

**T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OTOMOTİV ENDÜSTRİSİNDE OLUŞAN
TEHLİKELİ ATIKLARIN GERİ KAZANIMI**

HATİCE ÜNLÜ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

BURSA 2006

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OTOMOTİV ENDÜSTRİSİNDE OLUŞAN
TEHLİKELİ ATIKLARIN GERİ KAZANIMI

HATİCE ÜNLÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

Bu tez 04.04.2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Vedat PINARLI
(Danışman)

Prof. Dr. Muhsin KILIÇ
(Jüri Üyesi)

Doç. Dr. Yücel TAŞDEMİR
(Jüri Üyesi)

ÖZET

Otomotiv endüstrisinden kaynaklanan atık lastiklerin ve atık yağların çimento üretiminde ek yakıt olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. %2 ile %16 arasında değişen oranlarda atık yakıt (lastik+yağ), tam ölçekli çimento fırınına ek yakıt olarak beslenerek üretilen klinkerlerden numuneler alınmıştır. Klinker numunelerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri incelendiğinde, klinker özelliklerinde, bazı parametrelerde ortalama %0,1 oranında bir değişim olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %5 oranında alçıtaşı ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ilave edilerek portland çimentosu (PÇ 42,5) üretilmiştir. Üretilen portland çimentolarıyla pasta ve harç numuneleri hazırlanmıştır. Pasta numunelerinde, priz başlangıç ve priz bitiş süreleri belirlenmiştir. Priz sürelerinde kısalma olduğu gözlenmiştir. Harç numuneleri 0,5 su/çimento oranı esas alınarak hazırlanmış, 3, 7, 28 ve 56 günlük su kürleri sonrasında basınç dayanımı (mukavemet) değerleri ölçülmüştür. Basınç dayanımı değerlerinin değişmediği görülmüştür. 28 günlük kür süresi sonunda kırılan harç numunelerine EPA (Environmental Protection Agency) TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure) ekstraksiyonu uygulanmış ve ekstrakte edilen numunelerde ağır metal konsantrasyonları ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar, EPA ve Türk atık depolanabilirlik kriterleri ile karşılaştırılmıştır. Tüm numunelerin her iki yönetmeliğin sınır değerlerini sağladığı tespit edilmiştir. Buna dayanılarak atık lastik ve atık yağdan kaynaklanan Çinko (Zn), Kurşun (Pb), Krom (Cr) gibi ağır metallerin klinkerin yapısında tutularak çevreye salınımının engellendiği sonucuna varılmıştır. Yapılan analiz ve testlerde TSE (TS EN 197-1) PÇ 42,5 çimento standart değerlerinin sağlandığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada, ağırlıkça % 16'ya kadar atık yakıt (lastik ve yağ) kullanımının çimentonun kimyasal özelliklerini değiştirmedeği ve ürünün tehlikelilik özelliği içermemesi nedeniyle atık yakıtların (lastik ve yağ) çimento üretiminde ek yakıt olarak kullanılmasının uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ek Yakıt, Atık Lastik, Atık Yağ, Portland Çimentosu, TCLP

ABSTRACT

Use of waste tyres and used oils generated from automotive industry as supplementary fuel in cement industry were investigated in this study. Waste fuel (tyre and oil) with ratios changing from 2% to 16% in total fuel was combusted in a full-scale cement rotary kiln, and samples were taken from the clinkers produced. It was seen that small deviations of 1% occurred in the clinker characteristics when the physical and chemical characteristics were examined. Portland cement samples (PÇ 42.5) were obtained by adding 5% gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Paste and mortar samples were prepared by using the Portland cement produced. Initial and final setting times were determined. A decrease was observed in the setting times. The mortar samples of 0.5 water-to-cement ratio were prepared and their unconfined compressive strengths were measured after the curing periods of 3,7,28, and 56 days. It was observed that addition of waste fuel to the clinker did not affect the compressive strength results of standard Portland cement. Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP) of United States Environmental Protection Agency (EPA) was applied to the mortar samples after 28 days of cure. Heavy metal concentrations were measured in the TCLP extracts. The results were compared with the landfilling criteria of EPA and Turkish Regulations. All the results were found to be below the landfilling criteria of both of the regulations. Therefore the heavy metals such as, Zinc (Zn), Lead (Pb), Chromium (Cr) was thought to be bound in the clinker structure and the leaching was limited. The results obtained were found to meet the cement standards of PC 42.5 of Turkish Standards Institute (TS EN 197-1). It was seen that using waste fuel (tyre + oil) up to the ratio of 16% (w/w) did not change the chemical characteristics of cement. Since the final product did not contain any toxic characteristics, it would be feasible to use certain ratios of waste fuels as supplementary fuel in cement production.

Key words: Supplementary fuel, waste tyre, used oil, Portland cement, TCLP.

İÇİNDEKİLER

ÖZET

ABSTRACT

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR

SİMGELER DİZİNİ

ŞEKİLLER DİZİNİ

ÇİZELGELER DİZİNİ

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2.KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. Tehlikeli Atıklar	2
2.1.1. Tehlikeli Atık Tanımları	2
2.1.2. Tehlikeli Atık Özellikleri	7
2.1.3. Tehlikeli Atık Kaynakları	7
2.1.4. Tehlikeli Atık Yönetimi	11
2.1.5. Tehlikeli Atıkların Geri Dönüşümü ve Geri Kazanımı	15
2.1.6. Tehlikeli Atıkların Bertaraf Yöntemleri.....	16
2.2. Otomotiv Endüstrisi Tehlikeli Atıkları ve Yönetimi	20
2.2.1. Üretim Esnasında Oluşan Tehlikeli Atıklar	21
2.2.2. Üretim Sonrasında Oluşan Tehlikeli Atıklar.....	22
2.3. Çimento Üretimi ve Çimento Endüstrisinde Atık Kullanımı	39
2.3.1.Çimento Üretimi ve Çimento Kimyası	39
2.3.2. Çimento Esaslı Stabilizasyon ve Solidifikasyon.....	48
2.3.3.Çimento Üretiminde Ek Yakıt Kullanımı	52
2.4. Türkiye’de Tehlikeli Atık Yönetimi ve Yasal Mevzuat	63

3.MATERYAL METOT	70
3.1. Yapılan Analizler ve Kullanılan Yöntemler	70
3.1.1. AtıkYağ Analizi	70
3.1.3. Kömür Analizi.....	71
3.1.3. Klinker Analizi.....	71
3.1.4. Priz Süresi Tayinleri.....	71
3.1.5. Basınç Dayanımı (Mukavemet) Tayinleri.....	72
3.1.6. Metal Analizleri (TCLP Ekstraksiyonu)	72
3.2. Deneysel Yaklaşım Planı.....	72
3.3. Numunelerin Hazırlanması	73
3.3.1. Klinker Üretimi	74
3.3.2. Klinkerden Çimento Üretimi.....	74
3.3.3. Priz Başlangıç ve Priz Bitiş Sürelerinin Belirlenmesinde İzlenen Yol	74
3.3.4. Mukavemet Değerlerinin Belirlenmesinde İzlenen Yol	74
3.3.4. Sızma Testleri (TCLP Ekstraksiyonu).....	75
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	76
4.1. Atık Yağ Analizi	76
4.2. Atık Lastik Analizi	77
4.3. Petrokok ve Linyit Analizi	78
4.4. Klinker Analizi	78
4.5. PÇ 42,5 Çimento Analizi.....	82
4.6. Priz Alma Deneyleri Sonuçları	84
4.7. Basınç Dayanımı (Mukavemet) Deneyleri Sonuçları.....	88
4.8. Metal Konsantrasyonları.....	99
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER	117

KISALTMALAR

TCLP	: Toxicity Characteristics Leaching Procedure
SPLP	: Synthetic Precipitation Leaching Procedure
USEPA	: United States Environmental Protection Agency
TAKY	: Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği
AYKY	: Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği
AB	: Avrupa Birliği
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
EN	: European Norm
PÇ	: Portland Çimentosu
ICP	: Inductively Coupled Plasma
EC	: European Community
EEC	: European Environmental Community
TS	: Türk Standartları
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
S/S	: Stabilizasyon / Solidifikasyon
SIC	: Standart Industrial Code
TÇMB	: Türkiye Çimento Müstahsiller Birliği
CEMBUREAU	: Avrupa Çimento Birliği
RILEM	: Malzemeler ve Yapılar için Deney ve Araştırma Laboratuvarları Uluslararası Birliği
ASTM	: American Society for Testing and materials (Amerikan Deney ve Malzeme Topluluğu)

SİMGELER DİZİNİ

Cu	: Bakır
Pb	: Kurşun
Zn	: Çinko
Cd	: Kadmiyum
Fe	: Demir
Mn	: Mangan
Al	: Alüminyum
As	: Arsenik
Sn	: Kalay
Ni	: Nikel
Cr	: Krom

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Tehlikeli Atık Tanımlama Mekanizması (Talınlı 1998).....	5
Şekil 2.2. Tehlikeli Atıklar İçin Kontrol Sistemi (beşikten mezara kadar kontrol) (Talınlı 1998).....	13
Şekil 2.3. Tehlikeli Atık Yönetim Sisteminin Bileşenleri (Gözet 1995).....	14
Şekil 2.4. Endüstriyel Katı Atık Üretimi Akış Diyagramı (Alpaslan 2004).....	15
Şekil 2.5. Lastik Üretiminde Kullanılan Hammaddeler (http://www.goodyear.com.tr).....	30
Şekil 2.6. Lastik Yapısı (http://www.lassa.com.tr)	31
Şekil 2.7. Çimento Hidratasyon Reaksiyonlarında Termogramda 5 Fazın Gösterimi (Kondo ve Diamon 1972).....	42
Şekil 2.8. Hidratasyon Reaksiyonunun Dört Aşama Şematik Gösterimi (Arino ve ark. 1996).....	46
Şekil 2.9. AB Atık Mevzuatları (Erdem 2005)	65
Şekil 2.10. Türkiye Atık Mevzuatı (Erdem 2005).....	67
Şekil 3.1. Deneysel Çalışma Akım Şeması	73
Şekil 4.1. Atık Yakıt Kullanım Oranlarına Göre Çimento Numunelerinin Priz Başlangıç ve Bitiş Süreleri.....	87
Şekil 4.2. % 2 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Mukavemet Değerleri...93	
Şekil 4.3. % 3 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Mukavemet Değerleri.. 93	
Şekil 4.4. % 4 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Mukavemet Değerleri...94	
Şekil 4.5. % 7 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Mukavemet Değerleri...94	
Şekil 4.6. % 9 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Mukavemet Değerleri...95	
Şekil 4.7. %11 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Mukavemet Değerleri..95	
Şekil 4.8. % 12 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Mukavemet Değerleri.96	
Şekil 4.9. % 14 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Mukavemet Değerleri.96	
Şekil 4.10. % 15 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Mukavemet Değerleri.....	97
Şekil 4.11. % 16 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Mukavemet Değerleri.....	97
Şekil 4.12. Atık Yakıt Oranlarına Göre Mukavemet Değerleri.....	98

Şekil 4.13. % 2 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması.....	107
Şekil 4.14. % 3 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması.....	108
Şekil 4.15. % 4 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması.....	109
Şekil 4.16. % 7 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması.....	110
Şekil 4.17. % 9 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması.....	111
Şekil 4.18. % 11 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması.....	112
Şekil 4.19. % 12 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması.....	113
Şekil 4.20. % 14 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması.....	114
Şekil 4.21. % 15 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması.....	115
Şekil 4.22. % 16 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması.....	116

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Tehlikeli Atıklar İçin Mühendislik Sınıflaması (Küçükgül 2004).....	6
Çizelge 2.2. Endüstriyel Sektörlere Göre Atık Miktarları (Alpaslan 2004).....	9
Çizelge 2.3. Otomotiv Endüstrisinden Kaynaklanan Tehlikeli Atıklar.....	21
Çizelge 2.4. Otomobil Kullanımı ve Sonrasında Oluşan Tehlikeli Atıklar.....	22
Çizelge 2.5. Benzinli Motorlarda Kullanılan Motor Yağı (Öztürk 2005).....	23
Çizelge 2.6. Atık Yağdaki Potansiyel Kirleticiler (Öztürk 2005).....	25
Çizelge 2.7. Atık Yağların Sınıflandırılması (AYKY 2004).....	26
Çizelge 2.8. Lastik Özellikleri (Anonim 2003 a).....	31
Çizelge 2.9. Laboratuarlarda Yapılan TCLP Araştırma Sonuçları (mg/l) (Liu ve ark. 1998; Gönüllü 2004).....	32
Çizelge 2.10. Bazı Ülkelerde Araç Lastiklerinin Yönetimi (Gönüllü 2004).....	33
Çizelge 2.11. AB’de Lastiklerin Geri Kazanım Uygulamaları (Şenirmak 2002)	33
Çizelge 2.12. Bir Portland Çimentosunun Tipik Kimyasal Analizi (Erdoğan 1995).....	40
Çizelge 2.13. Bazı Ülkelerde Atıkların Çimento Fabrikalarında Kullanımı (Anonim2003a).....	56
Çizelge 2.14. AB Katı Atık Uyum Çalışmaları (Erdem 2005).....	66
Çizelge 3.1. Atık Yağ Analizinde Kullanılan Cihaz ve Yöntemler.....	70
Çizelge 3.2. Kömür Analizinde Kullanılan Cihazlar	71
Çizelge 4.1. Atık Yağ Analiz Raporu.....	76
Çizelge 4.2. Parçalanmış Lastik Tipik Analizi (http://www.rma.org/getfile.cfm)	77
Çizelge 4.3. Petrokok ve Linyit Analizi.....	78
Çizelge 4.4. Klinker Numunelerindeki Kimyasal Kompozisyonların % Dağılımları.....	81
Çizelge 4.5. Klinker Numunelerindeki Fiziksel Kompozisyonları.....	82
Çizelge 4.6. Çimento Numunelerindeki Fiziksel Kompozisyonları.....	83
Çizelge 4.7. Atık Yakıt Kullanım Oranlarına Göre Çimento Numunelerinin Priz Başlangıç ve Bitiş Süreleri	86
Çizelge 4.8. Atık Yakıt Oranlarına Göre Mukavemet Değerleri.....	92
Çizelge 4.9. % 2 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması.....	107

Çizelge 4.10. % 3 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması.....	108
Çizelge 4.11. % 4 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması.....	109
Çizelge 4.12. % 7 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması.....	110
Çizelge 4.13. % 9 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması.....	111
Çizelge 4.14. % 11 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması.....	112
Çizelge 4.15. % 12 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması.....	113
Çizelge 4.16. % 14 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması.....	114
Çizelge 4.17. % 15 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması.....	115
Çizelge 4.18. % 16 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması.....	116

1. GİRİŞ

Günümüzde nüfus artışına, teknolojik gelişmeye, sanayileşme ve kentleşmeye paralel olarak gerek miktar, gerekse içerik açısından hızla artan katı atıkların doğaya olumsuz etkileri önemli bir çevre problemi haline gelmiştir. Katı atıklardaki bu artış bir yandan çevrenin yükünün artmakta olduğunu, bir yandan da doğal kaynakların sorumsuzca tüketildiğini, hammadde ve enerjinin de israf edildiğini göstermektedir. Çevre kirliliği sorununda en önemli konunun, kaynakların ve doğanın kullanımı konusunda rasyonelliğin sağlanması olduğu görüşüyle hareket edildiğinde, katı atıkların değerlendirilerek ekonomik yarar sağlayan birer kaynak durumuna getirilmeleri zorunluluğu ortaya çıkmaktadır (Genç 1998).

Endüstrileşmenin başlangıcı günümüzden 200 yıl öncesine kadar gitmekle beraber, tehlikeli kimyasallardan kaynaklanan yoğun kirlilik ve insan ölümleriyle sonuçlanan çevre felaketleri yaklaşık son elli yılda gözlenmiştir. 1970’li yıllardan başlayarak, özellikle 1980’li yıllarda gelişmiş batı ülkelerinde tehlikeli atıkların özel olarak uzaklaştırılmasına ilişkin yasal düzenlemelerin yapıldığı görülmektedir (Türkman 2004).

Çevre koruma konusunda 1970’lerde başlayan çözüm arayışları daha çok kirliliğin önlenmesi temeline dayanmaktadır. 1980’lerin başında “çevre yönetimi” yaklaşımı bir çok firma tarafından benimsenmiş, 1980’lerin ortalarına gelindiğinde ise “endüstriyel ekoloji” yaklaşımı gündeme gelmiştir. Bu yaklaşım; endüstriyel sistemlerdeki madde ve enerji akışını, akışın çevre üzerindeki etkilerini teknoloji ve uygulamaların bu akış üzerindeki etkileri ile üretim aşamalarını inceleyerek atıkların girdi olarak geri döndürülmesini, ürünün çevresel etkileri de düşünülerek yeniden tasarlanmasını kapsar. 1990’ların başında bu yaklaşımlara atıkların azaltılması, enerji verimliliği, malzemelerin yeniden kullanımı ve geri kazanımı alanlarında yeni olanaklar içeren “toplam kalite” yaklaşımı ortaya çıkmıştır. Günümüzde bu yaklaşımlara ilave olarak “temiz üretim” yaklaşımı ve “beşikten mezara” kavramı getirilmiştir (Küçükgül 2004).

AB Çevre politikaları incelendiğinde, 1973-2000 yılları arasında 5 adet çevre eylem programının hazırlandığı görülmektedir. 2001-2010 dönemini kapsayan 6. Çevre Eylem Programı, çevresel hedefleri ve AB’nin sürdürülebilir kalkınma stratejisinin bir

bölümü olacak öncelikleri belirleyerek bu alandaki ilerlemelerin belirli çevresel parametrelerle ölçülmesi gerektiğini vurgulamaktadır (Kırıcı 2003).

AB müzakere sürecinde çevre başlığı altında ele alınacak konular;

- Doğanın korunması
- Endüstriyel kirlilik
- Atık
- Gürültü

olarak belirlenmiştir (Kabatepe 2005). Katı atıkların etkin ve verimli bir biçimde toplanması, taşınması, değerlendirilmesi ve uygun bir yöntemle bertarafı yerel yönetimlerin ve sanayicilerin en büyük sorunlarından biridir (Meriç ve Kayranlı 2003).

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Tehlikeli Atıklar

2.1.1. Tehlikeli Atık Tanımları

Tehlikeli atıkların çevresel ortamlara ulaşması; insanlar ve çevre sağlığı açısından risk oluşturmasının yanı sıra ekonomik kayıplara da neden olmaktadır. Tehlikeli atıkların tanımı ana hatlarıyla aynı olmakla birlikte, ülkeler arasında bazı farklılıklar ortaya çıkabilmektedir (Türkman 2004).

Bir tehlikeli atık için, atığın yasal bir tanımını yapmak ve atığı saptamak yani teşhis etmek, kontrol sisteminin bir görevidir. Bu adımda; tehlikeli atık tanımlamak için en iyi yaklaşım, herhangi bir atığı veya ürünü diğer atıklardan (konvansiyonel atıklar) ayırma yaklaşımıdır. Bu yaklaşım, bu ayırımı için farklı atık tanımını, tanıma dayalı listeler üretmeyi ve tanımlamaya esas olan kriterlerle birlikte atığı saptayacak özellikleri ortaya koymayı zorunlu kılar. Çünkü herkes için geçerli olan sorunlar şunlardır:

- Neler tehlikeli atıktır?
- Bunlar tehlikeli atık ise diğer atıklar nedir?
- Atık ile bileşenin (madde) tehlikeli olma durumu farklı mıdır?
- Tehlike-zarar kriterleri nelerdir?

- Atığın formu ile özellikleri atığı tanımlamaya yeterli mi?

AB'de ilk hukuki atık tanımı AB Atık Çerçeve Direktifi olan 75/442/EEC Direktifinin 1. maddesinde görülmektedir. Direktif aşağıda listesi verilen atıkları uygulama kapsamı dışında bırakmaktadır (Bağcı 1999).

- Radyoaktif atıklar
- Madencilik faaliyetleri sonucu oluşan atıklar
- Hayvan cesetleri, tarım faaliyetleri sonucu oluşan hayvan gübresi ve diğer atıklar
- Atık sular ve atık sıvılar
- Atmosfere yapılan gaz emisyonları
- AB'de özel uygulamaları olan atıklar

Talınlı ve ark. (2003) tarafından yapılan tehlikeli atık tanımı şu şekildedir ; çevresel olarak akut veya kronik zarar potansiyeline sahip, yanıcı, aşındırıcı, reaktif ve zehirli olabilen, kompozisyonu, içerdiği madde miktarları, fiziksel formları, çevrede dağılım-yayımları ve kullanım şekilleri ile çevreye yine insan aktiviteleri ile giren ve bu nedenlerle konvansiyonel arıtma ve uzaklaştırma yöntemlerinden farklı olarak ve çevresel sistemin (ekosistemin) politik, sosyal ve ekonomik değerleri ile yönetilmeyi gerektiren özelleştirilmiş ve listelenerek saptanmış atıklardır.

Tehlikeli atık tanımlamada kullanılan diğer bir yöntemin de listeler yaklaşımı olduğu görülmektedir. Tehlikeli atıkların kaynaklarının belirlenmesinde özellikle gelişmiş ülkeler tarafından tercih edilen bir yöntem olup, atıkların tehlikeli olup olmamasına bakılarak listelerin oluşturulması prensibine dayanır.

Dışta Bırakan Liste; bu listenin yaklaşımı, bir tehlikeli atığın yeterli tanımı için gerekli olan bileşenleri içermeyen yani akut ve kronik çevresel zararları, tehlikeli atık işleme prensiplerini gerektirmeyen, bilinen konvansiyonel atıkları listelemektir. Böyle bir listede herhangi bir tehlikeli atık bulunmaz.

Bu yaklaşım uzun süre yararlı bir şekilde kullanılmış ve yeni yönetim biçimlerine esas olmuştur. Ancak bu liste, liste dışında kalan atıkların tümünün tehlikeli atık olduğunu ilan etmez. Örneğin, sadece tehlikeli atıkların yönetimi için ilan edilen bir

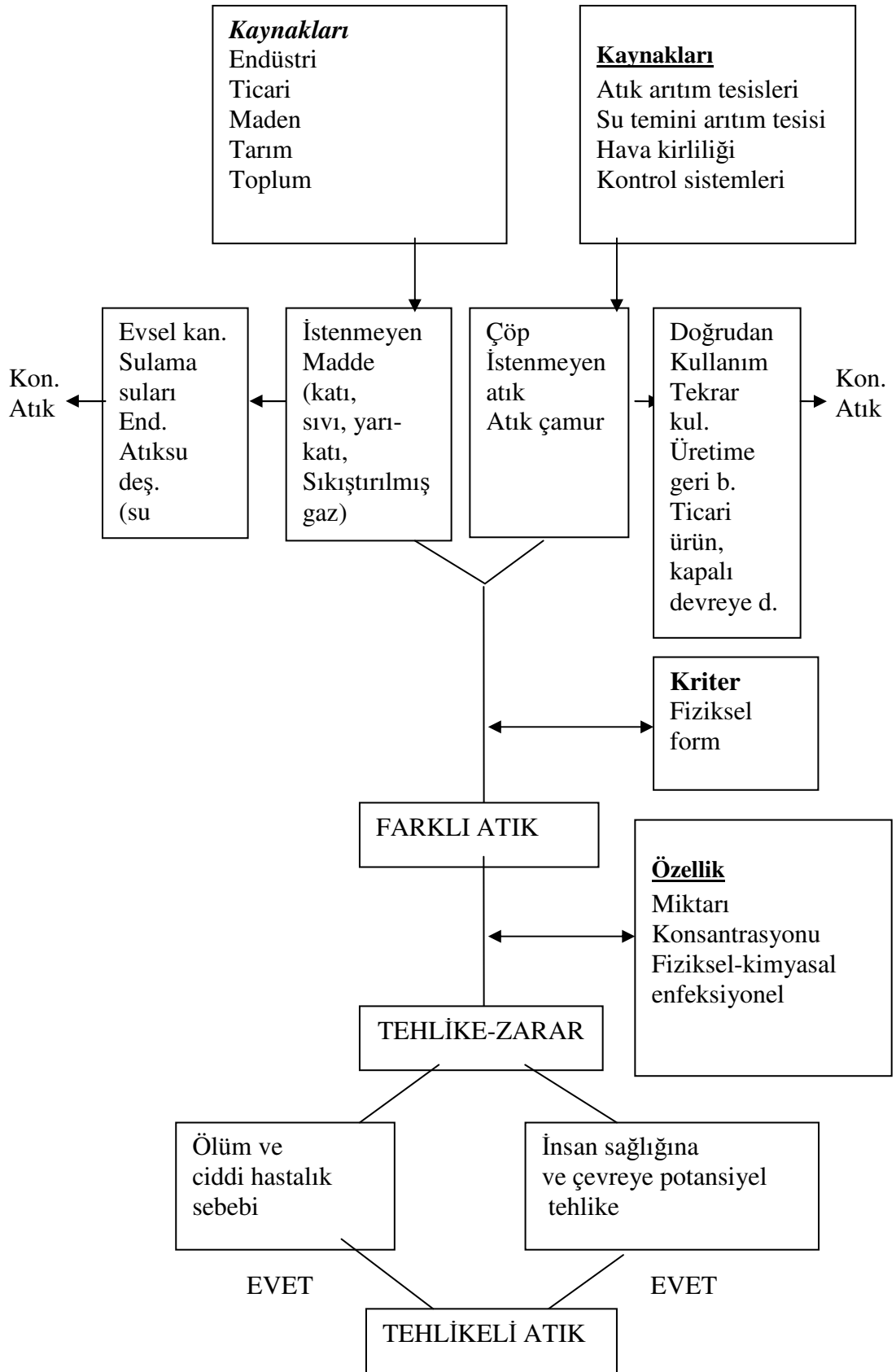
listedeki tehlikelilik kriteri dışta bırakan listede olmadığı gibi tehlikeli atık listesindeki kriterlere de uygun olmayabilir. Sonuç olarak avantajları yanında, basitliği ve listesindeki atıkların tehlikeli olmadığını göstermesiyle çok yararlı olmasına rağmen, tehlikeli atıkları tanımlayamadığı için bununla birlikte bir de içeren listeye ihtiyaç duyar

İçeren liste; tehlikeli atıkların yasal olarak tanımlanmasında kullanılan en yaygın yollardan biri de içeren liste yaklaşımıdır. Bu yaklaşım; Belçika, Danimarka, Fransa, Almanya, Hollanda, İsveç, İngiltere ve Amerika Birleşik Devletleri gibi birçok ülkede kullanılmaktadır. Bu listeler belirli endüstrilerden kaynaklanan bir takım atıkları, özel bileşenli olan atıkları veya prosesleri ile tanımlanmış belirli atık akımlarını kapsar (Uçaroğlu 2002). Ülkemizde kullanılan atık tanımlama sisteminde içeren liste yaklaşımının uygulandığı görülmektedir.

Yapılan diğer bir tanımlama şekli de çevresel etkileri yönünden tanımlamadır. Atığın tehlikeli olma özellikleri çevredeki zararın ortaya çıkma süresi ile ilgili olarak iki kısımda ele alınmaktadır;

- Kısa sürede oluşan (akut) zararlar; ağız, solunum veya deride absorpsiyon yoluyla oluşan akut zehirlilik, aşındırıcılık, deri veya göze temas ile oluşan zararlar, yangın ve patlama tehlikesi ile ortaya çıkmaktadır.
- Uzun sürede oluşan (kronik) zararlar; sürekli maruz kalma ile oluşan kronik zehirlilik, kanserojenlik, biyolojik ayrışabilirlik veya biyolojik proseslere direnç, yüzey veya yer altı sularını kirletici potansiyel ve kötü kokular gibi estetik olarak istenmeyen özelliklerdir (Talınlı 1998, Uçaroğlu 2002).

Şekil 2.1’de bir tehlikeli atık tanımlama mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.1. Tehlikeli Atık Tanımlama Mekanizması (Talınlı 1998).

Tüm bu bilgiler ışığında tehlikeli atıklar için mühendislik sınıflaması çizelge 2.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Tehlikeli Atıklar İçin Mühendislik Sınıflaması (Küçükgül 2004)

Ana Kategori	Karakteristik	Örnek
Sulu inorganik atıklar	Çoğunluğu su olmasına rağmen asidik/bazik ve/veya derişik tehlikeli inorganik çözeltileri içeren sıvı atıklar (örn. Ağır metaller, siyanür vb)	Galvanizlemeden gelen atık sülfirik asit Metal bitirme işlemlerinden gelen kostik çözeltileri Elektronik sanayinde kullanılan amonyaklı çözeltiler Elektro kaplama daldırma sıvıları Hidro metalurjiden gelen konsantreler
Sulu organik atıklar	Çoğunluğu su olmasına rağmen derişik veya seyreltik tehlikeli organik çözeltileri içeren sıvı atıklar (örn. Pestisitler)	Pestisit kaplarının yıkama suları Reaktör veya formülasyon tanklarının yıkama suları
Yağlar	Petrol türevlerini içeren sıvı atıklar	İçten yanmalı motorların yağları Ağır iş makineleri ve türbinlerin yağları Makine üretiminde kullanılan torna ve kesme yağları Kirlenmiş fuel oil
İnorganik çamurlar	Çamurlar, tozlar, katı ve akışkan olmayan tehlikeli inorganik maddeler	Atıksu arıtma tesisleri çamurları Klor üretiminde kullanılan civalı hücre kalıntıları Demir çelik sektöründe emisyon kontrolü amacıyla toplanan tozlar Koklaşma fırını atıkları Koklaşmada kullanılan kireç atıkları Krom işleyen metal sektörü talaş ve kalıntıları
Organik çamurlar	Katran, çamurlar, katılar, akışkan olmayan organik tehlikeli atıklar	Boyama işlemleri çamurları Katran ve boya üretim atıkları İlaç sanayi atık filtre kekleri Fenol distilasyonu kalıntıları Solvent atıkları ile kirlenmiş topraklar Yağ emülsiyonları ile kirlenen katılar

Ülkemizde, tehlikeli atıkların yasal olarak tanımlanması 14.03.2005 tarih ve 25755 sayılı Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliğinde verilmiştir.

Tehlikeli Atık: (EK 7) de (A) işareti ile gösterilmiş atıkların herhangi tehlikeli atık konsantrasyonuna bakılmaksızın tehlikeli atık sınıfına girerken, aynı listede (M) işareti ile gösterilmiş atıklar (EK 6) da verilen tehlikeli atıkların eşik konsantrasyonu üzerinde

bir değere sahipse tehlikeli atıktır. Ayrıca doğal karakterleri yada oluşmalarına neden olan aktiviteye bağlı olarak (EK 3-A) da bulunan veya (EK 3-B) de bulunup (EK 4) de verilen maddeleri içeren atıkların, (EK 5) teki özelliklerden bir veya birkaçına sahip olmaları ve (EK 6) da verilen tehlikeli özellikleri göstermeleri durumunda tehlikeli atık olarak sınıflandırılan atıklardır (TAKY 2005).

2.1.2. Tehlikeli Atık Özellikleri

Temel Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri (Zanbak 1999);

- Yoğunluk
- Buhar Basıncı; dengedeki sıvının üzerindeki buharının basıncı (belirli sıcaklıkta)- tam/kısmi
- Henry Sabiti; gazın sudaki eriyebilirliği
- Diffüzyon katsayısı; konsantrasyon farklılıklarından dolayı, kimyasalların yayılımı (Fick Kanunu)
- Partisyon Katsayısı; kimyasalların karışımdan ayrılabilme özellikleri
- Biyokonsantrasyon Faktörü; suda yaşayan canlı organizmalarında birikme faktörü
- Adsorbsiyon/Adsorbsiyon Özellikleri; kimyasalların karışımdan, başka bir ortam tarafından emilerek veya yüzeyde tutularak alınabilme özellikleri

2.1.3. Tehlikeli Atık Kaynakları

Tehlikeli atık kaynaklarını belirlemek için kriterler (atığın içerdiği maddeler, kimyasal aktiviteleri, fiziksel formları, dağılım yayılımları, kompozisyonu, yanıcı ve aşındırıcı olma özellikleri) ve listeleme (atıkların tehlikeli olanlar ve olmayanlar şeklinde gruplandırılmasıyla listelerin oluşturulması), yöntemlerinden yararlanılmaktadır. Buna göre tehlikeli atıklar, üretilen miktar yönünden iki kısımda incelenmektedirler;

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

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

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

Yaygın kaynak için “atıksu arıtma sistemi çamurları (siyanürleri içeren)” örnek olarak verilebilir. Kaynağı belli atıklar için örnek ise “etilendiklorür destilasyon prosesinin dip kalıntıları” dır. Bu örnekler, listeleme yönteminde de kullanılmaktadır (Uçaroğlu 2002).

Tehlikeli atık kaynaklarının en büyük bölümünü endüstriyel atıklar oluşturmaktadır. Bu nedenle en önemli kaynak bazında ayırım endüstriyel tehlikeli atıkların sınıflandırılmasıyla yapılmaktadır. Buna göre, tehlikeli atık kaynaklarını;

- Endüstriyel tehlikeli atık kaynakları
- Endüstriyel olmayan tehlikeli atık kaynakları

şeklinde iki ana başlık altında toplamak mümkündür (Anonim 2002).

Endüstriyel Tehlikeli Atık Kaynakları;

- Kullanılmış/Bozulmuş veya Kontamine Hammaddeler
- Yan Ürünler
- Arıtma / Geri Kazanım Çamur ve Atıkları
- Bozulmuş Ürünler / Kimyasallar
- Proses Ekipmanı Temizleme Artıkları
- Spesifikasyon Dışı Ürünler
- Hammadde ve Ürün Döküntüleri
- Hammadde Ambalajlarındaki Artıklar
- Raf Ömrü Bitmiş Ürünler
 - İmalat sanayii - çok miktartlı

- o İmalat ve servis sektörleri - az miktarlı / çok kaynaklı (Zanbak 1999,2002)

ABD’de endüstriyel atıklar “Standart Industrial Code- SIC (Endüstriyel sınıflandırma standart kodları)” adı altındaki sektör kategorilerinde toplanmıştır. Kategoriler farklı türde ve miktarda atık çıkarılması esas alınarak oluşturulmuştur; aynı kategorideki değişik firmaların çıkardıkları atıklar, büyük oranda birbirlerine benzemektedir (Alpaslan 2004).

Çizelge 2.2.’ de sektörlere göre işçi başına oluşabilecek atık miktarları ve yoğunlukları verilmiştir.

Çizelge 2.2. Endüstriyel Sektörlere Göre Atık Miktarları (Alpaslan 2004)

SIC No	Grup Adı	Atık Miktarı	Atık Yoğunluğu
		Ton/işçi/yıl	Kg/m ³
1	Tarım / balıkçılık	0,9	63,5
2	Orman endüstrisi	0,2	59,3
3	Maden	1,8	59,3
4	İnşaat	3,0	68,8
	İmalat Sektörü		
5	Gıda	1,6	73,9
6	Tekstil/Konfeksiyon	0,9	61,1
7	Kereste ve ağaç ürünleri	3,1	79,5
8	Mobilya/ aksesuar	2,4	86,0
9	Kağıt/ benzeri	0,6	59,3
10	Baskı/matbaa	0,8	52,2
11	Kimya ve benzeri	0,9	80,1
12	İşlenmemiş metal	0,7	72,4
13	Endüstriyel makina	0,2	40,9
14	Elektronik ekipman	0,5	37,4
15	Taşıma ekipmanı	0,4	45,1
16	İlgili ekipman	1,2	71,8
17	Diğer	3,1	72,4
18	Taşımacılık ve depolama	1,9	56,4
19	Nakliye-havayolu	1,0	48,6
20	Haberleşme	1,5	58,1
21	Tesisat	0,3	43,3
22	Nakliye-diğer	1,3	43,3
	Toptan ticaret		
23	Dayanıklı tüketim malları	0,9	38,6
24	Dayanıksız tüketim malları	0,9	51,6

Çizelge 2.2. Endüstriyel Sektörlere Göre Atık Miktarları (Devamı)

SIC No	Grup Adı	Atık Miktarı	Atık Yoğunluğu
		Ton/işçi/yıl	Kg/m ³
	Perakende ticaret		
25	İnşaat malzemeleri	3,3	71,8
26	Emtia deposu	0,3	51,6
27	Gıda saklama	2,9	49,8
28	Oto bayileri ve servisleri	0,6	49,8
29	Restaurant	3,1	64,7
30	Diğer	1,9	42,7
31	Finans, sigorta, emlak	0,3	52,2
	Hizmet sektörü		
32	Hotel-otel	2,1	57,5
33	Ticaret	1,7	51,6
34	Motion pictures	1,1	100,3
35	Sağlık	1,5	44,5
36	Eğitim	0,8	43,3
37	Diğer-Profesyonel	1,2	61,7
38	Diğer	0,9	53,4
39	Kamusal hizmetler	0,4	52,8

Endüstriyel Olmayan Tehlikeli Atık Kaynakları;

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

Bunların yanında endüstriyel olmayan tehlikeli atık kaynakları içerisinde evlerden kaynaklanan tehlikeli atıklardan da bahsetmek mümkündür (Ertaş 1997).

Evlerden Kaynaklanan Tehlikeli Atık Kaynakları

Evlerde üretilen toplam atığın yaklaşık %0,5-1'i tehlikeli atıktır. Bu tip atıklar iki ana grupta toplanabilir (Anonim 2000 a).

1. Yaygın tehlikeli evsel atıklar

- Boya ve çözücüler

- Herbisitler
- Tahta koruyucu kimyasalları
- Mineral yağlar ve bileşikleri
- İlaçlar
- Piller ve Akümülatörler
- Sıhhi kimyasallar
- Asitler ve bazlar
- Katı ve sıvı kimyasallar

Bu tehlikeli atık grubunun en önemli miktarı boya ve çözücüler (%45), pil ve akümülatörler (%16) tarafından oluşturulur. Boya ve çözücüler ile akümülatörlerin geri dönüşümü mümkündür.

2. Elektronik Ofis ve Ev Aletleri, Beyaz Eşya

- Televizyon ve radyo (PCB içeren kondansatörler)
- Bilgisayarlar
- Kopyalama aletleri
- Bozdolapları ve derin dondurucular (CFC)
- Çamaşır makineleri (PCB içeren kondansatörler)
- Neon ışıkları (PCB içeren kondansatörler, civa)
- Pille çalışan küçük aletler (alarm saati gibi)

2.1.4. Tehlikeli Atık Yönetimi

Tehlikeli atık yönetiminin amacı, hem atık oluşumunu azaltmak hem de atık kontrolünü maksimize etmektir. Enerji ve materyal geri dönüşümünü kapsayan atık azaltımı, atık olarak bertaraf edilmeden önce materyale uygulanan procestir. Atık kontrolü ise, depolama, arıtma ve bertarafı kapsayan ve deşarjdan sonra uygulanan işlemdir (Küçükgül 2004).

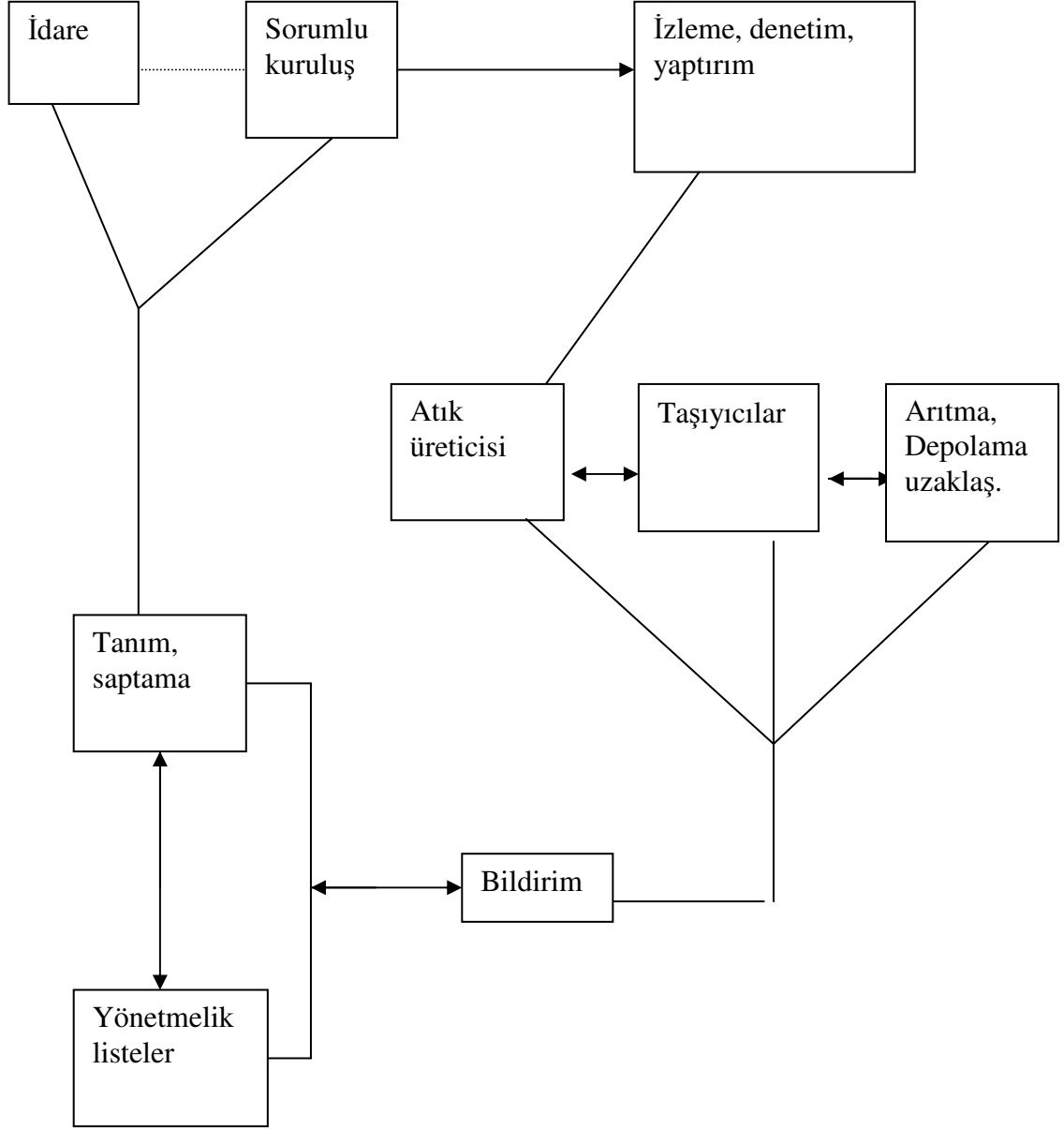
Zanbak (1999) tarafından, tehlikeli atık yönetiminin esasları aşağıda verilmiştir:

- Atıkların önemli bir sorun olduğunun farkında olmak
 - Yeterlikli teknik eleman ve teçhizat
 - Üretim birimleri ile koordinasyon
 - Tesis içi “atık yönetim planı”
 - Üretim üniteleri ve atık tanımlama, atık sınıflandırma
 - Atık envanteri
 - Toplama, biriktirme, işleme
 - Ambalajlama, etiketleme
 - Tesis içi eğitim
 - Nakliye
 - Atık stoklama alanı
 - AR/GE geri kazanım/tekrar kullanma-atık borsası
 - Gözlem/optimizasyon (kayıt tutma – beyan)
 - Raporlama (teknik ve maliyet)
 - Meslek içi eğitimler
- olarak belirtilmiştir.

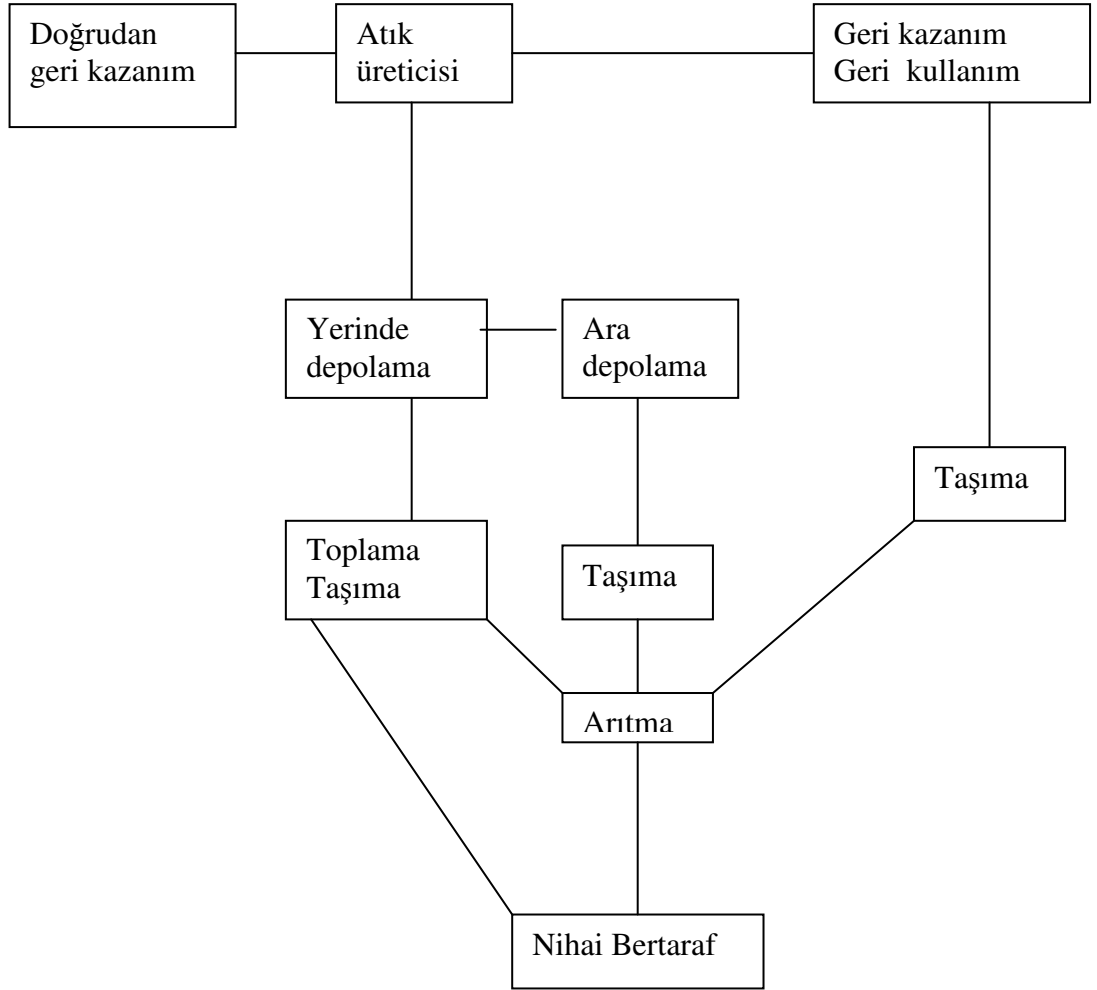
Atık yönetimi konusunda yapılacak tüm çalışmaların güvenilir bir atık envanteri üzerine kurulması gereklidir. Dünyanın çeşitli ülkelerinde hazırlanmış atık envanterlerinin değerlendirilmesi sonucunda bazı istatistiksel genellemeler yapılmaktadır. Dünya Sağlık Organizasyonu tarafından belirli endüstrilerce ortaya çıkarılan atıklar ya kişi başına ya da endüstri bazında üretilen ürünlerin ton başına belirli bir kilogram şeklinde ampirik olarak verilmektedir (Meriç ve Kayranlı 2003).

Tehlikeli atıklar için uygulanacak kontrol sistemi, “beşikten mezara kontrol” görüşü çerçevesinde şekil 2.2.’de özetlenmiştir.

Şekil 2.2. Tehlikeli Atıklar İçin Kontrol Sistemi (beşikten mezara kadar kontrol)
(Talınlı 1998)



Tehlikeli atık yönetiminin bileşenleri şekil 2.3.'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Tehlikeli Atık Yönetim Sisteminin Bileşenleri (Gözet 1995).

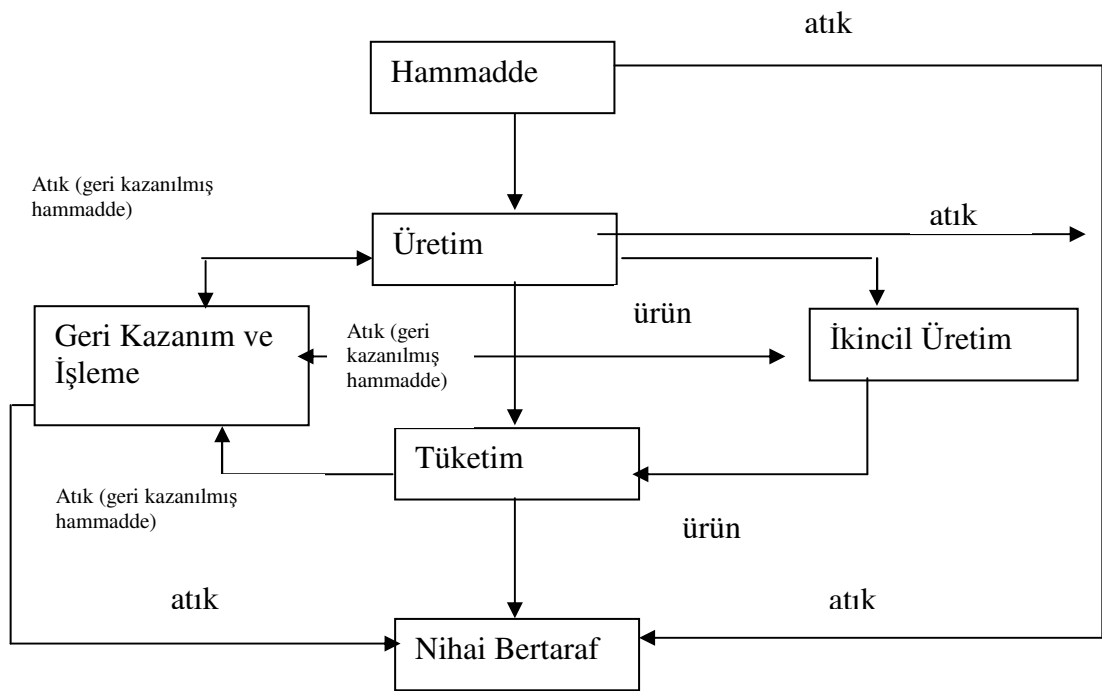
Endüstriyel tesislerde başarılı bir Katı Atık Yönetimi için atığın nereden, nasıl, ne kadar ve ne özellikte çıktığının belirlenmesi gerekmektedir (Alpaslan 2004).

Endüstriyel tesislerde katı atık yönetimi projesi için , öncelikle endüstride katı atık yönetiminden sorumlu bir bölüm teşkil edilmeli ve burada gerekli ve yeterli uzmanın istihdamı sağlanmalıdır.

- Karar alma; atık azaltmaya yönelik çalışmaların yapılması kararının alınması- yönetim kademesinin en üst seviyesinden başlamalı
- Atık özelliklerinin ve miktarlarının belirlenmesi, bunların dokümante edilmesi

- Hedeflerin belirlenmesi
- Geri kazanım uygulamasının (projesinin) başlatılması
- Personelin uygulamaya dahil edilmesi, eğitilmesi, motivasyonu
- Müşterilerin uygulama hakkında bilgilendirilmesi
- Uygulamanın izlenerek sonuçların değerlendirilmesi (verim, hedeflere uyum, sağlanan gelir vb.)

Şekil 2.4.'de endüstriyel katı atık üretimi akış diyagramı verilmiştir.



Şekil 2.4. Endüstriyel Katı Atık Üretimi Akış Diyagramı (Alpaslan 2004)

2.1.5. Tehlikeli Atıkların Geri Dönüşümü ve Geri Kazanımı

Geri kazanım işlemi;

- Teknolojik olarak mümkün olması durumunda
- Maliyet artışlarının diğer atık yönetimi işlemlerine göre çok orantısız olmaması durumunda
- Elde edilen ürünün kullanılması, değerlendirilmesi durumunda diğer atık yönetimi işlemlerine üstünlük sağlar (Gözet 1995).

Atıkları geri kazandırabilmek için şu 4 başlık altında çalışmalar yapılabilir.

Bunlar;

- Atıkları aynı ürünü elde etmek için kullanmak
- Atıkları farklı ürün elde etmek için kullanmak
- Kirlilikle mücadele ve atıkların muhtemel tehlikelerini giderme
- Enerji dönüşümü

Geri dönüşüm, atık maddenin kimyasal yapısını bozmadıysa direkt olarak hammadde gibi kullanılabilir. Atık madde farklı bir endüstri alanında kullanılmak üzere farklı bir maddenin üretiminde işlenebilir. Bazı atık ürünler ise diğer atıkların tehlikelerini gidermede veya kirlilikle mücadelede örneğin atık haldeki kireç işlenerek atık asitleri nötrleştirmede kullanılabilir. Birçok çeşit atık genelde geri dönüştürülebilir niteliktedir ve bunların başında metal ve metal bileşikleri vardır.

Solvent geri kazanımı da endüstrilerde uygulanan geri kazanım yöntemlerinden biridir. Organik solventler endüstrilerde reaksiyon ortamı, yağların ekstraksiyonu, kuru temizleme ve boya seyreltici olarak pek çok alanda kullanılmaktadır. Solventlerin bir çok çeşidi tehlikeli ve zararlı maddelerdir. Ekonomik sebeplerden dolayı ve kirlilik kontrolü amacıyla pek çok endüstriyel tesis solvent geri kazanım prosesleri kullanmaktadır. Fakat geri kazanım sırasında solventlerin bir kısmı kaybolacaktır ve geri kalan kısım da saflaştırılarak üretim prosesine geri verilmelidir. Solventler, genellikle katılardan veya solventle geri yıkanmış parçalardan geri kazanılmaktadır (Küçükgül 2004).

2.1.6. Tehlikeli Atıkların Bertaraf Yöntemleri

Tehlikeli atıkların bertaraf yöntemlerini şu dört ana başlık altında toplayabiliriz;

1. Fizikokimyasal süreçler
2. Isıl yöntemler
3. Stabilizasyon/ Solidifikasyon (S/S)
4. Tehlikeli atıkların depolanması

2.1.6.1.Fiziko-Kimyasal Süreçler

Karbon Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon, çözünür bir kirleticinin, katı yüzeyle (adsorban) temas ederek sudan uzaklaştırıldığı bir süreçtir. Çevresel uygulamalarda, en yaygın olarak kullanılan adsorban, iç yüzey alanını (aktif karbon) önemli ölçüde artırmak için proses edilmiş, karbondur. Farklı hammaddelerin ve proses tekniklerinin kullanımı sonucunda, farklı adsorpsiyon karakteristikleri olan çeşitli karbonlar oluşur. Aktif karbonun hem toz hem de granül formu vardır. Granül aktif karbon, yer altı suyundan ve endüstriyel atıklardan, toksik organik bileşiklerin giderilmesinde yaygın olarak kullanılır. Toz aktif karbon daha çok biyolojik arıtma sistemlerinde kullanılır (Lagrega 1994).

Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal oksidasyonun amacı, atık bileşenlerini kimyasal olarak dönüştürmek için oksitleyici bir madde ilave ederek atığı detoksifiye etmektir.

Hava Sıyırma

Hava sıyırma, hava ve su fazları arasındaki geçişi geliştirmek için, havayı sudan geçirerek sudaki bileşiklerin buharlaşmasını arttıran bir kütle transferi prosesidir. Hava sıyırma, solventler gibi uçucu organik bileşiklerle (VOC) kirlenmiş yer altı suyunu iyileştirmek için kullanılan en yaygın proseslerden biridir. Proses ideal olarak düşük konsantrasyonlarda (<200 mg/l) uygundur. Hava sıyırma, dolgu kule, sprey sistemleri, difüze havalandırma veya mekanik havalandırma kullanılarak gerçekleştirilebilir. Dolgu kuleler genellikle yer altı suyunun iyileştirmesinde kullanılır.

Buharla Sıyırma

Buharla sıyırma, uçucu ve bazen de yarı uçucu bileşiklerin yer altı suyundan veya atıksudan uzaklaştırılması için kullanılır.

Membran Prosesleri

Suyu kirleticiden ayırmak için membran proseslerinin kullanılması, endüstride uygulanan iyi bir teknolojidir.

Toprak Buhar Ekstraksiyonu

Toprak Buhar Ekstraksiyonu (SVE), yer altı suyu seviyesi üzerindeki doymamış bölgedeki topraklardan uçucu organik bileşikleri (VOC) uzaklaştırmak için kullanılan bir iyileştirme seçeneğidir.

Süperkritik Akışkanlar

Süperkritik akışkanların (SCF) ekstraksiyonu ve süperkritik su oksidasyonu, tehlikeli atık arıtımında yeni gelişmeye başlamış teknolojilerdir.

2.1.6.2. Isıl (Termal) Yöntemler

Termal proses teknolojileri tehlikeli atıklar için tek bir teknolojiyi değil, herbiri çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahip prosesleri içerirler. Teknoloji atığın özelliklerine göre seçilmelidir (Ertaş 1997).

Tehlikeli atıkların ısıl yöntemlerle arıtımı; genel atık arıtma amaçlarına ulaşmak için kullanılan bir yöntemdir. Örneğin; reaktif, yanabilir bir madde daha düşük hacimli küle dönüştürmek için aynı zamanda atıktan ısı elde etmek için yakılabilir. Bu yol ile uçucu, toksik bileşikler ve patojenler yok edilebilir. Buna karşın bazı durumlarda, termal prosesler daha tehlikeli yan ürünler oluşturur. Bunun önlenmesi için uygun kontrol yöntemleri kullanılmalıdır. En yaygın kullanılan termal teknoloji yakmadır

Katı maddeler yaygın olarak kullanılan yakıtlardır. Bunların bileşimi, yoğunluğu, ısıl değeri ve diğer özellikleri atıktan atığa değişmektedir. Katı atık ya da bir yakıtın enerji kaynağı olarak kullanımı, yakıtın niceliği, pazara yakınlığı gibi çok sayıda etkenlere bağlıdır. Atık ya da yakıtın değerini belirleyen en önemli etken bileşimleridir. Atıkların çeşidi, bir yakma sisteminin seçimi ve işletimi için anahtar kriterdir (Küçükgül 2004).

Katı atık ve arıtma çamurlarının tek başına veya diğer yakıtlarla birlikte yakılmasına alternatif teknolojiler araştırmak için iki önemli sebep bulunmaktadır. Bunlar, yanma boyunca oluşan büyük oranlardaki baca gazı emisyonları ve küldür. Yanma sonrası başlangıç kuru kütleinin yaklaşık %50'si kül olarak kalmakta ve bir çok toksik ağır metalleri içermektedir. Böylece külün uzaklaştırılması karmaşık hale gelmektedir. Bu kül miktarını azaltmak için piroliz, yakma ve gazlaştırma işlemlerinin kombinasyonu şeklinde bir çok yeni teknoloji geliştirilmiştir (Toraman ve Topal 2003).

Fullana ve ark. (2003) ön arıtma ve kanalizasyon çamurunun pirolizi üzerinde çalışma yapmışlardır. Farklı atıksu çamurlarının 850 °C'de yatay laboratuvar reaktörlerinde pirolizi konusunda çalışılmıştır. 7 farklı örnekte piroliz sonucunda oluşan uçucu ve yarı uçucu organik bileşikler tanımlanmış ve miktarları belirlenmiştir.

Yufeng ve ark. (2003) tarafından ise çamurların arıtımında farklı ön arıtma metotlarının piroliz gaz kompozisyonlarına etkileri incelenmiştir.

Atık lastiklerin yakılması yerine pirolizi üzerine de çalışmalar yapılmış ve günümüzde birçok ülkede kurulu tesisler bulunmaktadır (Gönüllü 2004).

2.1.6.3. Stabilizasyon/ Solidifikasyon Teknolojisi

Stabilizasyon ; atığı dönüştürerek ve tehlikeli bileşenleri bir form içinde tutarak, çevreye kirletici taşınımını minimize etmek, toksisite seviyesini azaltmak ve atığın tehlikeliliğini azaltmak için çeşitli kimyasal katkıların kullanıldığı bir prosestir (Uçaroğlu 2002).

Metalleri çöktürmek için çeşitli bağlayıcı malzemeler kullanılarak kirleticilerin hareketinin ve çözünürlüğünün engellenmesini sağlayan teknoloji olarak ifade edilen stabilizasyon, ilave edilen bağlayıcı, pH'ı değiştirerek çökeltme reaksiyonlarının oluşumunu sağlar ve kirletici çözünürlüğünü azaltır (Karaca 2004).

Solidifikasyon işlemi, kimyasal reaksiyonların yer aldığı stabilizasyon işlemi de kapsamakla beraber katı madde kütlesi içinde atık partiküllerinin veya moleküllerinin fiziksel olarak bağlanmasıyla hapsedikleri yüksek yapısal bütünlüğe sahip katı bir blok oluşturulmasını da sağlayan işlemdir (Karaca 2004).

SS, kirletici atıkların fiziksel ve/veya kimyasal sabitleştirme yöntemleri kullanılarak daha az toksin madde içeren bir forma ya da daha iyi işlenebilir bir forma dönüştürülmesi amacıyla kullanılan tekniklerdir. Bu amaçla çimento, uçucu kül, kireç ya da organik polimerler gibi bağlayıcı materyaller kullanılabilir (Küçükgül 2004).

Atık içindeki toksik ya da tehlikeli bileşenlerin sabitleştirilmesi için kullanılan SS tekniklerinin amaçları;

- Atık bileşenlerinin hareketsiz (çözünmez) formlar halinde değiştirilmesi
- Çözünmez, hareketsiz bir matris içinde tutulması (bağlanması) ve /veya

- Çözücü ile etki halindeki atık madde yüzey alanının küçültüldüğü bir matris içinde tutulması

Stabilizasyon tekniklerinin kullanılmasının en önemli avantajı; atığın fiziksel karakteristiklerini değiştirerek ya da geliştirerek kirliliklerin çözünürlüğünün ve hareketliliklerinin sınırlandırılmasıdır. Ağır metal içeren atıklara kireç ya da sülfat ilavesiyle metal iyonlarının tutulması ve organik atıklara bir solvent ilavesi stabilizasyon tekniklerinin uygulamalarındandır.

Solidifikasyon sonucunda atık maddelerin, yüksek yapısal bütünlüğe sahip, katı bloklar haline getirildiği, “monolith” adı verilen katı, tek parça halinde ürünler elde edilir. Bu katı bloklar ya “monofill” olarak isimlendirilen atık bertaraf merkezlerine gönderilir ya da çelik variller içerisine girebilecek kadar küçültülerek bu şekilde uzaklaştırılır. Atık partikül maddelerin mikroenkapsülasyonu ile çevre ile etki halindeki yüzey alanı küçültülerek ya da kirliliklerin çevresel etkilerden izolasyonu ile geniş bir şekilde kirlilik kayıpları sınırlandırılabilir. Atıklar ayrıca makroenkapsülasyon adı verilen yöntemle, su geçirmez (geçirimsiz) bir kaplayıcıyla bağlanarak ya da kuşatılarak solidifikasyon yapılabilir.

2.1.6.4.Tehlikeli Atıkların Depolanması

Evsel ve endüstriyel katı atıkların yakma, kompost, geri kazanım ve benzeri işlemlere tabi tutulmadan depolanması gerekebilir. Düzenli Depolama tekniği dünyada pek çok ülkede halen yaygın olarak kullanılmakta olan bir katı atık uzaklaştırma metodudur ve katı atıkların çevreye zarar vermeyecek şekilde bertaraf edildiği bir yöntemdir. Her ne kadar bu yöntem tehlikeli atıkları kimyasal olarak zararsız hale getirmese de, bu atıkların çevreden izole edilmesini sağlamaktadır. Bu yöntem, yakma ve geri kazanma tesislerinden arta kalan atıkların bertarafı için her zaman gereklidir. (Ünlü 2003).

2.2. Otomotiv Endüstrisi Tehlikeli Atıkları ve Yönetimi

Otomotiv sanayii, gelişmiş ülkelerde olduğu gibi Türkiye’de de kilit sektörlerden biridir. Doğrudan çalışan kişi sayısı ve bunun 10 katına ulaşan dolaylı çalışan kişi sayısı ile otomotiv sanayii, ekonomik büyüme, sosyal değişim, insan refahı, insanlar ve eşyaların hareket kabiliyeti için itici güçtür. Otomotiv üreticileri, müşteri istek ve beklentileri doğrultusunda rekabet etmektedir (Türkeş 2002).

Üretim süreci sırasında oluşan katı atıkların büyük bölümünü, presleme ve mekanik işlemler sırasında oluşan metal atıklar ile özellikle yan sanayiden temin edilen parçaların ambalajları (karton, tahta, naylon) oluşturur. Metal atıklar geri kazanılabilir toplam atıkların %80-85'ni oluşturmaktadır. Üretilen oto başına toplam atık miktarı yaklaşık 350 kg'dır. Tehlikeli atık miktarı birim oto üretimi başına 6-10 kg'dır ve tehlikeli atık kapsamında özel bertaraf tesislerinde bertaraf edilmesi gereken atıkların başlıcaları; spreyci boya kabinlerinden toplanan boya çamurları, fosfatlama tesisi fosfat çamurları, arıtma çamurları, mekanik işlemler ve pres ünitelerinde oluşan atık yağlar, boya renk değişimi sırasında oluşan atık solventler, aküler ve kontamine filtre, bez v.b. maddelerdir (Atalay 2004).

Otomotiv endüstrisinde oluşan tehlikeli atıklar 2 grupta incelenmiştir. Üretim esnasında ve üretim sonrasında oluşan atıklar TAKY'ne göre atık kodları ile çıkarılmıştır. Oluşturma esnasında oluşan temel atıklar gözönünde bulundurulmuştur.

2.2.1. Üretim Esnasında Oluşan Tehlikeli Atıklar

Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'ne göre otomobil üretiminde ve otomotiv yan sanayinde üretilen tehlikeli atık türleri çizelge 2.3. 'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.3. Otomotiv Endüstrisinden Kaynaklanan Tehlikeli Atıklar

ATIK KODU	ATIK TÜRÜ	ATIK KATEGORİSİ
08 01 11	Atık Boya	M
08 01 13	Boya çamuru	M
08 05 01	Atık izosiyanatlar	A
11 01 08	Fosfat çamuru	A
12 01 18	Taşlama çamuru	M
13 01	Atık yağ	A-M
14 06 02	Solvent karışımları	A
14 06 04	Destilasyondan kaynaklanan solvent çamuru	A
15 01 10	Boş kaplar	M
15 02 02	Atık bez ve eldivenler	M
16 06	Piller ve Aküler	A
17 06 01	Asbest içeren yalıtım malzemeleri	M
19 08 06	Doymuş yada kullanılmış iyon değişim reçineleri	A
19 08 11	Biyolojik arıtma çamurları	M
19 08 13	Diğer arıtma çamurları	M

Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği Ek-7’de atık listelerinden faydalanılarak atık kodları çıkarılmıştır. Atıklar 2 şekilde kategorilendirilmektedir. A sınıfında yeralan atıklar, tehlikelilik özelliklerine bakılmaksızın tehlikeli atık olarak sınıflandırılmakta, M sınıfında yeralan atıklar için ise tehlikelilik özelliklerinin belirlenmesi için Ek- 6’da verilen eşik konsantrasyon değerlerine bakılarak tehlikeli atık olup olmadığına karar verilmesi gereken atıklardır (TAKY 2005). Yönetmelikte belirtilen Ek-6’nın kullanım kılavuzunun yayınlanmamış olması bu konuda yapılan değerlendirmeleri zorlaştırmaktadır. Kullanım kılavuzunun yayınlanmasından sonra yapılacak analizler daha da netlik kazanmış olacaktır. Bir atığın tehlikeli olup olmadığının analizi yapılırken Ek-11/A- Depolanabilme kriterlerinin de özellikle depolanabilecek atıklar için kontrol edilmesi gerekmektedir.

2.2.2. Üretim Sonrasında Oluşan Tehlikeli Atıklar

Otomobilin üretimi sonrasında yani kullanım esnasında oluşan atıkları ihtiva eder. Kullanım esnasında oluşan başlıca tehlikeli atıklar çizelge 2.4.’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.4.Otomobil Kullanımı ve Sonrasında Oluşan Tehlikeli Atıklar

ATIK KODU	ATIK TÜRÜ
13 02	Atık yağ
15 02 02	Atık bez ve eldivenler
15 02 02	Kirlenmiş absorban malzemeler ve filtreler
16 01	Ömrünü tamamlamış araçların sökülmesinden, araç bakımından kaynaklanan atıklar
16 06	Piller ve aküler

Otomotiv endüstrisinden ve yan sanayiinden üretim esnasında oluşan atık madeni yağlar ile kullanım sonrasında oluşan atık motor yağları ile kullanım sonrasında oluşan atık lastiklerin yönetimi üzerinde araştırma yapılmıştır.

2.2.3. Atık Yağların Yönetimi

Atık yağ, ham yağdan rafine edilen herhangi bir yağın veya herhangi sentetik yağın sanayide veya sanayi dışı alanlarda, özellikle yağlama amacı ile belli bir süre kullanım sonucu kimyasal ve fiziksel safsızlıklarca kirlenmesi sonucu oluşan veya orijinal özelliğini kaybeden bir yağdır. Yağ, normal kullanım esnasında kir, metal sürtünmeleri, su veya kimyasallarla karışarak kirlenir. Yağ zamanla uzun kullanımdan

dolayı iyi performans göstermez. Dolayısıyla motorun daha iyi iş yapabilmesi için kullanılmış yağ, yeni yağla değiştirilir.

Atık yağların türleri aşağıda özetlenmiştir;

1. Sentetik yağ,
2. Motor yağı,
3. Transmisyon yağları,
4. Kompresör, hidrolik, türbin ve madeni makine yağları,
5. Metal işleme yağları,
6. Haddeden geçirme yağları,
7. Endüstriyel hidrolik yağları,
8. Bakır ve alüminyum teli çekme yağları,
9. Elektriksel yalıtım yağı,
10. Endüstriyel işletme yağları,

Sanayileşme ve konfor yapısının artması ile birlikte taşıt sayısı da hızlı şekilde artmaktadır. Taşıt sayısının artması ile motor yağı tüketimi de artmaktadır. Piyasadaki mineral yağların yaklaşık olarak %70'i motorlu taşıtlarda kullanılmaktadır. 1995 yılı verilerine göre kullanılmış yağların ancak %45'i sağlıklı olarak toplanıp değerlendirilmektedir. Geriye kalan kısım ise hatalı bir şekilde kullanılmakta ve deşarj edilmektedir. Çizelge 2.5.'de benzinli motorlarda kullanılan motor yağı bileşenleri verilmiştir.

Çizelge 2.5. Benzinli Motorlarda Kullanılan Motor Yağı (Öztürk 2005)

Bileşenler	%
Temel Yağ	86
Deterjan İnhibitör (ZPDD-Çinko Dialkil Ditiyofosfat)	1
Deterjan (Baryum ve Kalsiyum Sulfanatlar)	4
Çok fonksiyonel katkı (Poli Metil Methakrilatlar)	4
Vizkozite iyileştirici (Poli İzobutilen)	5

Katkı maddeleri; motor yağının etkinliğini ve kompozisyonunu değiştirir, hacimce %10-30 (ağırlıkça takriben %20) arasında değişir, metallerin aşınmasını ve motor yağının oksidasyonunu önler. Katkı maddeleri, deterjanlar, dispersantlar ve anti giydirme bileşikleri gibi hareket ederler. Katkı maddeleri, magnezyum, çinko, kurşun ve organikler gibi çeşitli zararlı maddeleri içerirler.

Atık yağlar;

- Pas, kir ve kurum,
- Motorların sürtünmesi sonucu kurşun,
- Buharların yoğunlaşması sonucu su,
- Tam yanmama sonucu benzin,
- Ekipmanların aşınması sonucu metal partiküller,
- Ek yerlerinin kırılarak sızması sonucu korrozif asitler,
- Uygun olmayan ayırma sonucu solventler ve poliklorür bi fenil (PCB)

gibi kirleticiler içerebilir.

Yağın kullanılma aşamasında kontamine olmasının temel sebepleri; katkı maddelerinin kimyasal olarak kırılması ile korozif ve istenmeyen maddelerin oluşmasına sebep olan yağın son halinin içerdiği maddeler arasındaki etkileşimdir. Metaller arasında kurşun yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Bunun sebebi motorlarda piston kurşunlu benzin kullanılarak hareket ettirilir. Klorlu solventler de; katkı paketlerinin parçalanması ve kurşunlu benzin içinde kurşun tutucusu olarak çalışan klor ve bromun eklenmesi sebebiyle önemli miktarda mevcuttur. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) da kanserojen etkileri nedeniyle dikkate alınmaktadır. Tabi ki, kirleticilerin miktarı bir çok etkene bağlıdır. Bunlar; orijinal deterjanların türü, saf yağa katılan incelticiler, depolama yeri ve yönetim çalışmalarıdır. Mesela, kurşunsuz benzin kullanılması halinde, atık yağ içindeki kurşun konsantrasyonu düşecektir, sonuç olarak, gerekli brom ve klor oranı da daha düşük olacaktır, daha sonra halojenli hidrokarbonlar da azalacaktır.

Katkı maddeleri, temel yağdaki kükürt, klorür ve azot konsantrasyonunu artırır. Atık yağ klorlu ve aromatik hidrokarbonlarda (benzen, toluen, ksilen gibi) içerebilir. Atık yağ içinde bulunması muhtemel kirleticiler ve miktarları çizelge 2.6.'da verilmiştir.

Gelişmekte olan ülkelerde atık yağların büyük bir kısmı motorlu taşıtlar, sabit yakma motorları ve dişli makinelerinden oluşmaktadır. Bir kısım atık yağ hidrolik sistemler, transformatörler ve diğer endüstriyel uygulamalardan oluşmakta, atık motor yağlarının çoğu, motorlu araçların tamir ve bakım atölyelerinde, otoparklarda, küçük çalışma merkezlerinde oluşmaktadır. Ayrıca demiryolları, toplu taşıma araçları ve kamyon tamir bakım atölyeleri ile büyük endüstriyel tesislerinde önemli miktarda atık yağ oluşmaktadır (Öztürk 2005).

Çizelge 2.6. Atık Yağdaki Potansiyel Kirleticiler (Öztürk 2005)

Organik Kirleticiler	Muhtemel Kirlilik Kaynakları	Konsantrasyon Aralığı *
Aromatik hidrokarbonlar	Petrol tabanlı stok	360-62000
Poli siklik (PAH)		870-30000
Benzo[a]piren		1670-33000
Benz[a] antrasin	Petrol tabanlı stok	
Pyrene		900000
Monoaromatik Alkalibenzenler	Petrol tabanlı stok	440000
Diaromatik Naftalinler	Kontamine olmuş yağın kullanılması esnasında oluşan kimyasal reaksiyonlar	18-1800
Klorlu hidrokarbonlar		18-2600
Trikloroetanlar		3-1300
Trikloroetilenler		
Perkloretilen	Katkı madde ambalajları	60-690
Metaller		630-2500
Baryum		4-40
Çinko	Motor veya metal kaplama	5-24
Aluminyum		3700-14000
Krom		
Kurşun	Kurşunlu benzin	

- Bütün değerler µg/Lt, metaller mg/kg

Atıkların Ek Yakıt Olarak Kullanılmasında Uyulacak Genel Kurallar Hakkında Tebliğ'de yer alan I ve II nci kategori atık yağların karakterizasyonu Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği'ne göre yapılmaktadır. Çizelge 2.7.'de yönetmelik gereği atık yağ kategorileri verilmiştir. Analiz sonucuna göre, I. Kategori yağlar lisanslı geri kazanım tesislerine gönderilebilmekle birlikte II kategori yağlar gibi lisanslı işletmelerde ek yakıt olarak kullanılabilir. III. Kategori atık yağlar ise sadece yakma tesislerinde bertaraf edilebilmektedir. Bertaraf ve/veya geri kazanım işletmelerinin Çevre ve Orman Bakanlığından lisan alma zorunluluğu bulunmaktadır.

Çizelge 2.7. Atık Yağların Sınıflandırılması (AYKY 2004)

Kirleticiler	Müsaade Edilen Sınır Değerleri (I. Kategori)	Müsaade Edilen Sınır Değerleri (II. Kategori)	Müsaade Edilen Sınır Değerleri (III Kategori)
Arsenik	<5 ppm.	5 ppm.	>5 ppm.
Kadmiyum	<2 ppm.	2 ppm.	>2 ppm.
Krom	<10 ppm.	10 ppm.	>10 ppm.
Klorür	<200 ppm.	2000 ppm.	>2000 ppm.
Kurşun	<100 ppm.	100 ppm.	>100 ppm.
Toplam Halojenler	<200 ppm.	2000 ppm.	>2000 ppm.
Parlama Noktası	>38 °C	38 °C	----
Poliklorür Bifenil (PCB)	<10 ppm.	50 ppm.	>50 ppm.

Atık Yağın Özellikleri

Atık yağ organik madde olarak ele alınsa da yapısında metaller gibi inorganik maddeler de içerir. Araç sanayisinde, endüstriyel işlemlerde, yağlamada ve hidrolik sıvı oluşturulmasında kullanılabilir. Atık yağın toplanması, geri dönüşümü, arıtımı ve bertarafı çok geniş bir alana yayıldığı için zorlaşmaktadır. Atık yağın yapısındaki organik ve inorganik bileşikler potansiyel tehlikedir.

Atık Yağın Dönüştürülmesi

Atık yağlar özellikle filtre işleminden sonra su ve hidrokarbonlar olarak ikiye ayrılırlar. Atık yağların içindeki uçucu küller de yüksek konsantrasyonda metal içerirler ki bu oldukça tehlikeli bir durumdur (Küçükgül 2004).

Fiziksel metotlarla atık yağların temizlendiği birkaç metot aşağıda verilmiştir;

Destilasyon Metodu

Atık yağı toplayan işleyiciler, çökebilen maddeleri, suyu, askıda maddeleri ve külü gidermek için ısıtma temizleme cihazı kullanırlar. Fakat bu metotla uçucu maddelerin ve metallerin miktarları azalmaz. Geri işleme arıtma sistemleri, çöktürme, ısıtma, vakum, filtrasyon ve santrifüj kademelerini içerir. Arıtılmamış yağ, çöktürme tankına verilir. Burada büyük partiküller çöktürülerek giderilir. Daha sonra yağ ısıtılır ve su, uçucu hidrokarbonlar ve askıda katı maddeler vakumlu filtre ile giderilir. Neutralizasyon ve demulfizasyondan sonra kullanılmış yağ 150 °C ısıtılır. Filtrasyondan geçen partiküller santrifüj edilerek %90 oranında ürün elde edilir. Bakiye madde tehlikeli atık bertaraf tesislerinde bertaraf edilmelidir. Ürünün çimento, kireç ve diğer ilgili tesislerde ek yakıt olarak kullanılması uygundur.

Asit Kil Rafineri İşlemi

Birçok ülkede küçük ve orta ölçekli tesislerde asit-kil işlemi uygulanır. Bu işlem esnasında kullanılmış birçok kirletici ve bozunma ürünlerini gidermek için konsantre sülfürik asit karıştırılır. Bu işlem sonucu çözünür olmayan kükürt içeren bileşikler oluşur. Bu maddeler reaktör tabanında çökeler. Ürün daha sonra kireç veya kostik soda ile nötralize edilir. Rengini ağartmak için kil filtre edilir. Nihai vakum destilasyonla atık yağın rafinasyonu tamamlanır.

Öztürk tarafından (2005) Atık Yağın Kullanım Alanları aşağıdaki şekilde belirtilmiştir.

Yüzey Isıtıcıları

Atık yağ, yüzey ısıtma amacı ile kullanılmadan önce su ve askıda katı madde gibi olması muhtemel kirleticiler ve safsızlıklar önceden giderilmelidir.

Enerji Üretim Santrallerinde Kullanımı

Atık yağdaki su ve partikül gibi kirleticiler giderildikten sonra sıvı yakıt kullanan enerji üretim santrallerinde yakıtı ilave edilerek kullanılmaktadır.

Çimento, Kireç ve Çelik Üretim Tesislerinde Kullanımı

Bu tür tesislerde yüksek sıcaklıkta yanma söz konusudur. Atık yağ içindeki askıda katı maddeler ve su bertaraf edildikten sonra çimento, kireç, fosfat ve çelik üretim tesislerinde kullanılan yakıta belli oranda ilave edilerek yakılabilir. Bu tür tesislerde atık yağların yüksek sıcaklıkta (1200 °C) yanması sonucu yağ içinde bulunan organik maddeler tahrib olur, yağ içinde bulunan metal bileşikleri ile reaksiyona girerek yeni bileşikler oluştururlar. Bu bileşikler de, baca gazı arıtım metal bileşikleri ile reaksiyona girerek yeni bileşikler oluşturur ve baca gazı arıtma tesislerinde tutulurlar. Ayrı yanma sonucu oluşan gazların yanma bölümünde uzun süre kalması ve çimento, kireç ve kilin absorblama özelliğinden dolayı kükürt, klorür ve ağır metaller absorbe edilir. Zararlı gazların etkisini minimize etmek için modern tesisler baca gazı temizleme tesisleri ile donatılmıştır.

Baca gazı toz arıtma tesisleri genel olarak %99 verimde çalışırlar. Böylece gazlar bacadan atmosfere atılmadan arıtılarak zararsız hale dönüştürülürler. Bu tür tesislerde ayrıca ikincil atık oluşmaz.

Alwis and Thiruchelvam tarafından Sri Lanka'da yapılmış bir çalışmada, atık yağ bertarafında, çevre problemlerinin azaltılması açısından çimento fırınlarında bertarafının uygun bir yöntem olduğu belirtilmiştir. Atık yağların yönetimi ve uygun değerlendirme yönteminin araştırılması konusunda yapılan bir çalışmada, bu atıkların çimento üretiminde alternatif yakıt olarak kullanımının en uygun seçenek olduğu görülmüştür.

Yüksek kalorifik değerli Atık Yağlar düşük değerli yakıtların da yakılmasına yardımcı olmaktadır (Melikoğlu 2002).

Atık yağ kullanan tesislerin bacasındaki baca gazı emisyonu **Endüstriden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliğinde** verilen sınır değerlerini aşmamalıdır.

2.2.4. Atık Lastiklerin Yönetimi

Çevre açısından oldukça dayanıklı yüksek molekül yapıları polimerlerden ibaret doğal ve sentetik kauçuklardan üretilen ürünlerin kullanılmasını müteakip, faydalı ömürlerini tamamlamaları ile, çevrede zor ortadan kalkacak atık lastikler oluşmaktadır.

2003 yılı itibariyle 20 milyon tona yakın doğal ve sentetik kauçuk üretilmiştir. Üretilen kauçuğun çok önemli bir kısmı araç lastikleri üretiminde kullanıldığından önemli miktarda kullanılmış araç lastikleri sorunu ortaya çıkmaktadır (Gönüllü 2004).

Kauçuk Ürünleri Sanayiini iki ana grupta incelemek mümkündür (Anonim 2001);

- Araç Lastiği Sanayii
- Lastik Eşya Sanayii

Araç lastiği sanayii kapsamında yer alan ana ürünler aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır.

- Binek Konvansiyonel Lastikleri
- Binek Radyal Lastikleri
- Kamyonet/Minibüs Konvansiyonel Lastikleri
- Kamyonet/Minibüs Radyal Lastikleri
- Kamyon-Otobüs Konvansiyonel Lastikleri
- Kamyon-Otobüs Radyal Lastikleri
- Traktör-Ön Lastikleri
- Traktör-Arka Lastikleri
- İş Makinası Lastikleri
- İç Lastik
- Bisiklet Motosiklet Dış Lastiği
- Bisiklet Motosiklet İç Lastiği
- Sırt Kauçuğu, Tamir Malzemeleri ve Kaplanmış Araç Lastiği

Lastik eşya sanayi, araç lastiği dışında, aşağıda olduğu gibi sınıflandırılması mümkün olan çok çeşitli malzemelerin üretildiği dinamik bir sektördür.

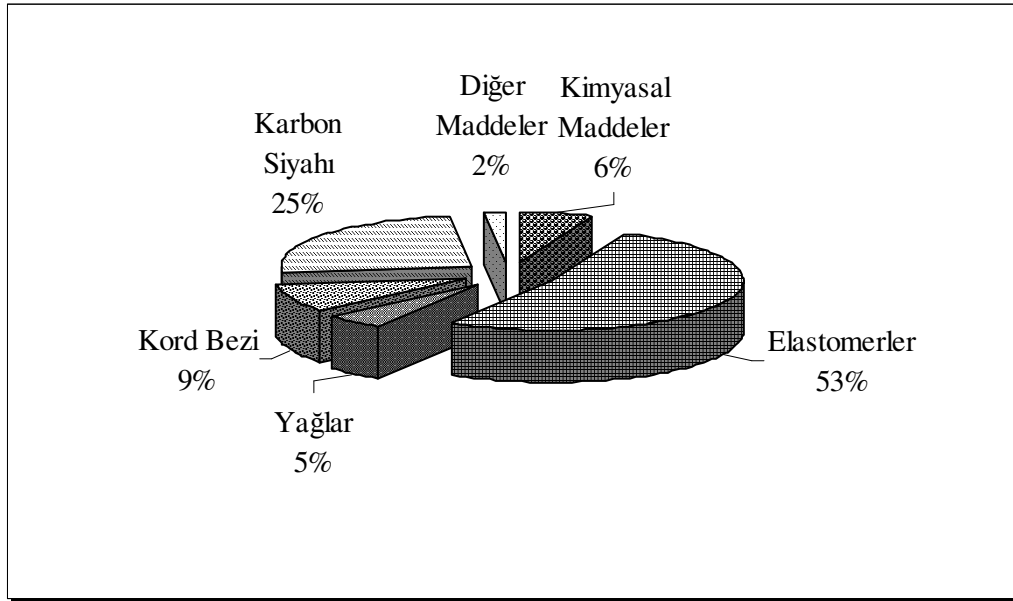
- Ayakkabı, ökçe, taban, terlik
- Konveyör bant
- Hortumlar
- Sızdırmazlık elemanları (conta, rondela, keçe)
- Otomotiv, beyaz eşya için ve diğer ve diğer teknik maksatlı parçalar
- Lateks mamulleri
- Profiller
- Diğer lastik eşya

Araç lastiği imalatında görülen başlıca safhalar aşağıda özetlenmiştir.
Hammaddelerin hazırlanması

- Karıştırma (mixing)
- Haddelendirme (calendering)
- Çekme (extrusion)
- Lastik elemanlarının ön montajı
- Lastik elemanlarının monte edilmesi
- Şekil verme ve vulkanizasyonu

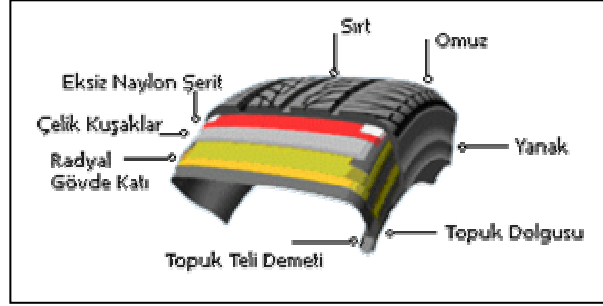
Tabii kauçuk, kesme (bale cutting) makinasında istenen ebatta kesilir. Dış ve iç lastik elemanlarının diğer hammaddeleri belirli oranlarda karışımlara girecek şekilde hazırlanır.

Lastik üretiminde kullanılan hammadde oranları şekil 2.5.'de verilmiştir.



Şekil 2.5. Lastik Üretiminde Kullanılan Hammaddeler (<http://www.goodyear.com.tr>)

Lastik, kauçuk kord bezi ve çelik teller ile çeşitli kimyasal maddelerin birleşiminden oluşan ve aracın yer ile temasını sağlayan tek ve önemli parçasıdır. Lastik içerisine basılan hava vasıtası ile takılı olduğu aracın ve üzerindeki yükün taşınmasını sağlar. Şekil 2.6.'da lastik yapısı görülmektedir.



Şekil 2.6. Lastik Yapısı (<http://www.lassa.com.tr/>)

Lastiğin bileşimi, lastik ya da lastik parçacıklarının içindeki takviye malzemelerinin oranına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bu bileşim, üreticiden üreticiye ve lastiğin aşınma payına göre de değişmektedir. Tipik lastik özellikleri çizelge 2.8.'de verilmiştir (Anonim 2003a).

Çizelge 2.8. Lastik Özellikleri (Anonim 2003 a)

Parametre	Kontrol Sınırı	Lastik Parçacıkları İçin Tipik Seviye
CV (brüt) (kJ/kg)	>21.000	>26.000
Kükürt (%w/w)	<2	<1,8
Klor (%w/w)	<0,2	<0,07
Civa (mg/kg)	<10	<2
Kadmiyum ve Talyum (toplamda mg/kg)	<80	<79
Antimuan, Arsenik, Krom, Kobalt, Bakır, Kurşun, Manganez, Nikel, Kalay ve Vanadyum (toplamda mg/kg)	<1200	<640

Atık lastiklerin çevreye ve toplum sağlığına etkilerini araştıran bir çok çalışma yapılmıştır. Gönüllü (2004) tarafından bildirildiğine göre, bazı kaynakların atık lastikleri tümüyle inert madde olarak karşılık Liu ve ark. (1998) tarafından laboratuvarında suya geçebilecek maddelerin tayini için kabul edilen TCLP yöntemine göre çizelge 2.9 'da ifade edilen sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmaların sonuçlarından atık lastik değerleri ile EPA standart değerleri alınmıştır (Gönüllü 2004).

Çizelge 2.9. Laboratuvarlarda Yapılan TCLP Araştırma Sonuçları (mg/l) (Liu ve ark.1998- Gönüllü 2004)

	TCLP Yönetmelik Limiti	Minnesota Lastikleri			
		PH 5,0	PH 5,0	PH 7,0	PH 8,0
Al					
As	5				
Ba	100	0,488	0,205	0,174	0,265
Cd	1	0,125	0,007	<0,005	<0,005
Cr	5	0,235	0,002	<0,005	<0,002
Cu					
Fe		500	41,2	0,531	0,718
Mn					
Hg	0,2				
Ni					
Se	1	0,203	<0,054	<0,045	<0,028
Ag	5				
Zn		23,5	17,5	3,38	<0,005

Çizelge 2.9.'daki sonuçlara göre; lastiklerden veya kırpıntılardan sızan sular tehlikeli atık özelliğine sahip değildir. Fe, Mn ve Zn gibi metallerin daha fazla sızma yapabildiği görülmüştür. Yapılan deneyler, asidik şartlarda metal iyonlarındaki çözünmenin ve Ph= 8 gibi alkali bir şartta organiklerin çözünmesinin arttığını ortaya koymuştur. Bu tür çalışma sonuçlarına dayanarak bu tür atıkların sıhhi kullanım yerlerinde olmayacağı, buna karşılık örneğin çöp depo yeri sızıntı suyu toplama tabakası olarak faydalı olacağı sonucuna varılmıştır.

Gönüllü (2004)'nün bildirdiğine göre, Draper (2002) tarafından yapılan araştırmada, lastik tozunun TCLP yöntemi dışına çıkılarak 10 gün gibi uzun bir süre aynı suyla temasta tutarak oluşan sızıntının sucul mikroorganizmalara ve böcek-kurtçuk boyutundaki canlılara zarar verdiği belirtilmiştir (Gönüllü 2004).

Atık lastiklerin yönetiminde ülkelere göre farklı yöntemlerin uygulandığı Çizelge 2.10.' da görülmektedir.

Çizelge 2.10. Bazı Ülkelerde Araç Lastiklerinin Yönetimi (Gönüllü 2004)

Bertaraf Yöntemi (%)	Fransa 1996	Almanya 1996	İtalya 1996	İngiltere 1996	Belçika 1996	Hollanda 1996	İsveç 1996	ABD 1994
Yeniden kaplama	20	17,5	22	31	20	60	5	0
Geri kazanma	16	11,5	12	16	10	12	12,5	28
Enerji elde edilmesi	15	46,5	23	27	30	28	64	72
Atık deposu	45	4	40	23	5	0	5	0
İhracat	4	16	2	2,5	25	0	7	0

Atık lastikler bütün halde kullanılabilirdiği gibi parçalanmış veya granül halde farklı kullanım alanlarına sahiptir. Çizelge 2.11.'de AB'de 3 farklı özellikteki atık lastiklerin kullanım alanları görülmektedir.

Çizelge 2.11. AB'de Lastiklerin Geri Kazanım Uygulamaları (Şenirmak 2002)

Bütün Lastikler	Parçalanmış Lastikler	Granül ve Toz
Kaplama	Alternatif yakıt	Spor sahaları
Alternatif yakıt	Sıhhi deponi alanları	Çatı kaplama malzemeleri
Ses bariyerleri	Yol drenajları	Çocuk oyun alanları
İnşaat sektörü	İnşaat alanları drenajı	Asfalt katkısı
Suni resifler	Tren yolları etrafına dolgu	Sığır yatağı
Dolgu mühendisliği	Kompost	Kaldırım taşları
	Yol inşaatı dolgusu	Ayakkabı tabanı
	İzolasyon	Spor ekipmanı
		Tren rayları

Çizelgeden de görüldüğü gibi lastiklerin farklı geri kazanım uygulamaları bulunmakla birlikte, bütün halde, parçalanmış ve granül haldeki durumlarına göre kullanım alanları değişiklik göstermektedir. Bu uygulamaların dışında AB ülkelerinde gelişmiş geri kazanım uygulamalı da görülmektedir.

AB Geri Kazanım Uygulamaları (Gelişmiş Uygulamalar)

- Termoplastik elastomerler
- Pigmentler,mürekkepler,kaplama malzemeleri
- Otomotiv dış parçaları (Tamponlar,çıtalar)
- Kayışlar,kablolar,contalar
- Tuğla imalatı

Ülkemizde uygulanan geri kazanım süreçleri ise aşağıda verilmiştir.

Türkiye Mevcut Geri Kazanım Süreçleri

- Yeniden Kullanım
- Dış Açma
- Kaplama
- İkinci El Kullanım
- Geri Dönüşüm
- Rejenere Kauçuk
- Spor Sahaları
- Ayakkabı İmalatı
- Mobilya Sanayii
- Liman Usturmaçaları
- Kömür Kovaları
- Plastik Boru Koruyucular
- Yer Karoları
- Geri Kazanım
- Çimento Fırınları

Yeniden Kullanım

Atık lastikler hem denizde, hem de tatlı su limanlarında tekneleri koruyucu yan tampon olarak kullanılmaktadır.

Ayrıca yeniden kaplama yapılan araç lastikleri, ekonomik olması nedeniyle kamyonlarda özellikle tercih edilmektedir.

Yeniden Diş Açma;

Bu yöntem, şu anda aşınmış lastiklerin yeniden kullanılabilmesi için uygulanan en çok tercih edilen ve en verimli kabul edilen yöntemdir. Bu yöntemde göre, ya lastiğin dış kısmındaki kauçuk yenilenir ya da yalnızca dişleri değiştirilir. Yeniden diş açma sırasında yeni bir lastik üretmek için gereken enerjinin yalnızca yarısı kullanılmaktadır. Otomobil lastikleri bir defa, kamyon lastikleri ise üç defaya kadar yeniden diş açma işleminden geçirilebilmektedir.

Geri Dönüşüm;

Kauçuk içerikli bileşenleri ince granüller ya da toz haline getirmek için uygulanan işleme ufalama adı verilir. Kauçuk granüller çocuk bahçeleri ya da koşu alanları gibi yerlerde kullanılabilir. Ayrıca fren balatası, ayakkabı pençesi, halı tabanı v.b. gibi kullanım alanları vardır.

Enerji Geri Kazanımı;

Atık lastikler fosil olmayan alternatif yakıtlardan biridir. Lastiğin ısıl değeri yüksektir ve yandıktan sonra enerji verecek şekilde kullanılabilir. Atık lastiklerin enerjiye çevrilmesinde uygulanan temel yöntemler, ısıyla eritme, çimento fırınında doğrudan yakıt olarak kullanma ve enerji geri kazanımında yakma.

Atık lastikler, kömür gibi konvansiyonel yakıtlardan daha yüksek ısıl değere sahip oldukları için çimento fabrikalarında ikincil yakıt olarak kullanılabilir (Anonim 1999; Anonim 2003c; USEPA, 2005). Lastiklerin alternatif yakıt olarak kullanımıyla ilgili uygulamalar Amerika'da ve Avrupa ülkelerindeki çimento fabrikalarında uzun yıllardır sürdürülmektedir (Anonim 2003a). Ülkemizde de alternatif yakıt kullanmak üzere lisans almış olan çimento fabrikaları mevcuttur.

Lastiğin çimento prosesine nasıl dahil edileceği, fırın içine nereden atılacağına ve atılma şekline bağlıdır. Lastikler, parçalanarak ya da bütün olarak kullanılabilir. Genellikle, fırının orta kısmından ya da kalsinasyon aşamasında fırına alınırlar. Lastik, ön ısıtma sisteminde ya da fırın yakma sisteminde de kullanılabilir (Anonim 2003a)

%20-25 oranında atık lastik kullanımının gerek klinker üretim prosesine gerekse çevreye herhangi bir olumsuz etkisi bulunmamaktadır (Anonim 2000b).

Atık lastikler %90'dan fazla organik olması ve ısıl değeri yaklaşık 33 MJ/kg olması nedeniyle yakıt olarak kullanılmaktadır. Atık lastikler, ısıl değeri 18,6-27,9 MJ/kg aralığında değişen kömürden daha fazla ısıl değere sahiptir.

Yanma Kontrolleri

Lastiklerin etkin bir şekilde yanabilmesi için, çimento klinker üretiminde halihazırda başvurulan kontrollere ek olarak uygulanması gereken bazı kontroller vardır.

- Lastiklerin giriş noktasında doğru oksijen düzeylerinin bulunmasını sağlamak için ek çaba gösterilmesi gerekmektedir. Yakıt olarak lastik kullanmanın getirdiği faydalardan biri, ısıl NOx'ta azalmaya neden olan lokal redüksiyon ortamı oluşturmaktır.
- Bütün yada parçalanmış haldeki lastikler için tutarlı bir besleme miktarı oluşturulması, yakıtın tamamen yanmasını sağlar ve proseste ısı dalgalanmaları olmasını önler
- Fırın içinde (tel parçaları içeren iyi parçalanmamış lastiklerden kaynaklanan) yakıt topaklanmasının asgari düzeye indirgenmesi sağlanır.

Madde analizi açısından lastiklerde önemli noktalardan birisi, fırına alınırken doğru boyda tane grubuna sahip olmaları ve herhangi bir ön işlemin etkin bir şekilde gerçekleştirilebilmesidir. Yani, içerikte bulunabilecek uzun tel parçalarını ortadan kaldırmak için etkin bir parçalama yapılması gerekir. Ancak, bu ön işlem yakıtın fırında topaklanmasına yol açabildiğinden işleme sorunlarını arttırabilmektedir. Bu açıdan madde analizi prosedürlerine fabrikaya gelen maddelerin gözle muayenesi de eklenmektedir.

Lastiklerin Çimento Endüstrisinde Kullanım Şekilleri:

- Bütün lastikler - yüksek nakliye maliyeti, düşük yatırım.
- Parçalanmış lastikler - kolay nakliye ve depolama.
- Lastik tozu - yüksek hazırlık maliyeti. En iyi enerji geri kazanımı.

Lastiğin Özellikleri;

- Isıl değer ~33MJ/kg
- Kauçuk oranı %45
- ZnO oranı %2
- Kükürt oranı %1

Bir lastik yandığında, herhangi bir hidrokarbon gibi, prensip olarak karbondioksit, su ve aktif olmayan kalıntılar ortaya çıkar. Lastikler 650°C'de tamamiyle yanar ve geride yalnız kül kalır.

Bir lastiği yakmak çok zordur. Lastiklerin kendi kendine yanması ihtimali yoktur.

Lastiklerin kullanılması maliyeti, lastiğin bütün olarak ya da parçalanmış şekilde kullanılmasına bağlı olarak değişmektedir. Bazı şirketler, lastikleri yerinde parçalamayı ve fırın gerekliliklerine bağlı olarak 20-150 mm'lik parçalar şeklinde kullanmayı tercih etmektedir. Parçalama ekipmanı için gerek sermaye maliyeti (ekipmanı satın alma ve kurma maliyeti), gerekse işletme maliyeti (yeni bıçakların satın alma maliyeti ve elektrik maliyeti) söz konusu olmaktadır. Lastikler için kullanılacak olan depolama alanları da aynı şekilde lastiklerin bütün olarak ya da parçalanmış şekilde kullanılmasına bağlıdır. Bütün haldeki lastikler, açık istifleme alanlarında (aynı zamanda yangın önleme ekipmanı olarak da kullanılan desteklerle birlikte) ya da yağmurun girmesini önlemek amacıyla kapalı alanlarda depolanabilmektedir. Parçalanmış lastiklerin yangın riski daha yüksektir ve dolayısıyla çatı altında ya da ambarlarda depolanmaları gerekmektedir. Daha yüksek yığın yoğunlukları ve düşük partikül boyutları nedeniyle yangın riskleri yüksek olan parçalanmış lastikler için toz bastırma, yangın kontrol ve söndürme sistemleri kullanılabilir.

Bütün Haldeki Lastiklerin Kullanımı;

Maddelerin Depolanması

Bütün haldeki lastikler temelde boylarına ve türlerine göre depolanırlar. Örneğin kamyon lastikleri, otomobil lastiklerinden ayrılır. Farklı boylardaki lastiklerin ağırlıkları da farklı olmaktadır. Bütün haldeki lastikler için kullanılan mekanik besleme sistemlerinin lastik türüne göre kalibre edilmesi gerekebilmektedir.

Lastikleri bütün halde depolamanın bazı dezavantajları vardır.

- Lastik (jant içindeyken) su çekebilir, bu da fırına kadar taşınabilir
- Lastiklerin boyuna göre ayrılması gerekir
- Depolanan lastiklerin hacimsel ağırlığı parça haldeki lastiklerden daha azdır; bu da daha fazla depolama alanı gerektirir

Maddenin Alınması ve Ön İşlemden Geçirilmesi

Bütün haldeki lastiklerin çimento prosesine alınması için, lastiklerin ön işlemde geçirilmesine gerek olmamaktadır. Bütün haldeki lastiklerin çimento prosesine alınmasında uygulanan bazı teknikler bulunmaktadır;

- Depolanan yerden ya da tedarikçiden fırının giriş noktasına mekanik transfer
- Lastiklerin fırına alınma miktarının proses kontrolüne yönelik olarak değerlendirilmesi (birim sürede fırına alınan lastik ağırlığı ya da sayısı)
- Lastikleri fırına alırken “sıkışmış” hava içeriğini en aza indirgeyecek teknikler

Parçalanmış Lastiklerin Kullanımı;

Maddelerin Depolanması

Parçalanmış lastiklerin depolanması, bütün haldeki lastiklerden farklıdır. Parçalanmış lastiklerin hacimsel ağırlığı fazla olduğundan kapalı mekanda ya da ambarda depolama yöntemine gidilmektedir. Hacimsel ağırlığın daha fazla ve partikül boyunun daha az olması yangın riskini beraberinde getirmektedir. Bu nedenle, toz ve yangın kontrol ve yangın söndürme sistemleri uygulanmalıdır.

Lastikler sahada parçalanabileceği gibi, tedarikçi tarafından saha dışında istenen özelliklere uygun olarak parçalanarak da teslim edilebilmektedir.

Parçalanmış lastiklerin sahada hazırlanmak üzere ön işleme alınması, uygun parçalama ekipmanlarının kullanılmasını gerektirir. Bu ekipmanlar, fırın gerekliliklerine göre 20-150 mm arasında parçalar üretir.

Parçalanmış lastiklerin fırına taşınması genellikle kayışlı ve makaralı konveyör gibi mekanik sistemlerle yapılır. Bu sistemlerde lastiğin fırına alınması savak ya da sürgülü subap gibi araçlarla yapılır. Bazı sistemlerde, üç yönlü valf gibi döner valfler kullanılarak parçalanmış lastiklerle birlikte başka yakıtların da kullanılması mümkün olmaktadır.

Bütün haldeki lastiklerde olduğu gibi, prosese sıkışmış hava girmesini önlemek gerekmektedir. Bu şekilde, fırın içerisindeki oksijen düzeyinin bozulması engellenmiş olur. Bu da kirletici düzeyine etki edebilir.

2.3. Çimento Üretimi ve Çimento Endüstrisinde Atık Kullanımı

2.3.1.Çimento Üretimi ve Çimento Kimyası

Kireç, alümin, demiroksit ve silis bileşimli hammaddelerin uygun oranda karıştırılıp yüksek sıcaklıkta, sinterleşmeye kadar 1350-1450 °C pişirilmeleri sonucunda elde edilen klinker, yaklaşık olarak 1-25 mm çapında pürüzlü ve gözenekli yüzeye sahip, sert ve yuvarlak şekildedir; karakteristik olarak, parlak ve yeşilimsi- koyu gri renktedir. Çimento, killi ve kalkerli hammaddelerin pişirilmeleriyle elde edilen klinkerin, az miktarda %3-%5 alçıtaşı ile birlikte çok ince parçacıklar oluşturabilecek derecede öğütülmesi sonucunda elde edilen ve su ile birleştiğinde bağlayıcı özellik kazanan bir üründür.

Çimentonun katılaşmasında (prizinde) alçı taşının geciktirici rolü vardır ve çimentonun su ile birleşmesi sonucunda göstereceği hızlı katılaşmayı yavaşlatarak kontrol eder. Aksi halde, çimento çok hızlı katılaşır ve betonu rahatça yerine yerleştirme olanağı ortadan kalkar. Ayrıca, bu çok hızlı (ani) katılaşma, çimentonun kimyasal reaksiyonları sonucunda bağlayıcı özellik sağlayan kalsiyum-silikat-hidrat ürünlerinin sağlıklı gelişmelerini önler. PÇ gerek kendi başına gerekse yanısıra katılan kum, çakıl, kırmataş gibi malzemelerle birlikte su ile birleştiğinde önce yumuşak, plastik bir karışım elde edilmekte ve zamanla yavaş yavaş sertleşerek katı, taş gibi bir duruma gelmektedir.

Çimento ve suyun birleşerek kimyasal reaksiyonların yer alması olayına “çimentonun hidratasyonu” denilmektedir. Çimentoların katılaşması prizi ve sertleşmesi bu reaksiyonlar sonucunda meydana geldiğinden çimentonun hidratasyonu sözcüğü genellikle çimentonun su ile birleşerek sertleşmesi olayını ifade etmektedir.

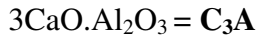
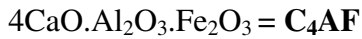
Portland çimentolarının özgül ağırlığı genellikle 3,10-3,16 arasındadır. Beyaz portland çimentosunun özgül ağırlığı standart portland çimentosununkinden biraz daha düşüktür ve genellikle 3,05-3,10 seviyesindedir.

Tipik bir portland çimentosu nun kimyasal kompozisyonu şekil 2.12.’de verilmiştir.

Çizelge 2.12. Bir Portland Çimentosunun Tipik Kimyasal Analizi (Erdoğan 1995)

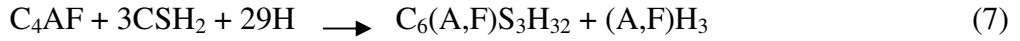
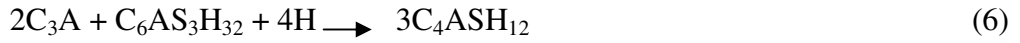
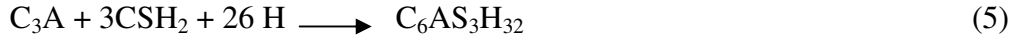
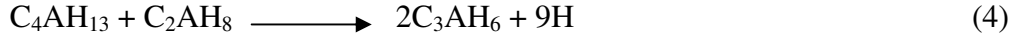
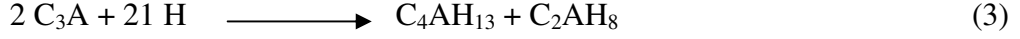
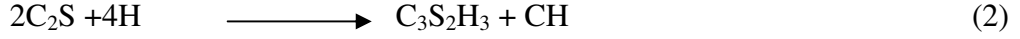
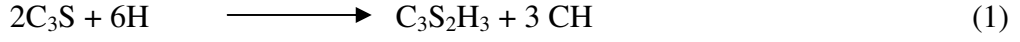
Ana Oksitler ve Diğer Bulunanlar	% (Ağırlıkça)
CaO	63,6
SiO ₂	20,7
Al ₂ O ₃	6,0
Fe ₂ O ₃	2,4
SO ₃	2,1
MgO	2,6
Na ₂	0,1
K ₂ O	0,9
Kızdırma Kaybı	1,4
Çözünmeyen Kalıntı	0,2
Serbest CaO	1,4

Tipik bir portland çimentosu klinkerinde bileşimin %90’dan fazlasını karma oksit formundaki dört ana bileşen oluşturur. Bu dört ana bileşen fomülleri ile aşağıda açıklanmıştır (Yeğınobalı 2003).

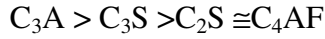


Günümüzde portland çimentosunun temel mineral fazlarının hidratasyon reaksiyonları karakterize edilebilmekte ve çimento hidratasyon kimyası, termodinamiği ve kinetiklerine yönelik tartışmalarında genel bir altyapı oluşmasını sağlamaktadır.

Portland çimentosunda gerçekleşen bir dizi reaksiyon aşağıdaki eşitliklerde verildiği gibidir.



Çimento içerisinde bulunan farklı mineral fazların reaktiflik özellikleri de farklılık göstermektedir. Bu fazları reaktifliklerine göre büyükten küçüğe doğru aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz:

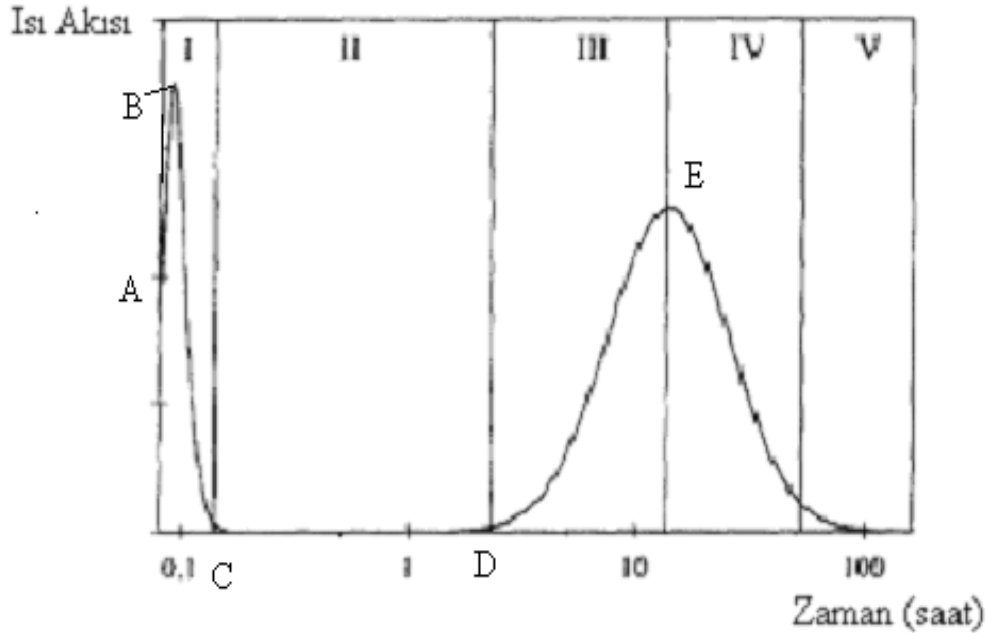


Yukarıda verilen sıralamaya göre erken hidrasyon proseslerinde alüm ve hidrasyon ürünleri önemli rol oynamaktadır. Hidrasyonun ilk 1 saatlik sürecinde çimentoya alüm fazının ve özellikle C_3A 'nın reaksiyonları hakim durumdadır. Erken basınç dayanımı gelişimi ve priz özellikleri başta C_3S olmak üzere silikatlerin hidrasyonuna bağlı olarak değişim göstermektedir. Yüksek reaktivitedeki kalsiyum alimünatın hidrasyon reaksiyonları SO_4^{2-} iyonlarının varlığında gerçekleşir. Hidrasyon reaksiyonları sonucunda etrinjet ve monosülfo alimünat olarak adlandırılan ürünler oluşmaktadır. Yukarıdaki hidrasyon reaksiyonları içerisinde (5) numaralı denklem etrinjet oluşumunu gösterirken (6) numaralı denklem ise monosülfatın oluşum reaksiyonunu ifade etmektedir (Carmel ve Simard 1998).

Çimentoda gerçekleşen hidrasyon reaksiyonları ve priz alma prosesleri katı – state reaksiyonları, arayüzeyde gerçekleşen olaylar ve çözelti proseslerinin kombinasyonu neticesinde meydana gelmektedir. Çimentoya yapılacak kimyasal katkıların etkilerini ortaya koymak ve hidrasyonunu daha ayrıntılı açıklayabilmek

açısından Şekil 2.7.'de hidrasyon termogramı verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi hidrasyon esnasında 5 ana fazdan söz edilmekte olup aşağıda tanımlamaları yapılmış ve bu fazların gerçekleşebileceği zaman aralıkları verilmiştir.

<u>Faz Adı</u>	<u>Süre (Alt Sınır-Üst Sınır)</u>
I. Başlangıç Hidratasyon Prosesi:	(0- 15 dakika)
II. Hazırlık Periyodu/Lag Fazı	(15 dakika.-4 saat)
III. Hızlanma ve Priz Fazı	(4saat – 8saat.)
IV. Yavaşlama ve Sertleşme Fazı	(8-24 saat)
V. Kür Fazı	(1-28 gün)



Şekil 2.7. Çimento Hidratasyon Reaksiyonlarında Termogramda 5 Fazın Gösterimi (Kondo ve Diamon 1972).

I. Faz: Başlangıç Hidratasyon Reaksiyonları (0 - 15 dakika)

Çimentoyla su temas ettiği anda çimentodaki kolay çözünen bileşenler (Na, KSO₄, CaSO₄.H₂O) sıvı faz içerisinde çözülürler. Aynı zamanda reaktifliği en fazla olan yüzey silikatlarından ve alimünatlardan Ca²⁺ ve OH⁻ iyonları serbest kalır ve zaman içerisinde çözelti içerisindeki konsantrasyonları artar. Silikat ve alimünat iyonları yüksek alkali çözeltileri içerisinde çözünen durumda olmaları sebebiyle çözeltilerdeki konsantrasyonları ortamda OH⁻ konsantrasyonlarının artması sonucu çözelti

pH'nın yükselmesiyle artacaktır. Ancak bunların maksimum konsantrasyonları Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , SO_4^{-2} , OH^- iyonlarının konsantrasyonlarından daha düşük olacaktır (Taylor 1990).

Çimento ile su temas ettiği anda meydana gelen en önemli olay çimentoda bulunan yüksek hidroskopik özellikteki çimento partiküllerinin ıslanması ve çimentoda bulunan çeşitli fazların tamamen veya kısmen çözülmesiyle Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , SO_4^{-2} , OH^- iyonlarının çözünmesidir.

Yüzey hidrolizi ve benzeri çözünme prosesi kısa sürede amorf hidrasyon ürünlerinden oluşan ince bir tabakanın çimento taneciklerinin etrafında oluşmasına yol açar. Alimünat ve silikatlerin reaktivitelerinin nispeten daha yüksek olması sebebiyle başlangıçta oluşan bu jel tabakanın alimünatlardan (Scrivener 1984) ve kısmen de C_3S 'in hidrasyonu sonucunda oluşan C-S-H jellerini içerdiği düşünülmektedir (Damidot ve Nonat 1991).

Başlangıçta gerçekleşen bu çözünme olayının ötesinde, yukarıda yazmış olduğumuz 8 denklemden her biri çekirdekleşme prosesleri gereğince gerçekleşmektedir. İlk temas süresi sonrasında çözelti fazından homojen olarak yada katı çözelti ara yüzeyinde heterojen olarak meydana gelebilirler. Daha önce de belirtildiği gibi su-çimento teması neticesinde gerçekleşen çekirdekleşme prosesi; Ca^{+2} , SO_4^{-2} ve $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ iyonlarından oluşan kalsiyum sülfat alimünantının oluşmasıdır. Etrinjitin oluşması söz konusu ise, reaksiyon ürünleri homojen çözülden çekirdekleşmeyle yada (Basant, 1990) yada C_3A - çözelti ara yüzeyinden hasıl olmuştur diyebiliriz (Taylor 1990)

Bunu takiben gerçekleşen çekirdekleşme reaksiyonlarında kristal veya amorf yapıdaki hidrasyon ürünlerini oluşturmaktadır. Oluşan bu hidrasyon ürünleri çözelti içerisinde hacimsel konsantrasyonlarıyla, reaksiyon alanındaki mevcut su ve iyonik türlerin varlığıyla kristalizasyonda gerçekleşen moleküler prosesteki aktivasyon enerjisiyle ve istatistiksel etkilerle tanımlanmaktadır.

Şekil 2.7.'de A-B arasında çimento taneleriyle suyun teması neticesinde ilk hidrasyon ürünleri oluşmaya başlamaktadır. Bu esnada su tüketilmekte ve iç ısı yükselmektedir. B noktasına gelindiğinde çimento taneciklerinin etrafını saran ince tabaka oluşmaktadır. B – C noktaları arasında ince tabaka sebebiyle su ile çimento taneciklerinin teması engellenmesi sebebiyle reaksiyonların zaman içerisinde

azalmasına bağlı olarak ısı değerlerinde dūşüő görülmektedir. C noktasına gelindiğinde ise reaksiyonlar bir süreliğine tamamen durmaktadır. C-D noktaları arasında reaksiyonlar durduğundan ısı oluşumu söz konusu olmamaktadır. D noktasına gelindiğinde koruyucu tabaka kırılarak tekrar hidrasyon reaksiyonları başlamaktadır. İşte reaksiyonların tekrar başladığı bu nokta aynı zamanda “**priz başlangıç süresi**” olarak tanımlanmaktadır. D–E noktaları arasında reaksiyonların yeniden başlamasıyla iç ısı artmaya başlayacak ve şekilde de görüldüğü gibi ısı akısında yükselme gözlemlenecektir. E noktası sertleşmenin başladığı nokta olup “**priz bitiş süresi**” olarak tanımlanmaktadır. Bu noktadan itibaren oluşan hidrasyon ürünleri ilkinde nazaran çok daha kalın ve dayanıklı tabakaların oluşumunu sağlayarak tekrar su-çimento temasının engellenmesi sebebiyle ısı düşüşüne sebep olmaktadır.

II. Faz: Hazırlık Periyodunda Gerçekleşen Reaksiyonlar (15 dakika – 4 Saat)

Başlangıç hidrasyon proses fazını tabip eden hazırlık periyodunun başlangıcında alimünat fazının reaksiyonları baskın durumdadır. Bu esnada etrinjet iğneleri büyümeyi sürdürmekte, yüzey jeli tabakası oluşumu ilerlemektedir. Bu aşamada sistem içerisinde mevcut SO_4^{-2} konsantrasyonu büyük önem taşımakta olup ağılıkça maksimum %3 seviyesinde olması istenmektedir. SO_4^{-2} konsantrasyonunun çok düşük olması durumunda çekirdekleşme ve C–A–H ürünlerinin aşırı büyümesi gerçekleşerek “flaş set” dediğimiz olay meydana gelecektir. SO_4^{-2} konsantrasyonunun çok yüksek olması durumunda ise aşırı çekirdekleşme ve jips kristallerinin ($Ca SO_4^{-2} \cdot 2H_2O$) büyümesi sonucu “hatalı set” gerçekleşmiş olacaktır. Ortamda yeterli miktarda SO_4^{-2} konsantrasyonunun mevcut olması durumunda çeşitli fiziko-kimyasal prosesler su-çimento sistemlerine katkıda bulunacaktır. Bunlar sırasıyla

1. Etrinjit kristallerinin oluşumu
2. Başlangıçta oluşan alüminatça zengin jel tabakasının üzerinde dış tabaka olarak adlandırılan C-S-H jeli üretiminin artması
3. SO_4^{-2} 'ün tüketilmesiyle etrijitin mono sülfo alimünanta dönüşmesi
4. Jel tabakaları üzerinde osmatik ve mekanik basıncın oluşması

Yukarıda saydığımız prosesler çimentolu sistemlerin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmakta olup özellikle reolojik ve başlangıç priz süresinin belirlenmesinde etkin faktörler olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çimento karışımlarına dışarıdan yapılacak kimyasal vb. her türlü katkı maddesi çimentoda ve dolayısıyla betonda hazırlık periyodunda birçok değişime sebep olabilecektir. Katkı maddelerinin yapısında bulunan reaktif türlerin difüzyon, çekirdekleşme ve jel yapıların büyümesi esnasında yapacakları engelleyici etki sistem yapısının değişmesine yol açacaktır.

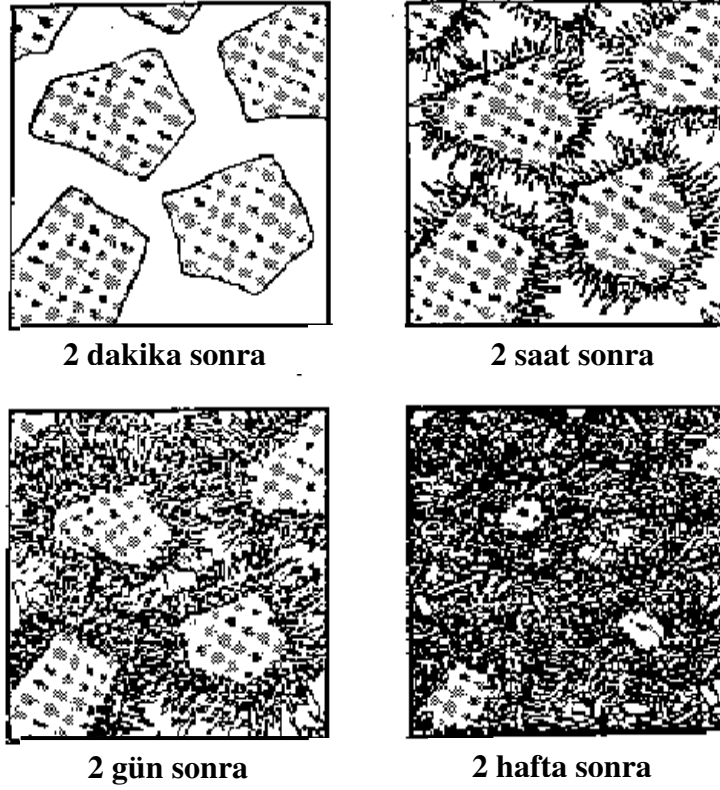
III. Faz: Hızlanma Periyodu, Hidratasyon Reaksiyonları (4 saat – 8 saat)

Hazırlık periyodunun hemen sonrasında, hidratasyon reaksiyonlarında artış gözlenmektedir. Ayrıca sistem içerisinde büyümenin gerçekleştiği partiküller arasındaki etkileşim enerjisi ve sayısı artmakta ve bir süre sonra katı bir yapı meydana gelmektedir. Oluşmuş olan koruyucu tabakanın bozulmasında ve hızlanma periyoduna geçişte etkili olan faktörler aşağıdaki gibidir (Taylor 1990).

- İlk hidrat yapıların fiziko-kimyasal dönüşümüyle koruyucu hidrat tabakanın yapısının bozulması(Ca^{+2} 'nin tüketilmesi gibi kompozisyonda meydana gelen değişimlerle yada yapısal değişimlerle)
- Osmotik basınç etkisiyle koruyucu tabaka yapısının kırılması
- Çekirdekleşme ve C-S-H ürünlerinin gelişmesi
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gelişimi

Çimento hidratasyonu esnasında ilk iki faz boyunca süregelen çözünme-hidratasyon reaksiyonları devam etmektedir. Karışım içerisindeki saf çözelti fazında aynı zamanda birçok iyonik türün konsantrasyonlarında değişim meydana gelmektedir. Bu durum oluşan ürünlerin çeşitliliğine bağlı olarak süper çözülme durumunun ortaya çıkmasına yol açabilmektedir. Birkaç çözülme eşitliği bir araya geldiği zaman esas çimento hidratasyon ürünlerini kataliz edici yada inhibe edici çekirdekleşme-büyüme prosesleri arasında bağlantı kurulmuş olacaktır. Katkı maddelerinin ilavesiyle koruyucu tabakanın olduğu aşamada hidratasyon reaksiyonları daha kompleks bir hal alacak ve bu tabakanın oluşmasını inhibe edici özellikte farklı mekanizmalar da hidratasyon esnasında gerçekleşebilecektir.

İki saat sonra sülfoalüminat hidratlar ve diğer hidratlar, priz almayı sağlayan birbirine geçen bir ağ oluşturmaya başlar. 2 gün sonra, kalsiyum silikatların hidratasyonu nedeniyle ağ daha da gelişir, tobermorit oluşturur ve sertleşmeye neden olur. Şekil 2.8.'de bu dört aşama şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Hidratasyon Reaksiyonunun Dört Aşama Şematik Gösterimi (Arino ve ark. 1996).

Burada, önce çimento tanecikleri su içerisinde dağılır. İki dakika sonra, kalsiyum sülfo alüminat hidrat, taneciklerin yüzeyinde oluşmaya başlar. İnce tanecikler ilk 7 gün içerisinde hızlanan bir mukavemet gelişimi gösterirler. Egzotermik hidratasyon reaksiyonları esnasında önemli bir ısı açığa çıkar. Bu, priz alma prosesinin hızlanmasına yardımcı olur. Ancak büyük miktarlarda betonlarda veya atık formlarında, sıcaklık transfer kısıtlamaları katının nihai fiziksel özelliklerini etkileyecek sıcaklık gelişimlerine neden olabilir. Sıcaklık gelişim oranı, çimento kompozisyonu ve belli atık bileşikler tarafından belirlenir. C_3A , diğer çimento bileşiklerinden daha hızlı bir şekilde ısı açığa çıkarır. Çimento ve suyun bir araya gelmesiyle hidratasyon başlar. Çimentoyu oluşturan ana bileşenlerin su ile birleşerek başlattıkları kimyasal reaksiyonlar ekzotermik, yani dışarıya ısı çıkaran türdür. Kimyasal reaksiyonlar devam ettiği

müddetçe – hidratasyon devam ettiği müddetçe- ısının açığa çıkması da devam eder. Ancak, bilindiği gibi, hidratasyon ilk saatlerde oldukça hızlı tempoda yer almakta ve zaman ilerledikçe hidratasyon hızı yavaşlamaktadır.

Çimentonun hidratasyon ısısı çimentonun belirli bir sıcaklık koşulunda hidratasyona başlayıp hidratasyon sonuna kadar açığa çıkardığı ısı miktarıdır.

Portland çimentosunun hidratasyon ısısı yaklaşık olarak 90-110 cal/g arasındadır; Literatürde ortalama ve en yüksek hidratasyon ısıları 100 cal/g ve 120 cal/g arasındadır.

Hidratasyon ısısının açığa çıkma hızı çimento bileşenleri ile su arasında yer alan kimyasal reaksiyonların hızına bağlıdır.

Hidratasyonu etkileyen en önemli faktör zamandır. Çimentonun su ile karıştırılmasını takip eden ilk birkaç dakikada hidratasyon ısısının açığa çıkma hızı çok yüksektir; daha sonra durgun bir dönem yaşanır ve katılaşmanın başlaması ile ısı açığa çıkma hızı tekrar artar ve priz dönemi sonunda çok yüksektir. Daha sonraları hidratasyon ısısı – gittikçe azalan bir hızda- artmaya devam eder. Kimyasal reaksiyonlarla açığa çıkan ısı miktarı ilk günlerde daha çok ve daha sonraları daha azdır.

Hidratasyon hızını ve hidratasyon ısısının açığa çıkma hızını etkileyen diğer önemli faktörler ise çimentodaki ana bileşenlerin yüzdeleri, çimentonun inceliği ve hidratasyonun yer aldığı sıcaklık koşullarıdır.

Çimento ve suyun karıştırılması ile meydana gelen hamur ancak belirli bir süre için plastik kalabilir. Bu süre içerisinde hamur malzemeyi karıştırmak ve istenilen şekli verebilmek mümkündür. Fakat, su ile çimento arasında kimyasal olaylar devam ettikçe plastiklik kaybolmaya başlar ve çimento katı duruma gelir. Bundan sonra da sertleşme olayı ortam koşullarına bağlı olarak çok uzun bir süre devam edebilir. Her ne kadar katılaşma esnasında, çimento bir miktar bağlayıcılık değeri kazanıyor ve katılaşma süresi, sertleşme olayının bir parçası ise de pratik amaçlarla katılaşma ve sertleşme ayrı ayrı tarif edilmektedir. Çimentonun su ile birleştirildiği zaman ile, çimento hamurunun katılaşarak plastik özelliğini kaybettiği zaman arasındaki süre “priz süresi” olarak adlandırılmaktadır.

Beton içerisinde çelik çubukların betonda genleşme yaratarak betonun çatlayıp kırılmasına yol açarlar; ayrıca, çelik çubuk ve tellerin etkili kesit alanlarında da küçülmeler olacağından, metal malzemenin taşınması gereken yükün daha küçük kesitli çelikler tarafından taşınması durumu ortaya çıkar. Yani, korozyon nedeniyle kesit alanı küçülen çelik çubuk ve tellere giderek daha büyük gerilme biner ki, sonuç olarak yapının kırılması kaçınılmaz olur. Son yıllardaki birçok araştırma sonuçlarına göre, beton içerisinde fazla miktarda kalsiyum klorür miktarına sınır getirmektedir. Hatta, bazı standartlarda önerilmeli betonlarda bulunabilecek kalsiyum klorür miktarı % sıfır olarak belirtmektedir.

Korozyon olayı birçok faktöre bağlı olmakla birlikte, beton içerisindeki klorürlerin mümkün olduğu kadar az tutulması ve böylece korozyonun miktarının ve hızının kontrol altında tutulması istenir. Çimento içerisindeki klorür iyonunun sınırlı tutulması da korozyona yol açabilecek bir faktörün ortadan kaldırılmasını amaçlamaktadır. Türk Standartlarında, çimento içerisinde bulunabilecek klorür iyonu miktarı en çok %0,1 olarak belirtilmektedir.

Doğal puzolanların, uçucu külün ve granüle yüksek fırın curufunun özgül ağırlığı portland çimentosununkinden daha küçüktür. Yaklaşık 2,2-2,7 mertebesinde. O bakımdan katkılı çimentonun, traslı çimentonun, uçucu küllü çimentonun ve yüksek fırın curufllu çimentolarının özgül ağırlıkları standart portland çimentolarına göre daha azdır. Bu çimentoların özgül ağırlığı portland çimentosuna katılan puzolanik malzemelerin veya curufun oranına göre değişiklik göstermektedir. Puzolanik madde katılarak üretilen çimentolarda puzolan oranı arttıkça çimentonun özgül ağırlığında düşme olmaktadır(Erdoğan 1995).

2.3.2. Çimento Esaslı Stabilizasyon ve Solidifikasyon

Çimento ; kireçtaşı, kil veya diğer silikat silikat karışımlarının bir fırın içinde, yüksek sıcaklıklarda pişirilmesiyle elde edilir. Fiziksel karakteristikleri geliştirmek ve katılaştırılmış kütleden oluşabilecek sızıntıları azaltmak amacıyla, çimento ile birlikte kullanmak için bazı katkı maddeleri geliştirilmiştir. Çimento solidifikasyon proseslerinde çözülebilir silikatlar kirliliklerin tutulması amacıyla kullanılmaktadır ama bu katkı maddesi, çimento-atık karışımının hazırlanması süresince oluşan hacimde bir gelişmeye sebep olur. Çimento bazlı SS , atık maddelerin portland çimentosu ile

karıştırıldığı prosesdir. Atık materyal içerisindeki yeterli miktarlarda su yoksa, uygun hidrasyon reaksiyonlarını sağlamak için karışıma su eklenir. Küçük miktarlarda uçucu kül, sodyum silikat, bentonit ya da başka katkı maddeleri prosesin verimini arttırmak için eklenebilir.

Uygulama alanları ;

- Ağır metal içeren (krom, kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinko) kaplama atıkları
- PCB_s, yağ, yağlı/ petrolü çamurlar; vinil klorit, etilen diklorit içeren atıklar; reçineler; stabilize edilmiş, katılaştırılmış plastikler; asbestler; sülfatlar; lateks ve diğer kompleks atıklar
- Yüksek hacimli, düşük toksisiteye sahip atıklar
- Organik kirlilik içeren atıklar üzerinde etkisi bilinmemektedir.

Avantajları

- Kullanılan çimentonun miktarı değişiklik gösterir
- Kullanılan çimentonun miktarına bağlı olarak düşük geçirgenlikte ürünler elde edilebilir
- Hammaddeler kolay bulunabilir ve ucuzdur
- Kullanılan ekipmanlar kolay sıradandır ve uzmanlık gerektirecek çalışmalar gerektirmez. Prosesin teknolojisi iyi bilinmektedir.
- Çimento ilavesiyle geniş aralıkta atıksu içeriğini kullanmaya olanak sağlayabilecek düzenlemeler mümkündür. Hidrasyon prosesinde çimento karışımı su gerektirdiği için su alma ve kurutma gerekli değildir.
- Elde edilen ürünler bir kaplayıcı/doldurucuyla kaplanarak sızma karakteristikleri geliştirilebilir.
- Ön arıtma yalnızca çimentonun hazırlama eylemini yavaşlatan ya da engelleyen maddeler için gereklidir.

Dezavantajları

- Birçok arıtma prosesi için büyük miktarlarda çimento kullanımı gerektirir fakat bu durum kullanılan hammaddenin fiyatı ucuz olduğu için kısmen dengelenebilir.
- Elde edilen ürünün ağırlık ve hacmi, diğer proseslerle kıyaslanırsa, yaklaşık iki katıdır.
- Enerji gereksinimi fazladır.
- Borat ve sülfatlar gibi, atık-beton karışımının oluşumunu engelleyebilecek büyük miktarlarda kirlilik içeren atıklar için ön arıtma gereklidir.

Uçucu kül kullanımı;

Ülkemizde son yıllarda artan enerji ihtiyacı termik santrallerin yaygınlaşmasını kaçınılmaz hale getirmiştir. Bu santrallerden açığa çıkan atıkların, özellikle de uçucu külün önemli çevre sorunları yarattığı bilinmektedir. Bu atığın inşaat sektöründe, özellikle beton ve çimento üretiminde değerlendirilmesi çevresel, teknik ve ekonomik yönden büyük faydalar sağlamaktadır (Yiğiter ve ark. 2004).

Gelişen teknolojiye paralel olarak günümüzde betonun dayanıklılığını arttırmak amacıyla bilimsel ve teknik çalışmalar devam etmektedir. Mineral karışımlardan olan uçucu kül betonun dayanıklılık karakteristikleri üzerine önemli bir etkiye sahiptir (Ünal ve Uygunoğlu 2004).

Tandırılı (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, Marmara Bölgesindeki hazır beton tesislerinde kullanılmak üzere ekonomik olarak makul nakil mesafelerinde yer alan 6 adet termik enerji santralının çıktısı olan, 11 farklı uçucu külün çimento ikamesi amacıyla kullanıldığında taze ve sertleşmiş beton özelliklerine etkileri incelenmiştir (Tandırılı 2004) .

Kendiliğinden yerleşen beton (KYB) veya kendiliğinden sıkışan beton (KSB) kendi ağırlığı altında vibrasyon gerektirmeden yerleşen ve sıkışan olarak tanımlanmaktadır. Yakın geçmişte yapılan birkaç araştırma sonucunda uçucu küllerin KYB'lerin kohezyonunu sağlamak, kullanılan çimento miktarını azaltmak ve dolayısıyla, bir yandan daha ekonomik KYB elde ederken diğer yandan da beton sıcaklığını düşürmek maksadıyla kullanılabilceği öne sürülmüştür. Yapılan çalışma ile

yüksek hacimde (%70) uçucu kül kullanımı ile KYB üretilebileceği görülmüştür (Şahmaran ve ark. 2004). Çelik (2004) uçucu külün inceliğinin çimento ve beton içindeki performansını etkileyen en önemli özelliği olduğunu belirtmiştir. Yaprak ve ark. (2004) tarafından yapılan diğer bir çalışmada, endüstriyel atık olan Çayırhan ve Çatalağzı termik santrali uçucu külleri ile Kardemir yüksek fırın curufunun süper akışkanlaştırıcı katkılı beton özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Yılmaz ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada ise, Manisa-Gördes yöresinden elde edilen doğal zeolitin ve Soma termik santrali atığı olan taban külünün çimento üretiminde puzolanik malzeme olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Silis dumanı kullanımı

Silisyum metalinin veya ferrosilisyum alaşımlarının üretiminde bir yan ürün olarak elde edilen, endüstriyel bir atık olan silis dumanının değerlendirilmesi konusunda ilk çalışmalar çevre koruması amacıyla 1950'li yıllarda Norveç'te başlamıştır. Silis dumanı bazı ülkelerde katkılı çimento üretiminde kullanılmakta olup, portland silis dumanlı çimento türü Avrupa ve Türkiye standartlarında yer almaktadır. Ayrıca, kimyasal katkı ve silis dumanı ile başka maddeleri içeren patentli karışımlar klinker ile birlikte öğütülerek yüksek dayanım ve performanslı çimentolar elde edilmektedir (Yeğinoğlu 2005).

Endüstriyel bir atık olan silis dumanının betona katılmasıyla daha yüksek performanslı betonlar elde edilebilmektedir (Topçu ve Canbaz 2004). Çelik ve ark. (2004), katkılı çimento üretiminde yeni endüstriyel atıkların değerlendirilmesi amacıyla yapılan çalışmada silis dumanı ve Ovacık altın madeni tesisinden alınan atık çamuru kullanarak basınç dayanımları incelenmiştir. Çelik (2004) tarafından yapılan bir çalışmada ise, Ovacık altın madeni tesisinden alınan atık çamur, uçucu kül ve silis dumanı değişen oranlarda karıştırılarak basınç dayanımları incelenmiştir.

Lastik kullanımı;

Atık otomobil lastiklerinin çevreye verdikleri ciddi boyuttaki zararlardan dolayı yararlı şekilde kullanımları araştırılmaktadır. Bu amaçla, atık otomobil lastiklerinin beton teknolojisinde kullanımı araştırılmış, belirli oranlarda atık lastik katılan harç numuneleri hazırlanmış, normal harçlara kıyasla basınç, eğilme ve çekme dayanımları ile bu harçlar üzerindeki deniz suyu etkisi incelenmiştir (Topçu ve Demir 2004).

2.3.3.Çimento Üretiminde Ek Yakıt Kullanımı

Çimento sanayi, yüksek enerji ihtiyacı olan sektörler arasında yer almakta olup (Anonim 2003a) 1 ton çimentonun üretilmesi için yaklaşık olarak 10 milyon kJ/kg'lık enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır (Richardson 1995). Kömür, doğal gaz, yağ ve petrokok gibi enerji kaynakları, çimento fabrikalarında klinker üretimi esnasında kullanılan başlıca konvansiyonel yakıtlar arasında yer almakta ve bu yakıtlar için ayrılan bütçe işletme masraflarının %30-40'lık kısmına karşılık gelmektedir (Mokrzycki ve ark., 2003). Gerek yenilenemez enerji kaynaklarının korunması gerekse yakıt maliyetlerinin düşürülmesi için çimento üretiminde kullanılacak alternatif yakıtların değerlendirilmesi önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Enerji içeriği yüksek olan atık yağlar, kullanılmış lastikler, solventler ve kanalizasyon çamurları çimento üretiminde kullanılan alternatif yakıtlar arasında yer almaktadır (Anonim 2003a; Anonim 2003c; Scheuer 2003; Pipilikaki 2005; Alwis ve Thiruchelvam 2005).

Çimento fırınlarında alternatif yakıt olarak kullanılacak başlıca sıvı atıklar; solventler, yağlar, vernik, boyalar, bazı atıksular olarak sıralanabilir. (Lemarchand 2000). Çimento fabrikalarında alternatif yakıt olarak atıkların kullanımı esnasında aşağıdaki hususların incelenmesi gerekmektedir (Zwolle 2005).

- Atığın oluştuğu prosesler
- Atığın içerdiği kirleticiler
- Atığın özellikleri (kalorifik değer, nem içeriği, ağır metal içeriği, klor, PCB, v.b.)
- Sürekli atık akışının sağlanması
- Atık karakterizasyonunun sabitliği
- Oluşabilecek emisyonlar (PCB, dioksin, furan v.b.)
- Çimento veya klinker içerisindeki zararlı bileşenlere katkısı

Çimento fırınlarındaki yüksek sıcaklık değerleri, uzun işlem süresi ve oksitleyici ortam sayesinde atıkların organik içeriklerinin tamamıyla bozunması sağlanabilmektedir (Trezza ve Scian 2004). Atık içerisinde bulunabilecek ağır metaller ve diğer inorganik

bileşikler ise silikatlarla birleşmekte veya klinker içerisinde tutularak çevreye taşınımları engellenebilmektedir (Anonim 2000b, Trezza ve Scian 2004).

Belirli sanayi atıklarının çimento fabrikalarında alternatif yakıt olarak kullanımı

- Kullanılmış oto lastikleri, çimento fabrikaları için, kömüre alternatif olarak, daha ucuz olabilir. Ancak, daha fazla oksijen gereksinimi nedeniyle, üretim prosesini yavaşlatabilir.
- Atık Yağlar, çimento fabrikaları için, fuel-oil'e ideal bir alternatiftir.
- Atık Solventler, Boya Çamurları, mürekkepler ve diğer organik kökenli atıklar, çimento fabrikaları için, fuel-oil'e ideal bir alternatiftir. Ancak, halojenli atıklar önemli korozyon ve emisyon sorunu yaratabilir (Zanbak 2002).

Çevre Bakanlığı tarafından 1998 yılında hazırlatılan “Türkiye’de Atık Yönetimi Sektör Strateji Raporu”da atıkların çimento fabrikalarında yakılması konusu gündeme getirilmiştir (Anonim 1998).

Alternatif yakıtların yakıt olarak kullanılmasına karar vermeden önce aşağıdaki özelliklerinin incelenmesi gerekir (Mokrzycki ve Bochencyk, 2003)

- Yakıtın fiziksel durumu (katı, sıvı, gaz)
- Na, K, Cl gibi element içerikleri
- Zehirliliği (organik bileşikler ve ağır metaller)
- Kompozisyonu ve kül içeriği
- Uçucu madde içeriği
- Isıl değer
- Fiziksel özellikleri (yoğunluk, homojen özelliği)
- Öğütme özellikleri
- Nem içeriği

Alternatif yakıtların kullanımı aşağıdaki kurullarla uyumlu olmalıdır.

- Çevreyi koruyacak şekilde yakıtın kimyasal kalitesi yasal standartları sağlamalıdır.
- Fırın için gerekli enerji kontrolünü sağlayacak kararlı ısı değere sahip olması gerekir.

- Çimento fabrikasındaki materyallerin uygun bir şekilde akışına ve taşınmasına izin verecek fiziksel özelliğe sahip olması gerekir.

Döner fırının normal işletme koşulları, reaktördeki malzeme (yatak) sıcaklığı 1450 °C, gaz sıcaklığı 2000 °C, 8 saniyenin üstünde uzun bir bekleme süresi ve yüksek bir atık oksijen yüzdesi sağlanarak elde edilir. Sayılan bu koşullar tehlikeli ve zararlı kimyasalların yakma yoluyla gideriminin gerektirdiği minimum şartları karşılamaktadır. Çimento sanayii böylece tehlikeli ve zararlı atıklar için bir tür insineratör görevi üstlenebilir, yeterki;

- Dikkate değer bir emisyon meydana gelmesin
- Çimento kalitesi bozulmasın
- İşletmede aksama görülmesin
- İşyerinde işçi sağlığı koşulları bozulmasın ve güvenlik aksamasın
- Yasal emisyon izni prosedürüne aykırı işlemler meydana gelmesin

Böylece elde edilecek faydalar ise,

- Birincil yakıtlardan tasarruf
- Birincil hammaddelerden tasarruf
- Çimento üretiminde daha iyi bir fayda-masraf imkanı
- Zararlı atıklarda kalıntısız olarak emniyetle kurtulma
- Organik maddelerin yakılarak, anorganiklerin çimento içerisinde sabitleştirilerek yok edilme imkanı

Bu koşulları etraflıca irdelersek, emisyonların artışını önlemek en önemli amaç olduğuna göre, girdilerde klorür, talyum, civa ve kadmiyum bulunmamalıdır. Civa buharlaşarak atık gazlarla beraber tutulmadan havaya karışır. Diğerleri ise atık tozlarda zenginleşir ve tehlikeli ve zararlı atıklar oluşturur. Çimento kalitesini korumak için klorür, sülfid ve sodyum konsantrasyonlarına dikkat etmek gereklidir (Müezzinoğlu 2004).

Atıkların çimento fabrikalarında ek yakıt olarak kullanımı ile ilgili olarak birçok bilimsel çalışma yapılmıştır. Cook ve Kemm (2004) tarafından yapılan çalışmada

çimento fabrikalarında atık lastik kullanımının sağlık üzerine etkileri incelenmiştir. Diğer bir çalışmada, klinker üretiminde lastikten türetilmiş yakıt (TDF- Tire Derived Fuel) alternatif yakıt olarak kullanılmıştır. Çalışma kapsamında XRD, XRF, mikroskopik analizleri yapılmıştır. TDF'nin alternatif yakıt olarak kullanımıyla ve diğer konvansiyonel yakıtların kullanımıyla elde edilen klinker örneklerinin sonuçları karşılaştırılmıştır. Bunun yanında üretilen çimentolarda basınç-mukavemet değerleri ölçülmüştür. Bu çalışmada, toplam yakıtın %6'sı oranında TDF kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır. Klinkerin yanmasında alternatif yakıt olarak TDF kullanımının herhangi bir problem oluşturmadığı sonucuna varılmıştır (Pipilikaki ve ark. 2005).

Kaantee ve ark.(2004) tarafından, tam ölçekli çimento tesislerinde 4 aşamalı ön ısıtmalı fırın sisteminin modeli yapılmış (Aspen Plus) 2900 ton/gün'lük klinker üretimi olan bir tesis modellenmiş, proses kontrolünü optimize ederek ve alternatif yakıt kullanarak aynı kalitede klinker üretimini sağlamak amaçlanmış ve standart yakıt kullanımı ile alternatif yakıt kullanımı çalışmalarında elde edilen hesaplamalar karşılaştırılmıştır. Farklı yakıt kullanımında proses performansına bağlı olarak gerekli olan yanma havası miktarı ve enerji ihtiyacı belirlenmiştir (Kaantee ve ark. 2004). Espinosa ve Tenorio (2000) tarafından galvanizleme çamurlarının çimento üretiminde kısmen hammadde yerine kullanılabilirliği incelenmiş, sırasıyla %0,25 'den %8' e kadar değişen oranlarda çamur karışımları kullanılmıştır. Klinkerizasyon prosesi esnasındaki ısıl döngüleri simule etmek amacıyla çeşitli aparatlar kullanılmıştır. Bunun yanında oluşan uçucu fazın tutulması için sıcak odalar içerisinde yoğunlaştırıcılar kullanılmıştır. Üretilen farklı klinkerler aşağıdaki testlere tabi tutulmuştur.

- Sızdırma
- XRF (X-Ray Fluorescence)
- XRD (X-Ray Diffraction)

Çalışma sonucunda, galvanizleme çamuru ilaveli çimento klinker üretim prosesinde oluşan krom emisyonunun önemli miktarda olmadığı görülmüştür. %2 oranına kadar çamur ilavesinin C_3S, C_2S ve sıvı faz oluşum sıcaklıklarını etkilemediği görülmüştür. Buna dayanılarak %2 oranına kadar çamur ilavesinin klinkerizasyon prosesini etkilemediği sonucuna varılmıştır. Sızdırma testleri sonucunda çözeltideki krom ve Cr^{+6} konsantrasyonlarının Brezilya standartlarının altında olduğu tespit

edilmiştir. Çimento fırınlarında alternatif yakıtların kullanılması, Avrupa ve ABD’de son derece yaygın bir yöntemdir. Bu yöntem, nispeten daha az olsa da dünyanın başka yerlerinde de rastlanmaktadır. Avrupa’da en az 15 ülkedeki en az 85 fabrikada düzenli olarak lastik, plastik, kağıt atıklardan kaynaklı yakıtlar, kurutulmuş kanalizasyon çamuru, hayvansal atıklar ve çok çeşitli atık kaynaklı yakıtlardan faydalanılmaktadır . Çizelge 2.13’de çimento üretiminde atık yakıt kullanan ülkeler verilmiştir.

Çizelge 2.13. Bazı Ülkelerde Atıkların Çimento Fabrikalarında Kullanımı (Anonim 2003a)

Ülke	Çimento Şirketi	Fabrikanın Yeri	Kullanılan Fosil Yakıtlar	Kullanılan Katı Atık yakıtlar
Avusturya	Çeşitli şirketler	9 fabrika	Kömür, Fuel oil Doğalgaz, Petrol Koku	Lastik Plastik Kağıt lifi artığı Atık yağ SLF ve talaş
Belçika	CBR CCB Ciments d’Obourg	Antoing ve Lixhe dahil beş fabrika Gaurain- Ramecroix İki fabrika	 Kömür Petrol koku Fuel oil	Lastik Plastik SLF ve talaş Yanıcı otomobil ürünleri Halı artıkları Talaş Lastik Hayvansal atık Kağıt ve plastik (ayrılmış belediye atığı)
Danimarka	Aalborg Portland	Rordal Works, Aalborg	Kömür Petrol koku Fuel oil	Plastik Kağıt Toplu evsel atık Kanalizasyon çamuru Tekstil
Finlandiya	Finnsementti Oy	Parainen		Lastik
Fransa	Çeşitli şirketler	Çeşitli yerler		Lastik Plastik Hayvansal atık Atık yağ SLF ve talaş Yanıcı otomobil ürünleri Ahşap

Çizelge 2.13. Bazı Ülkelerde Atıkların Çimento Fabrikalarında Kullanımı (Devamı)

Ülke	Çimento Şirketi	Fabrikanın Yeri	Kullanılan Fosil Yakıtlar	Kullanılan Katı Atık yakıtlar
Almanya	RMC dahil çeşitli şirketler	Çeşitli yerler		Lastik Plastik Kağıt Kağıt lifi artığı Belediye atıkları Atık yağ Halı artıkları Tekstil Ahşap Enerji santrali külleri
Yunanistan	Çeşitli çimento şirketleri	Üç yer		Az miktarda atık yakıtı ile yapılan denemeler
Macaristan				Yalnızca lastik ve SLF ile yapılan denemeler
İzlanda	Iceland Cement		Kömür	Atık yağ Anod atıkları
İtalya	Çeşitli şirketler	Çeşitli yerler		Lastik Plastik
Lüksemburg InterMoselle			Kömür	Lastik
Norveç	Norcem	İki fabrika		Plastik kağıt RDF Atık yağ Ahşap
Hollanda	ENCI	Maastricht	Linyit Doğal gaz	Kağıt lifi artığı Kağıt ve plastik taneleri (RDF) Kanalizasyon çamuru Anod atıkları Kömür tortusu, kok ve ince kok

Çizelge 2.13. Bazı Ülkelerde Atıkların Çimento Fabrikalarında Kullanımı (Devamı)

Ülke	Çimento Şirketi	Fabrikanın Yeri	Kullanılan Fosil Yakıtlar	Kullanılan Katı Atık yakıtlar
Polonya				Yalnızca az miktarda atık yağ ile yapılan denemeler
Portekiz	Bir şirket			Yalnızca lastik ve atık yağ ile yapılan denemeler
İspanya	Lemona Industrial Hornos Ibericos Alba			Lastik Atık yağ
İsveç	Cementa			Lastik Plastik Kağıt Atık yağ
İsviçre	Çeşitli şirketler	Çeşitli yerler	Yağ Kömür	Lastik Plastik Kağıt Kanalizasyon çamuru Hayvansal atık Atık yağ SLF ve talaş Ahşap
İngiltere	Blue Circle Cement Castle Cement	Cauldon Ketton	Kömür , Petrol koku Kömür , Petrol koku	Lastik Lastik Profuel

Atıkların Ek Yakıt Olarak Kullanılmasında Uyulacak Genel Kurallar Hakkında Tebliğ (2005)'de aşağıda belirtilen ek yakıt olarak kullanılmasına izin verilen atıklar;

- 1) Kullanılmış lastikler
- 2) I ve II nci kategori atık yağlar
- 3) Boya çamurları
- 4) Solventler
- 5) Plastik atıklar
- 6) Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından uygun görülecek diğer atıklardır.

Çimento Fabrikalarında Alternatif Yakıtların Kullanımının Çevresel Yararları

Yapılan çalışmalar çimento fabrikalarında alternatif yakıt kullanımının hem ekolojik hem de ekonomik olarak herhangi bir probleme sebep olmayacağını göstermiştir. Alternatif yakıtların kullanımı çimento üretim maliyetinin düşmesini sağlayacaktır. Çimento üretimindeki toplam harcamaların %30-40'nı enerji maliyetleri oluşturmaktadır. Alternatif yakıt kullanımı ise enerji kaynağı olması nedeniyle maliyetlerin düşmesini sağlamaktadır. Alternatif yakıt kullanımı sayesinde daha az atık çıkacak olması bu yöntemin çevresel faydaları olduğunu göstermektedir. Döner fırının aşağıdaki ortam şartları sayesinde ekolojik olarak tamamen güvenli olduğu sonucuna varılmıştır (Mokrzyci ve Bochenczyk 2003).

- Yüksek sıcaklık
- Yüksek gaz hızı
- Partiküllerin çıkış periyodu

AB'nin politik hedefi Sürdürülebilir Kalkınma olarak kabul edilmiştir. Avrupa çimento endüstrisi CEMBUREAU (Avrupa Çimento Birliği) kanalıyla karar mekanizmaları ile bu prensiplerin çimento sektöründe en iyi nasıl uygulanabileceği konusunda pozitif yönde proaktif bir tartışmanın içine girmiş bulunmaktadır (Anonim 2003b).

Çevresel arenada karar mekanizmaları;her sanayi sektöründeki kaynak, enerji gereksinimleri ve her kirleticinin çevresel etkisi gibi konularda çoğu zaman dağınık biçimde uygulanmaktaydı. CEMBERAU bu yaklaşımının ne genel gelişmeyle ilgili fırsatlar yaratacağını, ne de çevresel politikalar üretilirken yapılacak fayda-maliyet optimizasyonuna yararlı olacağını düşünmektedir. Bunun yerine CEMBERAU, endüstriyel faaliyetlerde ve çevre etkinliklerinde daha bütünsel yaklaşımı tercih etmektedir.

1997'de Avrupa komisyonu, atık yönetimi ile ilgili 1989 yılında kurulmuş olan topluluk atık yönetimi stratejileri hakkında bir rapor yayınlamıştır. Rapor, sürdürülebilir gelişme kavramını ve atık yönetimi hiyerarşisi ile ilgili prensipleri vermektedir. Bunlar;

- Atığın önlenmesi
- Atığın geri kazanımı

- Atığın güvenli şekilde bertaraf edilmesi
- Atık yönetimi çıktılarında yakınlık prensibi ve kendi kendine yeterliliğin uygulanmasıdır.

Çimento sektöründe atıkların prensipte alternatif yakıt, aynı zamanda da ilave hammadde olarak kullanımı hem AB, hem de ulusal düzeyde oluşturulan atık yönetimi ile ilgili genel prensiplere uygun düşmekte, diğer taraftan AB ve ulusal enerji etkinliği, iklim değişikliği ve atık yönetimi politikaları ile de bağdaşmaktadır. Bu malzemelerin kullanımının sürdürülebilir gelişme ilkelerine tamamen uygun olduğunu gösteren iki neden bulunmaktadır.

Çimento üretim prosesi açısından alternatif yakıt ve hammadde kullanımı, konvansiyonel fosil yakıtların kullanımına oranla çevreyi kirletici emisyonların düşürülmesini sağlamakta, aynı zamanda da yenilenemez kaynakları korumaktadır.

Atık yönetimi sistemleri açısından çimento fırınları, atık yakma sistemleri yada toprak dolgusu gibi geleneksel atık bertaraf yöntemlerine göre daha güvenli bir atık bertarafı sağlanmaktadır. Böylece ilave bir atık proses yatırımına gerek kalmamakta ve çevresel etkiler azaltılmaktadır. Atık yönetimi ile ilgili bu iki konu birbiriyle ilişkilidir. Her ikisi de en iyi biçimde, Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi (LCA) olarak bilinen teknikte incelenebilir. LCA, bir ürünün hammaddesinin sağlanmasından nihai ürünün imha edilmesine kadar olan aşamaların çevre üzerindeki etkilerini tarif eder.

Atık maddelerin çimento fırınlarında kullanımında çevresel çıkarlar üç başlık altında incelenmiştir.

- İklim değişimi ve CO₂ azaltımı
- İmha etmeye karşı çimento fırınlarında geri kazanım
- Geri dönüşüme karşı çimento fırınlarında geri kazanım

Avrupa çimento endüstrisi enerjiyi yüksek bir verimle kullanmaktadır ve üretim aşamasında CO₂ emisyonunu azaltmak için yapılacak teknolojik değişiklik neredeyse kalmamıştır. Yine de bu endüstri, geleneksel fosil yakıtları yerine atığa dayalı alternatif yakıtlar kullanımının, CO₂ gibi sera etkisi yaratan gazların azaltılmasıyla getireceği önemli çevresel katkıları göstermiştir.

Çimento üretimi sırasında, CO₂ üç kaynaktan açığa çıkar;

- Fırının gerekli sıcaklığa erişmesi için yakıtın fırında yakılması,
- Fırında kireç taşının dekarbonizasyonu,
- Öğütme değirmenleri gibi ünitelerde elektrik kullanımı.

Nihai ürünün (%80 klinker) her tonundan açığa çıkan 0,83 ton CO₂ aşağıdaki şekillerde oluşmuştur.

- Dekarbonizasyonda her ton çimento için 0,45 ton
- Kömürün yanmasında her ton çimento için 0,28 ton
- Fabrika sahasındaki tesisleri çalıştırmak için kömür yakan santrallerde üretilen elektrikte her ton çimento için 0,1 ton CO₂

Üç kaynak için de kireç taşının dekarbonizasyonu açığa çıkan CO₂ 'in en geniş payını (%60) meydana getirmektedir.Şu da bilinmelidirki, bu üç emisyon kaynağı birbirinden bağımsızdır.

Çimento endüstrisinde CO₂ emisyonunun azaltılmasında katkı sağlayacak 3 ana strateji bulunmaktadır (Anonim 2003b):

- Çimento üretiminde enerji verimliliğini iyileştirmek
- Çimento fırınlarında fosil yakıtlar yerine atıklardan elde edilen yakıt kullanmak
- Çimento klinkeri üretiminde daha az enerji gerektirecek başka katkıları kullanarak çimento kompozisyonunu modifiye etmek

Soylu (2003) tarafından çimentoda bulunan ağır metallerin uzun vadede betondaki davranışı üzerine yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenmektedir;

- Pb,Cu,Zn,Ni gibi katyonlar CSH , Cr gibi oksianyonlar etrengit bünyesine girdiğinden betondaki gözeneklerde bulunan sudaki ağır metal konsantrasyonu çok düşüktür.
- Çimento hamurunun asidik ortamda bile çözünürlüğü oldukça düşüktür.

- Esasen beton-su karışımı yüksek pH içerdiğinden eser miktarda bulunan metallerin özütlenmesi söz konusu değildir.
- Çevre koşullarındaki pH değerlerinde (7-11) eser elementlerin betondan özütlenmesi difüzyon yoluyla olmaktadır.
- Betondan özütlenabilen elementlerin miktarını belirleyen ana faktörler su/çimento oranı ve kür süresinin kontrol ettiği porosite ve geçirgenliktir.
- Alternatif yakıt veya hammadde kullanarak ya da kullanmadan üretilen farklı çimento türlerinde, eser elementlerin özütlenmesinde bir farklılık gözlenmemiştir.
- Eser elementlerin özütlenmesinde kür süresinin su/çimento oranından daha etkili olduğu söylenebilir.
- Betondan özütlenabilen tüm eser metallerin, en hassas analiz yöntemleriyle tayin edilebilme sınırının ya altında ya da çok yakınında olduğu görülmüştür.
- Basıncılı su altında bile özütlenen toplam eser metal miktarı içme suyu standardının çok altındadır.
- Kırılmış betonda (geri kazanım ,granüle malzeme amaçlı) da özütlenen eser metallere AB ve ABD standart değerlerinin çok altındadır.
- Alternatif yakıt veya hammadde kullanılan ya da kullanılmayan çimentolarla yapılan betonların, doğal ömürleri süresince veya başka amaçlı kullanımında , özütlenabilen eser elementler açısından, çevre ve insan sağlığı için hiçbir sakıncası bulunmamaktadır.

Çoğal (2004) tarafından atıkların çimento fabrikalarında kullanım gerekçeleri aşağıda özetlenmiştir.

- Çimento üretimi tüm girdilerin (hammadde) ürüne (klinker) dönüştüğü bir kapalı devre prosesidir. Bu nedenle atık üretimi yoktur.
- Üretim stabildir. Sıcaklık profili sık ve büyük değişim göstermez.
- Proses gereği ortamda bulunan CaO Na₂O ve K₂O ; Cl ve SO₂ ile reaksiyona girerek doğal bir temizleyici rolü oynar.

- Gazda görülebilecek TOC ve / veya SO₂ yakıt kaynaklı değildir. Bunlar hammaddede bulunan organik bileşenler veya piritik kükürttten oluşmaktadır.
- Yakıt yandığında 2000 °C civarında alev sıcaklığı oluşur. Yanma gazı 1200 °C üzerindeki bölgede 5-10 sn. kalmaktadır. Bu koşullarda en tehlikeli klorlu organik bileşikler bile parçalanmaktadır.

Atıkların çimento fabrikalarında ek yakıt olarak kullanılmasının çevresel yararları yanında ekonomik yararları da bulunmaktadır. Ekonomik yararları, hem çimento üretimi yapan işletme için hem de atıklarını bertaraf etmek durumunda olan işletmeler için geçerlidir. Çimento fabrikalarında kullanılan fosil yakıtlardan elde edilecek ekonomik faydanın yanında, tehlikeli atıkların bertaraf edilmesi için kurulması gereken tesislerin kuruluş ve işletme masraflarından da tasarruf edilmiş olacaktır. İşletmeler yasal olarak tehlikeli atıklarının bertarafından sorumlu oldukları için, en ekonomik bertaraf yöntemini uygulamak durumundadırlar. Enerji tüketimi de, atıkların yakıt olarak geri kazanımı ile azaltılmış olacaktır.

2.4. Türkiye’de Tehlikeli Atık Yönetimi ve Yasal Mevzuat

Tehlikeli atıkların yönetimi ve kontrolünü sağlamada en önemli husus sistemin yasal bir çerçevede ele alınmasıdır. Çünkü tehlikeli atık ülkelerin sosyal, politik ve ekonomik koşullarıyla farklı boyutlar içeren dinamik bir yapıya sahiptir. Tehlikeli atık için tanım yapmayla başlayan ve son uzaklaştırma ile son bulan sistem içinde her aşamada teknik özellikler ve teknik tanımların ve kontrol mekanizmalarının birlikte yürümesi zorunludur. Daha da ötesi bu zorunluluk uluslar arası platforma kadar taşınmıştır. Bir ülkenin koşulları ile ortaya koyduğu yasal sınırlamalar, bir başka ülke için geçerli olmayabilir hatta tersi mümkündür. Ancak, tek ve ortak nokta, teknik boyutu bilimsel olarak ortaya konan bu atıkların yasal olarak yönetim mekanizmalarına en uygun yönetim biçimini getirme zorunluluğudur (Ertaş 1997).

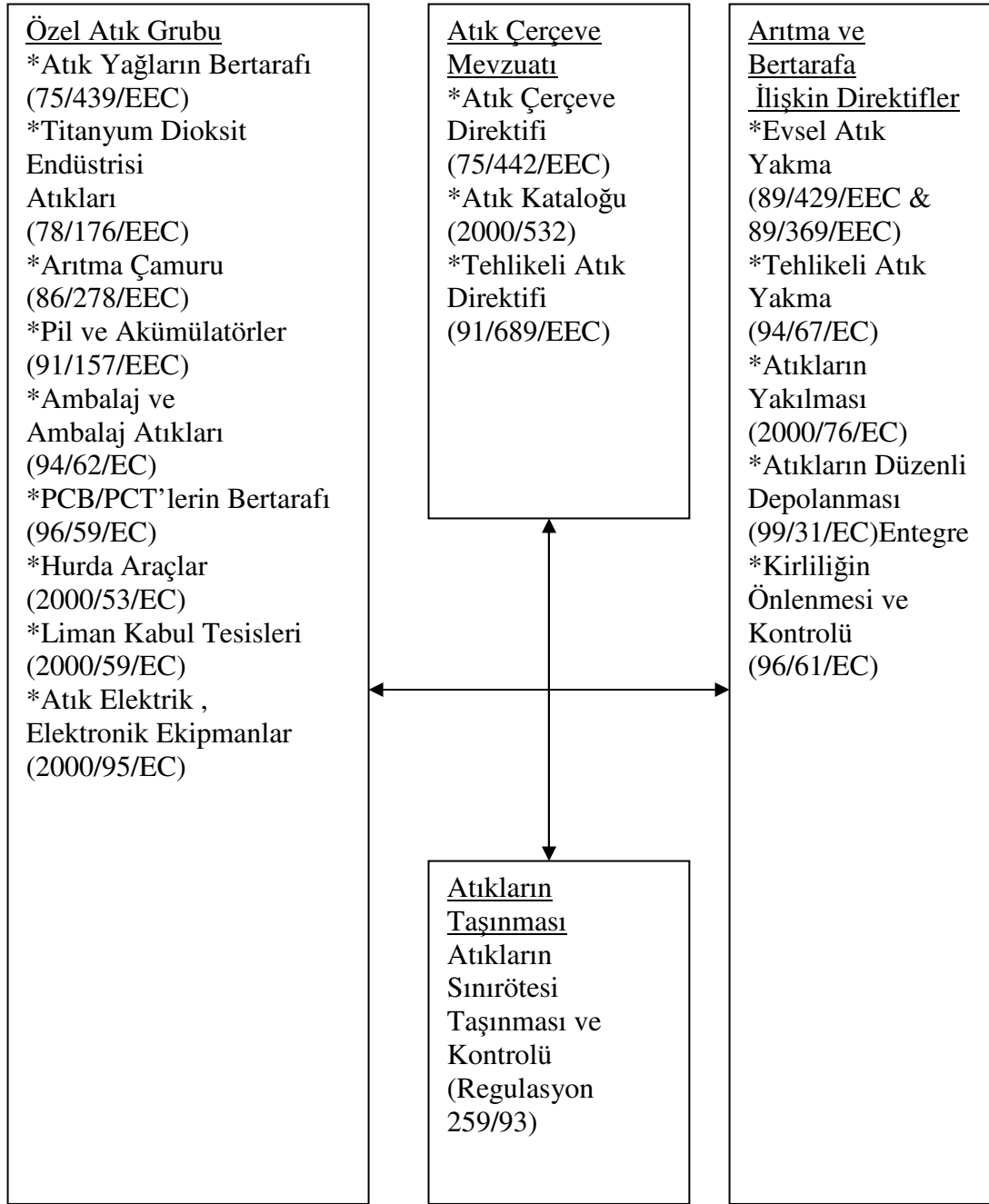
Sanayi atıklarının çevre ve insan sağlığına olabilecek zararlarına karşı, yönetimi, bertaraf edilmesi ve taşınımlarına ilişkin önlemler almak üzere uluslararası düzeyde çalışmalar sürdürülmektedir. Bu kapsamda Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) bünyesinde çalışmalar başlamış ve hazırlanan “Basel Sözleşmesi” 05.05.1992 tarihinde yürürlüğe girmiştir.

Sözleşmenin amacı;

- Tehlikeli ve diğer atıkların sınır ötesi hareketlerini azaltmak,
- Tehlikeli ve diğer atıkların oluştukları yere en yakın olacak şekilde çevreyle uyumlu olarak ıslahı ve bertaraf edilmesini sağlamak,
- Tehlikeli ve diğer atıkların oluşumunu minimize etmektir, (Miktar ve olası zarar yönünden).

Türkiye 1994 tarihinden itibaren Basel Sözleşmesine taraftır. Tehlikeli Atıkların Kontrolüne ilişkin ulusal mevzuat bu sözleşme esas alınarak hazırlanmıştır. Söz konusu direktifle ilgili olarak 14.03.2005 tarih ve 25755 sayılı Resmi Gazetede yayımlanarak yürürlüğe giren Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği uyumlaştırılmıştır. Ancak Direktife tam uyumun sağlanabilmesi için Tehlikeli Atıkların Yönetimi Projesi ile direktifin çevirisi yapılmış, ve uyumlaştırma stratejileri belirlenmiştir. Yönetmeliğin uygulanabilmesi için tehlikeli atık yönetimi planlama sistemlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bunun sağlanması için ise, Türkiye genelinde atık envanterinin oluşturulması gerekmektedir. Bu amaçla, aynı proje kapsamında Marmara, Ege ve Akdeniz bölgelerini içeren atık envanteri çalışması sonuçlandırılmıştır. 2003 Mali İşbirliği “Türkiye İçin Çevre Alanında İdari Kapasitenin Geliştirilmesi Projesi” nin bir bileşeni olarak Atık Sektörüne ilişkin 2 yıl sürecek olan Twinning projesi Eylül 2004’te başlamış olup, söz konusu Direktif bu proje kapsamında çalışılacak ve mevzuat uyumu çalışılmaktadır (Anonim 2005)

AB uyum sürecinde çevre başliğı altında atık mevzuatları önemli yer tutmaktadır. AB’de halen uygulanmakta olan mevzuatlar şekil 2.9.’ da verilmiştir. Mevzuat uyum sürecinde bazı yönetmelikle yayınlamış, diğerleri üzerinde ise çalışmalar devam etmektedir. Çevre mevzuatları Çevre ve Orman Bakanlığımız tarafından hazırlanmaktadır.



Şekil 2.9. AB Atık Mevzuatları (Erdem 2005)

Çizelge 2.14.'de AB Mevzuat uyum sürecinde Katı Atıklar konusunda uygulanan uyum tablosu özetlenmiştir. 2005 yılı IV. Çeyrek olarak belirlenen takvim süreci 2006 IV. Çeyrek olarak belirlenmiştir.

Çizelge 2.14. AB Katı Atık Uyum Çalışmaları (Erdem 2005)

AB Mevzuatı	Karşılık Gelen Taslak Mevzuat	Durum
75/442/EEC Atık Çerçeve Direktifi (15 Temmuz 1975)	Atık Çerçeve Yönetmeliği/ Atık Kanunu	2005, IV. Çeyrek
2000/76/EC Yakma Direktifi (4 Aralık 2000)	Atıkların Yakılmasına İlişkin Yönetmelik	2005, IV. Çeyrek
99/31/EC Düzenli Depolama Direktifi	Atıkların Düzenli Depolanmasına İlişkin Yönetmelik	2005, IV. Çeyrek
259/93/EEC AB içinde veya dışında atıkların gemiye yüklenmesi kontrolü ve danışmanlık hakkında Tüzük (1 Şubat 1993)	Atıkların Taşınımının Kontrolüne İlişkin Yönetmelik	2005, IV. Çeyrek
91/689/EEC Tehlikeli atıklar hakkında Konsey Direktifi (12 Aralık 1991)	Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliğinin gözden geçirilmesi	14.03.2005 25755
94/62/EC Ambalajlama ve ambalaj atıklarına ilişkin Direktif (20 Aralık 1994)	Ambalaj ve Ambalaj Atıklarının Kontrolü Yönetmeliği	30.07.2004 25338
75/439/EEC Atık yağların bertaraf edilmesine ilişkin Direktif (16 Haziran 1975)	Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği	21.01.2004 25353
96/59/EC PCB/PCT'lerin ortadan kaldırılması hakkında Direktif (16 Eylül 1996)	PCB ve PCT Atıklarının Yönetimine İlişkin Tebliğ	2005, IV. Çeyrek
91/157/EEC Bazı tehlikeli maddeler ihtiva eden piller ve akümülatörlere ilişkin Direktif (18 Mart 1991)	Kullanılmış Pil ve Akümülatörlerin Kontrolüne İlişkin Yönetmelik	31.08.2004 25569
2000/53/EC Hurda Taşıtlara İlişkin Direktif (18 Eylül 2000)	Hurda Taşıtların Kontrolü ve Yönetimine İlişkin Yönetmelik	2005, IV. Çeyrek

Tehlikeli atıklarla ilgili olarak, 2872 sayılı Çevre Kanununa göre ilk yönetmelik 27.08.1995 tarihinde yayımlanmış, 14.03.2005 tarihinde AB yönetmelikleri esas alınarak yeniden düzenlenmiştir. Söz konusu yönetmelikte, atıkların tanımı, sınıflandırılması, özellikleri, kaynakları belirtilmiş, toplama, taşıma, bertaraf ve/veya geri kazanım işlemleri açıklanmıştır. Ayrıca, yasal olarak sorumluluk dağılımları verilmiş, genel anlamda atık üreticisi “beşikten mezara kadar” mantığı çerçevesinde ürettiği atıklardan sorumlu kılınmıştır. Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği bölüm başlıkları ve ekleri aşağıda özetlenmiştir.

- Birinci bölüm; amaç, kapsam, dayanak, tanımlar, ilkeler
- İkinci bölüm; görev, yetki ve sorumluluklar belirlenmiştir. Bakanlık, Valilik, Belediyeler, atık üreticileri ve bertaraf edenin yükümlülükleri
- Üçüncü bölüm; taşıma ile ilgili hükümler çerçevesinde, atıkların taşınması, araçlarda taşıma formu bulundurma zorunluluğu, atık taşıyıcılarının lisans alma zorunluluğu ve lisanslı araçla taşıma muafiyeti konuları
- Dördüncü bölüm; atıkların geri kazanımı ve bertarafına ilişkin hükümler
- Beşinci bölüm; ara depolama ve arıtım tesisleri ile ilgili hükümler
- Altıncı bölüm; bertaraf tesislerine lisans verilmesi ile ilgili hükümler
- Yedinci bölüm; düzenli depolama tesisleri inşaatı ve işletilmesi
- Sekizinci bölüm- atıkların sınırlar ötesi taşınımı
- Dokuzuncu bölüm; diğer hükümler

EKLER

- EK- 1 Atığı üründen ayıran kriterler

EK- 2 A) Bertaraf yöntemleri

B) Geri kazanım işlemleri

- EK 3 - Doğal karakterlerine ya da onları oluşturan aktivite'ye göre tehlikeli atık kategorileri (atık, sıvı, çamur ya da katı halde olabilir)

A) (Ek 5) te sıralanan özelliklerden herhangi birini gösteren ve aşağıdakilerden oluşan atıklar;

B) (EK 4) de sıralanan öğelerin herhangi birini içeren ve (EK 5) te sıralanan özelliklerden herhangi birine sahip olan ve aşağıdakilerden oluşan atıklar;

- EK- 4 (Ek- 5) te açıklanan özelliklere sahip olduğunda tehlikeli olan ek 3-b'deki atıkların içerikleri
- EK- 5 Tehlikeli kabul edilen atıkların özellikleri
- EK- 6 (EK 7) de (M) ile işaretlenmiş atıklar için tehlikeli atık eşik konsantrasyonları
- EK- 7 Tehlikeli atık listesi
- EK - 8 Atık beyan formu
- EK - 9 Ulusal atık taşıma formu
- EK-10 Uluslar arası atık taşıma formu
- EK-11 A Atıkların düzenli depo tesislerine depolanabilme kriterleri
- Ek-11 B - İSO; DIN; EN ve TS yöntemleri referans olarak önerilmektedir. Ancak denenmiş referans malzemeleri bazında çalışan ve aynı özelliklere sahip olan yöntemler onaylandıktan sonra kullanılabilir.
- EK-12 Depo tabanı sızdırmazlık sistemi
- EK-13 Tehlikeli atık ara depolama, geri kazanım ve bertaraf tesislerine ön lisans alınması için yapılacak başvurularda bulunması gerekli bilgi ve dokümanlar
- Ek- 14 Tehlikeli atık ara depolama geri kazanım ve bertaraf tesislerine lisans verilmesinde istenecek bilgi ve belgeler
- EK-15 Ölçüm teknikleri
- EK-16 Dioksinler ve dibenzofuranlar için toksisite eşdeğerlik faktörleri
- EK-17 Yakma tesisi atık gazının arıtımından gelen atıksu deşarj limit değerleri
- EK-18 Tehlikeli atık taşınması amacıyla valiliklere yapılacak lisans başvurularında istenecek bilgi ve belgeler

3.MATERYAL METOT

Çalışmada atık olarak otomotiv endüstrisinden, üretim aşamasında ve kullanım sonrasında oluşan atık yağlar ile atık lastikler kullanılmıştır.

Ülkemizde de, otomotiv endüstrisinin ve yan sanayiinden üretim aşamasında oluşan atık yağlar ile kullanım sonrasında oluşan atık motor yağları ve atık lastiklerin çimento fabrikalarında ek yakıt olarak kullanımına başlanmıştır.

3.1. Yapılan Analizler ve Kullanılan Yöntemler

Yapılan araştırmalarda, çimento fabrikalarında atık yakılmasına karar verilirken özellikle atık yağ analizi yaptırılmakta kategori belirlenmesinden sonra yakıt olarak kullanılması uygun görülmektedir.

Atık yağ analizi sonucunda kategori I ve kategori II olarak tespit edilen atık yağların yakılmasına müsaade edilmektedir.

Bu nedenle bizim çalışmamızda da sadece atık yağın analizi yapılmış, atık lastik analizi yapılmamış literatür bilgileri araştırılarak yorumlanmıştır.

3.1.1. AtıkYağ Analizi

Atık yağ analizi TÜBİTAK Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı (BUTAL) laboratuvarında yapılmıştır. Çizelge 3.1.'de kullanılan cihaz ve yöntemler verilmiştir.

Çizelge 3.1. Atık Yağ Analizinde Kullanılan Cihaz ve Yöntemler

Kirleticiler	Metot	Kullanılan Cihazlar ve/veya Yöntemler
Arsenik (As)	EPA 7061 A	VARIAN .DUO Spectra.AA 220 FS
Kadmiyum (Cd)	EPA 7130	Atomik Adsorbsiyon Spectrofotometresi 6701 F SHIMADZU
Krom (Cr)	EPA 7190	Atomik Adsorbsiyon Spectrofotometresi 6500 F SHIMADZU
Klorür	ASTM D 1317-89 IP 118/84	Waters İyon Kromografisi
Kurşun	EPA 7420	Atomik Adsorbsiyon Spectrofotometresi 6701 F SHIMADZU
Toplam Halojenler	EPA 9253	Titrasyon Metodu
Parlama Noktası	ASTM D56	Özel Cihazlar
Poliklorür Bifenil (PCB)	EPA 8082	SHIMADZU GC- MS

3.1.3. Kömür Analizi

Üretim esnasında kullanılan kömürlerin analizleri atık yakıt kullanan çimento fabrikası tarafından yapılmıştır.

Çizelge 3.2. Kömür Analizinde Kullanılan Cihazlar

Cihazın Adı	Tipi	Özellikler
Kül Fırını (Yüksek Sıcaklık)	HT 16 / 16	0 - 1600 °C Dijital Göstergeli Zaman Ayarlı Programlanabilir
Agat Havanlı Öğütücü	RMO	Havan ve Tokmak Agat Taşı Zaman Ayarlı
Agat Havanlı Öğütücü	RMO	Havan ve Tokmak Agat Taşı Zaman Ayarlı
Etüv	UL 40	0 - 300 °C Hava Sirkülasyonlu
Kömür Analiz Cihazı TGA 601		0 - 100 % Bünye Rut - Uçucu Mad. - Kül
Rutubet Tayin Cihazı (Enfraruj)	MB 200	0 - 200 gr. 0.01 gr. Has. Dijital
Sülfür Tayin Cihazı SC 32	780 - 500	0.05 - 99.99 % S - SO ₃ - SO ₄
Karıştırıcı	R 20 E	
Otomatik Kalorimetre AC 350	İsoperibol	
Kalorimetre JP	Adiabatik	Sinyal ve Ses İkazlı Beckmann Termometreli
Analitik Terazı	Sartorius Basic BP 210 S	0 - 210 gr. 0.0001 gr. Has. Dijital

3.1.3. Klinker Analizi

Üretilen klinkerin kimyasal ve fiziksel analiz sonuçları atık yakıt kullanan çimento fabrikası tarafından yapılmıştır.

Klinkerin kimyasal analizi XRF cihazı ile X-RAY komple analiz cihazı XRF 9800 XP ve XRF 9800 ile yapılmıştır.

Klinkerde yapılan fiziksel analiz sonuçlarından blaine analizi Otomatik Blaine Cihazı ile yapılmıştır.

3.1.4. Priz Süresi Tayinleri

Ek yakıt olarak atık yakıt kullanılan ve kullanılmayan çimento numunelerinin priz başlangıç ve bitiş süreleri belirlenmiştir. TS EN 196-3 esas alınarak gerçekleştirilen priz süresi tayini çalışmalarında ortam sıcaklığı 22-37 °C arasında değişmiştir.

Vicat aleti, sonda (silindir şeklinde), vicat halkası, iğneler, metal kap (25-cm-30 cm ve 8-10 cm derinliğinde), terazi (0,1 gr duyarlı), kaşık (metal kabın iç yüzeyine uygun profilde), cam levha (12*12 cm), spatula.

3.1.5. Basınç Dayanımı (Mukavemet) Tayinleri

Ek yakıt olarak atık yakıt kullanılan ve kullanılmayan çimento numunelerinin basınç dayanımları TS EN 196-3 esas alınarak belirlenmiştir.

3.1.6. Metal Analizleri (TCLP Ekstraksiyonu)

Harç numuneleri, USEPA tarafından önerilen depolama şartlarını simüle eden TCLP ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur.

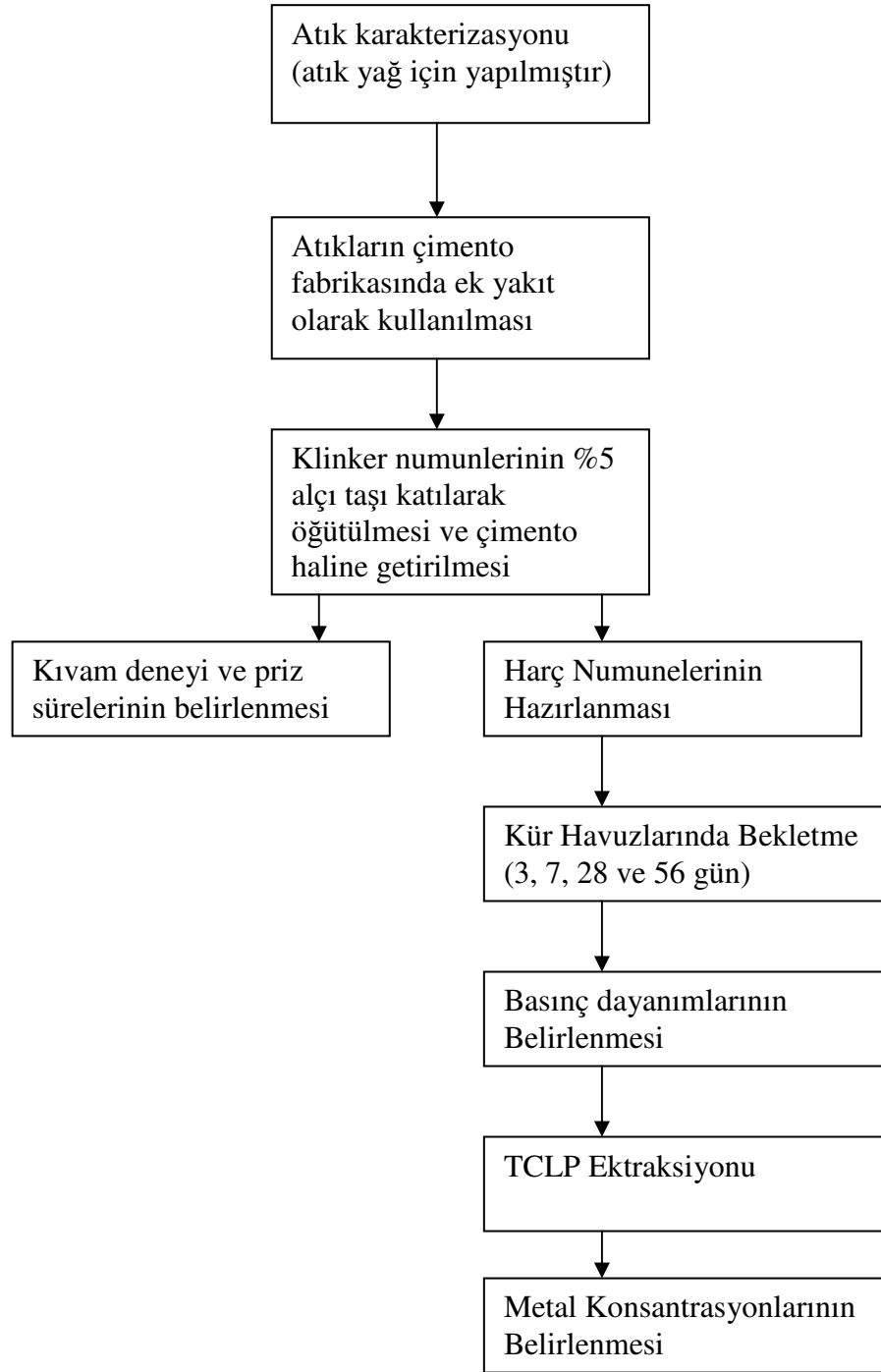
Uludağ Üniversitesi laboratuvarında hazırlanan TCLP ekstraksiyonları ICP –OES Viston-MPX cihazında analiz edilerek metal konsantrasyonları belirlenmiştir.

3.2. Deneysel Yaklaşım Planı

Deneysel çalışmalar Şekil 3.1.'de gösterilen akım şemasına bağlı kalınarak yürütülmüştür.

İlk aşamada, klinker üretiminde kullanılan yakıtların analizi yapılmıştır. Kullanılan kömürlerin analizi üretim yapan çimento fabrikası tarafından yapılmış ve buradan alınan sonuçlar kullanılmıştır. Ek yakıt olarak farklı oranlarda kullanılan atık lastik ve atık yağın kimyasal özellikleri literatür çalışmaları ve yapılan analizlerle tespit edilmiştir. Atık lastik ve atık yağın ilave yakıt olarak kullanıldığı klinkerlerden numuneler alınmış ve bu numuneler çimento fabrikasında farklı ebatlardaki bilyelerden oluşan öğütme makinasında öğütülerek çimento haline getirilmiş ve incelik oranları belirlenmiştir. Hazırlanan çimento numunelerinden pasta numuneleri hazırlanmış, priz başlangıç ve priz bitiş süreleri tayin edilmiştir.

Çimento numunelerinin basınç dayanımlarının tespit edilebilmesi için harç numuneleri hazırlanmış, kür havuzlarında bekletilmiş, 3, 7, 28 ve 56 günlük kür süreleri sonunda mukavemet değerleri ölçülmüştür. 28. gün sonunda kırılan harç numunelerine TCLP ekstraksiyonu uygulanmış ve metal konsantrasyonları tespit edilmiştir. Bulunan metal konsantrasyon değerleri EPA ve TAKY'deki sınır değerleri sağlayıp sağlamadığı incelenmiştir.



Şekil 3.1. Deneysel Çalışma Akım Şeması

3.3. Numunelerin Hazırlanması

Yapılan çalışmada, farklı oranlarda atıkların ek yakıt olarak kullanılmasıyla üretilen çimento numuneleri ile atık yakıt kullanılmadan üretilen referans çimento numuneleri kullanılmıştır.

3.3.1. Klinker Üretimi

Atık lastik ve atık yağların ek yakıt olarak kullanıldığı tam ölçekli çimento fabrikasından alınan klinker numuneleri deneysel çalılarımızda kullanılmıştır.

3.3.2. Klinkerden Çimento Üretimi

Klinker numunelerine %5 oranında alçı taşı karıştırılarak farklı ebatlardaki bilyelerden oluşan değirmende öğütülerek çimento haline getirilmiştir. Öğütme esnasında incelik oranları da belirlenmiştir.

3.3.3. Priz Başlangıç ve Priz Bitiş Sürelerinin Belirlenmesinde İzlenen Yol

1. Denev sırasında vikat halkası içindeki hamur her türlü sarsıntıya karşı korunur.
2. Vicat aletine iğne takılır ve aletin üst tablasına 27,5 gr'lık bir ağırlık konur.
3. Aletin göstergesi iğne cam levhaya değdiği zaman sıfırı gösterecek şekilde ayarlanır ve vikat iğnesi hamurun üst yüzeyine dokunacak kadar indirilir ve yan taraftaki vida ile sıkıştırılır.
4. Vida gevşetilerek iğnenin hamur içine serbest şekilde girmesi sağlanır. Başlangıçta hamur yumuşak olduğundan vida hafifçe gevşetilmeli iğnenin birden düşmesi önlenmelidir.
5. Çimento hamuruna batan iğne, cam levhaya 3mm – 5 mm uzaklıkta kaldığı anda priz başlamış sayılır.
6. Çimento ile suyun karıştırıldığı andan prizin başladığı ana kadar geçen zaman, priz başlama süresini verir.
7. Priz sona erme süresinin tespiti için prizin başlamasından sonra iğne her 15 dakikada bir batırılmalıdır.
8. İğnenin hamura en çok 1 mm girebildiği kıvam hasıl oluncaya kadar batırıışlara devam edilerek priz bitme süresi tayin edilir.

3.3.4. Mukavemet Değerlerinin Belirlenmesinde İzlenen Yol

1. Her numune için, 450 gr. Çimento numunesi ve su/katı 0,5 olacak şekilde hesaplanan miktarda su tartılır.
2. Karıştırma kabına katı malzeme ve su konur, 2 dakika karıştırılır.

3. 30 saniye sonunda 1350 gr. EN 196-1 CEN standart kumu (RILEM kumu) karıştırma devam ederken yavaş yavaş katılır. Kumun katılması 1 dakika içinde tamamlanır.
4. Toplam olarak 5 dakika sonra harç hazır hale gelir.
5. Kalıp bölmelerinden her birinin içine harç doldurulur ve kaşık ile harç ileri geri yayılarak kalıp içerisinde her tarafta aynı yükseklikte olması sağlanır.
6. Vibrasyon aleti numunenin kalıba tam olarak oturması sağlanıncaya kadar çalıştırılır (yaklaşık 10-15 saniye)
7. Kalıplar 20 ± 1 °C sıcaklık ve en az % 90 nispi nemli bir oda içinde bekletilir ve dökümden 24 saat sonra kalıplar sökülür.
8. Harç prizmaları daha sonra 20 ± 1 °C 'lik içilebilir musluk suyu içinde kırılacakları güne kadar bekletilir. Prizmalar su içinde bütün yüzeylerine su değecek şekilde birbirlerinden ayrı olarak durmalıdırlar.
9. Belirlenen periyotlarda (3, 7, 28 ve 56. gün) kalıplar kür havuzundan alınarak, preste (EŞEL EŞL. 25.001.B-015) 3 farklı noktadan kırılarak ortalama değer bulunur.

3.3.4. Sızma Testleri (TCLP Ekstraksiyonu)

Kullanılan atık yakıtların klinkerin yapısına girmesi nedeniyle elde edilen çimento numunelerinde 28 günlük kür süreleri sonucunda sızma deneyleri yapılmıştır.

Sızma testleri için kullanılan TCLP metodunda depolama sahalarında oluşacak ortam şartları simule edilmektedir. Atık örnekleri, 9.5 mm'lik elekten geçirilecek şekilde öğütülür. Sıvılar ise 0.6-0.8 µm borosilikat cam yünü filtre kağıdından 50psi'lik basınç uygulanarak geçirilir. TCLP için atıkların alkalinitesine ve tamponlama kapasitesine bağlı olarak 2 tampon asit çözeltisi seçeneği önerilir. 1. çözeltinin pH'ı 5, 2.çözeltinin pH'ı 3 civarındadır. Sızdırma çözeltisi atığa sıvı/katı 20:1 olacak şekilde ilave edilerek ekstraktöre konur ve 18 saat karıştırılır. Sonuçta oluşan sızdırma çözeltisi filtre edilir ve ayrılan sıvı atık fraksiyonuyla analiz edilmek üzere birleştirilir(USEPA 1999).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Atık Yağ Analizi

Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği Madde 22’de I. ve II. kategori atık yağlar ile I. kategori yağların geri kazanım işlemleri sonucunda baz yağ veya petrol ürünü kalitesi tutturulamayan atık yağlar çimento fabrikaları, alçı fabrikaları, kireç fabrikaları, kil kurutma fırınları, demir-çelik yüksek fırınları, enerji santralleri ile atık yakma tesislerinde mevcut yakıtı ilave yakıt olarak kullanılabilir. Atık yağları yakabilmek için lisans talebinde bulunan tesislerde deneme yakmasının yapılması zorunludur. Deneme yakmasının amacı, Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği’nde yer alan emisyon sınır değerlerinin atık menüsü ve atık besleme hızına bağlı olarak tesis tarafından karşılanabileceğini göstermektir.

Atık yağ analizi yapılmış ve çizelge 4.1.’de analiz yöntemleri ile birlikte verilmiştir. Analiz raporu incelendiğinde, Atıkların Ek Yakıt Olarak Kullanılmasında Uyulacak Genel Kurallar Hakkında Tebliğ’de (2005) ek yakıt olarak kullanılmasına izin verilen II nci kategori atık yağlar sınıfında yer aldığı görülmektedir. Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliğinde 13 ve 16 ana kodu ile verilen atık yağların, analiz sonucunun kategori II olması durumunda R – ilave yakıt olarak kullanılabilirleri belirtilmiştir (TAKY 2005).

Çizelge 4.1. Atık Yağ Analiz Raporu

Kirleticiler	Metot	Analiz Sonucu Ortalama	Müsaade Edilen Sınır Değerleri		
			I. Kategori	II. Kategori	III Kategori
Arsenik	EPA 7061 A	0,63±0,02	<5 ppm.	5 ppm.	>5 ppm.
Kadmiyum	EPA 7130	<0,20	<2 ppm.	2 ppm.	>2 ppm.
Krom	EPA 7190	9,66±0,19	<10 ppm.	10 ppm.	>10 ppm.
Klorür	ASTM D 1317-89 IP 118/84	48,6±0,8	<200 ppm.	2000 ppm.	>2000 ppm.
Kurşun	EPA 7420	<2,0	<100 ppm.	100 ppm.	>100 ppm.
Toplam Halojenler	EPA 9253	399,6±3,6	<200 ppm.	2000 ppm.	>2000 ppm.
Parlama Noktası	ASTM D56	140,0±1,0	>38 °C	38 °C
Poliklorür Bifenil (PCB)	EPA 8082	<10	<10 ppm.	50 ppm.	>50 ppm.

4.2. Atık Lastik Analizi

Atık lastikler için Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliğinde madde 48’de özel atıklar olarak değerlendirilmiştir (TAKY 2005). Atık Lastiklerin Yönetimi ile ilgili olarak Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından taslak yönetmelik hazırlanmış olup, henüz yürürlüğe girmemiştir. Bu nedenle bu çalışmada taslak yönetmelik hükümleri yer almamıştır. Atıkların Ek Yakıt Olarak Kullanılması İle İlgili Tebliğ’de ek yakıt olarak kullanılacak atıklar arasında sınıflandırılmakta fakat atık lastiklerin analizi konusunda herhangi bir hüküm bulunmamaktadır. Bu nedenle atık lastik analizi yapılmamış literatür değerleri çizelge 4.2.’de kullanılmıştır.

Çizelge 4.2. Parçalanmış Lastik Tipik Analizi (<http://www.rma.org/getfile.cfm>)

Tanımlama	% Ortalama Değer
Kül	4,81
Carbon	84,39
Hidrojen	7,13
Azot	0,24
Kükürt	1,24
Oksijen	2,19
Toplam	100
Doğal Mineral Analizler	
Zn	1,53
Ca	0,380
Fe	0,323
Cl	0,150
Cr	0,0098
Fl	0,0010
Cd	0,0006
Pb	0,0065
Diğer bulunabilen alt limitler	
Isıl değer	37798 Kj/kg
Lastikten Üretilmiş Yakıt Yanma karakteristikleri	36053 °C
Lastik tutuşması (parlama noktası)	288-343
Yanma başlangıcında karbon	450
Yanma sonunda karbon	650

4.3. Petrokok ve Linyit Analizi

Çimento üretiminde konvansiyonel yakıt olarak kullanılan petrokok ve linyit analizleri çimento fabrikaları tarafından rutin olarak yapılmaktadır. Çizelge 4.3.'de klinker numunelerin üretimi esnasında yapılan analiz sonuçları kullanılmıştır.

Çizelge 4.3. Petrokok ve Linyit Analizi

Ay: 01/01 - 30/06 / 2005	LİNYİT	PETROKOK
(Kaba Rutubet)	11,05	7,99
(Bünye Rutubeti)	2,44	0,50
(Toplam Rutubet)	13,21	8,45
Havada Kuru Kömür(% 0 sulu)Kül	7,74	0,56
Kuru Kömür Kül	7,90	0,56
Orjinal Kömür Külü	6,89	0,52
Havada Kuru Köm.Yanan Kükürt	0,42	4,37
Havada Kuru Köm.Yanmayan Kükürt	0,09	0,47
Toplam Kükürt	0,51	4,84
Uçucu Madde K.K.	33,71	12,05
Havada Kuru Köm.Üst Kalori.(Kcal/Kg.)	7038	8427
Havada Kuru Köm.Alt Kalori.(Kcal/Kg.)	6750	8188
Kuru Köm.Üst Kalori.(Kcal/Kg.)	7212	8469
Kuru Köm.Alt Kalori.(Kcal/Kg.)	6934	8250
Orijinal Köm.Üst Kalori (Kcal/Kg.)	6261	7753
Orijinal Köm.Alt Kalori (Kcal/Kg.)	5948	7507

4.4.Klinker Analizi

Üretilen klinker numunelerinin kimyasal ve fiziksel analiz sonuçları çizelge 4.4. ve 4.5. 'de verilmiştir. Çizelgeler incelendiğinde, atık yakıt kullanılan klinker numunesi ile referans numunede ölçülen parametrelerde TS EN 197-1 standardında belirtilen standart değerlerin sağlandığı görülmektedir.

Çimentonun dört ana bileşeni, gerek su ile reaksiyon hızları ve çıkardıkları ısı miktarları, gerekse çimentonun bağlayıcılık değerine katkıları yönlerinden birbirinden farklı karakter gösterirler. Aşağıda analiz sonucuna göre bu ana bileşenler üzerinde değerlendirme yapılmıştır.

C_4AF ; su ile reaksiyonu fazla olmayıp bağlayıcılık değeri azdır. Klinker numunelerinde belirlenen C_4AF değerlerine bakıldığında referans numune ile atık yakıt kullanılan numuneler arasında belirgin bir fark olmadığı görülmüştür.

C_3A ; su ile çok hızlı reaksiyona girip çok fazla ısı açığa çıkarır, çimento hamurunun çok çabuk katılaşmasına neden olur. Etkisini yavaşlatmak için klinker alçıtışı ile öğütülür. Bağlayıcılık değeri azdır. Sülfatların yıpratıcı etkilerine karşı çimentonun direncini zayıflatır (Yeğinobalı 2003). C_3A çimentonun reaktifliği en fazla olan bileşeni olarak bilinmekle birlikte, esas olarak priz almanın gerçekleşmesinde rol almaktadır (Conner 1990). C_3A değerlerine bakıldığında referans numune ile atık yakıt kullanılan numuneler arasında önemli oranda değişim olmadığı görülmektedir.

C_2S ; su ile reaksiyonu yavaştır, az miktarda ısı açığa çıkarır. Yüksek olan bağlayıcılık özelliği kendini ileri yaşlarda gösterir.

C_3S ; su ile reaksiyonu ve ortaya çıkan ısı orta değerlerdedir. Yüksek bağlayıcılık özelliği ilk yaşlardan itibaren etkilidir.

Portland çimentoları ana bileşenleri arasında çimentonun bağlayıcılığını etkileyen C_3S ve C_2S bileşenleridir. Her iki bileşenin de uzun vadede (28 gün ve sonrasında) çimentonun bağlayıcılık özelliğinin yüksek olmasını sağlarlar. C_3S değeri referans numunede en yüksek, C_2S değeri ise en düşük oranda bulunmaktadır. Atık yakıt oranlarının artış oranı ile karşılaştırıldığında, belirgin bir değişim olmadığı görülmekle birlikte referans numune ile farklı olduğu tespit edilmiştir. Literatürde, tipik bir Portland çimentosu için ağırlıkça C_3S ve C_2S toplamı %72 olarak verilmektedir (Conner, 1990). Bu oran, atık yakıt kullanarak ürettiğimiz tüm çimento numunelerinde sağlanmıştır.

Bu dört parametrenin oranları değiştirilerek istenilen özellikte çimento üretilmesi mümkün olmaktadır.

Klinker bileşimin geri kalan küçük (% 10 civarında) bölümü serbest CaO, MgO ile alkali oksitler ve SO_3 bulunur. İleride çimento ürünlerinde hacim genleşme ve çatlamalara yol açma olasılıklarından dolayı bu oksitlerin miktarları sınırlandırılır. Bizim çalışmamızda SO_3 parametresinin tüm numunelerde TS EN 197-1'de standart değer olan %4 değerinden düşük olduğu tespit edilmiştir. Yakıt içerisindeki sülfür, KCl, KSO_4 , $NaSO_4$ gibi tuzların fırın içerisinde halkalar oluşturmasını tetikleyerek

fırının tıkanmasına ve çalışma koşullarının olumsuz etkilenmesine neden olabilmektedir. Bu nedenle yakıtların yüksek oranlarda sülfür içermesi istenmemektedir (Anonim 1999; Pipilikaki ve ark. 2005).

Alternatif yakıtların ısı değeri minimum 15000 kJ/kg olması istenmektedir (Richardson, 1995; Anonim 1999). Atık lastiğin ısı değeri 37798 kJ/kg olup limit değeri sağlarken, ağırlıkça %83 seviyesindeki karbon içeriğinin de yanma özelliklerini olumlu etkilediği sonucuna varılmıştır. Çalışmamızda, tam ölçekli fırının, lastik içerisindeki mevcut sülfür içeriğinden olumsuz etkilenmediği, dolayısıyla mevcut sülfür içeriğinin soruna sebep olacak düzeylerde olmadığı görülmüştür.

Çimento içerisinde izin verilen Cl miktarı %0,1'den az olması gerekir. Kimyasal analiz çalışmaları sonucunda gerek referans numunede gerekse atık yakıt kullanılan numunelerde Cl içeriğinin sınır değerin %1'i seviyelerinde olduğu, atık lastik ve atık yağ kullanımının klinkerin Cl içeriğini arttırmadığı sonucuna varılmıştır. Buradan atık yakıt kullanımının korozyonu artırıcı bir etkisinin bulunmadığı söylenebilir.

Tipik çimento numunesinde, CaO değerinin %60-67 ve MgO değerinin %0,1-4 aralığında olması istenir. Tüm numunelerde bu oranlar sağlanmakla birlikte çizelge 4.4.'de görüldüğü gibi referans numunede en yüksek oranı göstermektedir. CaO, MgO, C₃S ve C₂S parametreleri dışında diğer parametrelerde referans numune ile atık yakıt kullanılan numuneler arasında %0,83-%1,5 oranında farklılık olduğu tespit edilmiştir. Ortalama % 1 oranındaki farklılığın klinkerde belirgin bir değişim olmadığı görülmektedir. Çimento içerisinde yüksek MgO varlığında, Ca(OH)₂ yerine Mg(OH)₂ oluşumu gerçekleşmektedir. Mg(OH)₂ de sertleşen çimentonun kırılma dayanımına neden olmaktadır (Neville 1981). Conner (1990) tarafından bildirildiğine göre, çimentoda tipik MgO içeriği %1,4 , CaO içeriği %65 dolaylarındadır. Bizim çalışmamızda üretilen klinker numunelerinde MgO oranı %0,94-%0,99 ve CaO oranı %65 değerini sağlamaktadır.

Buradan atık yakıt kullanımının klinkerin kimyasal kompozisyonu üzerinde belirli bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

Çizelge 4.4. Klinker Numunelerindeki Kimyasal Kompozisyonların % Dağılımları

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Cl	Ti ₂ O	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A
Referans Numune	65,86	21,08	5,34	3,74	0,99	0,9294	0,0262	0,22	1,41	59,29	15,71	11,39	7,81
% 2 Atık Yakıt	65,39	21,68	5,45	3,72	0,96	0,8798	0,0274	0,22	0,90	51,51	23,29	11,31	8,15
% 3 Atık Yakıt	65,71	21,40	5,48	3,68	0,96	0,8650	0,0306	0,22	0,78	51,50	22,51	11,20	8,29
% 4 Atık Yakıt	65,41	21,72	5,51	3,77	0,98	0,8820	0,0294	0,22	0,77	49,90	24,63	11,46	8,23
% 7 Atık Yakıt	64,91	21,00	5,28	3,81	0,95	1,13	0,0216	0,21	2,04	51,83	21,11	11,61	7,54
% 9 Atık Yakıt	65,57	21,13	5,18	3,65	0,95	0,99	0,0241	0,22	1,56	55,78	18,49	11,11	7,56
% 11 Atık Yakıt	65,04	21,55	5,23	3,83	0,94	1,06	0,0228	0,21	1,43	49,73	24,27	11,66	7,38
% 12 Atık Yakıt	65,05	21,64	5,26	3,74	0,97	1,00	0,0240	0,22	1,49	50,65	23,83	11,37	7,61
% 14 Atık Yakıt	65,39	21,28	5,18	3,88	0,97	0,96	0,0235	0,21	1,34	54,80	19,67	11,80	7,16
% 15 Atık Yakıt	65,62	21,26	5,24	3,71	0,95	1,01	0,0245	0,22	1,46	54,88	19,56	11,30	7,60
% 16 Atık Yakıt	65,43	21,49	5,23	3,80	0,94	0,97	0,0249	0,22	1,32	53,30	21,39	11,56	7,44

Klinker numunelerinde fiziksel kompozisyon olarak blaine değerleri tespit edilmiştir. Blaine, özgül yüzey olarak ifade edilir. Blaine aleti kullanarak ve hava geçirgenliği prensibine uyarak 1 g çimento numunesindeki tanelerin toplam yüzeyi cm² cinsinden belirlenir.

Birim ağırlıktaki taneciğin kapladığı alan olarak ifade edilen Blaine (spesifik yüzey alanı) arttıkça su ile temas eden tanecik alanı da artmaktadır. Çimento tanecikleri ile su arasındaki temasın artması hidrasyon reaksiyonlarını artırır (Conner 1990). Blaine'nin etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada basınç dayanım değerlerinin yükseldiği görülmüştür (Singh ve Garg 1999). Atık yağ küllerinin klinker fırınına beslendiği bir çalışmada, kül oranının artmasıyla Blaine değerlerinin de arttığı görülmüştür (Trezza and Scian 2000). Atık yakıt kullanılarak üretilen klinker numunelerinde blaine değerlerinde % 1 oranında değişim olduğu görülmektedir. Çizelge 4.5. 'de klinker numunelerinin blaine değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.5. Klinker Numunelerindeki Fiziksel Kompozisyonları

	Blaine (cm ² /g)
Referans Numune	3090
% 2 Atık Yakıt	3180
% 3 Atık Yakıt	3170
% 4 Atık Yakıt	3140
% 7 Atık Yakıt	3130
% 9 Atık Yakıt	3120
% 11 Atık Yakıt	3210
% 12 Atık Yakıt	3180
% 14 Atık Yakıt	3140
% 15 Atık Yakıt	3180
% 16 Atık Yakıt	3180

4.5.PÇ 42,5 Çimento Analizi

Klinkerlerin öğütülmesi sonucunda elde edilen çimento numunelerinde kimyasal kompozisyon yapılmamış, fiziksel kompozisyonda ise incelik değerleri alınmıştır. Klinker numunelerinin kimyasal kompozisyon değerleri incelendiğinde, PÇ 42,5 portland çimentosu referans değerleriyle benzer olduğu görülmüştür. Bu nedenle yeniden kimyasal analize tabi tutulmamıştır.

Çimento inceliği, % olarak çimento standartlarında belirtilen büyüklükte göz açıklıklı eleklerden elendikten sonra, bu elekler üzerinde kalan miktar olarak ifade edilir (Erdoğan 1995). Çimento inceliği ya da çimentonun öğütüldüğü incelik terimleri toz çimento tanelerinin ortalama boyutu olarak da ifade edilir. Ağırlıkları aynı olan iki çimento numunesinde, daha ince tanelerden oluşan içerisinde daha çok sayıda çimento tanesi bulunur. Çimentonun inceliği arttıkça tane sayısında artma olmakta ve bu nedenle, su ile temas edebilecek yüzey fazlaşmaktadır. O bakımdan, ince olarak öğütülmüş çimentolarda kimyasal reaksiyonlar daha hızlı ve daha iyi gelişmektedir. İncelik arttıkça çimentoda açığa çıkan ısı hızında da artma olmaktadır.

Klinker numuneleri çimento haline getirilirken tespit edilen incelik oranları çizelge 4.6.'da verilmiştir. Referans numune ile atık yakıt kullanılan numuneler arasında incelik oranlarında belirgin bir değişim görülmemiştir.

Çizelge 4.6. Çimento Numunelerindeki Fiziksel Kompozisyonları

	İncelik (%)
Referans Numune	17
% 2 Atık Yakıt	17,4
% 3 Atık Yakıt	18,4
% 4 Atık Yakıt	18,6
% 7 Atık Yakıt	13,8
% 9 Atık Yakıt	17
% 11 Atık Yakıt	23,2
% 12 Atık Yakıt	15,8
% 14 Atık Yakıt	17
% 15 Atık Yakıt	15,6
% 16 Atık Yakıt	17,4

İncelik oranlarına bakıldığında, %13,8 ile % 23,2 arasında değişen oranlarda değerlerin bulunduğu görülmektedir. Beton yapımında optimum incelik değerinin 517 olduğu belirtilmiştir. Referans numunemizde de optimum değer olan %17 incelik değeri görülmektedir. Aynı değer %9 ve %14 atık yakıt kullanılarak üretilen çimento numunelerinde de elde edilmiştir. Bu durumda, atık yakıt kullanılmasının çimento incelik değerlerinde etken olmadığı söylenebilir.

Blaine değerleri ile incelik değerleri karşılaştırıldığında, atık yakıt kullanımı ile aralarında herhangi bir bağlantının kurulamayacağı görülmektedir. Değerlerin farklı olması numunelerin diğer özelliklerinden kaynaklanmış olabilir. Yalnız blaine değerlerinin referans numuneden yüksek olması atık yakıt kullanımı ile bağlantılı olabilir. Referans numuneye göre blaine değerlerindeki farklılık atık yakıt oranlarının artmasına rağmen artış oranında olmadığından atık yakıt kullanım oranının artmasıyla blaine değerlerinde de lineer bir artış olmadığını göstermektedir.

4.6. Priz Alma Deneyleri Sonuçları

Çimento üretiminde atık yağ ve atık lastiğin ek yakıt olarak kullanılmasının çimento hidratasyon sürecine etkilerini ortaya koymak için, TS EN 196-3 standardına göre priz başlangıç ve bitiş süreleri belirlenmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, priz başlangıç ve bitiş sürelerinin atık yakıt kullanılarak üretilen çimento numunelerinde, referans numunemiz olan PÇ 42,5 portland çimentosundan daha düşük kaldığı görülmektedir. Atık yakıt kullanımının priz süreleri üzerindeki etkileri ve bunların nedenleri üzerinde değerlendirme yapılabilmesi için bu konuda yapılmış çalışmalar incelenmiştir.

Atık lastiklerin alternatif yakıt olarak kullanıldığı bir çalışmada, priz başlangıç ve priz bitiş sürelerinin uzadığı görülmüştür. Ancak, bizim çalışmamızda priz sürelerinin kısaldığı tespit edilmiştir. Çimentonun priz alma prosesinin yaklaşık 4 saatlik periyodunda özellikle alüminat fazının reaksiyonları baskın durumdadır. Atık lastik içindeki Zn'nun çimento tanecikleri etrafında geçirimsiz tabaka oluşturmak suretiyle priz alma süresini uzattığı bilinmektedir (Asavapisit ve ark. 1997; Pipilikaki ve ark. 2005). Ancak, sunulan çalışmada atık lastik ile birlikte atık yağ da kullanılmıştır. Atık yağın içerisinde bulunan Cr'un priz sürelerinin kısalmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Metallerin klinker ve çimento özelliklerine etkileri konusunda yapılmış bir çalışmada Cr'un priz sürelerini kısalttığı görülmüştür (Murat ve Sorrentino 1996). Kromun çimento üretimine etkilerinin araştırıldığı başka bir çalışmada da benzer şekilde kromun priz sürelerini kısalttığı tespit edilmiştir (Imlach 1975).

Spesifik yüzey alanının büyük olması bu sürecin daha kısa sürede tamamlanmasında etkili olan unsurlardandır. Atık yakıt kullanılarak üretilen klinkerlerin yüzey alanı değerleri konvansiyonel yakıt kullanılarak üretilen klinkerlerin yüzey alanından daha büyüktür. Taneciklerin yüzey alanının büyük olması çimento hidratasyonunu hızlandırmaktadır. Su ile temas sonrasında çimentoda bulunan çeşitli fazların çözülmesiyle sıvı faza geçen Ca^{+2} , Na^+ , K^+ , OH^- iyon miktarını da arttırmış olabilir. Bunu takiben amorf hidratasyon ürünlerinden oluşan ince bir tabaka çimento taneciklerinin etrafını sarar. İnce tabaka nedeniyle kısa bir süre için su-çimento teması engellenmiş olsa da dakikalar sonra reaksiyonlar tekrar başlamakta ve priz başlangıcı gerçekleşmektedir (Conner 1990).

Srilanka'da yapılmış bir çalışmada, lastik küllü dolgu malzemesi olarak % 2,5 - % 10 arasında değişen oranlarda kullanılmış, priz sürelerinin uzadığı ve mukavemet değerlerinin arttığı gözlenmiştir (Alwis ve Thiruchelvam 2005).

Bizim çalışmamızda ise priz süreleri kısılmasına rağmen TS EN 197-1 standart değerinin sağlandığı görülmüştür. Hazırlanan pasta numunelerinde elde edilen priz başlangıç ve priz bitiş süreleri çizelge 4.6.'da verilmiştir. Atık yakıtların ek yakıt olarak kullanım oranlarına göre priz sürelerindeki değişimler aşağıdaki şekillerde görülmektedir. Referans numune ile atık yakıt kullanılan çimento numunelerindeki priz başlama ve priz bitiş süreleri kıyaslandığında %0,07 - %0,42 oranında bir değişim olduğu görülmektedir. % 1'den az olan bu değişim oranları önemsiz kabul edilebilir.

Sonuç olarak referans numuneye göre priz başlangıç ve bitiş sürelerinin kısaldığı tespit edilmiştir. Çalışmada referans numune olarak PÇ 42,5 çimento numunesi kullanılmıştır. Değerlendirmeler PÇ 42,5 çimento özellikleri üzerinden yapılmıştır.

Çalışmamızda kullanılan atık yakıtlara bakıldığında; atık yakıt kullanılan tüm numunelerde priz başlangıç ve priz bitiş süresi değerlerinin referans numuneden düşük olduğu görülmektedir Buna rağmen, tüm numuneler standart değeri sağlamıştır. Çalışmamızda kullanılan numunelerin atık yakıt kullanım oranlarına göre referans numune ile olan farklılıklar % olarak hesaplanmış ve aşağıda tartışılmıştır.

- %2 atık yakıt numunesinde priz başlama süresinde %0,33, priz bitiş süresinde ise %0,26 oranlarında azalma olduğu görülmüştür.
- %3 atık yakıt numunesinde priz başlama süresinde %0,30, priz bitiş süresinde ise %0,26 oranlarında azalma olduğu görülmüştür
- %4 atık yakıt numunesinde priz başlama süresinde %0,35, priz bitiş süresinde ise %0,26 oranlarında azalma olduğu görülmüştür.
- %7 atık yakıt numunesinde priz başlama süresinde %0,40, priz bitiş süresinde ise %0,24 oranlarında azalma olduğu görülmüştür
- %9 atık yakıt numunesinde priz başlama süresinde %0,35, priz bitiş süresinde ise %0,31 oranlarında azalma olduğu görülmüştür

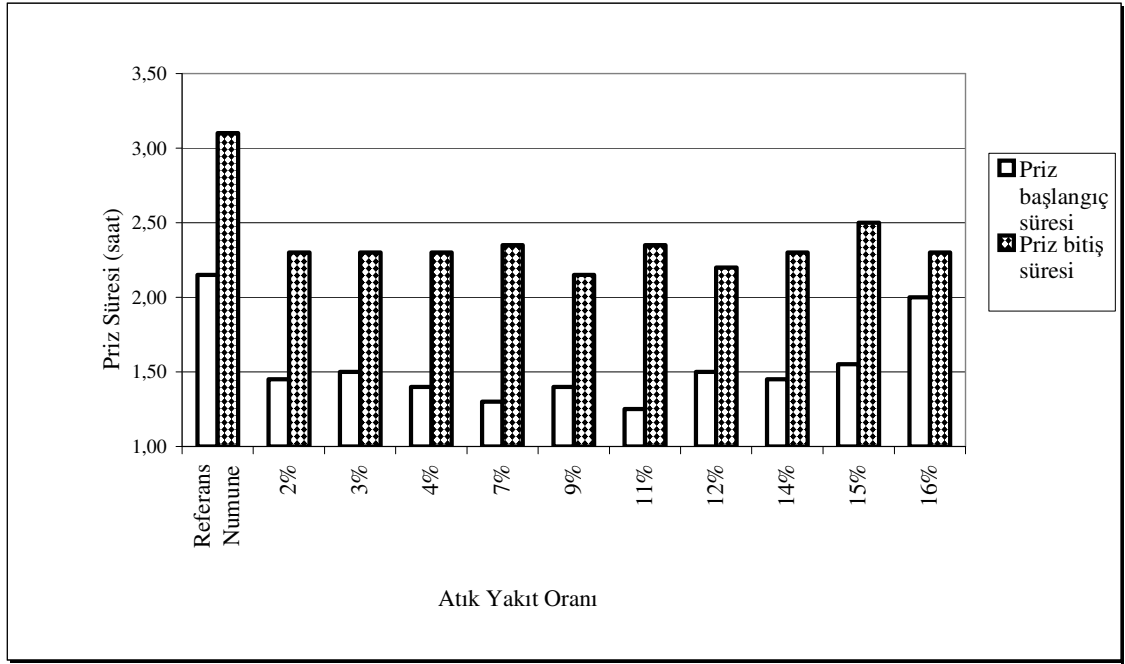
- %11 atık yakıt numunesinde priz başlama süresinde %0,42, priz bitiş süresinde ise %0,24 oranlarında azalma olduğu görülmüştür
- %12 atık yakıt numunesinde priz başlama süresinde %0,30, priz bitiş süresinde ise %0,29 oranlarında azalma olduğu görülmüştür.
- %14 atık yakıt numunesinde priz başlama süresinde %0,33, priz bitiş süresinde ise %0,26 oranlarında azalma olduğu görülmüştür.
- %15 atık yakıt numunesinde priz başlama süresinde %0,28, priz bitiş süresinde ise %0,19 oranlarında azalma olduğu görülmüştür.
- %16 atık yakıt numunesinde priz başlama süresinde %0,07, priz bitiş süresinde ise %0,26 oranlarında azalma olduğu görülmüştür.

Referans numune ve atık yakıt kullanılan diğer numunelerin priz başlangıç ve bitiş süreleri çizelge 4.7.'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Atık Yakıt Kullanım Oranlarına Göre Çimento Numunelerinin Priz Başlangıç ve Bitiş Süreleri

	Priz başlangıç süresi (saat)	Priz bitiş süresi (saat)
Referans Numune	2,15	3,10
2% Atık Yakıt	1,45	2,30
3 % Atık Yakıt	1,50	2,30
4 % Atık Yakıt	1,40	2,30
7 % Atık Yakıt	1,30	2,35
9 % Atık Yakıt	1,40	2,15
11 % Atık Yakıt	1,25	2,35
12 % Atık Yakıt	1,50	2,20
14 % Atık Yakıt	1,45	2,30
15 % Atık Yakıt	1,55	2,50
16 % Atık Yakıt	2,00	2,30

Şekil 4.1.'de tüm numuneler atık yakıt kullanım oranlarına göre referans numune ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.1. Yakıt Kullanım Oranlarına Göre Çimento Numunelerinin Priz Başlangıç ve Bitiş Süreleri

Şekil 4.1.'de referans numune ile atık yakıt kullanımının artış oranlarına göre priz sürelerinin karşılaştırılması görülmektedir. % 1 oranından daha düşük oranda bile olsa, referans numune ile diğer numuneler arasında fark olduğu görülmektedir. Yapılan araştırmalarda da atık yakıt kullanımı ile priz sürelerinde azalma veya artma şeklinde bir değişimin olması atık yakıt kullanımının priz sürelerini etkilediğini göstermektedir. Buna dayanılarak atık yakıt kullanımının çimentonun hidrasyonu üzerinde etkili olduğu söylenebilir. Atık yakıtların içerisinde bulunan ağır metal konsantrasyonları ve türleri priz sürelerinin değişiminde etken olabilir. Bazı ağır metallerin geciktirici etkileri olmasına karşın bazı ağır metallerin hızlandırıcı etkilerinden dolayı priz süreleri farklılık gösterebilir. Çimento numunelerinde eser miktarda da olsa bulunan ağır metallerin etkileşimi de etken faktör olabilir. Bu nedenle, atık yakıt kullanımı ile priz sürelerinin uzaması veya kısalması şeklinde kesin yargıya varılmasının mümkün olmayacağı görülmektedir. Kullanılan atık yakıtların ağır metal içeriklerinin bilinmesi bu konuda yapılacak yorumların da netleşmesine olanak tanıyacaktır. Bizim çalışmamızda, priz sürelerinin kısalmasında kimyasal olarak Cr içeriğinin, fiziksel olarak da spesifik yüzey alanı olarak adlandırılan blaine değerlerinin etken olabileceği sonucuna varılmıştır.

4.7. Basınç Dayanımı (Mukavemet) Deneyleri Sonuçları

Çimento üretiminde atık yağ ve atık lastiğin ek yakıt olarak kullanılmasının çimentonun basınç dayanımına etkilerini ortaya koymak için, TS EN 196-3 standardına göre 3, 7, 28 ve 56 günlük kür süreleri sonucunda tüm numunelerde mukavemet değerleri belirlenmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, tüm kür sürelerindeki mukavemet değerlerinde atık yakıt kullanılarak üretilen çimento numunelerinde, referans numunemiz olan PÇ 42,5 portland çimentosundan çok farklı olmadığı görülmektedir. Atık yakıt kullanımının mukavemet değerleri üzerindeki etkileri ve bunların nedenleri üzerinde değerlendirme yapılabilmesi için bu konuda yapılmış çalışmalar incelenmiştir.

Basınç dayanımının oluşmasında esas olarak çimento yapısındaki C_3S ve C_2S etkilidir (Conner 1990). C_3A ise 1. gün ile 3. gün arasındaki mukavemet oluşumunda etkilidir. C_3S ilk dört haftalık süreçte mukavemet gelişimini etkilerken C_2S 'in hidrate olması da özellikle dört haftadan sonraki periyotta, katılaştıran çimentonun mukavemet gelişiminde etkili olacaktır (Neville 1981). Atık lastik ve atık yağ kullanılan numunelerde C_3S ve C_2S toplamının yaklaşık %72 olduğu ve referans numunedeki toplam değerden düşük olmadığı görülmüştür. Tipik bir portland çimentosunda C_3S ve C_2S toplamı %72 olup, bu oran ürettiğimiz tüm çimento numunelerinde sağlanmıştır.

Atık lastiklerin klinker üretiminde ikincil yakıt olarak kullanımıyla ilgili bir çok çalışma yapılmış, çimentonun basınç dayanımı değerlerinin olumsuz etkilenmediği görülmüştür (Al-Akhras ve Smadi 2004). Konuyla ilgili bir çalışmada, atık lastik kullanımıyla (%6) yalnızca 1 günlük mukavemet değerlerinde yaklaşık %12'lik bir düşüş olduğu, 3. günden itibaren ise referans numuneden daha iyi sonuçlar elde edildiği görülmüştür (Pipilikaki ve ark. 2005). Bir başka çalışmada, atık lastik parçaları ile çimento harcı hazırlanmış ve basınç dayanımındaki değerlerin yükseldiği tespit edilmiştir (Trezza ve Scian 2004). Li ve ark. (2004) tarafından yapılan atık lastiklerin beton özellikleri üzerine etkisi konulu çalışmada da basınç dayanımının, lastik kullanımıyla arttığı ve bunun lastiğin yapısındaki çelik kemer tel ile sağlandığı sonucuna varılmıştır (Li ve ark. 2004). Atık yağların küllerinin klinker fırınına ek yakıt olarak beslenmesiyle üretilen çimentoların, konvansiyonel yakıt ile üretilen çimentolara

nazaran daha yüksek basınç dayanımı değerlerine sahip olduğu Trezza ve Scian tarafından yapılan bir araştırmada ortaya konmuştur (Trezza ve Scian 2000).

Çinko, hidratasyonun ilk aşamalarında çimento tanecikleri etrafında, geçirimsiz kalsiyum çinko zinkanat ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) çökeleği oluşturarak, reaksiyonların yavaşlamasına neden olmaktadır (Li ve ark., 2004; Hamilton ve Sammes, 1999). Ancak uzun vadede düşük uçuculuk özelliği gösteren Zn'nun, hidroksit formunda C-S-H tarafından tutulması beklenir (Conner,1990; Gougar ve ark., 1996; Achternbosh ve ark., 2003; Li ve ark., 2004). Klinkere Zn ilave edildiğinde ZnO mukavemet değerlerinin bir miktar düşmesine neden olmuştur. Zn bileşiklerinin düşük oranlarda (%1-%2 gibi) mukavemet değerlerini düşürmediği de söylenebilir. Ancak %5 oranında Zn'nun çimentoya ilave edilmesiyle basınç dayanımı değerlerinde bir miktar düşüş beklenebilir (Fernandez ve ark. 2001).

Zn'nun çimentoya ilave edildiği başka bir çalışmada; Zn'nun çimentonun yüksek pH şartlarında (> 8) hidroksit formunda bulunabileceği yorumu yapılmış, ayrıca çimento matriksinin alkali özelliğinin ağır metallerin metal hidrat (Zn) olarak ya da Zn hidroksit olarak ya da Kalsiyum-metal (Zn) bileşikleri oluşturmak suretiyle katı matriks içerisinde tutulabileceği belirtilmiştir (Tashiro ve ark. 1979).

Çalışmamızda kullanılan atık yakıtlara bakıldığında; %2 ve % 3 oranında atık yakıt içeren numunede ilk 3 ve 7 günlük mukavemet değerlerinin düşük olduğu fakat 28. gün ve 56. gün mukavemet değerlerinin daha yüksek olduğu ve 28 günlük PÇ 42,5 mukavemet değerinin sağlandığı görülmektedir. %4 oranında atık yakıt içeren numunede 3 günlük mukavemet değerinin yüksek olduğu 7 günlük değer düşüğü 28 ve 56 günlük değerlerin ise referans numuneden daha yüksek olduğu görülmektedir. % 7 atık yakıt numunesinin referans numune ile paralel artış gösterdiği fakat tüm kür sürelerinde daha yüksek mukavemet değerleri gösterdiği tespit edilmiştir. %9 atık numunesinin tıpkı %4 atık numunesine benzer davranış gösterdiği, 3 günlük değer yükseldiği, 7 günlük değer düşüğü sonra 28 ve 56 günlük değerlerin referans numuneden daha yüksek olduğu görülmektedir. %11 atık numunesinin tıpkı %7 atık yakıt numunesi gibi, referans numune ile paralel artış gösterdiği fakat %7 atık yakıt numunesindeki farklı şekilde davranmış, tüm değerler referans numuneden düşük çıkmıştır. 28 günlük mukavemet değeri standart değer altında çıkmıştır. %12 atık

yakıt numunesinde, 3 günlük mukavemet değerinin yükseldiği, 7 günlük mukavemet değerinin düştüğü, 28 ve 56 günlük mukavemet değerlerinin ise referans numune ile dengelendiği görülmektedir. %14 atık yakıt numunesi de %7 ve %11 atık yakıt numunelerinde olduğu gibi, referans numuneden düşük olmakla birlikte referans numuneye paralel bir artış göstermiştir. %14 atık yakıt numunesinde, 3 günlük mukavemet değeri yükselmiş, 7 günlük mukavemet değeri referans numune ile dengelenmiş, 28 ve 56 günlük değerler ise referans numuneden daha yüksek çıkmıştır. %16 atık yakıt numunesinde ise, 3 ve 7 günlük mukavemet değerlerinin referans numune ile paralel olarak arttığı fakat referans numuneden düşük kaldığı, 28 ve 56 günlük mukavemet değerlerinde ise referans numune ile uyumlu olduğu görülmektedir. Çizelgelerden de görüleceği gibi tüm numunelerde mukavemet değerlerinde atık yakıt kullanılması ile belirgin bir artma veya azalma olmamıştır. Tüm numuneler standart değeri sağlamış, yalnızca %11 atık yakıt numunesinde PÇ 42,5 standart değerinin TS EN 197-1 standardında belirtilen deney sonuçlarının standardın gereklerine uygunluk kriterlerine alt sınır değer olarak belirtilen 40 N/mm^2 değerinden $39,75 \text{ N/mm}^2$ değeri ile yaklaşık %0,01 düşük olduğu görülmektedir.

Çalışmamızda kullanılan numunelerin atık yakıt kullanım oranlarına göre referans numune ile olan farklılıklar % olarak hesaplanmış ve aşağıda tartışılmıştır.

- %2 atık yakıt numunesinde 3 günlük mukavemet değerinde %0,27'lik artma, 7 günlük mukavemet değerinde %0,23 oranında azalma, 28 ve 56 günlük değerlerde yaklaşık %0,05 ve 0,10 oranlarında artma olduğu görülmüştür.
- %3 atık yakıt numunesinde 3 günlük mukavemet değerinde %0,46 artma, 7 günlük mukavemet değerinde %0,11 azalma, 28 günlük mukavemet değerinde %0,12 artma, 56 günlük mukavemet değerinde %0,14 artma görülmüştür.
- %4 atık yakıt numunesinde 3 günlük mukavemet değerinde %0,52 artma, 7 günlük mukavemet değerinde %0,17 azalma, 28 ve 56 günlük mukavemet değerlerinde %0,08 ve %0,12 oranlarında artma olduğu görülmüştür.
- %7 atık yakıt numunesinde 3, 7, 28 ve 56 günlük mukavemet değerlerinde %0,63, %0,14, %0,03 ve %0,06 artma görülmüştür. Tüm kür sürelerinde referans numuneye göre artış eğilimi belirlenmiştir.

- %9 atık yakıt numunesinde 3 günlük mukavemet değerinde %0,37 artma, 7 günlük mukavemet değerinde %0,11 azalma, 28 ve 56 günlük mukavemet değerlerinde %0,15 ve %0,16 oranlarında artma olduğu görülmüştür.
- %11 atık yakıt numunesinde 3, 7, 28 ve 56 günlük mukavemet değerinde %0,30, %0,17 , %0,09 ve %0,06 oranlarında azalma olduğu görülmüş, numunede genel olarak referans numuneye göre azalma eğilimi gözlenmiştir.
- %12 atık yakıt numunesinde 3 günlük mukavemet değerinde %0,78 artma, 7 günlük mukavemet değerinde %0,08 azalma, 28 ve 56 günlük mukavemet değerlerinde %0,006 ve %0,02 oranlarında artma olduğu görülmüştür.
- %14 atık yakıt numunesinde 3 ve 7 günlük mukavemet değerlerinde %0,20 ve %0,05 oranlarında 28 ve 56 günlük mukavemet değerlerinde ise %0,01 ve 0,02 oranlarında azalma olduğu görülmüş, numunede genel olarak %11 atık yakıt numunesinde olduğu gibi, referans numuneye göre azalma eğilimi gözlenmiştir.
- %15 atık yakıt numunesinde 3 günlük mukavemet değerinde %0,42 artma, 7 günlük mukavemet değerinde %0,01 azalma, 28 ve 56 günlük mukavemet değerlerinde %0,09 ve %0,12 oranlarında artma olduğu görülmüştür.
- %16 atık yakıt numunesinde 3 ve 7 günlük mukavemet değerlerinde %0,22 ve %0,20 azalma, 28 ve 56 günlük mukavemet değerlerinde %0,05 ve %0,08 oranlarında artma olduğu görülmüştür.

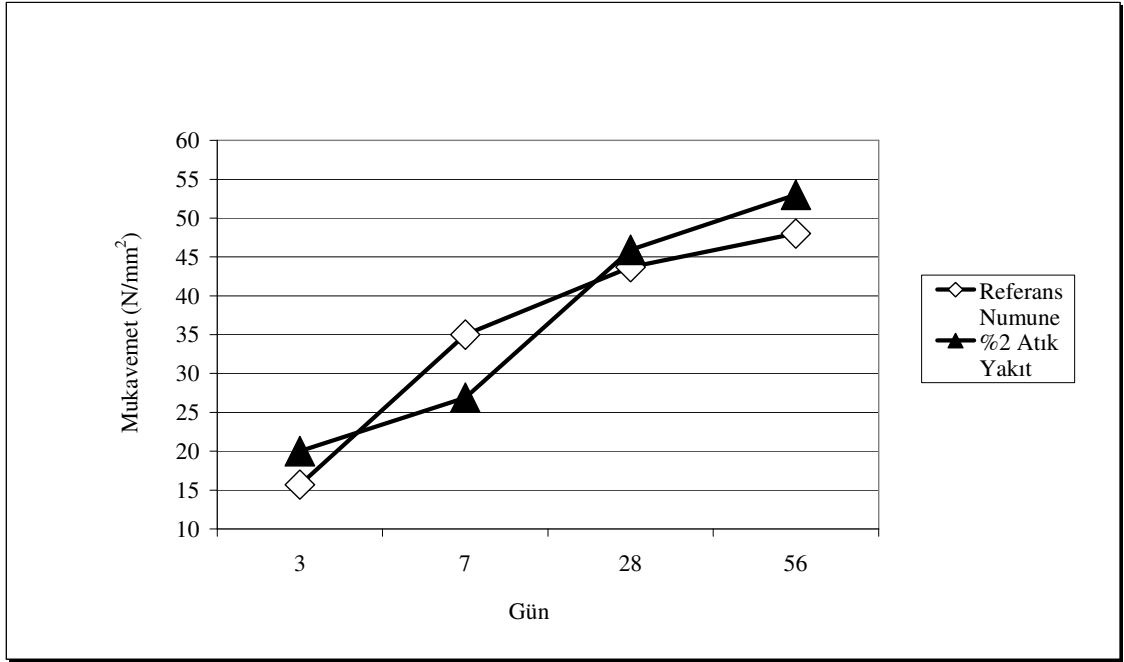
Tüm numunelerdeki % değişim oranları incelendiğinde, 3 günlük mukavemet değerlerindeki değişim oranının %0,20 ile %0,78 arasında bulunduğu görülmüş, sadece %11, %14 ve %16 atık yakıt kullanılan numunelerde referans numuneye göre azalma eğilimi görülmüştür. 7 günlük mukavemet değerlerindeki değişim oranlarının %0,23 ile %0,14 arasında olduğu görülmüş, sadece % 7 atık yakıt numunesinde artma olduğu, diğer tüm numunelerin referans numuneye göre mukavemet değerlerinin azaldığı görülmüştür. Buradan 7 günlük mukavemet değerlerinin atık yakıt kullanımı ile en yüksek %0,23'lük bir düşme oranının önemsiz olduğu sonucu çıkarılabilir. 28 günlük mukavemet değerlerindeki değişim oranının %0,09 ile %0,15 arasında olduğu görülmüş, %11 ve %14 atık yakıt oranında %0,09 ve %0,01'lik bir azalma olduğu tespit edilmiş, diğer tüm numunelerin referans numuneye göre artma eğilimde olduğu

görülmüştür. Özellikle PÇ 42,5 portland çimentosunda 28 günlük değer dikkate alındığında atık yakıt kullanımının çimentonun mukavemet değerlerini olumsuz etkilemediği söylenebilir. 56 günlük mukavemet sonuçlarındaki değişim oranının %0,05 ile %0,14 arasında olduğu görülmüş, %11 ve %14 atık yakıt kullanılan numunelerde %0,06 ve %0,02 oranlarındaki değişim oranlarının 28 günlük değişim oranları ile benzerlik gösterdiği görülmektedir. Buradan çıkarılacak sonuç, 3 ve 7 günlük sonuçlar referans numuneye göre nispeten düşük olsa bile 28 ve 56 günlük mukavemet değerleri standart değere çok yakın olmaktadır. % 1'den az olan değişimler önemsiz kabul edilebilir. Çizelge 4.8.'de referans numune ile atık yakıt kullanılan numunelerin 3,7,28 ve 56 günlük kür süreleri sonunda ölçülen mukavemet değerleri verilmiştir.

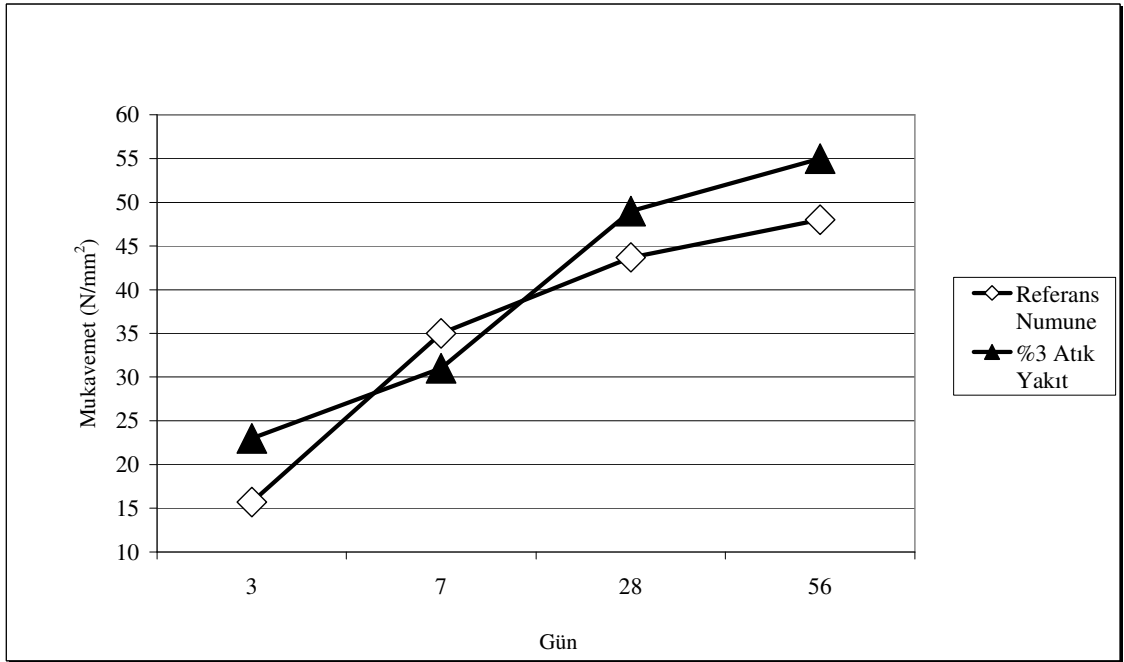
Çizelge 4.8. Atık Yakıt Oranlarına Göre Mukavemet Değerleri

SIRA NO	BASINÇ DAYANIMLARI (N/mm ²)			
	3 GÜN	7 GÜN	28 GÜN	56 GÜN
Referans Numune	15,69	35	43,7	48
% 2 Atık Yakıt	20	26,9	45,9	53
% 3 Atık Yakıt	23	31	49	55
% 4 Atık Yakıt	24	29	47,5	54
%7 Atık Yakıt	25,6	39,9	45,3	51
%9 Atık Yakıt	21,6	31,1	50,3	56
%11 Atık Yakıt	10,93	29	39,76	45
% 12 Atık Yakıt	28	32	44	49
%14 Atık Yakıt	12,5	33	43,1	47
% 15 Atık Yakıt	22,4	34,5	47,87	54
%16 Atık Yakıt	12,1	27,8	45,9	52

Şekil 4.2.-4.11'de %2-%16 arasında atık yakıt kullanım oranlarına göre referans numune ile karşılaştırılmıştır.

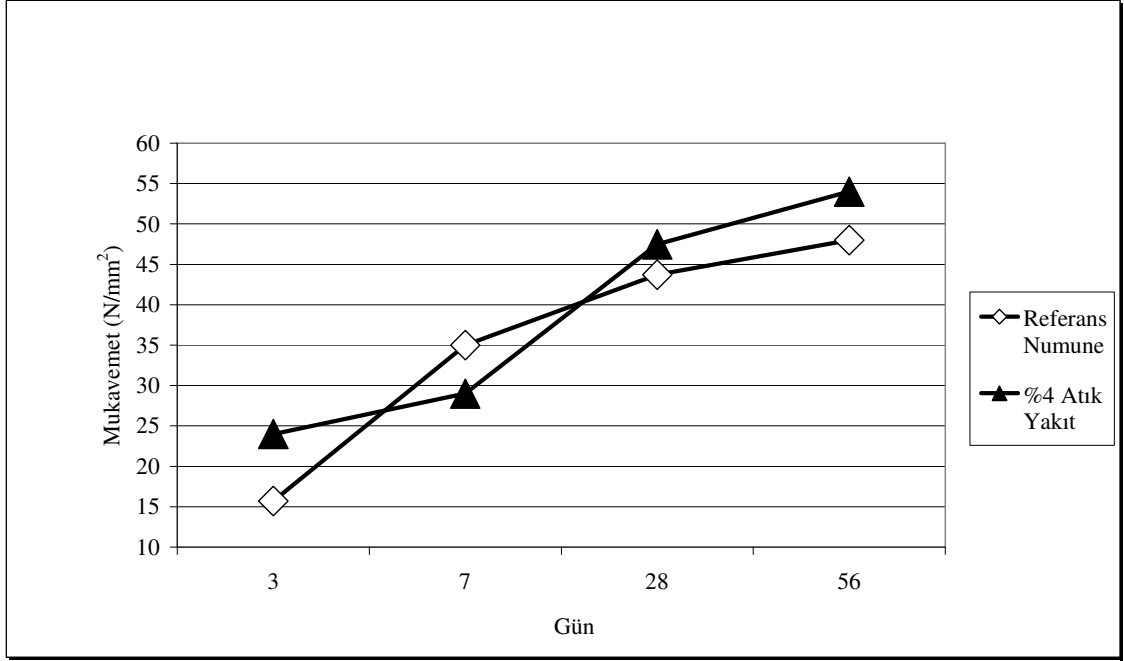


Şekil 4.2. % 2 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Mukavemet Değerleri

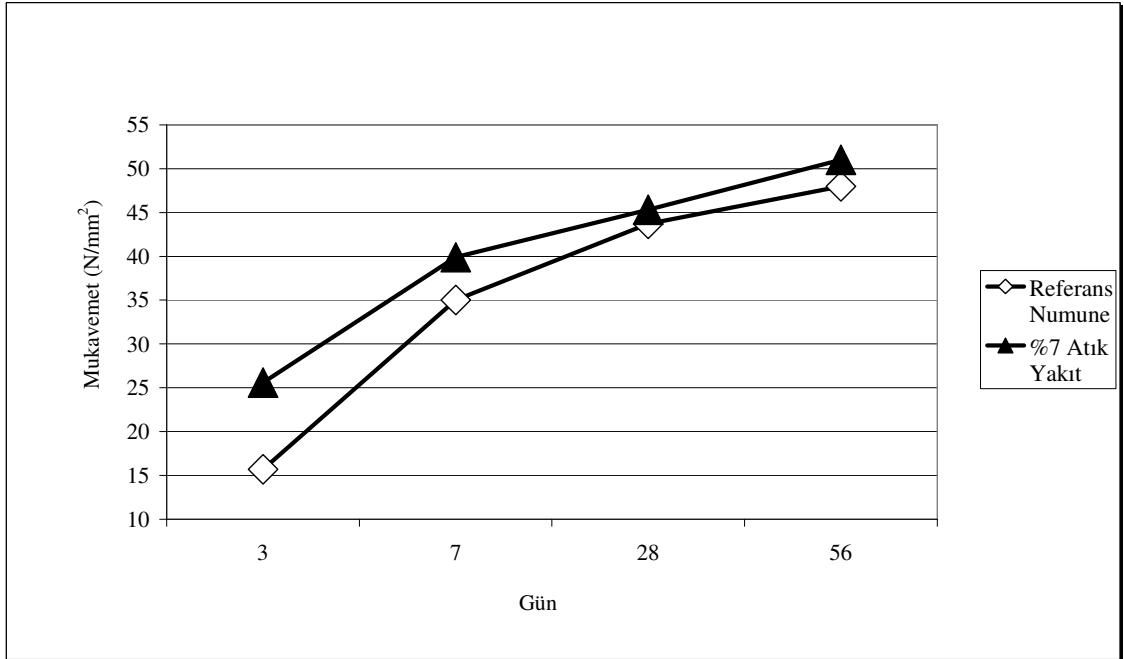


Şekil 4.3. % 3 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Mukavemet Değerleri

%2 ve %3 atık yakıt numunelerindeki mukavemet değerlerinin referans numune ile tüm kür sürelerinde paralel değişim gösterdiği şekil 4.2. ve 4.3.'de görülmektedir.

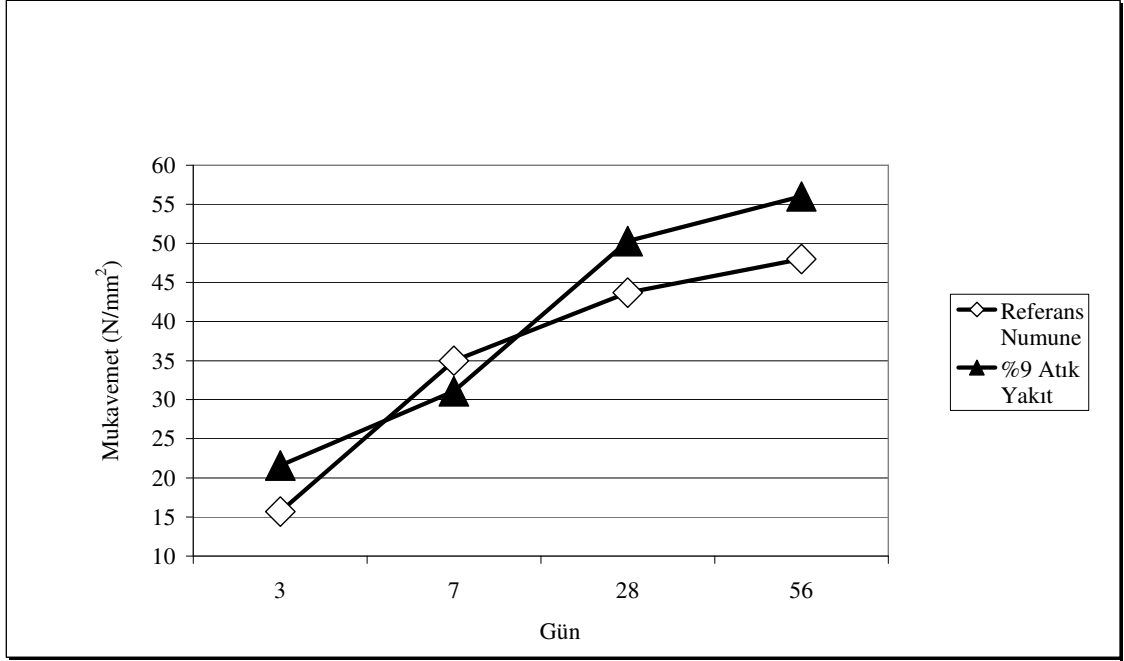


Şekil 4.4. % 4 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Mukavemet Değerleri

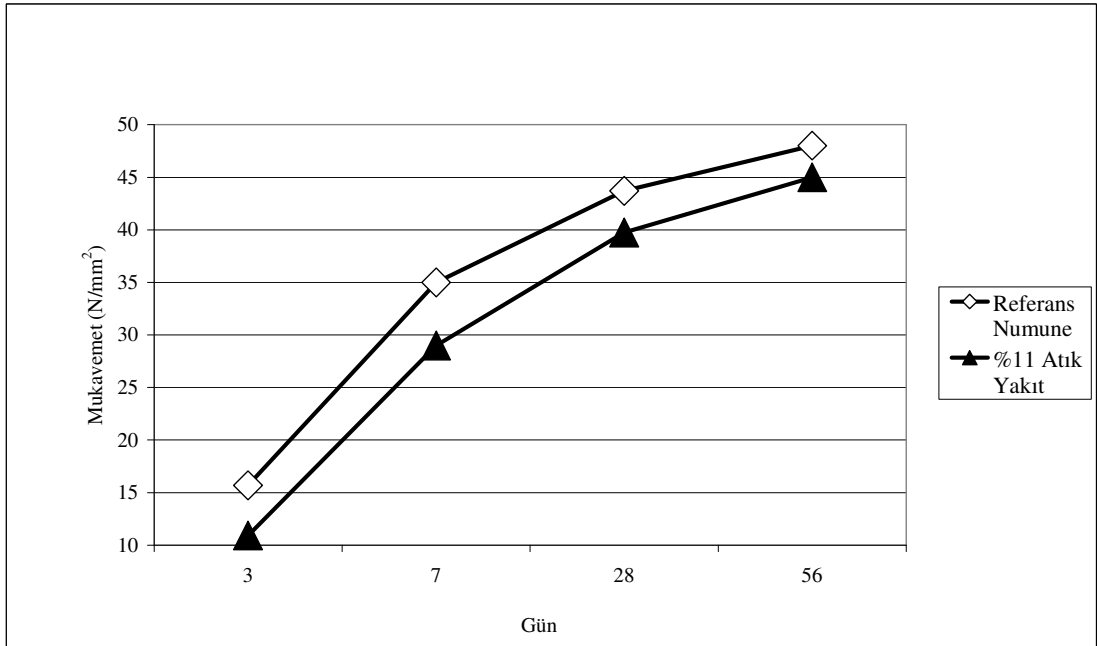


Şekil 4.5. % 7 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Mukavemet Değerleri

%4 atık yakıt numunesinin 7 günlük mukavemet değerinin referans numuneden düşük olduğu şekil 4.4.'de görülmektedir. Şekil 4.5.'de verilen %7 atık yakıt numunesinin referans numune ile paralel olduğu görülmektedir.

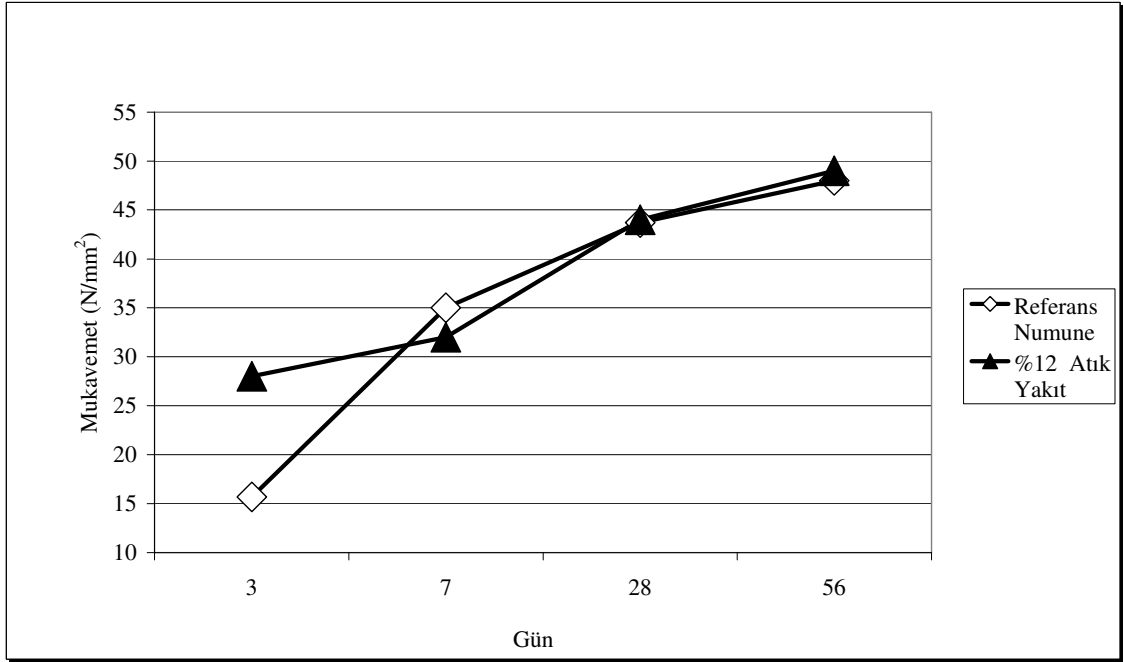


Şekil 4.6. % 9 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Mukavemet Değerleri

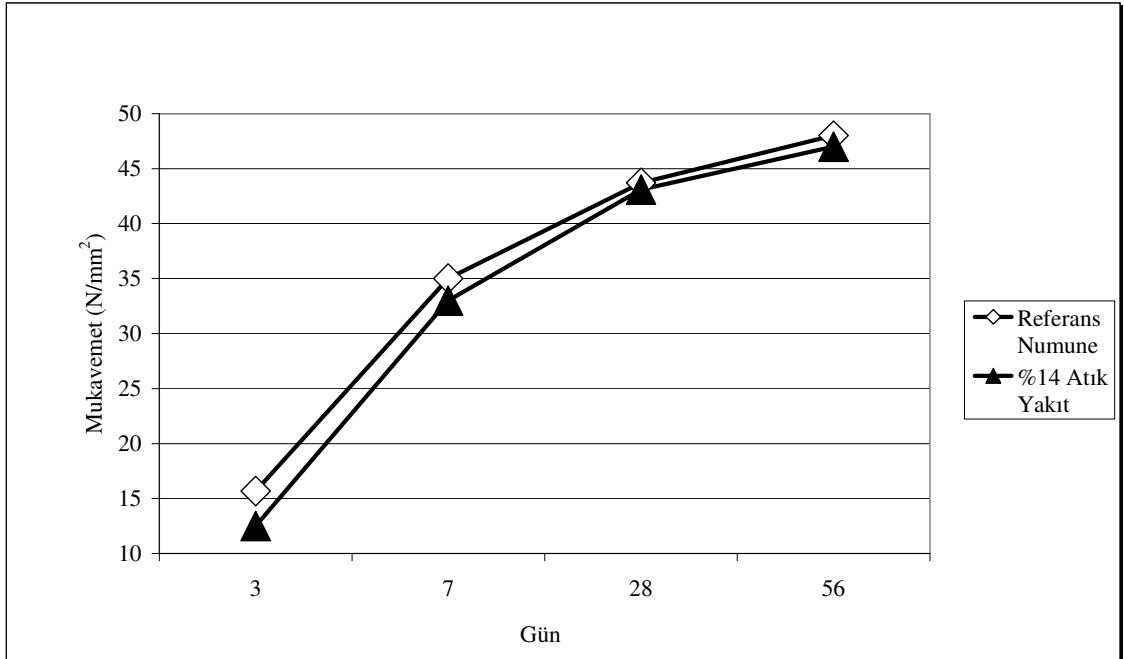


Şekil 4.7. % 11 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Mukavemet Değerleri

Şekil 4.6.'da %9 atık yakıt numunesinin 7 günlük mukavemet değerinin referans numuneden düşük kaldığı, diğer kür sürelerindeki değerlerin referans numune ile paralel olduğu görülmektedir. Şekil 4.7.'de %11 atık yakıt numunesinin tüm kür sürelerindeki mukavemet değerleri referans numuneden düşük kalmıştır.

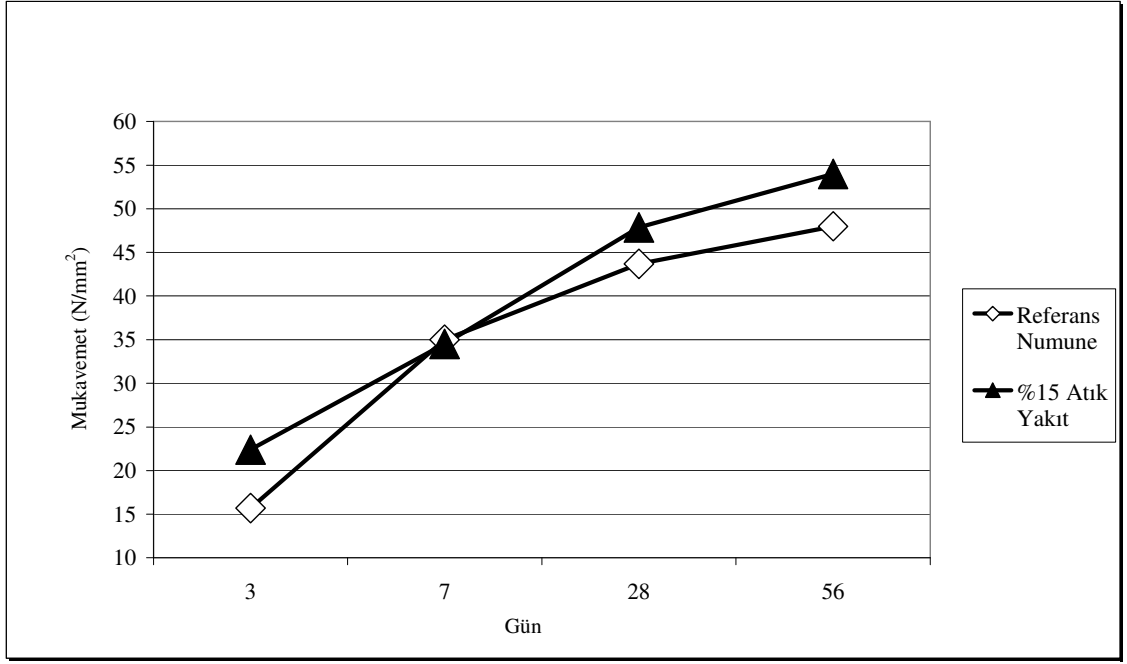


Şekil 4.8. % 12 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Mukavemet Değerleri

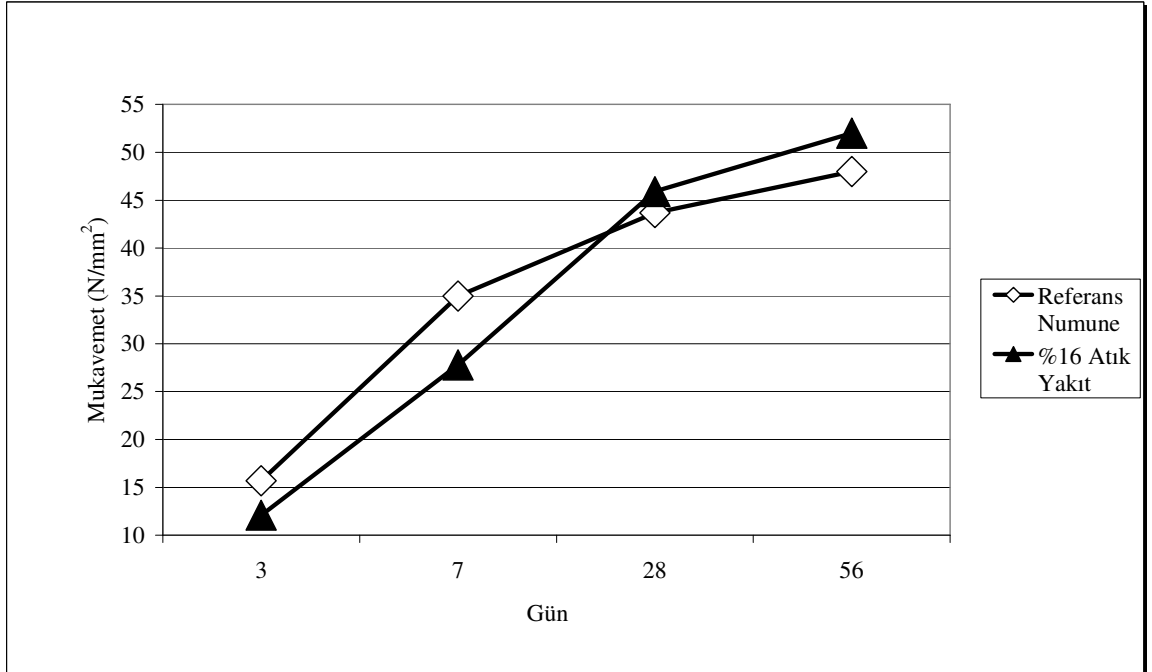


Şekil 4.9. % 14 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Mukavemet Değerleri

Şekil 4.8.'de %12 atık yakıt numunesinin 7 günlük mukavemet değerinin referans numuneden düşük kaldığı, diğer kür sürelerindeki değerlerin referans numune ile paralel olduğu hatta 3 günlük değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 4.9.'da %14 atık yakıt numunesinin tüm kür sürelerindeki mukavemet değerleri referans numuneden düşük kalmıştır.

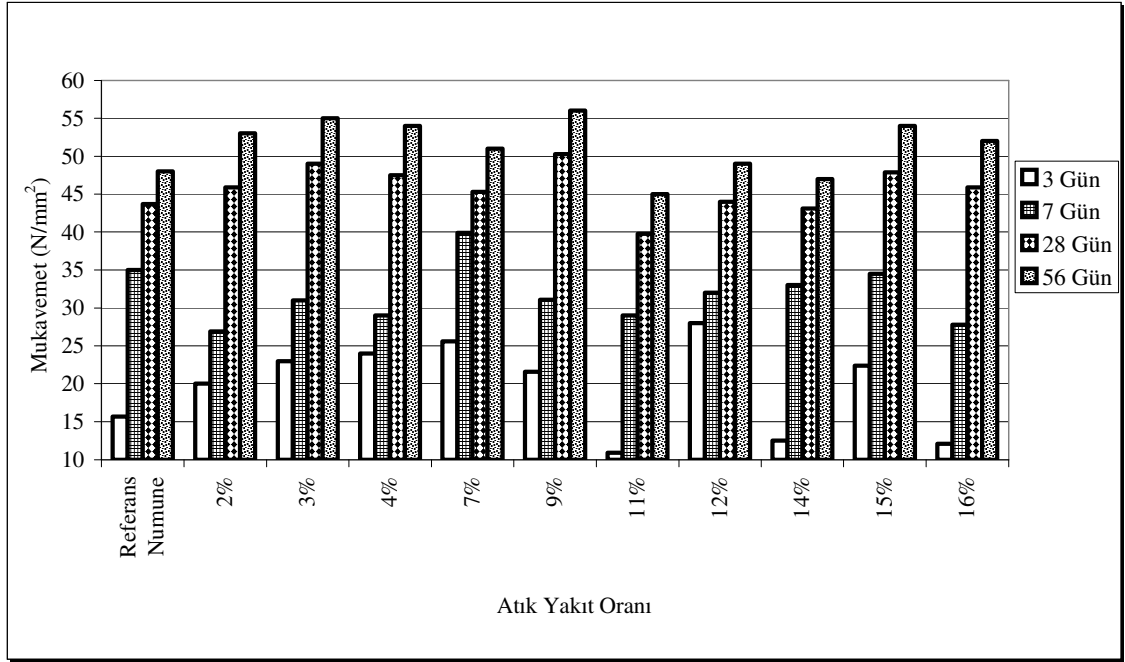


Şekil 4.10. % 15 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Mukavemet Değerleri



Şekil 4.11. % 16 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Mukavemet Değerleri

Şekil 4.10.'da %15 atık yakıt numunesinin 7 günlük mukavemet değerinin referans numune ile paralel olduğu diğer değerlerin daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 4.11.'de %16 atık yakıt numunesinin 3 ve 7 günlük mukavemet değerleri referans numuneden düşük kalmış, 28 ve 56 günlük değerler yükseldiği görülmektedir.



Şekil 4.12. Atık Yakıt Kullanım Oranlarına Göre Mukavemet Değerleri

Şekil 4.12.'de referans numune ile atık yakıt kullanımının artış oranlarına göre mukavemet değerlerinin karşılaştırılması görülmektedir. % 1 oranından daha düşük oranda olan değişim önemsiz olduğu kabul edilebilir. Yapılan araştırmalarda da atık yakıt kullanımı ile mukavemet değerlerinde değişimin artma yönünde olduğu veya hiç etkilenmediği görülmektedir. Buna dayanılarak atık yakıt kullanımının çimentonun mukavemet değerlerini düşürmediği söylenebilir. Atık yakıtlardan özellikle atık lastikte bulunan çelik kemerlerin mukavemet değerlerini arttırdığı sonucu çıkarılabilir. Kullanılan atık yakıtların ağır metal içeriklerinin bilinmesi her konuda olduğu gibi mukavemet değerleri üzerinde yapılacak yorumların da netleşmesine olanak tanıyacaktır. Bizim çalışmamızda, mukavemet değerlerinde önemli oranda bir değişim gözlenmemiştir. Yalnız 3 ve 7 günlük mukavemet değerlerinde bazı farklılıklar görülmüş, 28 ve 56 günlük değerlerde dengenin olduğu görülmektedir. Buradan çıkarılacak sonuç atık yakıt kullanımının çimentonun hidratasyonu üzerindeki etkilerinin mukavemet değerlerine de yansımaları olarak değerlendirilebilir.

4.8. Metal Konsantrasyonları

Atıkların çimento fabrikalarında ek yakıt olarak kullanılması sonucunda atıklar içerisinde bulunan ağır metal konsantrasyonlarının ne kadarının ürün içerisinde kaldığını, ne kadarının çözündüğünü belirlemek amacıyla depolma şartlarını simule eden TCLP yöntemi uygulanmış ve sızma konsantrasyon değerleri belirlenmiştir. Bulunan bu değerler EPA ve TAKY standart değerleri ile karşılaştırılmıştır. Aşağıdaki çizelge ve şekillerden de görüleceği gibi, bütün numunelerde ölçülen metal konsantrasyonları standart değerlerden çok düşük kalmıştır. Standartlar incelendiğinde, özellikle Pb, Zn, Cd ve Cr parametrelerinin her iki standartta da ortak olduğu görülmektedir. Çimetonun yapısına, klinker ham maddelerinden Cd girişi olmadığı literatürden bilinmektedir (Achternbosh ve ark., 2003). Çalışmamızda, referans numune için sızıntı suyundaki Cd konsantrasyonu 0,0021 mg/l'dir. Zn, Cr ve Pb'na nazaran Cd konsantrasyon değerinin daha düşük çıkması çimetonun yapısındaki Cd miktarının düşük olduğunun bir göstergesidir. Çalışmada kullanılan atık yağ ve atık lastikte bulunan ağır metal konsantrasyonlarından Cd değerinin çok düşük kaldığı görülmüş, Pb, Zn ve Cr ağır metallerin etkilerini inceleyen çalışmalara ağırlık verilmiştir.

Alman Çimento Çalışma Birliği tarafından yapılan bir araştırmada, çimento içerisinde eser miktarda ağır metal bulunduğu, ikincil yakıtların, ikincil hammaddelerin ve katkıların, çimento ve betondaki ağır metal konsantrasyonları ve çevreye sızdığı ortam şartları da araştırılarak, ikincil hammadde ve yakıt kullanımının çimentodaki ağır metal konsantrasyonlarını az miktarda yükselttiği görülmüştür. Atıkların içerisindeki ağır metal konsantrasyonlarının ürünü ne kadar etkilediğini söylemenin mümkün olmadığı görülmekte, etkilerin tam olarak belirlenebilmesi daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir (Achternbosch ve ark. 2003). Atıkların çimento üretiminde alternatif yakıt olarak kullanılmasıyla ilgili yapılan araştırmalarda, ağır metallerin çimento üzerine etkisini belirlemek amacıyla üründeki ağır metal miktarları belirlenmiş ancak, üründen çevreye salınabilecek ağır metal konsantrasyonları tespit edilmemiştir. (Mokrzycki ve ark. 2003; Pipilikaki ve ark. 2005). Ağır metallerin çimento içerisinde sabitlenmesini sağlayan en önemli etken çimetonun yüksek pH'dır. Çimetonun su ile teması sonrasında CaO'in serbest kalmasıyla pH değeri 10 civarlarına yükselmektedir

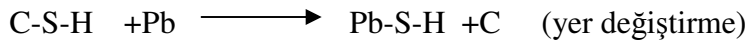
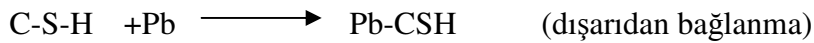
(Conner 1990). Bu pH değerinde Zn, Cr, Pb v.b. ağır metal bileşikleri minimum çözünürlüktedir. Bu bileşiklerin çözünürlükleri ne kadar azaltılırsa, katı matriksten sızıntı suyuna geçme oranları da o oranda azalmaktadır. Ağır metallerin çimento yapısında tutularak çevreye sızmasını engelleyen temel faktör çimentonun alkali ortam şartlarıdır. Bu ağır metallerin C-S-H yapısına, yani bir bileşik oluşturmak suretiyle adsorblanarak veya silikat fazının yapısına girerek katı matrikse bağlanması söz konusu olabilir. Serclerat ve ark. (2000) yapılan çalışmada, Zn ve Cr'un çimento yapısında tutulduğu belirtilmiştir.

Cr klinker içerisinde C-S-H fazlarında bulunabilmektedir. Yapılan bir çalışmada, Cr'un çoğunlukla klinker içerisindeki silikat fazında tutulduğu, sabitlendiği görülmüştür (Pipilikaki ve ark., 2005). Kolovas ve ark. (2005) yapmış olduğu tespit, Cr'un silikatlerin yapısına girmesinin beklenen bir davranış olduğu belirtilmiştir. Diğer bir çalışmada ise, Cr C_2S ile CaO arasındaki reaksiyonu inhibe ederek C_3S oluşturabileceği belirtilmiştir (Stephan ve ark. 1999). Cr'un çimento klinkerine ilave edilerek etkilerinin gözlemlendiği bir çalışmada; klinker içerisinde krom yüzdesinin arttığı görülmüş, çimentodan sızmasının da çok düşük seviyelerde olduğu tespit edilmiştir (Murat ve Sorrentino, 1996). Cr^{+6} içeren galvanizleme çamuru %2 oranında klinkere ilave edilmiş ve sızma oranının düşük olduğu, Cr'un klinker içerisinde başarıyla tutulduğu görülmüştür (Espinosa ve Tenorio, 2000). Cr^{+6} Cr^{+3} 'e indirgenir ve sonrasında $Cr_2(OH)_3$ şeklinde çöktürülür (Conner, 1990). Yapılan bir araştırmada Cr_2O_3 'ün (sentetik) çimentoya ilave edilmesiyle mukavemet değerlerinde herhangi bir düşüş olmadığı görülmüş, priz sürelerinde de herhangi bir uzama olmadığı tespit edilmiştir (Fernandez ve ark.,2001). Cr çimento matriksi içerisinde sabitlenmektedir. Hidroksit formundaki Cr çimentonun alkali şartlarında düşük çözünürlüktedir (Conner 1990). Zamorani ve ark. (1988) yaptıkları araştırmada, Cr'un $(Cr(OH)_2 \cdot 6H_2O)$ "krom jeli" oluşturarak çimentonun içerisinde tutulduğu ve bu jelin, çimento jelinin özellikleriyle benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu jelin çimentonun mekanik özelliklerini iyileştirdiği sonucuna varılmıştır (Zamorani ve ark. 1988). Bizim çalışmamızda da kromun hidroksit formunda tutulduğu ve katılaşmış yapı içerisinde hapsedildiği düşünülmektedir.

Yapılan bir çalışmada, üretilen klinkerde Zn etkileri araştırılmış, Zn'nun çimentonun sertleşme prosesini etkilediği sonucuna varılmıştır (Pipilikaki ve ark. 2005).

ZnO, klinkerin oluşumunu hızlandırmaktadır. ZnO mineralizer ve değişken olarak davranmakta katı reaksiyonların aktivitesini arttırmaktadır (Kakali ve Parissakis 1996). Zn varlığında klinkerizasyondan sonra C₃S ve C₂S'in her ikisinin de oluşması ve Zn'nun bu yapılar içerisinde homojen olarak dağılması beklenir (Kolovos ve ark. 2005). Bu çalışmada, Cr ve Zn'nun klinkerin yanma (tutuşma) özelliklerini iyileştirdiği, olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Zn'nun matriks yapı içerisinde tutulduğu tespit edilmiştir. Alüminat varlığında, Zn'nun alüminat yapısında tutulduğu alüminat yokken Fe fazında tutulduğu görülmüştür. Lastiklerin atık yakıt olarak kullanıldığı bir çalışmada (% 6 oranında) klinkerdeki Zn miktarında kayda değer bir artış olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca, mukavemet değerlerinde de herhangi bir düşüş görülmemiştir (Pipilikaki ve ark., 2005). Zn'nun çimentoya ilave edildiği başka bir çalışmada; Zn'nun çimentonun yüksek pH şartlarında (> 8) hidroksit formunda bulunabileceği yorumu yapılmış, ayrıca çimento matriksinin alkali özelliğinin ağır metallerin metal hidrat (Zn) olarak ya da Zn hidroksit olarak ya da Kalsiyum-metal (Zn) bileşikleri oluşturmak suretiyle katı matriks içerisinde tutulabileceği belirtilmiştir (Tashiro ve ark. 1979). Bizim çalışmamızda kullanılan atık yakıtlardan kaynaklanan Zn 'nun da çimento yapısında tutulduğu tespit edilmiştir.

Hamilton ve Sammes (1999) tarafından kurşunun çimento içerisinde kristal olarak değil de amorf yapıda tutulabileceğinin düşünüldüğü belirtilmiştir. Conner (1990) kurşunun çimento içerisinde çimentonun alkali özellikleri sayesinde tutulabileceğini belirtmiştir. Başka bir çalışmada ise, kurşunun çimento içerisinde aşağıdaki mekanizmalardan birine göre veya birden fazla mekanizmanın etkisiyle tutulabileceği açıklanmıştır.



Ya da yeni bir bileşik oluşturma (Thevenin ve Pera, 1999).

Bizim çalışmamızda kullanılan atık yakıtlardan özellikle atık yağdan kaynaklanan Pb'nun da çimentonun yapısında tutulduğu söylenebilir. Tutulma mekanizması Thevenin ve Pera (1999) tarafından belirtildiği gibi, farklı olabilir. Yapılan bir çalışmada, Pb'nun çimento içerisinde sabitlendiği görülmüştür. Sabitlenme

mekanizması incelendiğinde, Pb'nun C_3S 'in hidroliz olmasıyla oluşan C-S-H jelindeki C' a bağlanarak Pb-C-S-H fazını oluşturduğu tespit edilmiştir (Thevenin ve Pera 1999). Pb'un çimento içerisinde tutulmasında 2 temel aşama vardır. Bunlar sırasıyla kurşun hidroksit bileşiğinin oluşması ve bu bileşiğin C-S-H fazına bağlanmasıdır (Conner 1990).

Düşük konsantrasyonlarda Pb'nun klinkere ilave edilmesinin, çimentonun hidratasyonunu olumsuz yönde etkilemediği bilinmektedir. Bizim çalışmamızda da, özellikle düşük ağır metal konsantrasyonları bu durumu doğrular niteliktedir. Hamilton ve Sammes (1999) tarafından yapılan çalışmada, çimento ile stabilize edilen atık içerisindeki Pb'nun çimento içerisinde tutulduğu ve TCLP sonrasında sızan Pb konsantrasyonunun EPA depolanabilirlik sınır değerinin %1'i seviyelerinde kaldığı görülmüştür. Bu çalışmada katılan çimentoda X ışını incelemeleri yapılarak Pb bileşik kristallerinin oluşup oluşmadığı gözlenmiş ve herhangi bir kristal yapıya rastlanmadığı için, Pb'nun çimento içerisinde amorf yapıda tutulduğu sonucuna varılmıştır (Hamilton ve Sammes 1999). Pb'nun çözünürlüğü pH 9,5 dolaylarında minimum seviyelerdedir Conner (1990). Atık yakıtın içindeki Pb'nun, üretilen çimentonun alkali şartlarında (pH 9,5 –10) çözünmeyen bileşik formunda bulunması beklenir. Çimentonun pH'ının 11 dolaylarında çıkmasıyla Pb'nun çözünürlüğünde bir miktar artış olmakla birlikte $Pb(OH)_3$ formlarının oluşumu gözlenir. $Pb(OH)_3$ 'in C-S-H yüzeyinde adsorblanabilmektedir (Cheeseman ve ark. 1998). Bizim çalışmamızda sızıntı suyuna geçen Pb konsantrasyonunda referans numune değerleriyle kıyaslandığında çok düşük oranlarda artış olduğu görülmüştür. Buna dayanılarak ortam pH'nın Pb'nun düşük çözünürlüklü olduğu değerlerde olabileceği tahmin edilmiştir. PbO'in; çimentonun temel mineral bileşenlerinden olan C_3A 'nın hidratasyonunu etkilemediği, hidratasyon ürünlerinde herhangi bir değişiklik olmadığı Tashiro ve Oba tarafından tespit edilmiştir (Tashiro ve Oba 1979). Diğer çalışmalarda Pb'nun esas olarak C_3S 'in hidratasyonunu etkilediği sonucuna varılabilir. Bizim çalışmamızda da, Pb'nun C_3S hidrolizi sonunda oluşan CSH'la bağlandığı tahmin edilmektedir.

Caponero ve Tenorio (2000) yaptıkları çalışmada, fosfat çamurunun çimento klinkerine ilave edilmesiyle, çimento içerisindeki Zn miktarının arttığını tespit etmişlerdir.

Atık lastiğin yapısında ağır metal olarak Zn tespit edilmiş ve bunun lastikteki çelik kemerlerden kaynaklandığı tahmin edilmiştir (Pipilikaki ve ark., 2005). Çimentonun hidratasyonu esnasında oluşan Ca(OH)_2 ve C-S-H 'ların sağladığı yüksek tamponlama kapasitesi; Zn'nun çözünmeyen bileşik formunda, çimento içerisinde tutulabilmesi için uygun şartların oluşmasını sağlamaktadır (Conner 1990; Lagrega 1994). Zn'nun, çimento içerisindeki davranışı kurşun ile benzerlik göstermektedir. Zn, çimentonun su ile temas etmesi sonrasında hızlı bir şekilde çözünür, hidroliz olur ve katı yüzeyler üzerinde adsoblanır. Yapılan bir çalışmada, TCLP sonrasında çimentodan sızıntı suyuna geçen Zn miktarının çok düşük seviyelerde olduğu görülmüştür. Bu çalışmada, Zn'nun çimento bileşimindeki diğer anyonlarla yarışarak adsorban yüzeylerinde tutulduğu sonucuna varılmıştır (Asavapisit ve ark. 1997). Çimento hidratasyonu sırasında, pH değerlerinin 8'in üzerine çıkmasıyla anyonik çinko hidroksil bileşikleri C-S-H'nin negatif yüklü yüzeylerinde adsorblanmaktansa, kalsiyum çinko hidrata dönüşme eğilimindedir. Çinkonun çimento tanecikleri etrafında düşük geçirimsizlikli $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiği oluşturarak hidratasyon reaksiyonlarını geciktirdiği bilinmektedir. Bizim çalışmamızda da, Zn benzer şekilde $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiği oluşturarak kristal kafes yapının içerisine dahil olmuş olabilir. Bu bileşik çimento taneciklerinin su ile temasını engellemek suretiyle hidratasyonu yavaşlatmaktadır. Bizim çalışmamızda, Zn'nun hidratasyonu geciktirici etkisi gözlenmemiştir. Bu durum çimento yapısındaki Zn miktarının çok yüksek olmamasından kaynaklanıyor olabilir. Çalışmamızda, sızıntı suyu ağır metal konsantrasyonları incelendiğinde; Zn'nun sınır değerlerin çok altında olduğu görülmüştür. Zn'nun, fiziksel enkapsülasyon mekanizmasından ziyade kimyasal stabilizasyonla tutulduğu (Hamilton ve Sammes 1999), böylelikle fiziksel çevresel baskılara maruz kalan katılaşmış çimentodan çevreye salınan Zn miktarının minimum seviyelerde olmasının sağlandığı düşünülmektedir.

Tüm yapılan çalışmalar göstermiştir ki, Pb, Zn ve Cr belirli oranlarda kullanılmak kaydıyla çimentonun yapısında tutulabilmektedir. Bizim çalışmamızda %16 oranına kadar atık yakıt ilavesi yapılmış ve bu oranların hiçbirinde sızma değerlerinin standart değerleri aşmadığı hatta çok düşük kaldığı görülmüştür. Buradan % 16 'ya kadar atık yakıt kullanımının ağır metal konsantrasyonları açısından

çimentonun yapısında bulunan eser miktardaki elementlere ilave olduğu ve kullanılmasının çevreye sızma açısından risk yaratmadığı söylenebilir.

Aşağıdaki çizelge ve şekillerde atık yakıt kullanım oranlarına göre EPA ve TAKY standart değerleri ile sızma sonucunda oluşan ağır metal konsantrasyonları görülmektedir. Kullanılan atık yakıt numunelerinin % oranlarına göre özellikle Pb, Zn ve Cr ağır metallerinin TAKY ve EPA sınır değerleri ile olan % değişimleri incelenmiştir.

- % 2 atık yakıt numunesi sonuçları incelendiğinde, Pb , Zn ve Cr konsantrasyonlarının standart değerlerden oldukça düşük kaldığı görülmekte; sırasıyla TAKY ve EPA sınır değerleri ile Pb, Zn ve Cr konsantrasyonları kıyaslandığında, Pb'nun %0,94 ve %0,92, Zn'nun %0,87 ve %0,85, Cr 'un %0,92, %0,87 oranlarında bulunduğu görülmüştür. %1'den daha düşük olan bu oranlar ile % 2 atık yakıt kullanımında, Zn, Pb ve Cr konsantrasyonlarının artışının önemsiz kabul edilebileceğini göstermiştir.
- % 3 atık yakıt numunesi sonuçları incelendiğinde, Pb , Zn ve Cr konsantrasyonlarının standart değerlerden oldukça düşük kaldığı görülmekte; sırasıyla TAKY ve EPA sınır değerleri ile Pb, Zn ve Cr konsantrasyonları kıyaslandığında, Pb'nun %0,42 ve %0,23, Zn'nun %0,83 ve %0,80, Cr 'un %0,88, %0,81 oranlarında bulunduğu görülmüştür. %1'den daha düşük olan bu oranlar ile % 3 atık yakıt kullanımında, Zn, Pb ve Cr konsantrasyonlarının artışının önemsiz kabul edilebileceğini göstermiştir.
- % 4 atık yakıt numunesi sonuçları incelendiğinde, Pb , Zn ve Cr konsantrasyonlarının standart değerlerden oldukça düşük kaldığı görülmekte; sırasıyla TAKY ve EPA sınır değerleri ile Pb, Zn ve Cr konsantrasyonları kıyaslandığında, Pb'nun %0,95 ve %0,93, Zn'nun %0,85 ve %0,83, Cr 'un %0,95, %0,93 oranlarında bulunduğu görülmüştür. %1'den daha düşük olan bu oranlar ile % 4 atık yakıt kullanımında, Zn, Pb ve Cr konsantrasyonlarının artışının önemsiz kabul edilebileceğini göstermiştir.
- % 7 atık yakıt numunesi sonuçları incelendiğinde, Pb , Zn ve Cr konsantrasyonlarının standart değerlerden oldukça düşük kaldığı görülmekte; sırasıyla TAKY ve EPA sınır değerleri ile Pb, Zn ve Cr konsantrasyonları

kıyaslandığında, Pb'nun %0,69 ve %0,59, Zn'nun ölçülemediği, Cr 'un %0,89, %0,81 oranlarında bulunduğu görülmüştür. %1'den daha düşük olan bu oranlar ile % 7 atık yakıt kullanımında, Pb ve Cr konsantrasyonlarının artışının önemsiz kabul edilebileceğini göstermiştir.

- % 9 atık yakıt numunesi sonuçları incelendiğinde, Pb , Zn ve Cr konsantrasyonlarının standart değerlerden oldukça düşük kaldığı görülmekte; sırasıyla TAKY ve EPA sınır değerleri ile Pb, Zn ve Cr konsantrasyonları kıyaslandığında, Pb'nun %0,94 ve %0,92, Zn'nun %0,91 ve %0,85, Cr 'un %0,91, %0,85 oranlarında bulunduğu görülmüştür. %1'den daha düşük olan bu oranlar ile % 9 atık yakıt kullanımında, Zn, Pb ve Cr konsantrasyonlarının artışının önemsiz kabul edilebileceğini göstermiştir.
- % 11 atık yakıt numunesi sonuçları incelendiğinde, Pb , Zn ve Cr konsantrasyonlarının standart değerlerden oldukça düşük kaldığı görülmekte; sırasıyla TAKY ve EPA sınır değerleri ile Pb, Zn ve Cr konsantrasyonları kıyaslandığında, Pb'nun %0,93 ve %0,92, Zn'nun %0,89 ve %0,87, Cr 'un %0,92, %0,87 oranlarında bulunduğu görülmüştür. %1'den daha düşük olan bu oranlar ile % 11 atık yakıt kullanımında, Zn, Pb ve Cr konsantrasyonlarının artışının önemsiz kabul edilebileceğini göstermiştir.
- % 12 atık yakıt numunesi sonuçları incelendiğinde, Pb , Zn ve Cr konsantrasyonlarının standart değerlerden oldukça düşük kaldığı görülmekte; sırasıyla TAKY ve EPA sınır değerleri ile Pb, Zn ve Cr konsantrasyonları kıyaslandığında, Pb'nun %0,96 ve %0,94, Zn'nun %0,89 ve %0,88, Cr 'un %0,91, %0,85 oranlarında bulunduğu görülmüştür. %1'den daha düşük olan bu oranlar ile % 12 atık yakıt kullanımında, Zn, Pb ve Cr konsantrasyonlarının artışının önemsiz kabul edilebileceğini göstermiştir.
- % 14 atık yakıt numunesi sonuçları incelendiğinde, Pb , Zn ve Cr konsantrasyonlarının standart değerlerden oldukça düşük kaldığı görülmekte; sırasıyla TAKY ve EPA sınır değerleri ile Pb, Zn ve Cr konsantrasyonları kıyaslandığında, Pb'nun %0,96 ve %0,95, Zn'nun %0,90 ve %0,88, Cr 'un %0,89, %0,82 oranlarında bulunduğu görülmüştür. %1'den daha düşük olan bu

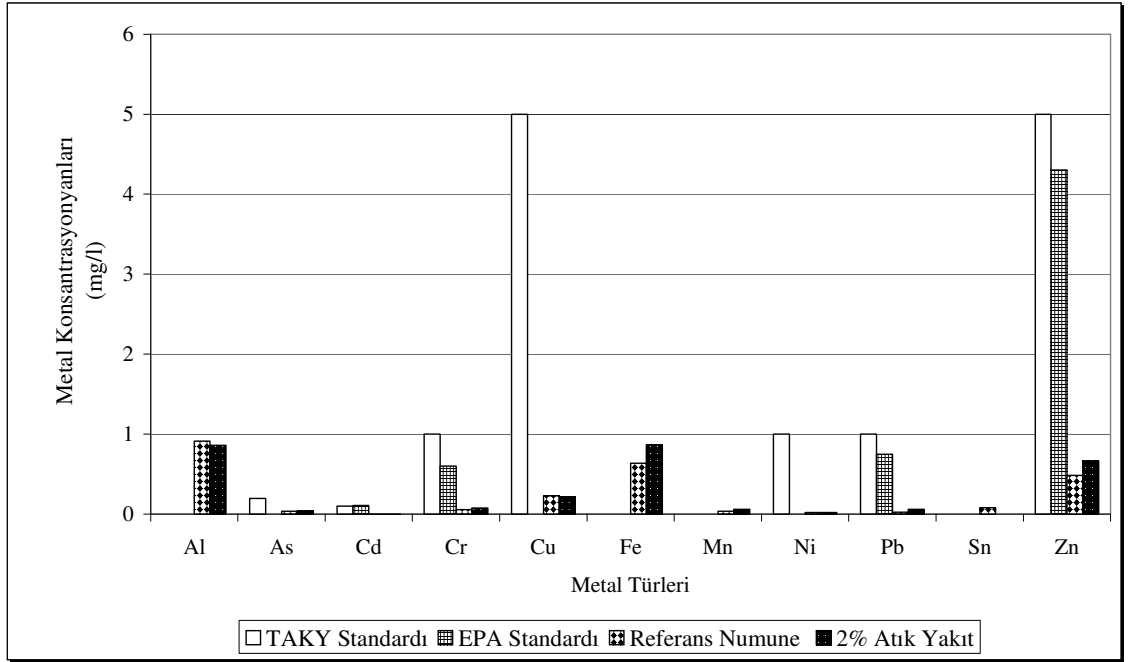
oranlar ile %14 atık yakıt kullanımında, Zn, Pb ve Cr konsantrasyonlarının artışının önemsiz kabul edilebileceğini göstermiştir.

- % 15 atık yakıt numunesi sonuçları incelendiğinde, Pb , Zn ve Cr konsantrasyonlarının standart değerlerden oldukça düşük kaldığı görülmekte; sırasıyla TAKY ve EPA sınır değerleri ile Pb, Zn ve Cr konsantrasyonları kıyaslandığında, Pb'nun %0,83 ve %0,78, Zn'nun %0,75 ve %0,70, Cr 'un %0,89, %0,82 oranlarında bulunduğu görülmüştür. %1'den daha düşük olan bu oranlar ile %15 atık yakıt kullanımında, Zn, Pb ve Cr konsantrasyonlarının artışının önemsiz kabul edilebileceğini göstermiştir.
- % 16 atık yakıt numunesi sonuçları incelendiğinde, Pb , Zn ve Cr konsantrasyonlarının standart değerlerden oldukça düşük kaldığı görülmekte; sırasıyla TAKY ve EPA sınır değerleri ile Pb, Zn ve Cr konsantrasyonları kıyaslandığında, Pb'nun %0,71 ve %0,62, Zn'nun %0,81 ve %0,78, Cr 'un %0,86, %0,76 oranlarında bulunduğu görülmüştür. %1'den daha düşük olan bu oranlar ile % 16 atık yakıt kullanımında, Zn, Pb ve Cr konsantrasyonlarının artışının önemsiz kabul edilebileceğini göstermiştir.

Atık yakıt kullanılan numuneler ile referans numune sonuçları atık yakıtların kullanım oranlarına göre aşağıdaki çizelge ve şekillerde gösterilmiştir. Bütün verilerde EPA ve TAKY standart değerlerinin aşılmadığı görülmektedir. Ayrıca referans numunede de metal konsantrasyonlarının bulunması çimentonun doğal yapısında kullanılan hammaddelerden kaynaklanmaktadır. Eser miktarda bile olsa ağır metal konsantrasyonlarının varlığının atık yakıt kullanımı ile belirgin oranda değişmediği görülmektedir. %2- %16 arasında değişen oranlarda atık yakıt kullanımının çimentonun mevcut yapısında bulunan ağır metal konsantrasyonlarını arttırmadığı sonucu çıkarılabilir. Bu ağır metaller çimentonun yapısında farklı mekanizmalarda tutulmuş olduğundan sızma değerlerinde değişim olmadığı söylenebilir. Buradan, atık yakıt kullanımının çimentonun hidrasyonu üzerindeki etkili olduğu ve ağır metallerin bu mekanizmalarda tutulmuş olabileceği sonucu çıkarılabilir.

Çizelge 4.9. % 2 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması

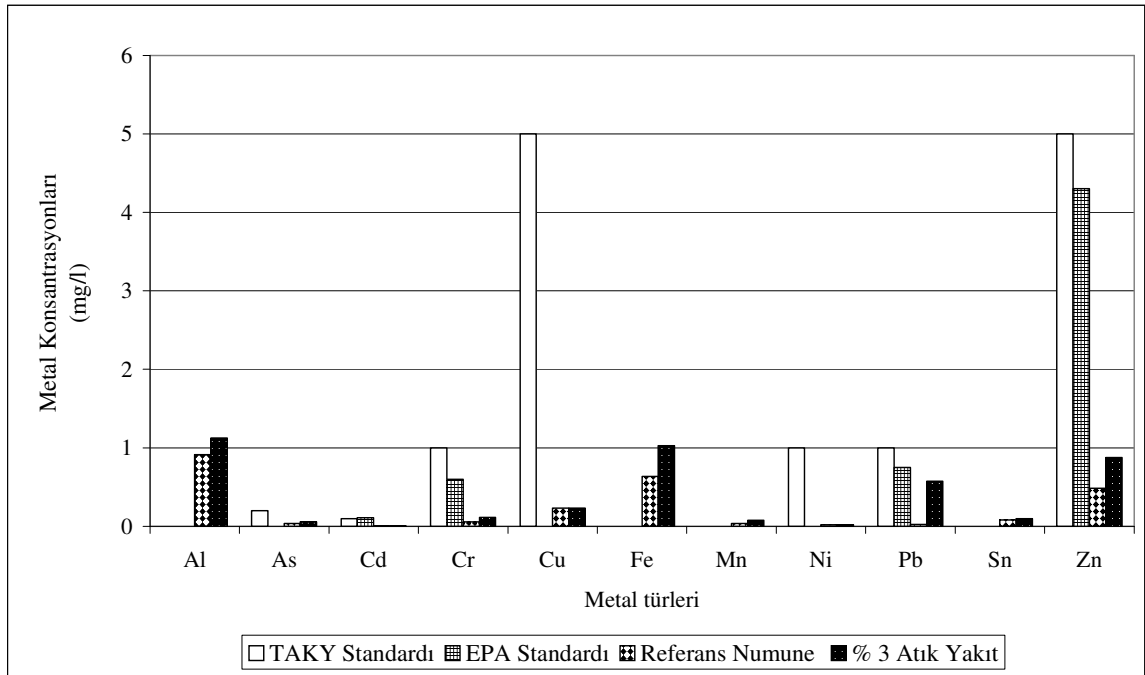
	%2 Atık Yakıt	Referans Numune	EPA Standardı	TAKY Standardı
Al	0,8633	0,9132		
As	0,0388	0,035		0,2
Cd	0,0024	0,0021	0,11	0,1
Cr	0,0765	0,0547	0,6	1
Cu	0,2197	0,2296		5
Fe	0,8663	0,6369		
Mn	0,0605	0,0363		
Ni	0,0198	0,0207		1
Pb	0,0629	0,0251	0,75	1
Sn	0	0,0813		
Zn	0,6664	0,4867	4,3	5



Şekil 4. 13. % 2 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması

Çizelge 4.10. % 3 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması

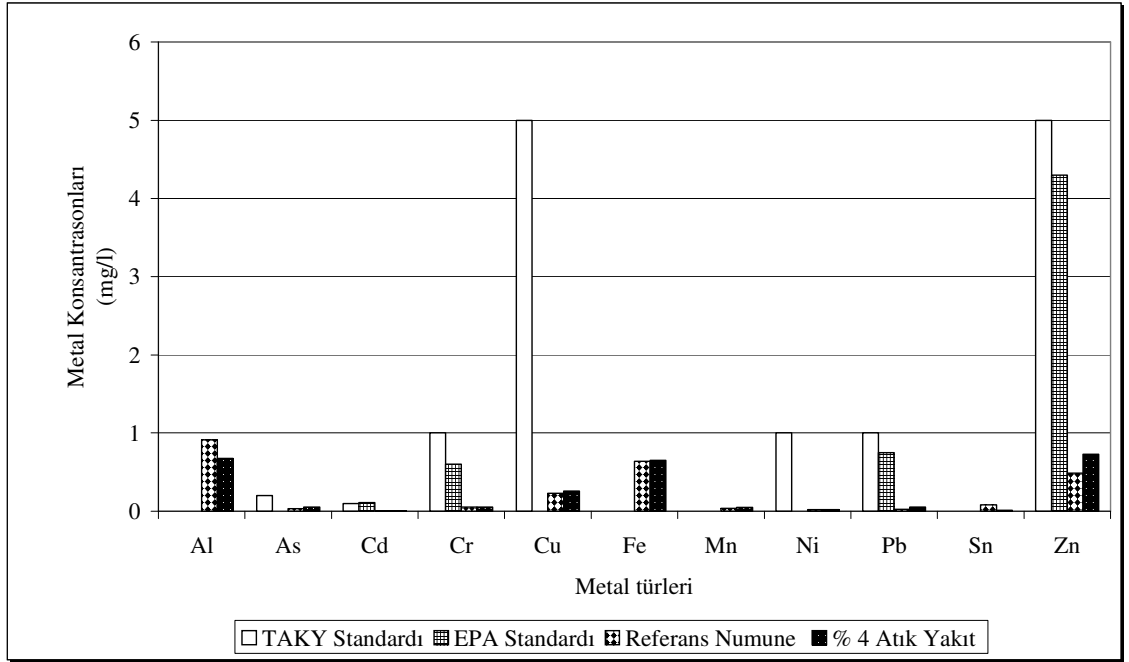
	% 3 Atık Yakıt	Referans Numune	EPA Standardı	TAKY Standardı
Al	0,8633	0,9132		
As	0,0388	0,035		0,2
Cd	0,0024	0,0021	0,11	0,1
Cr	0,0765	0,0547	0,6	1
Cu	0,2197	0,2296		5
Fe	0,8663	0,6369		
Mn	0,0605	0,0363		
Ni	0,0198	0,0207		1
Pb	0,0629	0,0251	0,75	1
Sn	0	0,0813		
Zn	0,6664	0,4867	4,3	5



Şekil 4. 14. % 3 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması

Çizelge 4.11. % 4 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması

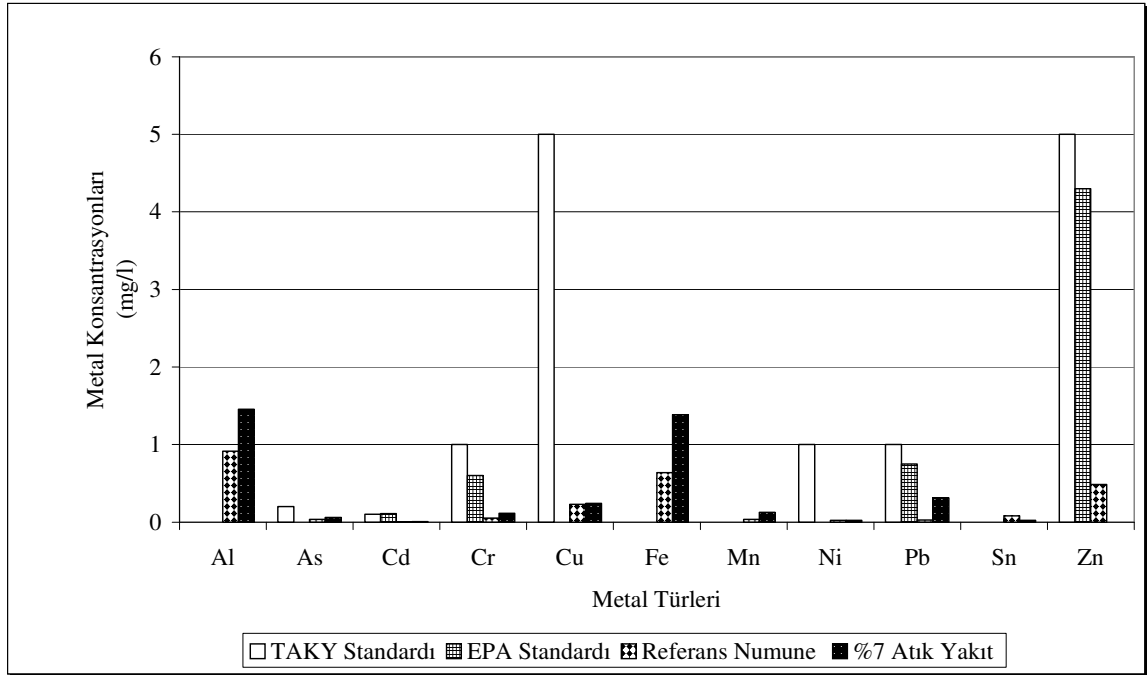
	% 4 Atık Yakıt	Referans Numune	EPA Standardı	TAKY Standardı
Al	0,6749	0,9132		
As	0,0544	0,035		0,2
Cd	0,0024	0,0021	0,11	0,1
Cr	0,0514	0,0547	0,6	1
Cu	0,2578	0,2296		5
Fe	0,6493	0,6369		
Mn	0,0472	0,0363		
Ni	0,019	0,0207		1
Pb	0,0513	0,0251	0,75	1
Sn	0,0139	0,0813		
Zn	0,7259	0,4867	4,3	5



Şekil 4. 15. % 4 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması

Çizelge 4.12. % 7 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması

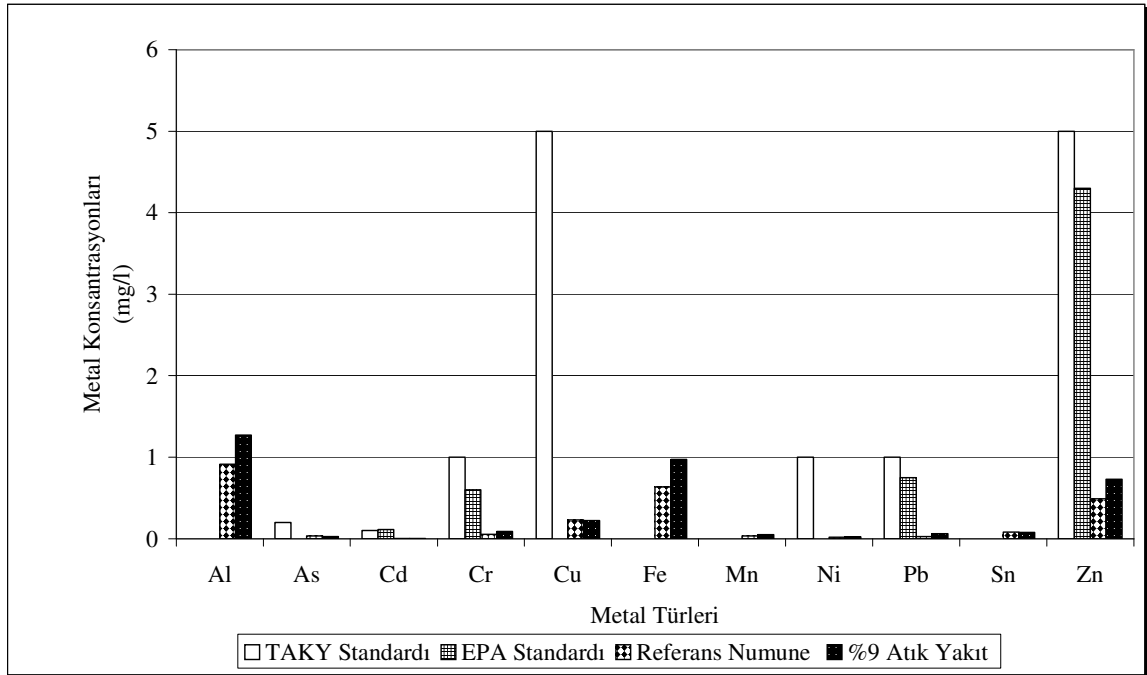
	% 7 Atık Yakıt	Referans Numune	EPA Standardı	TAKY Standardı
Al	1,4568	0,9132		
As	0,0594	0,035		0,2
Cd	0,0039	0,0021	0,11	0,1
Cr	0,1116	0,0547	0,6	1
Cu	0,2414	0,2296		5
Fe	1,3864	0,6369		
Mn	0,1277	0,0363		
Ni	0,0233	0,0207		1
Pb	0,3111	0,0251	0,75	1
Sn	0,0222	0,0813		
Zn	-	0,4867	4,3	5



Şekil 4. 16. % 7 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması

Çizelge 4.13. % 9 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması

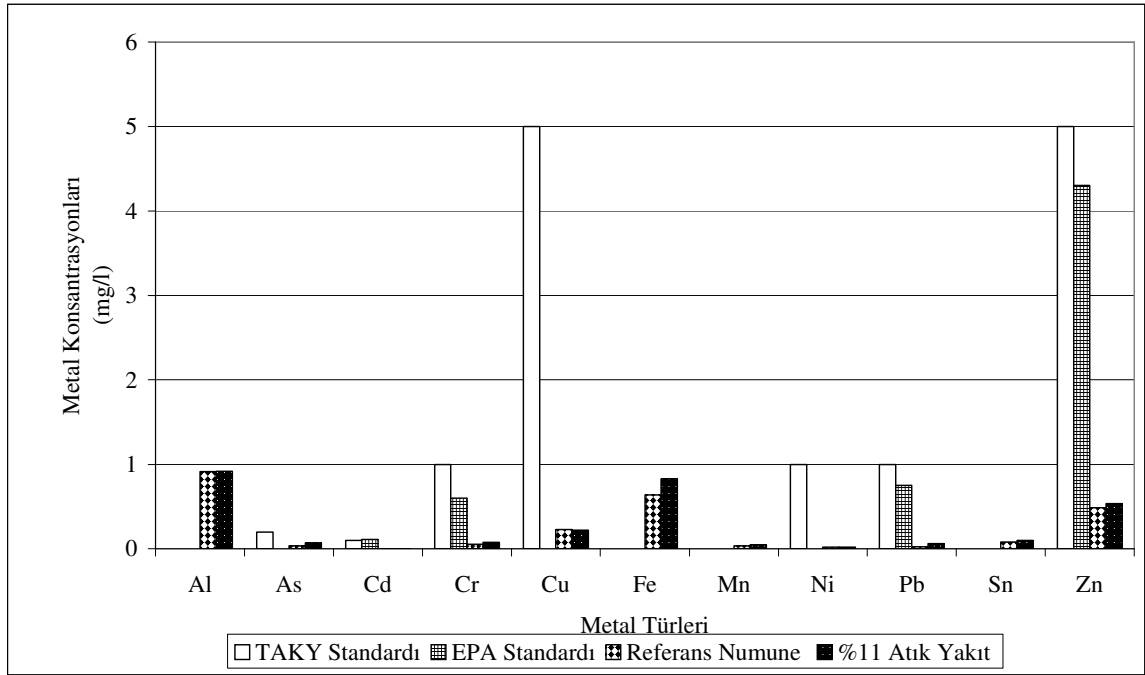
	% 9 Atık Yakıt	Referans Numune	EPA Standardı	TAKY Standardı
Al	1,271	0,9132		
As	0,0271	0,035		0,2
Cd	0,003	0,0021	0,11	0,1
Cr	0,0887	0,0547	0,6	1
Cu	0,2239	0,2296		5
Fe	0,9723	0,6369		
Mn	0,0486	0,0363		
Ni	0,0219	0,0207		1
Pb	0,0601	0,0251	0,75	1
Sn	0,0757	0,0813		
Zn	0,7286	0,4867	4,3	5



Şekil 4. 17. % 9 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması

Çizelge 4.14. % 11 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması

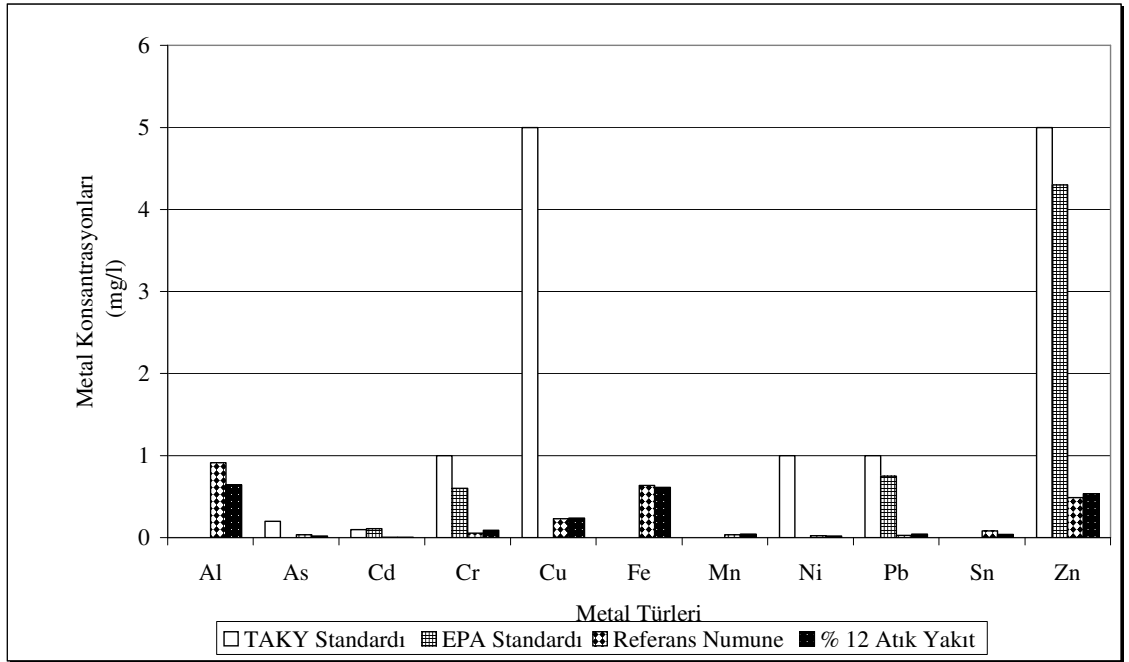
	% 11 Atık Yakıt	Referans Numune	EPA Standardı	TAKY Standardı
Al	0,917	0,9132		
As	0,0703	0,035		0,2
Cd	0,0025	0,0021	0,11	0,1
Cr	0,0766	0,0547	0,6	1
Cu	0,2208	0,2296		5
Fe	0,8249	0,6369		
Mn	0,0456	0,0363		
Ni	0,02	0,0207		1
Pb	0,0628	0,0251	0,75	1
Sn	0,0995	0,0813		
Zn	0,5379	0,4867	4,3	5



Şekil 4. 18. % 11 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması

Çizelge 4.15. % 12 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması

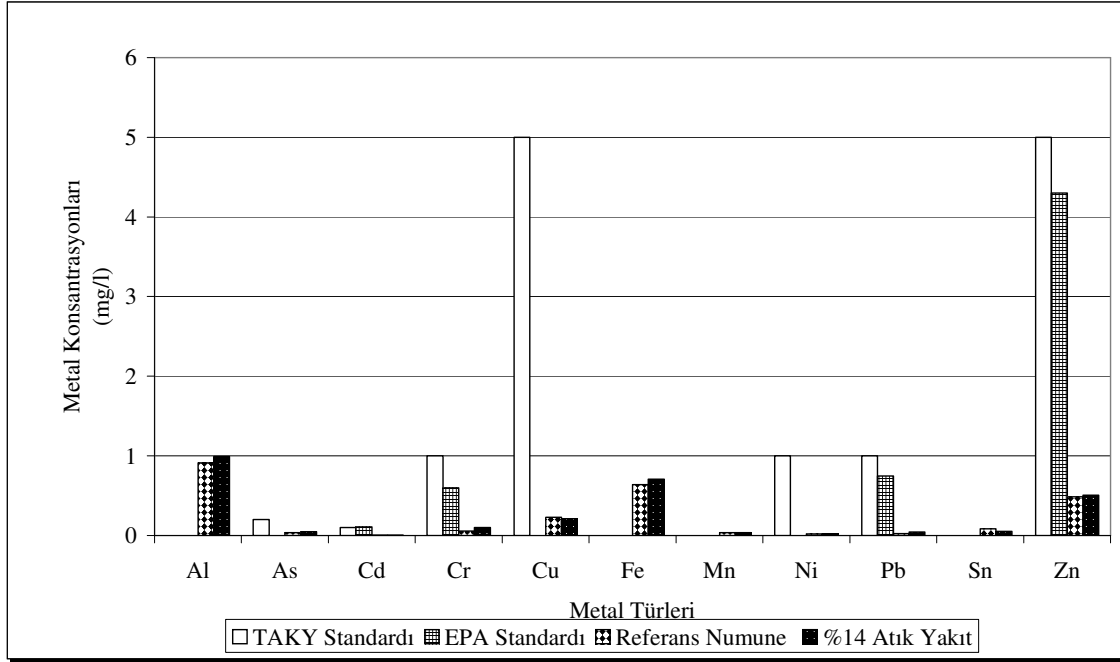
	% 12 Atık Yakıt	Referans Numune	EPA Standardı	TAKY Standardı
Al	0,6458	0,9132		
As	0,0189	0,035		0,2
Cd	0,0021	0,0021	0,11	0,1
Cr	0,0904	0,0547	0,6	1
Cu	0,2376	0,2296		5
Fe	0,6136	0,6369		
Mn	0,0408	0,0363		
Ni	0,0199	0,0207		1
Pb	0,0421	0,0251	0,75	1
Sn	0,0384	0,0813		
Zn	0,5333	0,4867	4,3	5



Şekil 4. 19. % 12 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması

Çizelge 4.16. % 14 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması

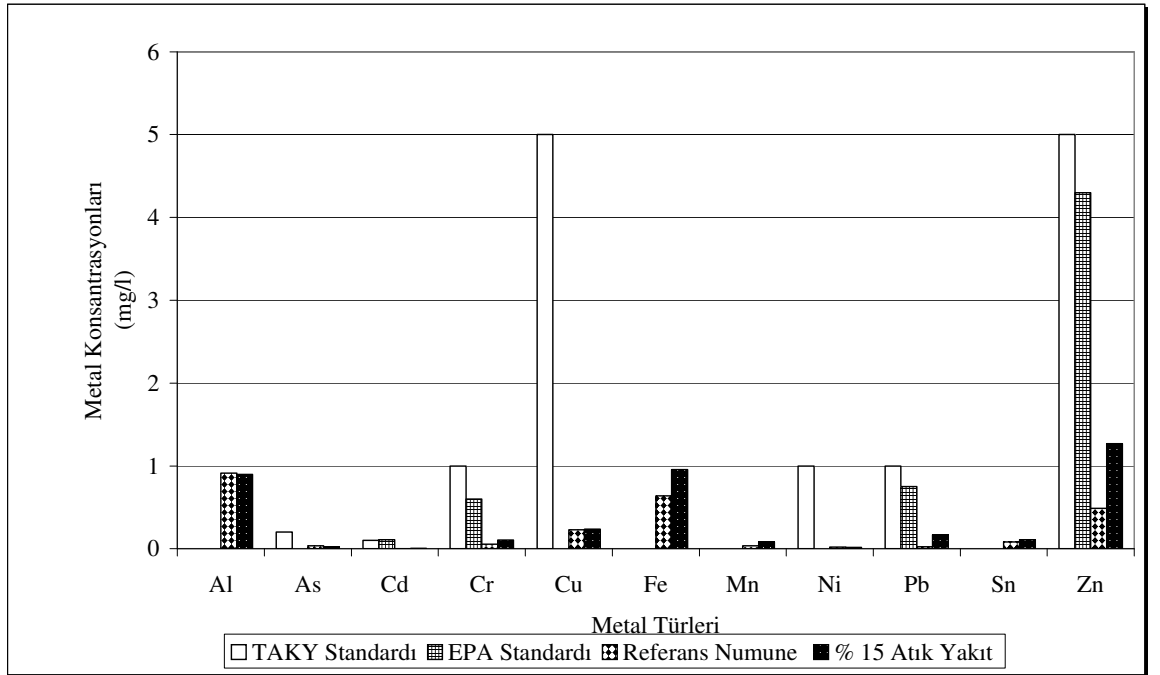
	% 14 Atık Yakıt	Referans Numune	EPA Standardı	TAKY Standardı
Al	0,9926	0,9132		
As	0,0469	0,035		0,2
Cd	0,0024	0,0021	0,11	0,1
Cr	0,1012	0,0547	0,6	1
Cu	0,208	0,2296		5
Fe	0,7096	0,6369		
Mn	0,0381	0,0363		
Ni	0,0192	0,0207		1
Pb	0,0412	0,0251	0,75	1
Sn	0,0517	0,0813		
Zn	0,5059	0,4867	4,3	5



Şekil 4. 20. % 14 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması

Çizelge 4.17. % 15 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması

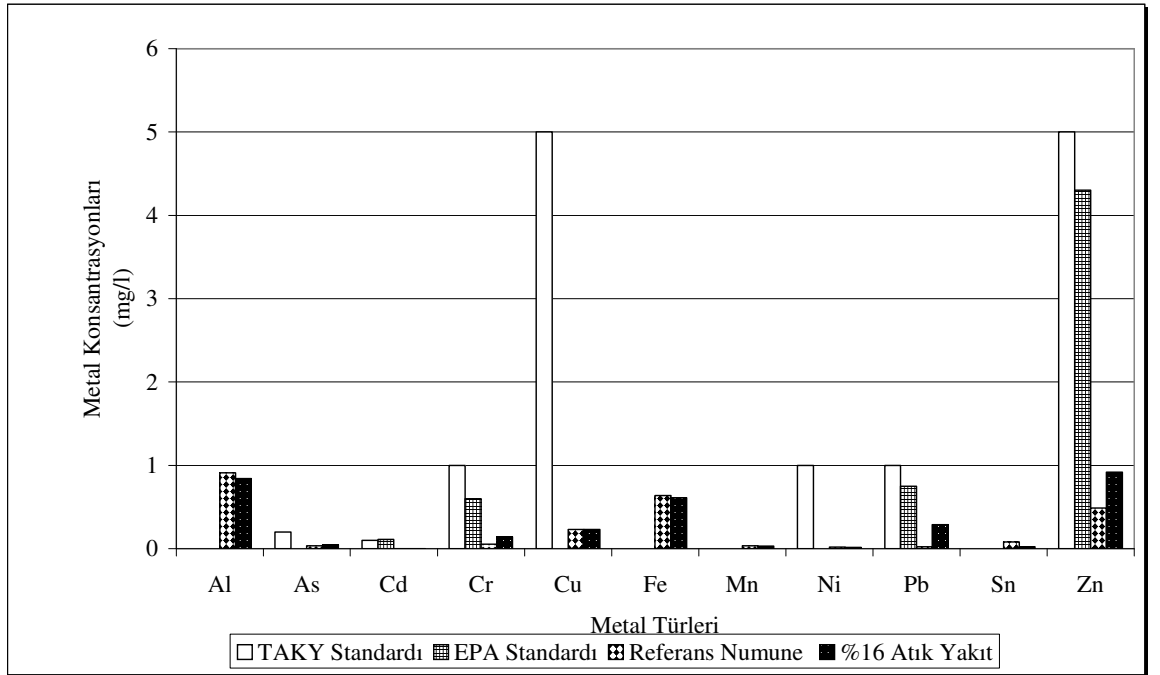
	% 15 Atık Yakıt	Referans Numune	EPA Standardı	TAKY Standardı
Al	0,9	0,9132		
As	0,0237	0,035		0,2
Cd	0,0034	0,0021	0,11	0,1
Cr	0,1052	0,0547	0,6	1
Cu	0,2352	0,2296		5
Fe	0,9563	0,6369		
Mn	0,0833	0,0363		
Ni	0,0175	0,0207		1
Pb	0,1676	0,0251	0,75	1
Sn	0,1085	0,0813		
Zn	1,2696	0,4867	4,3	5



Şekil 4. 21. % 15 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması

Çizelge 4.18. % 16 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması

	% 16 Atık Yakıt	Referans Numune	EPA Standardı	TAKY Standardı
Al	0,8407	0,9132		
As	0,0472	0,035		0,2
Cd	0,0024	0,0021	0,11	0,1
Cr	0,1427	0,0547	0,6	1
Cu	0,2288	0,2296		5
Fe	0,6145	0,6369		
Mn	0,0322	0,0363		
Ni	0,0184	0,0207		1
Pb	0,2877	0,0251	0,75	1
Sn	0,0237	0,0813		
Zn	0,9173	0,4867	4,3	5



Şekil 4.22. % 16 Atık Yakıt Kullanılan Çimento Numunelerinin Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırması

5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, otomotiv endüstrisinden kaynaklanan atık lastiklerin ve atık yağların çimento üretiminde ek yakıt olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Atıkların Ek Yakıt Olarak Kullanılmasında Uyulacak Genel Kurallar Hakkında Tebliğ’de (2005) atık lastik ve II nci kategori atık yağlar ek yakıt olarak kullanılmasına izin verilen atıklar listesinde bulunmaktadır. Atık lastik için herhangi bir analiz zorunluluğunun olmadığı görülmektedir. Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği (2004) gereğince atık yağın analizi yaptırıldıktan sonra kategori II olduğu tespit edilmiştir. Kullanılan ek yakıtlar dışında birincil yakıt olarak kullanılan petrokok ve linyitin de analiz sonuçları alınmıştır. Çimento fabrikalarında maliyetlerin %40’nı yakıt maliyetlerinin oluşturduğu düşünüldüğünde, atık yakıt kullanımının hem fosil yakıtlardan tasarruf sağlanması hem de çimento fabrikalarının yakıt maliyetlerinin düşürülmesi anlamında ekonomik fayda sağladığı görülmektedir. Bir çok çalışmada, atık yakıtların çimento fabrikalarında ek yakıt olarak kullanılmasının bir geri kazanım işlemi olduğu belirtilmiştir.

Çalışmanın en önemli özelliği atıkların tam ölçekli bir işletmede ek yakıt olarak kullanılmasından alınan klinker numunelerinde araştırmaların yapılmasıdır. %2 ile %16 arasında değişen oranlarda atık yakıt (lastik+yağ), tam ölçekli çimento fırınına ek yakıt olarak beslenerek üretilen klinkerlerden numuneler alınmıştır. Klinker numunelerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri incelendiğinde, klinker özelliklerinde, bazı parametrelerde ortalama %1 oranında bir değişim olduğu görülmüştür. Çimentonun dört ana bileşeni üzerinde değerlendirmeler yapılmış; C₄AF değerlerine bakıldığında referans numune ile atık yakıt kullanılan numuneler arasında belirgin bir fark olmadığı, çimentonun reaktifliği en fazla olan bileşeni olarak bilinmekle birlikte, esas olarak priz almanın gerçekleşmesinde rol aldığı belirtilen (Conner 1990) C₃A değerlerinin referans numune ile atık yakıt kullanılan numuneler arasında %1 civarında artış olduğu görülmektedir. Portland çimentoları ana bileşenleri arasında çimentonun bağlayıcılığını etkileyen C₃S ve C₂S bileşenlerinde belirgin bir şekilde değişim olmadığı görülmekle birlikte referans numune ile farklı olduğu tespit edilmiştir. Klinker bileşiminin geri kalan küçük (% 10 civarında) bölümü serbest CaO, MgO ile alkali oksitler ve SO₃ bulunur. Bizim çalışmamızda SO₃ parametresinin tüm numunelerde TS EN 197-1’de standart değer olan %4 değerinden düşük olduğu tespit edilmiştir. Çimento içerisinde izin verilen %0,1 oranında Cl miktarının sınır değerden oldukça düşük kaldığı

görülmüştür. Buradan atık yakıt kullanımının korozyonu artırıcı bir etkisinin bulunmadığı söylenebilir.

Sonuçlar değerlendirildiğinde, %16'ya kadar atık yakıt (lastik ve yağ) kullanımının klinkerin kimyasal kompozisyonu üzerinde belirli bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

Ağırlıkça %5 oranında alçıtaşı ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ilave edilerek portland çimentosu (PÇ 42,5) üretilmiştir. Üretilen portland çimentolarıyla pasta ve harç numuneleri hazırlanmıştır. Pasta numunelerinde priz başlangıç ve priz bitiş süreleri belirlenmiştir. Priz sürelerinde kısalma olduğu gözlenmiştir. Harç numuneleri 0,5 su/çimento oranı esas alınarak hazırlanmış, 3, 7, 28 ve 56 günlük su kürleri sonrasında basınç dayanımı (mukavemet) değerleri ölçülmüştür. Basınç dayanımı değerlerinin değişmediği görülmüştür. Yapılan çalışmalarda (Li ve ark. 2004) atık lastiklerin yapısındaki çelik kemer tel nedeniyle beton özellikleri basınç dayanımını arttırdığı belirtilmiştir. Atık yağların küllerinin klinker fırınına ek yakıt olarak beslenmesiyle üretilen çimentoların, konvansiyonel yakıt ile üretilen çimentolara nazaran daha yüksek basınç dayanımı değerlerine sahip olduğu Trezza ve Scian (2000) tarafından yapılan bir araştırmada ortaya konmuştur. Sonuçta, belli oranda atık yakıt (lastik ve yağ) kullanımının mukavemet değerlerini düşürmediği, hatta bazı durumlarda arttırdığı söylenebilir.

28 günlük kür süresi sonunda kırılan harç numunelerine EPA (Environmental Protection Agency) TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure) ekstraksiyonu uygulanmış ve ekstrakte edilen numunelerde ağır metal konsantrasyonları ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar EPA ve Türk atık depolanabilirlik kriterleri (TAKY 2005) ile karşılaştırılmıştır. Tüm numunelerin her iki yönetmeliğin sınır değerlerini sağladığı tespit edilmiştir. Buna dayanılarak atık lastik ve atık yağdan kaynaklanan Zn, Pb, Cr gibi ağır metallerin klinkerin yapısında tutularak çevreye salınımının engellendiği sonucuna varılmıştır.

Çimento içerisinde eser miktarda ağır metal bulunmaktadır. İkincil yakıtların, ikincil hammaddelerin ve katkıların, çimento içerisindeki bu ağır metal konsantrasyonları üzerindeki etkilerinin ayrıntılı olarak incelenmesi gerektiği görülmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda, yakıt kullanımı sonrasında atık yakıtların içerisinde bulunan metal konsantrasyonlarının klinker içerisindeki davranışları

incelenmiştir. Bazı çalışmalarda ise, klinker içerisine özellikle ağır metal ilave edilerek etkileri gözlenmiş ve tutulma mekanizmaları incelenmiştir. TCLP analizinde depolama şartları simule edildiğinden, sızma testleri sonucunda değerlerin düşük olmasının, belli oranda atık yakıt (lastik ve yağ) kullanımının çevresel kirlilik yaratmadığı söylenebilir.

Yapılan analiz ve testlerde TSE (TS EN 197-1) PÇ 42,5 çimento standart değerlerinin sağlandığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada, ağırlıkça % 16'ya kadar atık yakıt (lastik ve yağ) kullanımının çimentonun kimyasal özelliklerini değiştirmediği ve ürünün tehlikelilik özelliği içermemesi nedeniyle atık yakıtların (lastik ve yağ) çimento üretiminde ek yakıt olarak kullanılmasının uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Çimento fabrikalarında atık yakıt kullanımı konusu son yıllarda ülkemizde de uygulanmaya başlandığından özellikle ağır metallerin ürün üzerindeki kısa ve uzun vadede etkilerinin daha ayrıntılı araştırılması gerektiği kanaatindeyiz. Atıkların Ek Yakıt Olarak Kullanılmasında Uyulacak Genel Kurallar Hakkında Tebliğ'de (2005) atıkların ek yakıt olarak kullanılmasının emisyon parametreleri açısından değerlendirmesi yapılmakta, emisyon raporlarına göre lisanslandırma yapılmaktadır. ASTM ve TS EN 197-1'de genel çimento standartları verilmiş olup, ağır metallerle ilgili standart değerlerin bulunmadığı görülmektedir. Alman Çimento Birliği (2003) tarafından yaptırılan çalışmada da AB'nin atık yakıt kullanımı sonrasında ürüne etkileri ile ilgili standart üzerinde çalışma yapıldığı belirtilmiştir. Genel olarak, her sektörde AB mevzuatları kullanıldığından ASTM standartlarında ilave edilecek ağır metal konsantrasyonlarının ülkemizde uygulanan standartlara da yansıtacağı beklenmektedir. Ülkemizde kurulu bulunan Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği (TÇMB) tarafından atık yakıt kullanılması sonrasında ürünlerdeki değişikliklerin incelenmesi gerektiği kanaatindeyiz. Atıkların içerisindeki ağır metal konsantrasyonlarının ürünü ne kadar etkilediğini tam olarak söylemenin mümkün olmadığı yapılan çalışmalarda da görülmekle birlikte, etkilerin tam olarak belirlenebilmesi daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir.

Ülkemizde, tehlikeli atıkların bertarafı konusunda yeterli sayıda tesis bulunmadığı için prosesleri gereği atık yakılmasına uygun olan çimento fabrikalarının bu amaçla kullanılması çok önemlidir. AB ülkelerinde ve ABD'de birçok çimento fabrikasında atıkların ek yakıt olarak kullanıldığından, ülkemizde de kullanım oranının

arttırılması gerektiği düşünülmektedir. Ülkemizde kurulu bulunan lisanslı tek bertaraf tesisinin düşük kapasite ile çalıştığı düşünüldüğünde, çimento fabrikalarının etkin bir şekilde kullanılmasının önemi daha da artmaktadır.

Ülkemizde üretilen tehlikeli atık tür ve miktarları konusunda net veriler bulunmadığından öncelikle, atık envanterlerinin yapılması gerekmektedir. Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından Marmara, Ege ve Akdeniz Bölgeleri için envanter çalışmalarının tamamlandığı (Anonim 2005) belirtilmiştir. Envanter sonuçlarına göre bölgesel boyutta uygulanacak atık yönetim planlarının yetkili otoriteler tarafından daha etkin hazırlanacağı düşünülmektedir. Bölgesel boyutta yapılan atık yönetim planlarının yerelde uygulanması için, kentin özelliklerine göre yerel ölçekte atık yönetim planları hazırlanabilir. Örneğin, Bursa kentinde otomotiv endüstrisinin bulunması, buradan kaynaklanan tehlikeli atıkların yönetim sisteminin önemini ortaya koymaktadır. Çalışmamızın da ana konusu olan otomotiv endüstrisi tehlikeli atıklarının geri kazanım amaçlı kullanılması Bursa'da tehlikeli atık yönetiminin en önemli bölümlerinden birini oluşturmaktadır. Çimento fabrikalarında bu atıkların geri kazanım amaçlı kullanımı hem atık üreticisi hem de çimento üreticisi için avantajdır. Her iki taraf için de avantaj olduğuna göre, çimento fabrikalarında atık yakılması için atık akışının iyi şekilde sağlanması gerekmektedir. Çimento fabrikalarında atıkların ek yakıt olarak kullanılması için yapılan ilave yatırımların sanayici açısından avantajlı duruma geçebilmesi için düzenli ve istenilen kalitede atık akışı sağlanmalıdır. Her atık türünün özelliğine ve kullanım oranına göre ürün üzerindeki davranışları incelenmelidir. Bu konuda yapılacak bilimsel çalışmalar, atık yakıtların çimento fabrikalarında ek yakıt olarak kullanılmasının toplumda yaratacağı psikolojik etkinin olumlu yönde gelişmesini sağlayacaktır. Ne kadar çok çalışma yapılır ve olumlu sonuç elde edilirse ileride yaşanabilecek atık yakılmasına karşı tepkilerin önüne geçilebilmesi o oranda başarılı olacaktır.

KAYNAKLAR

ACHTERNBOSCH, M., BRAUTIGAM, K.R., HARTLIEB, N., KUPSCH, C., RICHERS, U., STEMMERMAN P. 2003. Heavy Metals in Cement and Concrete Resulting from the Co-incineration of Wastes in Cement Kilns with Regard to the Legitimacy of Waste Utilisation. Umweltbundesamt.

AL-AKHRAS, N.M., SMADI, M.M. 2004. Properties of tire rubber ash mortar. Cement&Concrete Composites 26: 821-826

ALPASLAN, N. 2004. Endüstriyel Tesislerde Katı Atık Yönetimi. TMMOB Çevre Mühendisleri Odası İzmir Şubesi. Endüstriyel Çevre Yönetimi Eğitim Semineri. İzmir

ALWIS, AAP, THIRUCHELVAM AT. Potential for the use of waste oil in cement kilns as the right disposal option for Sri Lanka.

ANONİM. 1998. Türkiye’de Atık Yönetimi Sektör Strateji Raporu Türkiye Cumhuriyeti ve Alman Kalkınma Bankası (KfW) İşbirliği, Darmstadt

ANONİM. 1999. Basel Convention Technical Guidelines on the Identification and Management of Used Tyres, Basel Convention Series SBC No. 02/10.

ANONİM 2000a . Katı Atıkların Geri Kazanımı ve Buna Yönelik Toplama İşlemleri. Katı Atık Yönetimi Stratejisinin Uygulanması Amacı ile Kurumsal Güçlendirme Konusunda Teknik Asistanlık , R&R Bilimsel ve Teknik Hizmetler Ltd. Şti. İşbirliği ile, Mayıs 2000

ANONİM 2000b. Cement Industry Federation.

ANONİM 2001. Kauçuk Ürünleri Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı. Ankara

ANONİM 2002. Bursa'da Özel Atık Bertarafı. Çevre Yönetiminde Sistem Yaklaşımının Teşviki (SUM) Projesi. Türkiye.

ANONİM 2003a. Katı Atık Kaynaklı Yakıtların Çimento ve Kireç Fırınlarında Kullanılması.TÇMB. Ankara

ANONİM 2003b. Çimento Üretiminde Alternatif Yakıtlar Kullanılmasının Çevresel Yararları- Bir Yaşam Döngüsü Yaklaşımı. TÇMB. Ankara

ANONİM 2003c. European Commision-Directorate General Environment Refuse Derived Fuel, Cement Practice and perspectives – Final Report, B4-3040/2000/306517/MAR/E3, 2003.

ANONİM. 2005. Bazı Çok Taraflı Çevre Anlaşmalarına İlişkin Özet Bilgiler ve Türkiye'nin Uyumu. Çevre ve Orman Bakanlığı, Ticaret ve Çevre Üst Düzey Toplantısı. Ankara

ARINO, A., TIXIER, R., ve MOBASHER, B. 1996. Effect of Copper Slag on the Hydration and Mechanical Properties of Blended Cementitious Mixtures. MRS 1996 Fall Meeting, Symposium HH: Structure-Property Relationships in Hardened Cement Pastes and Composites, Boston.

ASAVAPISIT, S., FOWLER, G., CHEESEMAN , C.R. 1997. Solution chemistry during cement hydration in the presence of metal hydroxide wastes. Cement and Concrate Reserach. Vol. 27 No.8.

ATALAY, T. 2004. Endüstriyel Çevre Yönetiminde –Standartlaştırılmış Metodolojiler –TOFAŞ Uygulamaları. TMMOB Çevre Mühendisleri Odası İzmir Şubesi. Endüstriyel Çevre Yönetimi Eğitim Semineri. 22-24 Eylül 2004, İzmir.

ATIK YAĞLARIN KONTROLÜ YÖNETMELİĞİ, Çevre ve Orman Bakanlığı, Resmi Gazete, Sayı: 25353, 21 Ocak 2004.

ATIKLARIN EK YAKIT OLARAK KULLANILMASINDA UYULACAK GENEL KURALLAR HAKKINDA TEBLİĞ, Resmi Gazete, Sayı: 25853, 22 Haziran 2005.

BAĞAN M. 1999. Tehlikeli Atık Yönetimi- AB ve Türkiye’de Atık Yönetim Mevzuatındaki Teknik Konular. TMMOB Kimya Mühendisleri Odası. Tehlikeli atık Yönetimi Teknik Okulu. İzmit.

BASSANT, J.-B. 1990. Nouvelles Methodes Detude De Formation D’hydrates des Ciments-Applications A l’analyse De l’effet D’Adjuvants Organiques. Ph. D. Thesis. Universite de Franche-Comte. 194 s.

CAPONERO, J., TENORIO, J.A.S. 2000. Laboratory testing of the use of phosphate-coating sludge in cement clinker. Resources. Conservation and Recycling 29 : 169

CARMEL, J. ve SIMARD M.A. 1998. Chemical Admixture-Cement Interactions: Phehomenology and Physico-Chemical Concepts, Cement and Concrete Composites, 20, :87-101

CHEESEMAN, C.R., ASAVAPISIT, S., KNIGHT, J. 1998. Effect of uniaxially pressing ordinary portland cement pastes containing metal hydroxides on porosity, density and leaching. Cement and Concrate Research No.28: 1639-1653.

CONNER, J.R. 1990. Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wasres. Van Nostrand Reinhold, New York 58-375 s.

COOK, A., KEMM, J. 2004. Health impact assesment of proposal to burn tyres in a cement plant. Environmental Impact Assesment Review 24: 207-216. UK

ÇELİK, Ö., ALP, Y. Z., DAMCI, E., ELBEYLİ İ. Y., PİŞKİN, S.2004. Atık Çamur ve Silis Dumanının Çimentoların Basınç Dayanımları Üzerine Etkileri. Beton 2004 Kongresi Bildirileri. 10-12 Haziran 2004, İstanbul, 597-603 s.

ÇELİK, Ö. 2004. Uçucu Kül, Silis Dumanı ve Atık Çamur Katkılarının Çimento Dayanımlarına Etkileri. Beton 2004 Kongresi Bildirileri. 10-12 Haziran 2004, İstanbul, sayfa 657-663

ÇOĞAL, İ. 2004. Çimento Fabrikalarında Atık Yakılmasıyla İlgili Gelişmeler. Tehlikeli Atık Yönetimi, Yasal Mevzuat ve Örnek Uygulamalar Paneli. Kalder Bursa Çevre Uzmanlık Grubu. Bursa

DAMIDOT, D. ve NONAT, A. 1991. Investigation of The C₃S Hydration Process During the First Hours of Hydration In Hydration and Setting of Cements. Proceedings of The International RILEM Workshop on Hydration and Setting, Eds. A. Nonat ve J. C. Mutin, Dijon, 23-35 s.

ERDEM, M. 2005. Sanayide Atık Yönetimi, Çevre ve Sanayi Semineri, Çevre ve Orman Bakanlığı, Bursa Ticaret ve Sanayi Odası, Türkiye İşveren Sendikaları Konfederasyonu. Bursa

ERDOĞAN, T. Y. 1995. Betonun Oluşturan Malzemeler – Çimentolar ODTÜ İnşaat Mühendisliği Bölümü. Ankara

ERTAŞ, T. 1997. Zararlı Atıkların Ozon ile Oksidasyonu. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi. İstanbul

ESPINOSA, D.C.R., TENORIO, J.A.S.2000. Laboratory study of galvanic sludge's influence on the clinkerization process. Resources, Conservation and Recycling 31 : 71-82

FERNÁNDEZ-PEREIRA C., LUNA GALIANO Y., RODRIGUEZ-PIERO M.A., VALE J., QUEROL X. 2001. Utilisation of zeolitised coal fly ash as immobilising agent of a metallurgical waste.

FULLANA, A., CONESA, J.A., FONT, R., MARTIN-GULLON, I. 2003. Pyrolysis of sewage sludge: nitrogenated compounds and pretreatment effects. J.Anal Appl. Pyrolysis 68-69 : 561-575

GENÇ, Ü. 1998. Türkiye’de Atık Yönetimi. TMMOB Çevre Mühendisleri Odası Katı Atık Yönetimi Semineri.

GOUGAR, M.L.D., SCHEETZ B. E., ROY, D.M. 1996. Ettringite and C-S-H Portland Cement Phases for Waste Ion Immobilization: A Review. Waste Management, 16: 295-303.

GÖNÜLLÜ, T. 2004. Atık Lastiklerin Yönetimi. Yıldız Teknik Üniversitesi. Çevre Mühendisliği Bölümü. İstanbul

GÖZET, B.B.1995. Tehlikeli Atık Yönetiminde Modelleme, Çevre Yazıları-5. Çevre Bakanlığı. Ankara

HAMILTON, I. ,W.SAMMES, N. M. 1999. Encapsulation of Steel Foundry Bag House Dusts in Cement Mortar. Cement Concrete Research. 29 (1), 55-61.

IMLACH. 1975. Assesment of the role of chromium in portland cement manufacture, Ceramic Bulletin. 54, 9, 519-522.

KAANTEE, U., ZEVENHOVEN, R., BACKMAN, R., HUPA, M. 2004. Cement manufacturing using alternative fuels and advantages of process modelling. Finland. Fuel Processing Tecnology 85 : 293-301

KARACA, G. 2004. Endüstriyel Atıkların Kimyasal Stabilizasyon Solidifikasyon Yöntemiyle Tasfiyesi. Yüksek Lisans Tezi. Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Bursa

KABATEPE, E. 2005. Müzakere Sürecinde Avrupa Birliği ve Türkiye – TURKAB. AB- Türkiye İşbirliği Derneği. Ankara

KAKALI G., PARISSAKIS G. 1996. Investigation of the effect of ZnO on the formation of portland cement clinker. *Cement and Concrete Research* 25 : 79-85.

KIRICI, M. 2003. Avrupa Birliği'nde ve Türkiye'de Çevre ve Ulaştırma Sektör Politikalarının Bütünleştirilmesi ve Uygulamaların Karşılaştırılmalı Olarak İncelenmesi. TMMOB Çevre Mühendisleri Odası Çevre ve Teknoloji Küreselleşmenin Yansımaları. V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi. 1-4 Ekim 2003, Ankara, 1-13 s.

KOLOVOS , K., TSIVILIS S., KAKALI, G. 2005. SEM examination of clinkers containing foreign elements. *Cement & Concrete Composites* 27 : 163-170.

KONDO, R.L., ve DIAMON, M. J. F. 1972. A Review of Mechanisms of The Mechanisms of Set-Retardation In Portland Cement Pastes Containing Organic Admixtures. *Cement and Concrete Research*, 2, :415-433.

KÜÇÜKGÜL, E. Y. 2004. Tehlikeli Atıkların Yönetimi. Tehlikeli Atıkların Yönetimi Kursu – TMMOB ÇMO İzmir Şubesi. İzmir

LAGREGA, M. D. 1994. Buckingham P.L., Evans J.C. Hazardous Waste Management. McGraw-Hill. 641-698 s.

LEMARCHAND, D. 2000. Cement Technology. Burning Issues. *International Cement Review*.

Lİ GUOJIANG, STUBBLEFIELD, M. A., GARRICK, G., EGGERS, J., ABADIE, C., HUANG, B. 2004. Development of waste tire modified concrete. *Cement and Concrete Research* 34 : 2283-2289.

MELİKOĞLU C. 2002. Atık Yağların Geri Kazanımında AB Uygulamaları ve Çimento Sektörünün Rolü. Alternatif Yakıtlar, Teknolojiler ve Ekonomik Açıdan İrdelenmesi, Mevzuat ve Çimento Sektöründe Alternatif Yakıt Çalışmaları Toplantısı. Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği. Ankara.

MERİÇ, G., KAYRANLI, B. 2003.. Endüstriyel Katı Atık Yönetimi. TMMOB Çevre Mühendisleri Odası Çevre ve Teknoloji Küreselleşmenin Yansımaları V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi. 1-4 Ekim 2003, Ankara, sayfa 482-490.

MOKRZYCKI, E., BOCHENCZYK, A.U. 2003. Alternative fuels for the cement industry. Applied Energy 74 : 95-100.

MOKRZYCKI, E., BOCHENCZYK, A.U., SARNA, M. 2003. Use of alternative fuels in the Polish cement industry. Applied Energy 74 : 101-111.

MURAT, M., SORRENTİNO, F.1996. FRANCE. Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn, to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement. PII S0008-8846 (96)00010-5

MÜEZZİNOĞLU, A. 2004. Endüstriyel Tesislerde Hava Kirliliği Kontrolü. TMMOB Çevre Mühendisleri Odası İzmir Şubesi, Endüstriyel Çevre Yönetimi Eğitim Semineri.22-24 Eylül 2004, İzmir.

NEVILLE, A.M. 1981. Properties of Concrete. 3rd edition. 38-41 s.

ÖZTÜRK, M. 2005. Kullanılmış Motor Yağı ve Bertarafı, Çevre ve Orman Bakanlığı. Ankara

PIPILIKAKI, P., KATSIOTI, M., PAPGEORGIU, D., FRAGOU, D., CHANIOTAKIS, Ü E. 2005. Use of tire derived fuel in clinker burning. Cement & Concrete Composites 27 : 843-847

RICHARDSON, A.1995. Hazardous Waste Combustion in Cement Kilns. An Introduction to Policy and Legal Issues Associated with Burning Hazardous Waste in Cement Kilns. A Briefing Paper of the American Lung Association Hazardous Waste Incineration Project. VI. Regulation of hazardous Waste in Cement Kilns- 40 CFR

SCHEUER, A. 2003. Utilization of alternative fuels and raw materials . Cement International, 2003.1 (1), 52-57, 59-66.

SCRIVENER, K. L. 1984. PhD. Thesis, University of London.

SERCLERAT, I., MOSZKOWICZ, P., POLLET, B.2000. Retention mechanisms in mortars of the trace metals contained in portland cement clinkers. Waste Management 20: 259-264

SINGH, M., GARG, 1999.Cementitious binder from fly ash and other industrial wastes. Cement and Concrete Research. 29:309-314.

SOYLU M. 2003. Çimento Üretiminde Alternatif Yakıtlar Enerji Geri Kazanımı Çevre -Kalite” Alternatif Yakıtlar, Teknolojiler ve Ekonomik Açıdan İrdelenmesi. Mevzuat ve Çimento Sektöründe Alternatif Yakıt Çalışmaları Toplantısı. Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği.Ankara

STEPHAN, D., MALLMAN C., KNOFEL D., HARDL R. 1999. High into as of Cr, Ni, and Zn in clinker. Part I Influence on burning process and formation of phases. Cement and Concrete. 29: 1949-1957

ŞAHMARAN, M. ,YAMAN, İ.Ö., TOKYAY, M. 2004. Yeni Nesil Yüksek Akışkanlaştırıcı Katkı maddeleri ile Yüksek Hacimde Uçucu Kül İçeren Kendiliğinden Yerleşen Beton . Beton 2004 Kongresi Bildirileri. 10-12 Haziran 2004, İstanbul, 225-233 s.

ŞENIRMAK H. 2002. Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Geri Kazanımı Avrupa ve Türkiye Perspektifi. Alternatif Yakıtlar, Teknolojiler ve Ekonomik Açıdan İrdelenmesi, Mevzuat Çimento Sektöründe Alternatif Yakıt Çalışmaları Toplantısı, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği. Ankara.

TALINLI, İ. 1998. Endüstriyel Zararlı Atıklar ve Yönetim Sistemi. TMMOB Çevre Mühendisleri Odası İzmir Şubesi, Endüstriyel Çevre Yönetimi Eğitim Semineri. 22-24 Eylül 2004, İzmir.

TALINLI, İ., YAMANTÜRK, R., AYDIN, E. 2003. Çevre Yönetim Sistemi ile ÇED Sürecinin Entegrasyonu. TMMOB Çevre Mühendisleri Odası Çevre ve Teknoloji Küreselleşmenin Yansımaları V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi. 1-4 Ekim 2003. Ankara, 33-44 s.

TANDIRLI, A., E. 2004. Farklı Uçucu Kül İkamelerinin Taze ve Sertleşmiş Beton Özelliklerine Etkileri ve K- Eşdeğerlik Katsayıları. Beton 2004 Kongresi Bildirileri. 10-12 Haziran 2004, İstanbul, 623-636 s.

TASHIRO, C. OBA, J. 1979. The effects of Cr_2O_3 , $Cu(OH)_2$, ZnO and PbO on the compressive strength and the hydrates of the hardened C_3A paste. Cement and Concrete Research 9: 253-258 s.

TASHIRO, C. OBA, J., AKAMA, K. 1979. The effects of several heavy metal oxides on the formation of ettringite and the microstructure of hardened ettringite. Cement and Concrete Research 9: 303-308 s.

TAYLOR, H.F.W. 1990. Cement Chemistry. Academic Press London. 163 s.

TEHLİKELİ ATIKLARIN KONTROLÜ YÖNETMELİĞİ. 2005. Çevre ve Orman Bakanlığı, Resmi Gazete, Sayı: 25755, 14 Mart 2005.

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

TOPÇU, İ. B., DEMİR, A. 2004. Lastik Agregalı Harçlarda Deniz Suyu Etkisi . Beton 2004 Kongresi Bildirileri. 10-12 Haziran 2004, İstanbul, 312-320 s.

TOPÇU, İ. B., CANBAZ, M. 2004. Silis Dumanlı Betonlarda Donma-Çözülme Etkisinin İncelenmesi . Beton 2004 Kongresi Bildirileri. 10-12 Haziran 2004, İstanbul, sayfa 367-375.

TORAMAN, Ö.Y. ve TOPAL, H. 2003. Katı Atık ve Arıtma Çamurlarının Değerlendirilmesinde Alternatif Termal Teknolojiler ve Uygulamaları. Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 18, No 1, s. 19-33

TREZZA, M.A., SCIAN, A.N. 2000. Burning wastes as on their effect on portland cement clinker. Cement and Concrete Research .30 137-144.

TREZZA, M.A., SCIAN, A.N. 2004. Waste fuels: their effect on portland cement clinker. Cement and Concrete Research .

TÜRK STANDARTLARI ENSTİTÜSÜ. 2002. Çimento-Deney Metotları- Bölüm 1: Dayanım Tayini. TS EN 196-1. Ankara.

TÜRK STANDARTLARI ENSTİTÜSÜ. 2002. Çimento-Deney Metotları- Bölüm 3: Priz Süresi ve Genleşme Tayini. TS EN 196-3. Ankara.

TÜRK STANDARTLARI ENSTİTÜSÜ. 2002. Çimento-Bölüm 1: genel Çimentolar-Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri. TS EN 197-1. Ankara.

TÜRKEŞ, M. 2002. İklim Değişikliği ve Sürdürülebilir Kalkınma Ulusal Değerlendirme Raporu. Türkiye Dünya Sürdürülebilir Kalkınma Zirvesi Ulusal Hazırlıkları. Türkiye Teknoloji Geliştirme Vakfı. Ankara

TÜRKMAN, A. , “Tehlikeli Atıkların Yönetimi” Tehlikeli Atıkların Yönetimi Kursu – TMMOB ÇMO İzmir Şubesi , 2004

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

USEPA. 2005. 530-F-05-006 Tire Derived Fuel (TDF)

UÇAROĞLU, S. 2002. Zararlı Atıkların Solidifikasyonu ve Geri Kazanımı: Otomotiv Endüstrisi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

ÜNAL, O., UYGUNOĞLU, T. 2004. Uçucu Küllü Betonların Donma – Çözölmeye Karşı Dayanıklılığının Araştırılması. Beton 2004 Kongresi Bildirileri. 10-12 Haziran 2004, İstanbul, sayfa 376-386.

ÜNLÜ, H. 2003. Kentsel Katı Atık Depolama Sahalarının Projelendirmesi. Uludağ Üniversitesi Yüksek Lisans Hazırlık Semineri, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yayınlanmamış). Bursa

YAPRAK, H., ŞİMŞEK, O., ARUNTAŞ, H. Y. 2004. Uçucu Kül ve Yüksek Fırın Curufunun Süper Akışkanlaştırıcı Katkılı Beton Özelliklerine Etkisi. Beton 2004 Kongresi Bildirileri. 10-12 Haziran 2004, İstanbul, sayfa 707-715.

YEĞİNOBALI, A. 2003. Çimento- Yeni Bir Çağın Malzemesi.Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği. Ankara

YEĞİNOBALI, A. 2005. Silis Dumanı ve Çimento ile Betonda Kullanımı. Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği. Ankara

YILMAZ, K., CANPOLAT, F., ARMAN, H. 2004. Taban Küllü ve Doğal Zeolitin Puzolanik Çimentoda Katkı Olarak Kullanımı. Beton 2004 Kongresi Bildirileri. 10-12 Haziran 2004, İstanbul, sayfa 716-725.

YİĞİTER, H., AYDIN, S., YAZICI, H., BARADAN, B. 2004. C Tipi Uçucu Kül Katkılı Betonların Bazı Fiziksel, Mekanik ve Durabilite Özelliklerinin Araştırılması . Beton 2004 Kongresi Bildirileri, 10-12 Haziran 2004, İstanbul, 58-66 s.

YUFENG, Z., NA, D., JIHONG, L., CHANGZHONG, X. 2003. A new pyrolysis technology and equipment for treatment of municipal household garbage and hospital waste. Renewable Energy 828. p. 2383-2393

ZAMORANİ, E. SHEIKA, I.A., SERINI, G., (1988). Physical Properties Measurements and Leaching Behaviour of Chromium Compounds Solidified in a Cement Matrix, Nuclear and Chemical Waste Management. 8: 239-245.

ZANBAK C. 1999. Tehlikeli Atık Yönetimi. TMMOB Kimya Mühendisleri Odası. Tehlikeli Atık Yönetimi Teknik Okulu. İzmit.

ZANBAK C. 2002. Türkiye'de Sanayi Atıklarının Yönetimi ve Çimento Sektöründe Alternatif Yakıt Olarak Kullanımında Makro-Düzy Sorunlar ve Çözüm Önerileri. Alternatif Yakıtlar, Teknolojiler ve Ekonomik Açıdan İrdelenmesi, Mevzuat ve Çimento Sektöründe Alternatif Yakıt Çalışmaları Toplantısı. Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği. Ankara.

ZWOLLE, R. 2005. Waste Permitting and Enforcement of Waste Installations. Co-processing waste in cement plants. Netherlands.

<http://www.lassa.com.tr/>

http://www.goodyear.com.tr/turkish/frm_index/urunler.html

<http://www.rma.org/getfile.cfm>.

TEŞEKKÜRLER

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde birçok kişi emeğini ve tecrübelerini ortaya koydu. Burada;

Çalışmam esnasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen Danışman hocam Sayın Prof. Dr. Vedat PINARLI'ya

Numunelerin hazırlanması, analizi, yorumlanması aşamasında her zaman desteğini gördüğüm Sayın Gizem KARACA'ya,

Yüksek lisans eğitim süresi boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Nezih Kamil SALİHOĞLU'na ve Sayın Güray SALİHOĞLU'na,

Çalışmamın her aşamasında desteklerini esirgemeyen, Sayın Haluk KURT'a, Sayın Ahmet PEKİN'e, Sayın Teoman ERENOĞLU'na, Sayın Sabiha KAN'a, Sayın İlker ÖREN'e, Sayın Akın ORAL'a, Sayın Dr. Erol METİN'e, Sayın Osman SEVAL'e, Sayın Sinem ZENGİNAY'a,

Yüksek lisans eğitim süresi boyunca her zaman destek ve yardımlarını gördüğüm Sayın M. Levent ACARBAY'a, Sayın Saniye Öz'e, Sayın Cengiz AKYOL'a Sayın Dr. Yaşar Dursun AY'a, Sayın Tuğba ALBAYRAK'a, Sayın İpek Diğdem YOLCU'ya ve Sayın Mihnet TEKİNAY'a,

Her zaman bana destek olan çalışma arkadaşlarım Sayın Esin DALGIÇ'a Sayın Yeşim DEDEOĞLU'na ve Sayın Tuğba AKTEPE'ye ,

Yüksek lisans eğitimine başlamama vesile olan Sayın Süleyman KARAMAN'a, Sayın Özlem KARAMAN'a ve Sayın Ebru BEŞİKTEPE'ye,

Eğitim hayatımı borçlu olduğum, her zaman örnek aldığım, beni her konuda destekleyen ağabeyim Sayın Yaşar ÜNLÜ'ye, her zaman desteğini gördüğüm ağabeyim Sayın Erol ÜNLÜ'ye, benimle birlikte bilgisayarın başından ayrılmayan canım anneme, her zaman bana destek olan ÜNLÜ ailesinin tüm fertlerine,

Ve emeği geçen ismini yazamadığım herkese sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

ÖZGEÇMİŞ

Hatice ÜNLÜ, 1971 yılında Kars'ın Çıldır İlçesinin Gülyüzü Köyünde doğdu. İlköğrenimini Gülyüzü Köyü İlkokulu'nda ve orta öğrenimini Sarıkamış 29 Eylül Ortaokulu'nda ve Erzurum Atatürk Lisesi'nde tamamladı. 1992 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 2003 Şubat ayında Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. Bir süre için özel sektörde farklı görevlerde çalıştıktan sonra, 1996 yılının Nisan ayında Bursa Büyükşehir Belediyesinde Çevre Mühendisi olarak çalışmaya başlamış olup halen görevine devam etmektedir.