

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FERROKROM ARK FIRIN BACA TOZUNUN ÇEVRESEL
KARAKTERİZASYONU VE STABİLİZASYONU**

Ülkü BULUT

Tez Yöneticisi:
Yrd. Doç. Dr. Mehmet ERDEM

Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

ELAZIĞ, 2006

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FERROKROM ARK FIRIN BACA TOZUNUN ÇEVRESEL KARAKTERİZASYONU VE STABİLİZASYONU

Ülkü BULUT

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu tez 20. 09. 2006 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği ile başarılı olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mehmet ERDEM

Üye: Doç. Dr. Kadir DEMİRELLİ

Üye: Yrd. Doç. Dr. Gülşad USLU

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konumun belirlenmesinde, deneysel ve yazım aşamalarının planlanmasında ve yürütülmesinde danışmanlık yapan hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet ERDEM' e çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımın yürütülmesi için FÜBAP-1159 Nolu proje ile maddi destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitimimin her aşamasında her daim yanımda olan arkadaşım Çevre Yüksek Mühendisi Arzu ÖZVERDİ' ye, deneysel çalışmalarımda yardımlarını eksik etmeyen arkadaşlarım Çevre Mühendisleri İrem ÖZDEMİR, H. Suda EKİCİ ve Cerrah DEMİRCİ' ye, analizlerin yapılması sırasındaki yardımlarından dolayı Teknisyen Hakan BALCI' ya ve tez yazım aşamasında teknik açıdan sürekli olarak meşgul ettiğim kardeşim Avukat Hakan BULUT' a çok teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi her türlü desteği sağladıkları için aileme sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER LİSTESİ	III
TABLolar LİSTESİ	IV
ÖZET	V
ABSTRACT	VIII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Ferrokrom Hakkında Genel Bilgiler	4
2.1.1. Ana ve Yardımcı Hammaddeler ve Bunların Etkileri	4
2.1.2. Ana ve Yardımcı Maddelerin Tanıtımı	5
2.1.3. Ferrokrom Üretimi	6
2.1.4. Ferrokrom Üretim Atıkları	7
-Cüruflar	7
-Baca Tozları	10
-Atık Gaz Temizleme Üniteleri	10
2.2. Ağır Metal Kirliliği	11
2.2.1. Ağır Metal İçerikli Atıkların Çevreyle Etkileşimi	11
2.2.2. Ağır Metallerin Canlılara Etkisi	16
2.3. Ağır Metal İçerikli Katı Atıkların Kirlilik Potansiyellerinin Belirlenmesi	19
2.4. Stabilizasyon/Solidifikasyon (S/S) Prosesleri ve Ağır Metal İçerikli Katı Atıklara Uygulanması	25
2.5. Stabilizasyon/Solidifikasyon İşlemleri ile İlgili Literatür Özeti	28
3. MATERYAL ve METOT	39
3.1. Ark Fırın Baca Tozunun Temini, Hazırlanması ve Analizi	39
3.2. Stabilizasyon/Solidifikasyon Materyallerinin Temini, Hazırlanması ve Analizi	40
3.3. Deneysel Çalışma	42

3.3.1. Stabilizasyon/Solidifikasyon Deneyleri	42
3.3.2. AFBT ve Stabilize/Solidifiye Ürünlerinin Kirletici Özelliklerinin Belirlenmesi	43
3.3.3. Kirlilik Potansiyeli Belirleme Deneyleri	43
3.4. Analiz Yöntemleri	44
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	46
4.1. Ferrokrom Ark Fırın Baca Tozunun Kirletici Özelliklerinin Belirlenmesi	46
4.2. AFBT Stabilize/Solidifiye Ürünlerinin pH'ya Bağlı Olarak Kirletici Özelliklerinin Belirlenmesi	49
4.3. TCLP Test Sonuçları	55
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	69

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Metal İçerikli Katı Atıkların Çevredeki Değişimi	11
Şekil 2.2. Topraktaki Organik Maddelerinin Dağılımı	12
Şekil 3.1. AFBT'nin X-Işını Difraktogramı	40
Şekil 3.2. Uçucu Külün X-Işını Difraktogramı	41
Şekil 4.1. AFBT'den Çözünen Cr(VI), Toplam Cr ve Zn Konsantrasyonunun Temas Süresi ve pH İle Değişimi	47
Şekil 4.2. AFBT'den Çözünen Cr(VI), Toplam Cr ve Zn Konsantrasyonunun Sıvı/Katı Oranı ve pH İle Değişimi	48
Şekil 4.3. AFBT-PÇ Karışımındaki Cr(VI), Toplam Cr ve Zn Çözünürlüğünün pH İle Değişimi	50
Şekil 4.4. PÇ ve FeSO ₄ İle Stabilize ve Solidifiye Edilen AFBT'den Çözeltiliye Geçen Cr(VI) Konsantrasyonunun FeSO ₄ Miktarı İle Değişimi	51
Şekil 4.5. Farklı PÇ/(AFBT+kum) Oranlarında Stabilize ve Solidifiye Edilen AFBT'den Çözünen Cr(VI) Konsantrasyonunun pH İle Değişimi	53

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Atık Sularında Ağır Metal Bulunduran Bazı Endüstriler	18
Tablo 2.2. Katı Atıktan Liç Olarak Ortama Geçen Metal Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Bazı Metal İyonlarının Toksik Konsantrasyon Değerleri	19
Tablo 2.3. Metal Hidroksit ve Oksitleri İçeren Çamurların Toksik Bileşenleri ve Konsantrasyon Seviyeleri	19
Tablo 2.4. Ağır Metal İyonlarının Kullanıldığı ve Bulunduğu Ortama Özgü Kritik Konsantrasyon Seviyeleri	20
Tablo 2.5. DIN 38414-S4 Standardına Göre Liç İşlemiyle Ortama Geçen Kimyasalların Limit Konsantrasyonları	20
Tablo 2.6. Kıta İçi Sularda Müsaade Edilen Maksimum Ağır Metal Konsantrasyonları	21
Tablo 2.7. TSE, WHO ve ABD EPA Tarafından Kabul Edilen İçme Suyundaki Toksik Maddelerin Sınır Değerleri	21
Tablo 2.8. Çeşitli Ülkelerdeki İçme Suyu	22
Tablo 2.9. Ağır Metallerin Toprakta Bulunan Tolere Edilebilir Miktarları	23
Tablo 3.1. Deneylerde Kullanılan Ark Fırın Baca Tozunun Kimyasal ve Minerolojik Bileşimi	39
Tablo 3.2. Deneylerde Kullanılan Portland Çimentosu ve Uçucu Külün Kimyasal Bileşimi	41
Tablo 4.1. AFBT ve Stabilizasyon/Solidifikasyon Ürünlerinin TCLP Test Sonuçları	56

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FERROKROM ARK FIRIN BACA TOZUNUN ÇEVRESEL KARAKTERİZASYONU VE STABİLİZASYONU

Ülkü BULUT

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

2006 Sayfa: 68

Yapılan bu çalışmada, paslanmaz çelik ana hammaddesi olan ferrokrom üretiminde oluşan ark fırın baca tozunun (AFBT), değişik şartlar altındaki çözünürlük özellikleri ve TCLP testiyle kirlilik potansiyeli incelenmiş ve kirletici bileşenler belirlenerek örneğe değişik stabilizasyon/solidifikasyon işlemleri uygulanmıştır. Ayrıca, elde edilen tüm stabilize/solidifiye ürünlerin de benzer şartlardaki çözünürlük özellikleri ve kirlilik potansiyelleri incelendi.

Çözünürlük deneylerinde, çinko ve krom hariç AFBT'dan çözünen diğer metalik bileşenlerin konsantrasyonunun tayin limitlerinin altında kaldığı belirlendi. Ancak, krom ve çinko pH, temas süresi ve sıvı/katı oranına bağlı olarak farklı konsantrasyonlarda çözeltiye geçti. TCLP testiyle AFBT'den çözünen krom konsantrasyonunun müsaade edilen maksimum konsantrasyon değeri olan 5 mg/l'nin üzerinde ve 9.8 mg/l olduğu bulundu. TCLP test sonuçlarına göre, AFBT'nin önemli bir kirletici potansiyeline sahip zararlı bir atık olduğu sonucuna varıldı.

AFBT'nin stabilizasyon/solidifikasyonu için, Portland çimentosu, Portland çimentosu-FeSO₄, Portland çimentosu-kum, Portland çimentosu-kum-FeSO₄, uçucu kül ve uçucu kül-FeSO₄ karışımları kullanılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

Yalnızca Portland çimentosu kullanıldığında, katyonik formdaki metaller stabilize olmasına rağmen, numunedeki Cr(VI)'nın Portland çimentosu ilavesine bağlı olarak değişmediği ve çözünür kromat formunda kaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca, AFBT'nin puzzolan özelliğe sahip olmamasından dolayı yapısal sağlamlığın da zayıf olduğu görülmüştür. Portland çimentosu-FeSO₄ karışımı ile yapılan stabilizasyon/solidifikasyon deneylerinde, artan Portland çimentosu ve FeSO₄ miktarıyla Cr(VI) stabilizasyon etkinliği artmıştır. Optimum Portland çimentosu ve FeSO₄ dozu sırasıyla, % 30 ve AFBT'nin Cr(VI) içeriğine göre Cr(VI)'nın Fe(II) ile indirgenme stokiometrisinden hesaplanan stokiometrik miktarın 5 katı olduğu belirlenmiştir. İncelenen şartlarda etkin bir AFBT stabilizasyonu sağlanmasına rağmen, dayanıklı yekpare bir kalıntı elde edilememiştir.

AFBT'yi hem stabilize ve hem de solidifiye etmek için, Portland çimentosu-kum ve Portland çimentosu-kum-FeSO₄ karışımları ile deneyler yapıldı. Yalnızca Portland çimentosu-kum karışımıyla beklenen Cr(VI) stabilizasyonu elde edilemedi. Ancak, en iyi stabilizasyon AFBT'ye 5 stokiometrik miktar FeSO₄, % 30 Portland çimentosu ve % 16 kum karışımı ilave edildiğinde sağlanabildi.

Uçucu kül ve uçucu kül-FeSO₄ karışımlarının kullanıldığı stabilizasyon/solidifikasyon deneylerinde sonuçların Portland çimentosu ve Portland çimentosu-FeSO₄ karışımı için elde edilen sonuçlara benzer olduğu bulundu.

Anahtar Kelimeler: Ferrochrom, ark fırın baca tozu, krom(VI), stabilizasyon, solidifikasyon, TCLP.

ABSTRACT

MASTER THESIS

ENVIRONMENTAL CHARACTERIZATION OF FERROCHROME ARC FURNACE DUST AND ITS STABILIZATION

Ülkü BULUT

Fırat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

2006, Page: 68

In this study, dissolution properties under different conditions and pollution potential by TCLP of arc furnace dust generated in ferrochrome, which is a raw material of stainless steel production, production were examined and some stabilization/solidification techniques were applied to the dust depending on contaminants determined. Dissolution properties and pollution potentials of all the stabilized/solidified materials prepared were also studied under the similar conditions.

In the dissolution experiments, it was determined that except for chromium and zinc, metallic components concentration dissolved from AFBT were below the detection limits. However, chromium and zinc in different concentrations released into the solution depending on pH, contact time and liquid/solid ratio. The chromium concentration dissolved from AFBT by TCLP was found to be 9.8 mg/l, is higher than the maximum allowable concentration of 5 mg/l. According to TCLP test results, it was concluded that the AFBT has an important pollution potential, it was a hazardous waste.

For the stabilization/solidification of the AFBT, Portland cement, Portland cement-FeSO₄, Portland cement-sand, Portland cement-sand-FeSO₄, fly ash and fly ash-FeSO₄ mixtures were tested and it was found the following results:

When the Portland cement was only used, it was determined that although metal ions in cationic form were stabilized, Cr(VI) in the sample was not changed depending on Portland cement addition and remained in the soluble chromate form. Also, weak structural integrity was observed due to non-pozzolanic properties of AFBT.

In the stabilization/solidification experiments carried out with Portland cement-FeSO₄ mixture, the stabilization efficiency of Cr(VI) increased by the increasing amounts of Portland cement and FeSO₄. Optimum Portland cement and FeSO₄ dosage was determined to be 30 % and 5 times of stoichiometric amount calculated from Cr(VI) reduction stoichiometry by ferrous iron with respect to Cr(VI) content of AFBT, respectively. Even though effective stabilization of AFBT under the conditions investigated was established, monolithic solid residue could not be obtained.

In order to both stabilize and solidify to the AFBT, Portland cement-sand, Portland cement-sand-FeSO₄ mixtures were also tested. Results expected for Cr(VI) stabilization was not obtained by using Portland cement-sand. However, when the 5 times of stoichiometric amount of FeSO₄, 30 % Portland cement and 16 % sand mixture was added to the AFBT, the best stabilization/solidification of AFBT was accomplished.

In the stabilization/solidification experiments which were fly ash and fly ash-FeSO₄ mixtures were used, it was found that the results were similar to that of Portland cement and Portland cement-FeSO₄ mixtures.

Keywords: Ferrochrome, arc furnace dust, hexavalent chromium, stabilization, solidification, TCLP.

1. GİRİŞ

İnsanoğlunun rahat ve lüks bir hayat sürme arzusu, gün geçtikçe bilim ve teknolojinin daha da gelişmesine ve buna bağlı olarak da çok değişik türden sayısız ürünlerin elde edilmesine neden olmaktadır. Tüm bu faaliyetler, bir yandan insanoğlunun beklentilerine cevap vermeye çalışırken diğer yandan da gelişme hızına paralel olarak hammadde kaynaklarını tüketmekte ve doğanın yabancısı olduğu değişik türden binlerce kirleticiyi çevreye vererek önemli bir çevre sorununa neden olmaktadır. Bu durumun farkında olan insanoğlu günümüzde, bir taraftan zengin kaynakların tükenmesiyle ikincil ve üçüncül kaynakların ikamesi için alternatif teknolojiler geliştirme, diğer taraftan da atıkların azaltılması ve zararsız hale getirilmesi için yoğun bir araştırma içerisine girmişlerdir.

İnsanoğlunun ihtiyaçlarını karşılayan üretim ve hizmet teknolojileri, zarar vererek kirlettiği çevreyi kullanılamaz bir hale getirerek canlı sağlığını ve geleceğini tehdit etmeye başlamıştır. İşte tüm bu nedenlerle çevre kirliliği, günümüz teknoloji çağının üzerinde en hassasiyetle durduğu sorunlardan biri haline gelmiştir. Bu sorunu çözmek için, çevrenin unsurları olan su, hava ve toprak kirliliği konularında derin araştırmalar yapılmaya başlanmış ve etkin arıtım yöntemleri geliştirilerek mevcut teknolojilerin sürdürülebilirliği sağlanılmaya çalışılmıştır. Yalnız “en az maliyetli teknoloji” değil, aynı zamanda “en temiz teknoloji” asıl amaç haline gelmiştir. Bunun sonucu olarak da hammadde kaynaklarının etkin kullanım ve korunumu, atıkların bertarafı, arıtımı, stabilizasyonu ve yeniden kullanımı gibi konular üzerinde derinlemesine durulan konular haline gelmiştir.

Çevre kirlenmesi, su, hava ve toprakların kirlenmesini içeren ve çoğu defa biri diğerinden bağımsız olmayan kompleks bir olaydır. Bu kompleks olayın asıl sorumlularından biri ve belki de en önemlisi üretim teknolojileridir. Metalurji ve kimya endüstrisi bu konuda başı çeken proseslerdir. Özellikle, büyük bir kısmı toksik ve hastalık yapıcı özelliklerde olan yaygın üretim ve kullanım alanına sahip kimyasalların ekosistemlerdeki doğal ortamlara bulaşması çevre kirlenmesinin önemli bir şeklini oluşturmaktadır. Kimyasal maddelerin sayı ve özellikler bakımından çok ve çeşitli olmaları, çevreye salındıkları noktaların ve katıldıkları ortamların farklı olmaları, kontrol ve arıtım yöntemlerinin standardize edilmesini zorlaştırmaktadır. Bu sebeple çevre bilimlerinde bu maddeler, özelliklerinin benzerliğine göre gruplandırılarak incelenmekte, oluşturdukları kirliliğe ve canlılara etki seviyelerine göre atılabilme limitleri konmakta ve sonuçta da arıtım ve kontrol yöntemleri geliştirilmektedir.

Ekosistem içi ve ekosistemlerarası taşınımı, degradasyon özellikleri ve besin zincirine katılımı, canlı organizmaya etkileri ve organizmalardaki birikmesi göz önüne alınarak yapılan değerlendirmede ağır metallerin çok önemli bir kirleticisi grubunu oluşturduğu anlaşılır. EPA (Environmental Protection Agency) ağır metalleri öncelikli kirleticiler arasında

sınıflandırmaktadır (Lee, 1981). Bu grupta bulunan kirleticiler atıldıkları ortamlarda, örneğin su ortamında, kolayca elimine olmazlar, çökerek katı faza geçseler bile sediman ve toprak ortamında birikerek ve taşındıkları yerdeki şartların özelliklerine göre yeniden mobilize olarak kirlilik yönünden süreklilik gösterirler. Özellikle, madencilik endüstrisinde yatağından çıkarılarak zenginleştirilen cevher artıkları, liç artıkları, metal üretimi sırasında oluşan cürufklar ve fırın baca tozları, kömürün ve fuel-oilin yanma artıkları, metal bileşiklerinin kullanıldığı proseslerin atıkları ağır metal kirlenmesinde kirlilik kaynaklarını teşkil ederler (Erdem, 2001).

Ağır metallerin kimyası incelendiğinde, taşınmalarının, etkilerinin ve arıtım yöntemlerinin karmaşıklığı ortaya çıkar. Elektronik konfigürasyonları birçok organik ve inorganik madde ile kompleks teşkil etmeye uygun olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca gerek değişik ağır metallerin ve gerekse aynı ağır metalin değişik bileşiklerinin toksisiteleri de çok farklıdır. Ayrıca, ağır metallerin bileşiklerinin çözünürlükleri birbirinden farklı olup, geniş limitlerde değişir. Ağır metallerin yalın iyonları, değişik maddelerle çok değişik şartlarda çöken ürünler verir. Bazıları spesifik pH aralıklarında çökerken, kompleks iyonlarının gerek çökme-mobilize olma şartları ve gerekse canlılardaki etkileri oldukça değişkendir. Bu sebeplerle, sınırlı bir grup olan ağır metal kirleticilerinin standart davranışları bulunmayıp, toksisite limitleri ve kontrol-arıtım yöntemleri de standart değildir (Erdem, 2001).

Ağır metaller doğrudan yukarıda zikredilen atık ve atıklarda olabildiği gibi, ağır metal içeren suların arıtımı sonrasında oluşan ikincil atıklarda da bulunabilmektedir. Yapılan çeşitli araştırmalarla bu artık ve atıkların içermiş olduğu ağır metaller nedeniyle, sular için önemli kirleticiler olduğu ortaya konulmuştur (Hansen, 1997). Katı formunda olan ve bir katı bünyesinde yer alan ağır metaller katı atık yönetiminin kontrolündedir ve zararlı olup olmadığı da katı atık kirlilik potansiyeli belirleme yöntemleriyle ortaya konulmaktadır. Atıkların kirlilik potansiyellerini ortaya koymak amacıyla EPA (USEPA,1982; USEPA,1986; USEPA,1990; USEPA,1994) ve birçok ülke tarafından değişik standart yöntemler geliştirilmiştir (Viguri ve diğ., 1999). Bu yöntemler arasında TCLP testi (Toxicity Characteristic Leaching Procedure; Toksisite Özelliğini Belirleyici Liç İşlemi) olarak adlandırılan liç testi, ağır metal içerikli katı atıkların kirlilik potansiyellerinin belirlenmesinde en fazla uygulama alanı bulan yöntemdir (USEPA, 1990). Uygulanan teste göre, eğer katı atıktan çözünen metal konsantrasyonu limit değerleri aşarsa atığın zararlı olduğu, doğrudan atılmaması gerektiği ve atılabilmesi için stabilize/solidifiye (S/S) edilmesi gerektiği sonucuna varılır. Atıkların kirlilik potansiyellerini ortaya koymak ve çevresel özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan birçok çalışmada, TCLP yöntemiyle metalurjik cüruf, baca tozu, maden ocağı kalıntıları ve gang minerallerin kirlilik potansiyelleri incelenmiştir (Cohen ve Petrie, 1997; Viguri ve diğ., 1999; Pereira ve diğ., 2001; Pelino ve diğ., 2002; Ruiz ve Irabien, 2004; Cohen ve Petrie, 2005; Singh ve Pant, 2006).

Atıkların stabilizasyonundaki amaç; içermiş olduğu kirleticilerin potansiyel zararlarını, onu daha az çözünen yahut daha az mobil olan veya daha az toksik olan şekline dönüştürmektir. İşlemden atığın fiziksel özelliklerini değiştirmek önemli değildir. Ancak atığı zararsız veya en az zararlı şekle getirirken kimyasal özelliklerinde değişim yapılabilir. Solidifikasyon ise iyi bir yapısal sağlamlık oluşturmak için atığı yekpare bir atık haline dönüştürme işlemidir. Bu işlemin asıl amacı ise, uygun bağlayıcılarla kirleticiyi tıpkı kapsül içerisinde izole ederek çözünmeye maruz kalacak yüzey alanını önemli oranda azaltıp çözünmesini sınırlandırmaktır (Conner ve Hoeffner, 1998). Tüm bu işlemler bazı kimyasal, fiziksel ve termal proseslerden oluşur. Bu proseslerde atığa her proseste farklı olabilecek şekilde, çökme kontrolünü sağlayıcı, fiziksel özellikleri iyileştirici ve metal çözünürlüğünü düşürücü portland çimentosu, çimento- uçucu kül karışımı, çimento-çözünür silikatlar karışımı, kireç- uçucu kül karışımı, fırın baca tozu ve çözünür fosfatlar gibi çeşitli ilaveler katılır ve atığın stabilizasyon/solidifikasyonu sağlanır. Stabilizasyon/solidifikasyon prosesleri ağır metal içeriğine sahip inorganik atıklara yaygın olarak uygulanan bir yöntemdir (Conner, 1990; Conner ve Hoeffner, 1998).

Yapılan bu çalışmada, paslanmaz çelik ana hammaddesi olan ferrokrom üretim prosesinde oluşan ark fırın baca tozunun, değişik şartlar altındaki çözünürlük özellikleri ve TCLP testiyle kirlilik potansiyeli incelenmiş ve kirletici bileşenler belirlenerek örneğe bazı stabilizasyon/solidifikasyon işlemleri uygulanmıştır. Elde edilen tüm stabilize/solidifiye ürünlerin de benzer şartlardaki çözünürlük özellikleri ve kirlilik potansiyeli incelenerek, atığın çevreye en az zarar verecek, en kararlı durumunun elde edildiği stabilizasyon/solidifikasyon yöntemi ortaya konulmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ferrokrom Hakkında Genel Bilgiler

Ferrokrom; krom ve demirden meydana gelmiş bir alaşım olup az miktarda karbon ve silisyum gibi elementleri de içermektedir. Teknikte ferrokrom ihtiva ettiği karbon miktarına göre genel olarak 3 grupta toplanır:

- | | |
|--------------------|---------------------------|
| 1. % 0.02 - 0.50 C | Düşük karbonlu ferrokrom |
| 2. % 0.50 - 4 C | Orta karbonlu ferrokrom |
| 3. % 4 - 8 C | Yüksek karbonlu ferrokrom |

Bu üç grup ferrokromun üretim teknolojileri, kullanım yerleri ve satış fiyatları farklılık gösterir. Elazığ Eti Krom A.Ş. Genel Müdürlüğü'nün ferrokrom tesislerinde yüksek karbonlu ferrokrom üretilmekte ve kimyasal bileşiminde; % 62-64 Cr, % 26-29 Fe, % 8 C , % 2.5 Si bulunmaktadır.

Dünya ferrokrom üretiminin en büyük kısmını Güney Afrika Cumhuriyeti gerçekleştirmektedir. Güney Afrika Cumhuriyeti'ni sırayla Japonya, Hindistan, Bağımsız Devletler Topluluğu, İsveç ve Brezilya takip etmektedir.

Türkiye ferrokrom üretim kapasitesi; 10.000 tonu düşük karbonlu ferrokrom olmak üzere toplam 160.000 ton olarak programlanmıştır. Ancak fiili üretim 90-110 bin ton civarındadır.

2.1.1. Ana ve Yardımcı Hammaddeler ve Bunların Etkileri

Ferrokrom üretiminin ve işletmesinin iyi yapılabilmesi için, şarj edilen hammadde ve yardımcı maddelerin fırın özelliklerine uygun olması gerekmektedir. Hammaddelerin kimyasal bileşimleri, düzenli oksitleri stabil ve fiziksel özellikleri işlenilen uygunlukta olmalıdır. Ferrokrom üretimi için kullanılan ana maddeler roş kromit, jig kromit, konsantre kromit, briket kromit ve sinterpelet kromittir. Yardımcı maddeler ise metalurjik kok, kuvarsit (çakmaktaşı), boksit ve elektrik enerjisidir.

İyi ve düzenli bir fırın işletmeciliği için hammaddenin fiziksel özellikleri istenilen uygunlukta olmalıdır. Toz oranı % 10'u geçmemelidir. Toz oranı fazla olursa reaksiyon hızı artacaktır. Açığa çıkan gaz, tozdan dolayı fırını terk edemeyeceğinden reaksiyon dengesi bozulacaktır. Hammadde ve yardımcı maddelerin parça boyutu büyük olursa reaksiyon güçleşir.

Tozlaşma fazla olursa gaz çıkışı güçleşir. Roş kromit kuvarsit ve boksit tane boyutu 40-50 mm olmalıdır. Metalurjik kok ise 10-40 mm olmalıdır.

Şarj maddelerinin boyutu ve fırın içi dağılımı ve rutubet oranları fırın çalışma direncini etkiler. Rutubetli olursa şarj tozu ile birlikte çamur oluşacak ve transfer noktalarında problemler olacaktır. Enerji sarfıyatı artacak ve su buharı fırındaki CO gazı ile birlikte fırındaki gaz basıncını artıracaktır. Gaz basıncının artması ile reaksiyon dengesi bozulacaktır. Maddelerin kimyasal kompozisyonlarının şart koşulan şekilde ve düzenli olması gerekir.

Şarjdaki Cr_2O_3 ve FeO koktaki C ile redüklenerek ferrokrom oluşur. Diğer safsızlıklar MgO, SiO_2 , Al_2O_3 , CaO ve bir miktar Cr_2O_3 ve FeO cürufa geçerler. Meydana gelen cüruf kompozisyonunun fırın rejimine ve ferrokromun özelliklerine etkileri çok büyüktür. Şarjdaki C dengesinin sağlanması ve istenilen özellikte cürufun üretilmesi düzenli bileşimli büyük hammadde stoklarının hazır tutulmasına bağlıdır. Özellikle en büyük girdi olan ve çok değişken kimyasal yapı gösteren roş kromitin harmanlanmış düzgün kimyasal bileşimli büyük stokları olmalıdır.

2.1.2. Ana ve Yardımcı Maddelerin Tanıtımı

Kromit: Kromit fırınlarda en çok kullanılan hammaddedir. Şarjda fırına girecek Cr_2O_3 'ü içerir. Kromit cevherinde Cr_2O_3 tenörünün yüksek, FeO tenörünün düşük olması istenir. Böylece fırın rasyosu (Cr/Fe oranı) yüksek olur. İyi bir cevherde 2.5–3 civarında olmalıdır. Rasyosu yüksek olan cevherlerle üretilen ferrokromda Cr yüzdesi yüksektir. Ferrokromun satış fiyatı Cr bazı üzerinden hesaplandığından bu çok önemli bir husustur. Ferrokromun satışında demirin indirgenmesi ve ferrokroma geçmesi için yapılan işlemler boşadır. Şarjdaki FeO ve Fe_2O_3 'ün ferrokroma geçmesi kaçınılmazdır. Fırında özellikle FeO ve Fe_2O_3 redüklenir. Onun için şarjda ve özellikle kromit cevherinde FeO'nun düşük Cr_2O_3 'ün yüksek olması cevherin değerini yükseltir.

Metalurjik Kok Kömürü: Elektrometalurjide kok kömürü indirgeyici (redükta) olarak kullanılmaktadır. Kok kömüründe sabit karbonun % 86, külün % 12 ve uçucu maddenin ise % 1.5 olması istenir. Bir ton ferrokrom için 450-500 kg kok kullanılır. Bu değer rutubet oranına göre değişebilir. Metalurjik kok kömürünün büyük bir kısmı İskenderun Demir Çelik işletmelerinden ve geri kalan kısmı ise yurtdışından karşılanmaktadır. Kok külünün % 50'sini SiO_2 ve % 50'sini ise $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ oluşturur. Kok külünün olumsuzluğu söz konusu değildir. Kok boyutu işletmecilik açısından önemlidir. Şarj içinde iyi dağılmalıdır.

Kuvarsit (Çakmaktaşı): Fırınlarda çakmaktaşı cüruf yapıcı olarak kullanılır. Kromit cevherinde yüksek MgO düşük SiO_2 bulunur. Oluşacak cürufta MgO/ SiO_2 oranının 1.10 olması için şarja kuvarsit katılır. Kuvarsit % 93-98 SiO_2 içerir. Bir ton ferrokrom için 120-240 kg

(ortalama 180 kg) kuvarsit tüketimi vardır. Kullanım miktarı cevherdeki MgO ve SiO₂ miktarlarına bağlıdır. Cevherdeki MgO yüzdesi miktarı artarsa kuvarsit miktarı artar, SiO₂ yüzdesi miktarı artarsa kullanılacak kuvarsit miktarı azalır. Fırınlara için istenilen kuvarsit en az % 90 SiO₂ içermelidir. Uygun boyut 5x25 mm'dir.

Boksit: Boksit fırınlarda cüruf yapıcı olarak kullanılır. Kromit cevherinde MgO fazla Al₂O₃ düşüktür. Oluşacak cürufta MgO/Al₂O₃ oranının 1.06 olması istenir. Bu amaçla şarja boksit katılır. Boksitte % 58-60 Al₂O₃ bulunur. Bir ton ferrokrom üretimi için 80-160 kg boksit kullanılmaktadır. Uygun boksit boyutu 5x25 mm'dir. Roş içinde Al₂O₃ yüksek olursa boksit kullanılmamaktadır.

Soderberg Hamuru: Elektrometalurjide yüksek amperde gücün fırınlara taşınması ve ark-direnç metoduyla ısı enerjisine dönüştürülmesi grafit veya Soderberg elektrotları ile olur. Teknikte yüksek akım taşıyabilen ve ark ısısına (yaklaşık 3000 °C) dayanabilen malzeme olarak karbon elektrotlar kullanılır. Fırınlarda bu amaçla kullanılan soderberg hamuru % 75 kalsine edilmiş antrasit kömürü ve geri kalanı taş kömürü zifti ve antresen yağı karışımından yapılmıştır. Bir ton ferrokrom üretimi için soderberg tüketimi 25-35 kg'dır.

2.1.3. Ferrokrom Üretimi

Ferrokromun ana hammadresi olan krom cevheri, parça ve konsantre halinde kullanılarak ferrokroma dönüştürülür. Krom cevheri ile birlikte kok kömürü, kuvarsit, boksit ve soderberg ferrokrom üretiminde kullanılmaktadır. Kullanılan hammaddeler ve yardımcı maddeler istenilen ebatta kırılarak ferrokrom tesisi hammadde silolarında stoklanır. Otomatik kantarlar vasıtasıyla belirli oranlarda karıştırılan hammadde ve yardımcı maddeler ferrokrom ark fırınlarına beslenmekte ve eriyen malzemeler belirli aralıklarla dışarı alınmaktadır.

Ark fırınlarının taban ve yan duvarları refrakter örgülü olup tabanlar hava ile soğutulmakta, bazılarında ise yan cidarlar su ile soğutulmaktadır. Fırına elektrik enerjisi soderberg tip elektrotlarla verilir. Elektrotlar fırın içerisindeki şarja 1.5-2 m gömülü olup elektrot uçlarında oluşan arklar neticesi ısı enerjisine çevrilerek reaksiyonlar ve erime için gerekli sıcaklık (1700-1800 °C) temin edilmiş olur

Hammaddelerin kimyasal özelliklerine göre fırınlara beslenecek karışım oranları aşağıdaki gibi tespit edilmiştir:

- a. Ferrokrom üretiminde kullanılacak kromit cevherlerinin kimyasal analizlerinin (Cr₂O₃, FeO, MgO, Al₂O₃ ve SiO₂) oranları tespit edilir.
- b. Ferrokrom içerisindeki Cr, Fe, Si ve C yüzdelерinin tahmini ile; ilgili faz diyagramlarından (Cr-Fe, Cr-Si, Cr-C) bu ferrokromun erime sıcaklığı tahmin edilir.

- c. Erime sıcaklığının sağlanması için gerekli olan cüruf kompozisyonu $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ üçlü faz diyagramından bulunur. Ancak cürufun erime sıcaklığının metal erime sıcaklığına göre 100°C daha yüksek olmasına dikkat edilir.
- d. Tespit edilen bu cüruf kompozisyonunun sağlanması için gerekli olan kuvarsit ve boksit miktarları hesap yolu ile bulunur.
- e. Reaksiyonlar için gerekli olan kok kömürü miktarı hesaplanır. Fırın içerisindeki reaksiyonlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:



Bu reaksiyonlar sonucu oluşan Cr ve Fe ferrokromu oluşturarak sıvı halde fırın tabanında toplanır. Ferrokrom şarj içerisindeki şartlara bağlı olarak bir miktar Si ve C içerir. Reaksiyonlar sonucu oluşan CO ise gaz halinde üst kısımlardaki şarj içerisinde geçerek fırın yüzeyine çıkar.

Triyaj ve Kırma Eleme Ünitesi: Mal alma işleminden sonra soğutulmak üzere kalıplara dökülen metal soğutma işleminden sonra kalıp arabası ile ürün hazırlama ünitesine gönderilir. Burada kalıpların triyajı yapıldıktan sonra ağaçkakan kırıcılarla kabaca kırılır. Daha sonra çeneli kırıcıda istenilen ebatlarda kırılan metal, eleme işlemine tabi tutularak silolarda stoklanır. Buradan vagonlara yükleme yapılarak satışa sevk edilir. Oluşan elek altı toz ise kalıp yapımında kullanılmaktadır (Anonim, 2001).

2.1.4. Ferrokrom Üretim Atıkları

Cüruflar;

Cüruf, geniş anlamı ile kimyasal bileşikler, katı ve sıvı çözeltiler ve ötektik karışımlar yapabilen çeşitli oksit alaşımları olarak tanımlanabilir. Cüruflarda oksitlerin yanında cevherdeki gangdan geçen veya sisteme dışarıdan bilinçli olarak katılan maddeler (CaO.SiO_2 vb.) ile tuzlar ($\text{Ca}_2\text{F}_2\text{NaCl}$, vb.) bulunabilir.

Ana görevleri, gangın kıymetli metaller ve bileşiklerden ayrılmasını sağlamak olmakla beraber cürufların başka görevleri de bulunmaktadır. Cüruf teşekkülü çeşitli oksitlerin birbiri ile hem kimyasal reaksiyona girmesi hem de oluşan bu oksit karışımının sıvı bir faz halinde eritilmesinden ibaret olan kimyasal ve fiziksel dönüşümleri kapsamaktadır. Kazanılması istenen kıymetli metaller bu arada kimyasal bileşikler halinde ayrı bir faz halinde toplanır ve sıvılaştırılır. Eritme reaksiyonlarında önemli olan husus oluşan bu iki fazın birbiri içerisinde

karışmaması ve özgül ağırlıklarının farklı olması nedeniyle birbirinden kesin fiziksel sınırlarla ayrılmasıdır.

Metalurjik işlemlerde cüruf teşekkülü cevher veya konsantrenin ısıtılması ile başlar. Uygun özelliklerinin elde edilmesi için ayarlanan bileşim sıcaklığının yükseltilmesi ile teşekkül reaksiyonlarına sokulur. Bunların en önemlileri silikat, alüminat ve ferritlerin oluşumudur. Silikatlar, bazik karakterde olan oksitlerin asidik karakterde olan SiO_2 ile yaptıkları bileşiklerdir.



Alimünatlar metal oksitlerin alüminyum oksit ile teşkil ettikleri bileşikler ($\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$), ferritler ise bazik karakterdeki oksitlerin demir-3-oksidi ile yaptıkları bileşiklerdir ($\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$). % 4-6 C'lu ferrokrom üretimi için gerekli cürufun sıcaklığı 1700-1750 °C'dir. Bu sıcaklık aralığı aşağıdaki cüruf bileşimi ile sağlanabilir:

% 29-32 SiO_2

% 32-35 MgO

% 29-32 Al_2O_3

% 3.5-6 Cr_2O_3

$\text{MgO}/\text{SiO}_2 = 1-1.2$

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1-1.5$

Cürufu oluşturan maddeler; fırına giren MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , FeO ile bir miktar Cr_2O_3 ve Cr'dir. Bu maddelerden SiO_2 roş ve konsantre kromit ve kuvarsitten sağlanır. Ham maddelerden gelen MgO ve Al_2O_3 'ün cürufa geçmesini sağlamak ve zaman zaman cüruf sıcaklığını düşürmek için kullanılır. Aynı zamanda cürufa geçen Cr_2O_3 miktarını düşürür ve cürufun elektrik iletkenliğini artırır.



Ham maddedeki Al_2O_3 'ün $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ve $2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$ oluşturarak cürufa geçmesini sağlamak için gerekirse şarja oksit ilave edilir. Alüminatlar cüruf tabakasının elektrik direncini artırır ve sıcaklığın 1700 °C'nin üzerine yükselmesini sağlayarak metal yapısındaki C ve Si oranlarını düşürür. Aynı zamanda elektrotların kolay dalmasını sağlayıp metalin aşırı ısınmasını temin ederek akışkanlığını artırır.



MgO % 30-33 oranında kromitin doğal yapısında bulunur.



Cürufa akışkanlık ve bazik özellik kazandırır. CaO olmayan ortamlarda onun bazı adsorpsiyon özelliklerini kısmen üstlenir. CaO ve FeO (% 0-2) roş ve konsantre kromit boksitten gelirler. Cürufun erime sıcaklığını düşürürler. S, C, P'nin metale geçmesini zorlaştırıp metalin soğumasına sebep olurlar. Adsorpsiyon özellikleri iyidir.



Metal ve cüruf, fırın büyüklüğüne ve uygulanan prosese bağlı olarak, belirli zaman aralıklarında fırından alınmalıdır. Metal ve cürufun aşırı derecede birikmesi fırına verilen enerjinin yetersiz hale gelmesine sebep olur. Çünkü büyük bir sıvı kütlenin uygun sıcaklıkta tutunması uygun olmaz. Cürufun sıcaklığı 1700 °C'nin üzerinde ve açık grimsi olmalıdır. Enerji tüketiminin artmaması için cüruf/metal oranı 1.65'i geçmemelidir. Açık tip fırınlarda cüruf alma işlemi sırasında potalara alınarak soğumadan bir alana boşaltılır ve üzerine su püskürtülerek soğutulur. Bu tip fırınlardaki cüruf gözenekli bir yapıya ve sıkıştırılabilirlik özelliğine sahiptir. Kapalı tip fırınlarda cüruf, mal alma işlemi sırasında üzerine basınçlı su püskürtülerek granüle hale getirilir. Yani gözenekli yapıya sahip değildir (Aydın, 1998).

Cüruf granülasyonunda kullanılan bu su, granülasyon işleminden sonra lagünlere gönderilmekte ve buradan da tekrar kullanılmak üzere sirküle edilmektedir. Gaz temizleme ünitelerinden gelen çamurlu ve siyanürlü su ise cüruf granülasyon suyuna ilave edilmektedir. Granülasyon esnasında siyanür kimyasal olarak dekompoze olarak konsantrasyon seviyesi tehlike teşkil etmeyecek bir değere düşürülmüş olur (Anonim, 2001).

Metalurjik işlemlerde, maden filizi veya konsantrenin ısıtılmasıyla cüruf oluşumu başlar. Uygun özellikte cüruf elde etmek için ayarlanmış olan bileşim sıcaklığı yükseltilir. Bu cürufaların en önemlileri silikat, alüminat ve ferritlerdir (Mutlu, 1996).

Baca Tozları;

Sanayi tesislerindeki fırınlardan özel filtreli toz tutucularla toplanan tozlara “baca tozu” denmektedir. Antalya ETİ Elektrometalurji İşletmesi’nin üç farklı elektrik ark fırınından üç çeşit baca tozu toplanmaktadır. Bunlar ferrosilisyum baca tozu, silikoferrokrom baca tozu ve ferrokrom baca tozudur. Ferrosilisyum ve silikoferrokrom baca tozlarının içerdikleri yüksek orandaki (% 80-95) SiO_2 miktarı nedeniyle “Silis Dumanı” olarak nitelendirilmesi mümkündür. Silis Dumanı, yüksek saflıktaki kuvarsitin ve roş kromitin, ferrosilisyum ve silikoferrokrom alaşımı üretiminde kullanılan elektrik ark fırınlarında kok kömürü ile 2000 °C’de indirgenmesi sonucu açığa çıkan saf Si buharının havanın oksijeni ile birleşmesi sonucu oluşur. Yüksek sıcaklıkta gaz haline geçen SiO_2 soğutma esnasında yükseltgenerek SiO_2 halinde birikmektedir. Ani soğutma nedeniyle kristalleşmeyen SiO_2 amorf yapıda çok küçük taneler halinde oluşmaktadır. Oluşan amorf SiO_2 taneleri küresel şekildedirler. Yüksek oranda (% 85-90) amorf SiO_2 içeren silis dumanı gri renkli bir tozdur.

Türkiye’de silis dumanı yalnız Antalya’daki ETİ Elektrometalurji İşletmesinin yan ürünü olarak çıkmaktadır (Yılmaz, 2002).

Baca tozlarının bileşimi genellikle üretilen ferrokromun türüne ve işletme şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Tozlarda bulunan en önemli ağır metaller krom, nikel, kurşun ve çinkodur. Bunların tozlarda bulunma oranlarının ise $\text{Cr} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Pb}$ şeklinde olduğu görülmektedir (Cohen ve Petrie, 2005; Laforest ve Duchesne, 2006).

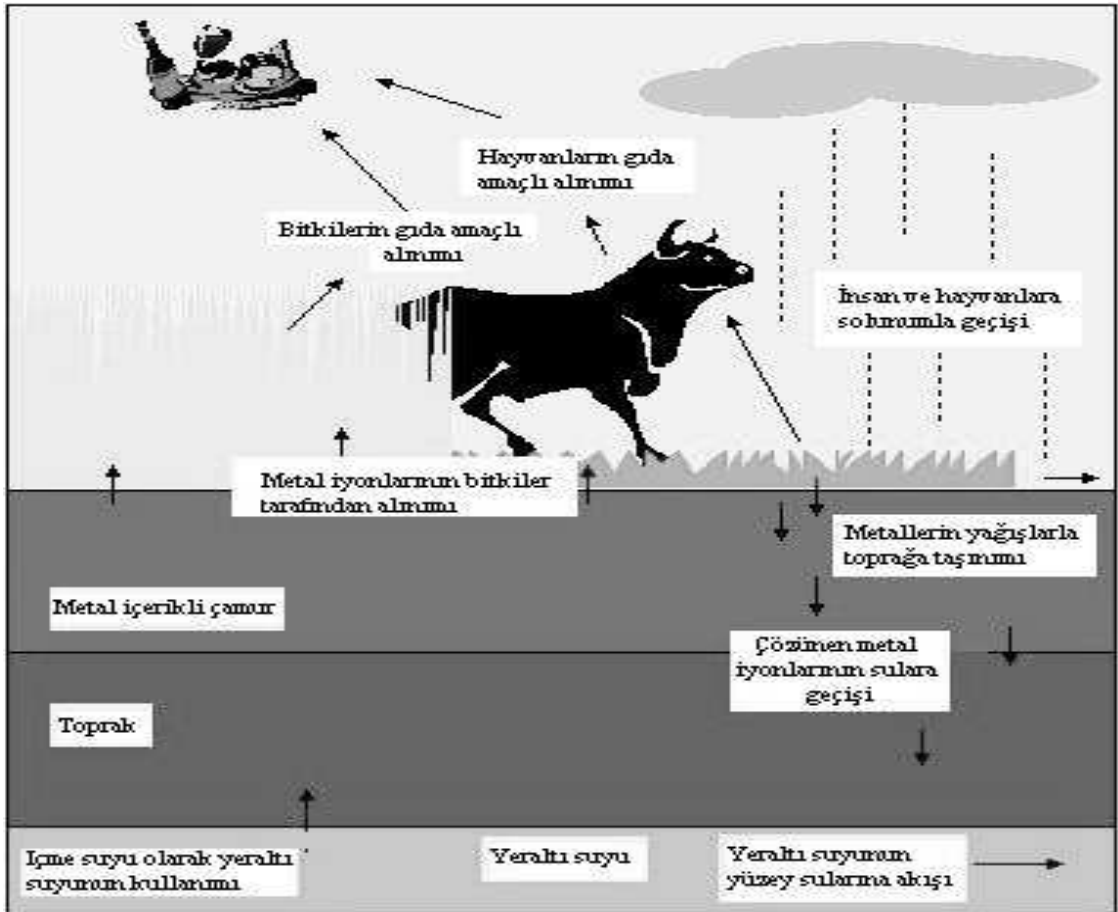
Atık Gaz Temizleme Üniteleri;

Fırında meydana gelen reaksiyonlar sonucu atık olarak oluşan CO gazı hava ile temas ettirilmeden temizlendiği takdirde yakıt olarak kullanılabilir. Gazın hava ile temasını önlemek için ark fırınlarının üst kısmı kapatılmıştır. Bu amaçla fırın üzerinde su soğutmalı çelik kirişler ve bu kirişler arasında refrakter kaplama yer alır. Fırın içerisindeki gazlar bir fan vasıtasıyla gaz temizleme ünitelerine alınarak, bu üniteye su püskürtme ile gaz içerisindeki partiküller çamur halinde toplanarak siyanür giderme sistemlerine verilir. Temizlenen gaz ise ilave fanlarla tüketim hatlarına verilir. Gaz temizleme ünitesinin çalışmaması durumunda ark fırınları ile gaz temizleme ünitesinin bağlantısı kesilerek fırın gazları ham gaz bacasından dışarı atılmaktadır (Anonim, 2001).

2.2. Ağır Metal Kirliliği

2.2.1. Ağır Metal İçerikli Atıkların Çevreyle Etkileşimi

Çevre; toprak, su ve havadan oluşan ve üzerinde canlıların faaliyet gösterdiği bir ortamdır. Böyle bir ortamda, hava, su ve toprak üçlüsü birbirini etkilediği gibi, üzerinde bulunan canlı ve cansız varlıklar da bu ortamları etkilemekte ve kendileri de etkilenmektedir. Toprak, su ve havanın yapısı, çeşitli bileşenlerin çevrimiyle sabit kalmaya çalışırken bu ortamların ögelerinin düzensizliği nedeniyle, bu çevrimler etkilenmekte ve zamanla istenmeyen durumlar ortaya çıkmaktadır. İşte teknolojik atıklar da bu ortamlardan etkilenmekte ve mevcut çevrimlerin düzenli yapısını bozarak onları da etkilemektedir. Metal içerikli katı atıkların çevredeki değişimi ve çevrenin bireylerini etkilemesi Şekil 2.1’de verilmiştir.

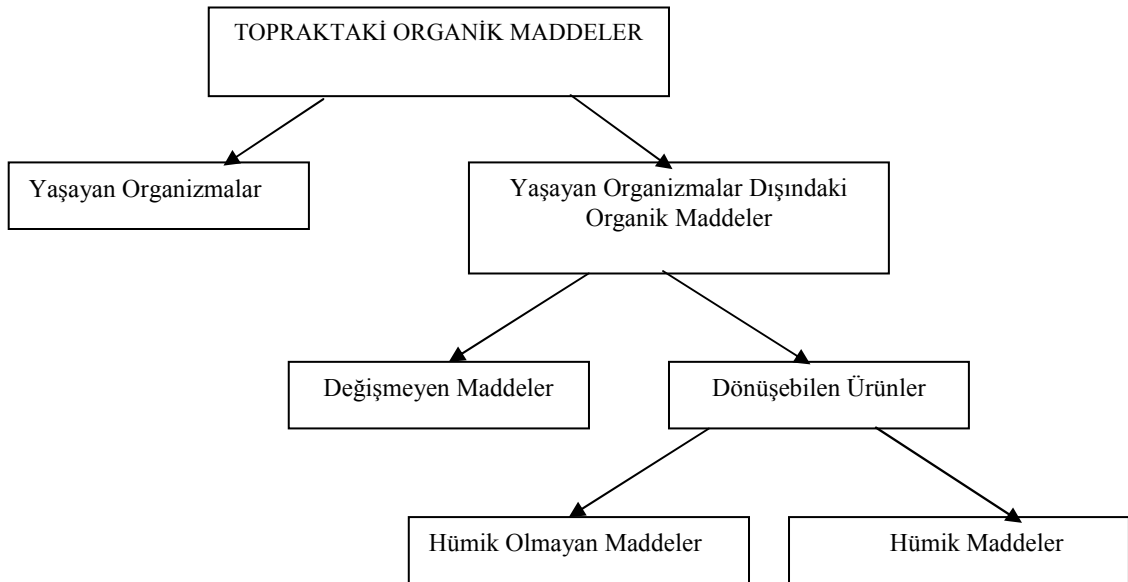


Şekil 2.1. Metal İçerikli Katı Atıkların Çevredeki Değişimi (Hansen, 1997)

Çevreye atılmış olan metal içerikli katılar genellikle teknolojik atıklardır. Bu atıklar toprak, su ve havayla temas edince bunlardan etkilenmektedir. Bu etkileri ayrıntılı olarak anlamak çevredeki bu etkileri oluşturan parametreleri incelemekle mümkündür. Yani, toprak, su ve havanın nelerden oluştuğu ve bunların atıkları nasıl etkilediğinin ayrıntılı olarak ortaya konulması gerekmektedir.

Toprak, organik ve inorganik esaslı birçok bileşeni içerir. Toprakta bulunup da metal hidroksitleri etkileyen asıl bileşenler toprağın organik maddeleridir. Bunlar polisakkarit ve proteinler gibi yüksek molekül ağırlıklı organik maddeler, şekerler, amino asitler ve hümik maddeler olup topraktaki dağılımı Şekil 2.2'deki gibi şematize edilebilir. Bu çevrimde önemli bileşenlerden birisi de çözme ve sürüklenme özelliği olan sudur.

Toprakla bağlantılı olan ve çevrede yaşayan ancak zamanla yaşamı sona eren bitkilerin çürümesiyle bitki bünyesinde bulunan selüloz, hemiselüloz, protein, lignin, vakslar, yağ ve reçineler, suda çözünebilen şeker, amino asitler, organik asitler ve mineraller toprağa geçer. Benzer şekilde hayvan leşlerinden ve dışkılarından da yukarıda sayılan organik maddelere ilave olarak chitin ve kalsiyum fosfat da toprağa geçer. Bu bileşiklerin çoğu büyük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Toprakta yaşayan organizmalar ve mikroorganizmaların salgılamış oldukları enzimlerle bu büyük moleküller parçalanarak daha küçük moleküllü birçok bileşiğin oluşmasına neden olmaktadır. Bu bileşiklerden metal iyonlarının en fazla etkilenmesine neden olanlar alifatik ve aromatik yapıdaki asitlerdir. Topraklarda bulunan, biyolojik aktivitelerden ve bitki köklerinden salgılanan en yaygın alifatik organik asitler formik, asetik, oksalik, tartarik ve sitrik asittir.



Şekil 2.2. Topraktaki Organik Maddelerin Dağılımı

Bu asitlerin karboksil grupları topraktaki normal pH aralığında dissosiyasyon olarak protonlarını kolaylıkla verebilir. Bu protonlar toprağın sulanmasıyla temas ettiği minerallerin ayrışmasını hızlandırırken karboksilat anyonları da (COO^-) metal katyonlarıyla çözünür kompleksler oluşturabilir. Toprak çözeltisindeki bu asitlerin konsantrasyonu 0.01 ile 5 mol/m^3 arasında değişmektedir (Sposito, 1989).

Alifatik organik asitlerin yanı sıra toprakta 0.05 ile 0.3 mol/m^3 arasında değişen konsantrasyonlarda da aromatik organik asitler bulunur. Bunlar molekülünde ekseri benzen bulunan karboksilik asitler ile hidroksil içeren fenolik maddelerdir. Benzer şekilde toprakta proteinlerin parçalanması sonucu konsantrasyonları toprak çözeltisinde 0.05 ile 0.6 mol/m^3 arasında olan amino asitler de oluşur (Sposito, 1989).

Topraktaki organik maddelerin bir kısmını yaşayan organizmalar oluşturmaktadır. Bu organizmalar yukarıda ifade edildiği gibi büyük moleküllü organik maddeleri parçalama etkilerinin yanı sıra, temas ettiği metal içerikli bileşiğin yapısına bağlı olarak onları da doğrudan etkileyebilmektedir. Örneğin; kanalizasyon sularının arıtılması ile meydana gelen çamurların ihtiva etmiş olduğu metal iyonlarının anaerobik şartlar altında, ortamdaki organik maddelerin ve sülfürün etkisiyle (Angelidis ve Gibbs, 1989; Francis ve Dodge, 1989) *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thioparus* ve *Thiobacillus thiooxidans* gibi bakteriler (Sreekrishnan ve Tyagi, 1996) tarafından etkilenecek çözünür hale geldiği belirtilmektedir. Mikroorganizma ve bakterilerin ağır metallerin biyolojine neden olduğu ifade edilmektedir (Tyagi ve diğ., 1993).

Toprak, temasta bulunduğu su ve sedimanlar içerisindeki biyolojik maddelerin dönüşümüyle meydana gelen ve organik maddelerin önemli bir kısmını oluşturan hümik maddeleri de içerir. Hümik maddeler, fenolik OH ve daha az sayıda alifatik OH gruplarını içeren, karboksilik gruplara sahip ve molekül ağırlığı 300 ile 30000 arasında değişen polimerler olarak tarif edilirler. Çözeltideki davranışlarına göre hümik maddeler üç grupta değerlendirilir. Bunlar; hümik asit, fülvik asit ve hümin dir. Bunlardan hümik asit alkali çözeltide çözünen ancak asitlendirmeyle çöken kısımdır. Fülvik asit, asitlendirilen sulu çözeltide hümik asit çöktürüldükten sonra arta kalan, yani tüm pH aralığında çözünen hümik maddedir. Hümin ise asit ve baz karşısında hiç çözünmeden kalan maddedir (Stumm ve Morgan, 1981; Sposito, 1989).

Fülvik ve hümik asitlerin sulu ortamlardaki çözünürlükleri çok düşüktür. Bu nedenle bulundukları ortamda, sistemin gerçek bir çözelti mi yoksa kolloidal durumda mı olduğunu belirlemek zordur. Zayıf asit olmalarından dolayı sulu ortamlara zayıf asit polielektrolitlerini verirler. Bu durumda metal iyonlarıyla kompleks iyon veya bileşikler oluştururlar (Stumm ve Morgan, 1981).

Toprakta bulunan tüm bu maddeler metal içerikli atıkları etkilemektedir. Örneğin hümik asitler toksik maddeler için taşıyıcı reaktif olarak hareket ederler. Metal hidroksit yüzeylerine bir ligant değişimiyle aşağıdaki örnek reaksiyonda da görüldüğü gibi adsorplanırlar.



Metal hidroksitleri etkileyen çevrenin diğer bir ögesi de sulardır. Suyun konvensiyonel bir çözücü olması, temas ettiği çoğu maddeyi kısmen veya tamamen çözmesine neden olmaktadır. Sular çözünen bileşenleri bünyesinde bulundurması nedeniyle, daha değişik özellikler kazanmakta ve bunun bir sonucu olarak etki mekanizması güçlenmektedir. Sular bu özelliğini geçmiş olduğu ortamlardan ve kullanım alanlarından kazanırlar. Suyun gerek evsel ve gerekse endüstriyel amaçlı yaygın kullanımı, değişik türden kirleticileri içeren büyük miktarlarda atık suların oluşmasına neden olmaktadır. Bu sularda çözünmüş olarak bulunan organik ve inorganik maddeler temas ettiği toprak ve atıklardaki ağır metal iyonları için kompleks oluşturmaya reaktifler olarak rol oynarken, karışan asitler ve tuzlar da ayrı bir çözücü etkisi oluşturmaktadır. Bu da metallerin normalden daha fazla çözünerek alıcı ortamlara geçmesine neden olmaktadır. İşte tüm bu değişimler, suların ve temas ettiği maddelerin özelliklerini değiştirdiği gibi bu değişimleri incelemek ve ortaya koymak için de çok sayıda araştırma konusunu doğurup araştırmacıların ilgi noktasını oluşturmuştur.

Linn ve Elliott (1988), bazı Avrupa ülkelerinde deterjanlara ağırlıklarının % 15'i kadar nitrilo triasetik asit ilave edildiğini ve bu deterjanların kullanımıyla da sulara önemli oranlarda bu bileşiğin geçtiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar, nitrilo triasetik asit ihtiva eden bu suların temas ettikleri topraklardaki çinko ve bakırı nasıl etkilediğini belirlemek için çeşitli deneyler yapmışlardır. Sıvı/katı oranı 100 olacak şekilde 10^{-3} – 10^{-5} M nitrilotriasetik asit içeren ortamlarla (bu konsantrasyonların kentsel atık sulardaki tipik nitrilotriasetik asit konsantrasyonu olduğu ifade edilmektedir) (Linn ve Elliott, 1988) çinko ve bakır ihtiva eden toprakların teması ile bu metal iyonlarının önemli oranlarda çözündüğünü belirtmişlerdir. Benzer şekilde Mn, Ni, Pb ve Zn içeren sedimanlardaki metallerin mobilizasyonunun incelendiği ayrı bir araştırmada da, gene nitrilotriasetik asitin bu metal iyonlarının çözünürlüğünü artırdığı ifade edilmiştir (Garnet ve diğ., 1985; Linn ve Elliott , 1988).

Suların tuzluluğunun, yani içerisinde çözünmüş olan inorganik maddelerin ve pH'nın da metal çözünürlüğü üzerine etkisinin büyük olduğu belirtilmektedir (Gambrell ve diğ., 1991).

Ağır metal içerikli katı atıklar genellikle, cüruflar, uçucu küller, mineraller, çöktürme artığı metal hidroksitler şeklinde karşımıza çıkar. Bunlara ilaveten, son zamanlarda su arıtımında iyon değiştirme ve adsorpsiyon gibi ileri arıtım yöntemlerinin yaygın olarak

uygulanmasıyla da arıtım artışı şeklinde atıklar oluşabilmektedir. Bu işlemlerde sulu ortamdaki metal iyonları bir katı yüzeyine tutunarak sulu ortamdan giderilmektedir. İşlem sonunda ise katı yüzeyine fiziksel ve kimyasal kuvvetlerin etkisiyle tutunmuş veya bağlanmış metal iyonlarını içeren bir katı artık meydana gelir. Bu artıklardaki metal iyonları da temas ettiği sulu ortamın özelliğine bağlı olarak desorbe olabilmektedir. Örneğin; kaolin üzerine kadmiyum iyonlarının adsorplanmasıyla elde edilen bir adsorpsiyon artığından kadmiyumun, 2.5-12 pH aralığında ve 0-100 µM arasındaki konsantrasyonlarda nitrilotriasetik asit (NTA), etilen glikol tetraasetik asit (EGTA), EDTA ve 1.2 diamino sikloheksan tetraasetik asit (DC_yTA) içeren sulu ortamlarda önemli oranlarda çözündüğü ifade edilmektedir (Hong ve Pintauro, 1996).

Evsel ve endüstriyel atık suların birleştirilerek ortak arıtılması işlemi, işlem sonrasında oluşan çamurun çevresel açıdan karakterini önemli oranda değiştirmektedir. Çünkü evsel atık sular, endüstriyel atık sulardan gelen inorganiklerle beraber arıtım sonrasında çamura önemli oranlarda geçen organik maddeleri içermektedirler. Bu organik maddeler sularla temas ettiğinde çamurda bulunan ağır metaller için bir kompleks oluşturuca ortam oluşturabilmektedir. Bu durumun özellikle ortamda bulunan mikrobiyal faaliyetlerin etkisiyle daha arttığı da ifade edilmektedir. Yapılan araştırmalar yukarıdaki sonuçların küçümsemeyecek boyutlarda toksik metallerin su ortamına geçmesine neden olduğunu göstermiştir (Gambrell ve diğ., 1991; Angelidis ve Gibbs, 1989; Francis ve Dodge, 1990).

Çevrenin üçüncü ögesi olan hava da dolaylı olarak katı atıklardan ağır metal iyonlarının çözünmesine etki etmektedir. Hava; toprak ve suyun üzerindeki bütün faaliyetleri içerisine alan veya çevreleyen kısımdır. Bu nedenle toprak ve su üzerinde yürütülen her faaliyet havanın etkilenmesine neden olmaktadır. Bunlardan en önemlisi fosil yakıtların yaygın olarak kullanılmasıdır. Fosil yakıtlar, asıl bileşeni olan karbon veya karbon esaslı bileşenlerinin yanı sıra bazı kükürtlü ve azotlu bileşenleri de içermektedir. Bu tür yakıtların yakılmasıyla gerekli enerji sağlanırken atmosfere yanma ürünü olarak önemli miktarlarda karbon, kükürt ve azot oksitler karışmaktadır. Bu oksitlerin asidik oksitler olması nedeniyle, atmosferde bulunan nemle birleşmek suretiyle nitroz, sülfüröz ve karbonik asit gibi zayıf asitler ve az miktarda da nitrik ve sülfürik asit gibi kuvvetli asitlerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu asitler yağışlarla birleşerek oluşan suya asidik özellikler kazandırır. Buna benzer yağışlar gübre, petrol, asit üretimi ve klor alkali gibi birçok endüstri yöresinde de oluşmaktadır. Yapılan incelemelerde, atmosferde asidik yağışlara en fazla kükürt ve azot oksitlerin neden olduğunu ve bununda yaklaşık % 60'ının kükürt oksitlerden ve geriye kalan % 40'lık kısmının ise azot oksitlerden ileri geldiği belirtilmektedir (USEPA, 1994).

İşte metal hidroksitlerin havayla etkileşimi, atmosferdeki bu asidik gazların etkisiyle asidik özellik kazanan yağışlar üzerinden yürümektedir. Etkinin tamamen bir seyreltik asit çözeltisinin etkisiyle aynı olduğu söylenebilir.

2.2.2. Ağır Metallerin Canlılara Etkisi

Eser elementler, canlı metabolizmasında çok önemli rol oynarlar. Çeşitli enzim, hormon ve vücut pigmentlerinin bileşeni olarak önemli işlevlere sahiptirler. Ancak vücutta belirli miktarların üzerinde bulunmaları ise zararlı olmaktadır.

İnsan vücuduna metaller su, hava ve besinlerle girerler. Bitkiler, hayvanlar ve su ürünleri metalleri depo ederler. Böylece insanlar bütün yiyecek ve içecekler ile beraber belirli miktarlarda metalleri de alırlar. Özellikle toksik organik atıkların metaller ile birleşerek veya başka bileşiklere dönüşerek daha toksik hale geçmeleri önemli sorunlar yaratmaktadır (Duffus, 1980; Hammer, 1977).

Bu metallerin vücuttaki işlemleri, eksikliğinin veya fazlalığının doğurduğu sonuçlar aşağıdaki şekilde açıklanmaktadır:

Krom: Yetişkin bir insanda 6 mg kadar bulunan krom, yaşlanma ile azalır. Bütün dokularda eser miktarda bulunur (Yenson, 1981). Cr(III), kromun en kararlı şekli olup, ağız yoluyla alındığında zehirli etki göstermez. Bitkiler tarafından kolaylıkla alınarak bol miktarda biriktirilip depo edilirler. Tam tersine, Cr(VI)'nın çok kuvvetli bir yükseltgen, daha kararsız ve kanserojen olduğu, ağız yoluyla alındığında zehirli etki gösterdiği bilinmektedir. Cr(VI) bileşikler Cr(III) tuzlarından yaklaşık 100 kat daha toksiktir. Toksik olduğundan, doğal sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunan krom, toksik etkisi nedeniyle içme, kullanma ve sulama sularında bulunması istenmez. Su ortamına metal kaplama işlemlerinden deri, boya ve cam endüstrilerinden deşarj edilen atıksularla ulaşmaktadır. Ayrıca, korozyon inhibitörü olarak sulara katılan kromatlar da alıcı ortamlara karışabilirler.

Kromun vücutta belirli miktarlarda birikmesi ülser, bronşit, akciğer ve böbrek hastalıklarına sebep olmaktadır. Ayrıca belirli miktarların üzerinde krom alan bünyeler kansere yakalanırlar (Förstner ve Wittmann, 1983).

Kurşun: Vücutta kan dolaşımı ve sinir sistemi üzerine etki eder. Vücuda girişi ağız yoluyla yiyecek ve içeceklerden, solunum yoluyla da havadan olmaktadır. Kurşun, motorlu araçların egzoz gazlarıyla havaya karışır ve bu yolla solunum sistemine girer (Duffus, 1980).

Doğal su ortamlarında çok düşük konsantrasyonlarda bulunan bu metal, sulara patlayıcı madde üretimi, fotoğrafçılık işlemleri, boya ve akümülatör bataryası üreten tesislerin atık sularından geçmekte, özellikle kemik dokusunda birikerek kurşun zehirlenmesine neden olmaktadır. Kurşun zehirlenmesi çocukluk devresinde gerçek bir problemdir ve zeka geriliği gibi problemlerin ana kaynağıdır.

Kurşun bileşikler iştahsızlık, karın ağrıları, yorgunluk, felç ve duyu organları bozukluklarına neden olur. Kurşun, kendi adı ile anılan plumbizm hastalığına da yol açar.

İngiltere’de yaşlılar üzerinde yapılan bir incelemede, kanında 70-80 mg/100 ml kurşun bulunan kimselerde anemi ve sinir sistemi hastalıkları tespit edilmiştir. Normal şartlar altında vücutta bulunan kurşunun % 90’dan fazlası iskelet içerisinde.

İçme sularının kurşun içeriği, tesisatlarda kurşun boruların kullanılmasıyla artmaktadır. Özellikle sertliği az olan sularda kurşun çözünürlüğü artmaktadır (Förstner ve Wittmann, 1983).

Kadmiyum: Bütün vücutta 30 mg kadar bulunur. Bunun yaklaşık sekizde biri karaciğerde, üçte biri böbrekte, geriye kalan kısmı ise diğer organlarda bulunur (Yenson, 1981).

Kronik kadmiyum zehirlenmesinin oluşum periyodu oldukça değişiktir. Genellikle 5-10 yıl olan bu süre 30 yıla kadar çıkabilmektedir. Zehirlenmenin ilk devresi boyunca diş renginin bozulması, sarılaşması, koklama duyusunun azalması ve kaybolması ile ağız kuruması meydana gelir. Sonra kırmızı kan hücrelerinin azalmasına ve kemik iliğinin bozulmasına sebep olur.

Hastalığın en önemli karakteristik özelliği damar ağrıları ve bacaklardaki kas ağrılarıdır. Kadmiyumun vücutta birikmesi baş ağrısı, susuzluk hissi, boğaz kuruluğu, sinirlilik ve tahriş edici öksürük gibi problemlere sebep olur (Förstner ve Wittmann, 1983; Duffus, 1980).

Civa: Toksiklik derecesi en fazla olan metal civadır. Bunu kadmiyum, kurşun ve diğerleri takip eder. Civa buharı çok kuvvetli zehirdir. Laboratuvarlarda yere dökülüp dağılan civa süratle buharlaşır ve solunumla vücuda giren civa sürekli birikimle zehirlenmelere neden olur. Vücuttaki birikimi 25 mg’ı bulduğu zaman nörolojik bozukluklar, 25-100 mg arasında görme ve işitme bozuklukları, denge bozuklukları ve parmak uçlarında dokunma hissinin azalması, 200 mg’ın üzerinde ise sağırılık, körlük, felç ve ölüm olayları ortaya çıkmaktadır (Türkiye Çevre Sorunları Vakfı, 1991).

Arsenik ve Selenyum: Son derece zehirli olan bu elementler su ortamına bazı sanayi atıklarından ve pestisitlerden karışmaktadır (Duffus, 1980). Ayrıca bulunduğu miktarlara bağlı olarak toprak ve cevherlerden de kaynaklanmaktadır. Özellikle kükürtle bileşikler oluşturan arsenik (AsS , realgar; As_2S_3 , auripigment) çözünerek doğal su ortamlarına ulaşmaktadır.

Arsenik özellikle toz halinde zehirsizdir. Havadaki nem ve su ile As_2S_3 ’e dönüşür. Çok zehirli olan bu bileşik sinir sistemi bozuklukları ve felç yapar. Arseniğin kanserojen olduğu da ileri sürülmektedir (Förstner ve Wittmann, 1983; Türkiye Çevre Sorunları Vakfı, 1991).

Selenyum’un bira mayası ve bazı solunum enzimlerinin aktivitesini durduğu bilinmektedir. Eksikliğinde insanlardaki etkileri bilinmemektedir (Yenson, 1981).

Demir: Vücuttaki demir miktarı 4-5 g kadardır. Her dokuda az miktarda bulunan demir karaciğer, dalak ve bağırsak duvarlarında fazla miktarda bulunur. Hemoglobinin kompleksinde bulunan demir havanın moleküler oksijenini gevşek bir şekilde bağlayarak dokuların derinliklerine taşır. Bu görev kanın oksijen taşıma yeteneğini 70 kat artırır. Vücuttaki demir eksikliği kansızlığa (anemi) neden olur. Anemi, kandaki hemoglobin konsantrasyonunun normalden ortalama % 15 daha az olduğu haldir ki, çoğu kez bu hastalıkla hemoglobinle birlikte

eritrositlerin de azaldığı görülür. Demir fazlalığı ise siroz, şeker hastalığı ve deri pigmentasyonu ile kendini gösterir. Bu durumda vücuttaki demir 4-5 g'dan 20-60 grama çıkar (Yenson, 1981; Kleiner, 1951).

Bakır: Yetişkin bir insanın vücudunda 100-150 mg kadar bakır bulunur. Canlı vücudunda önemli bir işleve sahiptir. Demir ve bakır kandaki beraberliklerinden dolayı birlikte ele alınırlar. Bakır hemoglobinin bir bileşeni değildir, kandaki işlevi alyuvarların olgunlaştırılması ve ömürlerinin uzatılmasıyla ilgilidir.

Bakır eksikliğinde, demir eksikliğine benzer küçük hücreli bir anemi oluşur ve bu durum demir vermekle düzelmez. Ayrıca hücrelerin yaşama süreleri kısalmır. Bakır vücutta yağların yükseltgenmesini katalizlemek görevini de yapar. Eksikliği ayrıca Menek Sendromu'na sebep değişmesi, artan beyinsel dejenerasyon ile kendini gösterir (Yenson, 1981).

Kobalt: Kobalt en fazla karaciğerde olmak üzere insan vücudunun her tarafında yaygın bir şekilde bulunmaktadır. Yerkabuğunda çok az bulunur. İnsan vücudunun bir Co(III) kompleksi olan B₁₂ vitaminine ihtiyacı vardır. Bununla birlikte organ veya dokularda aşırı derecede bulunmaz.

Yapılan araştırmalarda, kobalt eksikliğinin bazı deney hayvanlarında hemoglobin yapımını azalttığı, buna karşılık fazlalığının ise hücrelerin sayısını normalin üzerine çıkardığı gözlenmiştir (Yenson, 1981; Kleiner, 1951).

Mangan: Mangan yiyeceklerde bol bulunmasına rağmen vücutta zor tutulan elementlerden biridir. 70 kg ağırlığındaki bir insanda ortalama 12-20 mg civarında bulunur. Eksikliği iskelet yapısını etkiler, boy kısalığına ve yapısal organ bozukluklarına yol açar. Toksik olması nedeniyle de vücutta fazla bulunması istenmez (Yenson, 1981).

Baryum: Vücutta birikmesi, kaslara, kalp adalesine, damarlara ve sinir sistemine zararlı etkiler yapar (Förstner ve Wittmann, 1983).

Yukarıda canlı bünyesindeki durumları açıklanan ağır metallerin hemen hepsi belirli miktarların üzerinde genellikle zehirli özellik gösterirler. Bunlar alıcı ortamlara Tablo 2.1' de verilen proseslerden geçer.

Tablo 2.1. Atık Sularında Ağır Metal Bulunduran Bazı Endüstriler (Dean ve diğ., 1972)

İşletme	Cr	Fe	Al	Pb	Zn	Cd	As	Ag	Hg	Cu
Kağıt Endüstrisi	◆			◇	◇				◇	◇
Petrokimyasallar	◆	◇	◇	◇	◇	◇	◇		◇	
İnorganik Kimyasallar	◆	◇	◇	◇	◇	◇	◇		◇	
Petrol Rafinasyonu	◆		◇	◇	◇	◇	◇			◇
Tekstil Sanayi	◆									
Termik Santraller	◆				◇					
Kaplama Endüstrisi	◆	◇	◇		◇	◇		◇	◇	◇
Kimyevi Gübreler	◆	◇	◇	◇	◇	◇	◇		◇	◇
Çelik İşleme	◆	◇		◇	◇	◇	◇		◇	◇
Metal Temizleme	◆	◇	◇			◇		◇		◇

2.3. Ağır Metal İçerikli Katı Atıkların Kirlilik Potansiyellerinin Belirlenmesi

Ağır metal iyonlarını içeren hidroksit ve oksit çamurları şeklindeki atıklar, cüruf ve tozlar içermiş oldukları toksik bileşenlerden dolayı USEPA tarafından zararlı atıklar olarak kabul edilmiştir. Çözünen toksik bileşenlerin, türleri ve konsantrasyonlarına bağlı olarak bu atıkların çevreye doğrudan atılmaları da sınırlandırılmıştır. Ağır metaller bakımından katı atıklar için USEPA'nın belirlemiş olduğu bu toksik bileşenler ve konsantrasyonları Tablo 2.2'de verilmiştir (USEPA, 1990).

Yapılan araştırmalarda liç olma özelliği dışında bu tür atıklarda bulunan toksik bileşenlerin türleri ve tipik konsantrasyon seviyeleri de belirlenmiştir. Bu değerlerin Tablo 2.3'te verilen limit değerleri aşması durumunda da ağır metal içerikli atığın çevre için zararlı boyuta ulaştığı ve bu nedenle de doğrudan çevreye atılmasının sakıncalı olduğu belirtilmiştir.

Metal bileşiklerini içeren bu tür çamurların atıldığı veya değerlendirildiği yere özgü olarak da bileşenlerinin kritik konsantrasyonlara sahip olduğu ifade edilmektedir (Tablo 2.4) (Hansen, 1997).

Tablo 2.2. Katı Atıktan Liç Olarak Ortama Geçen Metal Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Bazı Metal İyonlarının Toksik Konsantrasyon Değerleri (USEPA, 1990).

Bileşen	Limit Konsantrasyon, mg/l
Kadmiyum, Cd	1.0
Krom, Cr	5.0
Kurşun, Pb	5.0
Civa, Hg	0.2
Selenyum, Se	1.0
Gümüş, Ag	5.0

Tablo 2.3. Metal Hidroksit ve Oksitleri İçeren Çamurların Toksik Bileşenleri ve Konsantrasyon Seviyeleri (Hansen, 1997).

Bileşen	Bulunduğu Konsantrasyon Aralığı, mg/kg kuru atık
Arsenik, As	3–30
Kadmiyum, Cd	1–3410
Krom, Cr	8–40600
Bakır, Cu	50–8000
Civa, Hg	0.1–55
Nikel, Ni	6–5300
Kurşun, Pb	29–3600
Çinko, Zn	91–4900

Katı atıkların toksisiteleri DIN standartlarınca da belirlenmektedir (Tablo 2.5). DIN standartlarına göre bir katı atıktan liç çözeltilisine geçen kimyasalların seviyelerine bakılarak bir katı atığın inert veya zararlı atık olduğu ifade edilebilmektedir.

Ağır metaller ve arsenik gibi bazı elementlerin birçoğu belirli miktarların üzerinde toksik etki gösterirler. Ayrıca bunların birçoğu canlı bünyesinden kolayca atılamaz ve birikirler. Bu nedenle önemli bir çevre kirleticisi olan bu elementlerin atıklardaki konsantrasyonlarına ilaveten çeşitli sularda hangi limitlerde bulunması gerektiği bir ilgi odağı oluşturmıştır. Çeşitli ülke standartlarında bu değerler birbirinden az-çok farklılıklar gösterir. Ayrıca yeni gelişmelerin ışığında bu değerler yeniden gözden geçirilip güncelleştirilmektedir. Bu nedenle bazı elementler

Tablo 2.4. Ağır Metal İyonlarının Kullanıldığı ve Bulunduğu Ortama Özgü Kritik Konsantrasyon Seviyeleri (Hansen, 1997).

Element	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Bitki yetiştirilmesi, hayvan ve insan sağlığı için kritik toplam konsantrasyon, mg/kg	20	8.0	75	100	5	100	200	400
USEPA'nın zirai topraklar için müsaade ettiği konsantrasyon, mg/kg	32	20	1540	775	9	230	20	1500
Bitkilerdeki tolerans seviyesi, mg/kg	-	3	-	150	-	500	-	300

Tablo 2.5. DIN 38414-S4 Standardına Göre Liç İşlemiyle Ortama Geçen Kimyasalların Limit Konsantrasyonları (Viguri ve diğ., 1999).

Parametre	Konsantrasyon Aralığı	
	Zararlı Atık İçin	İnert Atık İçin
pH değeri	4-13	4-13
TOC	40-200 mg/l	< 200 mg/l
Arsenik	0.2-1.0 mg/l	< 0.1 mg/l
Kurşun	0.4-2.0 mg/l	*
Kadmiyum	0.1-0.5 mg/l	*
Krom	0.1-0.5 mg/l	*
Bakır	2-10 mg/l	*
Nikel	0.4-2.0 mg/l	*
Civa	0.02-0.1 mg/l	*
Çinko	2-10 mg/l	*
Fenol	20-100 mg/l	< 10 mg/l
Florür	10-50 mg/l	< 5 mg/l
Amonyum	0.2-1.0 g-N/l	< 50 mg/l
Klorür	1.2-6.0 g/l	< 0.5 g/l
Siyanür	0.2-1.0 mg/l	< 0.1 mg/l
Sülfat	0.2-1.0 g/l	< 1.0 g/l
Nitrit	6-30 mg/l	< 3 mg/l
Solventler	0.02-0.1 mg-Cl/l	< 10 µg-Cl/l
Pestisitler	1-5 µg-Cl/l	< 0.5 µg-Cl/l

* Toplam kurşun, kadmiyum, krom, bakır, nikel, civa ve çinko konsantrasyonunun 5 mg/l'den küçük olduğu durum.

eski standartlarda olmadığı halde yeni standartlarda yer almaktadır. Kıta İçi İçme Suyu Standartları Tablo 2.6’da, TSE, WHO ve ABD EPA’ya göre içme suyu ağır metal limitleri Tablo 2.7’de ve çeşitli ülkelerin içme suyu standartları Tablo 2.8’de verilmiştir.

Tablo 2.6. Kıta İçi Sularda Müsaade Edilen Maksimum Ağır Metal Konsantrasyonları (Uslu ve Türkmen, 1987).

Metal	Maksimum Konsantrasyon (µg/l)		
	Su Kalite Sınıfı		
	I	II	III
Arsenik	20	50	100
Baryum	1000	2000	2000
Kadmiyum	3	5	10
Krom (VI)	-	20	50
Bakır	20	50	200
Kurşun	10	20	50
Civa	0.1	0.5	2
Selenyum	10	10	20
Çinko	200	500	2000
Mangan	100	500	3000
Kobalt	10	20	200
Nikel	20	50	200
Demir	300	1000	5000

Tablo 2.7. TSE, WHO ve ABD EPA Tarafından Kabul Edilen İçme Suyundaki Toksik Maddelerin Sınır Değerleri, mg/l (Anonim, 1991).

Parametre	Türk Standartları TSE 266	Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO)	ABD EPA
Cd	0.010	0.010	0.010
Co	0.010	0.010	0.010
Cr	0.050	0.050	0.050
Cu	3.000	-	-
Fe	0.300	0.100	0.300
Li	-	-	-
Ni	0.020	0.020	0.020
Pb	0.050	0.050	0.050
Zn	5.000	-	5.000
B	0.300	0.300	0.300
Se	-	0.010	0.010
V	1.000	1.000	1.000
Ba	1.000	1.000	1.000
pH	6.5-9.2	6.5-8.5	6.5-8.5

Tablo 2.8. Çeşitli Ülkelerdeki İçme Suyu Standartları (Förstner ve Wittmann, 1983).

Metal (µg/l)	FRG (1975)	USPHS (1962)	JAPONYA (1968)	USSR (1970)	WHO AVRUPA (1970)	WHO DÜNYA (1971)	SABS (1971)	NAS (1972)	AVUSTURALYA (1973)	USEPA (1975)	USEPA (1976)
Arsenik	40	10	50	50	50	50	50	100	50	50	50
Baryum	-	1000	-	1000	1000	-	-	1000	1000	1000	-
Kadmiyum	6	10	-	10	10	10	50	10	10	10	10
Krom(VI)	50	50	50	100	50	-	50	50	50	50	-
Bakır	-	1000	1000	100	50	50	1000	1000	10000	-	1000
Kurşun	40	50	100	100	100	50	50	50	50	50	-
Civa	4	-	1	5	-	1	-	2	-	2	2
Selenyum	8	10	-	1	10	10	-	10	10	10	10
Gümüş	-	50	-	-	-	-	-	-	50	50	-
Çinko	2000	5000	100	1000	5000	5000	5000	5000	5000	-	5000

*WHO: World Health Organization

*USPHS: US Public Health Service

*SABS: South African Bureau of Standards

*NAS: USA National Academy of Sciences

*EPA: Environmental Protection Agency

Tablo 2.9. Ağır Metallerin Toprakta Bulunan Tolore Edilebilir Miktarları, mg/kg (Anonim, 1991).

Parametre	Toprakta Bulunabilen Değer	İzin Verilen Maksimum Sınır
Cu	100	180
Zn	300	1840
Fe	300	4600
As	50	90
Cd	1	9
Se	10	18
B	100	680
Ba	300	600
V	200	1000
Mn	300	920
Co	10	45
Cr	80	90
Pb	300	4600
Ni	100	920

Toprak kirliliği açısından da sınırlandırılan ağır metaller için müsaade edilebilir sınır değerleri Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği'nce Tablo 2.9'da verildiği gibidir.

Metal içerikli katı atıklarının kirlilik potansiyelleri, atıkların toksik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla geliştirilmiş olan ekstraksiyon testleriyle tayin edilmektedir. Uygulanış amacı ve şekline göre bu ekstraksiyon testleri Van Der Sloot (1998) tarafından üç ayrı grupta değerlendirilmektedir. Bunlardan birincisi, atıkların maruz kalmış olduğu değişik şartlar altındaki liç davranışlarının belirlenmesinin amaçlandığı karakterizasyon testleridir.

Bu testler genellikle bir kaç günden bir kaç haftaya kadar, hatta bir aya kadar sürebilmektedir. İncelenen parametreler atığın özelliğine bağlı olarak değişim göstermektedir. Örneğin; granüle malzemeler için pH, indirgenme-yükseltgenme özelliği, süre, sıvı/katı oranı ve kompleksleşme gibi parametreler; stabilize edilmiş atıklar ve yapı malzemeleri veya atıkları için ise pH, indirgenme-yükseltgenme özelliği, kompleksleşme ve süre gibi parametreler kolon testleriyle incelenmektedir.

İkinci grup liç testleri, bir-iki gün gibi daha kısa süreli uygulamaları içeren ve atığın başlangıç ve son durumlarının kıyaslanması amacıyla yapılan testleridir. İşlemler genellikle kesikli olarak tanklarda yapılır. Üçüncü grup testler ise atıkların yerinde bir ön değerlendirilmesinin yapılması amacıyla uygulanan ve bir-iki saat süren testlerdir. İncelenen parametreler pH, iletkenlik ve partikül boyutu gibi kısa sürede tespit edilebilen özelliklerdir.

Ekstraksiyon testlerinden bazıları katı atığın doğada maruz kalmış olduğu değişik çevresel şartları içerecek şekilde geliştirilmiştir. Genellikle her ülke kendine özgü bazı kriterler belirleyerek bir atık politikası oluşturmuş ve atıkların zararlı olup olmadıklarını da bu kriterlere bağlı olarak değerlendirmişlerdir. Ancak günümüzde birçok ülke tarafından en fazla kabul

gören ve bu nedenle de daha fazla kullanılan metotlar, USEPA'nın geliştirmiş olduğu metotlardır. USEPA, katı atıkların kirlilik potansiyellerinin belirlenmesinde, uzunca bir süre 1979 ve 1980 yıllarında geliştirmiş olduğu test metotlarını kullanmıştır. 1990 yılına kadar yapılan araştırmalar sonucunda atıkların; kendi özelliğine, doğada maruz kalmış olduğu asidik yağışlar ve donma-çözünme olayı gibi etkilere bağlı olarak değişik çözünme özellikleri gösterdiği tespit edilmiştir. Bu özelliklerin, ortama geçen toksik bileşenlerin konsantrasyonunu artırması nedeniyle, etkinin test metotlarında yer alması gerektiği belirlenmiştir. Bu noktadan hareketle USEPA, katı atığın sulu ortamdaki çözünürlüğünün tespiti amacıyla ELT (Equilibrium Leach Test; Denge Liç Testi) (USEPA,1982), LTLT (Long-term Leaching Test; Uzun Süreli Liç Testi) (USEPA,1982) gibi test metotları geliştirmiştir.

USEPA, katı atıkların atıldıkları ortamlarda, mevsimsel değişimlere bağlı olarak defalarca donma-çözünme gibi etkilerini ortaya koymak amacıyla 1986 yılında farklı bir test metodu daha geliştirmiştir. MEP (Multiple Extraction Procedure; Çoklu Ekstraksiyon İşlemi) olarak bilinen bu metot, uzun süreli asidik yağışlara, donma ve erime gibi durumlara maruz kalmış atıklara uygulanan ve ardışık ekstraksiyonları içeren bir yöntemdir.

Katı atık deşarj sahalarına birlikte atılmış endüstriyel ve evsel atıkların kirlilik potansiyellerini belirlemek amacıyla da 1990 yılında TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure; Toksisite Özelliğini Belirleyici Liç İşlemi) olarak adlandırılan bir test metodu geliştirilmiştir. Metot, evsel ve endüstriyel atıkların birlikte atılmasını modellediği gibi, içermiş olduğu işlem basamaklarına bağlı olarak atığın sahip olduğu pH'nın etkisini de modellemektedir.

USEPA'nın konu ile ilgili çalışmalarının seyri sırasında, asidik yağışlara maruz kalmış endüstriyel atıkların liçini temsil etmesi amacıyla, 1994 yılında SPLP metodu olarak adlandırılan (Synthetic Precipitation Leaching Procedure, Sentetik Asit Yağmurunu Modelleyen Liç İşlemi) bir diğer metot daha geliştirilmiştir. Metodun, özellikle asidik yağışlarla yüzey ve yeraltı sularına metal iyonlarının liç olma potansiyellerini belirlemek için daha gerçekçi bir yaklaşım sağladığı ifade edilmektedir.

USEPA'nın, katı atıkların kirlilik potansiyellerinin belirlenmesinde uygulanmak üzere geliştirmiş olduğu bu metotlar üzerinde hala çalışmalar yaptığı görülmektedir. Ancak, günümüzde, katı atıkların kirlilik potansiyellerinin belirlenmesinde en fazla kullanılan metodun, USEPA'nın tavsiye ettiği TCLP olduğu belirlenmiştir. Bu metodun özellikleri ve uygulama esasları tezin Materyal ve Metot bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.

2.4. Stabilizasyon/Solidifikasyon (S/S) Prosesleri ve Ağır Metal İçerikli Katı Atıklara Uygulanması

Stabilizasyon/Solidifikasyon prosesi ağır metal içeriğine sahip inorganik atıklara yaygın olarak uygulanan bir yöntemdir. Stabilizasyon işlemi, bir atıktaki kirleticilerin potansiyel zararlarını, onu daha az çözünen yahut daha az mobil olan veya daha az toksik olan şekline dönüştürme işlemidir. İşlemde atığın fiziksel özelliklerini değiştirmek önemli değildir. Ancak atığı zararsız veya en az zararlı şekle getirirken kimyasal özelliklerinde değişim yapılabilmektedir. Solidifikasyon ise iyi bir yapısal sağlamlık oluşturmak için atığı yekpare bir atık haline dönüştürme işlemidir. İşlemde amaç, uygun bağlayıcılar kullanılarak kirleticiyi tıpkı kapsül içerisinde izole ederek çözünmeye maruz kalacak yüzey alanını önemli oranda azaltıp çözünmesini sınırlandırmaktır (Conner ve Hoeffner, 1998).

S/S prosesi bazı kimyasal, fiziksel ve termal proseslerden oluşur. Bu proseslerde atığa her proseste farklı olabilecek şekilde, çökme kontrolünü sağlayıcı, fiziksel özellikleri iyileştirici ve metal çözünürlüğünü düşürücü çeşitli ilaveler katılır. Kimyasal proseslerde, atığa aşağıda verilen maddelerden uygun olanı belirli miktarlarda ilave edilir ve atığın stabilizasyonu sağlanır (Conner, 1990).

- Portland çimentosu,
- Çimento-uçucu kül karışımı,
- Çimento-çözünür silikatlar karışımı,
- Kireç-uçucu kül karışımı,
- Fırın baca tozu,
- Fosfatlar,
- Diğer ilaveler.

Portland çimentosu S/S proseslerinde en yoğun kullanılan maddedir. Bazı durumlarda kireçle karıştırılarak da kullanılmaktadır. Pb, Cr ve diğer ağır metalleri ihtiva eden atıklarla daha düşük liç olabilen ürünler ve katılar oluşturmak için portland çimentosu-kireç- FeSO_4 karışımının kullanıldığı belirtilmiştir (Butler ve diğ., 1988).

Uçucu kül, normal olarak portland çimentosunun % 25-35'inin yerini alacak şekilde atığa çimento ile birlikte katılarak S/S prosesinde ekonomi sağlanmaya çalışılmıştır. Prosesin en büyük dezavantajı hacim artışıdır.

Kontrol edilebilen davranışta bir katı atık üretmek için ise portland çimentosu-çözünür silikatlar karışımı kullanılmaktadır. Silikatlar metaller için immobilizasyon reaktifi, çimento çökmesi için antiinhibisyon reaktifi ve geçirgenlik azaltıcı olarak etki ederler. Atıkta, alkali şartlar altında amorf silika yavaş yavaş çözünür ve sonra toksik metal iyonlarıyla düşük çözünürlükte metal silikatları oluşturur. Aynı zamanda pH kontrolünde de tampon etkisi yapar (Conner, 1990; Davis ve diğ., 1987).

Kireç-uçucu kül karışımı da S/S prosesinde, % 20 veya daha fazla seviyelerde suda çözünmeyen organik madde içeriğine sahip atıkları ve yağlı atıkları stabilize etmek için kullanılmıştır. Bu durum uçucu külün puzzolanik etkisine dayanır. Kireç-uçucu kül karışımı suyla birlikte çimentomsu bir malzeme oluşturur. Karışım başlangıçta tamamen bir jel şeklindedir. Ancak zamanla kalsiyum silikat hidrat oluşur (ki bu bileşik hidrate portland çimentosunun bir bileşenidir) ve yapı sertleşerek katılaşır (Chestnut ve diğ., 1985).

Son 25 yıldan beri bir çok ülkede kireç fırını ve çimento fırını baca tozlarının, zararlı atıkların stabilize edilmesi amacıyla bir çok solidifikasyon prosesinde kullanıldığı belirtilmektedir. Bu tozlar, içermiş oldukları kalsiyum oksit sayesinde asidik atıklar için nötralizasyon reaktifi ve adsorbent olarak rol oynarlar. CaO hidrasyonla Ca(OH)_2 'e dönüşerek atıktaki serbest suyu uzaklaştırma ve yüksek alkalinite oluşturma özelliğine sahiptir. Bu maddeler atığa, % 50'den % 200'e kadar varan oranlarda ilave edilebilirler. Bunun da atık hacminin önemli oranda artmasına neden olduğu belirtilmektedir (Curry, 1985).

Atıktaki kirleticilerle düşük çözünme özelliği gösteren reaksiyon ürünleri verdiğinden dolayı stabilizasyon işlemlerinde fosfatlar da kullanılmaktadır. Çözünür fosfatlar yalnız başlarına katı hale dönüşmezler. Bu nedenle kirlenmiş topraklar ve yanma külleri gibi özel atıklar için kullanılırlar. Fosfatlar yalnız başına sadece kurşun stabilizasyonunda etkindirler. Bu yönetime göre stabilize edilen ürün diğer S/S prosesi ürünlerine göre daha geniş bir pH aralığında çok düşük bir çözünme özelliği gösterir. Özellikle kadmiyum içerikli atıkların stabilizasyonunda kullanıldığı belirtilmektedir (Conner, 1990; Krueger ve diğ., 1991).

S/S proseslerinde atıklara bazı durumlarda cüruf, asfalt, asit ve bazlar, karbonatlar, sülfürler ve demir bileşikleri de ilave edilmektedir. Cüruf ilavesinde, yalnız yüksek fırın cürufu veya cüruf-çimento karışımı kullanılır. Kömür atık tozları ve baca gazı desülfürizasyon çamurlarını stabilize etmek için bu karışım yaygın olarak uygulanmaktadır. Genellikle sulu çamurlarla karıştırılırlar ve bekletilip sulu ortamdan çökelti olarak ayrılırlar. Asit ve bazlar sistem pH'sını kontrol etmek için kullanılırken karbonatlar, sülfürler ve demir bileşikleri de metallerle kompleks oluşturarak veya birlikte çökerek onları daha az çözünür hale getirirler (Elnaggar ve diğ., 1977; Gilliam ve diğ., 1986).

Günümüzde S/S proseslerinin en fazla uygulandığı atıkların aşağıdaki atıklar olduğu ifade edilmektedir (Conner ve Hoeffner,1998).

- Metal temizleme çözeltisi arıtım çamurları,
- Metal üretiminden gelen çamurlar ve gaz emisyon tozları,
- Maden atıkları,
- Petrokimya endüstrisi atıkları,
- İnorganik kimya endüstrisi çamur ve tozları,
- Zararlı atık yakma külleri,
- Kentsel atıkların yakılmasıyla oluşan küller,
- Kirlenmiş topraklar,
- Organik madde içerikli kanalizasyon çamurları,
- Diğer bazı çözelti ve çamurlar.

S/S işlemleri arasında bazı fiziksel prosesler de yer almaktadır. Bu proseslerde kimyasal bir reaksiyon yer almaz ve atığın kimyasal özelliklerinde bir değişiklik yapılmaz. İşlem, uygun adsorbentlerle zararlı olan bileşenlerin adsorpsiyonunu veya sızdırmaz kapaklı kaplarda depolama gibi işlemleri içermektedir. Adsorpsiyon işlemi teknolojide yaygın bir uygulama alanı bulmuştur. Ancak, ağzı kapaklı sızdırmaz plastik kaplarda atığın depolanması işlemi çok fazla bir uygulama alanı bulamamıştır (Lubowitz ve Wiles, 1980; Shaw, 1986).

Atıkların S/S prosesine göre stabilize edilmesinde faydalanılan diğer bir proses sınıfı da termal proseslerdir. Termal S/S işlemlerinde iki tip proses üzerinde durulmaktadır. Birinci proses, atığın termoplastik bir polimerle kaplanması, ikincisi ise vitrifikasyon olarak tabir edilen işlemle atığın yüksek sıcaklıkta zararsız şekle getirilmesi prosesidir.

Termoplastik bir polimerle (örneğin polietilen) kaplama işleminde, polimer eritilir ve atık yüzeylerine püskürtülür. Polietilen malzemelerin su geçirme özelliğinin çok düşük olması ve birçok kimyasal maddeye karşı dirençli olması nedeniyle, yüzeyi polimerlerle kaplanan atıklardan kirletici bileşenlerin çözünmesi çok düşük seviyelere düşürülebilmektedir (Raff ve Allison,1956; Kalb ve Colombo, 1984).

Vitrifikasyon prosesi ise atıkların 1200°C veya daha yüksek sıcaklıklarda camsı veya kristalin yapıya dönüştürüldüğü bir termal arıtım prosesidir. Uygulanan yüksek sıcaklıklarda tüm organik maddeler ve siyanür ve nitrat gibi inorganik maddeler tamamıyla parçalanır. Yüksek sıcaklığın etkisiyle kütle yarı erimiş bir hal alır ve camsı bir yapı kazanır. Atıkta bulunan metaller çözünmeyen katı bileşiklerine dönüşür. Vitrifikasyon işlemiyle atık hacmi azalırken, liç olma özelliği çok düşük olan daha stabil bir ürün meydana gelir. Prosesin en büyük dezavantajı yüksek miktarlarda enerji kullanılmasıdır (USEPA, 1992; Tooley,1974).

Bir atık için S/S proseslerinden hangisinin seçileceğine, atığa uygulanan S/S proseslerinin yapılan değerlendirilmeleri sonucunda karar verilir. Bu değerlendirmeler de fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki kısımda mütalaa edilmektedir. Fiziksel değerlendirme, stabilize edilen atığın dayanıklılık, geçirgenlik özelliklerinin ve fiziksel şeklinin belirlenmesini; kimyasal değerlendirme ise arıtılan veya stabilize edilen atıktan değişik şartlar altında kirleticinin çözünme veya ekstrakte olabilme direncinin ölçülmesini kapsamaktadır. S/S proseslerini birbirinden ayıran bu özelliklerden en önemlisi kirlетici bileşenin çözünme özelliğidir. Bu özellik, atıklar için yasal yönetmeliklerin hazırlanmasında gerekli olan verileri sağlamada da önemli olduğundan tüm ülkelerde ve kuruluşlarda önemli bir parametre olarak ele alınmaktadır. Amerika Birleşik Devletlerinde bu amaç için en fazla kullanılan test metotlarının, daha çok inorganikler için TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Toksikite Özellikli Liç İşlemi), organik bileşenler için TCA (Total Constituent Analysis, Toplam Bileşen Analizi) ve radyoaktif atıklar için ANSI/ANS-16.1 olduğu belirtilmektedir (USEPA, 1991; Cullinane ve Jones, 1986).

2.5. Stabilizasyon/Solidifikasyon İşlemleri ile İlgili Literatür Özeti

Shi ve diğ. (1994) tarafından yapılan bir çalışmada, radyoaktif atıkların portland çimentosu (PC) ve alkali cüruf çimentosu (ABSC) ile stabilizasyonu incelenmiştir. PC ve ASC, % 0.5 CsNO₃ ile karıştırılmış ve 1.414x1.414x1.414 cm'lik kalıplarda 25 °C'de ve % 100 rölatif nemde 28 gün, daha sonra 25 °C ve 75 °C'lerde teflon kaplarda deiyonize suda bekletilmiştir. CsNO₃ içermeyen PC, ABSC ve APSC (alkali fosforlu cüruf çimentosu) de ısıtma hızı 30°C/saat olan bir otoklavda 150 °C'ye 24 saat süreyle ısıtılmış. Otoklavdaki 25 günlük kür süresinden sonra örnekler kırılarak 0.6-1.18 mm arasındaki fraksiyona getirilmiş ve numunenin 150 mg'ı 100, 200, 500 ve 1000 ppm konsantrasyonlarına sahip 25 ml Sr²⁺[Sr(NO₃)₃] ve Co²⁺[Co(NO₃)₃] çözeltilerinde liç edilmiştir. Optimize edilen bu deney şartlarında ASC'nin PC'ye nazaran daha iyi por yapısına, daha düşük poroziteye ve çok daha iyi bir kimyasal dirence sahip olması nedeniyle radyoaktif atıkların immobilizasyonlarında kullanılmalarının daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Stegemann ve diğ. (1997) çelik üretiminde açığa çıkan elektrik ark fırın baca tozlarının maden eritme fırın cürufuyla solidifikasyonunu, laboratuvar ve sahaya uygulayarak incelemiştir. Çalışmada, atık, bağlayıcı, silikat ve su miktarları laboratuvar solidifikasyonu için sırasıyla 61.3 ton atık, 43.1 ton bağlayıcı, 2.3 silikat ve 27.8 ton su, alan solidifikasyonu için ise 63 ton atık, 41 ton bağlayıcı, 2.8 ton silikat ve 33 ton su olarak uygun karışımlar hazırlanmış ve 56 gün, 7 ay ve 19 ay gibi üç ayrı sürede bekletilmiştir. Elde edilen numunelerde yapılan testlerle laboratuvar

ve arazide solidifiye edilen atığın fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. Laboratuvar ve arazide atığın solidifikasyonu için karışım bileşenleri ve atığın arazideki özellikleri, kirleticilerin fiziksel ve kimyasal immobilizasyon değerleri verilmiştir. Yığın yoğunluğu (kg/m^3), nem içeriği (%) ve spesifik yoğunluğu laboratuvar ve arazi şartlarına göre belirlenmiş ve ağır metal konsantrasyonlarının başlangıç ve liç çözeltilisindeki son değerleri tablolar şeklinde sunulmuştur. Başlangıçta 22200 mg/kg kuru solidifiye atık konsantrasyonunda krom ve 25700 mg/kg kuru atık konsantrasyonunda çinko içeren atıktan liç deneyleri sonunda arazi uygulaması örnekten 0.56 mg/l, laboratuvar örneklerinden 0.43 mg/l konsantrasyonunda kromun, yine sırasıyla 0.37 ve 1.07 mg/l konsantrasyonunda çinkonun liç çözeltilisine geçtiği tespit edilmiştir. Laboratuvar sonuçlarının, arazide solidifiye edilmiş atıklarından her bir numune için hesaplanan standart sapmalar da dikkate alındığında farklı olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun bağlayıcı homojenizasyonu, dozajlama, karıştırma gibi kontrol parametrelerinin arazi koşullarında laboratuvara göre tam sağlanamamasından kaynaklandığı belirtilmiştir.

Cohen ve Petrie (1997) ferrokrom baca tozlarındaki krom ve çinkonun çimento bazlı solidifikasyonla stabilizasyonunu incelemişlerdir. Çalışmalarında, toz örneğe % 10-30 arasında değişen miktarda çimento ve 0.9-1.08 (w/s) oranında su katılarak harç hazırlanmış ve karışım 75 mm yüksekliğinde ve 32 mm çapındaki PVC kalıplara yerleştirilmiştir. 2 hafta sonra kalıplardan çıkarılan örnekler toplam 28 gün ile 6 ay arasında değişen sürelerde bekletilmiştir. Her bir süre sonunda örnekler TCLP, pore water expression, SEM/EDX analizi, XRD ve basınç dayanımı testlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Cr(III) ve Zn'nin çözünürlüklerindeki azalma ile mobilitelerindeki gecikmenin çimentonun bazik yapısından kaynaklandığını göstermiştir. Cr(VI)'nın por suyunda çözünerek kaldığı Zn'nin ise çözünmeyen hidroksit türleri şeklinde porlarda bulunduğu belirlenmiştir. Uygulanan TCLP testiyle Cr(VI)'nın stabilize edilemediği ve atık tozdan çözünen metal konsantrasyonlarının da kısmen azalmasına rağmen yine de TCLP limit değerlerinin üzerinde kaldığı ifade edilmiştir.

Barna ve diğ. (1997) bazı endüstriyel atıkların solidifikasyonu amacıyla, bağlayıcı olarak portland çimentosu ve yüksek fırın cürufu katkılı portland çimentosu, puzzolanik malzeme olarak da metakaolin kullanarak bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada hazırlanan harç kütle olarak 0.3 birim bağlayıcı + 1 birim % 90'ı 1.6-3.15 mm aralığında tane boyutuna sahip kum + 0.7 birim atıktan oluşturulmuştur. 25 ± 3 °C sıcaklıkta demineralize su ile sıvı/katı=10 olacak şekilde hazırlanan harç $4 \times 4 \times 8 \text{ cm}^3$ 'lük kalıplara alınarak 28 günlük küre tabi tutulmuştur. Katı ile çözeltilinin temas süreleri her bir seri için 6, 18, 24, 48, 96, 192, 384, 768, 1704, 3600, 2256 ve 2976 saat olarak seçilmiştir. Yapılan analiz sonuçlarında Pb, Na ve Cl'nin liç çözeltililerindeki konsantrasyonları oldukça düşük çıkmıştır.

Jang ve diğ. (1998) tarafından yapılan bir çalışmada kapanmış maden ocaklarının kirlettiği zeminlerde ağır metalleri gidermek ve bu metalleri immobilize etmek amacıyla kesikli ve sürekli testler uygulanmış ve sonuçları tartışılmıştır. Bu amaçla öncelikle immobilizasyonda kullanılmak üzere kil gibi doğal materyaller (Bentonit; Ben, Kaoilinit; Kao) ve kum, aktif karbon (AC) sönmemiş kireç (CaO), kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) çözünen nişasta ksantatları (S-S), demir sülfat (FeSO_4), sodyum sülfür (Na_2S) ve alüminyum oksit (Al_2O_3) gibi tanımlı 10 materyal verilmiştir. Yapılan kesikli testlerde kullanılan en iyi katkılar seçilmiş ve bu katkıların kombinasyonları 2 aşamalı deneylerle tamamlanmıştır; ilk aşamada 10 kimyasal katkının her birinden 1 g 300 ml'lik erlenlerde 3 metal tuzu içeren çözeltilerdeki metallerle muamele ettirilmiş ve karışım 24 saat süreyle çalkalanmıştır. İkinci aşamada en etkili immobilizasyonu sağlayan iki katkı 0.01 M'lık 3 ağır metal ve % 90 kum + % 10 bentonit ile % 70 kum + % 30 bentonit olmak üzere iki tip katı ile karıştırılmıştır. Daha sonra distile su ilave edilerek 24 saat karıştırılmış ve reaksiyon karışımı sabit sıcaklıkta (40 °C) ve 7 gün süreyle bekletilmiştir. Kesikli testler sonunda bu materyallerden CaO ve Na_2S 'in Cu, Ni ve Pb immobilizasyonunda oldukça etkili sonuçlar verdiği bulunmuştur. Seçilen ucuz mineraller olarak kullanılan nötr kimyasal bileşenlerle reaktif minerallerin immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kesikli testlere nazaran adsorpsiyon deneylerinde bentonitin kullanılmasıyla daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu testle çözeltideki Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Ni^{2+} gibi ağır metal iyonlarının adsorblanmasında doğal bentonit kil mineralinin kullanılabilirliği ve karakteristiği araştırılmıştır. Kil mineralleri üzerine ağır metallerin sorpsiyonunda pH'nın etkili olduğu ve ağır metal içerikli atık suyun arıtımında iyon değiştirici olarak pahalı olmayan kil mineralinin kullanılabileceği bazı araştırmacılar tarafından da önerilmiştir (Ke, 1992). Sürekli kolon testlerinde ise metal kirliliklerin mobilitesi için bentonit, CaO ve Na_2S 'ten oluşan kombine bir karışım kullanılmış ve pH 4'te başlangıçta bulunan bakırın % 5'inden daha azının liç olduğu bununla birlikte çözelti pH'sı 2'ye getirildiğinde metallerin çok çabuk liç olduğu görülmüştür.

Eighmy ve diğ. (1998) tarafından yapılan bir çalışmada da kentsel katı atık yakma atıklarının vitrifikasyonundan elde edilen tozların çözünür fosfatlarla stabilizasyonu incelenmiştir. Vitrifikasyon tozlarının, değişik konsantrasyonlarda ve birçoğu kolayca liç olabilen 47 elementi içerdiği tespit edilmiştir. Stabilizasyon işleminde, bu tozların 1 kg'ına 0.4 mol (37.98 g) endüstriyel saflıkta çözünür fosfat (PO_4^{3-}) ve sıvı/katı oranı 0.4 olacak şekilde su ilave edilerek 10 dk karıştırılmıştır. Elde edilen örnekler, pH bağımlı liç testlerine tabi tutularak kirlilik potansiyelleri incelenmiştir. Yapılan işlemler sonunda, düşük dozlarda çözünür fosfatın Ca^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} başta olmak üzere çözünür metal tuzlarını etkin bir şekilde çözünmeyen metal tuzlarına dönüştürdüğü bu nedenle de etkili bir stabilizasyon aracı olduğu ifade edilmiştir.

Tai ve Jou (1999) tarafından yapılan bir çalışmada kromla kirlenmiş toprakların mikrodalga enerjisi ile immobilizasyonunun yapılabilirliği araştırılmıştır. 0.1 M K_2CrO_4 çözeltisiyle hipotetik olarak kirlenen topraklardaki Cr(VI)'nın stabilizasyonu için, toprak karışımının bir kısmına granüle aktif karbon ve bir kısmına da demir tel konularak bir mikrodalga sisteminde 2450 MHz frekansında 60 dk süreyle mikrodalga enerjisi uygulanmış. Bu şekilde vitrifikasyonla (camsı yapıya dönüştürme) stabilize edilen örnekler liç testine tabi tutulmuş ve karışımdaki Cr(VI)'nın liç olan konsantrasyonunun 1 mg/l'den düşük olduğu tespit edilmiştir. Eğer geniş ölçekli olarak uygulanabilirse bu teknolojinin tehlikeli atıklar için önemli bir arıtım metodu olabileceği vurgulanmıştır.

Viguri ve diğ. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, 16 metal finishing tesisinin su arıtım ünitesinde oluşan 32 çeşit çamurdaki ağır metallerin liç davranışları incelenmiştir. Çamurların başlıca kadmiyum, krom, bakır, demir, nikel, kurşun ve çinko hidroksitleri, bazı anyonları ve çok düşük miktarda da organikleri içerdiği ifade edilmektedir. Bu atıklardan kirletici bileşenlerin çözünme özellikleri, DIN 38414-S4 liç işlemi kullanılarak ortaya konulmaya çalışılmıştır. Yöntemde, 100 g atık 1 litre deiyonize suya ilave edilerek 24 saat 0.5 rpm'de yavaşça çalkalanmış ve 24 saatin sonunda süzülerek metal analizleri yapılmıştır. Liçlerin kimyasal karakterizasyonu ile liçlerdeki yüksek konsantrasyonundan dolayı tehlikeli atık olarak sınıflandırılan kromun esas kirletici olarak tanımlanmasını sağlamıştır. 16 farklı tesisten gelen 32 gerçek atık için elde edilen sonuçlar, endüstriyel atıklardaki metallerin mobilitesinin çözünmüş hidroksitteki pH etkisi ile kolayca ilişkilendirilemeyeceğini göstermiştir ve atıktaki çözünmüş metal türlerinin az bir miktarının liçteki metal konsantrasyonlarındaki değişiklikler için sorumlu tutulabileceği bulunmuştur. Kadmiyum, demir ve kurşun konsantrasyonları metal hidroksitlerin çözünürlüğünün altında olması ve pH ile olan davranışlarının neredeyse sabit kalması, kadmiyum, demir ve kurşunun atıktaki düşük miktarlarına bağlanmıştır.

Viguri ve diğ. (2001) nikel ve krom kaplama ve alüminyum anodizing işlemi atıksularının arıtılması sonucunda oluşan metal hidroksit çamurlarının PÇ ve kille solidifikasyon ve stabilizasyonu incelemiştir. Çalışmada W1 ve W2 olarak isimlendirilen ve sırasıyla nikel ve krom elektro kaplama atıklarını ve alüminyum malzeme anodizing işlemi sonunda oluşan atıkları ifade eden çamurlar, 105 °C'de kurutulmuş ve kırılarak 4 mm'lik elekten elenmiştir. S/S işlemi için, su miktarı toplam katı ağırlığının % 40'ı olacak şekilde sabit tutularak ve atık/PÇ oranı 0.5-9 arasında olacak şekilde PÇ, su ve atıktan oluşan toplam 1025 g ağırlığında karışımlar hazırlanmıştır. Karışımlar, 7.1 cm çapında ve 14.2 cm yüksekliğindeki silindirik PVC kalıplara yerleştirilmiş, önce 24 saat süreyle % 75 rölatif nemde daha sonra ise oda sıcaklığında (20 °C±3) 28 gün küre tabi tutulmuştur. Kil-atık ürünleri ise, atık içeriği % 1 ve

3 ve ağırlıkları yine 1025 g, su miktarı ise katı/su ağırlık oranı 18 alınarak hazırlanmıştır. Buradaki amaçlarının ise atığı seramik malzemeler içerisinde çözünmez formda kullanabilmek olduğunu ifade etmektedirler. Örnekler, atık-PC ürünlerinde olduğu gibi silindirik şekilde kalıplanmış ve oda sıcaklığında 1000 °C'ye kadar 9 saat ısıtılmış ve 5 saat süreyle 1000 °C'de bekletilmiştir. Her iki bağlayıcıyla hazırlanan örnekler, kırılarak 1-4 mm arasında fraksiyon elde edilmiş ve kirlilik potansiyellerinin belirlenmesi amacıyla TCLP ve DIN 38414-S4 testine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, uygulanan S/S yöntemleriyle ham atıktan 201.5 mg/l konsantrasyonunda çözünen nikelin çözünen konsantrasyonunun 0.1 mg/l'nin altına düşürülerek önemli oranda stabilizasyon sağlandığı belirtilmiştir. Çözünen krom konsantrasyonunun ise liç çözeltisinin pH'sına ve S/S yöntemine bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. PC ile solidifiye ve stabilize edilen örneklerden çözünen kromun, yüksek pH'da kromun amfoter özelliğinden kaynaklanan bir çözünmenin olduğu, kil kullanılarak termal işlemlerle solidifiye ve stabilize edilen örneklerden ise sıcaklığın ve havanın etkisiyle Cr(III)'ün Cr(VI)'ya yükseltgenmesinden stabilizasyonun sağlanamadığı ifade edilmektedir.

Pereira ve diğ. (2001) tarafından elektrik ark fırın tozlarının kömür uçucu külü ile stabilizasyon/solidifikasyonunun incelendiği bir çalışmada atığı kömür yakma atıklarıyla muamele etmişlerdir. İşlemde 1:1 oranlarında karıştırılan örnek ve stabilizasyon reaktifleri 28 mm çapında ve 32 mm yüksekliğindeki bir silindirik kalıpta solidifiye edilmiş ve 28 gün % 90 rölatif nemde bekletildikten sonra kırılıp 0.25-4 mm arasındaki fraksiyona ayrılmıştır. Örnekler, TCLP, DIN-38414-S4 ve ekotoksitesite testlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre katı atıktaki çinkonun pH 6-7.5 arasında TCLP limit değeri olan 300 mg/l'nin üzerinde çözündüğü, kadmiyumun yine pH 6-8 arasında TCLP limit değerinin (0.5 mg/l) üzerinde çözündüğü, kurşunun amfoter özelliği nedeniyle pH 6-7.1 ve pH 11.7-13 aralığında TCLP limit değerinin (5 mg/l) üzerinde çözündüğü, kromun ise oldukça stabilize olduğu ve pH 6-13 aralığında çözünen değerlerin 5 mg/l TCLP limit değerinin altında kaldığı tespit edilmiştir.

Pelino ve diğ. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada paslanmaz çelik ve karbonlu çelik üreten iki farklı tesisten alınan elektrik ark fırın tozuyla (EAFD) çalışılmıştır. Cam kırıntıları ve kum ile farklı yığınlar hazırlanmış ve karışım bir fırında 1450-1500°C'de 1-2 saat süreyle bekletilmiştir. Hazırlanan örnekler TCLP testine tabi tutularak stabilizasyon durumu incelenmiştir. Stabilize edilmeyen tozlarda müsaade edilen limit konsantrasyonun üzerinde metalin liç olduğu ancak cam kırıntılarıyla yapılan stabilizasyon işlemiyle örneklerden çözünür konsantrasyonların limit değerlerin altında kaldığı ifade edilmektedir.

Ciccu ve diğ. (2003) ağır metal iyonlarıyla kirlenmiş toprakların stabilizasyonu için kırmızı çamur ve uçucu külün kullanımını araştırmışlardır. Çalışmada, 12245 ppm kurşun, 3366 ppm çinko, 444 ppm bakır ve 25 ppm kadmiyum içeren toprak örneği ile, toprak:uçucu kül

ağırlık oranı 10:1.5 (C2), toprak:uçucu kül:kırmızı çamur ağırlık oranı 10:0.75:0.75 (C3) ve toprak:kırmızı çamur:alçı taşı ağırlık oranı 10:1.3:0.2 (C4) olacak şekilde karışımlar hazırlanmış ve % 10 distile suyla bu karışımlar bir dönen tabak üzerinde topaklar haline getirilmiştir. Hazırlanan karışımlar ve saf toprak örneği (C4), 40 cm yüksekliğinde ve 140 mm çapındaki pleksiglas kolonlarda 30 gün süreyle liç işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanan karışımlarda başlangıçta her bir kolon için metal miktarları Pb=3673, Zn=10.098, Cd=75, Cu=1332 ve As=288 mg'dır. As konsantrasyonu bütün leachate'lerde limit değerin (<0.08 ppm) altında çıkmıştır. C1, C2, C3 ve C4 liç kolonlarındaki analizler sonucu tespit edilen Pb, Zn, Cd ve Cu için bulunan maksimum, minimum ve ortalama değerler incelenmiştir. Buna göre Pb için 0.02 mg/l olan limit değere C2 ve C4'ün minimum verilerinde ulaşılmıştır. C2 ve C4'ün maksimum ve ortalama değerleriyle C1 ve C3'ün bütün sonuçları limit değerin üstünde çıkmıştır. Zn için limit değer 0.006 mg/l'dir ve bu değere C2, C3 ve C4 kolonlarının minimum konsantrasyonlarında ulaşılmıştır. Cd için limit değer 0.005 mg/l olup C2 min., C3 min. ve C3 ort. ve C4 min. dışındaki değerler limit değerin üstünde çıkmıştır. Cu için ise 0.002 mg/l limit değerine sadece C3 min.'de ulaşılmıştır. C3 kolonundaki bakır konsantrasyonu C1 kolonundakinden daha yüksek olmamakla birlikte ilk 11 ayda 0.25 ppm'den 1 ppm'e yükselmiştir.

Li ve diğ. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada iki farklı katı atık yakma fırınından alınan uçucu küllerin kimyasal kompozisyonu, morfolojisi, mineralojisi ve liç davranışını belirlemek amacıyla bir dizi testler yapılmıştır. Liç olabilecek metallerin toksisitesini belirlemek amacıyla küller, Çin ulusal standart test yöntemi olan Yatay Titreşimli Ekstraksiyon Prosedürüne göre liç edilmiş ve sonuçlar Çin Standartları ile mukayese edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, iki farklı yakma fırınında oluşan uçucu küllerin yüksek konsantrasyonda liç olabilen ağır metal içermeleri nedeniyle tehlikeli atık olarak sınıflandırılabileceğini göstermiştir. Böylece landfil öncesi arıtmaları gerektiğine dikkat çekilmiştir.

Leist ve diğ. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada çimento ile stabilize edilmiş arseniğin bağlanması ve liç karakterizasyonunu belirlemek amacıyla bir dizi deneyler yapılmıştır. Kullanılan arsenik örnekleri; arsenik trioksit (As_2O_3), arsenik pentoksit (As_2O_5), sodyum arsenit ($NaAsO_2$) ve sodyum arsenat (Na_2HAsO_4), stabilizasyon/solidifikasyon katkıları; portland çimentosu, hidrate kireç ve $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 'dir. Solidifiye örnekler, stabilizasyon/solidifikasyon katkıları ve arsenik örneklerinin farklı formülasyonlarda karıştırılmasıyla elde edilmiştir. İlave edilen katkıların hepsi katı olarak eklenmiş ve deiyonize su ilave edilmeden önce iyice karıştırılmıştır. Elde edilen harç polietilen kalıplarda, oda sıcaklığında, 28 günlük kür süresi boyunca bekletilmiştir. Hazırlanan örneklerin hepsi yaklaşık % 10 arsenik içermektedir. Çimento+demir içerikli örneklerde %50 çimento ve %50 demirsülfat

bulunurken, çimento+kireç içeren örneklerde %50 çimento ve %50 kireç bulunmaktadır. Stabilize edilen örnekler 2.4 mm boyutunda kırılmış, 100 g alınarak 2 litrelik çözeltide 18 saat 30 rpm'de çalkalanmıştır. Her 18 saatte bir örnek alınarak analiz yapılmış ve As ile Ca metallerinin liç olma davranışları izlenmiştir. Buna göre sadece çimentonun kullanılmasıyla stabilizasyon gerçekleşirken Fe(II) iyonunun eklenmesinin arseniğin immobilizasyonunda olumlu etki yarattığı belirlenmiştir. Sonuçta demir sülfatın çimento matriksinde arseniği bağlamada önemli bir etkiye sahip olduğuna kanaat getirilmiştir.

Islam ve diğ. (2004) çimento ile stabilize/solidifiye edilen atıklardan ağır metallerin liçi üzerine remineralizasyon etkisi bir takım deneyler yapılarak incelenmiştir. Bu amaçla, 0.1 M bakır nitrat, 0.1M çinko nitrat ve 0.1 M kurşun nitrat içeren bir çözeltiye pH'sı 9.0 oluncaya kadar NaOH çözeltisi eklenmiş ve sentetik bir ağır metal çamuru elde edilmiştir. Sulu çamur ile portland çimentosunun S/S atığındaki ağırlık olarak oranı 0.4 olarak ayarlanmış ve elde edilen karışım 7.6 cm çapında ve 12.7 cm yüksekliğindeki PVC kalıplarda 28 gün, 20 °C ve % 99 nemde sertleşmeye tabi tutulduktan sonra kırılmış ve 425–825 µm arasındaki boyuta sahip partiküller liç deneylerinde kullanılmıştır. Liç olan ve liç olmayan partiküllerin karakterizasyonu elektron mikroskobu ve X-ray spektrometresi ile yapılmıştır. Partikülün yüzeyinden merkezine doğru ilerleyen ardışık liç olaylarında ilk olarak kalsiyum silikat hidrat jelin kısmi reaksiyonu ve portlanditin çözünürlüğünün gerçekleştiği belirtilirken, ikinci liç olayı olarak ettringite monosülfat gibi kalsiyum-alüminyum hidroksi sülfatların çözünürlüğünden bahsedilmiştir. pH 4 ve 5'te ağır metallerin bulunduğu remineralizasyon bölgesi ikinci liç yüzeyinin hemen arkasında oluşmuştur. Partiküllerin remineralizasyon bölgesinden yüzeyine uzayan bölge kalsiyum, sülfat ve ağır metalleri tüketmiştir. pH 6 ve 7'de Pb ve Zn'nin remineralizasyonu ikinci liç yüzeyinin daha arkasında meydana gelmiş ve partiküllerin yüzeyini kaplamıştır. Ağır metallerin salınma miktarı hem liç çözeltisinin pH'sına hem de remineralizasyon faktörlerine bağlanmıştır.

Spence ve Mattus (2004) tarafından yapılan bir çalışmada da, karışık atık çamurları içeren örneğin stabilizasyon/solidifikasyonu incelenmiştir. Granüle cüruf, portland çimentosu, uçucu kül, perlite, IRPC, zemin kili ve bentonit kilinden oluşan kuru karışım, 2 saat süreyle karıştırıldıktan sonra, yaş çamurla önce düşük hızda 30-60 sn, daha sonra 2 dk düşük hız ve 2 dk orta hızda karıştırılmış ve örnekler 30±1 °C'de, ortam neminde 28 gün küre tabi tutulmuştur. Çalışmada kullanılan harcın mobil radyoizotopları ¹³⁷Cs ve ⁸⁵Sr'yi zararsız hale getirmiştir. Alınan çamur karakteristik olarak cıva içeriği nedeniyle tehlike oluşturmakla beraber, uygulanan stabilizasyon/solidifikasyon işlemi sonucu öngörülen limitlerinin aşağısına düşürülerek etkin bir stabilizasyon gerçekleştirildiği ifade edilmiştir.

Duchesne ve Laforest (2004) yaptıkları çalışmalarında farklı bağlayıcılar kullanarak krom iyonlarının bağlanma derecesini incelemişlerdir. Çalışmada, S/S reaktifi olarak öğütülmüş granüle yüksek fırın cürufu, normal portland çimentosu (OPC) ve yüksek fırın cürufu-portland çimentosu-silika tozu karışımı kullanılmış ve elde edilen solidifiye ürünler liç testine tabi tutulmuştur. Uygulanan statik liç testinde deneyler 3:1 ve 6:1 sıvı/katı oranı ile 60 ml yüksek yoğunluklu polietilen kap içerisinde gerçekleştirilmiş ve 90 gün boyunca 10-20 rpm'de çalkalanmıştır. Test edilen GGBFS(L), üçlü karışım (CT), OPC ile GGBFS oranları 50:50 ve 25:75 olacak şekilde karıştırılmıştır. Materyaller 20-40 ppm Cr içeren sentetik çözeltilerle muamele edilmiş ve 0.22 µm membranda filtrelenmiştir. GGBFS içeren örnek çok daha etkili stabilizasyon sağlamakla beraber karışımdaki miktarının çözeltideki krom iyonları üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Bütün bağlayıcıların çözeltiden krom iyonlarının indirgenmesinde etkili olduğu ve en etkili bağlayıcının GGBFS olduğu ifade edilmiştir.

Zain ve diğ. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada portland çimentosu kullanılarak blaster bakır cürufunun stabilizasyon/solidifikasyonu incelenmiştir. Çalışmada, portland çimentosu oranı % 0; 2.5; 5; 7.5 ve 10 olacak şekilde blaster bakır cürufu-portland çimentosu karışımları hazırlanmış ve bu karışımlar su/bağlayıcı oranı 0.5 olacak şekilde suyla harç haline getirilmiştir. 50x50x50 mm boyutunda kalıplanan karışımlar, 3, 7, 14, 28, 56, 180, 270 ve 365 gün süreyle %75 rölatif nemde bekletilmiştir. Cu, Ni, Pb ve Zn bakımından toksik özelliğe sahip olan blaster bakır cürufundan, çinko haricinde metal konsantrasyonlarının incelenen tüm portland çimentosu oranlarında ve kür sürelerinde tayin sınırlarının altında kaldığı belirtilmiştir. Çinko çözünürlüğünün ise kür süresiyle kısmen arttığı tespit edilmiş, ancak konsantrasyonunun en fazla 0.8 mg/l civarında olduğu ifade edilmiştir.

Ruiz ve Irabien (2004) tarafından endüstriyel bir atık olan ve İspanya mevzuatına göre ekotoksik karakteristiği $EC_{50} < 3000$ mg/l ile tehlikeli davranış sergileyen organik ve inorganik kirletici içeriğine sahip dökümhane çamurunun ve çimento, bentonit, kireç ve uçucu küllerle stabilizasyonu sonucu elde edilen stabilize ürünlerin çevresel davranışı incelenmiştir. Çalışmada, katkı maddesi/bağlayıcı oranı 1/1 ve 1/2 olacak şekilde karışımlar hazırlanmış ve karışımlar (bağlayıcı+katkı maddesi)/su oranı 1/4 olacak şekilde suyla karıştırılmıştır. Her bir karışım 50 mm kenar uzunluğundaki kübik kalıba doldurulmuş, ağızları polietilen kapakla kapatılarak 28 ve 56 gün süre sertleşmeye bırakılmıştır. Elde edilen örneklerin kirlilik potansiyelleri TCLP ve DIN 38414-S4 liç testleriyle incelenmiştir. Çamurlardan kirletici bileşen olarak sulu ortama çinko ve fenolik bileşiklerin geçtiği tespit edilmiştir. Yapılan stabilizasyon işleminde, karışıma ilave edilen bazik özellikteki katkıların etkisiyle çinkonun tüm katkı maddesi/bağlayıcı oranlarında 5 mg/l değerinin üzerinde çözeltilmeye geçtiği belirtilmiştir. Bu duruma çinkonun amfoter özelliğinin neden olduğu ifade edilmiştir. Kirecin ilavesi ürünlerin

ekotoksitesini indirgemiş ve 1/1 kireç/çimento oranında matrisler içerisindeki çinko ve fenolik bileşenlerin mobilizasyonunu düşürmüş, ancak liç olan çinko konsantrasyonlarının yinede standart değerlerin üzerinde çıktığı belirtilmiştir. Karışıma organofilik bentonit ve kömür uçucu kül ilavesiyle fenolik bileşenlerin stabilizasyonunun sağlandığı ifade edilmiştir.

Cohen ve Petrie (2005), solidifiye ve stabilize edilen yüksek krom ve çinko içeriğine sahip ferrokrom tozlarının kirlilik potansiyelini Gözenek Çözeltisi (Pore Solution Expressions), TCLP, Denge Ekstraksiyon (Equilibrium Extraction (EE)) ve Ardışık Kimyasal Ekstraksiyon (Sequential Chemical Extraction (SCE)) olmak üzere 4 farklı ekstraksiyon testi ile incelemişler ve elde edilen sonuçlarla metallerin bağlanma mekanizmalarını değerlendirmişlerdir. Ferrokrom maden eritme ünitesinden alınan ve yaklaşık 30-200 nm arasında çapa sahip tozların kullanıldığı çalışmada, tozlar öncelikle tuzunu uzaklaştırmak amacıyla 1 saat yıkanmış ve filtrelenmiştir. %32 su içeren filtre keki, kek oranı % 10, 14, 20 ve 30 olacak şekilde normal portland çimentosu ile karıştırılmış ve yüksek konsantrasyonda metal içeren suyla harç yapılmıştır. Karışımlar % 100 rölatif nemde 59, 104, 149 ve 288 gün süreyle kür edilmiştir. Solidifiye/stabilize edilen ürünlerin içerdiği Cr(VI)'nın solidifiye ve stabilize edilemediği ve kolaylıkla çözündüğü tespit edilmiştir. Yine örneklerin içerdiği krom ve çinkonun pH'ya bağlı olarak çözünürlüklerinin değiştiği gözlenmiştir. TCLP testiyle örneklerdeki kromun %0.79-1.61 oranında çözündüğü, çinko çözünürlüğünün ise tayin sınırlarının altında kaldığı tespit edilmiştir. Benzer sonuçlar diğer test metotlarıyla da bulunmuş ve atığın yalnızca çinko açısından stabilize edilebildiği sonucuna varılmıştır.

Laforest ve Duchesne (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, bağlayıcı olarak granüle cüruf (GGBFS) ve normal portland çimentosu (OPC) ve her ikisinin karışımını kullanılarak Cr(VI)'nın stabilizasyon mekanizması incelenmiştir. Tüm bağlayıcıların krom iyonlarını etkin bir şekilde bağladığını ancak en etkin immobilize bağlayıcının öğütülmüş yüksek fırın cürufu olduğunu ifade etmişlerdir. Meydana gelen mekanizmada ise Cr(VI)'nın cürufun indirgeyici bileşenlerinin etkisiyle Cr(III)'e indirgendiğini ve yapıda alüminyumla yer değiştirerek immobilize olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Cr konsantrasyonunun 7 günlük temas süresi sonunda 0.03 ppm olduğunu, daha sonra da tayin limitlerinin altına düştüğünü göstermiştir. Cürufun bir atık olması nedeniyle de PÇ'ye tercih edilmesi gerektiği vurgulanmıştır.

Qiao ve diğ. (2006), hipotetik olarak hazırlanmış kurşun, bakır ve çinko içerikli ağır metal çamurunu, farklı partikül çapına sahip uçucu kül, desülfürizasyon çamuru, portland çimentosu ve kalsiyum hidroksit ve bunların karışımı ile stabilize ve soldifiye etmiş ve S/S ürünlerin çözünürlük mekanizmasını farklı liç testleriyle incelemişlerdir. Çalışmada, sentetik olarak hazırlanan ağır metal çamuru 0.1 M kurşun nitrat, bakır nitrat ve çinko nitrat içerikli olup

çözeltiye pH = 9.00 oluncaya dek 6 M NaOH ilave edilmiştir. Bu çalışmada 45 µm'den küçük ve 45 µm'den büyük olmak üzere partikül boyutuna göre sınıflandırılmış iki tip düşük kalsiyum içerikli uçucu kül kullanılmıştır. Bağlayıcı olarak ticari portland çimentosu ve sönmüş kireç (hidrate kireç) kullanılmıştır. Örneklerin hazırlanmasında bağlayıcı/çamur=0.4 ve sıvı/katı=0.35 alınmış ve örneklerin hazırlanmasında distile su kullanılmıştır. 10 dk karıştırılan harç 40 mm çapında ve 80 mm yüksekliğindeki plastik kalıplarda 56 gün 25 °C sıcaklıkta küre tabi tutulmuştur. Hazırlanan silindirik S/S örneklerinde 4 farklı bağlayıcı kullanılmış ve bu numunelerdeki liç olan ağır metaller dinamik liç testi (DLT) ve radyal liç testi (RLT) olmak üzere iki farklı liç testiyle değerlendirilmiştir. RLT sonuçları artan liç süresiyle örneklerin kenarındaki Ca içeriğinin azaldığını ve bunun DLT sonuçlarıyla tutarlı olduğunu göstermiştir. S/S atıklarından ağır metallerin liç olmasının alkaliniteye ve metal kirletici tiplerine bağlı olduğu bulunmuştur.

Singh ve Pant (2006) tarafından yapılan bir çalışmada arsenik içerikli bir atıkla portland çimentosu, uçucu kül ve polimerik materyallerin stabilizasyon/solidifikasyon yöntemi anlatılmış ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Yaptıkları deneylerin hepsinde çift distile su kullanılmış ve stabilizasyon/solidifikasyon örnekleri için normal portland çimentosu (OPC), uçucu kül (FA), kalsiyum hidroksit ve polistiren ve polimetil metakrilat (PMMA) kullanılmıştır. Polistiren ve PMMA'nın her ikisi de 1 mm çapında ve 2.5 mm yüksekliğinde silindirik olarak hazırlanmıştır. Altı farklı solidifiye atık matrisi bağlayıcı materyallerin (çimento, uçucu kül, kalsiyum hidroksit, polistiren ve polimetilmetakrilat) farklı kompozisyonlarının karışımı ile hazırlanmış ve 0.016 m çapında ve 0.064 m yüksekliğinde uzunluk/çap=4 olan ANSI/ANS standartlarındaki PVC kalıplara alınmıştır. Bu kalıplar 298±2 K sıcaklıkta 24 saat küre tabi tutulmuştur. Başlangıçtaki arsenit miktarı olan 125 mg/g hazırlanan bütün S/S örneklerinde sabit tutulmuştur. Leachant hacminin numune hacmi ANSI standart metoduna göre 1:10 olarak alınmıştır. Daha sonra hazırlanan örnekler TCLP ve yarı-dinamik liç testleri uygulanmıştır. Öncelikle toksisite karakterizasyonu belirlemek amacıyla katı matrisler TCLP prosedürüne göre 9.5 mm'den daha küçük partikül boyutunda kırılmış fakat yarı-dinamik liç testlerinde atık yekpare olarak kullanılmıştır. TCLP için 10 g katı örnek üzerine 2 litrelik ekstraksiyon çözeltisi (CH₃COOH veya NaOH) ilave edilmiştir. Bu örnekler 298 K sıcaklıkta ve 18 saat boyunca çalkalanmıştır. Ekstraksiyon sonunda karışımlar süzölmüş ve filtrat pH'sı kaydedilmiştir. Süzüntüler arsenik konsantrasyonunun değişmesini önlemek amacıyla nitrik asit ilavesi ile pH<2 olacak şekilde asitlendirilmiştir. Yarı-dinamik liç testlerinde yekpare halinde kullanılan solidifiye atıktan kirleticinin liç olma özelliği de tespit edilmiştir. Katı/sıvı oranı 10:1 olarak hazırlanan karışımlardan 2, 7, 24, 48, 72, 96, 120, 456, 1128 ve 2160 saat (90 gün) sonunda alınan örneklerin analizleri yapılmıştır. Arsenikle zenginleştirilmiş aktif alümina TCLP testi için

kırılmıştır. Sonuçta standart TCLP testinin çeşitli çimento esaslı atık matrislerindeki metal konsantrasyonlarının liçibilitesinin değıştirmedigini göstermiştir. Yarı-dinamik liç test sonuçları ile temas süresinin artmasıyla kümülatif As konsantrasyonunun da (ppb) arttığı gözlenmiştir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Ark Fırın Baca Tozunun Temini, Hazırlanması ve Analizi

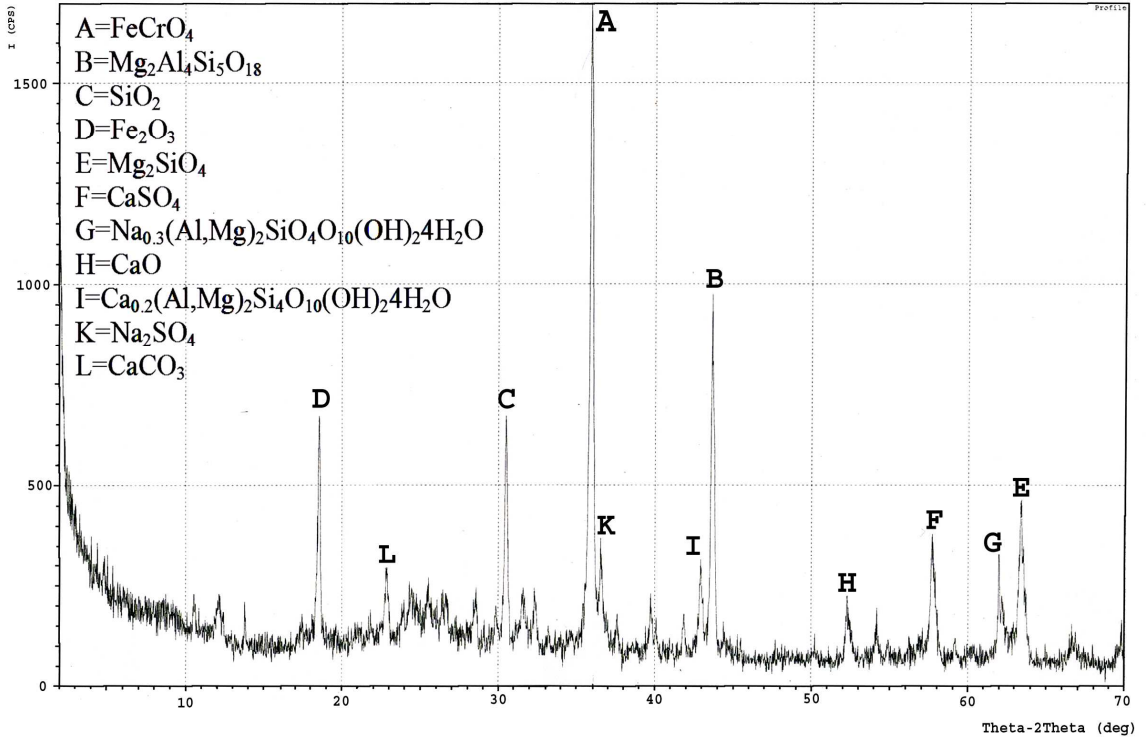
Deneylerde kullanılan ferrokrom ark fırın baca tozu (AFBT) Elazığ ETİ-Krom İşletmesinden temin edildi. Yaklaşık % 93.3'ü -150 mesh ve % 70'i -200 mesh fraksiyonuna sahip olan ince toz halindeki örnek temin edildiği şekliyle deneylerde kullanıldı.

Tübitak Marmara Araştırma Merkezi Laboratuvarında bulunan Philips PW-2404 model dalga boyu dağılımlı X-ışını floresan spektrofotometre cihazı kullanılarak toz numunenin kimyasal bileşimi, Shimadzu XRD-6000 model X ışını difraksiyon cihazıyla da minerolojik bileşimi belirlendi. Numuneye ait bileşim Tablo 3.1'de görülmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi örnek, ana bileşen olarak % 13.9 Cr, % 17.18 Mg, % 10.13 Si, % 5.19 Fe, % 2.83 Al, % 1.73 S ve % 1.5 oranında Zn içermektedir. Özellikle krom içeriği bakımından Tablo 2.4'teki değerlere bağlı olarak ark fırın baca tozunun önemli bir kirletici olduğu söylenebilir.

Minerolojik olarak örneğin Tablo 3.1'den de görülen değişik minerallerden oluştuğu, ancak ana bileşen olarak kromit ve silikatlardan teşekkül ettiği söylenebilir (Şekil 3.1).

Tablo 3.1. Deneylerde Kullanılan Ark Fırın Baca Tozunun Kimyasal ve Minerolojik Bileşimi

Bileşen	%	Mineral	Formülü
Cr	13.90	Kromit	FeCrO ₄
Mg	17.18	Maghemit	Fe ₂ O ₃
Si	10.13	Forsterit	Mg ₂ SiO ₄
Fe	5.19	Periclas	MgO
Al	2.83	Cordierit	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈
S	1.73	Kuvars	SiO ₂
Zn	1.50	Anhidrit	CaSO ₄
Ca	0.99		
Cu	0.03		
Mn	0.18		
Ni	0.13		
Pb	0.02		
Ti	0.07		

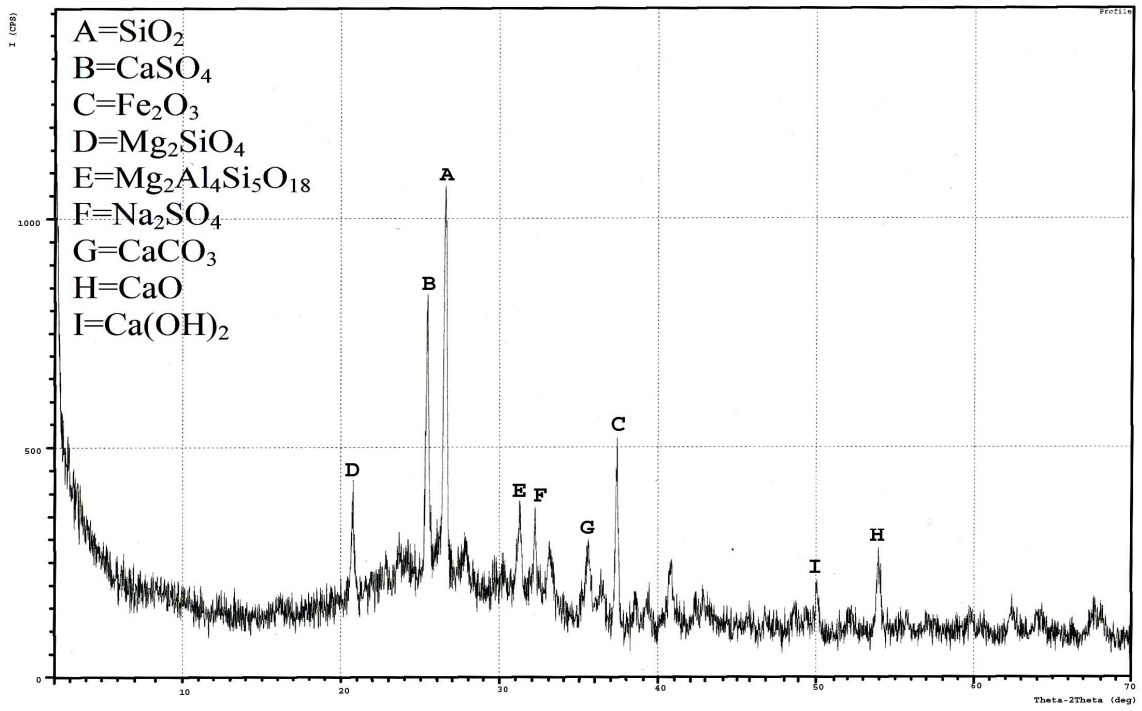


Şekil 3.1. AFBT'nin X-Işını Difraktogramı

3.2. Stabilizasyon/Solidifikasyon Materyallerinin Temini, Hazırlanması ve Analizi

Ferrokrom ark fırın baca tozunun içermiş olduğu metalik bileşenlerin çözünürlüğünü minimuma indirmek için, toz numune portland çimentosu, kum, uçucu kül ve FeSO_4 kullanılarak stabilizasyon/solidifikasyon işlemlerine tabi tutuldu.

Deneylerde, Tübitak Marmara Araştırma Merkezi Laboratuvarında bulunan Philips PW-2404 model dalgalı boyu dağılımlı X-ışını floresan spektrofotometre cihazı ve Shimadzu XRD-6000 model X ışını difraksiyon cihazıyla kimyasal ve minerolojik bileşimleri belirlenen ve sırasıyla Şekil 3.2 ve Tablo 3.2'de verilen uçucu kül Elbistan Termik Santralinden, portland çimentosu Elazığ Altınova Çimento Fabrikasından, yapı malzemesi olarak kullanılan kum ise Palu kum ocağından temin edilerek kullanıldı. FeSO_4 ise Merck (1.03965) firmasından satın alınan % 99.5 saflıktaki $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzundan hazırlanarak kullanıldı.



Şekil 3.2. Uçucu külün X-ışını difraktogramı.

Tablo 3.2. Deneylerde Kullanılan Portland Çimentosu ve Uçucu Külün Kimyasal Bileşimi

Bileşen	Portland Çimentosu, %	Uçucu Kül, %
Al ₂ O ₃	5.38	41.40
SiO ₂	20.56	32.31
CaO	63.39	10.77
Fe ₂ O ₃	3.08	4.94
MgO	1.31	2.09
MnO ₂	-	0.41
Na ₂ O	0.45	0.65
SO ₃	2.45	5.04
K ₂ O	0.67	1.05
ZnO	-	0.02
Cr ₂ O ₃	-	0.04
TiO ₂	-	0.53

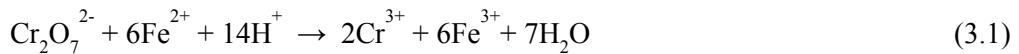
3.3. Deneysel Çalışma

3.3.1.Stabilizasyon/Solidifikasyon Deneyleri

Ferrokrom ark fırın baca tozunun stabilizasyon/solidifikasyon işlemi 3 ayrı yöntemle gerçekleştirildi.

Birinci yöntemde, AFBT'nin portland çimentosuyla (PÇ) solidifiye ve stabilize olup olmayacağını araştırmak üzere yapıldı. Bu amaçla, uygun miktardaki portland çimentosu AFBT ile % 0-50 PÇ olacak şekilde iyice karıştırılarak homojenize edildi. Bu karışımlara 0.3 ml su/g karışım olacak şekilde su ilave edilerek çimento hamuru hazırlandı. İlave edilen su miktarı, karışımda sızıntı oluşturmayacak ve karışımı hamurlaştıracak şekilde ön denemeler sonunda 0.3 ml su/g karışım olarak tespit edilmiştir. Hamur, 5 cm çapında ve 15 cm boyundaki silindirik bir plastik kalıp içerisine döküldü. Belirli bir sertleşme süresi sonunda örnekler kalıptan çıkarılarak 20 °C'de, 28 gün süreyle bekletildi. Örnekler 28 günlük sürenin sonunda kırıldı ve elenerek - 8 mesh fraksiyonu elde edildi. Bu şekilde stabilize edildiği düşünülen örnekler, çeşitli çözündürme ve kirlilik potansiyeli belirleme testlerine tabi tutuldu.

Birinci yöntemde, yalın katyonik formdaki metallerin önemli oranda stabil olduğu, ancak anyonik kompleks yapıda bulunan Cr(VI)'nın hala çözünür formda kaldığı tespit edildi. Bu noktadan hareketle ikinci yöntemde, Cr(VI)'yı indirgeme özelliğine sahip ve ucuz bir reaktif olduğu bilinen FeSO₄ (Eckenfelder, 1989) ile Cr(VI)'nın kütle içerisinde Cr(III)'e indirgenerek stabil bir hale getirilmesi incelendi. Yöntemde, solidifikasyon reaktifi olarak yine PÇ kullanıldı. Bu amaçla, PÇ miktarı % 0-50 arasında olacak şekilde 200 g AFBT-PÇ karışımları hazırlandı. Bu karışımlara, içerisindeki Cr(VI)'yı Eşitlik 3.1'de verilen kimyasal reaksiyona göre hesaplanan stokiometrik Fe(II)'yi 1; 2.5; 5; 7.5 ve 10 oranlarında ihtiva eden 60 ml FeSO₄ çözeltisi ilave edildi ve çimento hamuru hazırlandı. Hazırlanan hamurlar, birinci yöntemde bahsedildiği gibi aynı sistematik işlemlere tabi tutuldu. Elde edilen solidifiye/stabilize ürünler ise yine çeşitli çözündürme ve kirlilik potansiyeli belirleme testlerine tabi tutuldu.



AFBT'nin puzzolanik özelliğe sahip olmaması nedeniyle birinci ve ikinci yöntemlerde elde edilen örneklerin mekanik açıdan oldukça dayanıksız olduğu ama kütlenin yekpare bir halde kaldığı tespit edildi. Solidifikasyon özelliğini iyileştirmek üzere üçüncü yöntemde, karışıma kum ilave edilerek stabilizasyon/solidifikasyon işlemleri tekrarlandı. Bu amaçla; 200 g PÇ/(AFBT+kum) oranı 0.5; 1; 2 ve 3 olacak şekilde her bir numuneden iki paralel karışım hazırlandı. Bu karışımların birinci serisi 60 ml saf suyla, ikinci serisi ise 5 stokiometrik miktar

FeSO₄ içeren 60 ml Fe(II) çözeltisiyle hamur haline getirildi. Hamurlar, yukarıda belirtilen iki metotta olduğu gibi kalıplanarak solifikasyon işlemi gerçekleştirildi. 28 günlük sürenin sonunda belirli tane boyutunun altına kırılan örnekler çözündürme ve kirlilik potansiyeli belirleme testlerine tabi tutuldu.

Son işlemlerde ise bağlayıcı olarak uçucu kül kullanıldı. Bu amaçla, AFBT % 0-50 arasında değişen oranlarda uçucu kül-AFBT karışımları ve yine % 0-50 arasında değişen oranlarda uçucu kül ve optimize edilen oranda FeSO₄ içeren uçucu kül-AFBT- FeSO₄ karışımları hazırlandı. Karışımlar önceki işlemlerdeki şekilde kalıplanarak solidifiye edildi ve aynı çözünme testlerine tabi tutuldu.

3.3.2. AFBT ve Solidifiye/Stabilize Ürünlerinin Kirletici Özelliklerinin Belirlenmesi

Çözünürlük deneyleri AFBT ve solidifiye/stabilize ürünler için iki aşamalı olarak gerçekleştirildi. Birinci aşamada, AFBT'nin çözünürlüğü üzerine temas süresi ve sıvı/katı oranının etkisi pH'ya bağlı olarak incelendi. Bu amaçla; sıvı katı oranı 5; 10; 15; 20 ve 100 arasında, temas süresi ise 30-240 dk arasında değiştirildi. İkinci aşama deneylerde ise, solidifiye/stabilize ürünlerin çözünürlüğü, sabit bir temas süresi ve sıvı/katı oranında pH'ya bağlı olarak incelendi.

Deneyler; uygun sıvı/katı oranlarındaki katı madde ve başlangıç pH'sı 3-12 arasında değişen çözeltileri içeren karışımların bulunduğu 250 ml'lik ağzı kapaklı erlenlerde yapıldı. Erlenler, 25 °C sıcaklıkta sabit tutulan orbital çalkalayıcıda 200 devir/dk hızında, belirli sürelerde çalkalandı. Her işlem sonunda, elde edilen karışımlar mavi bant filtre kağıdından süzülerek ayrıldı. Süzüntülerde son pH ölçümü ve metal analizleri yapıldı.

3.3.3. Kirlilik Potansiyeli Belirleme Deneyleri

Ferrokrom ark fırın baca tozu ve stabilize/solidifiye edilmiş katı maddelerin kirlilik potansiyellerinin belirlenmesi amacıyla, USEPA tarafından önerilmiş olan TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Toksisite Özellikli Liç İşlemi) testi tüm katı maddelere uygulandı.

TCLP testine göre kirlilik potansiyeli belirleme işleminde sıvı/katı oranı 20 olacak şekilde uygun miktardaki katı madde, farklı iki pH'ya NaOH ve CH₃COOH kullanılarak ayarlanmış ve katı atığın pH'sına bağlı olarak seçilen ekstraksiyon sıvısıyla karıştırılır. Bu sıvılar pH'ları sırasıyla 4.93±0.05 ve 2.88±0.05 olan ve ekstraksiyon çözeltisi 1 ve ekstraksiyon çözeltisi 2 olarak isimlendirilen iki farklı çözeltidir.

Ekstraksiyon çözeltisi 1: Bir saat süreyle kaynatılmış ve sonra oda sıcaklığında 2 saat süreyle soğutulmuş 1 litre saf su üzerine, 11.4 ml glasial asetik asit ve 128.6 ml 1 N NaOH çözeltisi ilave edilip son hacim iki litreye tamamlanarak hazırlanır. Çözeltinin son pH'sı okunur ve pH 4.93 ± 0.05 değilse glasial asetik asit ve 1 N NaOH kullanılarak 4.93 ± 0.05 'e ayarlanır.

Ekstraksiyon çözeltisi 2: Bir saat süreyle kaynatılmış ve sonra oda sıcaklığında 2 saat süreyle soğutulmuş 1500 ml saf su üzerine 11.4 ml glasial asetik asit ilave edilip son hacim iki litreye tamamlanarak hazırlanır. Çözeltinin son pH'sı okunur ve pH 2.88 ± 0.05 değilse, yalnızca glasial asetik asit ve saf su kullanılarak 2.88 ± 0.05 'e ayarlanır. pH ayarlamada kesinlikle NaOH çözeltisi kullanılmaması gerektiği belirtilmektedir.

Bozulma nedeniyle 48 saat içerisinde kullanılması gereken bu sıvılardan hangisinin hangi tür atığa uygulanacağı atık pH'sına bakılarak belirlenir. Bunun için;

1. 250 ml'lik bir behere 5 g örnek konulur.
2. Üzerine 96.5 ml saf su ilave edilerek ağzı saat camıyla kapatılır.
3. Bir manyetik karıştırıcı yardımıyla 5 dk süreyle karıştırılır.
4. pH okunur.
5. pH, 5'ten küçükse ekstraksiyon çözeltisi 1 kullanılır.
6. pH, 5'ten büyükse karışımın üzerine 3.5 ml 1 N HCl çözeltisi ilave edilir. Karışımın ağzı bir saat camıyla kapatılır ve 50°C 'ye ısıtılır. Isıtmaya 10 dk devam edilir ve sonra oda sıcaklığında soğutulur.
7. Yeniden pH okunur.
8. pH, 5'den küçük ise ekstraksiyon çözeltisi 1, büyükse ekstraksiyon çözeltisi 2 kullanılır.

Atık pH'sına bağlı olarak ekstraksiyon çözeltisi belirlendikten sonra, sıvı/katı oranı 20 olacak şekilde uygun miktardaki katı madde ekstraksiyon çözeltisiyle karıştırıldı. Karışım, $22 \pm 3^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, 18 ± 2 saat süreyle, 30 ± 2 rpm hızında çalkalandı. Çalkalama süresi sonunda karışım bir santrifüjde 7000 rpm hızında santrifüjlenerek ayrıldı ve çözeltiye geçen metallerin analizleri yapıldı (USEPA, 1990).

3.4. Analiz Yöntemleri

Çözeltilerdeki Cr(VI) analizi Difenil Karbazit Yöntemiyle yapıldı [APPA-AWWA-WPCF, 1989]. Yöntem, Cr(VI)'nın asidik ortamda 1.5-difenil karbazit ile oluşturduğu renkli kompleksin spektrofotometrik ölçümüne dayanmaktadır. Bunun için, 0.5 g difenil karbazitin 100 ml asetonda çözündürülmesiyle elde edilen difenil karbazit çözeltisi ve 6 N H_2SO_4 çözeltisi reaktif olarak kullanıldı. Cr(VI) çözeltilerinin analizinde, 2 ml 6 N H_2SO_4 ve 1 ml difenil

karbazit çözeltisi 50 ml'lik bir balon jojeye konuldu. Bunun üzerine tayin edilecek çözeltiden uygun miktar alınarak 50 ml'ye saf suyla tamamlandı. Bu şekilde elde edilen renkli kompleksin analizi, Jenway marka spektrofotometre kullanılarak 540 nm dalga boyunda absorbansının belirlenmesiyle gerçekleştirildi. 0.1-1.0 mg-Cr(VI)/l lineer aralığındaki standartların okunan absorbans değerleri ile konsantrasyonları arasında lineer ilişki kuruldu ve bilinmeyen örneğin absorbansı bu ilişkiden yararlanarak konsantrasyon değerlerine dönüştürüldü.

Çözeltilerdeki metal analizleri uygun seyreltmelerle lineer tayin aralığındaki standart çözeltiler kullanılarak ATI-Unicam 929 model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ile gerçekleştirildi. Örneklerin konsantrasyonları, standartların absorbansları ile konsantrasyonları arasındaki lineer ilişkiden yararlanılarak bulundu.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Ferrokrom Ark Fırın Baca Tozunun Kirlletici Özelliklerinin Belirlenmesi

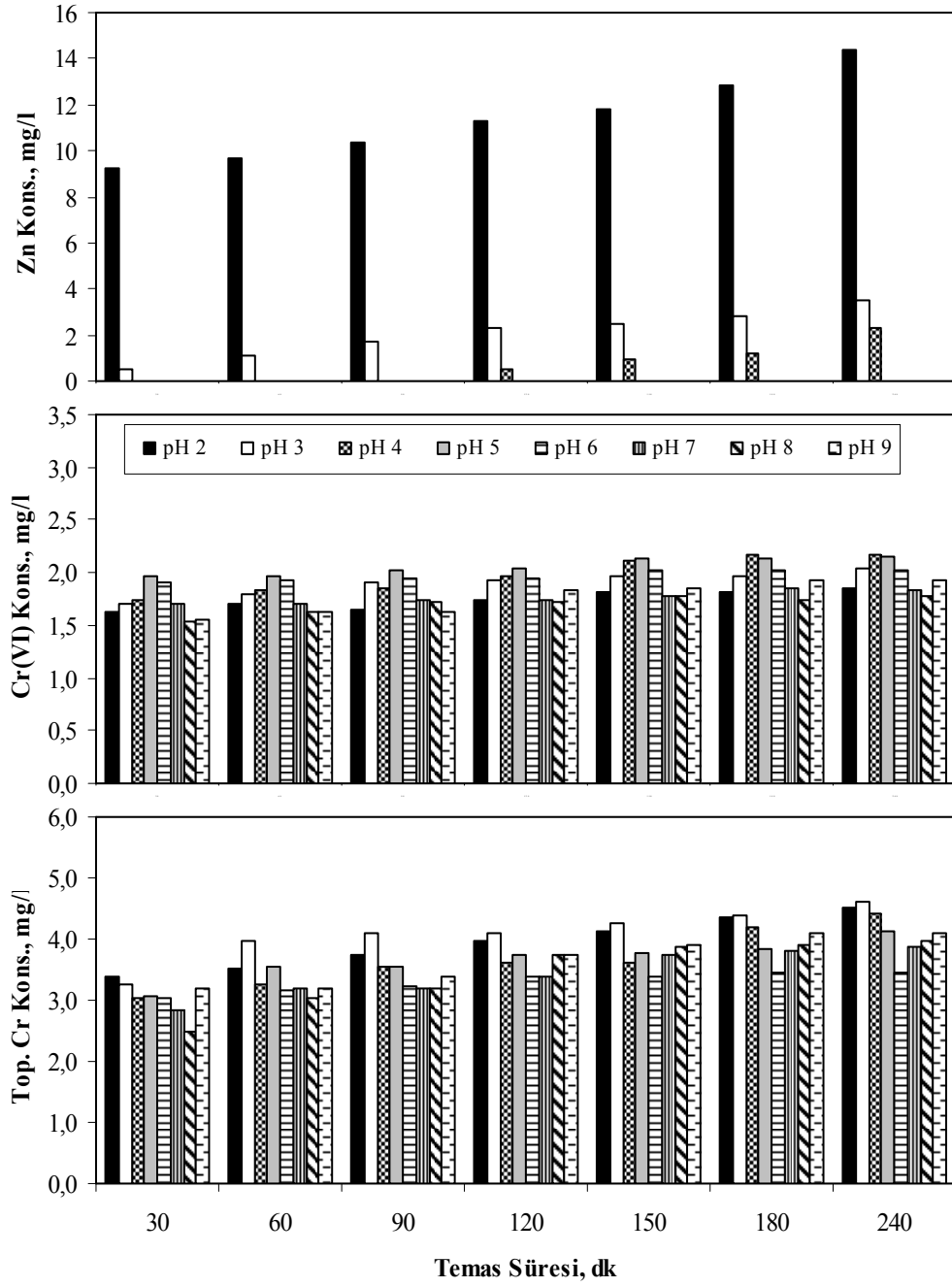
Ferrokrom ark fırın baca tozunun (AFBT) kirlilik özelliklerini belirleyip, uygun stabilizasyon/solidifikasyon yöntemleriyle zararsız hale getirilmesinin amaçlandığı bu çalışmada, önce AFBT'nin içermiş olduğu bileşenlerin çözünürlüğü üzerine ortam pH'sı, temas süresi ve sıvı/katı oranının etkisi incelendi.

Kimyasal bileşiminden de görüldüğü gibi AFBT çevresel açıdan oldukça tehlikeli ve kanserojen olduğu bilinen kromat (Moore ve Ramamoorthy, 1984) ile demir, krom ve çinko gibi zararlı metalleri ihtiva etmektedir. Bu nedenle AFBT'den çözünerek sulu ortama geçmesi muhtemel olan bu bileşenler çözünürlük testleri sonrasında incelendiler.

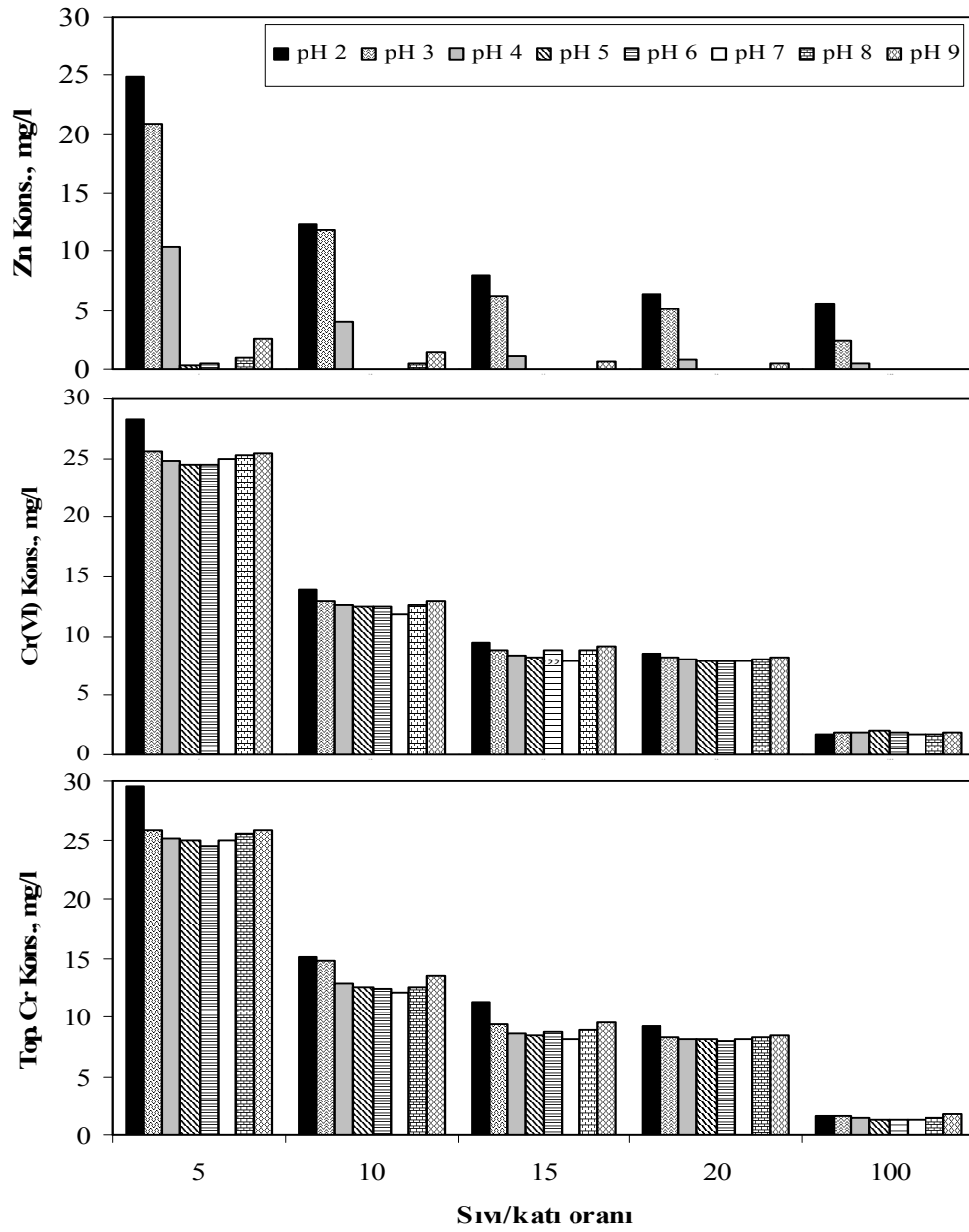
Sıvı/katı oranı 100 olan karışımlarla yapılan deneylerde, çözeltiye yaklaşık 1.5-2 mg/l konsantrasyonlarında Cr(VI)'nın, 3 ile 4.5 mg/l arasında değişen konsantrasyonlarda ise toplam kromun geçtiği belirlenmiştir. Çinko hariç, artan temas süresi ve pH ile AFBT'den çözünen Cr(VI) ve toplam krom konsantrasyonunun değişmediği söylenebilir (Şekil 4.1). Buna karşın çinko, ortalama en fazla pH 2'de geçmiş ve konsantrasyonu artan temas süresiyle de artmıştır.

Atıklar, atıldıkları veya depolandıkları yerlerde çevresel şartlardan farklı şekillerde etkilenmektedirler. Örneğin; atmosferik yağışlara maruz kalan atıklar, yağış miktarına bağlı olarak farklı sıvı/katı oranlarını oluşturacak şekilde etkileşirler. Bu durum, atıkların kirlilik potansiyellerinin belirlenmesi amacıyla geliştirilen ve standart test yöntemleri olarak uygulanan çeşitli metotlarda da ele alınmıştır (USEPA, 1982; USEPA, 1986; USEPA, 1990; USEPA, 1994). Atıktan çözünen bileşenlerin konsantrasyonunu etkileyecek olan bu oranın, AFBT üzerindeki etkisini ortaya koymak için de bir seri deney yapıldı. Deneylerde AFBT, sıvı/katı oranı 5; 10; 15; 20 ve 100 olacak şekilde, başlangıç pH'sı 2-9 arasında değişen çözeltilerle, 25°C'de 60 dk süreyle temas ettirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2'de verilmiştir.

Şekilden de görüldüğü gibi artan sıvı/katı oranına bağlı olarak çözeltiye geçen metal konsantrasyonları azalmaktadır. Yine çinko hariç, Cr(VI) ve toplam krom konsantrasyonunun artan pH ile pek değişmediği tespit edilmiştir.



Şekil 4.1. AFBT'den çözünen Cr(VI), toplam Cr ve Zn konsantrasyonunun temas süresi ve pH ile değişimi



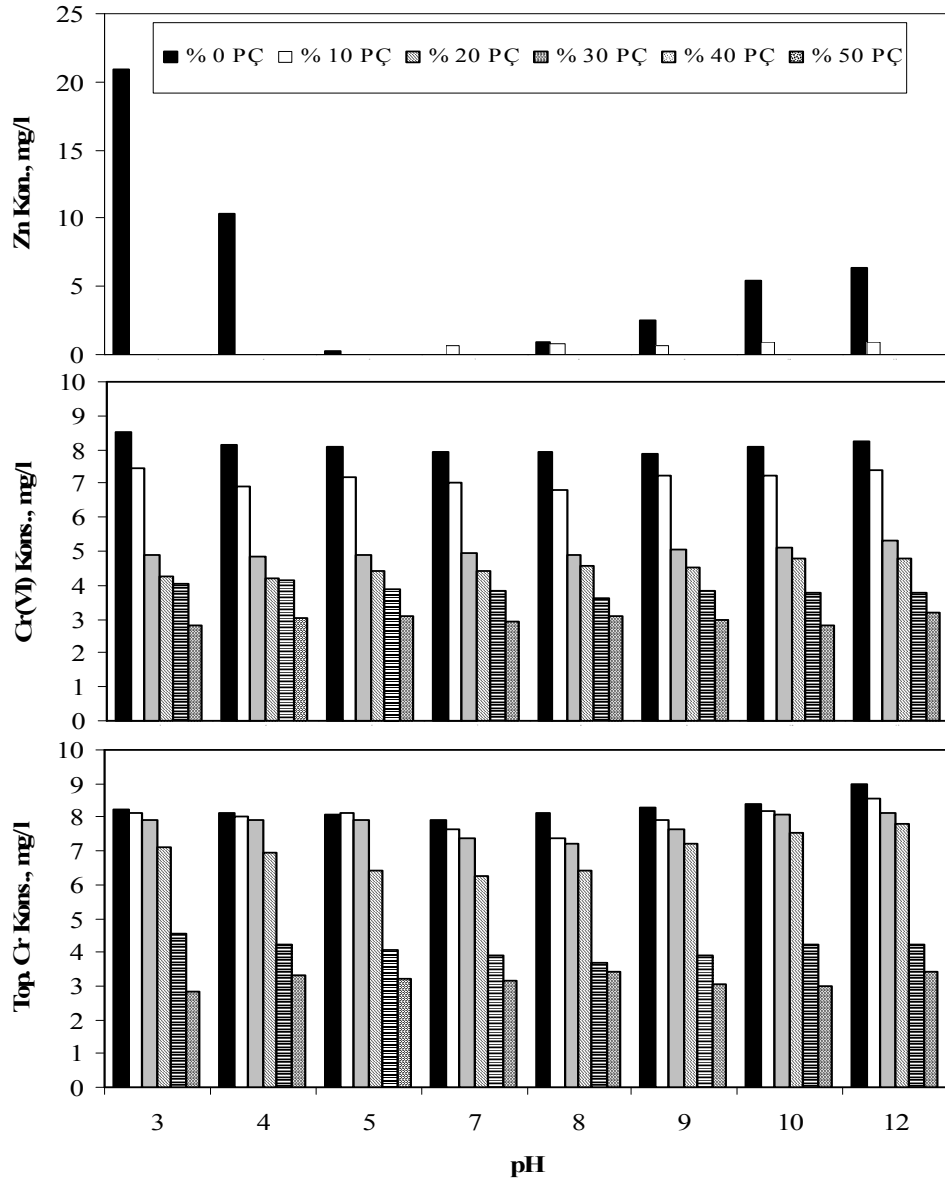
Şekil 4.2. AFBT'den çözünen Cr(VI), toplam Cr ve Zn konsantrasyonunun sıvı/katı oranı ve pH ile değişimi

4.2. AFBT Solidifiye/Stabilize Ürünlerinin pH'ya Bağlı Olarak Kirletici Özelliklerinin Belirlenmesi

Katı atıkların kirletici özelliklerini asgari boyuta indirmek amacıyla, son zamanlarda stabilizasyon/solidifikasyon yöntemleri yaygın olarak uygulanmaya başlanmıştır (Conner, 1990; Conner ve Hoeffner, 1998). Yöntemlerde katı atıkların stabilizasyon/solidifikasyonu için en fazla portland çimentosu (PÇ) ve uçucu kül gibi bağlayıcılar kullanılarak atık yekpare bir hale getirilmeye, başka bir deyişle solidifiye edilmeye çalışılmaktadır. Bu işlemle atığın çözünmeye maruz kalacak yüzey alanı küçültülmektedir.

AFBT'nin de PÇ ile zararsız bir hale getirilip getirilemeyeceğini araştırmak amacıyla, PÇ oranı % 10, 20, 30, 40 ve 50 olacak şekilde AFBT-PÇ karışımları hazırlandı. Karışımlar, ön denemelerle sızıntı suyu oluşturmayacak oran (0.3 ml/g karışım) olarak belirlenen suyla karıştırılarak hamur kıvamına getirildi. Silindirik şekilde kalıplanıp, 28 gün bekletilen örnekler kırıldı ve pH'ya bağlı olarak çözünürlük testlerine tabi tutuldu. Çözünürlük testlerinden elde edilen sonuçların TCLP testi olarak bilinen standart test metodu sonuçlarıyla kıyaslanabilmesi için, deneylerde sıvı/katı oranı 20 olarak alındı. pH ve PÇ oranının bir fonksiyonu olarak solidifiye üründen çözünen toplam krom, Cr(VI) ve Zn konsantrasyonunun değişimi Şekil 4.3'de verilmiştir.

Artan PÇ miktarına bağlı olarak solidifiye üründen çözünerek ortama geçen metal konsantrasyonlarının kısmen azaldığı söylenebilir. Ancak, azalmanın çinko hariç istenilen düzeyde tatminkar olmadığı da metal konsantrasyon değerlerinden görülmektedir. 28 günlük süre sonrasında örneklere uygulanan kırma işlemlerinde, AFBT'nin PÇ tarafından iyi bir şekilde solidifiye edilemediği tespit edildi. Bu durumun % 10 gibi çok düşük oranda silis içeren AFBT'nin puzzolan özelliğe sahip olmamasından kaynaklandığı söylenebilir. PÇ özellikle katyonik formdaki zararlı bileşenlerin liç olma eğilimlerini önemli oranlarda azaltmıştır. Özellikle toplam krom konsantrasyon değerlerinin Cr(VI)'ya çok yakın değerlerde çıkması ve çözünen metal konsantrasyonlarının çoğu durumda tayin sınırlarının altında çıkması bu durumu doğrulamaktadır. Bu durum, atığı yekpare hale getirmenin yanı sıra PÇ'nin karışıma kazandırmış olduğu alkali özelliklere de bağlanabilir.

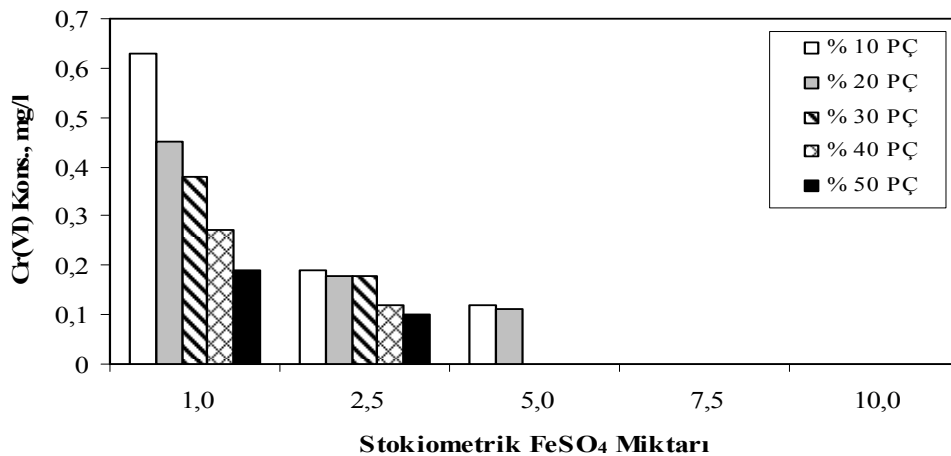


Şekil 4.3. AFBT-PÇ Karışımındaki Cr(VI), Toplam Cr ve Zn Çözünürlüğünün pH İle Değişimi (FeSO₄'süz)

AFBT çözünen zararlı bileşenler bakımından incelendiğinde, üzerinde en fazla durulması gereken bileşenin Cr(VI) olduğu söylenebilir. Anyonik kromat yapısındaki Cr(VI)'nın, solidifiye ürün içerisinde stabilitesini sağlayabilmek için bu iyonu ortamda bağlayabilen bir stabilizasyon katkısının karışıma ilave edilmesi gerekir. Alkali şartların bağlayıcılar tarafından sağlanması halinde, metal iyonlarının çoğu hidroksit yapısında çöktürülerek yapı içerisinde bağlanabilmektedir. Kompleks anyonik yapıdaki Cr(VI) yani kromat için ise böyle bir durum ancak, ortama kromatı bağlayabilecek kimyasal çöktürücü

reaktif olan baryum, kurşun ve gümüş tuzlarının ilavesiyle mümkündür. Ancak ilavelerin toksik özelliğe sahip olması nedeniyle, işlemin uygulanabilirliği mümkün değildir.

Kirletici bileşenlerin stabilizasyonunda nötralizasyon reaksiyonları, çökme ve redoks reaksiyonları, adsorpsiyon, iyon değiştirme ve kompleks oluşumu gibi çeşitli kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Özellikle, krom ve arsenik gibi farklı oksidasyon basamağına sahip tehlikeli kirleticilere redoks reaksiyonu esaslı stabilizasyon işlemlerinin uygulandığı ifade edilmektedir (Batchelor, 2006). Stabilizasyon/solidifikasyon yöntemlerinde çimento genellikle sistemde kısmi bir yükseltgen ortam oluşturur. Bu durumu önlemek amacıyla çimentoya yüksek fırın cürufu ilave edilir ve indirgen bir ortam oluşturulur (Taylor, 1990; Lea, 1971; Batchelor, 2006). Bu durum, demir veya demir(II) tuzları kullanılarak toksik oksidasyon basamağının daha az toksik olan oksidasyon basamağına indirgenmesinin sağlandığını göstermektedir. Tüm bu bilgiler ışığında, yapıdaki kromat için geriye araştırılması gereken alternatif bir yol olarak Cr(III)'e indirgeme ve Cr(III)'ün uygun bağlayıcılarla bağlanması kalmaktadır. Bu noktadan hareketle, Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgeme etkisine sahip olan ve ucuz bir indirgen reaktif olduğu ifade edilen FeSO_4 (Förstner ve Wittmann, 1983) ile katı karışım içerisinde Cr(VI)'nın stabilizasyonu incelendi. Cr(VI)'nın en etkin stabilize edildiği stokiometrik FeSO_4 oranını belirlemek amacıyla, farklı oranlarda PÇ içeren AFBT-PÇ karışımları hazırlandı ve bu karışımlar, sırasıyla 1; 2.5; 5; 7.5 ve 10 stokiometrik miktarlarda FeSO_4 içeren 60 ml Fe(II) (0.3ml/g karışım) çözeltisiyle hamur haline getirildi. İlk grup deneylerde olduğu gibi silindirik şekilde kalıplanan ve 28 gün bekletilen örnekler çözünürlük testlerine tabi tutuldu. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'de görülmektedir.

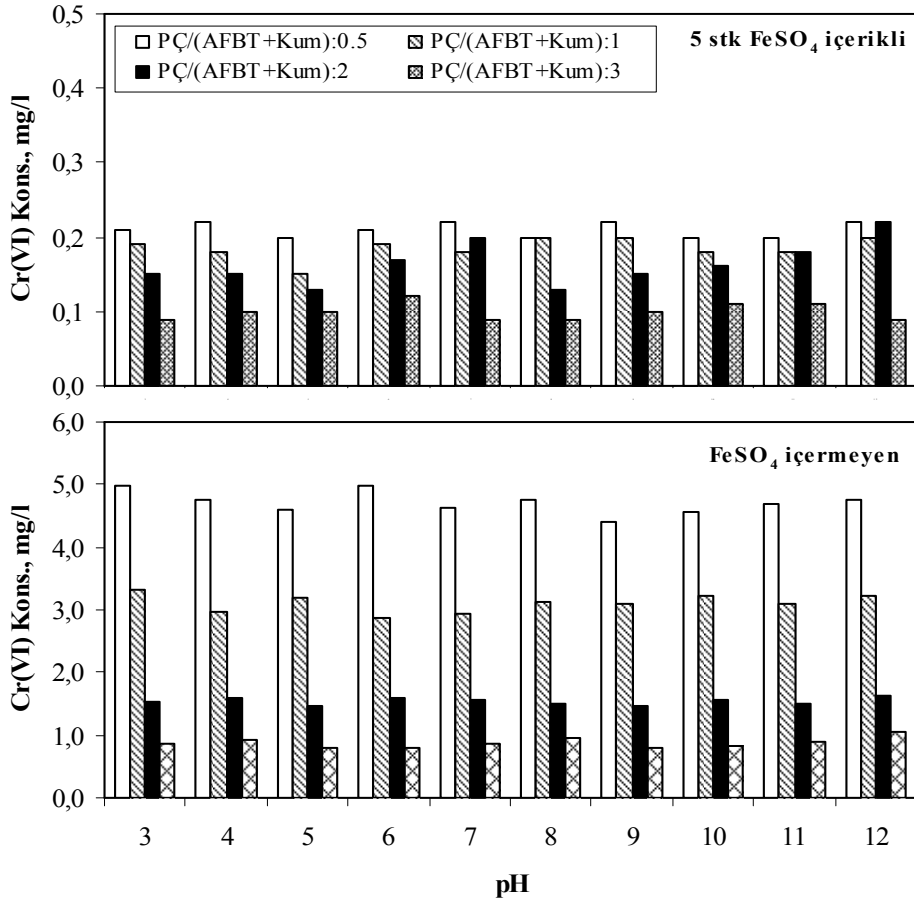


Şekil 4.4. PÇ ve FeSO_4 İle Stabilize ve Solidifiye Edilen AFBT'den Çözeltiye Geçen Cr(VI) Konsantrasyonunun FeSO_4 Miktarı İle Değişimi [pH:5.1; sıvı/katı: 20; temas süresi: 60 dk, sıcaklık: 25°C]

Artan stokiometrik FeSO_4 miktarı ile Cr(VI) 'nın önemli oranlarda bağlanabildiği tespit edildi. En düşük PÇ oranı ve stokiometrik FeSO_4 miktarı varlığında dahi Cr(VI) 'nın oldukça düşük konsantrasyonlarda çözeltiye geçtiği tespit edildi. Bu şartlarda elde edilen ve Şekil 4.3 ve 4.4'de verilen Cr(VI) konsantrasyonları karşılaştırıldığında, FeSO_4 ile yapılan stabilizasyonla çözelti ortamına geçen Cr(VI) 'nın yaklaşık % 92.6 oranında azaldığı görülebilir. Stokiometrik FeSO_4 miktarı 7.5 ve üzerinde olan stabilize ürünlerden Cr(VI) 'nın tayin edilebilecek mertebede çözünmediği belirlendi. Duchesne ve Laforest (2004) ve Laforest ve Duchesne (2005)'in çalışmalarında da Cr(VI) 'nın stabilizasyonunda demir tuzları içeren reaktiflerin etkin olduğu tespit edilmiştir.

Çözeltiye geçen Cr(VI) konsantrasyonu artan FeSO_4 miktarı ile azaldığı gibi, artan PÇ miktarıyla da önemli oranda azalmaktadır. % 30-50 arasında PÇ ile solidifiye ve stokiometrik miktarın 5 katı ve üzerinde FeSO_4 ile stabilize edilen örneklerden çözünen Cr(VI) konsantrasyonunun tayin limitleri olan 0.05 mg/l değerinin altında kaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.4). Sonuç olarak bu şartlarda, PÇ ve FeSO_4 ile solidifiye edilecek numuneler için % 30 PÇ oranının en uygun bağlayıcı oranı olduğu, stabilizasyon için ise en uygun FeSO_4 miktarının stokiometrik miktarın 5 katı olduğu söylenebilir. Bu bulgular ışığında, diğer stabilizasyon/solidifikasyon deneyleri için FeSO_4 miktarı, 5 stokiometrik miktar olarak alındı.

AFBT'nin PÇ ile solidifikasyon ve FeSO_4 ile stabilizasyonunun incelendiği deneylerde, kütleye sadece PÇ ile iyi bir solidifikasyon sağlanamadığı, kütlenin sürtünme ve çarpma gibi etkilerle dağıldığı tespit edildi. Atıkların atıldıkları veya deşarj edildikleri ortamlarda stabil halde kalmasının önemli özelliği olan bu durum, bir dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunu önleyebilmek için, puzzolanik özellik göstermeyen AFBT'ye puzzolan madde olan kum katılarak farklı bir stabilizasyon/solidifikasyon işlemi denendi. Bu amaçla; PÇ/(AFBT+kum) oranları 0.5; 1; 2 ve 3 olacak şekilde karışımlar hazırlandı. Karışımlar stokiometrik miktarın 5 katı FeSO_4 içeren Fe(II) çözeltisi ve su ile hamurlaştırıldı ve diğer yöntemlerde uygulandığı gibi hazırlık işlemlerine tabi tutuldu. Bu karışımlarda, kum oranı % 12.5-33.3 arasında değiştirilerek kütlenin darbelere karşı dayanımı ve pH'ya bağlı Cr(VI) , toplam krom ve çinko çözünürlükleri test edildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.5'de görülmektedir.



Şekil 4.5. Farklı PÇ/(AFBT+Kum) Oranlarında Stabilize ve Solidifiye Edilen AFBT'den Çözünen Cr(VI) Konsantrasyonunun pH ile Değişimi [sıvı/katı: 20; temas süresi: 60 dk; sıcaklık:25°C]

Farklı PÇ/(AFBT+kum) oranlarında hazırlanan solidifiye örneklerin, daha önce hazırlanan ve kum içermeyenlere göre daha mukavemetli ve yekpare olduğu görüldü. pH'ya bağlı olarak incelenen çözünürlük değerleri sonrasında, stabilize/solidifiye edilen tüm örneklerden çözünen çinko konsantrasyonlarının tayin sınırlarının altında kaldığı tespit edildi. FeSO₄ içermeyen sadece suyla hamurlaştırılan örneklerle yapılan deneylerde, ortama yaklaşık 1 ile 5 mg/l arasında değişen konsantrasyonlarda Cr(VI)'nın geçtiği tespit edildi. Aynı şartlarda FeSO₄ içeren Fe(II) çözeltisiyle stabilize edilen örneklerden çözünen Cr(VI) konsantrasyonunun ise 0.1-0.2 mg/l gibi oldukça düşük değerlerde olduğu belirlendi (Şekil 4.5). Bu nedenle, katyonik metal iyonlarının aksine, AFBT'deki Cr(VI) iyonlarını kütle içerisinde çözünmez bir forma getirmek için mutlaka indirgen bir reaktife ihtiyaç olduğu ve kütlenin yekpareliğini sağlamak için de % 30 PÇ ile birlikte puzzolan özelliğe sahip en az % 16 oranında kumla solidifiye edilmesi gerektiği söylenebilir.

Solidifikasyon işlemlerinde bağlayıcı olarak kullanılan reaktiflerden biri de uçucu küldür (Conner, 1990). Özellikle PÇ gibi pahalı bir bağlayıcı yerine, termik santrallerde bolca açığa çıkan ve ekonomik değeri bulunmayan uçucu külün atık stabilizasyonunda değerlendirilmesi, işlem maliyetini düşürme bakımından da oldukça önemlidir. Bu fikir doğrultusunda, Elbistan Termik Santralinden elde edilen uçucu kül kullanılarak, AFBT'nin stabilizasyon/solidifikasyon şartları incelendi. Bu amaçla, uçucu kül miktarı % 10 ile % 50 arasında değişen iki grup karışım hazırlandı. Birinci grup karışımlar suyla harç haline getirilirken, ikinci grup karışımlara 5 stokiometrik miktar FeSO_4 içeren çözelti ilave edildi ve harç hazırlandı. Önceki örneklerde olduğu gibi, 28 gün bekletilen karışımlardan metallerin çözünen miktarları pH'ya bağlı olarak incelendi. Elde edilen sonuçlar, uçucu kütle AFBT'nin iyi bir şekilde solidifiye edilemediğini ancak çözünen metal miktarlarının artan uçucu kül oranına bağlı olarak azaldığını ancak pH'dan fazla etkilenmediğini gösterdi. AFBT'nin içermiş olduğu Cr(VI) miktarı da artan uçucu kül miktarına bağlı olarak azalma göstermiştir. Ancak, bu azalış FeSO_4 içermeyen karışımlarda tamamen bir seyrelme etkisine bağlı olarak gerçekleşmiştir. FeSO_4 ile stabilize edilen örneklerden çözünen Cr(VI)'nın ise tüm uçucu kül oranları için yine müsaade edilen 5 mg/l limit değerlerinin altında çıktığı tespit edildi. Atığın yekpare solidifiye bir hale getirilmesinin önemsenmeyeceği durumlar göz önüne alındığında, % 30 oranında solidifiye edici uçucu kül ve stabilize edici FeSO_4 kullanılarak AFBT'nin çevresel açıdan stabil bir hale getirilebileceği söylenebilir.

Elde ettiğimiz FeSO_4 -PÇ ile Cr(VI)'nın stabilize edilebildiği sonucu literatürdeki bazı çalışmalarla da desteklenmektedir. Örneğin; Cr(VI)'nın yüksek fırın cürufu kullanılarak stabilizasyonu amacıyla yapılan bazı çalışmalarda, Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenerek stabil bir hale geldiği ve cürufun hidratasyonu sırasında alüminyum iyonları ile yer değiştirerek yapıya bağlandığı ifade edilmektedir (Kindness ve diğ., 1994; Dushesne ve Laforest, 2004).

Yapılan tüm çözünürlük çalışmalarından elde edilen liç çözeltilerinde, mangan, kobalt, nikel, kadmiyum, kurşun ve demir analizleri de yapılmıştır. Ancak, söz konusu metal konsantrasyonlarının tayin sınırlarının altında kaldığı tespit edilmiştir.

4.3. TCLP Test Sonuçları

AFBT ve stabilizasyon/solidifikasyon ürünlerinin kirlilik potansiyellerini belirlemek amacıyla, hazırlanan tüm katı örnekler USEPA tarafından geliştirilen ve en fazla uygulanan TCLP testine (USEPA, 1990) tabi tutuldu. Sonuçlar Tablo 4.1’de görülmektedir.

AFBT’den çözünen 9.81 mg/l krom konsantrasyonu dikkate alındığında atığın çevresel açıdan kirletici özelliğe sahip olduğu ve stabilizasyonla zararsız hale getirilmesi gerektiği söylenebilir. Benzer sonuçlar, Laforest ve Duchesne (2006) tarafından hurda çeliklerin eritilerek yeniden mamul ürüne dönüştürüldüğü prosesin ark fırın tozlarının karakterizasyonunda da elde edilmiştir. Söz konusu çalışmada, hemen hemen bizim çalışmada kullandığımız tozla aynı krom içeriğine sahip (% 10.9) ark fırın baca tozlarından çözünen toplam krom ve Cr(VI) konsantrasyonunun sırasıyla 9.7 ve 6.1 mg/l olduğu ifade edilmiştir (Laforest ve Duchesne, 2006).

Elde edilen tüm örneklerle uygulanan test sonuçları kıyaslandığında, ilave edilen stabilizasyon/solidifikasyon reaktiflerinin etkisine bağlı olarak, % 10 PÇ ilaveli karışım hariç çözünen toksik bileşen konsantrasyonları müsaade edilen 5 mg/l limit konsantrasyon değerinin altında çıkmıştır. Bu nedenle, incelenilen ortamlar için stabilize/solidifiye ürünlerin kararlı bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Ancak, solidifikasyon durumları ve çözünen toksik bileşen konsantrasyonları birlikte düşünüldüğünde, kum ve PÇ ile solidifiye edilen ve en az ortamdaki Cr(VI)’ya göre stokiometrik miktarın beş katı FeSO_4 içeren stabilize/solidifiye ürünlerin nispeten daha kararlı bir yapıya sahip olduğu söylenebilir.

Tablo 4.1’de her bir katı örnekten gram ark fırın baca tozu başına çözünen mg metal miktarları da verilmiştir. Bu değerlerin, karışıma ilave edilen stabilizasyon reaktif miktarındaki artışa bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Çözeltiye geçen metal konsantrasyonlarına paralel olarak bu oranların azalması, karışıma yapılan ilavelerin seyreltici bir etki değil tamamen bir stabilizasyon etkisi gösterdiği sonucunu desteklemektedir.

Son yıllarda stabilizasyon/solidifikasyon üzerine yapılan birçok çalışmada, tehlikeli atıkların tehlikesiz hale getirilmesi amacıyla kullanılan, PÇ-uçucu kül veya çimento-uçucu kül karışımlarının oldukça etkili bağlayıcılar olduğuna dikkat çekilmiştir. PÇ-uçucu kül proseslerindeki uçucu külün puzzolan olarak matris içerisinde rol oynadığı belirtilmiştir. Conner ve Hoeffner (1998) ve daha birçok araştırmacı yaptıkları deneysel çalışmalarda bu yöntemi kullanmış ve atıktaki metal kirleticileri müsaade edilen limit değerlerin altına düşürmeyi başarmışlardır.

Tablo 4.1. AFBT ve Stabilizasyon/Solidifikasyon Ürünlerinin TCLP Test Sonuçları

Katı Örnek	Çözünen Metal Kon., mg/l		mg-Çözünen Metal/g AFBT	
	Cr	Zn	Cr	Zn
AFBT	9.81	103.85	0.1962	2.07
% 10 PÇ İçerikli AFBT	6.56	27.84	0.146	0.146
% 20 PÇ İçerikli AFBT	4.84	0.37	0.121	0.121
% 30 PÇ İçerikli AFBT	4.10	TSA	0.117	0
% 40 PÇ İçerikli AFBT	1.8	TSA	0.06	0
% 50 PÇ İçerikli AFBT	1.3	TSA	0.052	0
% 10 PÇ + 1 stk. FeSO ₄ İçerikli AFBT	0.16	56.4	0.0035	1.25
% 20 PÇ + 2.5 stk. FeSO ₄ İçerikli AFBT	0.04	1.61	0.001	0.040
% 30 PÇ + 5 stk. FeSO ₄ İçerikli AFBT	0.12	1.57	0.0034	0.045
% 40 PÇ + 7.5 stk. FeSO ₄ İçerikli AFBT	TSA	0.19	0	0.006
% 50 PÇ + 10 stk. FeSO ₄ İçerikli AFBT	TSA	TSA	0	0
PÇ/(AFBT+Kum) : 0.5	2.03	TSA	0.121	0
PÇ/(AFBT+Kum) : 1	0.69	TSA	0.055	0
PÇ/(AFBT+Kum) : 2	0.12	TSA	0.0144	0
PÇ/(AFBT+Kum) : 3	TSA	TSA	0	0
5 stk. FeSO ₄ İçerikli PÇ/(AFBT+Kum): 0.5	TSA	TSA	0	0
5 stk. FeSO ₄ İçerikli PÇ/(AFBT+Kum) : 1	TSA	TSA	0	0
5 stk. FeSO ₄ İçerikli PÇ/(AFBT+Kum) : 2	TSA	TSA	0	0
5 stk. FeSO ₄ İçerikli PÇ/(AFBT+Kum) : 3	TSA	TSA	0	0

TSA: Tayin sınırlarının altında

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Paslanmaz çelik ana hammaddesi olan ferrokrom üretim prosesinde oluşan ark fırın baca tozunun, değişik şartlar altındaki çözünürlük özellikleri ve kirlilik potansiyeli incelenerek, kirlетici bileşenlerinin belirlendiği ve bu bileşenlere bağlı olarak da farklı stabilizasyon/solidifikasyon işlemleri uygulanarak tozun çevresel açıdan zararsız hale getirilmesinin amaçlandığı bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Ark fırınına beslenen karışımın özelliğine ve fırında teşekkül eden kimyasal reaksiyonlara bağlı olarak, baca tozunda kirlетici bileşen olarak +3 ve +6 oksidasyon basamağında olmak üzere yaklaşık % 13.9 krom, % 5.19 demir, % 2.83 alüminyum ve % 1.5 oranında ise çinkonun bulunduğu tespit edildi. Yapı içerisindeki kromun kısmen kromit kristal yapısında bulunduğu, ancak çözünürlüğe bağlı olarak kısmen de amorf yapıli çözünür kromat halinde olduğu belirlendi.

2-9 arasında değişen farklı başlangıç pH'sına sahip ortamlarda ve 30-240 dk arasında değişen farklı temas sürelerinde yapılan çözünürlük çalışmalarında, ark fırın baca tozundan çözünen Cr(VI) konsantrasyonun pH ve artan temas süresinden bağımsız olduğu belirlendi. Toplam krom ve çinkonun ise artan temas süresiyle çözünen konsantrasyonun arttığı tespit edildi. Artan pH'ya bağlı olarak ise kromun çok fazla değişmediği, çinkonun en fazla pH 2'de çözeltiliye geçtiği ve 5'in üzerindeki ortamlarda çözünürlüklerin tayin sınırlarının altında kaldığı tespit edildi. Tüm bu şartlar altında ark fırın baca tozu bileşiminde var olan metallerin çözünürlüklerinin de tayin sınırları altında kaldığı belirlendi.

Sıvı/katı oranı 5; 10; 15; 20 ve 100 olacak şekilde, başlangıç pH'sı 2-9 arasında değişen çözeltilerle, 25 °C'de 60 dk temas ettirilen ortamlarda, artan sıvı/katı oranına bağlı olarak çözeltiliye geçen metal konsantrasyonlarının azaldığı belirlenmiştir. 100'ün altında incelenen sıvı/katı oranları için, çözünen krom konsantrasyonunun müsaade edilen sınırların oldukça üzerinde olduğu tespit edildi.

Çözünen metal konsantrasyonları dikkate alınarak, ark fırın baca tozunun sadece içermiş olduğu çözünebilen kromdan dolayı önemli bir kirlilik yüküne sahip olduğu ortaya koyulmuştur. Bu nedenle de stabilize/solidifiye edilmesi gerektiği belirlenmiştir. Ark fırın baca tozunun stabilizasyon/solidifikasyonu için, portland çimentosu, portland çimentosu-FeSO₄, portland çimentosu-kum, portland çimentosu-FeSO₄-kum, uçucu kül ve uçucu kül-FeSO₄ karışımları kullanılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

Yalnızca portland çimentosu kullanılarak atıktan sadece katyonik formdaki metallerin stabilize edildiği, buna rağmen Cr(VI) stabilizasyonunun portland çimentosu ilavesinden

bağımsız olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, portland çimentosuyla, düşük silis içeriği ve bu nedenle de puzzolan özelliğe sahip olmayan ark fırın baca tozunun solidifikasyonunun oldukça zayıf olduğu görülmüştür.

Ark fırın baca tozundaki anyonik yapıları Cr(VI)'yı stabilize/solidifiye etmek amacıyla portland çimentosu-FeSO₄ karışımı ile yapılan işlem sonunda, % 30 portland çimentosu oranının en uygun bağlayıcı oranı olduğu, stabilizasyon için ise en uygun FeSO₄ miktarının, ark fırın baca tozundaki Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgemek için gerekli olan stokiometrik miktarın 5 katı olduğu belirlenmiştir. İlk grupta stabilizasyon/solidifikasyon deneylerinde olduğu gibi, elde edilen kütlenin yine oldukça zayıf bir solidifikasyon özelliğine sahip olduğu görülmüştür.

% 30 portland çimentosu-5 stokiometrik miktar FeSO₄ ile etkin bir stabilizasyon sağlanmasına rağmen dayanıklı bir solidifiye ürün elde edilememiştir. Bunu sağlamak amacıyla ark fırın baca tozuna puzzolanik özelliğe sahip kum katılarak portland çimentosu-kum ve portland çimentosu-FeSO₄-kum karışımları ile stabilizasyon şartları incelenmiştir. Yalnızca portland çimentosu-kum karışımıyla Cr(VI)'nın yine etkin stabilizasyonunun sağlanamadığı, ancak karışıma 5 stokiometrik miktar FeSO₄ ilave edildiğinde Cr(VI)'nın stabil bir hale geldiği ve solidifikasyon için de % 16 oranında kuma ihtiyaç olduğu tespit edilmiştir. Bu şartlarda atığın solidifikasyon yönünden iyi bir sağlamlık ve metal çözünürlüğü bakımından iyi bir stabilizasyon özelliğine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Bir termik santral atığı olan ve bağlayıcılık özelliğine sahip uçucu küller yapılan deneylerde ise sadece uçucu küller Cr(VI) stabilizasyonunun sağlanamadığı, ancak % 30 uçucu kül-5 stokiometrik miktar FeSO₄ ile Cr(VI)'nın stabil bir hale geldiği tespit edildi. Elde edilen kütlenin yine oldukça zayıf bir solidifikasyon özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir.

Genel bir sonuç olarak, önemli oranlarda çözünebilen Cr(VI) ihtiva eden ferrokrom ark fırın baca tozunun çevreye atılmaması ve kontrol edilmesi gereken bir atık olduğu söylenebilir. Bu atığın çevreye zarar vermemesi için de mutlaka Cr(VI)'nın indirgen reaktiflerle stabilize edilmesi ve uygun bağlayıcı ve puzzolan ilavesiyle de solidifiye edilmesi gerekir. Cr(VI) stabilizasyonu amacıyla indirgen özelliğe sahip flotasyon artığı pirit ve yüksek fırın cürufunun da araştırılması stabilizasyon maliyetini düşürmek açısından önemli olabilir.

KAYNAKLAR

1. ANGELIDIS, M. and GIBBS, R. J., 1989, Chemistry of Metals in Anaerobically Treated Sludges, Water Research, 23, 1, 29-33.
2. ANONİM, 1991, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Numune Alma ve Analiz Metodları, Sayı, 2078.
3. ANONİM, 2001, Elazığ Eti Krom A.Ş. Genel Müdürlüğü, Genel Müdürlük Tanıtım Bülteni.
4. APHA, 1989, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
5. AYDIN, İ., 1998, Etibank Elazığ Şarkromları Ferrokrom Cürufundaki Kaçak Ferrokromun Geri Kazanılmasında Fiziksel Yöntemlerin Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 36s.
6. BARNA, R., SANCHEZ, F., MOSZKOWICZ P. and MÉHU, J., 1997, Leaching Behavior of Pollutants in Stabilized/Solidified Wastes, Journal of Hazardous Materials 52, 287–310.
7. BATCHELOR B., 2006, Overview of Waste Stabilization With Cement, Waste Management, Volume 26, Issue 7, Pages 689-698.
8. BEUKES, J. P., PIENAAR, J. J., LACHMANN, G., GIESEKKE, E. W., 1999, The Reduction of Hexavalent Chromium By Sulphite in Wastewater, Water SA 25-363.
9. BUTLER, L. G., CARTLEDGE, F. K., CHALASANI, D., EATON, H. C., FREY, F., TITTLEBAUM, M. E. and YANG, S. L., 1988, Immobilization Mechanisms in Solidification/Stabilization Using Cement/Silicate Fixing Agents, Louisiana State University.

10. CHESTNUT, R., COLUSSI, J. J., FROST, D. J., KEEN, W. E. and RADUTS, M. C., 1985, U.S. Patent, 4,514,307.
11. CICCUCO, R., GHIANI, M., SERCI, A., FADDA, S., PERETTI, R. and ZUCCA, A., 2003, Heavy Metal Immobilization in the Mining-Contaminated Soils Using Various Industrial Wastes, *Minerals Engineering* 16, 187–192.
12. COHEN, B. and PETRIE, J. G., 1997, Containment of Chromium and Zinc in Ferrochromium Flue Dusts By Cement-Based Solidification, *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 36, No. 4, pp. 251–260.
13. COHEN, B. and PETRIE, J. G., 2005, The Application of Batch Extraction Tests For the Characterisation of Solidified Ferro Alloy Waste Products, *Journal of Environmental Management*, Vol. 76, Issue 3, Pages 221–229.
14. CONNER, J. R., 1990, *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes*, Van Nostrand Reinhold, New York.
15. CONNER, J. R. and HOFFNER, S. L., 1998, Critical Review of Stabilization/Solidification Technology, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 28 (4), 397-462.
16. CULLINANE, M. J. and JONES, L. W., 1986, *Stabilization/Solidification of Hazardous Waste*, U.S. EPA Hazardous Waste Engineering Research Laboratory, Cincinnati.
17. CURRY, M. F. R., 1985, *Fixation/Solidification of Hazardous Waste at Chemical Waste Management's Vickery, Ohio Facility*. Chemical Waste Management: Oak Brook, IL.
18. DAVIS, E. L., FALCONE, J. S., BOYCE, S. D. and KRUMHINE, P. H., 1987, *Mechanisms for the Fixation of Heavy Metals in Solidified Wastes Using Soluble Silicates*. The PQ Corporation, Lafayette Hill, PA.

19. DEAN, J. G. , BOSQUI, F. L. and LANOUEETTE, K. H., 1972, Removing Heavy Metals from Wastewater, Environmental Science and Technology, American Chemical Society , 6, 518-522.
20. DUCHESNE, J. and LAFOREST, G., 2004, Evaluation of the Degree of Cr Ions Immobilization By Different Binders, Cement and Concrete Research 34, 1173–1177.
21. DUFFUS, H. I., 1980, Environmental Toxicology, Department of Brewing and Biological Sciences, Heriot-Watt University, Edinburgh, In: Gür, F., 1993, Ergani Bakır İşletmesi Flotasyon Atıksularının Maden Çayı’ndaki Kirlilik Potansiyeli, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 69s.
22. ECKENFELDER, W. W., 1989, Industrial Water Pollution Control, 2nd Edition, 98-103, Mc Graw –Hill, NewYork.
23. EIGHMY, T. T., CRANNELL, B. S., KRZANOWSKI, J. E., BUTLER, L. G., CARTLEDGE, F. K., EMERY, E. F., EUSDEN JR, J. D., SHAW, E. L. and FRANCIS, C. A., 1998, Characterization and Phosphate Stabilization of Dusts From the Vitrification of MSW Combustion Residues, Waste Management 18, 513–524.
24. ELNAGGER, H. A. at all.,1977, Chemical Stabilization of Sulfur Dioxide Scrubber Sludges, Proc. Cnf. Geotechnology, Pract. Disposal Solid Waste Mater. New York.
25. ERDEM, M., 2001, Kromun Sulu Ortamdan Ferritleştirmeyle Giderilmesi ve Stabilizasyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 156s.
26. FRANCIS, A. J. and DODGE, C. J., 1989, Aerobic and Anaerobic Dissolution of Toxic Metals from Coal Wastes: Mechanism of Action, Environmental Science and Technology, 23, 4, 435-441.
27. FRANCIS, A. J. and DODGE, C. J., 1990, Anaerobic Microbial Remobilization of Toxic Metals Coprecipitated with Iron Oxide, Environmental Science and Technology, 24, 3, 373-378.

28. FORSTNER, U. and WITTMANN, G. T. W., 1983, Metal Pollution in the Aquatic Environment, 340-343, Springer Verlag Corporation, Berlin.
29. GAMBRELL, R. P., WIESEPAPE, J. B., PATRICK, W. H. and DUFF, M. C., 1991, The Effects of pH, Redox and Salinity on Metal Release from a Contaminated Sediment, Water, Air and Soil Pollution, 57-58: 359-367.
30. GARNET, K., KIRK, P. W. W., LESTER, J. N. and PERRY, R., 1985, Solubility of Mn, Ni, Pb and Zn in Sludge/Soil Mixtures by Nitrilotriacetic Acid, Journal of Environmental Quality, 14, 549.
31. GERICKE, W. A., 1995, Environmental Aspects of Ferrochromium Production, *INFACON 7*, 131-140, Trondheim, Norway.
32. GERICKE, W. A., 1998, Environmental Solutions To Waste Products From Ferrochrome Production, *INFACON 8*: 8th International Ferroalloys Congress, 7-10 Jun. 1998, Proceedings, Session A, 51-58, Beijing, China.
33. GILLIAM, T. M., DOLE, L. R. and McDANIEL, 1986, Waste Immobilization in Cement-Based Grouts. Philadelphia: ASTM Special Technical Publication.
34. GÜR, F., 1993, Ergani Bakır İşletmesi Flotasyon Atıksularının Maden Çayı'ndaki Kirlilik Potansiyeli, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 69s.
35. HAMMER, I. M., 1977, Water and Wastewater Technology, Jhon Wiley-Sons., New York, In: Gür, F., 1993, Ergani Bakır İşletmesi Flotasyon Atıksularının Maden Çayı'ndaki Kirlilik Potansiyeli, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 69s.
36. HANSEN, B., 1997, Sewage Sludge Amended Soils and Heavy Metals, University of Washington, Forest Soils Laboratory Project ESC311-507.

37. HONG, J. and PINTAURO, P. N., 1996, Desorption-Complexation-Dissolution Characteristics of Adsorbed Cadmium from Kaolin By Chelators, *Water, Air and Soil Pollution*, 86, 35-50.
38. ISLAM, M. Z., CATALAN, L. J. J. and YANFUL, E. K., 2004, Effect of Remineralization On Heavy-Metal Leaching From Cement-Stabilized/Solidified Waste, *Environmental Science & Technology* 38, 1561–1568.
39. JANG, A., CHOI, Y. S. and KIM, I. S., 1998, Batch and Column Tests for the Development of an Immobilization Technology For Toxic Heavy Metals in Contaminated Soils of Closed Mines, *Wat. Sci. Tech.* Vol. 37, No. 8, pp. 81–88.
40. KALB, P. D. and COLOMBO, P., 1984, Polyethylene Solidification of Low-Level Wastes, *Topical Report*, BNL-518867. Upton, New York.
41. KE, J., 1992, Adsorption of Heavy Metals on Bentonite Clay Mineral: *Minerals, Metals and The Environment*, Institution of Mining and Metallurgy, Elsevier Applied Science London and New York, 420-426.
42. KINDNESS, A., MACIAS, A. and GLASSER, F. P., 1994, Immobilization of Chromium in Cement Matrices, *Waste Management* 14, 3-11.
43. KLEINER, S. I., 1951, *Human Biochemistry*, Third Edition, New York, In: Gür, F., 1993, *Ergani Bakır İşletmesi Flotasyon Atıksularının Maden Çayı'ndaki Kirlilik Potansiyeli*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 69s.
44. KRUEGER, R. C., CHOWDHURY, A. K. and WARNER, M. A., 1991, Full-Scale Remediation of A Grey Iron Foundry, Waste Surface Impoundment. *Environmental Prog.*, 10, 3.
45. LAFOREST, G. and DUCHESNE, J., 2005, Immobilization of Chromium (VI) Evaluated By Binding Isotherms for Ground Granulated Blast Furnace Slag and Ordinary Portland Cement, *Cement and Concrete Research* 35, 2322–2332.

46. LAFOREST, G. and DUCHESNE, J., 2006, Characterization and leachability of electric arc furnace dust made from remelting of stainless steel *Journal of Hazardous Materials B135*, 156–164.
47. LEA, F. M., 1971. *The Chemistry of Cement and Concrete*, third ed. Chemical Publishing Co., NY, USA.
48. LEE, G. F., 1981, *Role of Hydrous Metal Oxides in the Transport of Heavy Metals in the Environment*, Institute for Environmental Sciences, University of Texas, Dallas, Texas.
49. LEIST, M., CASEY, R. J. and CARIDI, D., 2003, The Fixation and Leaching of Cement Stabilized Arsenic, *Waste Management* 23, 353–359.
50. LI, M., HU, S., XIANG, J., SUN, L., LI, P., LI, S. and SUN, X., 2003, Characterization of Fly Ashes From Two Chinese Municipal Solid Waste Incinerators, *Energy & Fuels* 17, 1487–1491.
51. LINN, J. H. and ELLIOTT, H. A., 1988, Mobilization of Cu and Zn in Contaminated Soil by Nitrilotriacetic Acid, *Water, Air and Soil Pollution*, 37, 449-458.
52. LUBOWITZ, H. R. and WILES, C. C., 1980, *Encapsulation Technique for Control of Hazardous Wastes*, Toxic and Hazardous Waste Disposal, 1, Ann Arbor Science Publishers Inc.
53. MOORE, J. M., RAMAMOORTHY, S., 1984, *Heavy Metals in Natural Waters*, 58-76, Springer-Verlag Corporation, New York.
54. MUTLU, T., 1996, Elazığ Ferrokrom Fabrikası İşçilerinin Kan, İdrar ve Tükürüklerindeki Krom Düzeylerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 120s.
55. PELINO, M., KARAMANOV, A., PISCIELLA, P., CRISUCCI, S. and ZONETTI, D., 2002, Vittrification of Electric Arc Furnace Dusts, *Waste Management* 22, 945–949.

56. PEREIRA, C. F., PIÑERO, M. R. and VALE, J., 2001, Solidification/Stabilization of Electric Arc Furnace Dust Using Coal Fly Ash Analysis of the Stabilization Process, *Journal of Hazardous Materials* B82, 183–195.
57. QIAO, X. C., POON, C. S. and CHEESEMAN, C. R., 2006, Transfer Mechanisms of Contaminants in Cement-Based Stabilized/Solidified Wastes, *Journal of Hazardous Materials* B129, 290–296.
58. RAFF, R. A. V. and ALLISON J. B., 1956, *Polyethylene*, Interscience Publisher, New York.
59. RIEKKOLA-VANHANEN, M., 1999, Finnish Expert Report on Best Available Techniques in Ferrochromium Production, *The Finnish Environment* 314, 51 pp., Finnish Environment Institute, Helsinki.
60. RUIZ, M. C. and IRABIEN, A., 2004, Environmental Behavior of Cement-Based Stabilized Foundry Sludge Products Incorporating Additives, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 109, Issues 1–3, Pages 45–52.
61. SHAW, M. D., 1986, *Macroencapsulation: New Technology Provides Innovative Alternatives for Hazardous Materials Storage, Transportation, Treatment and Disposal*. Jackson-Ville, FL: Bondico, Inc.
62. SHI, C., SHEN, X., YAN, S., WU, X. and TANG, M., 1994, Immobilization of Radioactive Wastes With Portland and Alkali-Slag Cement Pastes, Reprint from «IL CEMENTO», Vol. 91.
63. SINGH, T. S. and PANT, K. K., 2006, Solidification/Stabilization of Arsenic Containing Solid Wastes Using Portland Cement, Fly Ash and Polymeric Materials, *Journal of Hazardous Materials* B 131, 29–36.
64. SPENCE, R. D. and MATTUS, A. J., 2004, Laboratory Stabilization/Solidification of Tank Sludges: MVST/BVEST, *Journal of Environmental Management* 70, 189–202.

65. SPOSITO, G., 1989, The Chemistry of Soils, 42-62, Oxford University Press, New York.
66. SREEKRISHNAN, T. R. and TYAGI, R. D., 1996, A Comparative Study of the Cost of Leaching Out Heavy Metals from Sewage Sludges, Process Biochemistry, 31, 1, 31-41.
67. STEGEMANN J. A., CALDWELL, R. J. and SHI, C., 1997, Variability of Field Solidified Waste, Journal of Hazardous Materials Vol. 52, 335-348.
68. STUMM, W. and MORGAN, J. J., 1981, Aquatic Chemistry, 2nd Edition, John Wiley&Soons Inc., New York.
69. TAI, H. and JOU, C. G., 1999, Immobilization of Chromium-Contaminated Soil By Means of Microwave Energy, Journal of Hazardous Materials B65, 267-275.
70. TAYLOR, H. F. W., 1990. Cement Chemistry. Academic Press, London.
71. TOOLEY, F. W., 1974, The Handbook of Glass Manufacture, Books for Industry, New York.
72. TÜRKİYE ÇEVRE SORUNLARI VAKFI, 1991, In: Gür, F., 1993, Ergani Bakır İşletmesi Flotasyon Atıksularının Maden Çayı'ndaki Kirlilik Potansiyeli, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 69s.
73. TYAGI, R. D., BLAIS, J. F., MEUNIER, N. and KLUEPFEL, D., 1993, Bioleaching of Heavy Metals and Stabilization of Sewage Sludge- A Batch Reactor Test, Canadian Journal of Civil Eng., 20, 57-64.
74. USEPA, 1982, U.S., Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Washington, DC, SW-846.
75. USEPA, 1986, Multiple Extraction Procedure (MEP), EPA Metot 1320, Washington, U.S.

76. USEPA, 1990, Toxicity Characterisation Leaching Procedure (TCLP), EPA Method 1311, Washington, U.S.
77. USEPA, 1991, Engineering Bulletin: Solidification/Stabilization of Inorganics and Organics (Draft), U.S. EPA, Cincinnati, Ohio.
78. USEPA, 1992, Handbook on Vitrification Technology for Treatment of Hazardous and Radioactive Wastes, EPA/625/R-92/002.
79. USEPA, 1994, Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP), EPA Method 1312, Washington, U.S.A.
80. USEPA, 2001, Office of Solid Waste, U.S.A.
81. USLU, O. ve TÜRKMEN, A., 1987, Su Kirliliği ve Kontrolü, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi, 1., İzmir, In: Gür, F., 1993, Ergani Bakır İşletmesi Flotasyon Atıksularının Maden Çayı'ndaki Kirlilik Potansiyeli, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 69s.
82. VAN DER SLOOT, H.A., 1998, Quick Techniques for Evaluating the Leaching Properties of Waste Materials: Their Relation to Decisions on Utilization and Disposal, Trends in Analytical Chemistry, 17, 5, 298-310.
83. VIGURI, J., ANDRÉS, A., IBAÑEZ, R., PUENTE, C. R. and IRABIEN, A., 2000, Characterization of Metal Finishing Sludges: Influence of the pH, Journal of Hazardous Materials A79, 63–75.
84. VIGURI J., ANDRÉS, A., RUIZ, C., IRABIEN A. and CASTRO, F., 2001, Cement-Waste and Clay-Waste Derived Product From Metal Hydroxides Wastes Environmental Characterization, Institution of Chemical Engineers Trans IChemE, Vol. 79, Part B.
85. VIGURI, J., IBANEZ, R., ANDRES, A., ORTIZ, I. and IRABIEN, A., 1999, Environmental Characterization of Metal Finishing Sludges, Environmental Technology, 20, 171-180.

86. YENSON, M., 1981, İnsan Biyokimyası, İstanbul Üniversitesi Tıp Fakültesi, Biyokimya Kürsüsü, İstanbul, In: Gür, F., 1993, Ergani Bakır İşletmesi Flotasyon Atıksularının Maden Çayı'ndaki Kirlilik Potansiyeli, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 69s.
87. YILMAZ, A., 2002, Antalya Ferrokrom İşletmesi'nin Elektrik-Ark Fırını Cürufklarının ve Baca Tozu Atıklarının Asfalt Betonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 76s.
88. ZAIN, M. F. M., ISLAM, M. N., RADIN S. S. and YAP, S. G., 2004, Cement-Based Solidification for the Safe Disposal of Blasted Copper Slag, Cement & Concrete Composites 26, 845–851.

ÖZGEÇMİŞ

06.06.1980 Elazığ doğumluyum. İlk ve orta öğrenimimi Elazığ'da tamamladım. Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldum. Yüksek lisans öğrenimime aynı bölümde devam etmekteyim.