullanımını sağlamak,
- Akışkanlar ile temas ettiği zaman kirletici çözünürlüğünü azaltmak.

K/K, zararlı atıkların ve bunların bulunduğu alanların işlenmesinde kullanılan güvenilirliği ispatlanmış bir teknolojidir. Bu teknolojinin kullanılmasının arkasında yer alan teknik nedenler aşağıda sıralanmıştır: (USEPA, 1989)

- Sulu çamuru katı hale dönüştürmek gibi atıkların taşınma ve fiziksel özelliklerini geliştirir.
- Yüzey alanının daraltarak atığın içerdiği kirletici transferini ve çevreye bulaşmasını azaltır.
- Genel olarak kimyasal işlemlerle işlenmiş atıkların kirletici çözünürlüklerini düşürür.
- Sulu çamur işleme teknikleri oldukça gelişmiştir; Ancak toprak ve döküntü için aynı durum geçerli değildir.
- Tehlikeli maddelerin fiziksel/kimyasal, biyolojik ve yakma yöntemleriyle işlenmesi sonucu ortaya çıkan atıklar kararlılaştırma/katılaştırma teknikleriyle tekrar işlenebilir.
- Birçok durumda, hafriyat sorunları nedeniyle tehlikeli atığın bulunduğu ortamda gerçekleştirilen kararlılaştırma/katılaştırma, mümkün olan tek yönetim tekniğidir.
- Zararlı atıklarla ilgili diğer yöntemler genellikle ekonomik değildir.

3.3 K/K TEKNOLOJİSİNİN AVANTAJ VE DEZAVANTAJLARI

K/K işlemlerinin avantaj ve dezavantajları işleme, bağlayıcılara, atığa, arazi şartlarına ve diğer bazı faktörlere göre değişiklik gösterir. Örneğin puzolan-çimento tipi reaksiyonların kullanıldığı işlemler nispeten düşük maliyetli ve kullanımı kolaydır. Ancak bu işlem ile atık hacmi ve ağırlığı artınca büyük miktarda ham maddeye ihtiyaç duyulur. Polimerik materyallerde kapsülleme durumunda ise hacim artış çok küçük olur ve bazı durumlarda ürün performansı önemli derecede artar. Ancak bazen maliyette artışlar ve işlemde güçlükler

oluşabilir. K/K işlemlerinin avantaj ve dezavantajları karşılaştırıldığında özel şartlar dikkatle düşünülmelidir (Malone vd., 1982).

Katılaştırmanın bir faydası olarak sulu atıklardan suyun alınması için gerek kalmaması, bu atıklardaki su içeriğinin kararlılaştırma işlemi için gerekiyor olması verilebilir. Bu nedenle bu faaliyet esnasında ince partiküllerin çevreye yayılma riski önemsenmeyecek düzeyde kabul edilmektedir. Zararlı bileşenlerin uzun yıllarca katı bir kütle içine hapsedilmiş olması ikinci bir faydasıdır. Uygulama kolaylığı, mevcut imkânlarla uygulanabilmesi, maliyetinin uygunluğu ve birçok zararlı bileşenin kararlı hale gelmesi gibi faydaları da mevcuttur (Brownstein, 1995; Glasser, 1997).

Özet olarak katılaştırma-kararlılaştırma işlemlerinin avantaj ve dezavantajları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Katılaştırma işlemlerinin avantaj ve dezavantajları (Cheeseman vd., 1998)

<i>Katılaştırma İşlemleri</i>	<i>Avantajları</i>	<i>Dezavantajları</i>
Çimento Esaslı İşlemler	Proses ekipmanları kolay elde edilebilir.	
	Bu teknik çok iyi geliştirilmiştir.	
	Çamurlardaki kimyasal değişiklikler tolere edilebilir.	Düşük basınçlardaki çimento-atık karışımları asidik çözeltilerin sızmasına sebep olabilir. Stabilize materyalin ayrışması söz konusu olabilir.
	Kullanılan katkı malzemeleri uygun fiyatlardadır.	
	İyi bir katılma ve kuvvetli reaksiyonlar gerçekleşir.	Ön arıtım, çimentonun kurma ve iyileştirme özelliklerini arttırıcı katkı maddeleri yüksek fiyatlardadır.
	Metallerin hapsolması sağlanır.	
	Düşük sızdırma ve geçirimsizlik sağlanır.	Çimento ve diğer katkı maddeleri atığın ağırlık ve hacminin artmasına sebep olur.
	Katılan ürünün dayanımı ve permeabilitesi ilave edilen çimento miktarı ile ayarlanabilir.	
	Çimento ile karıştırma ve muamele kolaydır.	

<i>Katılaştırma İşlemleri</i>	<i>Avantajları</i>	<i>Dezavantajları</i>
Puzolan Esaslı İşlemler	Katkılar ucuzdur ve kolay elde edilebilir. Proses ekipmanları kolay bulunabilir. Basit bir operasyonla kullanıma hazırlanır. Puzolan kimyası iyi bilinmektedir	Katkı maddeleri çamurun ağırlık ve hacminde artışlara sebep olur. Stabilize olmuş çamurlar, asidik çözeltilere karşı savunmasızdırlar ayrıca inorganik bulaşıcılardan dolayı kurulma ve iyileştirme problemleri ile karşı karşıyadırlar.
Termoplastik İşlemler	Kirleticilerin sızma miktarı daha düşüktür. Son ürün, sıvı çözeltilere karşı dirençlidir. Termoplastik maddeler katkı malzemelerine yapışırlar.	Pahalı bir metottur. Özel ekipman ve eğitimli personele ihtiyaç vardır. Termoplastik maddeler yanıcı özelliğe sahiptir. Kirletici içeren çamurlar uçucudurlar ve dikkatle kontrol edilmelidirler. Islak çamurlar, termoplastik maddelerle karıştırılmadan önce kurutulmalıdırlar.
Organik Polimer İşlemleri	Küçük miktarlarda katkı ilaveleri yeterlidir. Bu teknik hem ıslak hem de çamurlarda uygulanabilir. Son ürün düşük yoğunluğa sahiptir.	Bazı organik polimerler biyolojik olarak parçalanabilir. Son ürün olarak kirleticiler hafif bağlı reçine matriksi üzerinde tutulurlar. Son ürün parçalanma olmadan önce konteynıra yerleştirilir. Düşük pH'ta yüksek çözünübilirlik gösteren metaller var oldukça üre formaldehit gibi asidik katalizörler, metaller su içinde kaçarlar.

<i>Katılaştırma İşlemleri</i>	<i>Avantajları</i>	<i>Dezavantajları</i>
Kapsülleme İşlemleri	İyi çözünebilen kirleticiler için etkin verime sahiptir. Örtücü materyaller güçlü ve inert olduklarından ikinci bir konteynıra ihtiyaç yoktur.	Bu yöntem için kullanılan maddeler oldukça pahalıdır. Kaplama (ceket) formu için sıcak arıtım ve özelleştirilmiş ekipman gerekir. Proses verilmeden önce çamur kurutulmalıdır. Kesin kaplama materyalleri yanıcı özelliktedir.

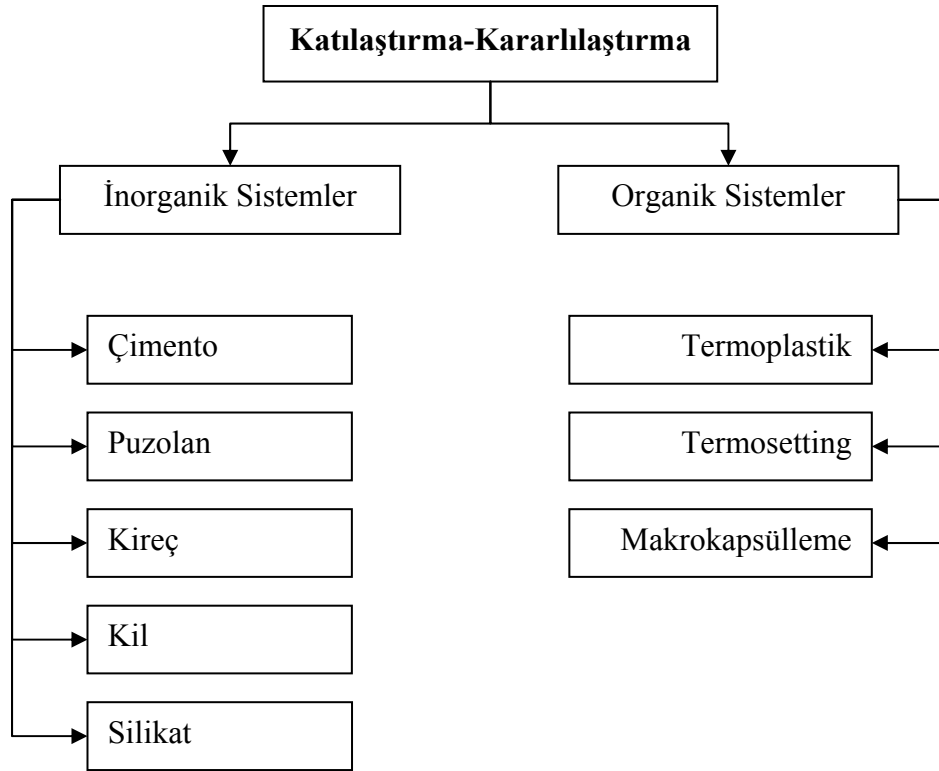
3.4 K/K TEKNOLOJİSİNİN GENEL KATEGORİLERİ

Katılaştırma sistemleri organik ve inorganik sistemler olmak üzere iki genel kategoride incelenir. Bu kategoriler atık kompozisyonuna göre değil, kullanılan katılaştırma katkıları temel alınarak belirlenir. Katılaştırma kimyasal katkıları sinerjistik bir durumda birbirleriyle bağlantılı bir şekilde kullanıldığı için, bu yaklaşım kimyasal maddelerin her birinin hareket mekanizmasının incelenmesine imkân tanıyacaktır (Conner, 1990; LaGrega vd., 1994).

Çoğunlukla kullanılan inorganik bağlayıcı sistemler, hidrolik çimento, sönmemiş kireç, puzolanlar, jips ve silikatların değişen kombinasyonlarıdır. Kullanılan veya denenmiş organik bağlayıcılar epoksi, poliesterler, asfalt, poliolefinler (özellikle polietilen ve polietilen-polibütadien) ile üre-formaldehittir. Kizelgur (silisli toprak), çimento ile polistiren; poliüretan ve çimento; polimer jelleri ile silikatlı ve kireçli çimento vb. inorganik ve organik bağlayıcı sistemlerin kombinasyonlarıdır (Malone vd., 1982).

Bu iki kategori içinde farklı tipte işlemler kullanılır. Bu işlemler aşağıdaki Şekil 3.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2’de belli atık tipleri için katılaştırma katkılarının her birinin etkinliği gösterilmektedir. Çizelge 3.2’nin uygulanması, kirleticilerin konsantrasyonu, katkı maddesinin miktarı ve çeşitli kirleticilerin ve kimyasal maddelerin sinerjistik etkileri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Çizelge 3.2’deki bilgiler, bir ön eleme veya laboratuvar ölçeğinde çalışmalar yürütmek için oldukça faydalıdır.



Şekil 3.1 Katılaştırma-kararlılaştırma işlemleri (Filibeli, 1998)

Çizelge 3.2 Kirlenici türlerine göre katılaştırma malzemesinin uygunluğu (LaGrega vd., 1994)

<i>Kirlenici</i>	<i>Çimento Esaslı</i>	<i>Kireç esaslı</i>	<i>Termoplastik</i>	<i>Organik Polimer</i>
Polar olmayan organikler; Sıvı ve katı yağlar gibi aromatik hidrokarbonlar halojenik hidrokarbonlar, PCB'ler	Katılaşmayı engelleyebilir. Uzun vadede dayanıklılığı azalabilir. Uçucu maddeler karışımdan ayrılabilir. Sunulan özellikleri sadece belli koşullar için geçerlidir.	Katılaşmayı engelleyebilir. Uzun vadede dayanıklılığı azalabilir. Uçucu maddeler karışımdan ayrılabilir. Sunulan özellikleri sadece belli koşullar için geçerlidir.	Organikler ısınma sonucu buharlaşabilir. Etkinliği belli koşullar için bilinmektedir.	Katılaşmayı engelleyebilir. Etkinliği belli koşullar için bilinmektedir.

<i>Kirletici</i>	<i>Çimento Esaslı</i>	<i>Kireç esaslı</i>	<i>Termoplastik</i>	<i>Organik Polimer</i>
Polar organikler: Alkol, Fenol. Organik asit ve glikol gibi	Fenoller oturmaya yavaşlatır ve kısa bir zaman için dayanıklılığı azaltır.	Fenoller oturmaya yavaşlatır ve kısa bir zaman için dayanıklılığı azaltır. Alkoller katılaşmayı geciktirir. Uzun vadede sağlamlığı azaltabilir.	Organikler ısınma sonucu buharlaşabilir.	Katılaşma üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır.
Katı organikler: Plastikler, reçineler ve katran gibi	Uyumludur. Dayanıklılığı artırabilir.	Uyumludur. Dayanıklılığı artırabilir.	Genel kullanımı bağlayıcı türdür.	
Organik bileşikler	Oturmayı engelleyebilir, dayanıklılığı artırabilir.	Oturmayı engelleyebilir, dayanıklılığı artırabilir.	Bağlayıcıyı çözebilir.	
Asitler, HCl, HF gibi	Oturma üzerine önemli bir etkisi yoktur. Çimento asitleri nötrleştirir. Tip II ve IV nolu Portland çimento Tip I' e göre daha iyi dayanıklılık özelliği göstermektedir. Etkinliği bilinmektedir.	Uyumludur. Asitleri nötrleştirir. Etkinliği bilinmektedir.	Birleşme öncesi nötrleştirilebilir.	Birleşme öncesi nötrleştirilebilir. Ureaformaalde hitin etkili olduğu gösterilmiştir.
Oksitleyiciler, Sodyumhipoklorit, potasyum permanganat, nitrik asit ve potasyumdikromat	Uyumludur.	Uyumludur.	Şekil bozukluğuna neden olabilir. Yanıcıdır.	Şekil bozukluğuna neden olabilir. Yanıcıdır.

<i>Kirletici</i>	<i>Çimento Esaslı</i>	<i>Kireç esaslı</i>	<i>Termoplastik</i>	<i>Organik Polimer</i>
Tuzlar: Sülfatlar, halürler, nitrat, siyanad ve florid	Klor tuzları (Halürler) çimentodan kolayca sızabilir ve oturmaya yavaşlatır. Sülfat tuzları oturmaya yavaşlatır ve özel bir çimento kullanılmadıkça parçalanmaya neden olabilir. Sülfat tuzları diğer reaksiyonları hızlandırır. Florid oturmaya etki eder ve dayanıklılığı artırır.	Halürler oturmaya engelleyebilirler. Ve çoğu kolayca sızabilirler.	Sülfat ve halürler dehidrasyon ve hidrasyon olabilirler, buda parçalanmalara neden olabilir.	Uyumludur.
Ağır metaller: Kurşun, krom, cıva kadmiyum ve arsenik	Uyumludur. Katılaştırma süresini artırabilir. Belli şartlar altında etkinliği gösterilmiştir.	Uyumludur. Belli türler (Pb, Cd, Cr) üzerindeki etkinliği gösterilmiştir.	Uyumludur. Bazı özel türler için (Bakır, arsenik ve krom) etkisi ortaya konmuştur.	Uyumludur. Arsenik ile etkinliği ortaya konmuştur.
Alüminyum metali	Hidrojeni açığa çıkararak köpürmeye neden olabilir.			
Radyoaktif maddeler	Uyumludur.	Uyumludur.	Uyumludur.	Uyumludur.

3.4.1 İnorganik Sistemler

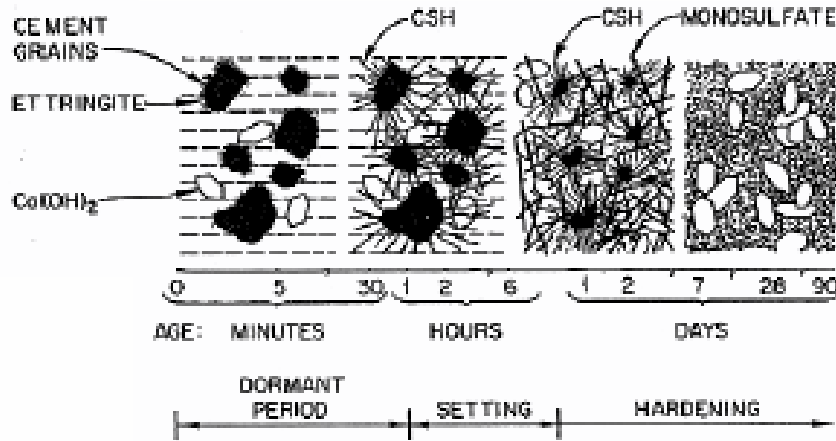
İnorganik sistemler, kimyasal karışım ve kompleks atıkların ve/veya bunların karışımlarının özellikle metal katyonları içeren atıkların kararlaştırılmasında kullanılırlar. Son ürün, zehirli olmayan, çevre için güvenli ve düzenli depo sahasında uzaklaştırılabilir özelliklere sahiptir. Bu işlemlerde atık bileşenleri ile reaksiyona giren inorganik maddeler kullanılır. Bu maddeler atık ürünleri ile reaksiyona girerler. Ayrıca kendi içlerinde de reaksiyonlara girerek kimyasal ve mekaniksel formda kararlı katılar meydana getirirler. Bu sistemlerde katı yapı üretmek için

bağlayıcı, katalizör ve kurulma reaksiyonları kontrol edilir. Oluşan ürünler, birçok katı ve kaya parçalarında bulunan, kararlı özelliklere sahip olmalıdır. Bu özellikler kararlılık, yüksek ergime noktası, sertlik ve gevrekliktir (Conner, 1990).

3.4.1.1 Çimento Esaslı Sistemler

Çimento esaslı sistemler katılaştırma-kararlılaştırma işleminin ana bağlayıcısı olarak çimentonun kullanıldığı sistemlerdir. Çimento esaslı katılma, suyun bazı kolloidlerce alınıp hidrate hale gelmesi, jel biçiminde bir film tabakasının oluşması ve bunun çökmesi ve kristalleşmenin meydana gelmesiyle gelişmektedir (Brownstein, 1995).

Çimento ile katılmanın gelişim aşamaları Şekil 3.2’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Çimento ile katılmanın gelişim aşamaları (Brownstein, 1995)

Zararlı atıkların katılaştırma-kararlılaştırılmasında başlıca katkı maddesi olarak sık sık çimento kullanılır. Çimento esaslı sistemler; özellikle Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn gibi metalleri içeren metal kaplama endüstrisi atıkları başta olmak üzere, PCB içeren kompleks atıklar, yağ ve çamurlar, klor ve etildiklor içeren atıklar, reçineler, plastikler, asbest ve sülfid içeren atıklar için uygun sistemlerdir. Asbest, plastik ve benzerleri karışımın dayanımını ve kararlılığını arttırabilir (LaGrega vd., 1994).

Çimento esaslı metot çoğunlukla ağır metal içeren örneğin kaplama endüstrisinden gelen metal hidroksit çamurları gibi inorganik atıkların sabitlenmesi için kullanılır. Çimento esaslı kararlılaştırma için atık malzemeler çimentoyla karıştırılır ve ardından eğer atık su içermiyor ise hidrasyon için gerekli su ilave edilir. Çimentonun hidrasyonu, kalsiyum alumino-silikat içeren bir kristal yapı oluşturur. Bunun sonucunda kayaya benzer, monolitik, sertleştirilmiş bir

kütle oluşur. Tanım olarak beton, hidrate çimento ve agrega içeren bir partikül kompozitidir (LaGrega vd., 1994).

Çimento yüksek pH değerine sahip olduğundan dolayı ağır metalleri hapsederek, asidik atıkların nötralizasyonunu sağlar. Çözünmüş metal iyonları, çözünemeyen hidroksil ve karbonat tuzları formunda kalır, bu hidroksiller ve karbonat tuzları çimento yapısı içinde kapsüllenir ve hapsedilir. Çalışmalar Pb, Cu, Zn, Sn ve Cd'un kimyasal fiksasyon yoluyla yapı (matriks) içerisinde tutulduğunu, Hg'nin ise fiziksel makrokapsülasyonla hapsedilerek çözünmeyen bileşikler oluşturduğunu göstermiştir (Conner, 1990; LaGrega vd., 1994).

Spesifik bir kirleticinin kararlı hale getirilmiş çimento yapısıyla reaksiyon gösterip göstermeyeceğini belirlemek güçtür. Zararlı atıkların çimentoyla bağlanma kimyası üzerine yapılmış bir çalışmada, Pb ve Cr metallerinin yerleşimleri gözlenmiştir. Sonuçlara göre, Pb hidratlanmış çimento partiküllerinin dış yüzeyinde çökelmiş ve Cr hidratlanmış çimento partikülleri boyunca daha yaygın ve daha uniform olarak yayılım göstermiştir (LaGrega vd., 1994).

Çimentoyla kararlılaştırma, inorganik atıkların fiksasyonu için önemli ölçüde kullanılmıştır. İnorganiklerin kararlılaştırılmasının bu kadar yaygın kullanımı,

- daha iyi alternatiflerin eksikliğinden (örneğin metaller biyolojik olarak parçalanamaz ve ısıtılmalara tabi tutulduklarında atomik yapılarını değıştirmezler),
- çökelme ve adsorpsiyon gibi fizikokimyasal mekanizmaların mevcut ve anlaşılmış olmasından kaynaklanmaktadır (LaGrega vd., 1994).

Çimento esaslı kararlılaştırmanın birçok avantajı bulunmaktadır. Çimento teknolojisi, üretme, karıştırma, katılaştırma ve sertleştirme açılarından oldukça iyi bilinmektedir. Çimento, inşaat alanında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun sonucunda malzeme fiyatları daha düşük, personel ve ekipman kolayca bulunur durumdadır. Çimento hidrasyonu için su gerektiğinden ıslak çamur ve atıkların çok fazla susuzlaştırılması gerekli olmayabilir. Malzemeyi pompalanabilir hale getirmek için çimento esaslı kararlılaştırma yeterli suyla sürdürülebilir. Sistem atığın kimyasındaki salınımları kaldırabilir. Sonuçta, çimentonun alkalinitesi, asidik atıkları nötrale edebilir. En belirgin dezavantaj, çimentonun uygun hidrasyonu geciktirebilecek veya önleyebilecek ve sonuçta malzemenin sertleşmemesine neden olacak kirleticilere hassasiyetidir (LaGrega vd., 1994).

K/K işlemlerinde çimento esaslı sistemlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 3.3’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.3 Çimento esaslı sistemlerin avantaj ve dezavantajları (Hills, 2003)

<i>Avantaj</i>	<i>Dezavantaj</i>
Malzeme ve teknoloji olarak iyi biliniyor ve mevcut	Bazı ağır metaller ve organiklerle donması yavaş
Birçok atıklarla uyumlu	Bazı atıklarla suyla karşılaştığında dayanıksız ürün
Düşük maliyet	Hacmin artması ve yüksek yoğunluk nedeniyle taşıma zorluğu
Dış çevreyle uyumlu ve oldukça mukavim	
Atığın suyunu kullanıyor olması	

Organik kirleticiler, hidrasyon prosesiyle girişim yapar, nihai mukavemeti azaltır ve kolayca kararlı hale gelmezler. Aynı zamanda daha amorf bir malzeme oluşturarak kristalin yapı oluşumunu azaltabilirler. Çimento hidrasyonu ile organik kirletici girişimini azaltmak ve kararlılaştırmayı geliştirmek için çimento ile birlikte diğer katkı maddeleri de karıştırılabilir. Bu katkı maddeleri doğal veya organik olarak modifiye edilmiş killer, çözünür sodyum silikatlar vb. olabilir (LaGrega vd., 1994).

Çimento esaslı sistemler iki genel tipe ayrılabilir;

- Yalnız Portland çimentosu
- Sönmemiş kireç, kil, sodyum silikat, uçucu kül ve sortbentler gibi diğer katkılarla birlikte Portland çimentosu.

Çok sayıda amaç için kullanılan çimento tipleri olmasına rağmen katılaştırma-kararlılaştırma teknolojisinde Portland çimentosu geniş bir kullanım alanına sahiptir. Oldukça fazla oranda mevcut olup nispeten ucuz bir malzemedir. İhtiyaç duyulan işlem ekipmanları pahalı değildir ve yakma gibi diğer işlemlerden daha az enerji gerektirir. En önemli neden fiyatı olmakla birlikte bazı farklı nedenler ve katılaştırma-kararlılaştırma teknolojisindeki reaksiyonların çalışmaya yararları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- K/K çalışmalarında birkaç değişkenin bazılarının elimine edilmesiyle, kompozisyonu kaynaktan kaynağa daha kararlı hale gelir.
- Katılaştırmada, serleştirmede ve metallerin sabitleştirilmesinde Portland çimentosunun reaksiyonları hakkında da fazla bilgi mevcuttur.
- Çimento esaslı atık formlarının sızmasının çevresel etkilerinin modellenmesinde en iyi veriler nükleer atık alanlarından elde edilebilir.
- Son yıllarda yapılan çalışmaların çoğu bu işlem tipinde yapılmıştır.

Katılaştırma-kararlılaştırma işlemlerinin karakteristikleri aşağıdaki gibidir (Cullinane vd., 1986).

- Portland çimentosuna katılan puzolan ürünleri, serbest Ca(OH)_2 'le reaksiyon vererek katılaştırılmış ürünün kimyasal kararlılığını ve dayanımını arttırlar.
- Birçok katkı maddesi katılabilir. Sodyum veya potasyum silikat gibi çözünür silikatlar düşük dayanımlı beton üretimine neden olurlarsa da atık çözeltisindeki metal iyonlarının bozucu etkisinin azaltılmasında yararlıdırlar.
- Seçilmiş killer sıvıyı absorplar ve spesifik anyon veya katyonları bağlarlar.
- Özel bazı adsorbanlar seçimli olarak spesifik atıkları bağlarlar. Bunların bazıları karbon, silikatlar, zeolitik maddeler ve selülozik sorbentler olup zehirli bileşenleri tutarlar ve atıkla birlikte hapsedilirler.
- Çimentoya dayandırılan işlemler, kireç-ucu kül işlemlerinden daha çok yönlü olup yüksek dayanımlar elde etmek üzere formüle edilebilir ve kirlilikleri etkin olarak tutabilirler.
- Boratlar, kalsiyum sülfat, fenol, yağlar gibi olası atık komponentleri işlemleri bozar. Asitler beton ile reaksiyona girerek hazırlanmış yapıyı tahrip eder ve kirliliklerin çevreye yayılmasına neden olur.

İşlemin Fiziksel Özellikleri

Çimento esaslı atık formlarının permeabilitesi killerle mukayese edilebilir. Ayrıca hava etkisiyle meydana gelen değişikliğe direnme gücü, ıslatma/kuruma, donma/erime, gibi diğer özellikler de ölçülebilir, fakat tipik atık bertarafında çok önemli değildir (Conner, 1990).

Nihai atık formlarının fiziksel özelliklerini saptamada, suyun çimentoya oranı oldukça önemlidir. Fakat betondan farklı olarak, su içeriği orijinal atığa bağlı olduğu için genellikle kontrol edilmesi güçtür (Conner, 1990).

Genellikle atığın su içeriğini dengelemek üzere kullanılabilen çimento ve diğer katkı maddelerinin miktarını ekonomi tayin eder. Eğer daha kuvvetli bir ürün gerekirse çimento ilavesi artırılırken, başka bir işleme (çimento/uçan kül gibi) gitmek de gerekli olabilir (Conner, 1990).

Genelde Portland çimentosu esaslı sistemler, diğer inorganik bağlayıcı sistemlerden daha kuvvetli kalıplar üretirler ve bunu daha düşük karışım oranlarında yaparlar. Bu da atığın daha küçük hacimde nihai bertaraf gerektirmesiyle sonuçlanır. Bu da ekonomik açıdan oldukça önemlidir (Conner, 1990).

İşlemin Kimyasal Özellikleri

Portland çimentosu esaslı işlemlerin kimyasal özellikleri, diğer K/K işlemleri gibi esas olarak sızdırabilirliğe dayanarak tanımlanır (Conner, 1990).

İçeriğe bağlı olmakla birlikte çimento esaslı sistemlerin sızma özellikleri oldukça düşüktür. Çalışmalar, ağır metal bileşiklerinin (oksitler ve hidroksitler, klorürler, sülfatlar, nitratlar), çimentonun hem katılaşma hem de sonraki sertleşme işlemi boyunca hidrasyon reaksiyonlarında karşılıklı olarak birbirini etkilediğini göstermiştir. Katılaşma ve sertleşme hızını etkilemesine ilaveten bu karşılıklı etkileşimler ayrıca mikro yapıda fiziksel ve kimyasal olarak metalleri sabitlemek üzere iş görebilirler (Conner, 1990).

Yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarına göre:

- Metal sızma hızı, genel beklenenin aksine, partikül boyutunun azalmasıyla azalır. Bu sonuç, daha büyük yüzey alanıyla birlikte, daha küçük parçacıklardan alkalinitenin daha hızlı sızacağına bağlanmıştır. Bu nedenle de sızdırma asidini daha çabuk nötralize eder ve metal hidroksit çözünme hızını azaltır. Mümkün olan diğer mekanizma ise, daha küçük parçacıkların artan yüzey alanı, metal iyonları için sıvı fazdan katı faza daha sorbsiyon sağlar. Ancak bu küçük parçacıklar sızdırma pH'nın 6,0'nın altına düşmesinden sonra daha büyük olan metallerin hepsinden daha fazla sızdırırlar.
- Alkali şartların hala üstün geldiği yerlerde sistemdeki metallerin sızdırıldığı sonra parçacıklar üzerinde sorbsiyona uğratıldığı görülür.
- pH ve toplam alkalinite düştüğü zaman Cd dışarı sızar, neticede toplam Cd içeriğinin %75 kadarı serbest kalır. Bu fiksasyon mekanizması için metal hidroksit özelliğine ve metal iyonlarının yüzey sorbsiyonuna bağlı olarak beklenen bir sonuçtur.

- Cr ve Pb, metal hidroksit/yüzey sorbsiyon fiksasyon mekanizmaları için beklenenin altında kümülatif miktarlarda (sırasıyla %15 ve %25) sızmıştır. Bu da Cr ve Pb'nun kendi silika kalıpları içine uymaya zorlandığını, bu kalıba zarar ziyan gelmediği müddetçe kımıldamaz hale getirilebileceğini gösterir (Conner, 1990).

3.4.1.2 Puzolan Esaslı Sistemler

Puzolanlar, içinde fazla miktarda kolloidal özellikte silis içeren maddelerdir. Puzolanların tek başına bağlayıcı özelliği yoktur. Ancak kireç veya çimento gibi başka bir bağlayıcı ile karıştırılınca bağlayıcılık özelliği kazanırlar. Bu nedenle bu reaksiyonun oluşabilmesi için puzolanın serbest olmayan kireç içermesi gerekir. Puzolanlar doğal ve yapay olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Yapay puzolanların önemlileri; pişmiş kil, uçucu kül ve cüruf ismi verilen yüksek fırın atıklarıdır. Termik santrallerde toz halinde kömürün yanmasından sonra baca filtrelerinde kalan malzemeye uçucu kül denir. Bu malzemenin puzolanlık özelliği vardır ve çimentoya karıştırılarak kullanılabilir. Puzolanların kullanıldığı ve kullanılmadığı sistemler arasındaki en belirgin fark, puzolanlı sistemlerde kimyasal maliyetinin daha düşük olmasıdır. Bunun nedeni de puzolan olarak kullanılan uçucu kül gibi bazı atık türlerinin kullanılmasıdır. Puzolanların kullanılmadığı sistemlerde ise kimyasal maliyetin yüksek olmasına rağmen, hacim artışının ve ağırlığın düşük olmasından dolayı toplam maliyet daha az olacaktır (LaGrega vd., 1994).

Puzolanik terimi; su ve sönmemiş kireç ile karıştırıldığında sıkışarak katı forma dönebilen atık maddeler için kullanılır. Puzolanları çimento vb. maddelerden ayıran temel özellik yüksek miktarda silikat içermeleridir. Son ürün olarak oluşan yapı malzemesi gevşek maddeden sıkı bağlayıcı maddeye kadar değişiklik gösterebilir. Alumino-silikat malzeme, kireç ve su reaksiyonu sonucunda, puzolanik beton adı verilen bir ürün elde edilir. Sonuçta oluşan puzolanik yapılar “amorflu alüminosilikat” olarak adlandırılır (LaGrega vd., 1994).

Puzolan esaslı katılaştırma/kararlılaştırma sistemi Cu, Pb, Al, Ni, Ar ve Cr gibi çeşitli metaller içeren metal kaplama çamurları, yağ çamurları ve atık asitleri içeren inorganik zehirli atıklara uygulanır. Ağır metal içerikli atıklar için yüksek pH şartları oluşturulur. Uçucu küldeki yanmamış karbon, atıktaki organikleri adsorbe edebilir. Sonuç olarak, uçucu kül gibi bir puzolanın, hem organik hem de inorganik türlerin kararlılaştırılmasında faydalı etkileri olmaktadır (LaGrega vd., 1994).

Uçucu kül en çok kullanılan puzolanik materyaldir. Portland çimentosu ile çok büyük benzerlik gösteren puzolanik uçucu kül, sönmüş kireç ve nemden oluşan bir üründür. Uçucu kül, %45 SiO₂, %25 Al₂O₃, %15 Fe₂O₃, %10 CaO, %10 MgO, %1 K₂O, %1 Na₂O ve %1 SO₃ oranındadır. Yanmamış karbon oranı kaynaktan kaynağa değişir. Zararlı atıkların uzaklaştırılması için en az %70 oranında silikondioksit, alüminyum dioksit ve demir oksit bulunmalıdır. Çeşitli çalışmaların sonucu, ince uçucu külün kalın olandan daha iyi puzolanik özelliğe sahip olduğunu göstermiştir (LaGrega vd., 1994).

Puzolan esaslı sistemler atıkların katılaştırma yöntemi ile bertarafında çimento esaslı sistemlerden sonra gelen en iyi seçenektir. Çimento inşaat endüstrisinde çok talep edilen yoğun bir enerji ürünüdür, bu nedenle katılaştırma işleminde çimento kullanılması yüksek bir maliyet getirmeyiz. Doğal zeolit gibi mineraller ve güç merkezlerinin uçucu külleri gibi atıkların da içinde bulunduğu bazı puzolanlar doğal olarak ortaya çıkar. Doğal puzolanlar bol miktarda temin edilebiliyor ise bu sistemlerin kullanımı daha caziptir (LaGrega vd., 1994).

Bu işlemle, uçucu küldeki kristalin olmayan silika ve kireçteki kalsiyumun kullanılması yoluyla düşük dayanımda sert kütle elde edilir. Su, kireç-puzolan betonunun hidratasyonu sırasında giderilmiş olur. Kireç-uçucu kül puzolanik işlemlerinin bazı özellikleri şunlardır: (Cullinane vd., 1986)

- Uçucu kül veya diğer puzolanik maddelerle atığın hamur kıvamında karıştırılmasını gerektirir.
- Atık-uçucu kül karışımına kireç katılırsa gereken minimum dayanım için %20-30 kireç kullanılır. Fakat bu, uçucu külün türüne göre değişir.
- Bağlanma, kalsiyum silikat ve alüminat hidratlarının oluşumuna bağlıdır.
- Sistemin yüksek alkalinitesi, bazı atıklarla istenmeyen gaz veya liçat çıkışlarına neden olabilir.
- Sodyum borat, karbonhidratlar, potasyum dikromat gibi maddeler bağlanma reaksiyonlarını kimyasal olarak bozucu etki yapar. Yağlar, fiziksel olarak kirlilik içeriğinin azaltılmasını engeller.
- Bu karışımlar Portland çimentosu karışımları kadar dayanıklı olmayabilir.

3.4.2 Organik Sistemler

Bu sistemler, endüstriyel atıkların bertarafında çok sık kullanılmamakla birlikte radyoaktif atıkların kararlılaştırılmasında kullanılmaktadır ve oldukça pahalı yöntemlerdir (LaGrega vd., 1994).

Atıkların kararlılaştırılmasında üre-formaldehit, bitüm ve polimerizasyon sistemleri çeşitli oranlarda uygulanır. Bu sistemler bazen doğada hidrofobik halde bulunurlar. Bu durumlarda su temelli sistemlere katılımları konusunda çeşitli zorluklarla karşılaşılır. Bunlar ayrışma problemleri oluşturur ve buna ilaveten organik sistemlerde mikroorganizmalar, ultraviyole ışın gibi çeşitli çevresel faktörlerden kaynaklanan dengesizlik problemleri de çekerler (LaGrega vd., 1994).

3.4.2.1 Termoplastik Metotlar

Bu teknikte kurutulmuş atık 100 °C'den yüksek sıcaklıklarda termoplastik materyalle karıştırılır. Bu maddelere örnek olarak asfalt, polipropilin, polietilen, bitüm, sülfür ve parafin verilebilir. Daha sonra karışım soğutulur, katılaştırma soğuma evresinde gerçekleşir. Soğutulduğu zaman katılaştırılmış malzeme, termoplastik kaplı malzeme olarak karakterize edilir ve nihai depolama için konteynirlara konulur (LaGrega vd., 1994).

Termoplastik metot; elektro kaplama, metal ve organikleri içeren boyama ve rafineri çamurları, kuru yakma külleri, fabrika filtre tozları ve radyoaktif atıklar için uygulanır. Termoplastik metot; PCB'ler, dioksinler, yakma külleri gibi organik kirleticiler ve diğer kanserojenik kimyasal atıklar için de iyi sonuçlar vermektedir (LaGrega vd., 1994).

Termoplastik olarak kararlı hale getirilmiş atıklar, sızmaya ve biyolojik olarak parçalanmaya oldukça dayanıklıdır (LaGrega vd., 1994).

Çok çözücü ve zehirli atıkların kararlılaştırılmasında bu metodun uygulanması, çimento ve puzolan esaslı sistemlere göre çok daha avantajlıdır. Diğer taraftan da oksitleyiciler, katı hidrokarbonlar ve sülfür ile karışırsa, sıcaklık yükseldikçe reaksiyona girebilir. Bu nedenle güçlü oksitleyiciler bu yöntem ile katılaşmayabilir. Ayrıca gres ve bazı çözücüler ise asfalt maddelerinin yumuşamasına ve bu yolla katılaştırmanın durmasına sebep olurlar. Ayrıca bu teknik özel karıştırma ekipmanlarına ve eğitilmiş personele ihtiyaç duyduğundan diğer tekniklere göre daha pahalıdır (LaGrega vd., 1994).

Termoplastik kaynaklı K/K uygulamalarının faydaları ve dikkate alınması gereken noktalar Çizelge 3.4’de sıralanmıştır.

Çizelge 3.4 Termoplastik kaynaklı katılaştırma-kararlılaştırma uygulamaları (USEPA, 1989)

<i>Faydaları</i>	<i>Dikkate alınan noktalar</i>
İyi karışım sağlamalı, katı atığın proses ve nihai üründe uniform bir şekilde dağılması sağlanmalı.	Malzemenin ısınması halinde ateş alma parlama ve uçucu zehirli maddelerin açığa çıkması artar.
Nihai ürün su geçirmez olabilir böylece sıvı ortamlardan etkilenmesi en aza indirilmiş olur.	Yüksek konsantrasyonlarda yanıcı madde içeren maddeler için uygun bir kullanım alanı değildir.
Atık, beslemeden önce kurutulabilir.	Solvent ve güçlü oksit tuzlarının varlığı uzun süreçte son ürünün performansına etki edebilir.
Arıtılmış materyal	Yüksek nem ihtiva eden maddelerin işlem öncesi kurutma gerekliliği sızma karakteristiğine etki edebilir.
Arıtılan malzemedeki mikrobiyal parçalanmanın faydasız olduğu düşünülür.	Demir ve alüminyum tuzları erken katılaşmaya neden olabilir. Plastik gibi organikler arıtma süresince çürüyebilirler. Uçucu kirleticiler proses esnasında açığa çıkabilir. Tuzların rehidrasyonu çatlamalara neden olabilir, Sağlık, güvenlik ve çevresel konular

3.4.2.2 Organik Polimerizasyon Metodu (Termosetting)

Organik polimerizasyon öncelikle radyoaktif atıklarda uygulanmıştır. Bu teknoloji, organik kloritler, fenoller, boya çamurları, siyanitler ve arsenik içeren atıklara da sınırlı olarak uygulanır. Polimerizasyon ayrıca baca gazı desülfürizasyonu, elektro kaplama çamurları ve Ni/Cd pil atıklarına da uygulanabilmektedir (LaGrega vd., 1994).

İşleme göre, başlangıçta monomer maddesi katılır ve çamura karıştırılır, ardından polimerizasyon katalizörleri eklenir. Sonuç olarak süngerimsi bir yapı oluşur ve katı partikülleri tutacak forma gelir. Ancak bu işlem bazı atıkları özellikle sıvı atıkları tutulmamış

olarak bırakabilir. Organik polimer arıtımının termosettingden sonra sıvı atıklar genellikle kaldığı için nihai atık ürün depolanmadan önce genellikle kurutulur ve konteynırlara alınır. Bu teknikte kullanılan polimerlere örnek olarak üre-formaldehit (çoğunlukla polimer kullanılır), epoksi, polisakkaritler ve polyacrylamitler verilebilir (LaGrega vd., 1994).

Bu işlemin başlıca faydası, diğer kararlılaştırma teknikleriyle kıyaslandığında düşük yoğunluklu bir malzeme elde edilmesidir. Atıkları katılaştırmak için çok küçük miktarda katkı maddesi gereklidir. Bu teknik; sıvı, uçucu olmayan organik zararlı atıkların katılaştırılmasında oldukça elverişlidir. Bu metot, düşük-seviyede radyoaktif atıklara depolamadan önce de uygulanabilmektedir (LaGrega vd., 1994).

Bu metodun en büyük dezavantajı, yukarıda da bahsedildiği gibi süngerimsi bir kütle oluşumu, polimerizasyon esnasında su içindeki bazı metal iyonlarının tutulamayıp kaçması ve organik polimerlerin bazılarının biyolojik olarak bozunmasıdır (LaGrega vd., 1994).

3.4.2.3 Kapsülleme Metodu

Kapsülleme metodu iki alt başlık altında incelenebilir; mikrokapsülleme ve makrokapsülleme. Mikrokapsülleme metodunda atıklar kapsülleyici malzeme içinde dağılır ve bu yapıda polimerler atık partiküllerinin etrafının sararlar. Makrokapsülleme metodunda ise konteynır içinde inert polimerler atıkların yüzeylerini bir ceket gibi örterler. Bu metot genellikle çok çözücü ve yüksek miktarda zehirlilik içeren çamurlar için kullanılır. Bu metotlar özel ekipmana ihtiyaç duyarlar, polimer kullanımı ve işlem maliyeti çok yüksektir (LaGrega vd., 1994).

3.5 K/K TEKNOLOJİSİNİN MEKANİZMALARI

Kararlılaştırmanın etkinliğini kontrol eden fiziksel ve kimyasal mekanizma esaslarının anlaşılması, kararlılaştırmanın bir zararlı atık yönetim teknolojisi olarak doğru bir şekilde uygulanması için önemlidir. Ayrıca yeni katkı malzemelerinin geliştirilmesi ya da var olanların modifiye edilmesinde, yeni ve farklı atıklara uygulanması gibi gelişmelerin değerlendirilmesinde temel kararlılaştırma mekanizmaları dikkate alınır. Başarılı bir kararlılaştırma aşağıdaki mekanizmalardan bir veya birkaçının içerir (LaGrega vd., 1994).

- Makrokapsülleme
- Mikrokapsülleme

- Absorpsiyon
- Adsorpsiyon
- Çöktürme
- Zehirlilik Giderimi

3.5.1 Makrokapsülleme

Makrokapsülleme, zararlı atık içeriğinin daha büyük bir yapısal form içinde fiziksel olarak tutulduğu bir mekanizmadır. Yani zararlı atık bileşenleri kararlılaştırma maddelerinin içindeki gözeneklerde tutulur (LaGrega vd., 1994).

3.5.2 Mikrokapsülleme

Mikrokapsülleme, zararlı atık bileşenlerini katılaştırılmış malzemenin kristal yapısı içinde mikroskobik seviyede tutan bir mekanizmadır (LaGrega vd., 1994).

3.5.3 Absorpsiyon

Absorpsiyon işleminde kirleticiler süngerin suyu içine aldığı gibi bir tutucu (sorbent) içinde tutulur. Kararlılaştırmada uygulandığı gibi atıktaki serbest sıvının absorplanması için bazı katı maddelerin (sorbentlerin) eklenmesi gerekir (LaGrega vd., 1994).

3.5.4 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon mekanizması ile kirleticiler yapı içindeki katılaştırıcı ve kararlılaştırıcı maddelere sadece fiziksel olarak bağlanmazlar, bunun yanında elektrokimyasal olarak da bağlanırlar (LaGrega vd., 1994).

Bu işlemler için aktif karbon, susuz sodyum silikat, alçı taşı, kil ve benzer partiküller kullanılabilir. Çoğu tutunma işlemi, bir süngerin su ile ıslanmasına benzer şekilde yalnızca katının yüzeyi üzerindeki sıvıyı bünyesine alır ve zararlı maddenin sızma potansiyelini azaltmaz. Ayrıca, seçilmiş sorbanlar katılaştırma ve kararlılaştırma işlemlerinin performansını arttırmak için kullanılabilir (Cullinane vd., 1986).

3.5.5 Çöktürme

Bazı kararlılaştırma işlemleri, atık bileşenlerini daha kararlı şekle dönüştürerek atıktaki kirleticileri çöktürür. Hidroksitler, sülfidler, silikatlar, karbonatlar ve fosfatlar gibi çöktürücüler malzeme yapısının bir parçası olan kararlılaştırılmış kütle yapısının içerisinde biriktirirler (LaGrega vd., 1994).

3.5.6 Zehirlilik Giderimi

Kararlılaştırma işlemi sürecinde yer alan bazı kimyasal reaksiyonlar sonucunda atığın zehirliliği düşürülebilir. Kimyasal bir bileşiği daha az zehirli ya da zehirli olmayan diğer bir bileşiğe dönüştüren herhangi bir mekanizma zehirlilik giderimi olarak adlandırılır (LaGrega vd., 1994).

3.6 K/K TEKNOLOJİSİNDE KULLANILAN MALZEMELER

Genelde bağlayıcı maddeler toz halinde yani boyutları çok küçük (90 mikron) tanelerden oluşan malzemeler olup, su ilave edildiğinde plastik bir hamur elde edilir. Başlangıçta kolaylıkla şekil verilebilen bu hamur, belirli bir süre geçtikten sonra plastikliğini kaybetmeye başlar ve sonunda katılaşır. Bu katılaşma olayına priz denir ve hamur yapıldıktan sonra priz başlayıncaya kadar geçen süre priz sona erme süresidir. Priz olayından sonra sertleşme olayı başlar; sertleşme, bağlayıcı maddenin mekanik mukavemet kazanma özelliği olup bu mukavemet zamanla artar (Postacıoğlu, 1989).

Çimento veya bağlayıcı maddenin mukavemet kazanması;

- Hidratasyon
- Katılaşma
- Sertleşme

olaylarının birbirini izlemesiyle oluşur. Birincisi çimentoyu oluşturan maddelerin su ile yapmış olduğu kimyasal reaksiyondur. İkincisi fiziksel özelliğe sahip priz olayı; üçüncüsü olan sertleşme veya mukavemet kazanma ise mekanik bir olaydır (Postacıoğlu, 1989).

Hidratasyon olayında karmaşık bileşimlerin su ile yaptıkları reaksiyonlar sonunda hidrate bileşimler oluşur. Başka bir deyişle hidratasyon, çimentoyu oluşturan karmaşık bileşimlerin su ile verdiği kimyasal reaksiyondur. Çimentonun klinker halinde yani öğütülmemiş iken su

ile reaksiyon yapmaması en önemli özelliklerinden birisidir. Hidratasyon için çimentonun çok ince (20 mikron dolayında dane boyutu) bir şekilde öğütülmesi gerekir. Bu olayın ikinci önemli özelliği, oluşan reaksiyonların senelerle ölçülebilecek derecede uzun sürmesidir. Üçüncü özelliği ise ekzotermik bir olay olmasıdır ve ısı artış hızı başlangıçta fazla olup azalarak artmaya devam eder (Postacıoğlu, 1989).

Priz veya katılaşma olayı, hidratasyon olayının gelişerek belirli bir aşamaya ulaşması sonunda başlar ve bir süre sonra hamur katılaşır. Priz olayını kireç gibi yalnız havada yapabilen bağlayıcılara “hava bağlayıcıları”, çimento gibi hem hava, hem su içinde katılaşabilen bağlayıcılara ise “hidrolik bağlayıcılar” adı verilir (Postacıoğlu, 1989).

3.6.1 Çimento

Zararlı atıkların kararlılaştırılmasında başlıca kimyasal madde olarak sık sık çimento kullanılır. Çimento esaslı kararlılaştırma için atık malzemeler çimentoyla karıştırılır ve ardından atık, su içermediği zamanlarda gerekliyse hidrasyon için su ilave edilir. Çimentonun hidrasyonu, kalsiyum alumina-silikat içeren bir kristal yapısı oluşturur. Bunun sonucunda, kayaya benzer, monolitik, sertleştirilmiş bir kütle oluşur. Tanım olarak beton, hidrate çimento ve agrega içeren bir partikül kompozitidir (LaGrega vd., 1994).

Çimento, inşaat mühendisliği alanında yüzyılımızın en önemli yapı elemanıdır. Çünkü çimentodan önce ancak, modüler (parçalı) elemanların bir araya getirilmesiyle oluşturulmuş yapı elemanları üretilabiliyordu. Bu elemanlar ancak basınç gerilmeleri taşıyabilirlerdi. Çimentonun keşfi sonucu, beton ve betonarmenin kullanılması ile çekme gerilmeleri de taşıyabilen ve sürekli bir forma sahip yapı elemanlarının üretimi mümkün olmuş ve yapı formları tamamen değişmiştir.

Çimento, ana hammaddeleri kalkerle kil olan ve mineral parçalarını (kum, çakıl, tuğla, briket vs) yapıştırma kullanılan bir malzemedir. Çimentonun bu yapıştırma özelliğini yerine getirebilmesi için mutlaka suya ihtiyaç vardır. Çimento, su ile reaksiyona girerek sertleşen bir bağlayıcıdır (SOYAK, 2001).

Çimento hem suda hem havada sertleşebilen ve bağlayıcılık özelliği taşıyan bir malzeme olarak da, inşaat sektöründe kullanılan bağlayıcı maddeler arasında özel bir yere sahiptir (SOYAK, 2001).

Çimento suyla karıştırıldığında kısa sürede sertleşerek katı bir kütleye dönüşen ve zaman içinde yük taşıma özelliği kazanabilen inorganik bir bağlayıcıdır. Çimentonun sertleşmesi sıradan bir kuruma olayı değildir. Çimento bir kez sertleştikten sonra içine su katıldığında yeniden yumuşamaz ve sertleşmesini su içinde de yapabilir. Bu yüzden çimento hidrolik bir bağlayıcıdır (SOYAK, 2001; TSE, 2002b).

Üretilen çimentoların istenilen özelliklere sahip olup olmadığı standartlara göre hazırlanan ve yapılan deneylerle saptanır. Çimento muayene metotları, ülkelere göre değişmekle birlikte, esasları arasında önemli bir ayrılık yoktur.

3.6.1.1 Portland Çimentosu

Dünyada ve ülkemizde en çok kullanılan çimento Portland tipi çimentodur. Bu çimentoyu ilk kez Joseph Aspdin adlı bir İngiliz inşaatçısı 1824’de kullanmış ve patentini almıştır. 1835’de Isaac Charles Johnson ise pişirme sıcaklığını yükselterek ve öğütmeye daha çok önem vererek günümüz Portland çimentosunun mucidi olmuştur (Postacıoğlu, 1989).

Çimento üretiminde kırılmış kalker, kil ve gerekiyorsa demir cevheri ve / veya kum katılarak öğütülüp toz haline getirilir. Bu malzeme 1400–1500 °C’de döner fırınlarda pişirilir. Meydana gelen ürüne “klinker” denir. Daha sonra klinkere bir miktar alçı taşı (%4-5 oranında $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) eklenip çok ince toz halinde öğütülerek Portland Çimentosu elde edilir. Katkılı çimento üretiminde; klinkere alçı taşı dışında çimento tipine göre tek veya birkaçı bir arada olmak üzere tras, yüksek fırın cürufu, uçucu kül, silis dumanı vb. katılır. Çimento birçok beton karışımında hacimce en küçük yeri işgal eden bileşendir; ancak beton bileşenleri içinde en önemli olanıdır. En çok kullanılan çimento tipleri Portland Kompoze Çimento, Katkılı Çimento, Cürufllu Çimento ve Sülfata Dayanıklı Çimentodur. Bunun dışında özel amaçlar için Beyaz Portland Çimentosu ve diğer bazı tip çimentolar kullanılmaktadır (Postacıoğlu, 1989; SOYAK, 2001).

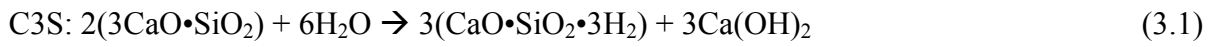
Kalker sıcaklığın etkisiyle ayrışarak sönmemiş kirece (CaO), kil ayrışarak silis ve alüminaya (SiO_2 ve Al_2O_3) dönüşür. Bu arada kilde ve ilave edilen ergitici toprakta bulunan demir de demir oksit (Fe_2O_3) şeklinde ortaya çıkar. Böylece çimentoya bağlayıcı madde özelliğini kazandıran silikatlar ve alüminatlar oluşur. Asidik ve bazik öğeler birbirleriyle birleşerek “karma oksitler” denilen, Portland çimentosunun dört ana bileşenini oluştururlar (Postacıoğlu, 1989).

Portland çimentosunun dört ana bileşeni Çizelge 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.5 Portland çimentosunun dört ana bileşeni

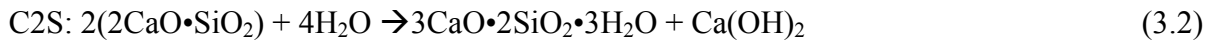
<i>Bileşenin formülü</i>	<i>Adı</i>	<i>Standart kodu</i>
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Bikalsiyum silikat	C2S
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Trikalsiyum silikat	C3S
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Trikalsiyum aluminat	C3A
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Tetrakalsiyum alumino-ferrit	C4AF

En basit formuyla, trikalsiyum silikatın reaksiyonu aşağıdaki eşitlikle açıklanabilir:



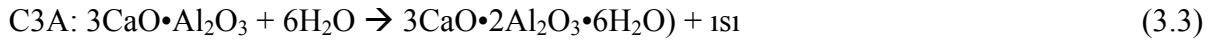
(tricalcium silicate) (tobermorite) (calcium hydroxide)

Ve dikalsiyum silikat reaksiyonu,

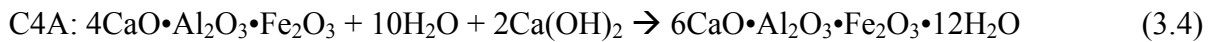


(dicalcium silicate) (tobermorite) (calcium hydroxide)

Portland çimentosundaki en hızlı reaksiyon,



(tricalcium aluminate) (tricalcium aluminate hydrate)



(tetracalcium aluminoferrite) (calcium hydroxide) (calcium aluminoferrite hydrate)

Bu reaksiyon, portland çimentosunun başlangıçtaki oluşumunu sağlamaktadır.

Portland çimentosunun ana bileşenlerinin özellikleri Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Klinkerin çimentoya dönüşmesi için alçı taşı katılıp öğütülmesi gerekir. Alçı taşı, sertleşmiş alçıdır ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Alçı ise, suyunu kaybetmiş alçı taşıdır ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$). Şu halde alçıtaşının çimentodaki fonksiyonu sertleşmeyi başlatmak değildir. Tam aksine alçı taşı çimentonun prizini geciktiren, ayarlayan bir maddedir (Postacıoğlu, 1989).

Çizelge 3.6 Portland çimentosunun ana bileşenlerinin özellikleri

<i>Çimentonun özellikleri</i>	<i>Bileşenin özellikleri</i>			
	C3S	C2S	C3A	C4AF
Reaksiyon hızı	Orta	Yavaş	Hızlı	Orta
Hidratasyon	Orta	Az	Çok	Orta
Bağlayıcılık (İlk zamanlarda)	Yüksek	Düşük	Düşük	Düşük
Bağlayıcılık (Son zamanlarda)	Yüksek	Yüksek	Düşük	Düşük

Termodinamik yönden çimentodaki karma oksitler, fırında aldıkları yüksek ısı nedeniyle yüksek entropiye sahiptirler. Suyla karıştırıldıklarında bu enerji ekzotermik reaksiyon şeklinde ortaya çıkar (Postacıoğlu, 1989).

Çimentoların özellikleri fiziksel, mekanik ve kimyasal deneylerle saptanır. Araştırılan başlıca fiziksel-mekanik özellikler şunlardır;

- İncelik
- Priz süreleri
- Hidratasyon ısısı
- Çimentoların mekanik dayanımı
- Kimyasal dayanıklılık

Çimentoların mekanik (eğilme ve basınç) dayanımları, standartlara uygun olarak üretilen harçlar üzerinde yapılır. Üretimi izleyen 7 ve 28'inci günde yapılan deneyler çimento kalitesini belirlemede en önemli gösterge olup, piyasadaki torbalar üzerine kaliteyi simgelemek üzere yazılan değerler (PÇ 32,5, PÇ 42,5 vb.) çimento standart harçlarının 28 günlük basınç dayanımlarıdır.

Çimento bileşenlerinin moleküler yapısına hidrat suyunu alarak kristalleşmesine çimentonun hidratasyonu denir. Bu olay ısı çıkışı ile meydana gelir ve bu ısıya hidratasyon ısısı denir.

Hidratasyon olayı zaman içinde sürekli bir oluşum gösterdiğinden mukavemet (dayanım) artışı da benzer bir gelişim izler. Mukavemete etkiyen diğer faktörler şöyle sıralanabilir (Akman, 1987).

- Çimento özellikleri: İnce öğütülmüş çimento yüksek dayanıma sahiptir. C3S'i fazla olan çimentonun ilk yaşlardaki dayanımı yüksektir; son dayanımı etkileyen ise C2S miktarıdır (Akman, 1987).
- Ortam şartları: Hidratasyon sırası ve sonrasında sıcaklığın yüksek olması yararlıdır. Ancak sıcak ortam zararlıdır, 'çimento yanar' deyimi kullanılır (35 °C ve üstü). Soğuk hava da zararlıdır; +5'in altı hidratasyon sırasında önemli sorunlar çıkarır, hele -10'nun altında dayanım sıfıra iner. Nem olumlu sonuç verir, çok kuru rüzgârlı ortamlarda ise çatlamlar olur, dayanım düşer. Bu amaçla özel durumlarda, özel 'katkı maddeleri' kullanımı, ısıt işlemlerden yararlanma, buhar ve hava basıncı artırımı vb. işlemler uygulanır (Akman, 1987).

Portland çimentosunun özellikleri olarak inceliği, mekanik dayanımı, kimyasal dayanımı sayılabilir. Çimento taneleri ne kadar ince öğütülürse o kadar iyidir. Ancak çok ince öğütmekte hidratasyon ısını arttırdığından zararlı olabilir.

Çimentoda kimyasal dayanıklılığı etkileyen C3A'dır. C3A'nın artması çimentonun kimyasal etkilere dayanıklılığını azaltır. C3S'in fazla olması da, hidratasyon sonucu oluşan Ca(OH)_2 miktarını arttıracığından kimyasal etkilere dayanıklılığını azaltır. Çünkü Ca(OH)_2 suda çözünür ve betonun boşluklu ve geçirimli olmasına sebep olur.

Portland çimentoları bir sınıfta toplanmışlardır ve üç tiptirler (TSE, 2002b).

Portland Çimentosu 32,5 (PÇ 32,5): Portland çimentosu klinkeri ile alçıtaşının birlikte öğütülmesi sonucu oluşan, 28 günlük basınç mukavemeti en az 32,5 N/mm² olan Portland çimentosudur.

Portland Çimentosu 42,5 (PÇ 42,5): Portland çimentosu klinkeri ile alçıtaşının birlikte öğütülmesi sonucu oluşan, 28 günlük basınç mukavemeti en az 42,5 N/mm² olan Portland çimentosudur.

Portland Çimentosu 52,5 (PÇ 52,5): Portland çimentosu klinkeri ile alçıtaşının birlikte öğütülmesi sonucu oluşan, 28 günlük basınç mukavemeti en az 52,5 N/mm² olan Portland çimentosudur.

Portland çimentosu tiplerinin basınç mukavemetleri Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7 Portland çimento tiplerinin basınç mukavemetleri (TSE, 2002b)

<i>Tip</i>	<i>2 gün (N/mm²)</i>	<i>7 gün (N/mm²)</i>	<i>28 gün (N/mm²)</i>
PÇ 32,5	10	21	32,5
PÇ 42,5	20	31,5	42,5
PÇ 52,5	30	35,5	52,5

Kanada Standartları Birliği (CSA) beş tip Portland çimento sağlarken ASTM sekiz tip vermektedir. Çizelge 3.8’de çimento tipleri hem CSA hem de ASTM’ye göre verilmiştir.

Çizelge 3.8 Çimento tipleri ve içerikleri (Conner, 1990)

<i>Tip</i>	<i>Tanımlama</i>
ASTM Tip I	Genel amaçlı Portland çimentosu ve genellikle en ucuz olandır. Katılaştırma-kararlılaştırma işlemlerinde en çok kullanılan türdür. (CSA, “Normal”)
ASTM Tip IA	Tip I ile benzerdir ancak pul pul dökülmeye ve donma-erimeye karşı gelişmiş hava gözenekli katkı maddeleri içerir.
ASTM Tip II	Genelde belli bir sülfat aşındırmasının beklendiği ve belirli bir hidrasyon ısısının gerektiği yerlerde kullanılır. (CSA, “Orta”)
ASTM Tip IIA	Tip II ile benzerdir, ancak hava gözenekli katkı maddeleri içerir.
ASTM Tip III	Hayli erken sertliğin istendiği yerlerde ve soğuk havada kullanılır. (CSA, “Çok Erken Sertleşme”)
ASTM Tip IIIA	Tip III ile benzerdir, ancak hava gözenekli katkı maddeleri içerir.
ASTM Tip IV	Düşük hidratlaşma ısısı, sıcaklık artışının kontrol edilmesinin zorunlu olduğu büyük yapılarda kullanılır. Tip I’e göre daha yavaş bir şekilde sertlik oluşturur. (CSA, “Düşük Hidratlaşma Isısı”)
ASTM Tip V	Toprağın ve zemin suyunun fazla sülfat içeriğine sahip olduğu yerlerde kullanılır. Sertlik yavaş oluşur. (CSA, “Sülfata dayanıklı”)
ASTM Tip IS, IS-A	Bunlar hava gözenekli katkı maddesi içeren sonraki tasarım olan Portland/yüksek fırın cürufu çimentolarıdır. Cüruf, çimento karışımı içinde Ca(OH) ₂ ve alçıtaşı varlığında tepkimektedir. Düşük erken dayanıklılık, ancak Tip I gibi aynı değerlerde yavaş katılaşma gerçekleşir. ABD’nden ziyade Avrupa’da kullanımı yaygındır.

<i>Tip</i>	<i>Tanımlama</i>
ASTM Tip IP, P	Puzolan içeren çimentolardır. Uygun puzolanın çimento klinkeri ile katıp öğütülmesinden oluşmuştur. Tip IS gibi benzer kullanımlar ve özellikler; ayrıca hava gözenekli cinstendir.
Taş çimentolar (Duvarcılık çimentoları)	Tuğla ile taşın birleştirilmesinde harç olarak kullanılır. Genellikle bir ya da birden fazla hidratlı kireç, kireçtaşı, tebeşir, talk, cüruf ya da kil içerir. İyi uygulanabilme, istenilen şekle sokulabilme ve su tutma özellikleri vardır.
Doğal çimentolar	Portland çimento gibi aynı malzemelerden yapılmıştır ancak sinterlenme (cüruflaşma) noktası altında düşük sıcaklıktadır. Hidrolik kireçtaşı andırmaktadır. Magnezyum içeriğinde sınırlama yoktur.
Genişleyen Çimentolar	Cüruf ve “kalsiyum sülfat alüminat çimento” (pişmiş karışımın % 50’si alçıtaşı, % 25’i alüminyum boksit ve % 25’i kireçtaşı (tebeşir)) içerir. Etrejite oluşumuna bağlı olarak bir parça hidratasyon üzerinde genişler.
Yüksek Alüminyum	Portland çimento değildir. Az miktarda silika ve titanyum ile birlikte kireçtaşı ve boksitin eriyerek birleşmesinden oluşur. Çok çabuk yüksek sertleşme sağlar ancak uzun süre için sağlamlık problemleri doğabilir. Donması yavaştır.
Su Geçirmez Çimentolar	Az miktardaki kalsiyum, alüminyum ve diğer maddelerin çimento klinker ile eriyerek birleşmesinden yapılmıştır.
Sorel Çimento (Plastik magnezya)	Aynı zamanda magnezyum oksiklorit çimento olarak da bilinmektedir. Portland çimento değildir. MgO’i magnezyum klorit çözeltisine MgO ekleyerek oluşturulmaktadır. Tepkime ürünü serttir ancak suya dirençli değildir.

3.6.2 Puzolanlar

Yalnız başına kullanıldığında bağlayıcı özelliği olmayan, fakat kireç veya çimento ile karıştırıldığında su ile yaptığı reaksiyon sonucu bağlayıcı madde özelliğini kazanan maddelere puzolan madde denir. Puzolanik maddeler, silisli veya alüminyum silikatlı veya bunların bileşiminden oluşan doğal maddelerdir. Bu maddelerin içinde fazla miktarda koloidal halde silis ve alümina bulunur. Uçucu kül ve çimento fırını tozu, puzolanik malzemelere örnek olarak verilebilir (LaGrega vd., 1994; TSE, 2002b).

Puzolanik maddeler su ile karıştırıldığında kendi kendine sertleşmezler fakat ince öğütüldüğünde ve suyun mevcudiyetinde normal çevre sıcaklığında çözünmüş kalsiyum hidroksitle $[Ca(OH)_2]$, dayanımı geliştiren kalsiyum silikat ve kalsiyum alüminat bileşiklerini oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Bu reaksiyon sonunda puzolan bağlayıcılık özelliğini

kazanır ve sonuçta puzolanik beton adı verilen bir ürün elde edilir. Puzolanik yapılar “amorflu alümino-silikat” olarak adlandırılır. Bir puzolana Portland çimentosu karıştırıldığında çimentonun hidratasyonu sonunda oluşan Ca(OH)_2 ile SiO_2 ve Al_2O_3 arasında meydana gelen reaksiyon sonunda puzolan, yine bağlayıcılık özelliğine sahip olabilir Çimento esaslı kararlılaştırma gibi puzolanların kullanıldığı uygulamaların çoğu inorganik maddeler içindir. Ağır metal içerikli atıklar için yüksek pH şartları oluşturulur (LaGrega vd., 1994; TSE, 2002b).

Puzolanlar doğal ve yapay olmak üzere iki büyük grubu ayrılabilir. Doğal puzolan olarak bilinen maddeler volkanik küller, killi şist, diatoma toprağı ve pomza taşıdır. Bunlar dünyanın belirli bölgelerinde bulunur. Doğal puzolanların en önemlisi Almanya’da Ren vadisinden çıkarılan ve tras adı verilen puzolandır. Bu madde, oldukça üstün özelliklere sahip olduğundan, tras terimi puzolan sözcüğünün yerine de kullanılır. İkinci önemli puzolan yatağı, İtalya’da Roma ve Napoli arasında yer alır. Ülkemizde ise Çorum dolayında Mecitözü’nde geniş puzolan yatakları bulunur (Akman, 1987; TSE, 2002b).

Yapay veya endüstriyel puzolan olarak bilinen maddelerin en önemlilerinden birisi pişmiş kildir. Bu amaçla kil bileşimine bağlı olarak 600-900 °C arasında pişirilir ve elde edilen madde çimento inceliğinde öğütüldükten sonra çimentoya belirli oranlarda karıştırılarak kullanılır. Tuğla ve kiremit tozunun bir bağlayıcı madde ile karıştırılması da aynı sonucu vermektedir (Akman, 1987).

Diğer bir önemli yapay puzolan olan uçucu kül, termik santrallerde toz halinde özellikle maden kömürünün yanmasından geriye kalan malzemedir. Uçucu kül, pülverize kömür yakılan fırınlardan atılan baca gazındaki toz taneciklerinin elektrostatik veya mekanik olarak çöktürülmesi ile elde edilir. Çimento inceliğinde olan bu maddenin genel olarak puzolanik özelliği vardır. Tane boyutları 0,5–200 mikron arasında değişir. Uçucu kül, çimentonun ilkel maddesi olarak da kullanılır. Beton üretimi sırasında katıldığında ise tanelerinin küreselliği nedeniyle taze betonun işlenebilme özelliğini artırır (Akman, 1987; TSE, 2002b).

3.6.3 Agrega ve Kum

Çimento ile genellikle kimyasal etkileşime girmeyen, mineral kökenli taneli malzemeye agregası denir. Betonun yaklaşık %75’i agregasıdır. Çimento hamuru ile agregası arasındaki bağlantı, fiziksel ve mekanik karakterli olup bunun için “aderans” terimi kullanılır (Akman, 1987).

Tüm daneli mineral malzemeye beton agregası denilmez; dane boyutları beton agregalarının sınırlarını belirler ve elekler aracılığıyla belirlenir. Bir agregada danesinin geçebildiği en küçük eleğin kenar uzunluğu o danenin çapı olarak adlandırılır (Akman, 1987).

Beton agregaları, 60 mikrondan büyük çaplı danelerdir Çakıl, kum, mıcır lar doğal agregalar, şist, kil, arduvaz gibi malzemeler yapay agregalardır (Akman, 1987).

3.6.4 Kireç

Çamurların kararlılaştırılması genellikle, kalsiyum hidroksit Ca(OH)_2 veya kireç (hidratlanmış kireç) ilavesiyle sağlanır. Atık içerisindeki reaksiyonlar, kalsiyum silikat, kalsiyum alümina veya kalsiyum alümina silikat oluşumuyla sonuçlanabilir. Bu malzemeler kireç içindeki kalsiyumun ve atık içindeki alümino-silikatların reaksiyonu sonucu oluşur. Bütün katkı maddeleriyle olduğu gibi ek kararlılaştırma küçük miktarlardaki diğer bileşenlerin kullanımıyla sağlanabilir. Kirecin ana kararlılaştırma reaksiyonlarını sağlayan uçucu kül gibi diğer maddelerle birlikte asidik çamurların pH'ını yükseltmek için de kullanılabileceği unutulmamalıdır. Kireç esaslı kararlılaştırma inorganik kirleticiler için çok uygundur ve metal çamurları için yaygın olarak kullanılmaktadır (LaGrega vd., 1994).

3.6.5 Çözünür Silikatlar

Metal kararlılaştırılmasında silikatlı malzemeler tam ölçekteki ticari uygulamalarda uzun bir süreden beri kullanılmaktadır. Bu işlemlerden birinde, silika maddeleri, metal taşıyabilen atıkların ilave edildiği monosilik asit çözeltisi oluşturmak için asitleştirilmiştir. Başka bir örnekte, sıvı çözünür silikatlar ve çimento kombinasyonu, yüksek konsantrasyonda Pb, Cu ve Zn ile kirlenmiş toprakların kararlılaştırılmasında etkin olduğu gösterilen bir işlemin temelini oluşturmuştur (LaGrega vd., 1994).

3.6.6 Organik Olarak Modifiye Edilmiş Killer

Organik olarak modifiye edilmiş killer, doğal killer organofilik olmak üzere organik olarak modifiye edildiğinde üretilmişlerdir. Bu özellik onların orijinal organofobik yapısıyla zıt karakterdedir. Modifikasyon işlemi, kil kristal mineral yapısındaki inorganik katyonların organik katyonlarla yer değiştirmesiyle sağlanır. Bu killer atığa ilave edildiklerinde organik bileşenlerle etkileşime girerler. Ek mukavemet sağlamak ve malzemeyi monolitik bir kütleye katılaştırmak için farklı katkı maddeleri ilave edilir (LaGrega vd., 1994).

3.6.7 Modifiye Edilmiş Kireç

Organik olarak modifiye edilmiş kireç ürünleri, özellikle organik atıkların kararlılaştırılması için geliştirilmiştir. Kireç esaslı işlemler önemli yüzdelerde hidrokarbon içeren zehirli organik atıkları inert kütleye dönüştürmek için geliştirilmiştir (LaGrega vd., 1994).

3.6.8 Isıl Yollarla Katılaştırılan (Termosetting) Organik Polimerler

Zararlı atıklar, bir monomerin karıştırılmasını içeren bir organik polimer işlemi yoluyla kararlılaştırılabilirler. Örneğin, polimerik bir malzeme oluşturmak için kataliz olarak hareket eden üre-formaldehit gibi. Bu şekilde süngere benzer bir yapı oluşturulur, zararlı atık katı partikülleri matriks içine alınırlar (makrokapsülasyon) (LaGrega vd., 1994).

Bu işlemin başlıca faydası, diğer K/K teknikleriyle kıyaslandığında düşük yoğunluklu bir malzeme elde edilmesidir. Atıkları katılaştırmak için çok küçük miktarda katkı maddesi gereklidir. Bu teknik; sıvı, uçucu olmayan, organik zararlı atıkların katılaştırılmasında oldukça elverişlidir (LaGrega vd., 1994).

3.6.9 Termoplastik Malzemeler

Zararlı atıklar, erimiş (molten) termoplastik malzemelerin atıklarla yüksek sıcaklıklarda karıştırılmasıyla kararlılaştırılabilirler. Erimiş termoplastik malzemeler asfalt, parafin, bitumen, polietilen, polipropilen veya sülfür olabilir. Soğutuldukları zaman katılaştırılmış malzeme, termoplastik kaplı malzeme olarak karakterize edilirler ve nihai depolama için konteynırlara konurlar (LaGrega vd., 1994).

3.7 K/K TEKNOLOJİSİNİN UYGULAMA ALANLARI

K/K sistemleri birçok atık türü için iyi bir bertaraf metodu olduğu için giderek yaygınlaşan bir şekilde kullanım alanı bulmaktadır. Henüz Türkiye’de yaygın bir kullanımı olmasa da gelişmiş birçok ülke de zararlı atıkların bertarafında tercih edilen etkin bir metottur. Diğer zararlı atık bertaraf metotlarına göre ucuz, uygulamanın basit ve kolay, gerekli teçhizatın ucuz ve kolay bulunur olması ve tabii ki atıkları işlem sonrası zararlı atık olmaktan çıkaran bir teknoloji olması K/K teknolojilerini cazip kılmaktadır.

K/K teknolojileri için üç ana uygulama alanı verilebilir. (LaGrega vd., 1994)

- Araziye uzaklaştırma: Emniyetle depo sahasında uzaklaştırmak için önce atıkların kararlılaştırılması,
- Saha iyileştirme: Kirlenen sahaların iyileştirilmesi,
- Endüstriyel atıkların kararlılaştırılması: Tehlikeli veya tehlikesiz, çamur gibi kararlı olmayan atıkların kararlılaştırılması.

K/K işlemleri kavramsal olarak basit olup işletmelerinde standart mekanik donanımlar kullanılır. Genelde inorganik bir K/K mekanik sistemi karıştırıcılar, kimyasal depolama ve besleme aygıtları, pompalar, taşıma düzenekleri ve yardımcı donanımlardan oluşur.

Karıştırıcıda, atığı kullanılan işleme bağlı olarak bir veya daha fazla katı ve/veya sıvı bileşen katılabilir. Karıştırma işlemi normal olarak atığın türü, reaktiflerin tür ve miktarları, kullanılan mekanik sisteme bağlı olarak 1-15 dakika arasında zaman alır. Eğer atığa ön işlem uygulanmamış ise ağır metaller gibi zararlı bileşenler, genellikle karıştırma işlemi sırasında tutulabilir (USFR, 1980).

3.7.1 Endüstriyel Zararlı Atıkların Bertarafında K/K Uygulamaları

K/K teknolojisinin kullanıldığı bir uygulama alanı endüstriyel atıkların kararlılaştırılmasıdır. Burada endüstrinin tipine ve çıkan atığın özelliklerine göre uygulamada eklenen madde miktarları ve bazı özellikler değişse de sonuçta bu atıklar için K/K teknolojisi hâlihazırda uygulanan ve etkinliği ispatlanmış bir metottur.

K/K teknolojisinin kullanıldığı endüstriler ve bu endüstrilerden çıkan atık tipi ve kirleticiler Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.9 Katılaştırma işleminin uygulandığı çeşitli endüstriyel atıklar (Filibeli, 1998)

<i>Endüstri</i>	<i>Atık Tipi</i>	<i>Kirleticiler</i>
Elektro kaplama	Filtre keki ve çamur	Cd, Cr, Pb, Cu, Ni, Zn ve siyanür
Galvanizleme	Filtre keki ve çamur	Zn
Elektrik aletleri üretimi	Filtre keki ve çamur	Pb, siyanür
Organik kimyasallar	Sıvı atık	Pb, Ti
Gaz temizleme	Sıvı atık	Alkali sülfürler

<i>Endüstri</i>	<i>Atık Tipi</i>	<i>Kirleticiler</i>
Petro kimyasal katalizler	Katı atık	Co, Mo, Ni
Metal işleme	Sıvı atık	Siyanür, asit, alkali, Zn, Mg, Ba
İlaç üretimi	Filtre keki ve çamur	Zn, Hg, Ba, Be
Metal geri kazanma	Katı atık	Cu, Ni, Zn
Yakma tesisi atıkları	Katı atık	Mn, Fe, Pb, Zn, V
Asit pikling	Filtre keki ve çamur	Asit, Cr, Zn, Fe
Alüminyum	Filtre keki ve çamur	Alkaliler, asitler, Cu, Cr

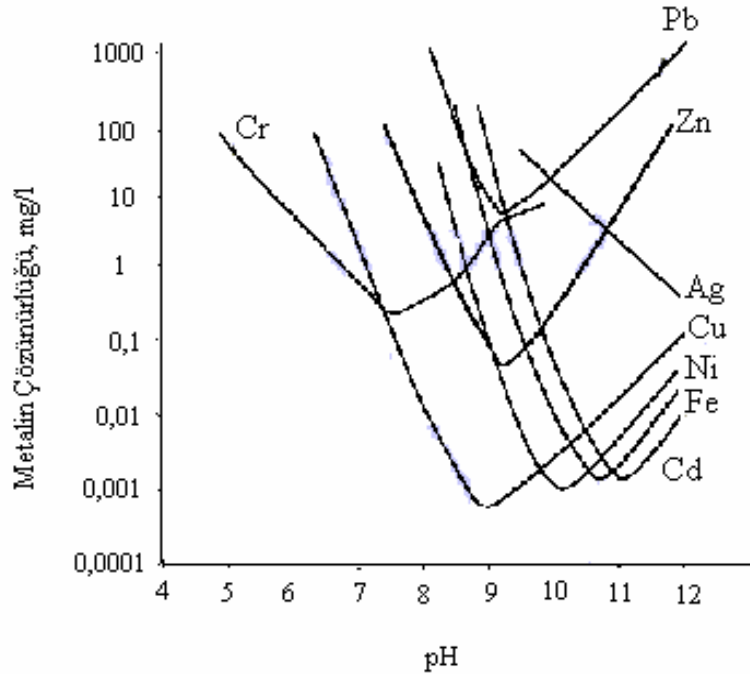
3.7.1.1 Metal İçerikli Atıklar

Metaller yok edilemeyen veya değiştirilemeyen zararlı bileşenler olduğundan, çevrede yeniden ortaya çıkmalarını engelleyecek, en fazla çözünmez formlarına dönüştürülmelidirler. RCRA'ya göre (USFR, 1980);

- Antimon Molibden
- Arsenik Nikel
- Baryum Selenyum
- Berilyum Gümüş
- Kadmiyum Talyum
- Krom Vanadyum
- Kobalt Çinko
- Bakır
- Kurşun
- Civa

“Zehirli metaller” veya “RCRA metalleri” olarak belirlenmiştir. Al, Mg, Mn, K, Na ve Sn diğer metaller olarak kabul edilmiştir.

Yapılan çalışmalar neticesinde metallerin pH'ya göre çözünürlükleri tespit edilmiş olup farklı metallerin farklı pH seviyelerinde sahip oldukları çözünürlüklerini gösteren grafik Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3 Metallerin değişik pH'lardaki teorik çözünürlükleri (Hills vd, 2003)

Kurşun İçerikli Atıklar

Kurşun hava, su ve toprak yoluyla solunum sırasında ve besin maddelerine karışarak biyolojik sistemlere giren çok zehirli bir metaldir. Özellikle havaya karışan kurşunun kandaki kurşun düzeyini arttırdığı bilinmektedir.

Doğada kurşun az miktarda, fakat yaygın olarak bulunur. Otomobil motorlarında benzinin oktan sayısını yükseltmek ve vuruntu dayanımını artırmak için benzine katılan kurşun tetraetil bileşiği çok zehirli olup özellikle havadaki kurşun kirliliğinin artmasında önemli bir etken oluşturmaktadır. Kurşun madenleri ve metal sanayi, akümülatör ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya sanayi ve patlayıcı sanayi atık sularında da istenmeyen derişimlerde kurşun kirliliğine rastlanır.

Sulardaki kurşun kirliliği daha çok Pb_2 , $PbOH$ gibi iyonik bileşikler halinde, kısmen de kurşun tetraetil $[Pb(C_2H_5)_4]$ gibi organik bileşikler halindedir. Kurşun giderilmesinde çöktürme, koagülasyon ve iyon değişimi gibi yöntemler kullanılır. En uygun pH 9,2-9,5 aralığındadır. İyon değiştirme yoluyla giderme işlemi ise hem anorganik, hem de organik kurşun bileşiklerine uygulanabilir.

Hemen tüm K/K işlemlerinde liçatta pH 8 ilâ 10 arasında tutulduğunda minimum kurşun sızması olduğu bulunmuştur. Jirka vd., (1982) 4,8 ve daha düşük pH'larda kurşun

sızmasının yükseldiğini saptamışlardır. Yüksek oranda alkali sistemler kullanılsa bile asidik doğa koşullarında bu durum potansiyel bir çevre problemine neden olur.

Çizelge 3.10’de bazı kurşun katılaştırma-kararlılaştırma bilgilerine yer verilmiştir.

Çizelge 3.10 Pb için K/K literatür verileri

<i>Atık Türü</i>	<i>K/K Sistemi</i>	<i>Kurşun oranı (ağ/ağ)</i>	<i>Toplam Kurşun içeriği (mg/L)</i>	<i>Liçat (mg/L)</i>
Fırın külü	Çimento	0,50	910	2,77
Kurşun hidroksit çamuru	Portland Çimentosu	0,45	17200	70
Karışık atık	Uygun formülasyon	-	840	<0,1
Elektro galvanik çamur	Kireç + sülfat	-	2800	0,18
Seramik atığı	Çimento/silikat	0,30	10000	0,18
Seramik atığı	Çimento/silikat+Na ₂ S	0,14	10000	5,6
Karışık atık	Çimento/uçucu kül	-	3320	0,003
Karışık atık	Çimento/uçucu kül	-	3320	0,029
Çinko fosfat atığı	Çimento/uçucu kül	-	23,4	<0,005

3.8 KATILAŞTIRILMIŞ-KARARLILAŞTIRILMIŞ MATERYALİN KALİTESİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Herhangi bir atık katılaştırma işlemine tabi tutulmadan önce ve tutulduktan sonra işlemin performansının belirlenmesi için bazı analizlere tabi tutulması gerekir. Çimento ile yapılan katılaştırma işlemlerinden önce atıkta yapılması gerekli analizler şu şekilde sıralanabilir: (Filibeli, 1998)

- Görünüş,
- Özgül ağırlık,
- Yanma noktası,
- Toplam kuru madde (sıvılarda),

- Toplam inorganik katı madde (katılarda),
- Kül,
- pH,
- Asidite,
- Alkalinite,
- Ağır metal içerikleri.

Endüstriyel açıdan zaman ve maliyet önemli faktörler olduğundan her numune için bu analizlerin hepsinin yapılması pratik olmayacaktır. Fakat operatörün bilgisi ve atık üzerindeki deneyimi bütün analizler yerine minimum düzeyde gerekli rutin analizlerin belirlenmesine yardımcı olacaktır. Genel olarak inorganik atık materyaller büyük bir aralıkta birlikte düşünülebilir, fakat bazı bileşenlerin fazla miktarlarda bulunması katılaştırma işlemleri sırasında büyük zorluklara neden olur. Büyük oranda organik madde içeren atıklar da katılaştırma için genellikle uygun olmayan atıklardır; fakat arıtma işleminden önce diğer atıklar ile uygun bir şekilde karıştırılırsa bunlar da bazen katılaştırılabilir (Filibeli, 1998).

Katılaştırma işleminden önce atıkların arıtmaya uygun forma dönüştürülebilmesi için tesis içinde ekonomik ön arıtma işlemleri gerçekleştirilebilir. Burada ana prensip; zehirli bileşenlerin zehirli olmayan bileşenlere veya nihai üründen sızıntı ile geçebilecek bu tür materyal miktarının minimize edildiği çözünmeyen türlere dönüştürülmesidir. Örneğin asit atıklar kireç veya pH'ı 9 ve 10 arasındaki atık alkali ilavesi ile nötralize edilebilir. Bu pH değerinde herhangi bir zehirli materyal hidroksitler formunda olup çökelecektir (Filibeli, 1998).

Diğer yandan kuvvetli alkali atıklar ya asit ile veya asit içeren atıklar ile nötralize edilebilir. Siyanür atıkları normal olarak hipoklorit ile parçalanabilir. Bununla beraber metal kompleksleri formundaki metaller (örneğin Co, Ni ve Fe) oksidasyona çok dirençlidirler. Bu nedenle bunların ya atık içinde bulunmamasına veya oksidasyona mani olacak seviyelerin altında olmasına özellikle dikkat etmek gerekir. Katılaştırılmış materyalin kalitesinin değerlendirilmesinde katı materyalin dayanımı, permeabilitesi ve sızma özelliği gibi parametreler dikkate alınır (Filibeli, 1998).

İşlemden sonra ürünün zararlı olup olmadığına karar vermek üzere bazı sınıflandırma testleri vardır. Sızma testleri de katılaştırılmış-kararlılaştırılmış bir atığın zararlılık potansiyelini saptamak amacıyla kullanılabilir. Örneğin TCLP gibi. Katılaştırılmış atığın fiziksel

özelliklerinin test edilmesi için kullanılan basınç dayanım testleri gibi çoğu işlem standart beton testlerini gerektirir (USFR, 1986).

Bazı atık bileşenlerinin çok az miktarları bile geciktirici rol oynayarak katılaştırma-kararlılaştırma ürünlerinin performansını zayıflatırlar. Bazı organik maddeler, özellikle uçucu kül-kireç içeren katılaştırma-kararlılaştırma formülasyonlarının basınç dayanımı değerlerini düşürürler. Adipik asit, metanol, benzen ve ksilen geciktiricidir. Ayrıca metanol, ksilen ve benzen katılaştırılmış-kararlılaştırılmış örneklerin liçantlarındaki zehirli bileşen konsantrasyonlarını artırır. Fakat haddehane çamurları, elektrolitik kaplama artıkları veya petrol rafinerilerinin yağlı çamurları gibi bazı organik ve organik atıklarla kirlenmiş organik maddeler, puzolanlar kullanımıyla K/K teknolojisinde kullanılabilir.

USEPA'nın çeşitli tarihlerdeki kongrelerinde zararlı atıkların giderme teknolojileri ve kabul edilebilir minimum kirlilik miktarları saptanmış ve bunlara kod numaraları verilmiştir. Örneğin uçucu ve yarı uçucu organik maddeler, ağır metaller, diğer inorganik bileşikler, organoklorlü pestisitler vb. gibi. Bu tablolarda dikkati çeken nokta her bir bileşenin minimum miktarının bütün atıklar için aynı olmamasıdır. Örneğin kurşun sızma sınırı galvanik kaplama çamuru için 0,051 mg/L iken, elektrikli fırın tozu için 0,024 mg/L'dir. Kriter olarak insan sağlığı söz konusu olduğunda daha düşük olan değer seçilir (USFR, 1977).

3.8.1 K/K Teknolojisinde Kullanılan Testler

Bir zararlı atığın katılışıp kararlı hale geldiğini söylemek, K/K işleminin etkinliğini ölçmek, kararlı hale gelmiş malzemenin sağlamlığını belirlemek ve kirleticilerin kararlı malzemeden ne kadar hızlı sızabildiğini tespit etmek oldukça karmaşıktır. Kararlılaştırmanın veriminin değerlendirilmesi, kararlılaştırılmış malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ölçülmesini gerektirir. Ölçülen özellik, ölçüm tekniğine bağlıdır. Aynı özellik için farklı testler, bu özelliğin farklı ölçümlerini verir. Kararlılaştırılmış malzemelerin hangi aralıktaki çevresel baskılara maruz kalacağı tahmin edilemezse, bu baskılar laboratuvarında simule edilemez (LaGrega vd., 1994).

Kararlılaştırmanın etkinliğini değerlendirmek için çeşitli laboratuvar testleri kullanılmaktadır. Bütün atıklar ve uygulamalar için ideal olan bir test yoktur. Uygun bir şekilde yorumlandığında bu testlerin her biri, spesifik bir atık için belli bir kararlılaştırma tekniğinin ve kimyasal madde karışımının etkinliğine kısmi bir bakış sağlar. Uygun testlerin seçilmesi ve

test sonuçlarının yorumlanması kararlılaştırma programının amaçlarına bağlıdır (LaGrega vd., 1994).

3.8.1.1 Fiziksel Testler

Fiziksel testler zararlı atıkları K/K işlemlerinden önce ve sonra tanımlamak ve karşılaştırmak için kullanılır. Ayrıca bu zararlı atıkları fiziksel ve kimyasal değişikliklerle daha uygun hale getirmede bilgi sağlamakta ve zararlı atıkların işlenebilir hale getirilmesinde ve bu işlemin maliyeti hakkında bilgi vermektedir. Kararlı hale gelmemiş zararlı atıkların fiziksel özelliğinin tanımlanması, onların nakledilmesi ve depolanması gibi nedenlerin değerlendirilmesine odaklanır. Kararlılaştırılmış maddelerin fiziksel testleri bağlı başarının veya başarısızlığın ispatına yardımcı olur. Bu bölümde açıklanan fiziksel testlerin metotları tam olarak zararlı maddeler üzerinde kullanılmak üzere geliştirilmemiş olsa bile, hem işlenebilirliği olmayan hem de işlenebilir durumda olan atıklar üzerinde uygulanabilir.

Kararlılaştırılmış malzemenin fiziksel özelliklerini değerlendirmek için kullanılan testler Çizelge 3.11’de verilmiştir.

Çizelge 3.11 Fiziksel özellik testleri (LaGrega vd., 1994)

<i>Özellik</i>	<i>Açıklama</i>
Nem içeriği	Verilen miktardaki maddedeki serbest su ya da sıvının miktarını tespit için kullanılır.
Parçacık büyüklüğü (Boyut Dağılımı)	Parçacık büyüklüğü maddenin, parçacık birim dağılımının belirlenmesinde ve genel olarak maddenin mühendislikle ilgili sınıflandırılmasında kullanılır. Testler maddenin karakterlerine ait bilgi edinilmesini sağlar.
Yoğunluk	Yoğunluk toplam ağırlığın toplam kütleyle oranıdır. Özgül ağırlık ve nem oranı değerleri ile birlikte yoğunluk, materyalin porozitesinin hesaplanmasında kullanılabilir.
Özgül ağırlık	Ağırlığın hacme oranı olarak tanımlanır. Basınç ve hacim hesaplamalarında kullanılmaktadır.
Atterbeg limitleri	Atterberg limitleri maddenin sıvı veya plastik durumlarını belirleyen içeriğidir.
Boya Filtresi Testi	Boya filtresi testi atık hacmini temsil eden örnekteki serbest sıvıları belirlemek için kullanılmaktadır.
Mikroyapı incelemesi	Kristalleşmenin gözlenmesi amacıyla yapılır.

<i>Özellik</i>	<i>Açıklama</i>
Katılma oranı	Malzemenin hangi oranda katıldığına tespitidir.
Askıdaki katılar	Bir sıvı ortamında çökelemeyen askıda kalmış katıların miktarının tespiti için yapılmaktadır.
Mukavemet	Malzemenin gerilimlere karşı gösterdiği direnci ölçmek için kullanılır.
Sıkışabilirlik	Elastikiyetin derecesinin belirlenmesinde kullanılır.
Permeabilite	Permeabilite (Hidrolik geçirgenlik) bir cismin su geçişine gösterdiği mukavemetin göstergesidir. Akış ve taşıma hesaplarında kullanılır.
Kompaksiyon Testi- Zemin Dolgu Karışımının Nem Yoğunluğu	Bu test nem içeriği ve toprağımsı materyallerin yoğunluğu arasındaki ilişkiyi belirler. Test maksimum kompaksiyona izin veren nem içeriğini dolayısı ile maksimum yoğunluğu belirler.
Dayanıklılık- Sağlamlılık özellikleri	Maddenin sürekli tekrarlanan ıslatma, kurutma, donma ve erimeye karşı ne kadar dayanıklı, iyi olduğunu belirlemede kullanılır.

Fiziksel test yöntemleri arasında araştırmalarda yer alan en önemli testlerden biri basınç dayanımı testleridir.

Basınç Dayanımı (Mukavemet) Testi

Endüstriler için K/K tekniklerinin etkisi basınç dayanımı testi ile yaygın olarak değerlendirilir. Katılaştırılmış zararlı atığın mukavemeti K/K işleminin etkinliğini gösterir. Uygulamanın başarıya ulaşabilmesi için katılıp kararlı hale dönüşmüş malzemenin yeterli mukavemete sahip olması gerekir. Ayrıca test sonuçları, hidrasyon matriksi ile bağlanan organiklerin, inorganik atıkların kararlılaştırma etkileri ile korelasyon halinde bulunmalıdır. Basınç testleri oldukça hızlı ve pahalı olmayan testlerdir. Gerekli ekipman kolay elde edilebilir ve genelde jeoteknik ve beton santrali laboratuvarlarında mevcuttur. Bu makinelerde yük döngüsü cihazları çeşitli amaçlar için kullanılır (LaGrega vd., 1994).

ABD’de depo sahalarına 50 psi (3,52 kgf/cm²) mukavemet değerine sahip olan katılmış- kararlılaşmış malzemeler genelde kabul edilmektedirler (LaGrega vd., 1994).

Mukavemet deneyinde, silindirik ve kübik katılaştırılmış numune kırılmak üzere cihaz üzerine yerleştirilir. Numuneye kırma basıncı uygulanır, kırılma anındaki mukavemet değeri cihaz göstergesinden okunur ve basınç dayanımı olarak kaydedilir (LaGrega vd., 1994).

Dayanım testi aşırı yüklemekten dolayı materyalin mekanik stresinin nasıl olacağına işaret eder. Dayanım testi verileri aynı zamanda kararlı ve kararlı olmayan atıkların temel karşılaştırılmalarının yapılmasını sağlamakta kullanılır. Kararlı olmayan materyaller genellikle iyi bir kayma dayanımı sergileyemezler. Bununla birlikte eğer atık dolgu formunda kararlılaştırılmış ise dayanım özelliklerinde önemli artırımlar beklenir. Buna ek olarak kullanılması tasarlanan veriye göre pek çok farklı dayanım testi yapılmaktadır.

3.8.1.2 Kimyasal Testler

Bu testler zararlı atıkların işlenmesinde kullanılan katılaştırma-kararlılaştırmanın performansını değerlendirmede kullanılmaktadırlar. Üzerinde durulan temel konular, uygun filtreleme testinin seçilmesi ve laboratuvar sonuçlarının yorumlanmasıdır (USEPA, 1989).

Kararlılaştırılmış malzemenin kimyasal testlerinin çoğu ekstrakte edilmiş sıvının analizi veya atık içindeki kirleticilerin belirlenmesi şeklindedir. Bu nedenle bu bölümde ekstraksiyon ve sızdırma testleri üzerinde durulacaktır.

Kirleticilerin hareketinin azaltılmasında işlemin etkinliği, sızıntı testleri yardımı ile değerlendirilir. Bu testler çeşitli amaçlar için uygulanabilir. Bu testlerden bir işleme karar verirken düzenleyici olarak yararlanılır ve oluşturulacak işlemin ne gibi sonuçlar doğuracağı sonucuna varılır. Ayrıca bu testlerin sonuçları bir başka amaç olarak taşıyım analizleri ve risk değerlendirmelerinin yapılmasında, dünyada kirliliklerin taşıyımının modellenmesinde kullanılabilir. Bağlayıcıların mekanizmaları ve girişimleri incelenirken ve kararlılaştırma teknolojilerinin diğer önemli esasları incelenirken bu testlerden faydalanılabilir. Bu nedenle, sızıntı testleri depo sahalarında karşılaşılan gerçek şartlara benzetilerek tasarlanmalıdır (LaGrega vd., 1994).

Sızıntı testleri için uygun koşullar aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Atık ağırlığının, sızdırma ortamının ağırlığına oranı 1/10-1/20 aralığında olmalıdır.
- Sızdırma ortamı distile su veya pH 5'e tamponlayan asetat, asetik asit çözeltisi (pH=3) veya pH=3 olan sülfürik ve nitrik asit karışımı olabilir.

- Sızdırma süresi metottan metoda değişiklik gösterir ve kesin testteki karıştırma zamanı da ayrıca farklıdır.
- Ekstraksiyon sıvılarının sayısı testlerin çoğunda 1-15 aralığındadır.

Sızdırma testleri Çizelge 3.12’de listelenmiştir. Kirleticilerin taşındığı akışkan liçant (leachant) olarak adlandırılır. Bu akıştan kirleticilerle kirlendikten sonra sızıntı suyu liçat (leachate) adını alır. Ekstraksiyon ve sızdırma terimleri birbirlerinin yerine kullanılabilir ve kirleticilerin katı veya kararlı bir matriksten akışkana taşınması işlemi olarak tanımlanırlar. Malzemenin kirleticileri sızdırma yeteneğine de sızdırabilirlik (leachability) denir (LaGrega vd., 1994).

Çizelge 3.12 Sızdırma testleri (LaGrega vd., 1994)

<i>Sızdırma Testleri</i>
Zehirlilik Sızma Testi (TCLP)
Ekstraksiyon Prosedürü Toksik Testi (EP Tox)
Kaliforniya Atık Ekstraksiyon Testi (Cal WET)
Çoklu Ekstraksiyon Süreci (MEP)
Tek Parça Atık Ekstraksiyon Süreci (MWEP)
Denge Filtre Testi (ELT)
Asit Nötrleştirme Kapasitesi (ANC)
Sıralı Ekstraksiyon Testi (SET)
Sıralı Kimyasal Ekstraksiyon (SCE)

Sızdırma testlerinin tek bir amacı yoktur. Bir sızdırma testi yapmanın çeşitli nedenleri vardır. Sızdırma testi, uygun bir karar verme süreci için temel oluşturmak için uygulanan düzenleyici kanuni bir test olarak yürütülebilir. Bu durumda sonuçlar daha önceden belirlenmiş standartlarla karşılaştırılır. Kararlılaştırılmış malzeme ya geçer ya da kalır (LaGrega vd., 1994).

Buna alternatif olarak, bir sızdırma testi, gerçekte meydana gelen kirletici taşınımını modellemede veri üretmek için uygulanan bir tahmin testi olabilir. Temel bağlama mekanizmalarını girişim faktörlerini ve kararlılaştırma teknolojisinin altında yatan prensipleri

araştırmak için araştırma testleri de sürdürülebilir. Bu test tiplerinin her birinin farklı amacı olduğu için farklı test metotları belirlenmiştir (LaGrega vd., 1994).

Akışkan, kütle içinde geçerken, kirletici örnekleri kararlı kütleden akışkana taşınır. Kirleticiler akışkan içinde çözüldükçe, kararlı malzeme yüzeyinden yıkandıkça veya kirleticiler kararlaştırılmış kütleden akışkanın içine difüze oldukça bu olay meydana gelir. Bu nedenle, sızdırma özelliği, hem kararlı malzemenin hem de akışkanın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Sızdırma durumunu etkileyen temel faktörler, kararlı ürünün alkalinitesi, atığın yüzey/hacim oranı, dolambaçlılığı, difüzyon için yol uzunluğunun bir ölçümü şeklinde sıralanabilir. Test seçiminde sızdırma mekanizmaları da değerlendirilmelidir (LaGrega vd., 1994).

Test metodu, örneğin sızdırma durumunu etkiler. Özellikle, sızıntı suyundaki kirletici konsantrasyonlarını etkileyen çeşitli test değişkenleri vardır: (LaGrega vd., 1994)

- Akışkan/atık oranı
- Atığın yüzey alanı (örneğin kararlı kütleyi küçük parçalara bölmek)
- Akışkan tipi (örneğin distile su, asetik asit, simule edilmiş asit yağmurları)
- Akışkanın pH'ı
- Temas süresi
- Çalkalanma derecesi
- Temiz akışkanın yer değiştirme sayısı
- Ekstraksiyon kuyusu
- Sıcaklık

Örneğin akışkanın atığa oranı ne kadar büyükse, kararlı kütleden sızan kirletici miktarı da o ölçüde fazla olacaktır (LaGrega vd., 1994).

En geçirimsiz katılaştırılmış atıklar bile yüzey veya yeraltı sularının etkisi altında kalırsa, sonunda atığın çok az da olsa bir miktarı çözünür. Bunun için işlenmiş veya işlenmemiş bir atık su içinde bırakıldığında bir çözünme hızı ölçülebilir ki bu işleme sızma, başlangıçta bırakılan suya liç aracı, işlem sonucu elde edilen kirlenmiş suya liçat ve atık maddenin sızdırma kapasitesine sızdırma denir. Çözünme hızı genellikle bileşenin liçattaki konsantrasyonuna göre belirlenir. Sızma değerlendirilirken genellikle maddenin liçattaki konsantrasyonu, orijinal atıktaki oranı ile karşılaştırılır ve test sırasında çözünmüş bileşenin miktarı saptanır (USEPA, 1989).

İlk faktör, kirleticilerin hareketsiz durumdan hareketli duruma geçiren filtreleme sıvısı ve atık arasındaki kimyasal reaksiyonları ve kinetiği içermektedir. Son iki faktör, sıvıların ve harekete geçirilmiş kirleticilerin atık içinden dışarıya aktarılması ile ilgilidir (USEPA, 1989).

Hidrolik yükseklik ile atığın fiziksel ve mühendislik özellikleri filtreleme çözeltisinin atık ile temasının nasıl olacağını belirlemektedir. Hidrolik yükseklik, etkin gözeneklilik ve geçirgenlikle birlikte, filtreleme çözeltisinin atık içinden geçiş hızını ve miktarını yönetmektedir. Örneğin atığın geçirgenliği, çevreleyen malzemeye göre düşük (düşük hidrolik iletkenlik) ise filtreleme çözeltisi atığın etrafını çevreleyen malzemeden akacaktır. Bu, hidrolik iletkenliği kendisinden 100 kat (10^{-6} ila 10^{-4} cm/s) fazla olan bir ortamda bırakılan atık için geçerli olabilir. Böyle durumlarda, filtreleme çözeltisi daha çok atığın fiziksel yüzeyi ile etkileşime girer, içerilere giremez. İşlenmiş atığın geçirgenliği zaman içinde fiziksel ve kimyasal havalandırma işlemleri ile arttırılabilir, böylece atık içinden akan sıvı miktarı arttırılmış olur. Bu yüzden, uzun vadede filtreleme çözeltisi ile atık arasındaki etkileşim daha çok atığın parçacıklarının yüzeyinde gerçekleşmektedir (USEPA, 1989).

Atığın ve filtreleme çözeltisinin kimyası, işlenmiş atıktaki kirleticileri hareketlendiren veya hareketsizleştiren kimyasal reaksiyonların tiplerini ve kinetiklerini tanımlamaktadır. Atık içinde biriken adsorplanmış ve çökmüş kirleticileri hareketlendiren reaksiyonlar dissolüsyon ve desorpsiyondur. Eşitsizlik koşullarında bu reaksiyonlar birikme ve adsorpsiyon gibi hareketsizleştirme reaksiyonları ile çatışırlar. Eşitsizlik koşulları genellikle işlenmiş atık filtreleme çözeltisi ile etkileşince oluşur ve kirleticilerin filtreleme çözeltisi içine net transferi, yani filtreleme ile sonuçlanır (USEPA, 1989).

Laboratuvar filtreleme testleri genellikle atık alanına özel çözeltiler yerine standart sulu çözeltiler (nötr, tamponlanmış veya seyreltilmiş) kullandıkları için laboratuvar testleri gerçek koşulları doğrudan temsil edemezler. Önceden belirtildiği gibi laboratuvar filtreleme testleri, atık bileşenlerinin benzer test koşullarında ve standart solüsyonlardaki filtrelenebilirliğini karşılaştırmada kullanılmaktadır (USEPA, 1989).

TCLP, USEPA tarafından kara atıkları kısıtlama programı uyarınca en iyi gösterilen mümkün teknolojiler (BDAT) işlem standartlarının halka açıklanmasında temel olarak kullanılmaktadır. EP Tox ve Cal WET, sırasıyla USEPA ve Kaliforniya Eyaletince, zararlı atıkların özelliklerinin belirlenmesinde yararlanır. Diğer altı test ise çeşitli koşullar altında maksimum filtrelendirme konsantrasyonu ile atığın kimyası ve içerikleri hakkında yararlı bilgiler sağlar (USEPA, 1989).

Çizelge 3.13 bahsi geçen dokuz test arasındaki farkları özetlemektedir. Sızdırma testlerindeki ana deneysel test değişkenleri, filtreleme ortamı, sıvı/katı oranı, ufalanmış atık örneğinin parçacık büyüklüğü, ekstraksiyon sayısı ve süresidir. Çizelge 3.13’de gösterildiği gibi ekstraksiyon testlerinde süzülme solüsyonları farklı güç ve yoğunluktaki asitlerden distile/deiyonize suya kadar çeşitlilik gösterir. Sıvı/katı oranı 3:1 (her gram atık için daha az asit) ile 50:1 (daha çok asit) arasında değişir. Parça büyüklükleri genellikle 9,5 mm (büyüdükçe parçalar ve küçük yüzey alanı) ile 0,15 mm arasındadır. Ekstraksiyon periyodu 2 saat ile 48 saat arasında değişirken, ekstraksiyon sayısı 1 ilâ 15 arasında değişmektedir. (USEPA, 1989).

Çizelge 3.13 Sızdırma testleri arasındaki farklar (USEPA, 1989)

<i>Test Metodu</i>	<i>Süzme Aracı</i>	<i>Sıvı/Katı Oranı</i>	<i>Dane Boyutu</i>	<i>Ekstraksiyon Sayısı</i>	<i>Ekstraksiyon Süresi</i>
TCLP	Asetik asit	20:1	9,5 mm	1	18 saat
EP Tox	0,04 M asetik asit (pH=5,0)	16:1	9,5 mm	1	24 saat
Cal WET	0,02 M sodyum sitrat (pH=5,0)	10:1	2,0 mm	1	48 saat
MEP	EP Tox gibidir. (sülfürik asit / nitrik asit oranı 60:40)	20:1	9,5 mm	9 (veya daha fazla)	Her ekstraksiyon için 24
MWEP	Distile/deiyonize su	Her ekstraksiyon için 10:1	9,5 mm veya monolit	4	Her ekstraksiyon için 18
ELT	Distile su	4:1	150 µm	1	7 gün
ANC	Artan dirençlerde HNO ₃ çözeltileri	3:1	150 µm	1	Her ekstraksiyon için 48 saat
SET	0,04 M asetik asit	50:1	9,5 mm	15	Her ekstraksiyon için 24 saat
SCE	Beş süzme çözeltisi	16:1-40:1 arası değişir.	150 µm	5	2-24 saat arası

Test Yöntemi Etkenleri

Atığın Yüzey Alanı: İdeal olarak test edilecek atığın toprak dolgusunda aynı fiziksel halde olması beklenir. Bu da pratikte mümkün olmadığından birçok test yönteminde ezme veya öğütme yoluyla yüzey alanı arttırılır. Yekpare kütleyi aşındıracak direkt mekanik kuvvetten başka çevresel durumlar da vardır (donma-erime, ıslanma-kuruma dizileri, yeraltı suyunda uzun süreli ıslanma gibi). Kısacası örnek hazırlama, teknik işlem ve kullanılan donanımına bağlıdır. Örneğin, ezme işlemi maksimum parça büyüklüğünü belirler fakat minimum büyüklüğünü ve dağılımını belirtmez (Darcel, 1984).

Liçantin Yapısı: Pratik sızma testleriyle, atığın temasta olduğu liçatin özelliklerini elde etmek imkânsızdır. Süzülme suyunun pH'sı, oksidasyon-redüksiyon potansiyeli, bileşimi bile zamanla değişir ve genellikle herhangi bir doğruluk derecesi ile bilinmez. Bugünkü test yöntemlerindeki eğilim doğadaki şartları taklit etmek üzere orta pH'lardır. Ayrıca liçat, atmosfer basıncında kolayca yeniden hazırlanabilmeli ve her gün laboratuvar koşullarında kullanabilmelidir. Genelde zayıf asidik çözeltiler olarak karbonik asit (CO_2 'le doyurulmuş su) veya asetik asit ile asetat tampon sistemleri bu gerekleri karşılar (Darcel, 1984).

Liçatin Atığa Oranı: Açıktır ki gerçek koşulları gösteren bir oran seçilemez. Genellikle K/K işleminden sonra atıklar, bazı bileşenlerin çözünürlüğünü arttırabilecek toplam iyonik kuvvet etkisi oluşturan büyük oranlarda zehirli olmayan, çözünür bileşenler içerir. Araştırmacılar genelde daha yüksek liçat oranlarının daha uygun olduğunu saptamışlardır (Darcel, 1984).

Temas Süresi: Standart sızma testleri için ayrıntılı olarak yapılan çalışmalarda standart minimum süre olarak 24 saat kabul edilmiştir (Darcel, 1984).

Sıcaklık: Bileşenlerin çözünürlüğü sıcaklığın bir fonksiyonu ve sızma test sonuçları en azından kısmen, araştırılarak türlerin çözünürlüğünün fonksiyonudur. Atığın bulunduğu ortamdaki sıcaklık da zaman, derinlik, konum ve toprak dolgusunda oluşan kimyasal reaksiyonlara bağlı olduğundan bütün bu şartlar yerine getirilemez. Bunun için normal olarak laboratuvar standart sıcaklığı olan 20-25 °C kullanılır (Darcel, 1984).

pH Ayarlaması: pH kontrolü, sızabilirliğin değerlendirilmesinde özellikle metaller söz konusu olduğunda önemlidir. Genelde metal hidroksitlerin minimum çözünürlüğü için pH sınırı yaklaşık 7,5-11 olduğundan yüksek pH'lar uygundur. Böylece pek çok ağır metal, çözünmeyen hidroksitleri halinde bağlanmış olur (Darcel, 1984).

İşlenmiş atıklardan zararlı atıkların süzülmesi, atığın özellikleri ile atık alanının hidrolojik ve jeokimyasal özelliklerinin bir fonksiyonudur. Her ne kadar atığın özellikleri laboratuvarda gerçekleştirilen kimyasal ve fiziksel testlerden yararlanılarak tanımlanmaya çalışılsa da, laboratuvar ortamı atığın içinde bulunduğu değişken koşulları yansıtmaz. Laboratuvar süzülme verileri ancak atığın *ideal*, *statik* veya *en kötü* alan koşullarındaki davranışlarını öykülenebilir. Süzülme testleri işleme süreçlerinin etkinliğinin karşılaştırılmasında kullanılmaktadır (USEPA, 1989).

Zehirlilik Karakteristikleri Sızdırma Testi (TCLP)

TCLP, arıtma teknikleri ve kararlılaştırma işlemlerinin etkinliğinin karşılaştırılmasında yararlı bir metottur. TCLP metodunda, sızıntı miktarlarının standartlara uygun olup olmadığı araştırılarak zararlı olan veya yüksek değerlere sahip olan maddeler belirlenir.

TCLP, ABD’de 1986’da kabul edilen EP zehirlilik testlerinin yerine geçmek üzere yasaların gerektirdiği bir testtir. Belli bir atığın depolanmadan önce teknoloji bazlı arıtma standartlarını karşılayıp karşılamadığını belirlemek için yapılır. Bu metotta, kararlaştırılmış malzeme 9,5 mm’den küçük boyutlara parçalanır. Parçalanmış malzeme, zayıf asetik asit ekstraksiyon sıvısıyla karıştırılır. Sıvının sıvı katı oranı 20:1’dir. Döner ekstraktörde 18 saat çalkalanır ve 0,6-0,8 mikrometre cam elyafı filtresinden süzülür. Bu sıvı TCLP ekstraksiyonu olarak adlandırılır. Bu ekstraksiyon sıvısı, uçucu organikler, yarı-uçucu organikler, metaller ve pestisitler açısından analiz edilir (USEPA, 1992).

TCLP, EP’ye göre daha fazla organik bileşiğin tayinini kapsar (20 solvent ve uçucu organik bileşik, 16 yarı uçucu organik bileşik ve 2 ek pestisit). EP testindeki 14 inorganik ve organik kimyasallar için verilen düzenleyici limitler, TCLP testinde tekrar ele alınmış ve revize edilmiştir. Ayrıca bu testte belirlenen 38 organik kimyasal için yeni düzenleyici limitler oluşturulmuştur (USEPA, 1989).

Her iki zehirlilik testi de atıklardaki organik ve inorganik bileşenlerin yağmur suyu etkisiyle sızmasını simüle edecek şekilde tasarlanmıştır ve her iki testte de katı örneklerden metallerin ve organiklerin ekstrakte edilmesi için zayıf asit çözeltisi kullanılmaktadır. EP ve TCLP zehirlilik testlerinin her ikisi de çamur ya da katı maddedeki organik ve inorganik bileşikleri kantitatif olarak ölçmemektedir.

Atık örnekleri, 9,5 mm’lik filtreden geçecek büyüklüğe getirilinceye kadar ufalanır. Sıvı katıdan 50 psi basınç altında 0,6 ile 0,8 µm’lik borosilikat cam-fiber filtreden süzülerek

ayrılır. Atığın alkalinitesi ve depolama kapasitesine göre TCLP için iki çeşit depolanmış asidik filtreleme çözeltisi seçeneği sunulmuştur. İkisi de asetat depolama çözeltisidir. Çözelti 1'in pH'i 5, çözelti 2'nin pH'ı ise 3'tür. Filtreleme çözeltisi 20:1 sıvı/katı oranında eklenir ve örnek 18 saat boyunca 30 rpm ile karıştırılır. Filtreleme çözeltisi süzülür ve analiz edilmek üzere baştan ayrılmış olan sıvı atık ile birleştirilir (USEPA, 1989).

4. K/K İŞLEMLERİ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

K/K işlemleri çevre teknolojisinin önemli ve kabul edilebilir bir bölümü olarak yerini bulmuştur. Bunun sonucu olarak son dönemlerde pek çok K/K metodu geliştirilmiş, sadece zararlı atıkların değil diğer atıkların arıtımı için de önerilmiştir. Bu konuda birçok çalışma yapılmıştır. Bu tez kapsamında da özellikle ağır metal içeren çamurların bağlayıcı olarak çimento ilavesiyle K/K işlemlerinin uygulandığı çok sayıda araştırma incelenmiştir.

Lee vd. (1988), As arıtma işleminden kaynaklanan çamurların içerdiği As'in insan ve çevreye olan potansiyel zararını önlemek için uygun bir şekilde arıtılması ve uzaklaştırılması gerektiğini vurgulamışlardır. Buna dayanarak, As çamurlarının endüstriyel atık olan uçucu kül ve kullanılmış kalsiyum karpit ile katılaştırma işlemi kullanılarak arıtılması konusunda bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, katılaştırma öncesi, çamura CaCl_2 veya $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eklenerek bir ön arıtma yapılmıştır. Bu ön arıtmada, çamura 1, 3, 5, 10 ve 15 oranlarında CaCl_2 eklenerek karıştırılmıştır. En yüksek basınç dayanımı, CaCl_2/As oranının 3 olduğu durumda gözlenmiştir. Bu olayda, çamurdaki arsenat iyonları kalsiyum arsenat oluşumu ile kararlılaştırılmıştır. Katılaşmış numunelere yapılan ekstraksiyonda, numunelerin nem odasında bekletme süreleri arttırıldığında, ekstrakttaki arsenik konsantrasyonunun düştüğü görülmüştür. Ayrıca, en düşük As konsantrasyonu, CaCl_2/As oranının 3 ve 5 olduğu durumda elde edilmiştir. Denemeler sonucunda, CaCl_2 eklenerek yapılan ön arıtmanın, ekstraksiyon çözeltisindeki As konsantrasyonunu düşürmede etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca bu şekilde bir ön arıtma yapılarak, katılaştırmada kullanılan uçucu kül, kullanılmış kalsiyum karpit ve çimento miktarının da azaltılmış olduğu belirtilmiştir.

Hong vd. (1988), atık kararlılaştırması için çimento bazlı teknik üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, çimentonun yüksek miktarda ağır metal ve asit içeren atıklar için oldukça etkili olduğu, çünkü çimentonun doğal alkalinitesinin asidik çözeltileri nötralize ettiğini, pek çok ağır metali de hareketsizleştirdiğini vurgulamışlardır. Aynı zamanda bu teknik ile atığa arazide depolanabilmesi veya yapı malzemesi olarak kullanılabilmesi için yeterli bir yapısal dayanım sağlandığı belirtilmiştir. Bu çalışma ile bazı ağır metallerin fiziksel karakteristiklerinin belirlenmesi ve bu bilgiyi kullanarak normal çimento kimyasının nasıl etkilendiğinin ifade edilmesi amaçlanmıştır. Pil üretim endüstrisinden alınan atıklar kullanılmıştır. Bu atıklar Tip I adi Portland çimentosu ile ve ağırlıkça 1:1 oranında çimento, ince dövülmüş çeltik kabuğu külü karışımı ile ve çimento ocağı tozu gibi katılaştırıcı

malzemelerle karıştırılmıştır. Bu çalışmada kontrol edilen fiziksel özellikler basınç dayanımı ve sızma özelliğidir. Bu özellikler, dayanımın derecesini ve katılaşmış materyalin içerdiği bağlayıcı malzemelerin etkinliğini belirlemedeki tipik göstergelerdir. Deneylerde Cd ve Pb, bu metalleri adsorbe etmede en başarılı bağlayıcı malzemeyi bulmada indikatör olarak kullanılmıştır. Testler atıktaki ağır metal miktarlarını ve su/çimento oranlarını (0,35:1; 0,50:1 ve 0,70:1) her bir örnekte değiştirmek suretiyle gerçekleştirilmiştir. Örneklerin sızma özellikleri, örneklerin yüzey alanı/hacim oranlarını değiştirerek ve EP Toksisite Ekstraksiyon prosedüründeki ekstrakt çözeltisi pH'ını değiştirerek (2,7 ve 10) yapılmıştır. Ayrıca denemeler sonucunda muamele süresinin basınç dayanımı ve sızma özelliği üzerindeki etkileri de belirlenmiştir.

Claudio (1991), dokuz ay boyunca elektro kaplama atıksuyu arıtma çamurlarının çimento ile kararlılaştırılması konusunda laboratuvar çalışması yapmıştır. Bu çalışma kapsamında, Portland çimentosu, puzolan çimento ve sıcak fırın çimentosu olmak üzere üç tip çimento kullanılmıştır ve yapılan işlemler aşağıdaki basamaklardan oluşmuştur:

- Elektrokaplama endüstrisi atıksu arıtma çamurunun karakterizasyonu ve çamur-çimento karışımlarının belirlenmesi,
- 3 farklı su/çimento oranı için çamur-çimento karışımlarının hazırlanması,
- Karışımların kıvamının ölçülmesi,
- Katılaşmış örneğin basınç dayanımının ve sızıntı kalitesinin belirlenmesi,
- Çamur-çimento karışımındaki analitik belirlemeler,
- Suda çözünabilirlik testinin uygulanması,
- Numune ile muamele edilen suda siyanür ve ağır metallerin analitik olarak belirlenmesi.

Bu çalışmanın sonucu, elektrokaplama atıksu arıtma çamurlarında büyük konsantrasyonlarda bulunan Cr, Ni, Cu veya Zn gibi metallerin ve Cd, Hg, Pb gibi zehirli metal iyonlarının sabitlenmesi için çimento katılaştırmasının etkili bir teknoloji olduğunu göstermiştir. Sızıntı suyunda Al^{+3} dışındaki diğer metal iyonlarının içme suyu standartları altında kaldığı görülmüştür. Ayrıca çamur-çimento karışımı ile hazırlanan numunelerin 90 gün sonraki basınç dayanımları beton yapısına benzer bir performans göstermektedir.

Dutr  ve Vandecasteele (1993), çok büyük miktarlarda As (%42) içeren endüstriyel atıklarının K/K işlemi ile bertarafı konusunda  alı mı lardır. K/K işleminde bağlayıcı olarak  imento ve puzolanik malzemeler kullanılmıştır. Bu çalışmada, sızıntıdaki az çözünür kalsiyum-arsenik bileşenlerinin oluşmasıyla, katılaşmış materyalden sızan As

konsantrasyonunun azalmasında ana faktörün kireç ilavesi olduğu ortaya konmuştur. Katılaştırılmış atıktan sızma mekanizmasını araştırmak için yarı-dinamik sızıntı testleri yapılmıştır. Bu testlerin kapsamında bulunan statik sızıntı testleri, sızıntıdaki As'in davranışı hakkında daha fazla bilgi vermiştir. Ayrıca, sızıntıdaki arseniğin As formunda olması, arseniğin CaHAsO_3 formunda çökebilecek şekilde ortamda mevcut olduğuna bir delildir. Bu çalışma sonucunda çimento ve kireç ile katılaştırmanın, katılaştırılmış atıktan arsenik sızıntısını azaltmak için çok uygun olduğu ve katılaştırılmış atık malzemenin sızıntısında CaHAsO_3 bileşenlerinin oluşumu sayesinde sızıntıdaki arsenik konsantrasyonunun azalmasında kalsiyumun çok önemli olduğu vurgulanmıştır.

Lin vd. (1993), doymamış polyester (U.P.) ve Portland çimento kullanarak krom ve siyanür içeren çamurların K/K işlemi ile arıtımı konusunda bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, katılaştırılmış numuneler, elektron mikroskobu (SEM), X-ray (XRD), Zehirlilik Özellikleri Sızıntı Yöntemi (TCLP) kullanılarak ve basınç dayanımı ölçülerek karakterize edilmiştir. Çalışma sonuçları, U.P/çimento ile katılaştırılmış numunelerin basınç dayanımlarının, U.P. kullanılmadan hazırlanan numunelere göre daha fazla olduğunu göstermiştir. Ayrıca, tüm katılaştırılmış numunelerin Cd, Cr, Pb, As ve Zn konsantrasyonlarının TCLP yasal limitleri içinde kaldığı görülmüştür. Bununla beraber, katılaştırılmış numunelerden Cu sızmasının da çimentoya eklenen doymamış polyester ilavesinden kaynaklanabileceği belirtilmiştir.

Andrés ve Irabien (1994), işlem değişkenlerinin etkilerini (karıştırma zamanı, atık/bağlayıcı oranı ve su/katı oranı) inceleyerek, çelik döküm kumlarına K/K işlemini uygulamışlardır. K/K işlemi sonrasında elde edilen katılaştırılmış ürünün sızıntısında biyotoksisite, Cr, Cd, Pb ve Zn konsantrasyonları kontrol edilip, bu miktarların temelde metal hidroksit çözeltilerinin bir fonksiyonu olarak atık/bağlayıcı oranına bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu çalışma ile çelik döküm atık kumları için K/K işleminin uygun olduğu kanıtlanmıştır.

Dutr  ve Vandecasteele (1995), yaptıkları çalışmada, bir metalürji işleminin bakır rafine işlemlerinden kaynaklanan büyük miktarlarda (%42) arsenik içeren bir endüstriyel atığın uygun bir arıtma metodu olan K/K işlemi ile arıtılmasını incelemişlerdir. K/K işlemi uygulanan atıktan arseniğin sızmasında oluşan azalma üzerinde durularak ve bu işlemde kullanılan tüm katkıların (atık asit, sıcak fırın cürufu, sönmüş kireç, çimento) etkileri ölçülerek sistem optimize edilmiştir. Bu optimizasyon ile K/K işlemi oldukça basitleştirilmiştir. Bu çalışmada, atığa kireç ilavesinin, çözünmeye karşı dayanıklı olan kalsiyum-arsenik bileşenlerini oluşturması ile sızıntıdaki arsenik konsantrasyonunun azalmasında çok önemli bir faktör olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca alüminyum ve baryum

tuzlarının ilavesi ile diğer zor çözünebilir bileşenlerin oluşumu sayesinde sızıntıdaki arsenik konsantrasyonunun azaltılması üzerinde durulmuştur. Çimento veya diğer pozolanik malzemelerin kullanımının da katı yapı oluşumunda uzun dönem sızma özelliklerinde çok önemli rol oynadığı vurgulanmıştır.

Dutr  ve Vandecasteele (1996), yaptıkları çalışmada, As_3O_3 olarak büyük miktarda arsenik içeren endüstriyel atığa K/K işlemine uygulamışlardır. Bu işlem ile atığa  imento, kireç ve fırın cürufu eklenerek arıtılmıştır. K/K işlemine optimize etmek için bu bağlayıcı malzemeler farklı miktarlarda ve kombinasyonlarda eklenerek 10 farklı karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan katılaştırılmış numunelere DIN 38414 ekstraksiyon testi ve yarı-dinamik sızıntı testi uygulanarak, sızan arsenik miktarları belirlenmiştir. Burada, kirleticilerin (As, Sb, Pb) katılaşmış örneklerden uzun vadedeki sızma özelliği hakkında kantitatif bilgi edinmek üzere yarı-dinamik sızıntı testleri uygulanmıştır. Çalışmanın sonucu sızıntı suyundaki arsenik konsantrasyonunun pH'a ve az   z nebilir $CaHAsO_3$ formundaki Ca konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca, serbest hale geçen kümülatif fraksiyonlar ile sızma süresinin karekökü arasında lineer bir ilişki olduğu gözlenmiştir ve bu durumda serbest hale geçme mekanizmasının difüzyon olduğu sonucuna varılmıştır. Örneklerde incelenen tüm elementlerin hareketliliğinin düşük olduğu, bu bağlamda Ca en yüksek hareketliliğe sahipken, bunu As ve Sb'nin izlemekte olduğu ve Pb'un ise en düşük hareketliliğe sahip olduğu g r lm ştir. Sonuç olarak, K/K örneklerindeki kalsiyum miktarının arttırılmasıyla sızan arseniğin azaldığı ve dolayısıyla çimentoya nazaran kireç eklenmesinin daha etkili olduğu izlenimleri elde edilmiştir.

Stegemann ve Cote (1996), atıkları daha ucuz olan depolamaya uygun hale getirmek ve hatta faydalı kullanımlarını sağlamak için, zararlı atıkların kimyasal ve fiziksel özelliklerini iyileştirmede katılaştırma teknolojilerinin potansiyel olarak faydalı olduğunu vurgulamışlardır. Ancak daha önce zararlı atık olarak sınıflandırılıp işlem görmüş atığa bu işlemi uyguladıktan sonra elde edilmiş zararsız atığın tekrar sınıflandırılması için bir mekanizmanın bulunmadığını belirtmişlerdir. Böyle bir mekanizmaya olan ihtiya a cevap vermek üzere  imento bazlı kararlı atıklar için test metotlarının bir protokolünü önermişlerdir. Bu  nerilen test metotları, kimyasal fraksiyonların bir sonucu olarak kirleticilerin ayrılmasını ve katılaşmış atık yapısındaki kirleticilerin hareketliliğini temel alarak kirleticilerin serbest kalması için bir potansiyeli inceler. Bu testlerde, katılaşmış ürünlerin performansına dayanarak, dört farklı faydalanma ve uzaklaştırma senaryosu d ş n lm ştir: sınırsız kullanım, kontrollü kullanım, ayrı depolama ve düzenle depolama. Sonuç olarak hazırlanan

bu protokol, farklı uzaklaştırma senaryolarının kapsamında, katılaşmış atıkların fiziksel ve sızma karakteristikleri açısından bir yönetim aracı geliştirmede ilk girişimi yapmıştır.

Glasser (1997), yaptığı bir çalışmada çimento esaslı K/K işleminin temel yönlerini incelemiştir. Bu incelemede, çimento matrisli malzemelerin bağlayıcı olmak için kendi formülasyonlarını oldukça değiştirdiklerini ve ayrıca cüruf, uçucu kül ve benzer katkı maddelerinin çimentoya eklenmesinin ekonomik olduğu ve teknik avantajlar sağladığını vurgulanmıştır. Ayrıca, atık türlerinin çimento bileşenleri ile reaksiyona girerek çözünemeyen maddelerin oluşumu ile kimyasal bir kontrol sağlandığı belirtilmiştir. Çalışma sonucunda çimento ile katılaştırılan bileşiklerin çevreye atıldığı zaman bazı kimyasal değişikliklere uğramış olduğu ve bu malzemelerin gelecekte nasıl bir özellik gösterdiği konusunun araştırılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Grilc ve Petkovsek (1997), uçucu kül, Portland çimento, bunların karışımları ve sönmüş kireç gibi farklı mineral katılaştırıcı maddeler ile bor içeren mineral çamurların kararlılaştırılması üzerine bir araştırma geliştirmişlerdir. Alkali çamur ($\text{pH}=10=$), %1 civarında çözünmüş sodyum borat içermektedir. Bu çalışmada, karışımdaki uçucu kül miktarı en az çamur miktarı kadar olduğunda, katılaştırma işleminden sonra sızıntıdaki bor miktarının 40-50 faktör düştüğü görülmüştür. Katılaşmış karışımların fiziksel bir bütünlüğe sahip olması ve hidrolik geçirimsizliğinin sağlanması depo sahasının güvenliği açısından önemlidir. Bu durumun daha az Portland çimento ilavesiyle (çamur ağırlığının %10'u kadar) sağlanabildiği ancak kireç ilavesinin çamur üzerine çok küçük kararlılaştırma etkisi gösterdiği tespit edilmiştir. Ham nemli çamurun bir kg'ı başına 0,1-0,15 kg çimento kullanılarak tatmin edici fiziksel bir bütünlük sağlanarak, düşük geçirimsizlik ve sızdırmazlık elde edilmiştir. Uçucu külün daha az etkili olduğu ve çamur ağırlığının 2-3 kat fazla miktarda uçucu küle ihtiyaç olduğu görülmüştür. Bu durum, depo sahasına gidecek olan atık miktarını da arttıracaktır. Bu çalışma sonucunda depo sahasında yapılan deney sonuçlarının laboratuvarında elde edilen deney sonuçlarına yakın olduğu görülmüştür. Bu yöntem ile elde edilen kararlı malzemenin Slovenya'da yeni yapılan düzenli depo sahalarının tabanında kullanıldığı belirtilmiştir.

Pera vd. (1997), yaptıkları literatür araştırması sonucunda, atık-bağlayıcı girişimleri üzerine verilere tam olarak ulaşamadığı ve bunun bir gereksinim olduğunu belirtmişlerdir. K/K mekanizmaları ile tutunma için bağlayıcıların formülleri üzerine yapılan araştırmalar sonucunda bazı bağıntılar bulunduğu vurgulanmıştır. Bu nedenle paralel olarak bu iki olayın birlikte yapılabilmesine izin veren iki katlı bir program geliştirmişlerdir. Bu programda, her bağlayıcı tipi için ağır metallerin katılaştırma-kararlılaştırmasında yer alan mekanizmaların

anlaşılması ve ağır metallerin sabitlenmesi için bağlayıcı kapasitesi oranlarının anlaşılması olmak üzere iki hedef yer almıştır. Deneysel yöntem iki konuya dayandırılmıştır: 1) iletkenlik ölçer, iyon kromatografisi, kolorimetre vb. yöntemler vasıtasıyla ortamda çözünemeyen bileşenlerin incelenmesi, 2) sızıntı testleri ve mikro yapısal özelliklerin belirlenmesi için saf bağlayıcıların çalışılması. Bu çalışmada, %100 Portland çimento (OPC), %80 OPC / %20 uçucu kül (FA), %80 OPC / %20 metakaolin, %80 granüle sıcak fırın cürufu (GGBFS) / %20 OPC, %50 OPC / %25 GGBFS / %25 FA ve %75 GGBFS / %25 OPC (ultra ince çimento) olmak üzere 6 farklı bağlayıcı araştırılmıştır. Çalışma, K/K için bir bağlayıcı kabul etmenin yeterli olmadığını göstermiştir. Atık olarak sodyum dikromat seçilmiştir ve bu atığa belirtilen altı bağlayıcı uygulanmıştır. Sonuçlar, en etkili bağlayıcının çimento olduğunu göstermiştir. Uçucu kül ve metakaolin eklenmesinin, kromat sabitlenmesine karşı uygun olmadığı görülmüştür. Çimento esaslı cüruf karışımı, toplam porozite ve gözenek dağılımına göre difüzyon testleri dışında genelde iyi sonuç vermiştir. Çalışmanın sonucu, hidrasyon ile kirleticilerde azalma olup olmadığını, katılaştırmanın önemi göz önünde bulundurulmadan bağlayıcı kararlılaştırmasının kapsamının kolay tespit edilebildiğini ve gerekli mekanizmaları açıkladığını göstermektedir.

Massardier vd. (1997), Avrupa Birliğinin katı atık depolama tesislerine evsel katı atık yakma tesisi hava kirliliği kontrol ekipmanlarında biriken tozlu maddelerde zehirli maddelerin bulunduğu gerekçesiyle alınmaması ile ilgili gelişme üzerine AYPE, PS ve PVC gibi polimerler, çimento ve kum agrega ile karıştırılarak katılaştırmışlardır. Yakma tesisi uçucu külünde mg/kg olarak; 0,65 As, 20.800 Al, 135.700 Ca, 5.900 Zn, 100 Cd, 2.100 Pb ve 1.500 Cr bulunduğu belirlenmiştir. Özellikle asidik yapıya sahip olabilen zararlı atıkların katılaştırmasında sızmayı önlemede önemli bir katkı sağlanacağı sonucu üzerinde durulmuştur. Bu amaçla taze polimer peletleri yalnız başına veya bir karışım halinde çimento içinde kullanılmıştır. Sodyum ve diğer metallerin sızmasını geciktirmede elde edilen başarının en az 3 kat olduğu belirlenmiştir.

Lombardia vd. (1998), yüksek oranda klorür, sülfat ve alkali metal içeren ve buna karşılık düşük oranda Si, Al ve Fe içeren tıbbi atık yakma tesisi hava kirliliği kontrol ekipmanlarında oluşan uçucu küller, çimento ile 0,25 ila 1,5 arasında değişen oranlarda karıştırılarak katılaştırılmış ve sızma testleri uygulanmıştır. Uçucu kül içinde mg/kg olarak; 964 Pb, 173 Cu, 109 Cr, 85 Cd, 45 Co, 18 Sn, 10 As ve 6 Sb bulunduğu belirlenmiştir. Ca içeriği ise %60 olarak kaydedilmiştir. 1,1 ila 73 µm arasında yapılan uçucu kül boyu analizinde %99,73'ü 73

µm'den geçmiştir. Standart sızma testleri ile ağır metallerin kuvvetli biçimde bağlandığı ortaya konulmuştur.

Andrés vd. (1998), bağlayıcı olarak endüstriyel bir yan ürün olan anhidrit (CaSO_4) kullanarak ağır metal çamurlarına K/K işlemi uygulamıştır. Bu çalışmada bağlayıcı/atık oranı, CaSO_4 'ın partikül büyüklüğü, Cd, Cr ve Pb içeren sentetik çamurun K/K prosesindeki su miktarı gibi değişkenlerin etkisi incelenerek, TCLP yöntemiyle katılaştırılmış materyalin sızma davranışları belirlenmiştir. Çalışma sonucunda, K/K işleminde bağlayıcı olarak anhidrit kullanılmasının mümkün olduğu, bu yöntemle sızan ağır metal konsantrasyonlarında önemli bir azalma olduğu ve bu işlem ile arazide depolama kriterlerinin sağlandığı görülmüştür.

Vale vd. (1998), tarafından yapılan bir çalışmada, zararlı atıklara K/K işlemi uygulanarak elde edilmiş katı materyalin sızıntısındaki kimyasal analizler araştırılmıştır. Katılaşmış metal atıkların sızıntılarının kontrolünde, sızıntının pH değerinin çok önemli bir parametre olduğu ve bu yüzden de sızıntıdaki en düşük konsantrasyonların pH'ın optimum oranları içinde ortaya çıktığı görülmüştür. Bu çalışmada metal endüstrisi atıklarının arıtımında kullanılan farklı formülasyonların sızıntılarının sonuç pH'ını tahmin etmek için bir metot önerilmiştir. Bu metot, K/K işleminde kullanılan malzemelerin oranlarının ayarlanmasına yardımcı olmaktadır. Öncelikle karışım bileşenlerinin asetik asit ile titrasyonu ile nötralizasyon eğrileri elde edilmiş, bu eğriler baz alınarak K/K katılarının alkali tamponlama kapasiteleri tanımlanmış ve sızıntıdaki sonuç pH tahmin edilmiştir. Bu çalışma sonucunda, tahmin edilen değerler ile test sonuçları arasında mükemmel bir uygunluk görülmüştür. Bununla beraber, bazı atıklar için ve K/K katkı malzemeleri için farklılıklar oluşabileceği de düşünülmektedir. Bunun sebebi de, eğer tahmin edilen sızıntı pH'ı sonuçtan daha düşük ise sistem içinde oluşan alkali tüketme reaksiyonlarıdır. Sonuç olarak bu metot, işlem içi oluşan reaksiyonların tanımlanmasına yardımcı olur ve elde edilen katıların zaman geçtikçe nasıl değiştiğini gözlemlemeye yardımcı olur.

Diet vd. (1998), krom ve/veya çinko hidroksit çamurlarını farklı oranlarda Portland çimento ile karıştırılarak, çimento hidratasyon işlemi üzerine atığın sebep olduğu makroskopik etkilerini değerlendirmişlerdir. Başlangıç sabitleme zamanı, hidratasyon esnasındaki ısı üretimi, sızma karakteristikleri ve numunelerin mikro yapısını farklı teknikler kullanarak araştırmışlardır. Bu araştırmada, katı hidratasyon fazının çökmesi nedeniyle, çinko hidroksit çamurlarının birkaç dakika sonra hidratasyonu durdurduğu görülmüştür. Çamur/çimento oranının 2-3/1 oranının altında kalması, krom hidroksit çamurlarının çimento hidratasyonunu hızlandırdığı ve daha yüksek oranlarda sızıntıdaki pH'ın artmasıyla krom oksidasyonu

azalarak, hidratasyonun engellendiği görülmüştür. Ayrıca çamurdaki kromat iyonlarının varlığı ile ilişkili olarak bazı mikro yapısal değişiklikler tespit edilmiştir.

Chang vd. (1999), bağlayıcı olarak çimento, uçucu kül, cüruf ve kabuklu kireç kullanarak optimum bir K/K işlemi dizaynını değerlendirmişlerdir. Bu çalışmada katılaştırılmış ürünün basınç dayanımı ve sızıntı suyundaki metal konsantrasyonları belirlenmiştir. Sonuç olarak optimum karışımın %14 cüruf, %55 uçucu kül, %14 kabuklu kireç ve %17 çimento içerdiği ve bu optimum karışımın elektro kaplama ve tabakhane atık çamurlarına sadece sızmanın azalması hususunda etkili olduğu görülmüştür. Hem kabul edilebilir bir basınç dayanımı hem de sızmada azalma sağlanması için çimentonun arttırılması ve su/çimento oranının azalması gerekmektedir. Ayrıca uygun şekilde karıştırılan puzolanik malzemelerin de katılaştırılmasında bağlayıcılık görevi gördüğü sonucuna varılmıştır.

Dutr  vd. (1999), tarafından yapılan bir çalışmada, uçucu küllerin içerdiği yüksek miktardaki Arsenik (As_2O_3) problemini azaltmak amacı ile K/K tekniği kullanılmıştır. Katılaştırma için ana madde olarak Portland çimentosu (Cem II/A-M 32, SR) kullanılmıştır. Kullanılan çimentonun daha verimli bir şekilde Arseniği gidermek amacı ile ön arıtım olarak Arseniği %30'luk H_2O_2 ile bazik ortamda (Reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesi için) okside ederek As (III)'ü As(V)' e yükseltgeyerek aynı zamanda toksik olan As (III)' ün ortamdan giderilmesini de sağlamıştır.

Chan vd. (2000), yaptıkları bir çalışmada otomobil fren fabrikası faaliyetlerinden kaynaklanan asbest içeren fren astarlama atık tozlarının K/K işlemleriyle bertarafını incelemişlerdir. K/K işleminde bağlayıcı malzeme olarak tek başına Portland çimentosu ve Portland çimentosu ile aktif karbon karışımını kullanmışlardır. Bu yöntem ile Ba, Zn, Cr, Pb, Cu ve Fe ağır metallerinin ne kadarının hazırlanan katı materyal içinde tutulduğu TCLP yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Burada USEPA tarafından belirlenen limit değerler göz önünde tutulmuştur. Bu çalışma sonucunda, çimentoya aktif karbon eklenmesiyle, çimentonun tek başına kullanılmasına göre metal sızmasında ilave olarak %3-24 bir azalma olduğu görülmüştür. Ayrıca yapılan TCLP deneyleri çimento tek başına kullanıldığında en yüksek sızıntı oranının Ba'da daha sonrasında sırasıyla Zn, Pb, Cr, Cu ve Fe'de olduğunu, çimentonun aktif karbon ile karıştırıldığında da benzer sızma özelliklerinin sergilendiğini, bununla beraber daha düşük sızma oranları elde edildiğini göstermiştir. Çimento esaslı K/K işleminde atık miktarı %40'dan %70'e çıkarıldığında numunelerin katılaşıp belli bir dayanıma ulaşmasının 30 saatten 96 saate ulaştığı belirlenmiştir. Katılaştırılmış materyallerde basınç dayanımlarının spesifik bir değer olan 414 kPa (4,14 kgf/cm²) değerinin üzerinde olan 1-12

MPa (10-120 kgf/cm²) değerlerine ulaştığı görülmüştür. Bu çalışma sonucunda yapılan ekonomik analiz ile bu atıkların düzenli depolama ile uzaklaştırılmasında çıkan maliyete göre, çimento ile K/K işlemi uygulanmasıyla maliyette %40,3, aktif karbon ile birlikte çimento kullanılması durumunda maliyette %43,8 ilave bir artış olduğu gösterilmiştir. Bu durumda, fren atık tozları içinde bulunan ağır metallerin K/K işlemi ile tutulmasının etkili olduğu, ancak maliyetler göz önünde bulundurulduğunda, yeni yönetmelik ihtiyaçlarının yürürlüğe girmediği sürece bu yöntemin ticari adaptasyonunun engellenebileceği sonucuna varılmıştır.

Rha vd. (2000), yapmış oldukları çalışmada, K/K işlemi esnasında zehirli atıklar ile katılaştıran cüruf karışımının kimyasal kararlılığı üzerine Cr ve Pb iyonlarının etkileri incelenmiştir. Ayrıca, cürufun hidratasyonu üzerine Cr ve Pb'un etkileri araştırılmıştır. Sodyum silikat (Na₂SiO₃) ağırlıkça %5'lik cüruf ile birlikte kullanılmıştır. Bunun amacı cürufun hidratasyonu için alkali bir faaliyet oluşturmaktır. Cürufun yanında uçucu kül ve alçı taşı içeren katılaştırılmış materyalin fiziksel kararlılığı da incelenmiştir. Çalışma sonucunda, cürufa alçı taşı ilave edildiği zaman katılaştırmış materyalin basınç dayanımının arttığı gözlenmiştir. Bu olayda oluşan fazlar mikro yapının yoğunlaşmasına sebep olmuştur, aynı zamanda ağır metal iyonlarının sızma miktarlarının da azaldığı görülmüştür. Aynı şekilde, cürufa uçucu kül eklendiği zaman da basınç dayanımı artmış ve alüminyum hidratların oluşumu ve iyon değişimi ile sızma miktarları azalmıştır. Katılaştırmış cürufun hidrate olmuş yapısı sayesinde, fiziksel kapsülleme oluşmuş ve kurşun iyonları çoğunlukla kararlı olmuştur. Sonuç olarak, ortamda krom iyonları varlığında, alüminyum hidratların yapısındaki alüminyum atomları ile katı solüsyon içindeki bir başka iyonla oluşturduğu bileşik sayesinde, temelde katılaştırmanın olduğu gözlenmiştir.

Jang ve Kim (2000), yaptıkları bir çalışmada, maden atıklarının ve uçucu külün elementel kompozisyonunun belirlenmesi için üç tip asidik çözelti (0,1 N HCl, HNO₃-HClO₄ ve HNO₃-HCl) uygulamışlardır. Ayrıca, kimyasal fraksiyonların belirlenmesi için bir ardışık ekstraksiyon prosedürü gerçekleştirilmiştir. Katılaştırmış ve kararlı hale gelmiş materyal için uygun çimento, atık ve uçucu kül oranının tespit edilmesi amacıyla 3., 7. ve 28. günlerde basınç dayanımı ölçümleri yapılmıştır. En yüksek dayanımın elde edildiği karışım oranı %85 çimento, %5 maden atıkları ve %10 uçucu kül şeklindedir. Maden atıklarının ve uçucu külün fizikokimyasal özelliklerinin, hava şartlarına ve ayrıca kimyasal reaksiyonlara karşı dayanıklı olan çevresel nötr bileşiklerin oluşumuna karşı, etkili olduğu gözlenmiştir. Özellikle Cd ve Cr'un diğer elementlere göre değişebilir formlarda daha yüksek bir fraksiyona sahip olduğu

tespit edilmiştir. Ayrıca, K/K işleminde hazırlanan numunelerin daha uzun süreler nem odasında bekletilmeleri durumunda, ağır metal sızma miktarının azaldığı görülmüştür.

Janusa vd. (2000), ağır metal olarak ağırlıkça %10 ve %15'lik kurşun nitrat kullanarak bu atığın yaygın bir metot olan K/K işlemi ile en ekonomik ve en etkili bir biçimde arıtımı üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada atık/çimento karışımına şeker kamışı posası katkı olarak ilave edilmiştir. Hazırlanan karışımlar, 24 °C'de 7, 14 ve 28 gün nem odasında bekletilmiştir. Katkı ilave edilerek hazırlanan katılaştırılmış numunelere TCLP metodu uygulanmıştır. Çalışma sonucunda hazırlanan tüm numunelerde ekstraksiyondaki kurşun konsantrasyonunun yaklaşık 0,5 mg/L olduğu bulunmuştur. Bu numunelerin katkı içermediği durumda ekstraktaki kurşun konsantrasyonlarının %10'luk kurşun içeren numunelerde 5 mg/L, %15'lik kurşun içeren numuneler için 45 mg/L olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar da, kurşunun K/K işlemi ile arıtımında çimentoya şeker kamışı posası ilave edilmesinin etkili olduğunu göstermiştir.

Park (2000), yapmış olduğu çalışmada ağır metal içeren zararlı atıkların katılaştırma ve kararlılaştırmasını araştırmak için üç farklı katılaştırma materyali kullanmıştır. Bu materyaller, Portland çimento (OPC), klinker fırın tozu (CKD) değiştirilmiş OPC ve CKD ile hızlı katılaştırmayı sağlayan bir madde (QSA) içeren OPC'sudur. Bu araştırmada, kullanılan CKD'undaki yüksek alkaliler katılaşma ve çimentonun hidrasyonunu hızlandırıcı ve QSC ise hızlı katılaştırıcı ve çimentonun basınç dayanımını artırıcı etki yapmaktadır. Çelik endüstrisindeki ağır metallere K/K işlemi uygulandığında, yüksek alkali CKD tozu içeren modifiye çimento ile atık formundan sızan ağır metalin azaldığı ve atık formunun basınç dayanımının arttığı gözlenmiştir. CKD ve QSA içeren çimento ile K/K işlemi uygulandığında da sızıntıdaki ağır metal miktarının çok az olduğu, hidrat oluşumunun çok fazla olması nedeniyle yüksek basınç dayanımının elde edildiği tespit edilmiş ve çok ağır metal içeren zararlı atıkların kararlılaştırılmasında en etkili yöntemin bu olduğu sonucuna varılmıştır.

Valls ve Vazquez (2000) tarafından, zehirlilik potansiyeline sahip evsel atıksu arıtma tesisi çamuru %50 orana kadar Portland çimento ve termik santral uçucu külü ve sertleşme hızlandırıcı ilavesi ile denenmiş ve Portland çimento ile katılaştırmanın uygun olduğu, uçucu kül katılmasının katılaşmayı geciktirdiği ve %2-3 arasında sertleşme hızlandırıcı madde katmanın etkili olduğu tespitleri yapılmıştır.

Li vd. (2001), elektrik panolarının işlendiği proses atıksularından kaynaklanan ve yüksek miktarda bakır, çinko ve kurşun ihtiva eden atık çamuru adi Portland çimentosuyla katılaştırıp

atığı bertaraf etmeye çalışmışlardır. Bir dizi ardışık ekstraksiyon işlemleri neticesinde ağır metallerin kimyasal özelliklerini ve sızma hareketlerini belirlemeye çalışmışlardır. Sızdırma deneysel işlemlerinde bu metallerin eğilimi, ortamdaki alkali yapı ile ortamın asit tamponlama kapasitesine bağlı olduğu ortaya çıkmıştır. Sızdırma esnasında ortamın pH'sının düşmesi ile eluata geçen ağır metal konsantrasyonunda bir artış olduğu saptanmıştır.

Pereira (2001), yaptığı bir çalışmada çimento ile birlikte uçucu külün yardımcı katılaştırıcı madde olarak kullanılmasını araştırmıştır. Çalışmada düşük Ca içeren küllerle çalışılmıştır. 1:1 oranında atık ve uçucu kül karışımına pasta kıvamı verecek ölçüde su katarak (su/atık karışım: 0,25) yer yer pH'nın 12 civarında olup olmadığı kontrol edilmiştir. Bunun için de atık karışımından 5 g alarak 100 ml distile suda çözerek karışımın pH değeri kontrol altında tutulmuştur. Sonra bu karışım silindirik plastik kalıplara doldurularak (28 mm çap ve 30 mm yükseklik) sıkıştırılmış ve 28 gün sonunda oluşan kalıplar 0,25 ve 4 mm boyutunda olacak şekilde elenerek iki farklı sızma deneyine (DIN ve TCLP) tabii tutulmuştur. Sızma deneyinde ortamın pH aralığının metallerin çözünürlüğünde kritik rol oynadığı belirtilerek bu aralığın TCLP testinde pH: 8,0-11,3 ve DIN testinde ise pH: 9,4-10,3 olduğu belirtilmiştir. Ayrıca deneysel çalışmalardan elde ettiği veriler ışığında, Pb, Zn, Cr ve Cd'un önerilen sınırların altında kaldığı gözlemlenmiştir.

Cioffi vd. (2002) tarafından, %10,05 Cr_2O_3 , %1,50 NiO ve %0,06 CdO içeren ve flokülanattan kaynaklanan %75,58 Al_2O_3 de bulunduran galvanik çamur, kalsiyum silikat ve sülföalüminat bağlayıcılar ile bağlanmış ve Cd, Cr ve Ni'in sızma durumları incelenmiştir. %60 atık oranına kadar hidrasyon durumunda bir değişiklik olmamıştır. Kadmiyumun fiziksel ve kimyasal olarak iyi bağlandığı, Cr ve Ni'in tutulmasında ise kimyasal reaksiyonların etken olduğu ve bu malzemelerde çimento ile olan başarı kadar başarı sağlanabildiği belirlenmiştir.

De Angelis (2002) tarafından, araçlarda kullanılan kurşun akülerin geri kazanılması sırasında ağırlıklı olarak demir (%40,8) ve kurşundan (%16,7) oluşmak üzere ayrıca Cu (%1,2) ve diğer metalleri içeren cüruftan İtalya genelinde yılda 33 bin ton atılmak zorunda olduğu belirtilmiş ve katılaştırma çalışmaları yapılmaya çalışılmış ve kurşunun hidrasyonu geciktirme etkisiyle karşılaşılmış ve ilerletilmiş çalışmalara ihtiyaç olduğu ifade edilmiştir.

Youcai vd. (2002) çalışmalarında, evsel katı atık yakma tesisi uçucu külünde bulunan ağır metallerin çimento ile kararlılaştırılmasındaki verimliliği artırmak için kostik ve EDTA ile ağır metallerin yıkanmasından sonra kararlılaştırma ve sodyum sülfür ve thiourea ile metal sülfürler biçiminde bağlanmasını müteakip kararlılaştırma işlemlerinde önemli bir başarı elde

edilmiştir. Bu çalışmanın literatür değerlendirmesinde uçucu küllerin araziye verilmesinin yasak olduğu, düzenli zararlı atık deposuna verilmesinin ve ısı olarak atıktan metallerin uçurularak geri kazanılmasının pahalı yöntemler olduğu ve bu nedenle kimyasal kararlılaştırmanın uygulanmasının uygun olacağı belirtilmiştir. Kararlılaştırmaya tabi tutulmuş malzemenin, depolamaya ilave olarak yol yapımında veya vitrifiye halde daha birçok alanda kullanılabileceği de ifade edilmiştir.

Minocha vd. (2003), sentetik olarak hazırlanmış Cr, Ni, Cd ve Hg nitratlarını içeren ağır metal çamurunu kararlılaştırmak için Portland çimentosu, çimento-uçucu kül ve kireç-uçucu kül bağlayıcıları kullanmışlardır. Çamur bağlayıcı oranları sırasıyla 3,33, 1,43 ve 1,25 alınmış. Katılaştırma üzerine yağ, gres, heksaklorobenzen, trikloroetilen ve fenolün etkisi araştırılmış. Dökülen numuneler 28 gün oda sıcaklığında dinlendirilmiş, yağ, gres ve fenolün numunelerin mukavemeti üzerinde önemli düşüş tespit edilmiş ve buna karşılık HCB ve TCE'nin önemsiz olumsuzluğu olduğu belirlenmiştir.

Idachaba vd. (2003) tarafından, çimentonun hidrasyonuna girişim yapan krom metalinin etkisi, %4,7 ila %8,7 oranında krom nitrat karıştırılmak suretiyle ortamda bulunan T.thiooxidans'ın ve Cr, Ca, Mg ve Al gibi metallerin izlenmesi ile araştırılmıştır. Cr oranındaki artışla katılaştırmanın önemli oranda azaldığı ve buna karşılık mikroorganizma kararlılığında düşme olmadığı sonucuna varılmıştır.

Hills vd. (2003), raporlarında metalleri katılaştırma esnasındaki davranışlarına göre sınıflandırmışlardır.

Halim vd. Pb ve Cd çimento ile katılaştırmanın ardından TCLP deneyine tabi tutmuşlardır. Sızma deneyinde, ekstraksiyon süresi, pH, dane boyutu ve katı/sıvı oranının sızdırma deneyi üzerindeki etkinliklerini araştırmışlardır. %2,3 Pb ve %1,3 Cd içeren numuneleri sırası ile, su/çimento oranı 0,38 ve 0,44 olan harçla karıştırıp, kalıplara döktükten 28 gün sonra katılaştıran kalıplardan çıkarıp, kırma işlemleri neticesinde malzemeyi değişik dane çaplarında öğütüp (2,4 mm-9,5 mm arası) sızma deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalar neticesinde, ortamın pH'sının sızma işleminde en etkili parametre olduğunu ortaya çıkarmışlardır. pH 9 ve üzerinde Cd'un suya geçen miktarının çok düşük (tespit edilemeyecek seviyede) olduğunu belirlemişlerdir. Aynı durum Pb için de geçerlidir. Fakat Pb'nin pH 12'de sızıntı içerisinde bulunabileceğini belirlemişlerdir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 DENEYSEL ÇALIŞMA PLANI

Çalışmalar üç kademedan oluşmaktadır. Birinci kademe, arıtma çamurunun hazırlanması ve kalıplara dökülmesi işlemi; ikinci kademe, hazırlanan kalıpların 28 günün ardından mukavemet deneyine tabi tutulması; üçüncü ve son kademe ise, elde edilen katılaştırılmış-kararlılaştırılmış malzemenin sızıntı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla TCLP deneyinin yapılması kademesidir.

Deneylerde kullanılacak arıtma çamuru yeni çalışılacak bir atık türü olduğu için katılaştırma-kararlılaştırma işleminin performansını görebilmek açısından düşük atık/çimento oranlarından başlanmış ve giderek oran artırılmıştır.

İlk adımda kullanılacak malzemenin temini ve özelliklerinin belirlenmesi yolu izlenmiştir. Deneylerde kullanılan çimento ve katılaştırılıp kararlılaştırılmasının sağlanması amaçlanan arıtma çamurunun temini ve malzemenin özellikleri “Deneysel Çalışma Materyalleri” başlığı altında anlatılmıştır.

Temin edilen atık ve çimento denenmesine karar verilen oranlarda karıştırılmak suretiyle kalıplara dökülüp katılaşması beklenmiştir. Denenen karışım oranları ve karıştırma işlemlerinin ayrıntıları “Deneysel Çalışma Yöntemleri” başlığı altında anlatılmıştır.

Katılaşmış malzeme katılma performansının belirlenmesi maksadıyla basınç dayanımı testine tabi tutulmuştur. Bu işlem deney standardında yer aldığı üzere karıştırma işleminin yapıp karışımın kalıplara dökülmesini takip eden 28. günde gerçekleştirilmiştir. İşlemin ayrıntıları “Deneysel Çalışma Yöntemleri” başlığı altında anlatılmıştır.

Basınç dayanımı testine tabi tutulmuş malzeme, doğal şartlarda maruz kalacağı etkiler göz önünde bulundurularak sıvı ortamına sızmanın varlığı ve miktarının belirlenmesi maksadıyla sızma deneyine tabi tutulmuştur. Sızma deneyi olarak TCLP metodu kullanılmıştır. Bu işlem için malzeme önce kırılıp parçalanmış ve deney için gerekli dane boyutuna gelene değin öğütülmüştür. Deneyin uygulanışı “Deneysel Çalışma Yöntemleri” başlığı altında ayrıntıları ile anlatılmıştır. Tüm bu işlemlerin ardından çıkan neticelerin yorumlanması ve literatür bilgileri ile kıyaslanması yapılmıştır.

5.2 DENEYSEL ÇALIŞMA MATERYALLERİ

5.2.1 Deney Alet ve Cihazları

5.2.1.1 Kullanılan Kalıplar

Çalışmada atıkların belli bir biçimde katılaşması için kalıplar kullanılmıştır. Bu amaçla çapı 45 mm, uzunluğu 90 mm olan plastik kalıplar kullanılmıştır.

Çalışmalarda kullanılan kalıpların resmi Şekil 5.1’de, özellikleri ise Çizelge 5.1’de, verilmiştir.



Şekil 5.1 Çalışmalarda kullanılan kalıplar

Çizelge 5.1 Çalışmalarda kullanılan kalıpların özellikleri

<i>Özellik</i>	<i>Değer</i>
Çap (mm)	45
Uzunluk (mm)	90
Malzemesi	Plastik

5.2.1.2 Distile Su Cihazı

Kalıpların dökülmesi esnasında kullanılan sudan kaynaklanacak girişimlerin önlenmesi maksadıyla Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Laboratuvarında bulunan Distile Su Cihazından elde edilen distile su kullanılmıştır.

Çalışmalarda kullanılan distile su cihazın resmi Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.2 Çalışmalarda kullanılan distile su cihazı

5.2.1.3 Basınç Dayanımı Test Cihazı

Basınç dayanımı deneyleri, Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümüne ait Malzeme Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Basınç dayanımı deneyinde kullanılan cihazın resmi Şekil 5.3’de gösterilmiş olup, cihaza ait teknik bilgi Çizelge 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.3 Çalışmalarda kullanılan basınç deneyi cihazı

Çizelge 5.2 Çalışmalarda kullanılan basınç deneyi cihazına ait teknik bilgiler

<i>Özellik</i>	<i>Değer</i>
Marka-model	Mehmet Vasfi
İmal tarihi	1973
Uygulama basınç hız aralığı	40-60 kg/sn
Yük aralığı	7-35 ton

5.2.1.4 Kesici, Kırıcı ve Öğütücüler

Katılaşmış malzemenin sonraki aşamalarda kullanılması için hazırlanması gerekmektedir. Bu bağlamda katılaşmış malzeme basınç dayanımı deneyine tabi tutulmadan önce eşit uzunluklara getirilip üst ve alt kısımlarının düzgün şekle sokulması gerekir. Bu amaçla malzemeler Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi İnşaat Mühendisliği bölümüne ait Malzeme Laboratuvarında bulunan kesici vasıtasıyla üst ve alt kısımlarından düzlenmiş ve ardından basınç dayanımı deneyi için malzemelere başlık yapılmıştır. Çalışmada kullanılan kesicinin resmi Şekil 5.4’de gösterilmiştir.



Şekil 5.4 Çalışmalarda kullanılan kesici

İlerleyen aşamalarda katılaşmış malzemenin kırılması ve parçalanması gerekmektedir. Bu amaçla Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi İnşaat Mühendisliği bölümüne ait Malzeme Laboratuvarında bulunan kırıcı kullanılmıştır. Arıtma tesisinden sulu şekilde gelip kurutulan arıtma çamurunun çimento ile karıştırılmadan önce homojenliğin sağlanması amacıyla öğütülmesi gerekmektedir. Bu amaçla Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Laboratuvarında yer alan öğütücü kullanılmıştır. Öğütücüye ait resim Şekil 5.5’de verilmiştir.



Şekil 5.5 Çalışmalarda kullanılan öğütücü

5.2.1.5 ICP

ICP cihazı okumaları Mutlu Akü ve Malzemeleri San. A.Ş.'ye ait Tuzla Üretim Tesislerindeki Kimya Laboratuvarında bulunan “Varian VISTA AX CCD Simultaneous ICP-AES” marka ICP cihazı ile yapılmıştır. Kullanılan cihazın resmi Şekil 5.6’da gösterilmiş olup, cihaza ait teknik bilgi Çizelge 5.3’de verilmiştir.



Şekil 5.6 Çalışmalarda kullanılan ICP cihazı

Çizelge 5.3 Çalışmalarda kullanılan ICP cihazına ait teknik bilgiler

<i>Özellik</i>	<i>Değer</i>
Marka-model	Varian VISTA AX CCD Simultaneous ICP-AES
İmal tarihi	2002
Ölçtüğü elementler	Metaller
Hassasiyet	1×10^{-7}

5.2.2 Deney Malzemeleri

5.2.2.1 Çimento

Çalışmalarda PÇ 32,5, PÇ 42,5 ve PÇ 52,5 tipinde 3 sınıf çimento kullanılmıştır. Çimentolar Nuh Çimento Fabrikasından temin edilmiştir. Çimentoların içerikleri Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4 Çalışmalarda kullanılan çimento tiplerinin içerikleri

<i>İçerik</i>	<i>Çimento Tipi</i>		
	PÇ 32,5	PÇ 42,5	PÇ 52,5
	Miktar (%)	Miktar (%)	Miktar (%)
SiO ₂	33,74	20,91	21,04
Al ₂ O ₃	7,75	4,00	3,96
Fe ₂ O ₃	4,50	3,61	3,98
CaO	43,14	64,85	65,23
MgO	1,33	0,97	0,98
SO ₃	2,14	2,29	2,25
K ₂ O	0,84	0,57	0,59

5.2.2.2 Atık

Çalışmalarda, Mutlu Akü ve Malzemeleri San. A.Ş.'ye ait akümülatör üretim fabrikasında yer alan tesis içi endüstriyel atıksuların arıtıldığı kimyasal arıtma tesisinden çıkan arıtma çamuru kullanılmıştır. Kullanılan arıtma çamurunun muhtevası Çizelge 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.5 Çalışmalarda kullanılan arıtma çamurunun muhtevası

<i>İçerik</i>	<i>Miktar</i>
Nem muhtevası (%)	75
Pb (mg/L)	615
Cd (mg/L)	0,073
Cr (mg/L)	12,68
Cu (mg/L)	5,0
Fe (mg/L)	300
Ni (mg/L)	2,81

5.3 DENEYSEL ÇALIŞMA YÖNTEMLERİ

Bu bölümde, akümülatör imalat tesisinden arıtma çamurunun alınıp da çimento ile karıştırılıp katılaştırma işlemlerinin yapılıp ürünün mukavemet ve sızma özelliklerinin belirlenmesine kadar yapılan deneysel işlemler anlatılmıştır.

5.3.1 Kalıpların Hazırlanması

Çalışmada kullanılacak atıklar, Mutlu Akü ve Malzemeleri San. A.Ş.'nin Tuzla'daki tesisinde bulunan endüstriyel atıksu arıtma tesisinden çıkan arıtma çamurundan alınmıştır. İlk aşamada alınan çamurun nem muhtevası ve içeriği tespit edilmiştir.

Nem muhtevası, çamurun etüvde 105 °C'de 24 saat bekletilmesi sonucu oluşan ağırlık kaybının yüzde hesabı ile bulunmuştur. Çamurun içeriği ise ICP cihazı ile tespit edilmiştir. Bu maksatla kurutulmuş atıktan alınan 1 g örnek nitrik asit ile ısıtılarak 10 dakika kadar muamele edilmesinin ardından Watman 42'lik filtre kâğıdından süzölmüş ve süzöntü içeriği ICP ile okunmuştur.

Nem muhtevası ve içeriği tespit edildikten sonra atıklar su muhtevasının katılma üzerinde bir etkinsin olup olmadığının anlaşılması için kurutulmaksızın içerisinde var olan su ile birlikte çimentoyla karıştırılmıştır. Bir sonraki denemede ise kurutulmuş atık ile çalışılmıştır.

Kurutulmuş atık ile yapılan denemede atık homojenliğinin sağlanması amacıyla çalışmada kullanılacak tüm çamur 105 °C'de etüvde 24 saat bekletilmesi ile tek seferde kurutulmuştur. Kurutulmuş çamur öğütücü vasıtasıyla toz haline getirilmiş ve homojenliği sağlamak maksadıyla iyice karıştırılmış daha sonra kalıp dökme işlemine geçilmiştir.

Homojenliği sağlanmış toz halindeki çamur farklı oranlarda atık-çimento oranları ile karıştırılmıştır. Kullanılacak arıtma çamuru yeni çalışılacak bir atık olduğu için düşük atık/çimento oranlarından başlanmıştır. Hazırlanan karışım kalıplara dökölmüş olup 28 gün sonunda mukavemet deneylerine tabi tutulmak üzere beklemeye alınmıştır.

Karışımlar el ile hazırlanmış, karıştırma da el ile yapılmıştır. Ayrıca kalıba dökölen atık-çimento karışımının kalıba tam oturması ve içindeki hava boşluklarının alınması için kalıplar sarsılmış ve zemine vurma yoluna gidilmiştir.

Çalışmalarda hazırlanan atık-çimento karışım oranları Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6 Hazırlanan atık-çimento karışım oranları

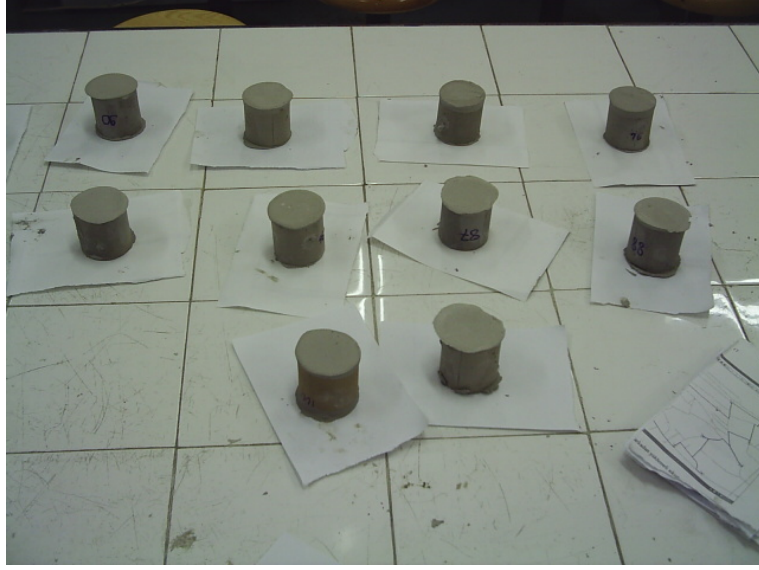
<i>Numune No</i>	<i>Çimento Miktarı (g)</i>	<i>Atık Miktarı (g)</i>	<i>Su Miktarı (ml)</i>	<i>Toplam Miktar (g)</i>	<i>Çimento Oranı (%)</i>	<i>Atık Oranı (%)</i>
1	120	0	50	120	100,0	0,0
2	118	2	50	120	98,3	1,7
3	116	4	50	120	96,7	3,3
4	114	6	50	120	95,0	5,0
5	108	12	50	120	90,0	10,0
6	90	30	50	120	75,0	25,0
7	50	50	50	100	50,0	50,0
8	25	75	50	100	25,0	75,0

5.3.2 Katılaştırılmış Malzemenin Mukavemetinin Belirlenmesi

Kalıplara dökülen karışımlar 28 gün boyunca kurumaya bırakılmıştır. Mukavemet deneyine tabi tutulacak beton örnekleri 28 günlük bu süreyi katılaştırma oranlarının ve mukavemetlerinin yüksek olması için su kürü içerisinde geçirirler. Ancak bu çalışmada, çalışmanın uygulamaya dönük olması ve uygulamada da katılaştırılmış malzemenin mukavemetinin artması için sulanması gibi bir durumun olmayacağı göz önünde bulundurularak kalıplar su kürüne tabi tutulmamışlardır. Burada amaç, çalışmanın en kötü şartları temsil etmesinin sağlanmasıdır.

28 gün bekleyen katılaştırılmış malzeme kalıplardan çıkarılmış ve mukavemet deneyine tabi tutulmak üzere hazırlanmaya başlanmıştır. Mukavemet deneyine tabi tutulacak kalıplarının boylarının eşit ve üst ve alt kısımlarının da düz olması gerekmektedir. Bu maksatla kesici vasıtasıyla kalıpların üst ve alt kısımları kesilerek düzlenmiştir. Pürüzsüzlüğü sağlamak amacıyla üst ve alt kısımlarına çimento ile harç yapılarak sürülmüş ve deneye hazır hale getirilmiştir. Kalıplara yapılan başlıklar Şekil 5.7’de gösterilmiştir.

Basınç deneyinin yapılacağı cihazın iki ağzı arasına kalıp yerleştirilip ağızlar kapatılmaya başlanmış ve kalıpların kırıldığı ilk anki basınç değerleri kaydedilmiştir. Okunan değer kesit alana bölünerek mukavemet bulunmuştur. Deney neticeleri bir sonraki bölümde verilmiştir. Kalıplara mukavemet deneyinin uygulanışı ise Şekil 5.8’de verilmektedir.



Şekil 5.7 Malzemelere başlık yapılması



Şekil 5.8 Mukavemet deneyinin uygulanışı

5.3.3 Katılaşmış Malzemenin Sızma Özelliklerinin Belirlenmesi

Mukavemet deneyine tabi tutulan katılaşmış malzeme, ardından sızma özelliklerinin tespiti için TCLP deneyine tabi tutulmuştur. TCLP deneyinin yapılışı daha önceki bölümlerde açıklanmıştır.

TCLP deneyi için malzemenin 9,5 mm ve altında dane çapına sahip olması gerektiğinden katılaşmış malzeme el ile havanda dövülmek suretiyle tüm malzeme 9,5 mm'lik elekten geçecek şekilde öğütülmüştür.

Malzemenin öğütülmesinin ardından deneyde kullanılacak ekstraksiyon sıvısının tespiti aşamasına gelinmiştir. Bu amaçla deneyde anlatıldığı üzere 5 g atık 96,5 mL distile su ile birlikte alınıp 5 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. pH ölçümü yapılmış ve pH 5'den büyük olduğu için yine deney prosedürüne göre 3,5 mL 1 N HCl ilave edilmiş, kabın ağzı kapatılarak 50 °C'ye kadar ısıtılmış ve 10 dakika bu sıcaklıkta kalması sağlanmıştır. 10 dakikanın sonunda oda sıcaklığına gelmesi için kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır. Çözelti soğuduktan tekrar pH ölçümü gerçekleştirilmiş ve pH yine 5'den büyük olduğu için deney prosedürüne göre ekstraksiyon sıvısı 2'nin kullanılacağına karar verilmiştir. Bu işlem her bir kalıp için gerçekleştirilmiş olup kalıpların tümünde ekstraksiyon sıvısı 2'nin kullanılması gerektiği görülmüştür.

Ekstraksiyon sıvısı 2'nin hazırlanışı ise şöyledir. 5,7 ml glacial asetik asit alınıp 100 ml'ye distile su ile tamamlanır. Hazırlanan çözeltinin pH'sı $2,88 \pm 0,5$ ise çözelti doğru hazırlanmıştır.

Öğütülmüş ürün ağırlıkça 1:20 oranında olacak şekilde ekstraksiyon sıvısı ile karıştırılmış ve 18 saat müddetince çalkalanmıştır. 18 saatin sonunda çözelti 0,6–0,8 µm'lik cam fiber filtreden 50 psi'lik basınç altında süzölmüş ve süzöntü ICP'de okunmuştur. Neticeler bir sonraki bölümde verilmiştir.

6. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmanın temel hedefini oluşturan akümülatör fabrikası atıksu arıtma tesisi çamurlarının piyasada bulunan çimento türleri ile K/K işlemine tabi tutulabilirliğini araştırmak için yapılan ve her ikisi işin olabilirliğini değişik yönlerden irdeleyen a) mukavemet ve b) sızabilirlik (TCLP) testleri için elde edilen sonuçlar bu kısımda sunulmuş ve değerlendirilmiştir.

Deneysel çalışma yöntemleri başlığı altında anlatıldığı üzere iki deneme gerçekleştirilmiş, biri arıtma çamurunun suyu alınmadan direk çimento ile muamele edildiği katılaştırma denemesi, ikincisi ise arıtma çamurunun suyunun alınıp kurutulup, toz haline getirildikten sonra çimento ile katılaştırılması denemesidir. Her iki denemenin deney neticeleri birbiri ile paralellik gösterdiği için bu tez kapsamında sadece kurutulmuş atık ile yapılan denemelerin deney neticelerime yer verilmiştir.

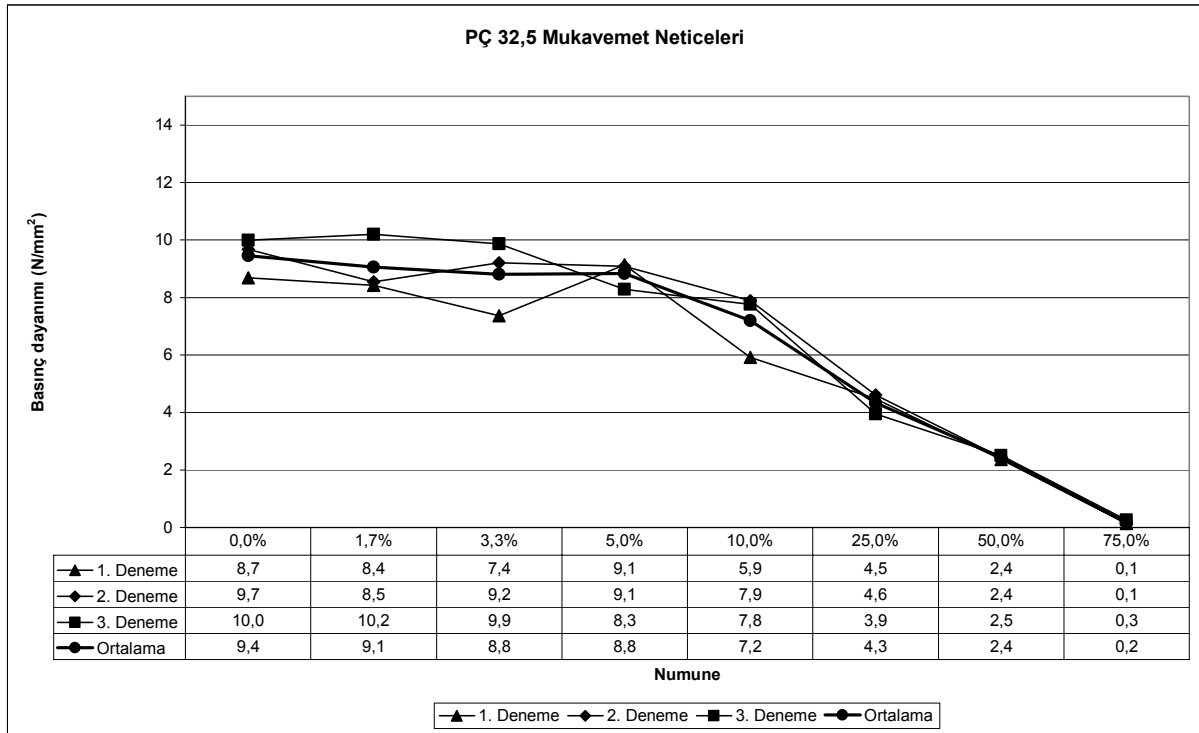
6.1 MUKAVEMET DENEYİ NETİCELERİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Üç farklı çimento tipi (PÇ 32,5, PÇ 42,5 ve PÇ 52,5) ile K/K olabilirlik araştırması için dökülen kalıplar, 28. günün ardından açıldıktan sonra yapılan mukavemet deneylerinde elde edilen neticeler Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Katılaşımlı malzemenin mukavemet deneyi neticeleri

<i>Numune No</i>	<i>1. Deneme (N/mm²)</i>	<i>2. Deneme (N/mm²)</i>	<i>3. Deneme (N/mm²)</i>	<i>Ortalama (N/mm²)</i>
PÇ 32,5-1 (%0)	8,7	9,7	10,0	9,4
PÇ 32,5-2 (%1,7)	8,4	8,5	10,2	9,1
PÇ 32,5-3 (%3,3)	7,4	9,2	9,9	8,8
PÇ 32,5-4 (%5)	9,1	9,1	8,3	8,8
PÇ 32,5-5 (%10)	5,9	7,9	7,8	7,2
PÇ 32,5-6 (%25)	4,5	4,6	3,9	4,3
PÇ 32,5-7 (%50)	2,4	2,4	2,5	2,4
PÇ 32,5-8 (%75)	0,1	0,1	0,3	0,2
PÇ 42,5-1 (%0)	12,6	12,2	13,6	12,8
PÇ 42,5-2 (%1,7)	11,0	11,4	11,8	11,4
PÇ 42,5-3 (%3,3)	8,8	9,5	10,5	9,6
PÇ 42,5-4 (%5)	11,2	10,5	10,1	10,6
PÇ 42,5-5 (%10)	10,8	12,5	12,8	12,0
PÇ 42,5-6 (%25)	6,4	6,6	6,2	6,4
PÇ 42,5-7 (%50)	3,0	3,3	3,2	3,2
PÇ 42,5-8 (%75)	0,3	0,3	0,5	0,4
PÇ 52,5-1 (%0)	37,4	41,0	40,6	39,7
PÇ 52,5-2 (%1,7)	24,2	28,4	27,8	26,8
PÇ 52,5-3 (%3,3)	31,6	32,7	35,8	33,3
PÇ 52,5-4 (%5)	23,0	26,4	27,1	25,5
PÇ 52,5-5 (%10)	27,9	21,4	28,3	25,9
PÇ 52,5-6 (%25)	21,4	19,6	19,9	20,3
PÇ 52,5-7 (%50)	10,8	6,4	8,3	8,5
PÇ 52,5-8 (%75)	0,7	0,1	0,8	0,5

PÇ 32,5'luk çimento ile hazırlanan kalıplarının mukavemet neticeleri Şekil 6.1 'de verilmiştir.



Şekil 6.1 PÇ 32,5'luk çimento kullanılarak hazırlanan numunelerin basınç dayanımları

Şekil 6.1 incelendiğinde görülecektir ki atık oranı arttıkça mukavemet de buna bağlı olarak düşmektedir. Ancak atık oranının düşük olduğu denemelerde bir salınım görülmektedir ki bu da harcın hep aynı karıştırılmadığının, bunun sağlanmasının elde edilmesinde zorlanıldığını göstermektedir. Buna karşın elde edilen neticeler ile genel bir düşüşün olduğu ve istenen mukavemet oranının seçilmesi durumunda atık oranının hesaplanabileceği görülmektedir.

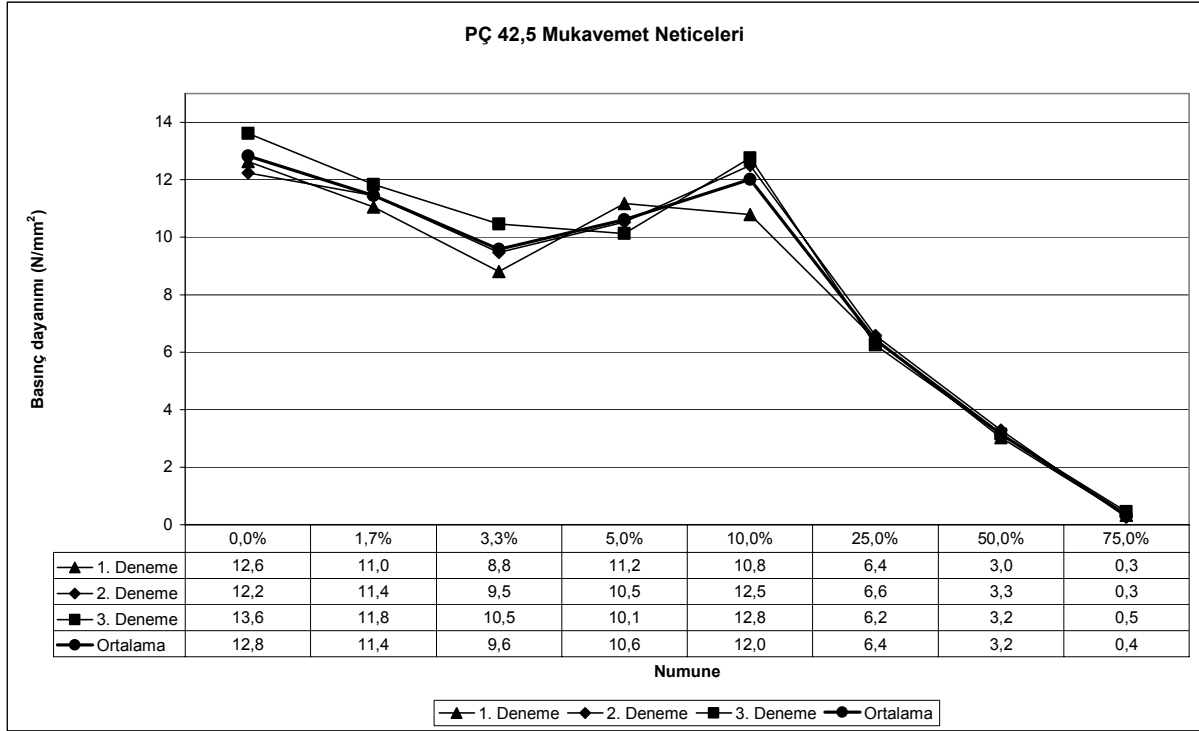
PÇ 42,5'luk çimento ile hazırlanan kalıplarının mukavemet neticeleri Şekil 6.2'de verilmiştir.

Şekil 6.2'ye bakıldığında genel bir düşüşün varlığı görülmekle birlikte %10'luk atığın bulunduğu 5 numaralı denemelerin mukavemet neticelerinin öncekilere kıyasla yüksek çıktığı görülmektedir. Ancak bu, 5 numaralı denemelerin yanlış yapıldığını değil önceki 3 küçük atık oranı ile çalışılmış denemelerin harcının homojen olarak karıştırılmadığının, bu nedenle 2,3 ve 4 numaralı denemelerin mukavemet değerlerinin daha düşük çıktığını gösterir.

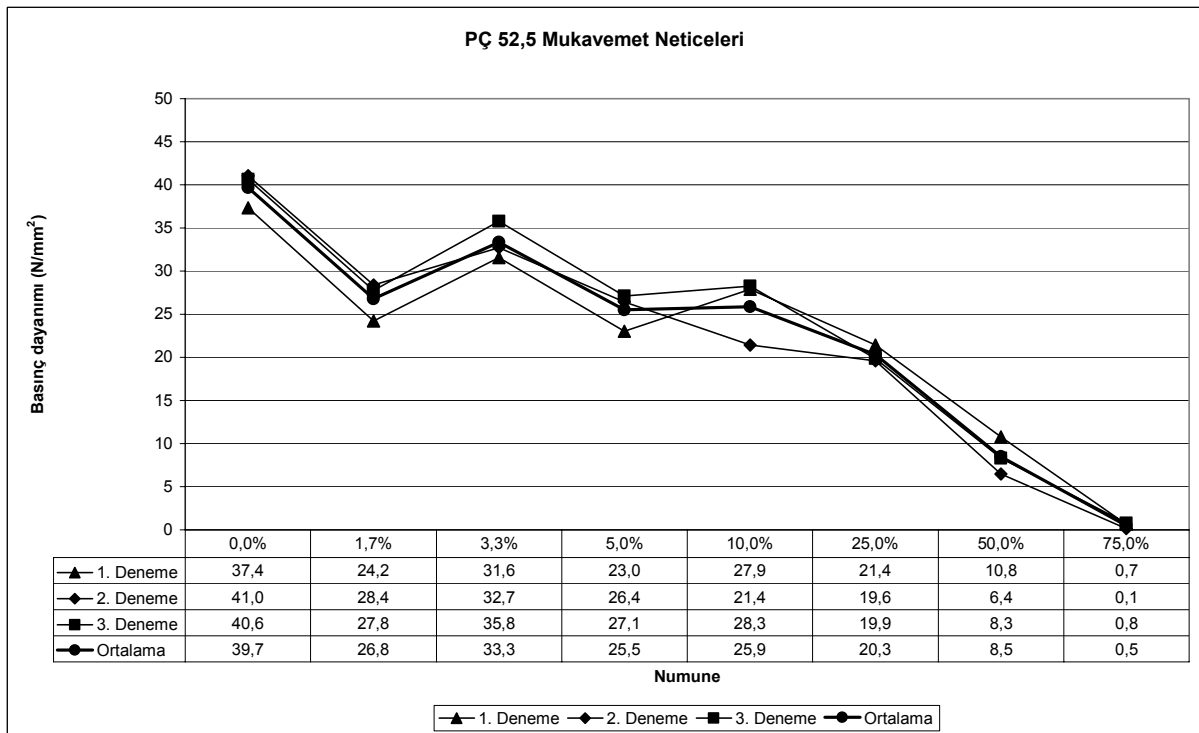
PÇ 52,5'luk çimento ile hazırlanan kalıplarının mukavemet neticeleri Şekil 6.3'de verilmiştir.

Şekil 6.3 incelendiğinde önceki iki şekilden de görülen atık oranının azalması ile mukavemetin düşmesinin PÇ 52,5 tipi çimento da aynı şekilde gerçekleştiği görülmektedir.

Yine aynı şekilde %5'ten düşük atık oranlarında mukavemet neticelerinde bir salınımın varlığı burada da dikkati çekmektedir.

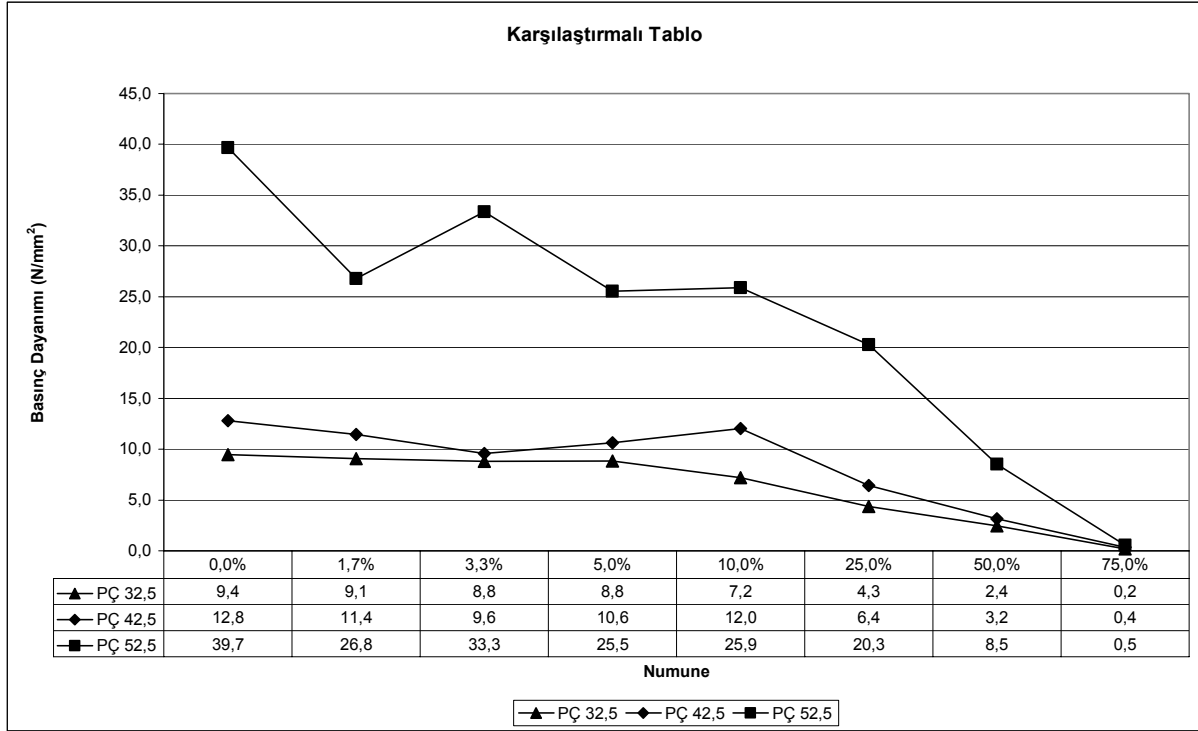


Şekil 6.2 PÇ 42,5'luk çimento kullanılarak hazırlanan numunelerin basınç dayanımları



Şekil 6.3 PÇ 52,5'luk çimento kullanılarak hazırlanan numunelerin basınç dayanımları

PÇ 32,5, PÇ 42,5 ve PÇ 52,5'luk çimentolar kullanılarak hazırlanmış kalıpların mukavemet deneyi neticeleri karşılaştırmalı olarak Şekil 6.4'de verilmiştir.



Şekil 6.4 Farklı çimento tiplerinin basınç dayanımlarının karşılaştırılması

Şekil 6.4'den görüldüğü gibi çimentonun mukavemet değeri arttıkça katılaştırma sonucu çıkan mukavemet değerleri de artmaktadır. Buna göre çimento tipleri düşükten yüksek mukavime doğru PÇ 32,5, PÇ 42,5 ve PÇ 52,5 şeklinde sıralanabilir. PÇ 52,5'luk çimento tipi ile yapılan denemelerde en yüksek mukavemet değerleri elde edilmiştir. Bununla birlikte tüm çimento tiplerinde karışımın içerisindeki atık oranı arttıkça mukavemet de genel bir düşüş sergilemektedir.

TS EN 206-1 Beton - Bölüm 1: Özellik, performans, imalat ve uygunluk standardına göre betonlar basınç dayanımlarına göre sınıflandırılırlar. 8 N/mm²'den başlayan bu dayanım 100 N/mm²'ye kadar çıkmaktadır. Bu çalışmada elde edilen basınç dayanımları da bu sınıflandırma içinde iyi beton sınıfında yer alacak atık/çimento oranlarını ihtiva etmektedir.

6.2 TCLP DENEY NETİCELERİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Mukavemet deneyinin ardından katılaşmış malzeme sızma deneyine tabi tutulmuş ve Pb, Cd, Cr, Cu ve Ni metallerinin sızan miktarları ICP cihazı ile okunmuştur. ICP ile okunan değerler Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2 Katılaşımlı malzemenin sızma deneyi (TCLP) neticeleri

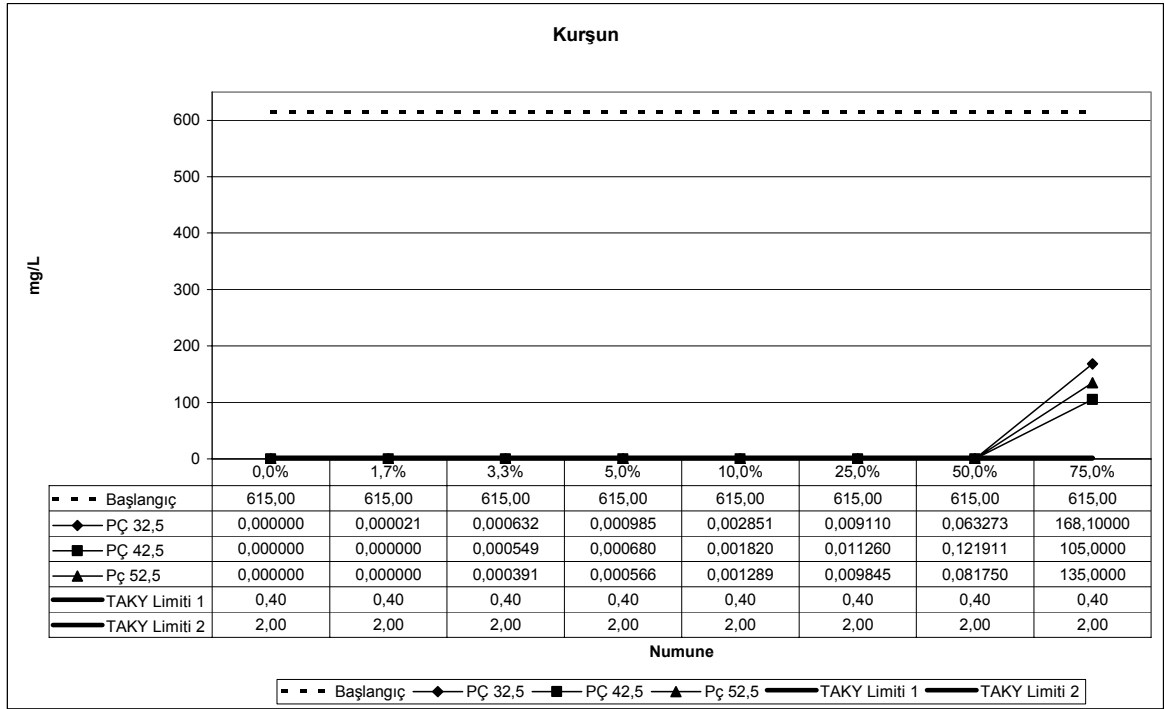
<i>Numune No</i>	<i>Pb mg/L</i>	<i>Cd mg/L</i>	<i>Cr mg/L</i>	<i>Cu mg/L</i>	<i>Ni mg/L</i>
PÇ 32,5-1 (%0)	0,000000	0,000000	0,126940	0,000000	0,017784
PÇ 32,5-2 (%1,7)	0,000021	0,000616	0,076352	0,000000	0,005397
PÇ 32,5-3 (%3,3)	0,000632	0,000971	0,086799	0,000000	0,012270
PÇ 32,5-4 (%5)	0,000985	0,000000	0,076989	0,002002	0,000000
PÇ 32,5-5 (%10)	0,002851	0,000000	0,069763	0,035585	0,000000
PÇ 32,5-6 (%25)	0,009110	0,000938	0,050162	0,292830	0,000000
PÇ 32,5-7 (%50)	0,063273	0,001206	0,027181	0,702390	0,317980
PÇ 32,5-8 (%75)	168,10000	0,047912	0,031688	3,770200	2,286100
PÇ 42,5-1 (%0)	0,000000	0,001425	0,055803	0,005462	0,000000
PÇ 42,5-2 (%1,7)	0,000000	0,000000	0,055163	0,006811	0,000000
PÇ 42,5-3 (%3,3)	0,000549	0,002569	0,044877	0,010231	0,000000
PÇ 42,5-4 (%5)	0,000680	0,001066	0,024360	0,012031	0,000000
PÇ 42,5-5 (%10)	0,001820	0,000000	0,020325	0,031717	0,000000
PÇ 42,5-6 (%25)	0,011260	0,000000	0,024697	0,158510	0,000000
PÇ 42,5-7 (%50)	0,121911	0,001357	0,048261	0,814050	0,000000
PÇ 42,5-8 (%75)	105,0000	0,033395	0,025488	3,902800	1,259600
PÇ 52,5-1 (%0)	0,000000	0,000000	0,008496	0,007320	0,000000
PÇ 52,5-2 (%1,7)	0,000000	0,000802	0,014304	0,002211	0,000000
PÇ 52,5-3 (%3,3)	0,000391	0,000000	0,019971	0,011608	0,000000
PÇ 52,5-4 (%5)	0,000566	0,000985	0,017330	0,009166	0,000000
PÇ 52,5-5 (%10)	0,001289	0,000000	0,013900	0,035227	0,000000
PÇ 52,5-6 (%25)	0,009845	0,000000	0,021926	0,171440	0,000000
PÇ 52,5-7 (%50)	0,081750	0,000625	0,050091	0,851630	0,000000
PÇ 52,5-8 (%75)	135,0000	0,019084	0,007391	3,233300	0,044865

Katılaşmış materyalin depo sahalarında depolanacağı senaryosu üzerine hareket edilerek sızma testi sonucu sızıntıda okunan metal konsantrasyonları TAKY Ek 11A’da yer alan “Atıkların Düzenli Depo Tesislerine Depolanabilme Kriterleri”ne göre kıyaslanmıştır. TAKY Ek 11A’da bulunan “Atıkların Düzenli Depo Tesislerine Depolanabilme Kriterleri” Çizelge 6.3’de verilmiştir.

Çizelge 6.3 Atıkların düzenli depo tesislerine depolanabilme kriterleri

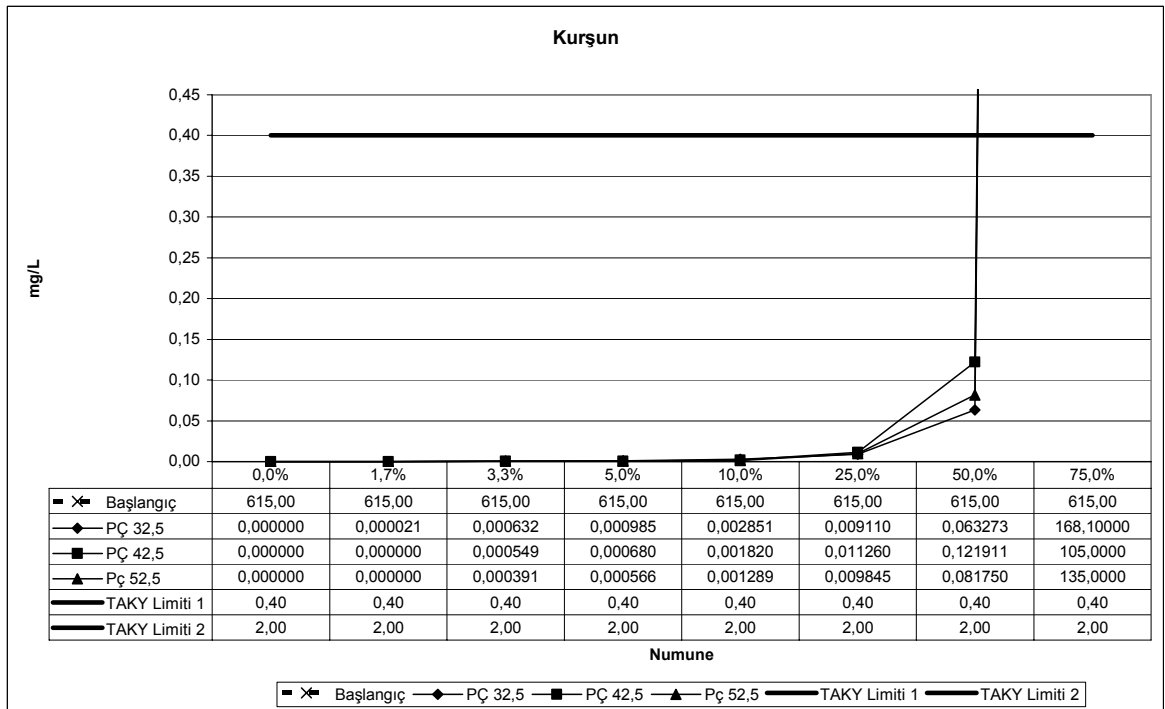
<i>İçerik</i>	<i>Konsantrasyon mg/L</i>
Pb	0,4-2,0
Cd	0,1-0,5
Cr	0,1-0,5
Cu	2-10
Ni	0,4-2,0

PÇ 32,5, PÇ 42,5 ve PÇ 52,5’luk çimento tipleri ile hazırlanan katılaşmış malzemelerin TCLP deneyleri neticesindeki Pb konsantrasyonları, başlangıç Pb konsantrasyonu ve TAKY Ek 11A Atıkların Düzenli Depo Tesislerine Depolanabilme Pb limit konsantrasyonları Şekil 6.5’de birlikte verilmiştir.



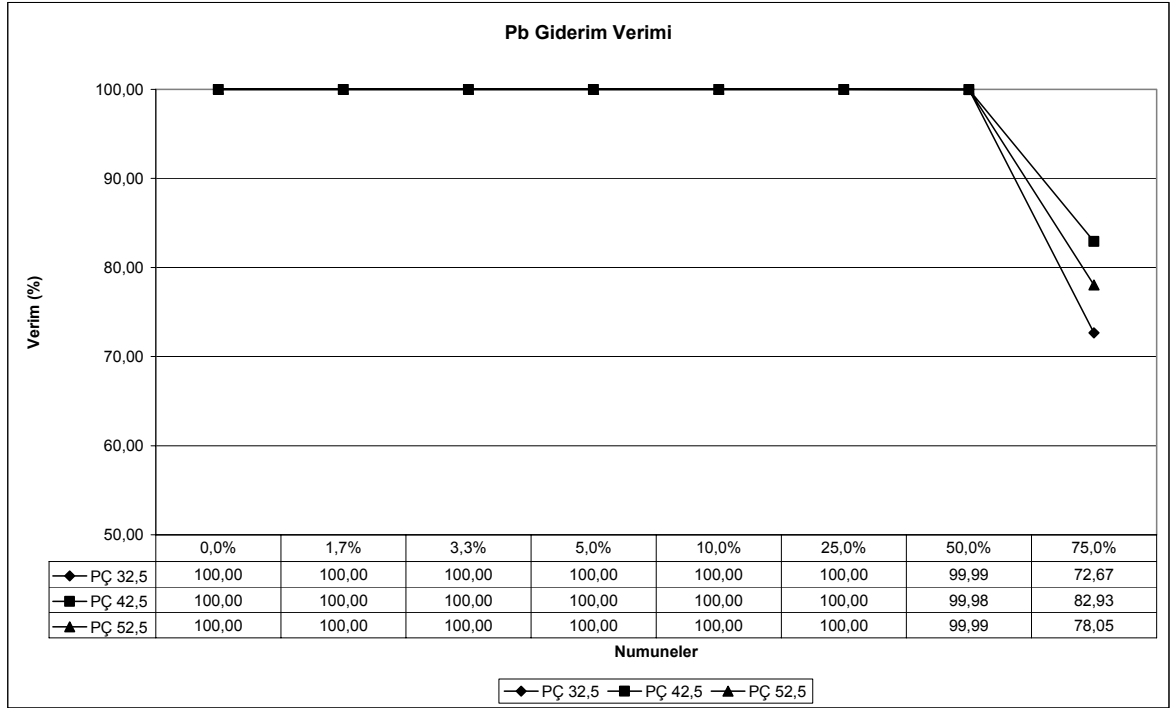
Şekil 6.5 K/K işlemi öncesi ve sonrası Pb konsantrasyonları

Şekil 6.5'in daha iyi görülüp anlaşılabilmesi için ölçeği büyütülmüş hali Şekil 6.6'da gösterilmiştir.



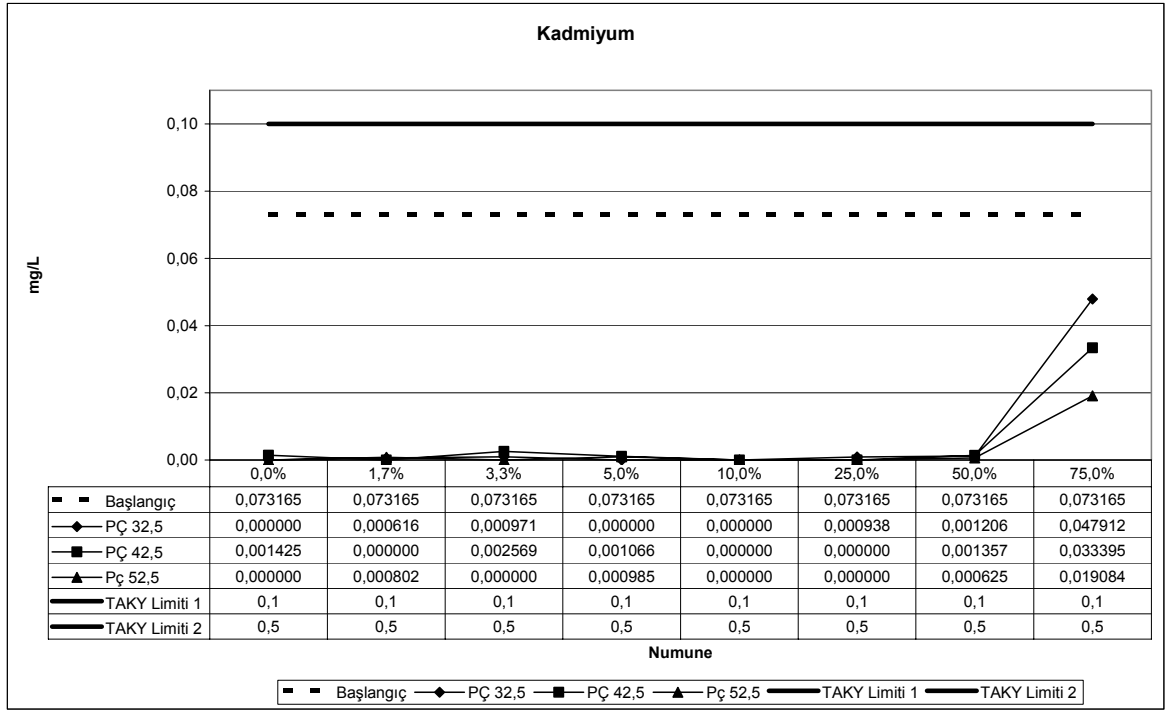
Şekil 6.6 K/K işlemi öncesi ve sonrası Pb konsantrasyonları (2)

K/K işleminde Pb giderim verimi ise Şekil 6.7’de verilmiştir.



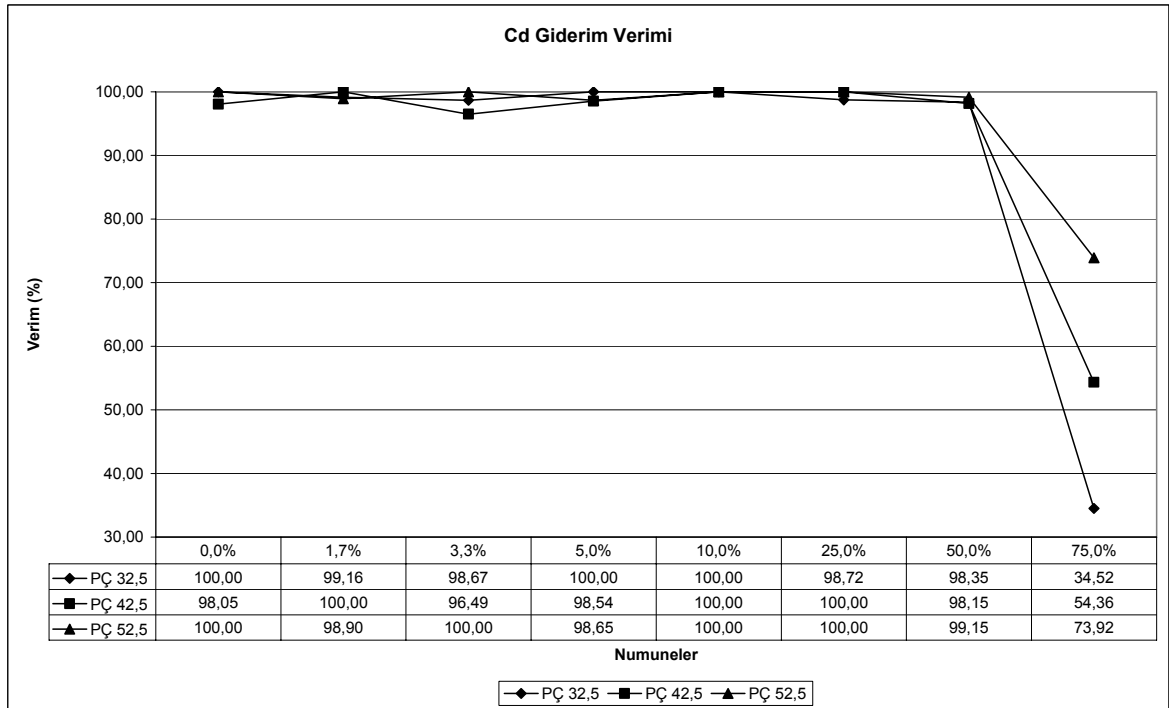
Şekil 6.7 K/K işleminde Pb giderim verimi

PÇ 32,5, PÇ 42,5 ve PÇ 52,5’luk çimento tipleri ile hazırlanan katılaşmış malzemelerin TCLP deneyleri neticesindeki Cd konsantrasyonları, başlangıç Cd konsantrasyonu ve TAKY Ek 11A Atıkların Düzenli Depo Tesislerine Depolanabilme Cd limit konsantrasyonları Şekil 6.8’de birlikte verilmiştir.



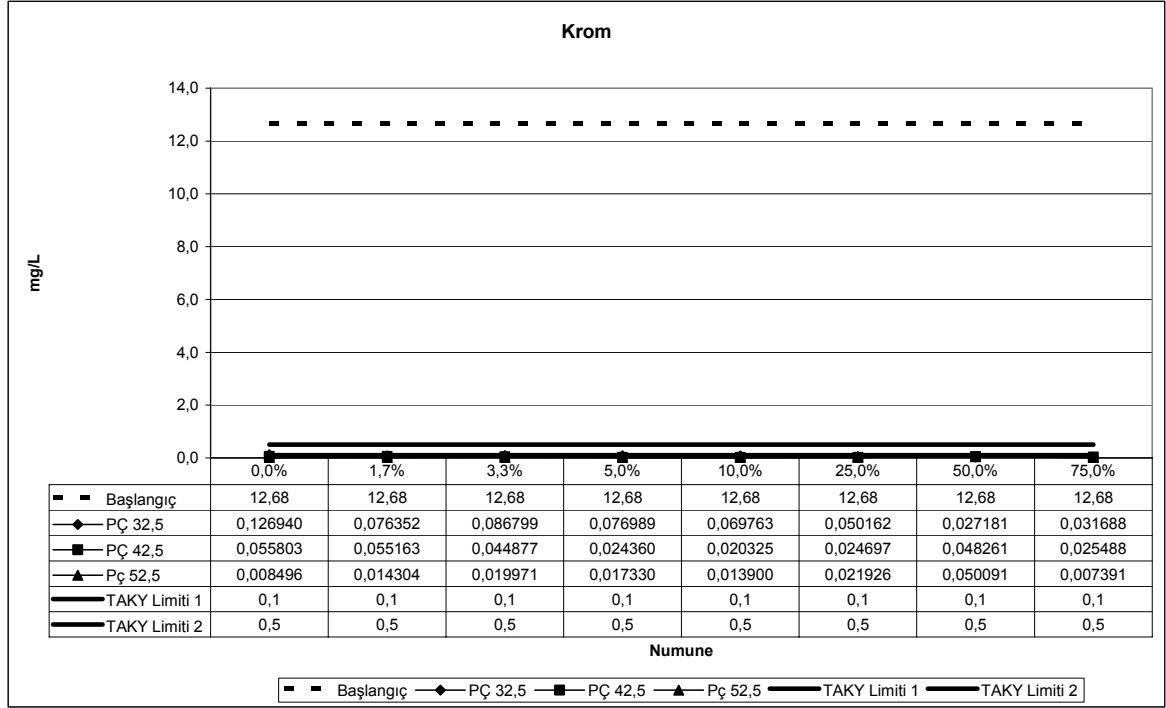
Şekil 6.8 K/K işlemi öncesi ve sonrası Cd konsantrasyonları

K/K işleminde Cd giderim verimi Şekil 6.9’da verilmiştir.



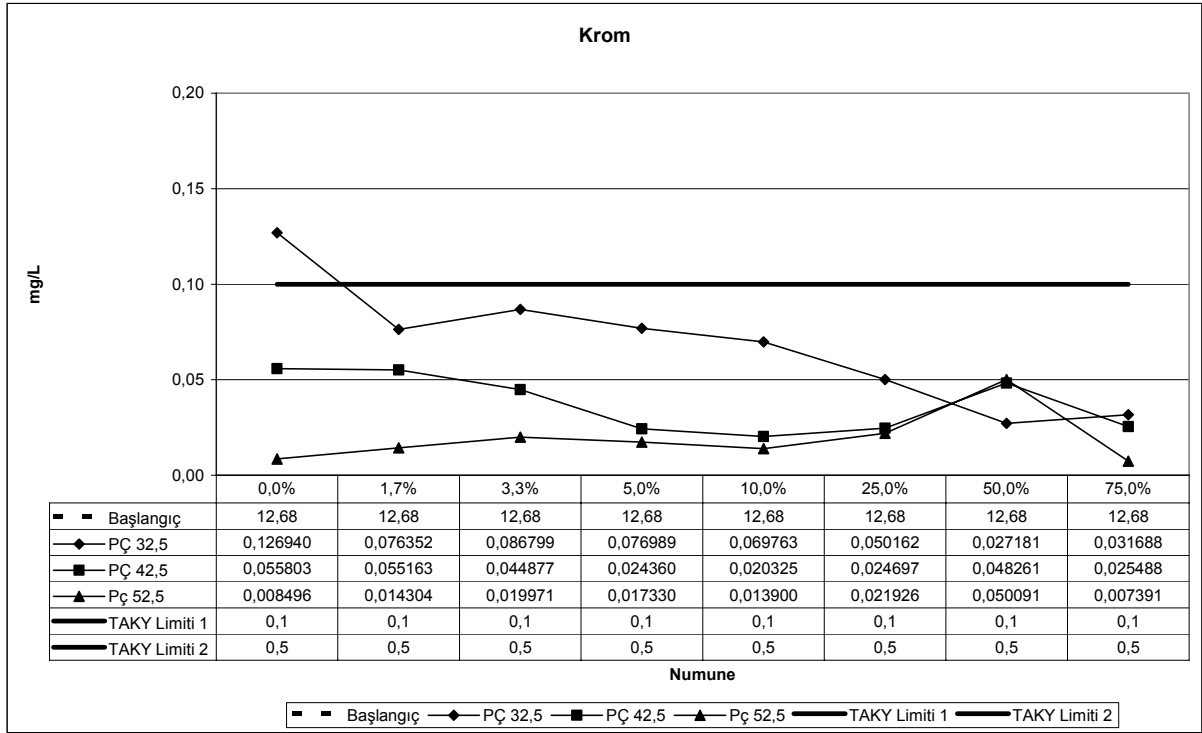
Şekil 6.9 K/K işleminde Cd giderim verimi

PÇ 32,5, PÇ 42,5 ve PÇ 52,5’luk çimento tipleri ile hazırlanan katılaştırılmış malzemelerin TCLP deneyleri neticesindeki Cr konsantrasyonları, başlangıç Cr konsantrasyonu ve TAKY Ek 11A Atıkların Düzenli Depo Tesislerine Depolanabilme Cr limit konsantrasyonları Şekil 6.10’da birlikte verilmiştir.



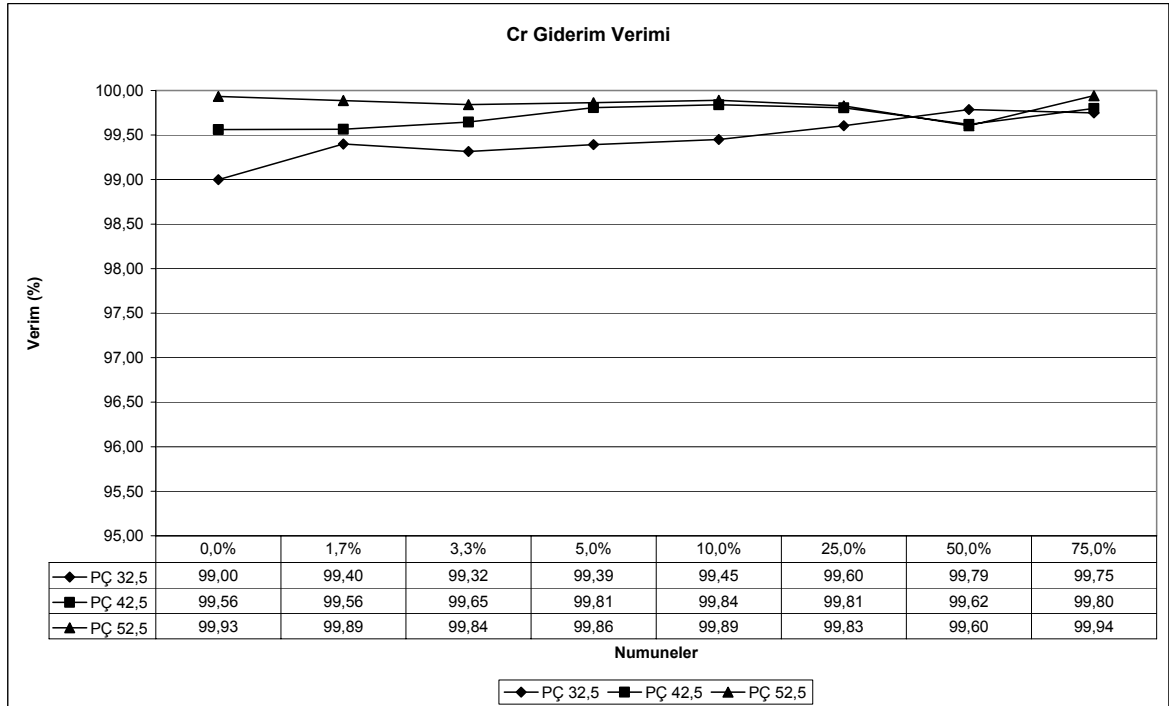
Şekil 6.10 K/K işlemi öncesi ve sonrası Cr konsantrasyonları

Şekil 6.10’un daha iyi görülüp anlaşılabilmesi için ölçeği büyütülmüş hali Şekil 6.11’de gösterilmiştir.



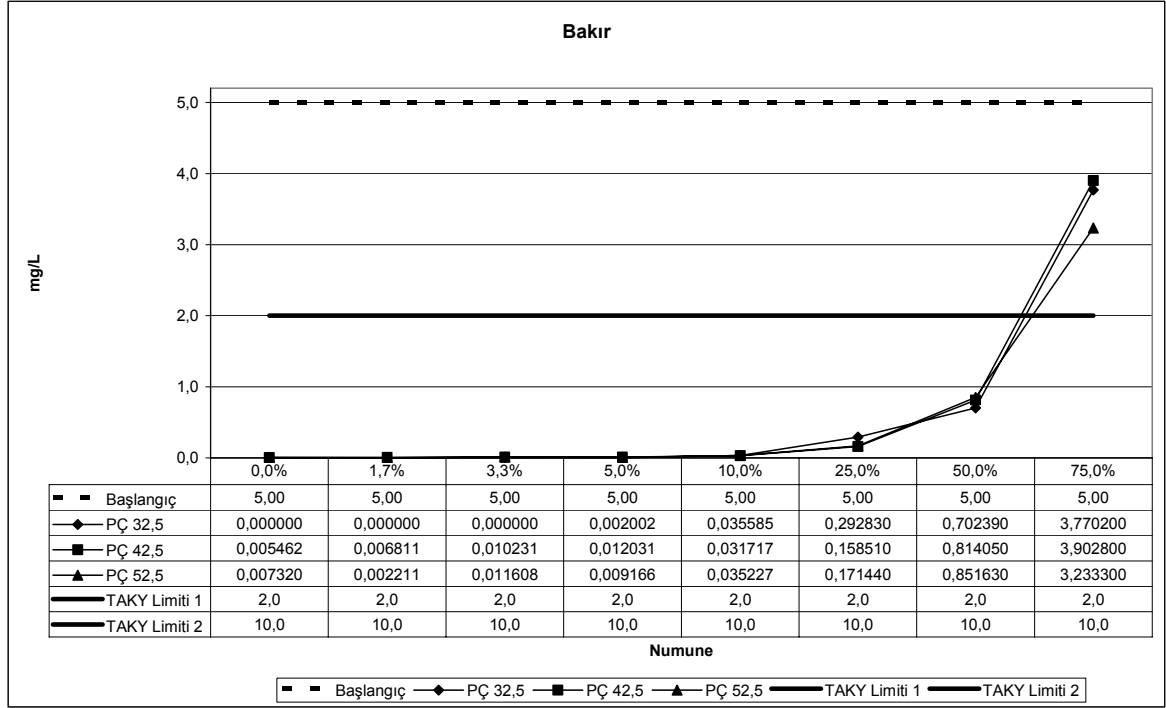
Şekil 6.11 K/K işlemi öncesi ve sonrası Cr konsantrasyonları (2)

K/K işleminde Cr giderim verimi Şekil 6.12’de verilmiştir.



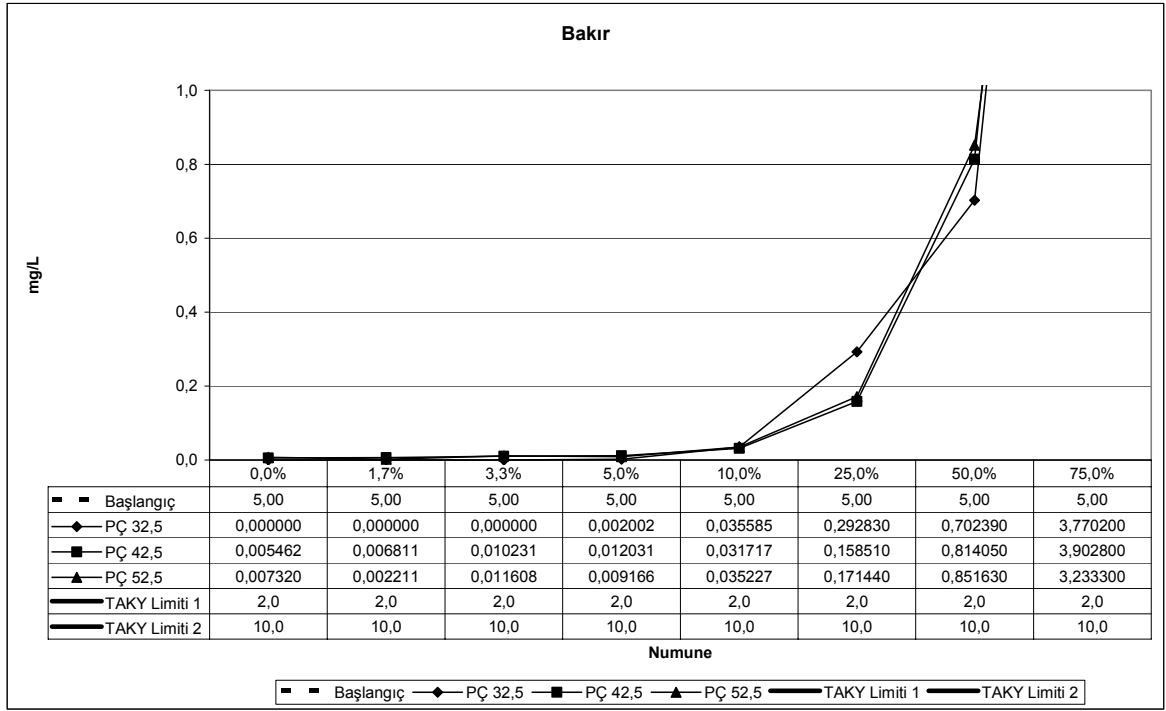
Şekil 6.12 K/K işleminde Cr giderim verimi

PÇ 32,5, PÇ 42,5 ve PÇ 52,5'luk çimento tipleri ile hazırlanan katılaştırılmış malzemelerin TCLP deneyleri neticesindeki Cu konsantrasyonları, başlangıç Cu konsantrasyonu ve TAKY Ek 11A Atıkların Düzenli Depo Tesislerine Depolanabilme Cu limit konsantrasyonları Şekil 6.13'de birlikte verilmiştir.



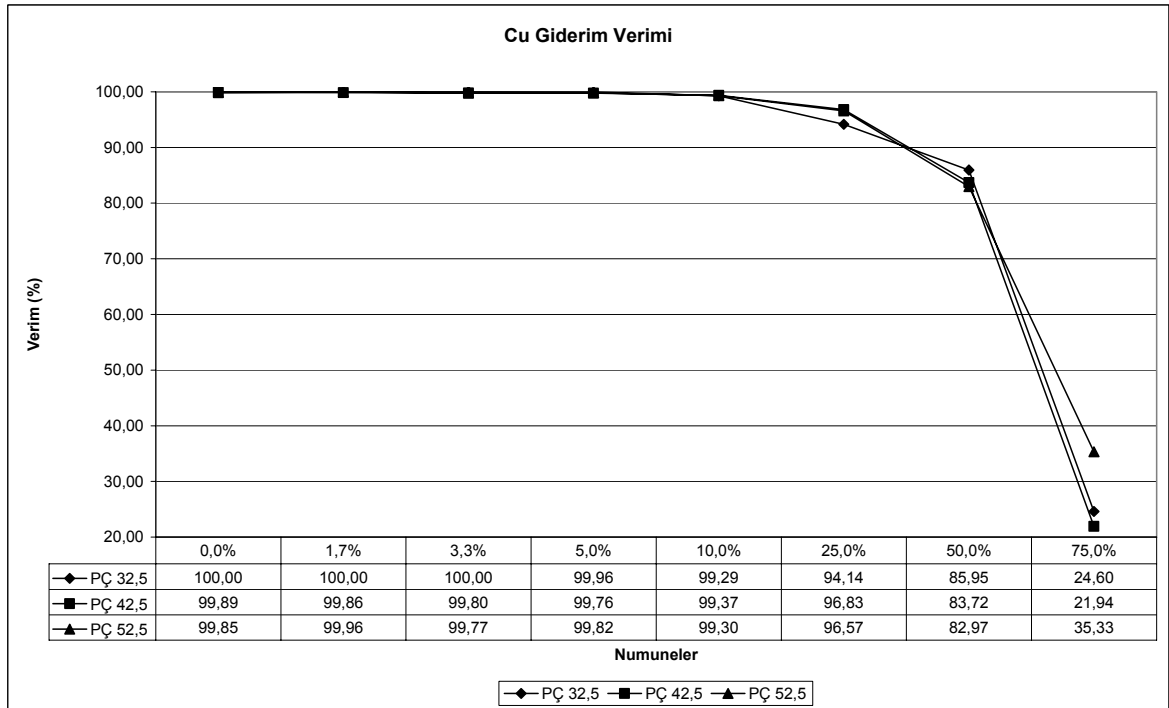
Şekil 6.13 K/K işlemi öncesi ve sonrası Cu konsantrasyonları

Şekil 6.13'ün daha iyi görülüp anlaşılabilmesi için ölçeği büyütülmüş hali Şekil 6.14'de gösterilmiştir.



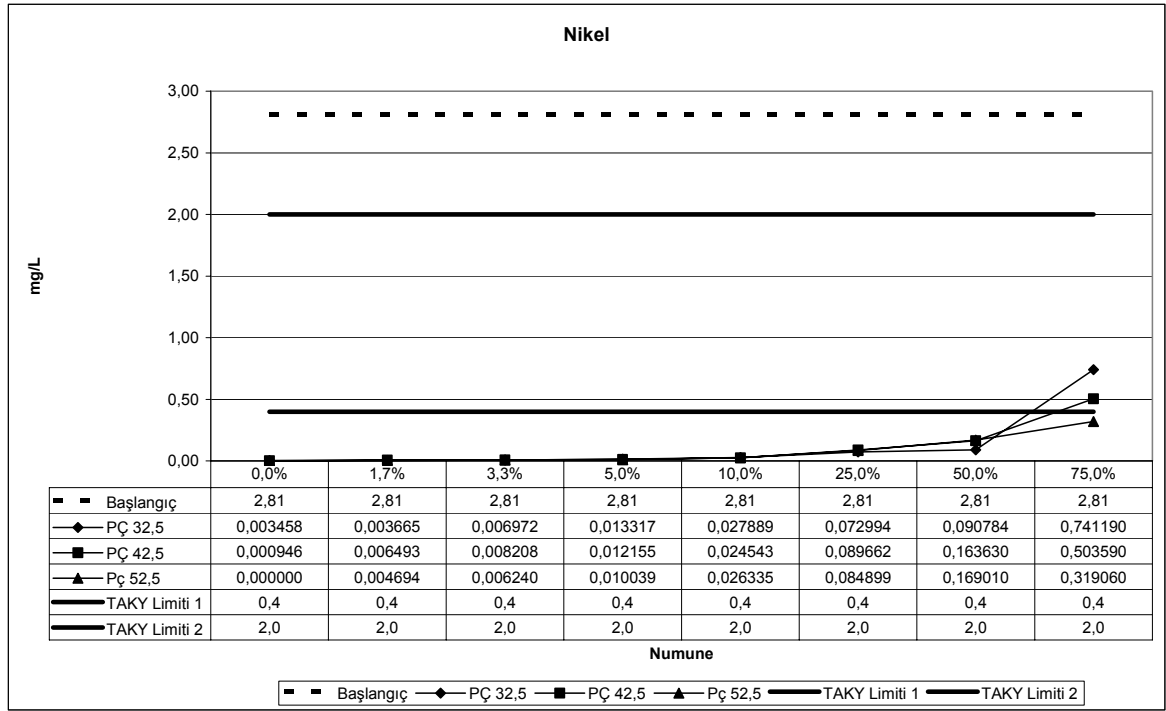
Şekil 6.14 K/K işlemi öncesi ve sonrası Cu konsantrasyonları (2)

K/K işleminde Cu giderim verimi Şekil 6.15’de verilmiştir.



Şekil 6.15 K/K işleminde Cu giderim verimi

PÇ 32,5, PÇ 42,5 ve PÇ 52,5'luk çimento tipleri ile hazırlanan katılaştırılmış malzemelerin TCLP deneyleri neticesindeki Ni konsantrasyonları, başlangıç Ni konsantrasyonu ve TAKY Ek 11A Atıkların Düzenli Depo Tesislerine Depolanabilme Ni limit konsantrasyonları Şekil 6.16'da birlikte verilmiştir.

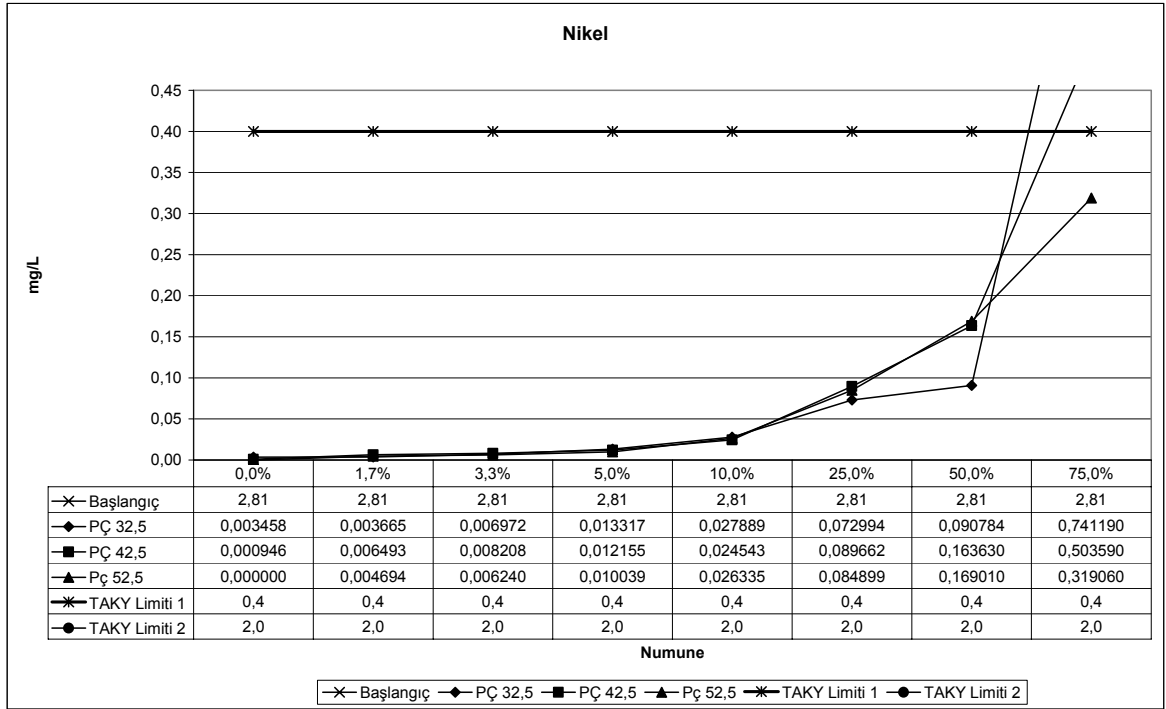


Şekil 6.16 K/K işlemi öncesi ve sonrası Ni konsantrasyonları

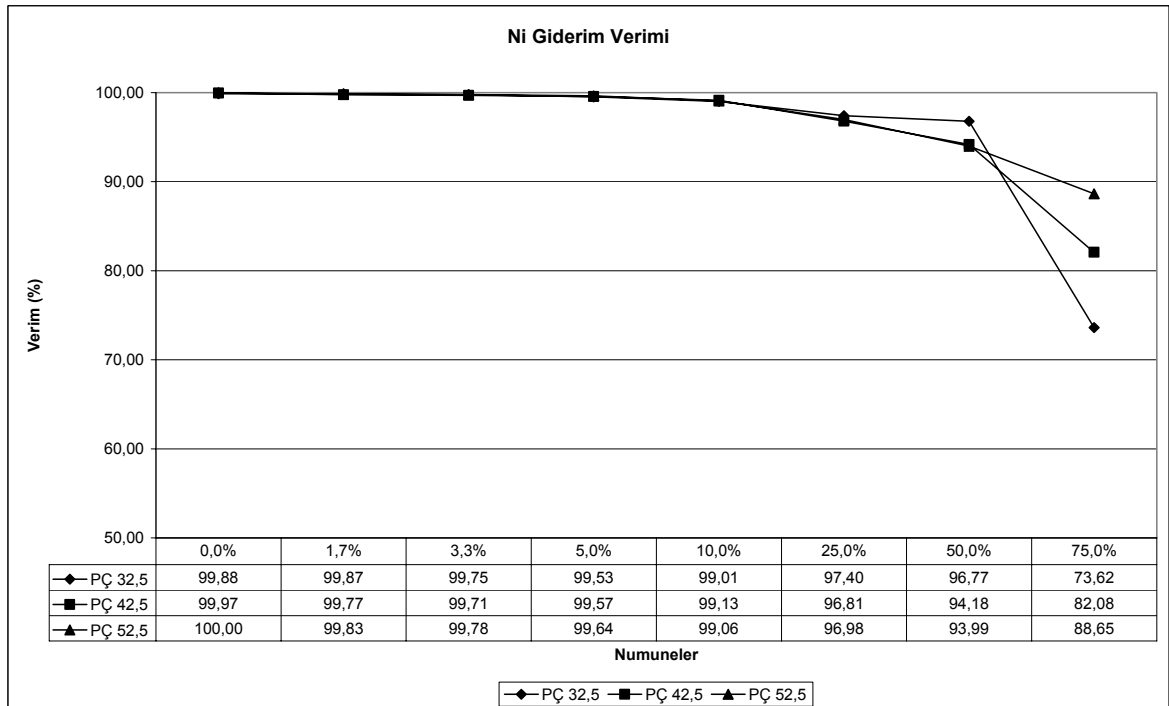
Şekil 6.16'nın daha iyi görülüp anlaşılabilmesi için ölçeği büyütülmüş hali Şekil 6.17'de gösterilmiştir.

K/K işleminde Ni giderim verimi Şekil 6.18'de verilmiştir.

Şekil 6.5 ila Şekil 6.18 arasında Pb, Cd, Cr, Cu ve Ni metalleri için TCLP araştırması sonuçları verilmiş olup, tüm metaller için %10 atık oranından sonra eluata belirgin metal geçişinin başladığı görülmektedir. Özellikle, Cd, Cr ve Ni metallerinin %75 atık oranına rağmen TAKY limit değerinin aşılmadığı görülmüştür. Buna karşılık, Pb ve Cu metalleri ise %75 atık oranına gelindiğinde TAKY limit değerini aşma eğilimi göstermiştir.



Şekil 6.17 K/K işlemi öncesi ve sonrası Ni konsantrasyonları (2)



Şekil 6.18 K/K işleminde Ni giderim verimi

7. SONUÇ

Zararlı atıklar, genel olarak zehirlilik, korozyonluk, patlayıcılık ve parlayıcılık özellikleri ile diğer atıklara kıyasla arıtma ve bertaraf işlemlerinin seçimi ve uygulanmasında daha dikkatli ve hassas olunması gereken bir atık türüdür. Hâlihazırda zararlı atıkların önileme tâbi tutulmaksızın direkt nihai depo sahalarında depolanmaları bu atıkların tehlikeli özelliklerinden dolayı sakıncalıdır. Sızıntı suyunun yeraltı suyuna karışmasıyla istenmeyen birçok netice doğurması bu sakıncalara örnek olarak verilebilir. Bu sebeple bu atıkların bertarafında farklı, yeni, daha ekonomik ve daha etkin bertaraf metotlarının araştırılması, denenmesi ve uygulanması da önem kazanmaktadır.

Zararlı atıkların bertarafında yeni ve farklı sayılabilecek bir metot da Katılaştırma-Kararlılaştırma (K/K) (Solidification/Stabilization) işlemleridir. Bu işlemlerde amaç, çeşitli bağlayıcı maddeler kullanarak zararlı atığın hareket yeteneğinin azaltılması ve dış ortamdan izole edilmesinin sağlanarak orijinal atıktan daha az zararlı veya zararsız bir hale getirilmesidir.

Kararlılaştırma, atığın kimyasal olarak daha kararlı bir şekle dönüştürülmesiyle çözünürlük veya zehirliliğini sınırlandıran işlemleri kapsar. Yani bu teknoloji, katılaştırma ile birlikte zehirli bileşeni, yeni ve zehirli olmayan bir bileşik veya maddeye dönüştürebilecek kimyasal reaksiyon kullanımını da gerektirir.

Katılaştırma-kararlılaştırma işlemlerinde bağlayıcı sistemler inorganik ve organik olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. Çoğunlukla kullanılan inorganik bağlayıcılar hidrolik çimento, sönmemiş kireç, puzolanlar, jips ve silikatların değişen kombinasyonlarıdır. Kullanılan veya denenmiş organik bağlayıcılar epoksi, poliesterler, asfalt, poliolefinler, (özellikle polietilen ve polietilen-polibütadien) ile üre-formaldehittir. Kizelgur (silisli toprak), çimento ile polistiren, poliüretan çimento, polimer jelleri ile silikatlı ve kireçli çimento vb. inorganik ve organik bağlayıcı sistemlerin kombinasyonlarıdır.

Katılaştırma işleminin ardından ortaya çıkan malzeme nihai depo sahasında depolanabileceği gibi farklı uygulamalarda da kullanılabilir. Asfalt yolların altında beton zemin oluşturulmasında ve dolgu malzemesi olarak kullanılması bu uygulamalara birer örnek teşkil edebilir.

Ancak ortaya çıkan malzemenin gördüğü işlemin performansının ölçülmesi ve malzemenin atığın zararlı özelliklerini taşıyıp taşımadığını tespit etmek maksadı ile çeşitli fiziksel (basma, çekme, eğilme, burulma testleri vb.) ve kimyasal (madde analizi, sızma testi vb.) testlerden geçirilmesi gerekir. Ayrıca malzeme katı blok haline geldikten sonra doğal hayatta karşılaşabileceği tüm etkilerin tasarlanarak bu etkilere karşı gösterdiği davranış da belirlenmeli ve bunun ardından bu malzemenin ne yapılacağı konusu tartışılmalıdır.

Bu çalışmada bir akümülatör imalat tesisi endüstriyel atıksu arıtma tesisinden çıkan arıtma çamurunun değişik oranlarda farklı tipteki çimentolar ile karıştırılarak, oluşan katılaşmış malzemenin basınç dayanımı ve sızma özellikleri araştırılmıştır.

Atık olarak Mutlu Akü ve Malzemeleri San. A.Ş.'nin Tuzla tesislerindeki endüstriyel atıksu arıtma tesisi arıtma çamuru kullanılmıştır. Bu atık türünün seçilmesinin sebebi; çıkan arıtma çamurunun ağır metal içeriği nedeniyle zararlı atık sınıfına giriyor olması ve bu atık türünü bertaraf etmek için yakma işleminden daha ekonomik bir yöntem olan ihtiyacıdır.

Katılaştırma işleminde kullanılan bağlayıcı madde olarak PÇ 32,5, PÇ 42,5 ve PÇ 52,5'lik üç farklı tipte Portland Çimentosu kullanılmıştır. Bağlayıcı madde olarak çimentonun tercih edilme sebebi; çimentonun sadece ağır metallerin değil diğer maddelerin de katılaştırmasında iyi sonuç verdiğinin biliniyor olması ve yeni bir atık türü için ilk denenmesi gereken güvenilir bir bağlayıcı olmasıdır.

Arıtma çamuru, hazırlanacak karışımın homojenliğinin sağlanması amacıyla katılaştırma işleminden önce kurutulmuş ve öğütülmüştür. Kullanılan atık türü katılaştırma işlemlerinde ilk defa denenecek bir atık türü olmasından dolayı ilk etapta düşük atık/çimento karışım oranlarından başlanmıştır.

Çalışmalar kontrol numunesi olarak %0 atık içeren karışım ve %1,7, %3,3, %5, %10, %25, %50 ve %75'lik atık/çimento oranına sahip karışımlar ile yapılmıştır. Elde edilen verilerin doğruluğunun sağlanması için her deneme üç defa tekrarlanmış ve sonuçlar bu üç denemenin ortalaması olarak alınmıştır.

Atık ve çimento tespit edilen karışım oranlarında karıştırılıp yeterli miktar su ilavesinin ardından kalıplara dökülmüş ve 28 gün beklemeye bırakılmıştır. Karıştırma ve dökme işlemleri el ile gerçekleştirilmiş, kalıplar 28 günlük süreyi nemli bir odada geçirmişlerdir.

Karışımın hazırlanmasında sadece atık ve çimentonun karıştırılması, başka bir katkı maddesinin kullanılmamasının sebebi; çalışmada sadece bu katılaştırma işlemine çimentonun etkisinin ve performansının ölçülmek istenmesidir. Zira bu karışıma eklenecek diğer katkı maddeleri oluşacak malzemenin mukavemetini ve işlemin performansını artırıcı yönde etki edeceklerdir. Ancak bu çalışma en kötü şartlara göre tasarlanmış ve elde edilen neticeler en kötü şartlar altındaki işlemin performansını göstermektedir.

Katılma işleminin ardından işlemin performansının ölçülmesi ve ürünün zararlı atık sınıfına girip girmediğinin tespiti için bir dizi deney yapılmıştır. Oluşan malzemenin özelliklerini belirlemede birçok fiziksel ve kimyasal testler bulunmasına karşın bu çalışma kapsamında araştırmalar süresince en çok kullanılan ve yeterli olduğu görülen fiziksel testlerden mukavemet testi, kimyasal testlerden ise sızma testi uygulanmıştır.

28 gün bekleyen katılmış malzeme önce mukavemet testine, ardından sızma testine tabi tutulmuştur. Mukavemet testi TS EN 196-1 “Çimento Deney Metotları-Bölüm 1: Dayanım Tayini” standardına göre, sızma testi ise USEPA Method 1311 “Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)” testine göre yapılmıştır.

Mukavemet deneyi neticeleri uluslararası beton sınıflandırması ile sızma deneyi neticeleri ise ülkemizde yürürlükte olan “Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (TAKY)” ile kıyaslanmıştır.

Elde edilen deney neticelerine göre katılmış malzemenin mukavemet değeri oldukça iyidir. Beklenildiği üzere çimento mukavemet değeri arttıkça katılmış malzemenin mukavemet değeri artmıştır. Yine beklenildiği şekilde karışımdaki atık oranı arttıkça mukavemet değerinde genel bir düşüş olmuştur.

Sızma deneyinde malzemenin sızabilirliği araştırılmış ve Pb, Cd, Cr, Cu ve Ni metallerinin sızma değerleri ölçülmüştür. Buna göre tüm metaller için çalışılan bütün atık/çimento oranlarında %99'lara ulaşan bir giderim veriminin olduğu görülmektedir. Ancak %75'lik atık içeren denemelerinde Pb ve Cu limit değerlerinin aşıldığı görülmüştür. Sızma testi neticeleri oluşan ürünün depo sahasında depolanacağı varsayımı yapılarak TAKY Ek 11A'da bulunan “Atıkların Düzenli Depo Tesislerine Depolanabilme Kriterleri”ne göre kıyaslama yapılmıştır.

Sonuç olarak yapılan katılaştırma işleminin gayet başarılı olduğu ve bu atık türü için uygun bir bertaraf metodu olduğu söylenebilir. Bu çalışmanın ardından akümülatör imalat fabrikası endüstriyel atıksu arıtma tesisi arıtma çamurlarının çimento ile katılaştırılmasının uygun bir

bertaraf metodu olacağı söylenmiştir. Böylelikle hem bu atık çevreye uyumlu bir şekilde bertaraf edilmiş olacak hem de yakma gibi pahalı bertaraf metotlarına ödenen paranın çok az kısmı bu bertaraf metoduna harcanmak suretiyle ekonomik bir kazanç elde edilmiş olacaktır.

KAYNAKLAR

- Akman, S., (1987), “Yapı Malzemeleri”, 1. Baskı, İTÜ İnşaat Fakültesi, İstanbul.
- Andrés, A. and Irabien, A. J., (1994), “Solidification/stabilization Process for Steel Foundry Dust Using Cement Based Binders: Influence Of Processing Variables”, *Waste Management & Research*, Volume 12, Issue 5, October 1994, Pages 405-415.
- Andrés, A., Ibanez, R., Ortiz, I. and Irabien, J. A., (1998), “Experimental study of the waste binder anhydrite in the solidification/stabilization process of heavy metal sludges”, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 57, Issues 1-3, January 1998, Pages 155-168.
- Brownstein, M., (1995), “Radioactive Waste Solidification”, ASME Short Course, Radioactive Waste Management, For Nuclear Power Reactors and Other Facilities, GTS Duratek, Kingston, Tennessee, 1981-1995.
- Chan, Y. M., Agamuthu, P. and Mahalingam, R., (2000), “Solidification and stabilization of asbestos waste from an automobile brake manufacturing facility using cement”, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 77, Issues 1-3, 2 October 2000, Pages 209-226.
- Chang, J. E., Lin, T. T., Ko, M. S. and Liaw, D. S., (1999), “Stabilization/solidification of sludges containing heavy metals by using cement and waste puzzolans”, *Journal of Environmental Science and Health*, Volume 34, Issue 5, Pages 1143-1160.
- Cheeseman, C. R., Knight, J., Loizidou, M., Savvides, C., Zachariou, M. and Anayiotou, C., (1998), “Development of Low Cost Industrial Waste Solidification Systems for Mediterranean Countries”, *Proceeding of the Kriton Curi International Symposium on Environmental Management in the Mediterranean Countries*, Antalya, Vol. 1, p: 519-526.
- Cioffi, R., Lavorgna, M., Santoro, L., (2002), “Environmental and technological effectiveness of a process for the stabilization of a galvanic sludge”, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 89, Issues 2-3, Pages 165-175.
- Claudio, J. R., (1991), “Solidification of metal finishing slurry with cement”, *Water Science and Technology*, Volume 24, Issue 12, 193-200.
- Cocke, D. L., (1990), “The binding chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems”, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 24, Issues 2-3, 1990, Pages 231-253.
- Conner, J. R., (1990), “Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes”, Van Nostrand Reinhold, New York, ISBN 0-442-20511-2, 682 p.
- Cullinane, M.J., Jones, L.W., Malone, P.G., (1986), “Handbook of Stabilization/Solidification of Hazardous Waste”, U.S. USEPA Hazardous Waste Engineering Research Laboratory, Cincinnati, Ohio, USEPA 540/2-86/001.
- Darcel, F., (1984), “Recent Studies on Leach Testing- A Review”, Ontario, MOE.
- De Angelis, G., Medici, F., Montereali, M. R., Pietrelli, L., (2002), “Reuse of residues arising from lead batteries recycle: a feasibility study”, *Waste Management*, Volume 22, Issue 8, December 2002, Pages 925-930.

Diet, J., N., Moszkowicz, P. and Sorrentino, D., (1998), "Behaviour of ordinary Portland cement during the stabilization/solidification of synthetic heavy metal sludge: macroscopic and microscopic aspects", *Waste Management*, Volume 18, Issue 1, Pages 17-24.

Dutr , V. and Vandecasteele, C., (1993), "Study of the leaching arsenic from solidified waste, hazardous waste management in economically developing countries", *Turkish National Committee on Solid Wastes & ISWA*, p 293-304.

Dutr , V. and Vandecasteele, C., (1995), "Solidification/stabilisation of hazardous arsenic containing waste from a copper refining process", *Journal of Hazardous Materials*, Volume 40, Issue 1, January 1995, Pages 55-68.

Dutr , V. and Vandecasteele, C., (1996), "An evaluation of the solidification/stabilisation of industrial arsenic containing waste using extraction and semi-dynamic leach tests", *Waste Management*, Volume 16, Issue 7, 1996, Pages 625-631.

Dutr , V., Vandecasteele, C. and Opdenakker, S., (1999), "Oxidation of arsenic bearing fly ash as pretreatment before solidification", *Journal of Hazardous Materials*, Volume 68, Issue 3, 10 September 1999, Pages 205-215.

Environmental Law Book, (1993), 12th Edition Government Institutes, Inc. Rocville, MD.

Filibeli, A., (1998), "Arıtma  amurlarının  şlenmesi", D.E. . M hendislik Fak ltesi Basım  nitesi, İzmir.

Glasser, F.P., (1997), "Fundamental Aspects of Cement Solidification and Stabilization", *Journal of Hazardous Materials*, Volume 52, Issues 2-3, April 1997, Pages 151-170.

Gönüllü, M. T., (2004), "Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Cilt I", Birsen Yayınevi, İstanbul.

Grilc, V. and Petkovsek, A., (1997), "Stabilization Of Boron-Containing Mineral Sludge With Various Solidification Agents", *Waste Management & Research*, Volume 15, Issue 1, Pages 73-86.

Halim C.E., Amal R., Beydoun D. and Scott J., "Leachability of Lead and Cadmium from Cementitious Waste, Centre for Particle and Catalyst Technologies", School of Chemical Engineering and Industrial Chemistry, the University of New South Wales Sydney NSW, Australia.

Hall, R. M., Schwartz, R. E., Brysan, N. S., Davis, R. C. and Donohue, B. G., (1993), "RCRA Hazardous Waste Handbook", 10th Edition, Crowell & Moring Government Institutes, Inc., ISBN 0-86587 355 0.

Hills, C. D., Jones, H. M., Bone, B., Carey, P.J., Barnard, L. H., Boardman, D. I., and Macleod, C. L., (2003), "Draft Report for the Environment Agency (II), Validation of Remedial Performance of Stabilization/Solidification", 7th January 2003.

Hong, K., Jaggi, A. and Jaggi, N., (1988), "Stabilization of heavy metal bearing sludges using cementitious binders", *International Conference on Physiochemical and Biological Detoxification of Hazardous Wastes*, Session 1, 125-141.

Idachaba, M. A., Nyavor, K., Egiebor, N. O., (2003), "Microbial stability evaluation of cement-based waste forms at different waste to cement ratio", *Journal of Hazardous Materials*, Volume 96, Issues 2-3, 31 January 2003, Pages 331-340.

- Jang, A. and Kim, I.S., (2000), "Solidification and stabilization of Pb, Zn, Cd and Cu in tailing wastes using cement and fly ash", *Minerals Engineering*, Volume 13, Issue 13-14, Pages 1659-1662.
- Janusa, M. A., Champagne, C. A., Fanguy, J. C., Heard, G. E., Laine, P. L. and Landry, A. A., (2000), "Solidification/stabilization of lead with the aid of bagasse as an additive to Portland cement", *Microchemical Journal*, Volume 65, Issue 3, October 2000, Pages 255-259.
- Jirka, A., Shannon, M., Morris, J., Parikh, P., (1982), "Factors Affecting EP Toxicity Metals Results", in proceeding 3d Annual Symposium Solid Waste Testing and Quality Assurance, 1:5-47-5-52.
- Jones, J. N., Jones, L., Francinques, W., (1985), "Interference Mechanics in Waste Stabilization/Solidification Process: Literature Review", U.S. USEPA Hazardous Waste Engineering Research Laboratory, Cincinnati, Ohio.
- LaGrega, M. D., Buckingham P. L., Evans, J. C. and the Environmental Resources Management Group, (1994), "Hazardous Waste Management", McGraw-Hill Inc., 1103 p.
- Lee, W. M., Li, K. G., Ing, K. L. and Shau, C. H., (1988), "Pretreatment for the solidification of the arsenic bearing sludge from water treatment plant", *International Conference on Physiochemical and Biological Detoxification of Hazardous Wastes*, Session 1, 153-169.
- Li, X. D., Poon, C. S., Sun, H., Lo, I. M. C., Kirk, D.W., (2001), "Heavy Metal Speciation and Leaching Behaviors in Cement Based Solidified/Stabilized waste Materials", *Journal of Hazardous Materials*, Volume 82, Issue 3, 20 April 2001, Pages 215-230.
- Lin, C. K., Chen, L. N. and Lin, C. C., (1993), "Stabilization/solidification of chromium and cyanide containing sludges by cement based fixation processes" *Hazardous and Industrial Wastes*, Proceeding of Twenty-Fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, p 3-21.
- Lombardia, F., Mangialardib, T., Pigac, L., Sirinib, P., (1998), "Mechanical and leaching properties of cement solidified hospital solid waste incinerator fly ash", *Waste Management*, Volume 18, Issue 2, April 1998, Pages 99-106.
- Malone, P. G., Jones, L. W., Larson, R. J., (1982), "Guide to Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Waste", SW-872, U.S. USEPA Office of Water and Waste Management, Washington, D.C.
- Massardier, V., Moszkowicz P., and Taha, M., (1997), "Fly Ash Stabilization-Solidification Using Polymer-Concrete Double Matrices", *European Polymer Journal*, Volume 33, Issue 7, July 1997, Pages 1081-1086.
- Minocha, A. K., Neeraj J., Verma, C. L., (2003), "Effect of organic materials on the solidification of heavy metal sludge", *Construction and Building Materials*, Volume 17, Issue 2, March 2003, Pages 77-81.
- Park, C., (2000), "Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials", *Cement and Concrete Research*, Volume 30, Issue 3, March 2000, Pages 429-435.
- Pera, J., Thevenin, G. and Chabannet, M., (1997), "Design of a novel system allowing the selection of an adequate for solidification/stabilization of wastes", *Cement and Concrete Research*, Volume 27, Issue 10, Pages 1533-1542.

Pereira, C. F, Rodriguez, M., Vale, J., (2001), "Solidification/stabilization of electric arc furnace dust using coal fly ash: Analysis of the stabilization process", Journal of Hazardous Materials, Volume 82, Issue 2, 30 March 2001, Pages 183-195.

Postacıoğlu, B., (1989), "Bağlayıcı maddeler, agregalar" Cilt I, İTÜ İnşaat Fakültesi, İstanbul.

Rha, C. Y., Kang, S. K. and Kim, C. E., (2000), "Investigation of the stability of hardened slag paste for the stabilization/solidification of wastes containing heavy metal ions", Journal of Hazardous Materials, Volume 73, Issue 3, 28 April 2000, Pages 255-267.

Sollars, C. J., Perry, R., (1989), "Cement based stabilization of wastes: practical and theoretical consideration", JIWEM, 3.

SOYAK Beton San. ve Tic. A.Ş., (2001), "Her Yönüyle Hazır Beton Genel Teknik Bilgiler Kılavuzu", SOYAK Beton Yayını, İstanbul.

Stegemann, J. A. and Côté, P. L., (1996), "A proposed protocol for evaluation of solidified wastes", Science of The Total Environment, Volume 178, Issues 1-3, Pages 103-110.

T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, (2005), "Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği", Resmi Gazete, Sayı: 25755, 14 Mart 2005, Ankara.

Tchobanoglous, G., Theisen, H. and Ehasen, R., (1977), "Solid Wastes", Engineering Principles and Management Issues, McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering.

Tchobanoglous, G., Theisen H., Vigil, S., (1993), "Integrated Solid Waste Management Engineering Principles and Management Issues, McGraw-Hill, p. 25-42, 1993.

TSE, (2002a), Türk Standartları Enstitüsü, "TS EN 196-1 Çimento deney metotları - Bölüm 1: Dayanım tayini", Mart 2002.

TSE, (2002b), Türk Standartları Enstitüsü, "TS EN 197-1 Çimento - Bölüm 1: Genel çimentolar - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri", Mart 2002.

TSE, (2002c), Türk Standartları Enstitüsü, "TS EN 12390-1 Beton – Sertleşmiş beton deneyleri - Bölüm 3: Deney numunelerinde basınç dayanımının tayini".

TSE, (2002d), Türk Standartları Enstitüsü, "TS EN 206-1 Beton - Bölüm 1: Özellik, performans, imalat ve uygunluk", Nisan 2002.

USEPA, (1989), United States Environmental Protection Agency, "Stabilization / Solidification of CERCLA and RCRA Wastes", USEPA/625/ 6 -89/022, Cincinnati, 7-12 p.

USEPA, (1992), United States Environmental Protection Agency, "Method 1311 Toxicity Characteristic Leaching Procedure".

USFR, (1977), United States Federal Register, "U.S. Toxic Substance Control Act", Jan 1, 1977.

USFR, (1980), United States Federal Register, "Extraction Procedure Toxicity Test Procedure", 40 CFR Part 261, Appendix II- Extraction Procedure Toxicity Test Procedure, Federal Register, Vol: 45, No: 98, p.3, 317.

USFR, (1986), United States Federal Register, "Hazardous Waste Management Systems, Identification and Listing of Hazardous Waste, Notification Requirements, Proposed Role", 40 CFR Parts 261, 271, 32, Federal Register, Vol: 51, No: 114, June 13, 1986.

Vale Parapar, J. F., Ruiz De Elvira Franco, C., Rodriguez Pinero, M., Salvador Martinez, L. and Fernandez Pereira, C., (1998), "Stabilization/solidification of hazardous metallic wastes: prediction of leach test performance to optimize S/S mixtures", Waste Management Research, Volume 16, Issue 2, Pages 175-182.

Valls, S., Vazquez, E., (2000), "Stabilisation and solidification of sewage sludges with Portland cement", Cement and Concrete Research, Volume 30, Issue 10, October 2000, Pages 1671-1678.

Wiles, C. C., Howard, H. K., (1988), "USEPA Research in solidification / stabilization of waste material", US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.

Youcai, Z., Lijie, S. and Guojian, L., (2002), "Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes", Journal of Hazardous Materials, Volume 95, Issues 1-2, 11 November 2002, Pages 47-63.

Zanbak, C., (1997), "Tehlikeli Atıkların Yönetimi", Ulusal Çevre Eylemi Planı, DPT Yayını.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 05.07.1981

Doğum yeri Bayburt

Lise 1994–1997 Erzincan İ. H. Lisesi

Lisans 1998–2002 İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

Çevre Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2002–... Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çalıştığı kurum(lar)

2004–...

YTÜ İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü

Araştırma Görevlisi