

TEHLİKELİ ATIK YÖNETİMİ

Bölüm 5: TEHLİKELİ ATIKLARIN KARARLI HALE GETİRİLMESİ VE
KATILAŞTIRILMASI (K/K) (STABİLİZASYONU VE SOLİDİFİKASYONU)

Prof. Dr. Güray Salihoğlu

*SALİHOĞLU, G., 2019, Tehlikeli Atık Yönetimi, Türkiye Bilimsel ve
Teknolojik Araştırma Kurumu, 510 sayfa, Ankara. ISBN: 978-605-
312-330-9.*

5. TEHLİKELİ ATIKLARIN KARARLI HALE GETİRİLMESİ VE KATIŁAŐTIRILMASI (K/K) (STABİLİZASYONU VE SOLİDİFİKASYONU)

Öğretmen Kılavuzu

Öğrenme Amaçları

Bu bölümün sonunda okuyucular,

1. Tehlikeli atıkların kararlı hale getirilmesi ve katılaştırılması (K/K) teknolojisi hakkında bilgi sahibi olacak,
2. K/K teknolojisinin altında yatan mekanizmaları bilecek,
3. K/K teknolojisinde kullanılan maddeler hakkında bilgi sahibi olacak,
4. K/K sürecinde uygulanan yöntemleri bilecek,
5. K/K teknolojisinin etkinliğinin nasıl değerlendirilmesi gerektiğini bilecek,
6. K/K süreci deęerlendirilirken uygulanan testler hakkında bilgi sahibi olacak,
7. K/K sürecinde uygulanan ekipman hakkında bilgi sahibi olacak,
8. K/K sürecinin maliyetini etkileyen unsurlar hakkında yorum yapabilecektir.

Düşünülmesi Gereken Sorular

1. Tehlikeli atıkları çevreye zarar vermeyecek hale getirmek mümkün müdür?
2. Tehlikeli atıkların depolanmasının önündeki engeller nelerdir?
3. Tehlikeli atıkları kararlı hale getirme ve katılaştırmanın ne tür faydaları olabilir?
4. Bütün tehlikeli atıklar kararlı hale getirilebilir mi?

5. TEHLİKELİ ATIKLARIN KARARLI HALE GETİRİLMESİ VE KATILAŞTIRILMASI (K/K) (STABİLİZASYON VE SOLİDİFİKASYON YÖNTEMİ)	1
Öğretmen Kılavuzu	2
Düşünülmesi Gereken Sorular	2
5.1. Giriş.....	4
5.2. Tanımlar.....	4
5.3. Bilimsel Temel ve Mekanizmalar	7
5.3.1. Kirleticilerin Kimyasal Olarak Sabitlenmesi (Fiksasyonu)	7
5.3.2. Mekanizmalar	8
5.4. K/K Yöntemleri	12
5.4.1. 5.4.1. Portland Çimentosu.....	12
5.4.2. Kireç.....	15
5.4.3. Puzolanik Katkı Maddeleri.....	16
5.4.4. Su	16
5.4.5. Kimyasal Katkı Maddeleri	17
5.4.6. Bağlayıcı Maddelerle Yapılan K/K	18
5.5. K/K Formülasyonlarının Değerlendirilmesi.....	19
5.5.1. Testler ve Performans Kriterleri	21
5.5.2. K/K Uygulanmış Atıktan Kirleticilerin Sızması.....	27
5.5.3. K/K Uygulanmış Atığın Dayanımı (Durabilitesi)	28
5.5.4. K/K Ürünlerinin Kullanımı veya Bertarafı	28
5.6. K/K Ekipmanı	29
5.7. K/K Ekonomisi.....	31
Özet ve Değerlendirme.....	32
Kaynaklar	33
Konu Sonu Soruları ve Çözüm Setleri	35
Test	37



5.1. Giriş

Bu bölümde tehlikeli atıkların kararlı hale getirilmesi ve katılaştırılması, bir başka ifadeyle K/K teknolojisi ele alınacak, teknolojiyi oluşturan unsurlar açıklanacaktır. Teknolojinin altında yatan bilimsel mekanizmalar, uygulama yöntemleri ve kullanılan maddeler açıklanacaktır. K/K teknolojisinin etkinliğini değerlendirmek için uygulanan testler ve K/K sürecinde kullanılan ekipman hakkında bilgi verilecektir. Bölüm, K/K sürecinde maliyeti etkileyecek unsurların tartışılmasıyla sonlandırılacaktır.

5.2. Tanımlar

Kararlı hale getirme (stabilizasyon) genel olarak, atığın zehirlilik durumunu (toksisitesini) ve kirleticilerin atıktan taşınım oranını azaltmak için atıkla bazı bağlayıcıların ve katkı maddelerinin karıştırıldığı bir süreçtir. Bu nedenle kararlı hale getirme, kirleticilerin oluşturulan matris içinde kısmen veya tamamen bağlandığı daha çok kimyasal bir süreç olarak tanımlanabilir.

Katılaştırma (solidifikasyon) ise atığın dayanım, sıkışabilirlik, geçirimsizlik gibi fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesini sağlayan, yine bağlayıcı ve katkı maddelerinin kullanıldığı bir süreçtir. Fiziksel bir süreç olarak tanımlanabilir. Kararlı hale getirme ve katılaştırma reaksiyonlarının birlikte gerçekleştiği uygulamalar K/K uygulamaları olarak bilinmektedir. K/K uygulamalarının amaçları, hem atık zehirliliğinin ve hareket edebilirliğinin azaltılmasını, hem de malzeme özelliklerinin iyileştirilmesini kapsamaktadır.

K/K teknolojisi, çimento gibi bağlayıcı özelliğe sahip katkı maddeleri kullanılarak atıkları kararlı hale getiren, bir başka deyişle daha az zehirli forma dönüştüren bir arıtma teknolojisidir (Conner, 1990). K/K atığın çeşitli bağlayıcı maddelerle karıştırılarak, içindeki kirleticilerin hareketini ve çözünürlüğünü sınırlayan bir yöntem olarak bilinmektedir (Şekil 5.1). K/K sürecinde kullanılan çimento gibi bağlayıcı maddeler, atığın pH seviyesini değiştirerek, özellikle ağır metal kirleticilerin çözünürlüğünü azaltmaktadır. Çimento etkisiyle oluşan yüksek pH sayesinde metaller, sertleştirilmiş yapı içerisinde çözünemeyen hidroksil, karbonat vb. formlarda tutulurlar. Böylelikle atığın metalleri sızdırma potansiyeli azaltılmış olur. K/K, özellikle ağır metal içeren inorganik atıkların arıtımında başarıyla uygulanmaktadır (Barth ve diğ., 1989; Conner, 1990).



Şekil 5.1. K/K Uygulama Yöntemi

Metaller kimyasal veya termal metotlarla parçalanamazlar veya değiştirilemezler. Çevreye tekrar giriş yapmalarını önlemek için mümkün olan en çözünmez forma dönüştürülmeleri gereklidir. K/K yöntemi, atığı sistem pH'ını bazı metallerin çözünürlüğünün minimuma indiği noktaya çekerek arıtmaya çalışır (Conner, 1990). K/K yöntemi, farklı tiplerdeki endüstriyel atıklar için uygulanmakta olan, depolamadan önceki bir arıtım seçeneği olarak bilinmektedir (Malviya ve Chaudhary, 2006).

K/K teknolojisi ilk olarak 1950'lerde, ABD'de Çevre Koruma Ajansı kurulduğu zaman, radyoaktif atıkların arıtımında kullanılmaya başlanmıştır. İlk yıllarda sıvı radyoaktif atıklar Portland çimentosu kullanılarak katılaştırılmış ve kontrollü alanlarda gömülmüştür (Conner ve Hoeffner, 1998). 1970 ve 1980'lerin sonlarına doğru nükleer atıklar dışındaki atıklara K/K uygulaması alanında oldukça değerli bilimsel çalışmalar yapılmış ve yayınlanmıştır (Guo ve diğ., 2017). Bu alanda bilimi, teknolojiyi ve 1989'a kadarki uygulama örneklerini bir araya getiren ilk kapsamlı kitap Conner tarafından 1990 yılında yazılmıştır (Conner, 1990). ABD'de Çevre Koruma Ajansı, K/K alanında projeler yapmaya ve yaptırmaya başlamıştır. Birçok organik ve inorganik bağlayıcılar geliştirilmiştir. Çimento gibi inorganik bağlayıcılar, kimyasal ve fiziksel bağlama mekanizmalarıyla ağır metalleri hareketsiz hale getirmekte etkili olmuşlardır (Shi ve Spence, 2004). 1990'lardan bu yana K/K süreçleri, yasa koyucular, sanayiciler ve çevreciler tarafından en iyi teknolojilerden biri olarak kabul edilmektedir (Shi ve Spence, 2004).

Portland çimentosu tehlikeli atık arıtımında kullanılan en yaygın bağlayıcıdır. Kararlı hale getirme reaksiyonlarında, çimentonun yüksek pH'ı sayesinde metaller, çözünmeyen hidroksiller veya karbonat tuzları halinde tutulurlar. Metal iyonları çimento matrisi içerisine alınırlar. İlave edilen bağlayıcı, pH'ı değiştirirken çökeltme reaksiyonlarının oluşumunu sağlar ve kirletici çözünürlüğünü azaltır (Conner, 1990). Atık bileşenlerinin çimento bileşenleriyle reaksiyona girerek çözünmeyen çökelekler oluşturması, sızma oranlarındaki kimyasal kontrolü sağlar. Kararlı hale getirme sürecinde çimentonun yanı sıra uçucu kül, çimento fırını tozu, yüksek fırın cürufu, çeşitli killer vb. bağlayıcı maddeler de kullanılmaktadır (Conner, 1990). K/K sistemlerinde 3 temel bağlama mekanizması göze çarpar: a) çökeltme, b) mineral yüzeyine tutunma ve c) çimento hidratasyon ürünlerine katılma (Glasser, 1997).

Katılaştırmada ise atık malzemedeki, kirleticilerin katı bir matris içerisine hapsedikleri yüksek yapısal bütünlüğe sahip katı bir blok oluşturulur. Katılaştırma, atık ve bağlayıcılar arasında kimyasal bir etkileşim oluşturma amacını taşımaz. Fakat atığı bir matris içinde mekanik olarak bağlar. Kirletici taşınımı, sızmaya maruz kalan yüzey alanının düşürülmesi ve/veya atığın bir kapsül içinde izole edilmesi yoluyla sınırlanmış olur. Kararlı hale getirme sürecinde ise atığın fiziksel özelliklerinin değiştirilmesi amaçlanmaz, atık içindeki kirleticilerin en az çözünür, en az hareketli ve toksik forma dönüştürülmesi yeterlidir (Glasser, 1997).

K/K teknolojiyle arıtılmış bir atık belirlenmiş temizleme seviyelerini karşılıyorsa, alanda dolgu veya inşaat malzemesi olarak kullanılabilir veya onaylı bir depolama alanında bertaraf edilebilir. K/K teknolojisi çeşitli endüstriyel atıklara başarıyla uygulanmaktadır. Ancak her atık teknolojiye farklı bir yanıt verebileceğinden, yöntemin her zaman iyi sonuçlar getireceğini garanti etmek mümkün değildir. Atık bileşenlerinin, bağlayıcıların hidratasyon reaksiyonları üzerindeki etkisi önemlidir. Bu bileşenler K/K ürünlerinin mikro-yapısını ve dolayısıyla K/K sürecinin performansını etkileyebilir (Asavapisit ve diğ.,

1997). K/K teknolojisinin genel kirletici grupları, kirlenmiş toprak ve atık çamurları üzerindeki etkinliği Tablo 5.1’de özetlenmektedir (USEPA, 1993).

Tablo 5.1. K/K Teknolojisinin genel kirletici grupları üzerindeki etkinliği (USEPA, 1993)

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

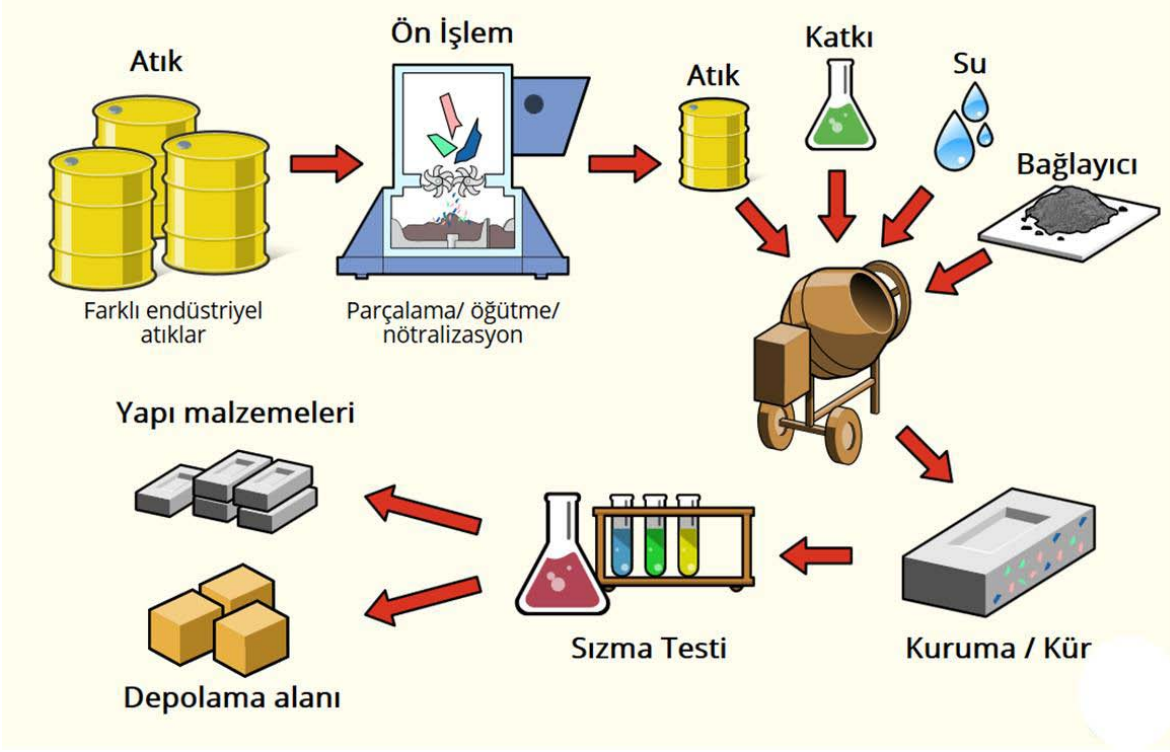
K/K süreçlerini etkileyen başlıca faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir (Andres ve diğ., 1991):

- Atık özellikleri,
- Kullanılan bağlayıcı,
- Katkı maddeleri (patentli ürünler de olabilir),
- Süreç şartları.

Stabilize edilmiş bir kütlenin kirletici kaybı, genellikle sızma testleriyle ölçülür. Sızma, kirleticilerin stabilize edilmiş bir yapıdan sıvı bir ortama taşınması sürecidir. Şekil 5.2’de endüstriyel atıklara uygulanan bir K/K sürecinin aşamaları görülmektedir.

K/K teknolojilerinin uygulama alanı şöyle sıralanabilir:

- Depolama alanında bertaraf öncesi: Atıklar depolanmadan önce K/K uygulaması
- Alan iyileştirme: Kirlenmiş alanların iyileştirilmesi için K/K uygulanması
- Endüstriyel atıkların yönetimi: Atıkların K/K yöntemlerine tabi tutularak geri kazanımı



Şekil 5.2. Endüstriyel atıklara uygulanan bir K/K süreci

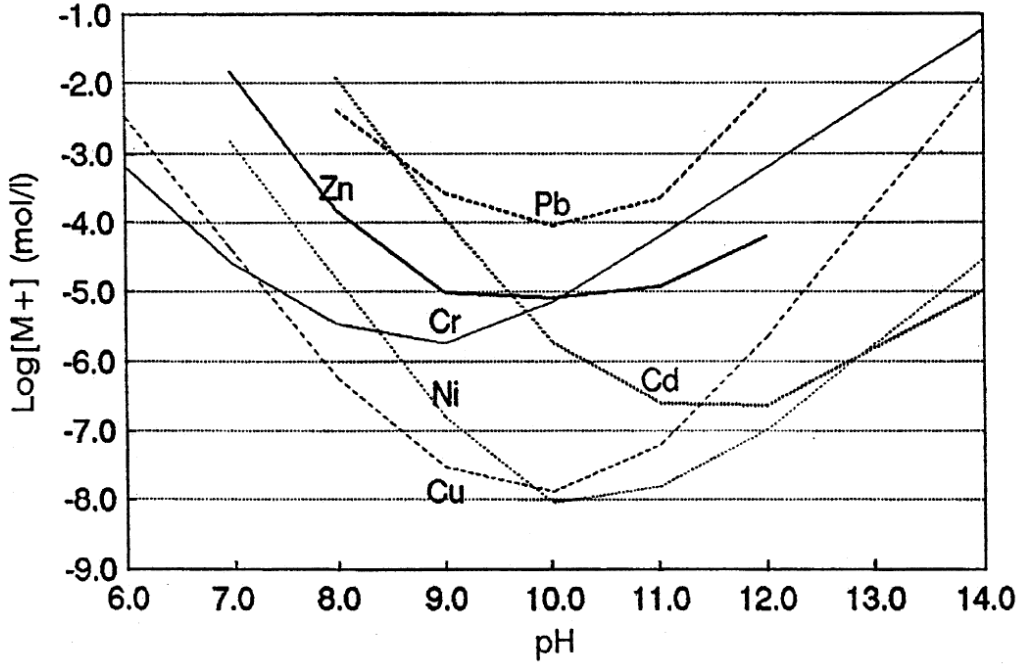
5.3. Bilimsel Temel ve Mekanizmalar

5.3.1. Kirleticilerin Kimyasal Olarak Sabitlenmesi (Fiksasyonu)

K/K sistemleri tasarlanırken değerlendirilmesi gereken en önemli hususlardan biri süreç boyunca kirleticilerin kimyasal olarak sabitlenip sabitlenemediğidir. Sertleşmiş çimento ve beton, serbest iyonların bağlayıcı matris içinde hareket etmelerine izin verebilen gözenekli yapılardır. Genel olarak kirleticiler çökelme, içine alma (absorpsiyon) veya yüzeye tutunma (adsorpsiyon) yoluyla kimyasal olarak sabitlenirler. Bu nedenle sistemin pH kontrolü önemlidir (Shi ve Spence, 2005). Ağır metallerin çoğu bazik ortamlarda çözünmeyen hidroksitler halinde çöktürülebilirler. Çözünmeyen hidroksitlerin oluşturulması çimento esaslı K/K teknolojisinin önemli bir yönüdür. Ancak amfoterik metaller farklı bazik ortamlarda farklı formlarda bulunabilirler.

pH'ın Cd, Cr, Cu, Pb, Ni ve Zn çözünürlüğü üzerindeki etkisi Şekil 5.3'de görülmektedir. Bu metallerin çözünürlüğü, pH 10 veya üzerine çıkıncaya kadar düşmektedir. Bu pH'ın üzerindeyse metal çözünürlüğü

pH artışıyla birlikte artmaktadır çünkü, metal katyonları aşırı hidroksit anyonlarıyla birlikte çözünür kompleks anyonlar oluşturmaktadırlar (Shi ve Spence, 2004).



Şekil 5.3. Bazı metallerin farklı pH şartlarında çözünürlüğü (Shi ve Spence 2004)

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

5.3.2. Mekanizmalar

K/K maddelerinin etkinliğini kontrol eden başlıca fiziksel ve kimyasal mekanizmaları anlamak, K/K sürecinin bir tehlikeli atık yönetim teknolojisi olarak doğru bir şekilde uygulanması için önemlidir. Bunun da ötesinde, yeni kimyasal maddeler geliştikçe veya mevcut maddeler yeni ve farklı atıklara adapte edildikçe, bu gelişmelerin başarı potansiyelini değerlendirmek için sürecin altında yatan temel mekanizmalar değerlendirilmelidir. Başarılı bir K/K sürecinde aşağıdaki mekanizmalardan bir veya birkaçı gerçekleşir:

- Kapsülleme: Makrokapsülleme ve mikrokapsülleme

- İçine alma (Absorpsiyon)
- Yüzeve Tutunma (Adsorpsiyon)
- Çökelme
- Zehirsizleştirme (Detoksifikasyon)

5.3.2.1. Kapsülleme

Bazı kirleticiler, kimyasal sabitleme için gösterilen çabalara rağmen hep çözünür durumda kalabilirler. Bu durumda fiziksel çimento matrisiyle oluşturulan mekanik bariyer, bu kirleticilerin sızarak çevreye ulaşmasını engeller. Sertleşmiş bir K/K ürününün geçirimsizliği onun gözenek yapısıyla ilgilidir. Bu nedenle yoğun bir matris, çözünmüş bileşiklerin hareketini engellemek için iyi bir bariyer görevi yapabilir. Başlangıçtaki gözeneklilik, su/çimento oranıyla belirlenir (Shi ve Spence, 2005). Bu yöntem kapsülleme olarak bilinmektedir.

İki tip kapsülleme vardır: Makrokapsülleme ve mikrokapsülleme. Makrokapsülleme, tehlikeli atık bileşenlerinin fiziksel olarak daha geniş yapısal formlar içinde tutulduğu bir mekanizmadır. Tehlikeli atık bileşenleri, kapsülleme maddeleri içindeki gözeneklerde tutunurlar. Kapsüllenmiş maddenin fiziksel olarak parçalanması durumunda tutulan malzemeler dışarıya çıkmak için serbest kalırlar. Kapsüllenmiş kütle, çevresel baskılar nedeniyle zamanla parçalanabilir. Bu baskılar, ıslanma-kuruma veya donma-erime döngülerinin tekrarlanması veya fiziksel yükleme baskıları şeklinde olabilir. Bu nedenle, sadece makrokapsülleme yoluyla hareketsiz hale getirilmiş kirleticiler, kütlelerin bütünlüğü sürdürülmediği zaman çevreye yayılma fırsatı kollayacaklardır.

Makrokapsüllemenin derecesi, birim karıştırma kütlesi başına düşen enerji miktarıyla artırılabilir. Laboratuvarında hazırlanmış örnekler, arazide hazırlanmayla kıyaslandığında genellikle daha iyi karıştırılmışlardır ve birim kütle başına yüksek miktarda enerji düşmektedir. Bu nedenle makrokapsülleme, laboratuvarında daha başarılı sonuçlar vermektedir.

Mikrokapsüllemelerde, tehlikeli atık bileşenleri, katı maddenin kristal yapısı içinde mikroskobik seviyede tutunur. Bunun sonucunda, mikrokapsüllenmiş malzeme çok küçük partikül boyutunda parçalanırsa bile, kapsüllenmiş tehlikeli bileşenlerin çoğu tutulmuş halde kalacaklardır. Ancak, makrokapsüllemelerde olduğu gibi, atık kimyasal olarak değiştirilmediği ve sabitlenmediği için, partikül boyutu küçüldükçe ve daha fazla yüzey alanı açığa çıktıkça kapsüllenmiş yapıdan kirletici çıkışı artacaktır (LaGrega ve diğ., 1994).

5.3.2.2. İçine alma

İçine alma, bir süngerin suyu içine almasına benzer şekilde kirleticilerin bir emici madde içine alınmasıdır. K/K sürecinde uygulandığı şekliyle içine alma, atıktaki serbest suyun alınması için bir katı maddenin (sorbent) ilavesini gerektirir. Proses, atık bertaraf özelliklerini iyileştirmek için ve atığı katılaştırmak için uygulanabilir. Bu kütle fiziksel baskılara maruz kaldığında, kütle içindeki sıvılar malzemenin dışına

sızacaklardır. Bu nedenle içine alma mekanizmasının kullanımı, bertaraf özelliklerini iyileştirmek için sadece geçici bir önlemdir (LaGrega ve diğ., 1994). En yaygın absorbanlar şunlardır:

- Toprak
- Uçucu kül
- Çimento fırını tozu
- Kireç fırını külü
- Bentonit, kaolinit, vermiculit ve zeolit gibi kil mineralleri
- Odun talaşı (Şekil 5.4)
- Çeltik



Şekil 5.4. Absorban olarak kullanılan odun talaşı

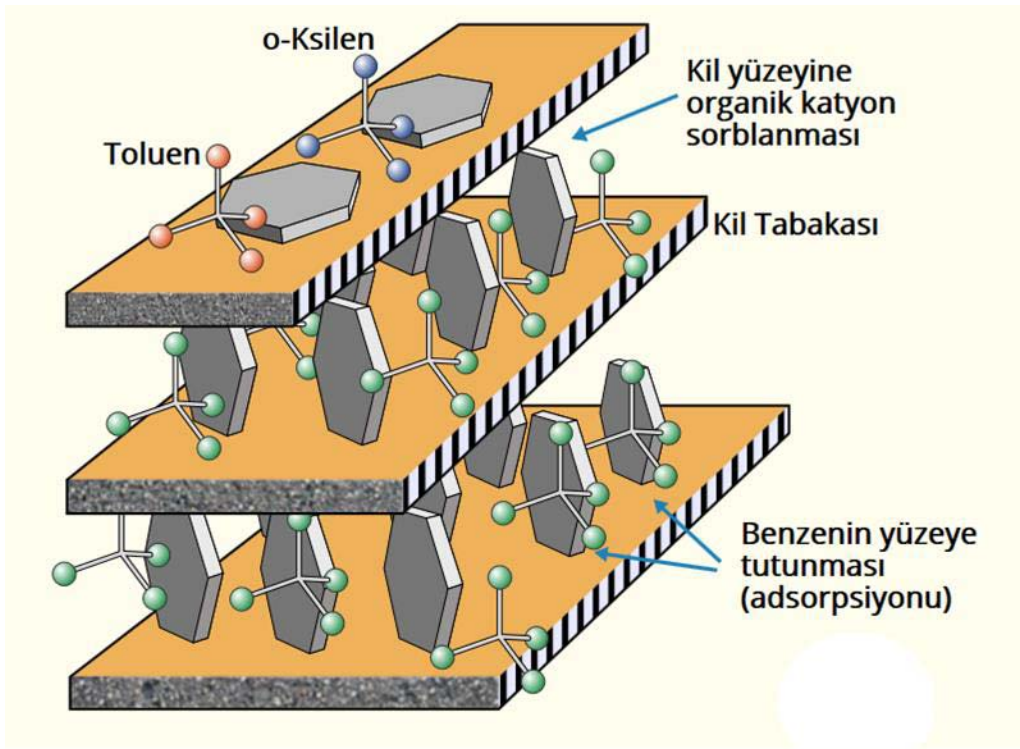
Çimento fırını tozu gibi bazı absorbanların, puzolanik (kendi kendine çimentolaşan) özellikleri nedeniyle ek faydaları da vardır.

5.3.2.3. Yüzeğe Tutunma

K/K uygulanmış atık kütlesi içinde fiziksel tutunma yanında elektrokimyasal girişimler de olabilir. Yüzeğe tutunma, kirleticilerin matris içindeki K/K maddelerine elektrokimyasal olarak bağlandığı bir olaydır. Yüzeğe tutunma, yüzeğe Van der Waal's veya hidrojen bağlarının etkisiyle gerçekleşir (LaGrega ve diğ., 1994). K/K maddesi yüzeğine kimyasal olarak tutunmuş (adsorbe olmuş) kirleticiler, tutunmamışlara oranla çevresel ortama daha az sızma eğilimi gösterirler. Matris parçalanmalarının kirleticili yayılımını kolaylaştıracağı mikrokapsülleme ve makrokapsülmeden farklı bir şekilde, tutunma yüzeyinden

kirleticiyi koparmak için ek bir fizikokimyasal baskı gereklidir. Böylelikle daha kalıcı bir sabitlenme gerçekleşir.

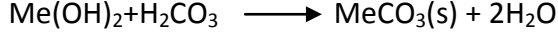
Organik olarak modifiye edilmiş killer kullanılarak organik atıklara uygulanan bir K/K süreci, yüzeye tutunma mekanizması yardımıyla atıkların kararlı hale getirilmesinde nasıl kullanılacağına bir örnektir. Organik olarak modifiye edilmiş killer, yüzeylerinde tutunmuş inorganik katyonların, uzun zincirli organik katyonlarla değiştirildiği killerdir. Bu yer değiştirme, killerin organofilik olmasına neden olur. Organofilik killer, organik molekülleri çekme eğilimindedirler. Modifiye edilmemiş doğal killer genellikle organofobiktir. Organik atık molekülleri Şekil 5.5'teki gibi kil yüzeyi üzerine tutunmaktadır. Organik atık moleküllerinin çevresel ortamlara sızmaları için yüzeye tutunma bağının gücü aşılmak durumundadır.



Şekil 5.5. Organik Atıkların Organofilik Kil Yüzeyine Tutunması

5.3.2.4. Çökelme

Çeşitli K/K süreçleri, atıktaki kirleticileri, atık içinde daha kararlı bileşenler haline getirerek çöktürürler. Hidroksitler, sülfidler, silikatlar, karbonatlar ve fosfatlar gibi çökelekler, kararlı hale getirilmiş kütle içinde biriktirilirler (LaGrega ve diğ., 1994). Bu olay, metal hidroksit çamurları gibi inorganik atıkların kararlı hale getirilmesi için uygulanabilir. Örneğin, metal karbonatları, metal hidroksitlerden daha az çözünür durumdadır. Yüksek pH'larda, bir metal hidroksit çamurundan bir metal karbonat oluşturma reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



Me, metalik bir katyonu simgelemektedir. Bir metalin, metalik karbonat olarak bağlanması sürekliliği, diğer faktörler yanında pH'a da bağlıdır. Bu örneğe göre, düşük pH şartları dışında metalik karbonat oldukça kararlıdır. Ancak yüksek asidik şartlar altında metaller tekrar çözünebilir ve çevreye sızabilir. Bu nedenle K/K sürecinin etkinliği hem bugünkü hem de gelecekteki şartlar için sağlanmalıdır.

5.3.2.5. Zehirsizleştirme (Detoksifikasyon)

K/K sürecinde meydana gelen çeşitli kimyasal reaksiyonlar sonucunda zehirliliği azalmış bir atık elde edilebilir. Zehirsizleştirme, bir kimyasal bileşeni daha az zehirli olan ya da zehirli olmayan başka bir bileşene (veya bileşen formuna) dönüştüren herhangi bir mekanizmadır.

Buna örnek olarak, +6 değerlikli kromun, çimento bazlı malzemelerle K/K sürecine tabi tutulması esnasında +3 değerlikli duruma indirgenmesi verilebilir. +3 değerlikli kromun çözünürlüğü ve zehirliliği, +6 değerlikli kromdan daha düşüktür. Değerliğini düşürerek kromu zehirsizleştiren çeşitli sabitleme sistemleri vardır; demir sülfat ve demir sülfat-sodyum sülfat kombinasyonu etkin bulunmuştur. İndirgenmiş kromun sızmasının etkisi, +6 değerlikli kromun sızmasından daha az tehlike arz edecektir.

5.4. K/K Yöntemleri

K/K yöntemleri, yöntemler uygulanırken kullanılan maddelere göre adlandırılmaktadır. K/K alanında yaygın olarak kullanılan maddeler ve kimyasal süreçler a) Portland çimentosu, b) çimento/uçucu kül, c) çimento/çözünür silikat, d) kireç/uçucu kül, e) fırın tozu ve f) fosfat süreçleri olarak sıralanabilir (Conner, 1990).

5.4.1. 5.4.1. Portland Çimentosu

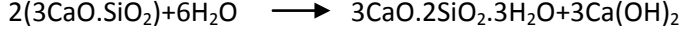
Tehlikeli atıklar için yapılan K/K uygulamalarında başlıca bağlayıcı madde olarak sık sık çimento kullanılır. En yaygın çimento tipi ise yüksek sıcaklıklardaki fırınlarda kireçtaşı ve kilin (veya diğer silikatların) karışımlarının yakılmasıyla elde edilen Portland çimentosudur. Ana bileşenleri, tri ve di-kalsiyum silikatlardır (LaGrega ve diğ., 1994) (Şekil 5.6)().



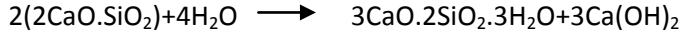
Şekil 5.6. Portland çimentosu

Çimento bazlı K/K süreci için atık malzemeler çimentoyla karıştırılır ve ardından gerekliyse hidrasyon suyu ilave edilir. Çimentonun hidrasyonu sonucunda, kalsiyum alümino-silikat içeren bir kristal yapı; ardından kayaya benzer, monolitik, sertleştirilmiş bir kütle oluşur.

En basit formuyla, trikalsiyum silikatın reaksiyonu aşağıdaki eşitlikle açıklanabilir:



ve dikalsiyum silikat reaksiyonu,



Portland çimentosundaki en hızlı reaksiyon,



Bu reaksiyon, Portland çimentosunun başlangıçtaki oluşumunu sağlamaktadır. Çimento bazlı K/K süreci, inorganik ve özellikle ağır metal içeren atıklara uygundur. Çimentonun yüksek pH'ının bir sonucu olarak, metaller sertleştirilmiş yapı içinde çözünemeyen hidroksil ve karbonat tuzları formunda kalır. Çalışmalar kurşun, bakır, çinko, kalay ve kadmiyumun kimyasal fiksasyon yoluyla çözünmeyen bileşikler oluşturarak matris içinde tutulduğunu göstermektedir (LaGrega ve diğ., 1994).

Organik kirleticiler, hidrasyon süreciyle girişim yapmakta, nihai dayanımı azaltmakta ve kolayca kararlı hale gelmemektedirler. Aynı zamanda daha amorf bir malzeme oluşturarak kristal yapının oluşumunu engelleyebilmektedir. Organik kirleticilerin çimento hidrasyonu ile yaptığı girişimi azaltmak ve K/K sürecini geliştirmek için çimento ile birlikte diğer katkı maddeleri de kullanılabilir. Bu katkı maddeleri organik olarak modifiye edilmiş doğal killer, vermikülit ve çözünür sodyum silikatlar olabilir (Guo ve diğ., 2017).

Spesifik bir kirleticinin stabilize edilmiş çimento matrisiyle reaksiyon gösterip göstermeyeceğini belirlemek güçtür. Tehlikeli atıkların çimento ile bağlanma kimyası üzerine yapılan bir çalışmada, kurşun ve krom metallerinin yerleşimleri gözlenmiştir. Sonuçlara göre, kurşunun hidrate olmuş çimento partiküllerinin dış yüzeyinde çökelmiş ve kromun çimento partikülleri boyunca daha yaygın ve daha uniform olarak yayılım gösterdiği görülmüştür (LaGrega ve diğ., 1994).

Çimento ile gerçekleştirilen K/K süreçleri, kaplama endüstrisinden gelen metal hidroksit çamurları gibi inorganik atıkların sabitlenmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Çimentonun bu kadar yaygın kullanımı, 1) Daha iyi alternatiflerin eksikliğinden (örn. metaller biyolojik olarak parçalanamaz ve ısı ile işleme tabi tutulduklarında atomik yapılarını değiştirmezler), 2) Çökme ve yüzeye tutunma gibi fizikokimyasal mekanizmaların mevcut ve anlaşılabilir olmasından kaynaklanmaktadır.

Çimento esaslı K/K sürecinin çeşitli avantajları vardır. Çimento teknolojisi, üretme, karıştırma, katılaştırma ve sertleştirme açılarından oldukça iyi bilinmektedir. Çimento, inşaat faaliyetlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer inşaat malzemeleriyle kıyaslandığında çimento fiyatları daha düşük, çimento üretimi için gereken personel ve ekipman kolayca bulunur durumdadır. Çimento hidratasyonu için su gerektiğinden ıslak çamur ve atıkların K/K süreci öncesi çok fazla susuzlaştırılması gerekli olmamaktadır. Atığın içerdiği su, malzemenin pompalanabilir halde tutulmasına ve hidratasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesine yardımcı olmaktadır. Çimentonun alkalitesi yardımıyla asidik karakterdeki tehlikeli atıklar nötralize edilebilmektedir. Çimento esaslı K/K'nın en belirgin dezavantajı çimentonun belirli kirleticilere karşı hassasiyeti ve bu nedenle uygun hidratasyonun gecikmesi veya engellenmesidir.

Çimento esaslı K/K süreçleri birçok maddeden önemli ölçüde etkilenebilmektedir. Aynı tip kirleticinin farklı bağlayıcı maddeler üzerinde veya aynı kirleticinin farklı konsantrasyonlarının aynı tip bağlayıcı üzerinde yine farklı etkileri olabilmektedir. Bu nedenle katkı maddesinin veya çimentonun atıkla veya kirleticilerle uyumu K/K verimini etkilemektedir (Shi ve Spence, 2005).

Tehlikeli atıkların çoğu yüksek miktarda ağır metal iyonu içerirler. Alkali şartlarda, çözünmez hidroksit bileşikleri yapabilen metal katyonlar (örneğin Cu, Zn, Sn, Cd) çimento hidratasyonunu etkiler, priz almayı geciktirebilir. Kurşun tuzlarının çimento taneciklerini kaplayan koruyucu kurşun hidroksit tabakasının hızlı çökmesi nedeniyle Portland çimentosunun hidratasyonunu geciktirdiği bilinmektedir (Shi ve Spence, 2004). İnorganik esaslı K/K süreçlerinin inorganik atıklarla da uyumlu olduğu bilinmektedir. Organik atıklar için ise organik kapsülleme teknikleri uygulanmaktadır.

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

Portland çimentosu, kireçtaşı ve kilin (veya diğer silika kaynaklarının) 2700⁰C'lik bir sıcaklıkta ısıtılması ve klinker adı verilen bir kütlenin oluşturulmasıyla elde edilir. Klinker, az miktarda cips eklendikten sonra öğütülerek 3000-5000 cm²/g özgül yüzeye sahip tanecikler haline getirilir ve Portland çimentosu elde edilir. Bir İngiliz duvarcı ustası tarafından yapılan ve 1824'te patent alan bu buluşla üretilen suni taş, İngiltere, Portland bölgesindeki meşhur taşocaklarından çıkarılan doğal taşla benzediği için Portland çimentosu olarak adlandırılmıştır (Conner, 1990). Tablo 5.2'de Portland çimentosunun tercih edilen kimyasal kompozisyonu verilmektedir (Glasser, 1997).

Tablo 5.2. Portland çimentosunun kimyasal kompozisyonu

Oksit	Ağırlık (%)
CaO	61-67
SiO ₂	17-24

Al ₂ O ₃	3-8
Fe ₂ O ₃	1-6
MgO	0.1-4
Na ₂ O+K ₂ O	0.5-1.5
SO ₃	1-3

Portland çimentosu, baskın olarak trikalsiyum (C₃S) ve dikalsiyum (C₂S) silikatlar, daha düşük miktarlarda trikalsiyum alüminat (C₃A) ve kalsiyum alüminoferrit (C₄AF) içeren kalsiyum silikat karışımıdır. Portland çimentosundaki tipik ağırlık oranları, %50 C₃S, %25 C₂S, %10 C₃A, %10 C₄AF ve %5 diğer oksitler olarak belirlenmiştir.

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

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

Portland çimentosu süreçleri 2 genel kategoride sınıflandırılabilir: Portland çimentosunun tek başına kullanımı ve kireç ve kil gibi diğer katkı maddeleriyle birlikte kullanımı (Connor 1990). Portland çimentosu süreçlerinde, atık içindeki su hidrate silikat ve alüminat bileşiklerini oluşturmak üzere Portland çimentosuyla reaksiyona girer. Atık içindeki katılar, beton oluşturmak için agrega gibi hareket eder. Yaş atık içindeki katı tipleri düşük dayanımda beton üretebilirler. Atık ve Portland çimentosunun en uygun kombinasyonu, seçilen Portland çimentosu tipine, katkı maddelerine, atık tipine ve kompozisyonuna göre değişecektir. Çalışılabilirlik açısından Portland çimentosu minimum su miktarı gerektirir. Bu minimum su/çimento oranı Portland çimentosu için yaklaşık 0.40 civarındadır, ancak bu oran atığa da bağlı olacaktır. Bazı atıklar daha büyük miktarlarda su absorbe edebilirler. Suyun çok fazla ilave edilmesi katılaştırılmış ürünün yüzeyinde serbest su birikimine, dayanımda azalmaya ve geçirimsizlik artışına neden olabilir (Conner, 1990).

5.4.2. Kireç

Kireç esaslı süreçler çimento esaslı süreçlere benzer davranış gösterir. Saf kireç Ca(OH)₂, suyla karıştırıldığında katı bir matris oluşturmaz. Ancak kireç, çözelti içindeki tehlikeli metalleri çöktürme eğilimindedir. Kireç-esaslı bağlayıcılar asidik atıkların arıtımı için tercih edilmektedirler. Bunun 2 nedeni vardır: a) asidik atıkların K/K uygulamasından önce nötralize edilmeleri gereklidir ve kireç esaslı

malzemeler çimento-esaslı malzemelerden daha ucuzdur, b) Kireç esaslı maddelerin daha yüksek asit nötralizasyon kapasiteleri vardır ve bu maddeler kullanıldığında K/K ürününün pH'ı metallerin hareketsiz kalmasını sağlamaktadır (Weitzman, 1990).

Ca(OH)₂ ve Portland çimentosu gibi alkali matrisler, hem ucuz olmaları hem de kullanımlarıyla ilgili önemli düzeyde bilgi ve teknoloji birikiminin bulunması nedeniyle, atık şartlandırmada yaygın olarak kullanılmaktadır. Alkaliniteleri, birçok tehlikeli inorganik maddenin çözünürlüğünü düşürerek mikrobiyolojik süreçleri inhibe eder. Bu matrisler hidrasyon için suya ihtiyaç duyduklarından, ıslak atıklarla da kullanılabilirler (Glasser, 1997).

CaCO₃ doğada oldukça fazla bulunur. Isıl olarak karbonu azaltılmış ürünü olan CaO suyla reaksiyona girerek Ca(OH)₂'yi (sönmüş kireç) oluşturur. Kirecin hidrasyon reaksiyonu ekzotermiktir. Oluşan Ca(OH)₂, 18^oC'de ve pH=12,5'da çözünebilir. Kireç, harç oluşturmak için kumla karıştırılabilir veya beton oluşturmak için kum ve daha sert bir agregayla karıştırılabilir. Kireç esaslı ürünler daha gözenekli ve daha zayıf mekanik dayanım göstermeleriyle karakterize edilirler (Glasser, 1997).

5.4.3. Puzolanik Katkı Maddeleri

Puzolanik maddeler tanım olarak, kendi kendine çimentolaşmayan fakat normal sıcaklıklarda ve su varlığında kireçle birleşerek çimentolaşan silikatlı malzemelerdir. Ticari olarak kullanılan başlıca puzolanlar termik santral uçucu külü, yüksek fırın cürufu, kireç veya çimento fırınlarının tozlarıdır. Puzolanik reaksiyonlar çimento reaksiyonlarıyla aynı değilse de onlara benzedikleri düşünülmektedir. Puzolanik reaksiyonlar çimento reaksiyonlarından çok daha yavaştır ve priz süreleri saatler yerine günler ve haftalarla ifade edilir (Jones, 1990).

Kendi kendine çimentolaşmayan ancak kireç, portland çimentosu veya diğer alkali maddeler ilave edildiğinde çimentolaşma özelliği aktive edilebilen çeşitli maddeler doğada bulunmakta veya suni olarak elde edilebilmektedir. Romalılar Ca(OH)₂ ile aktive edilmiş silika cam veya zeolit kristali içerikli volkanik kül kullanmışlardır. Puzolan kelimesi İtalya'daki bir yerleşim bölgesinden gelmektedir. Puzolanik terimi, daha sonra özel bir mineralojiden çok belli reaksiyon mekanizmalarını ifade etmekte ve yüksek fırın cürufu ve uçucu kül gibi belli suni maddeleri içine almaktadır. Bunun dışında çeşitli sentetik puzolanlar da mevcuttur. Örneğin doğal olarak ortaya çıkan kaolin minerali 400-700^oC'de ısıtılırsa iyi bir puzolan olan metakaolin elde edilir. Demir-silikon ergimesinden çıkan silis dumanı iyi bir puzolandır (Glasser, 1997).

5.4.4. Su

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

5.4.5. Kimyasal Katkı Maddeleri

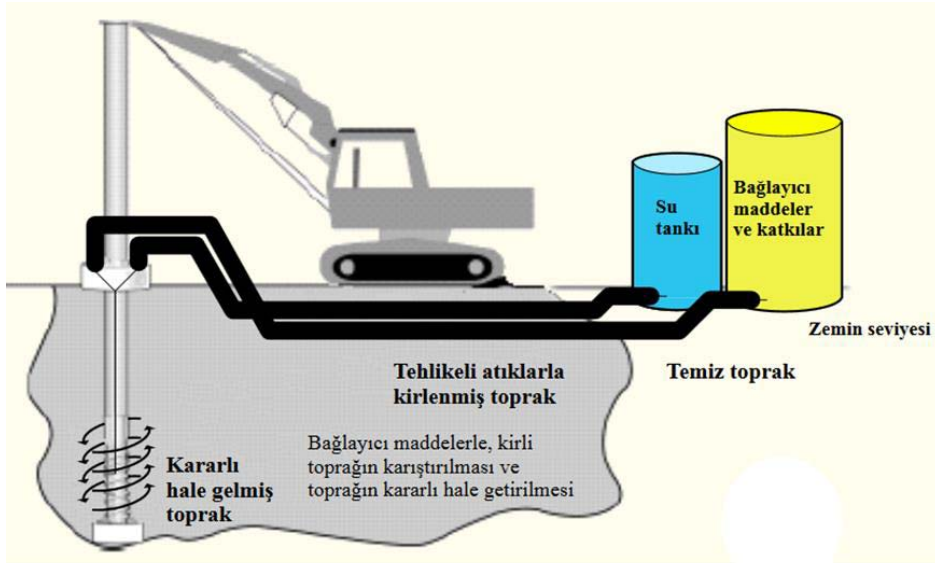
Kimyasal katkı maddeleri genellikle çimento hidratasyon reaksiyonlarının sürecini ve betonun özelliklerini değiştirmek için kullanılırlar. Kimyasal katkı maddelerinin en yaygın kullanım amaçları arasında priz almayı kontrol etmek, hidratasyonu geciktirmek veya hızlandırmak, suyu azaltmak, viskoziteyi artırmak veya azaltmak ve fiziksel özellikleri geliştirmek sayılabilir (Hoeffner ve diğ., 2005). Bu katkı maddeleri genelde organik bileşiklerdir, çimento hidratasyon fazlarıyla fiziko-kimyasal etkileşimlere girmek yoluyla fonksiyon gösterirler (Jolicoeur ve Simard, 1998). Kirleticilerin K/K verimini geliştirmek için de bu katkı maddeleri kullanılabilir (Shi ve Spence, 2004).

Kimyasal maddeler, kirleticilerin hareketini kimyasal ve fiziksel reaksiyonlarla azaltmak için kullanılabilirler. Kimyasal K/K katkı maddeleri organikler ve inorganikler olmak üzere iki sınıfta ele alınabilir. Organik maddeler tehlikeli atıklar için nadiren kullanılırlar (USEPA, 1993). Organik kimyasal katkı maddelerine örnek olarak termoplastik polimerler (asfalt bitümen, parafin, polietilen), termosetting polimerler (vinil ester monomerler, üre formaldehit, epoksi polimerler) ve diğer patentli ürünler verilebilir.

İnorganik maddeler kullanılırken izlenen genel prensipler aşağıdaki gibidir (LaGrega ve diğ., 1994):

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

Şekil 5.7'de tehlikeli atıklarla kirlenmiş bir toprağın K/K sürecine tabi tutulması şematik bir şekilde verilmektedir.

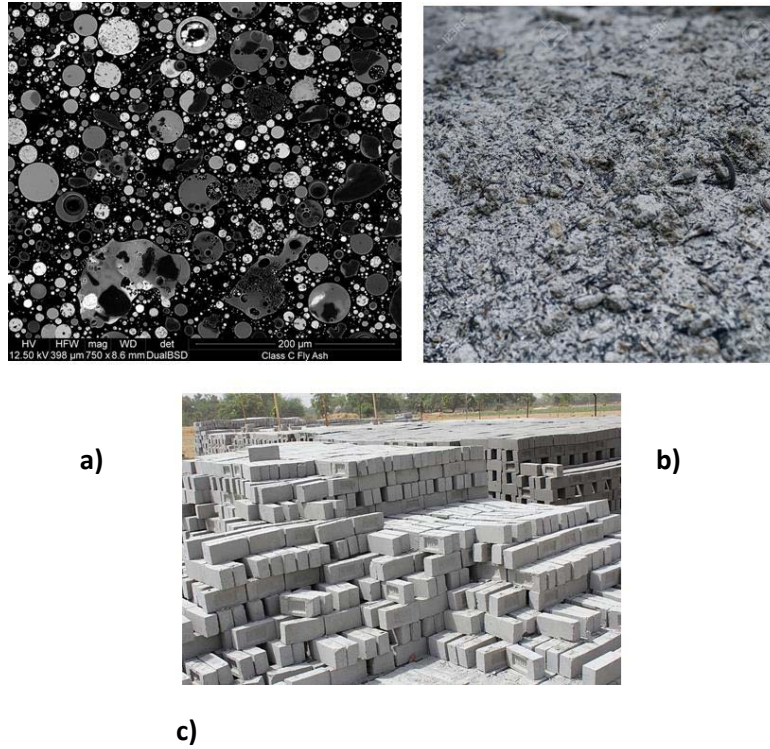


Şekil 5.7. Tehlikeli atıklarla kirlenmiş bir toprağın stabilize edilmesi

5.4.6. Bağlayıcı Maddelerle Yapılan K/K

K/K süreçleri içinde Portland çimentosundan sonra en yaygın kullanılan bağlayıcı maddeler, uçucu kül, kireç, yüksek fırın cürufu, kireç veya çimento üretiminden gelen fırın tozu olarak sayılabilir. Bütün bu maddeler K/K reaksiyonunu ilgilendiren aynı aktif içeriğe sahiptir. Bu aktif içerik; SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , ve Fe_2O_3 'den oluşmaktadır.

Bağlayıcı maddelerin bir alt grubu olan puzolanik maddeler, kireçle reaksiyona girdiğinde çimentolaşan malzemelerdir. Alumino-silikat malzemenin kireç ve suyla reaksiyonu sonucunda, puzolanik beton adı verilen bir ürün elde edilmektedir. Uçucu kül, yüksek fırın cürufu ve çimento fırını tozu, puzolanik malzemelere örnek olarak verilebilir. Sonuçta oluşan puzolanik yapılar "amorflu alümino-silikat" olarak adlandırılır. En yaygın kullanılan puzolanik madde olan uçucu kül içinde %45 SiO_2 , %25 Al_2O_3 , %15 Fe_2O_3 , %10 CaO , %10 MgO , %1 K_2O , %1 Na_2O ve %1 SO_3 bulunmaktadır. Yanmamış karbon oranı kaynaktan kaynağa değişmektedir (LaGrega ve diğ., 1994). Şekil 5.8 a ve 5.8 b'de çeşitli uçucu kül fotoğrafları verilmektedir. Şekil 5.8 c'de uçucu küle yapılan K/K süreci sonunda elde edilen ürün görülmektedir.

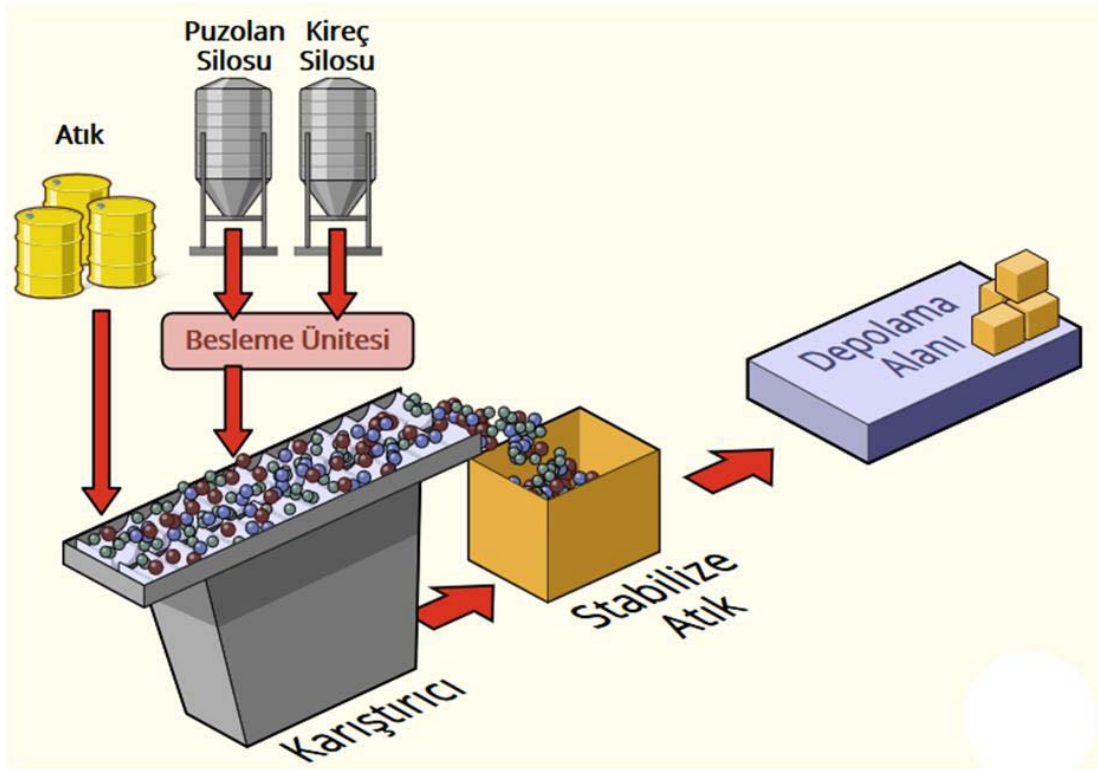


Şekil 5.8. Uçucu Kül: a)Uçucu külün elektron mikroskobunda görüntüsü, b)Betonda kullanılmak üzere hammadde olarak biriktirilmiş uçucu kül, c)Uçucu külden yapılmış tuğlalar

Çimento esaslı K/K uygulamasında olduğu gibi puzolanik maddelerin kullanıldığı uygulamaların çoğu inorganik maddeler içindir. Ağır metal içerikli atıklar için yüksek pH şartları oluşturulmaktadır. Yapılan bir çalışmada, çürütücü tankından alınmış çamur, içindeki kadmiyum, krom, bakır, demir, kurşun, magnezyum, manganez, selenyum, gümüş ve çinkoyu stabilize etmek için uçucu kül ve kireçle muamele

edilmiştir. Sızdırma testlerine göre bağlayıcı maddelerle yapılan K/K uygulamasının bu bileşenlerin bazılarını bağlamada etkili olduğu görülmüştür (LaGrega ve diğ., 1994). Uçucu küldeki yanmamış karbon, atıktaki organik maddeleri yüzeylerinde tutabilmektedirler. Sonuç olarak, uçucu kül gibi bir bağlayıcı maddenin hem organik hem de inorganik kirleticilere uygulanan K/K süreçleri üzerinde olumlu etkilerinin olabileceğini söylemek mümkündür.

Çamurlara uygulanan K/K süreçleri genellikle, kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ilavesiyle gerçekleştirilir. Atık içindeki reaksiyonlar, kalsiyum silikat, kalsiyum alumina veya kalsiyum alumina silikat oluşumuyla sonuçlanabilir. Bu malzemeler kireç içindeki kalsiyumun ve atık içindeki alumino-silikatların reaksiyonu sonucu oluşur. Kirecin, uçucu kül gibi diğer maddelerle birlikte asidik çamurların pH'ını yükseltmek için de kullanılabilir. Kirec-in, uçucu kül gibi diğer maddelerle birlikte asidik çamurların pH'ını yükseltmek için de kullanılabilir. Kirec-bazlı K/K süreci inorganik kirleticiler ve metal çamurları için yaygın olarak kullanılmaktadır (LaGrega ve diğ., 1994). Şekil 5.9'da bağlayıcı malzemelerle yapılan bir K/K uygulaması şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 5.9. Kireç ve puzolanik madde esaslı bir K/K sürecinin şematik gösterimi

5.5. K/K Formülasyonlarının Değerlendirilmesi

K/K için kullanılan malzemeler, tehlikeli atığı sadece katılaştırmakla kalmaz, aynı zamanda kirletici bileşeni çözünmez ve çevresel ortama taşınmaz hale getirir, kapsül içerisine alır, parçalar, içine alır veya

atık bileşenleriyle etkileşime girmekle yetinir. Bu etkileşimler sonucunda orijinal atıktan daha az tehlikeli olan veya tehlikesiz olan katılar ortaya çıkmaktadır. K/K ürünlerinin etkinlik değerlendirmesi temel olarak iki parametre üzerinden yürütülmektedir: Dayanım ve sızmaya gösterdikleri direnç.

K/K formülasyonlarının etkinliğinin değerlendirilmesi için uygulanan yöntemleri ise fiziksel, kimyasal ve mikro-yapısal olarak gruplandırmak mümkündür. Hills ve Pollard (1997) katılaştırmanın göstergesi olarak priz alma ve basınç dayanımı testlerini, kararlı hale gelmenin derecesi olarak ise sızma testlerini kullanmışlardır. Araştırmacılar (Hills ve Pollard, 1997) çeşitli oranlarda çimento ve bağlayıcı madde kullanarak, farklı tip atıklarla denemeler yapmışlar ve tatmin edici sonuçlar almaya çalışmışlardır. Katılaştırma verimi, atık tipine bağlı olarak önemli ölçüde farklılık gösterebilmektedir. Laboratuvar denemelerinden tam ölçekli denemelere ölçek yükseltmek hem verimi hem de maliyeti büyük ölçüde etkileyebilmektedir. Atıklara uygulanan K/K formülasyonlarıyla ilgili yapılan çalışmalarda atık içindeki belli bir kirletici maddeyi kararlı hale getirmek için, genellikle kimyasal bir katkı maddesi, Portland çimentosuna veya diğer bağlayıcı maddelere (uçucu kül, kireç, kil, silikatlar vb.) ilave edilmiştir (Malviya ve Chaudhary, 2006). Daha sonra sonuçlar tam ölçekli uygulamalara aktarılmıştır.

Çimento en fazla kullanılan ve araştırılmış olan çalışılan bağlayıcıdır. Çimentoyla yapılan katılaştırma önemli ölçüde anlaşılabilir ve basittir (Roy ve diğ., 1991). Diğer bağlayıcılar (uçucu kül, yüksek fırın cürufu, çimento fırını tozu, kireç, silikatlar vb.) genellikle çimento ile kısmen yer değiştirme yöntemiyle uygulanmaktadır. Bunun basınç dayanımı, priz alma süresi ve hidrasyon üzerine olumlu veya olumsuz etkileri olabilmektedir (Roy ve diğ., 1991).

K/K sürecinin seçimi ve tasarımı, hem atığın hem de malzemelerin karakterizasyonunu gerektirir. K/K sürecinin tasarımıyla ilgili dikkat edilmesi gereken en önemli husus, laboratuvar ölçekli çalışmalarla gerçek ölçekli çalışmalar arasında çok zayıf bir korelasyon bulunduğuudur. Bunun temel nedeni daha çok, atığın ve kimyasal maddelerin karıştırılma hassasiyetinin farklılaşmasıdır. Laboratuvar ortamında karışım oldukça iyi dengelenmekte, ancak bunu büyük ölçekli uygulamalarda sağlamak mümkün olamamaktadır.

Uygun K/K formülasyonunun seçimi ve tasarımı, laboratuvar ölçekli sızdırmazlık çalışmalarıyla başlar. Sızdırmazlık çalışmaları, tehlikeli atıkların tehlikesini azaltmak için uygun bağlayıcı maddeyi seçmek için yapılır. Sızdırmazlık çalışmaları, farklı tipte ve miktardaki bağlayıcı ve kimyasal maddeleri, küçük (genellikle 500 g) atık örneğiyle karıştırarak elde edilir. Çalışmalar aşamalı bir şekilde yürütülür. İlk aşamada laboratuvar ölçekli karıştırma, sızdırmazlık ve basınç dayanım testini kapsar. Daha sonra laboratuvar şartlarının arazide uygulanabileceğini doğrulamak için pilot ölçekli çalışmalar yapılır.

K/K mekanizmalarının yanı sıra, aşağıdaki faktörlerin de tasarımdaki önemi büyüktür.

- İyileştirme zamanı, alan ve laboratuvar
- Hacim artışı veya azalması
- Maliyet, kullanılacak malzemeler, iş ve ekipman
- Zamanlama, proje süresi, hava sınırlılıkları
- Karıştırma tipi (sürekli veya kesikli)
- Isı üretimi, hidrasyon ısı ve diğer kimyasal reaksiyonlar
- Gaz üretimi, uçucuların kaybı, malzeme gözenekliliği, olası zehirlilik
- Karışım zamanı, alan ve laboratuvar
- Diğer kısıtlar, patlama potansiyeli, yangın potansiyeli
- Bertaraf veya geri kazanım seçenekleri

5.5.1. Testler ve Performans Kriterleri

Tehlikeli bir atığın kararlı hale gelip gelmediğini veya yeterince katılaşmış katılaşmadığını belirlemek güçtür. Kararlı hale getirme ve katılaştırma (K/K) sürecinin etkinliği, katılaştırılmış bir malzemenin ne kadar sağlam olması gerektiği, kirleticilerin çevreye zarar vermeyecekleri sızma dereceleri gibi soruların yanıtları karmaşıktır. Verim değerlendirmesi, K/K uygulanmış malzemenin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ölçülmesini gerektirir. Uygun testlerin seçilmesi ve test sonuçlarının yorumlanması K/K programının amaçlarına bağlıdır. K/K amaçlarının sağlanıp sağlanmadığını belirlemeye yönelik tavsiye niteliğindeki performans kriterleri Tablo 5.3'te verilmektedir (Pereira ve diğ., 2001).

Tablo 5.3. K/K Uygulanmış Atıklarda Fiziko-Kimyasal Kalite Kriterleri (Pereira ve diğ., 2001)

Fiziksel Özellikler	
Priz alma süresi	5-72 saat
Basınç Dayanımı	≥0,35 MPa
Kimyasal Özellikler (mg/l)	
Cd	0,5
Cr	5
Pb	5
Zn	300
Ekotoksisite (<i>Daphnia magna</i>)	≤750

5.5.1.1. Fiziksel Testler

Fiziksel testler K/K öncesi ve sonrası atığı karakterize etmek için uygulanmaktadır. Atığa uygulanan K/K yönteminin etkinliğiyle ve elde edilen matrisin yönetimiyle ilgili temel bilgiler verir. K/K uygulanmış bir atık üzerinde gerçekleştirilen fiziksel testler K/K sürecinin başarısını veya başarısızlığını göstermeye yardımcı eder. K/K süreçlerini değerlendirmek için yaygın olarak uygulanan fiziksel testler aşağıdaki gibi gruplandırılabilir (USEPA, 1993):

- İndeks Özellik Testi: Uygulama öncesi malzemenin genel fiziksel özellikleriyle ilgili veriler sunar (örn. askıdaki katılar)
- Yoğunluk Testleri: Malzemelerin ağırlık/hacim ilişkisini ortaya koymak için uygulanır.
- Geçirimsizlik (permeabilite) Testleri: Akışkanların malzeme içinden ne oranda geçebileceğini ölçmek için kullanılır.
- Dayanım (mukavemet) Testleri: K/K sürecinin mekanik baskılar altındaki etkinliğini değerlendirmek için yapılır (Şekil 5.10).
- Dayanıklılık (durabilite) Testleri: Malzemenin tekrarlanan kuruma/ıslanma ve donma/çözülme olaylarına ne kadar dayanabileceğini belirlemek için uygulanır.



Şekil 5.10. Mini Fotoğraf Albümü: Basınç Dayanım Testi

Dayanım testi verileri genellikle kararlı hale gelmiş ve gelmemiş atıkları karşılaştırmak için kullanılır. Kararlı hale gelmemiş atıklar genellikle iyi kesme dayanımı değerleri göstermezler. Ancak eğer atık K/K uygulaması sonucunda beton benzeri bir forma getirilmişse dayanım değerleri yükselecektir (Barth ve diğ., 1989). K/K uygulanmış bir malzeme için gereken minimum basınç dayanımı, tasarım yüklerine göre belirlenmelidir. ABD Çevre Koruma Ajansı, K/K uygulanmış bir malzemede minimum 0,35 MPa basınç dayanımını yeterli görmektedir. Ancak bu basınç dayanım değeri, K/K uygulanmış tehlikeli atığın atık depolama alanına kabul edilebilmesine yetecek kadardır. K/K ürününün farklı amaçlarla kullanılması planlanıyorsa amaca uygun bir basınç dayanımının elde edilmesi gerekmektedir.

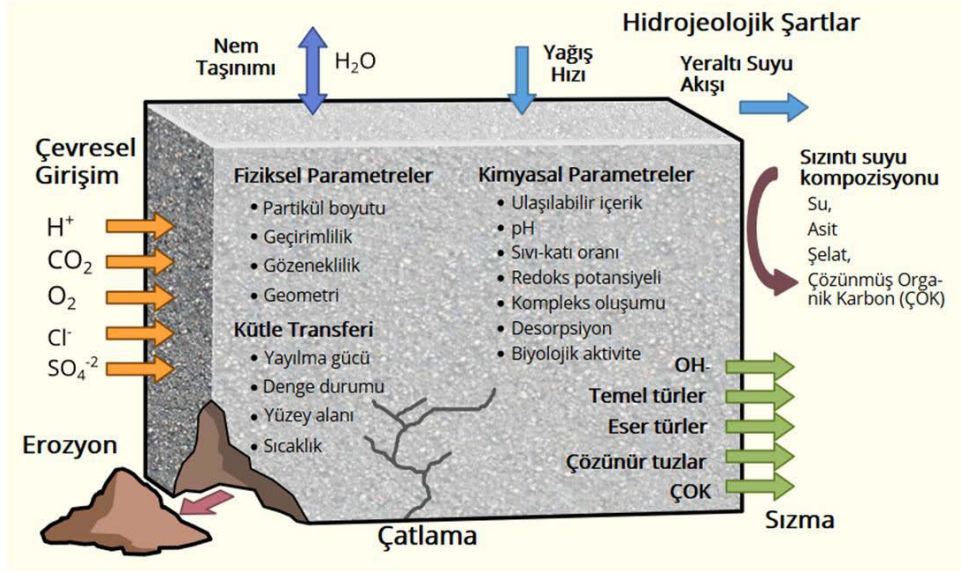
K/K ürününün fiziksel bütünlük ve mühendislik (mukavemet, sıkışabilirlik, geçirimsizlik vb.) özelliklerini değerlendirmek için uygulanabilecek testler Tablo 5.4'te özetlenmektedir.

Tablo 5.4. K/K Ürünlerine Uygulanabilecek Fiziksel, Mühendislik ve Sağlamlık Özellikleri Testleri

Özellik	Amaç
Fiziksel Özellikler	
Nem içeriği	Faz hesaplamaları (doymunluk, boşluk oranı)
Islak ve kuru hacim yoğunluğu (birim ağırlık)	Basınç ve hacim hesaplamaları
Özgül ağırlık	Faz hesaplamaları (doymunluk ve boşluk oranı)
Atterberg limitleri	Mühendislik özellikleriyle ilişkilendirilebilir.
Partikül boyut dağılımı	Sınıflandırma tanımlayıcısı (örn. kum, silt ve kil)
Laboratuar Koni İndeksi	Karışımın dayanımı için
Cep penetrometresi	Karışımın dayanımı için
Mikro-yapı incelemesi; * X-Işını Difraksiyonu * Mikroskop * SEM (tarama elektron mikroskopu)	Kristalleşme
Katılma Oranı	Kristalleşme
İyileştirme esnasında üst duru faz (süpernatant) oluşumu	Aşırı sıvı varlığı
Mühendislik Özellikleri	
Basınç Dayanımı	Kararlılık analizi
Sıkışabilirlik	Çökelme analizi
Geçirimsizlik	Akış ve taşıma hesapları
Sağlamlık Özellikleri	
Islak/kuru	Uzun dönem bütünlük analizi
Donma/erime	Uzun dönem bütünlük analizi

5.5.1.2. Sızma Testleri

K/K uygulamalarındaki temel amaç, atık içindeki kirleticilerin K/K kütlelerinden çevreye doğru sızmasını engellemektir. Kirleticilerin taşındığı akışkan, K/K kütlesi içinden geçerken, kirletici maddeler stabilize kütleden akışkana taşınır. Kirleticiler akışkan içinde çözüldükçe veya yayıldıkça akışkan sızıntı suyu (leachate) adını alır. Bu nedenle, K/K kütlelerinin sızdırma özelliği, hem stabilize malzemenin hem de akışkanın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Sızdırma durumunu etkileyen temel faktörler, stabilize edilmiş ürünün alkalinitesi, atığın yüzey/hacim oranı, difüzyon yolu uzunluğu vb. şeklinde sıralanabilir. Şekil 5.11'de kirleticilerin K/K ürünlerinden sızmasını etkileyen faktörler şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 5.11. Kırleticilerin K/K Ürünlerinden Sızmasını Etkileyen Faktörler

K/K uygulanmış atığın tehlikelik özelliklerinin çevreye zarar vermeyecek hale getirildiğinden emin olmak için sızma testleri yapılmalıdır. Sızma testleri sonucunda elde edilen veriler, elde edilen K/K ürününün farklı yönetim seçenekleri için fikir verecektir: 1) Elde edilen ürünün atık depolama alanında depolanıp depolanamayacağını veya 2) bir ürün/hammadde olarak kullanılıp kullanılmayacağını belirlemeye yardımcı eder.

ABD’de bu amaçla kullanılan en yaygın sızma testidir Zehirlilik Özelliklerini Sızdırma Prosedürü’dür (TCLP) (Poon ve diğ., 1985). ABD’de atıkların tehlikeli olup olmadığına karar vermek için TCLP testinin uygulanması yasal bir zorunluluk olarak kabul edilmiştir. Ancak tek bir testin bütün amaçlar için uygulanması yeterli bulunmamakta, bertaraf senaryolarına ve ihtiyaca göre test metodu ve değerlendirme prosedürünün seçilmesi gerekliliğinin altı çeşitli araştırmacılar tarafından çizilmektedir (Shi ve Spence, 2004).

Kimyasal testler, K/K sürecinin tehlikeli atıklar için bir arıtma süreci olarak performansını değerlendirmek için en yaygın olarak kullanılan testlerdir. Bu testlerde önemli olan sızma testlerinin uygun seçimi ve

laboratuvar sonuçlarının yorumlanmasıdır. Arıtılmamış tehlikeli atıklara uygulanan kimyasal testler K/K'le arıtılmış atıklara da uygulanabilir (USEPA, 1993).

Alanda stabilize edilmiş bir atıktaki tehlikeli bileşenlerin sızma durumları, hem atık formunun özelliklerine hem de alanın hidrolojik ve jeokimyasal özelliklerine bağlıdır. Laboratuvardaki fiziksel ve kimyasal testler atık formunun özelliklerini tanımlamak için kullanılsa da laboratuvardaki kontrollü şartlar, alanın değişen şartlarına genelde eşdeğer değildir. Laboratuvar sızma verileri, atık formlarının alanın ideal şartları veya en-kötü şartları altındaki davranışlarını temsil edebilir. Sızma testleri, çeşitli K/K süreçlerinin etkinliğini karşılaştırmak için kullanılabilir. Ancak atığın uzun dönemdeki sızdırmazlığını belirlemek konusunda doğrulanmamışlardır (USEPA, 1993).



Şekil 5.12. Laboratuvar ortamında farklı atıklarla hazırlanmış K/K örnekleri

Atığın ve sızdırma çözültisinin kimyası, kararlı hale getirilmiş atıktaki kirleticileri hareketlendiren veya hareketlerini durduran kimyasal reaksiyonların tiplerini ve kinetiklerini belirler. Atık içinde tutunmuş kirleticileri hareketlendiren reaksiyonlar, çözünme (dissolüsyon) ve ayrılma (desorpsiyon) olarak ifade edilebilir. Denge durumu dışındaki şartlarda, bu reaksiyonlar çökeltme ve yüze tutunma gibi hareketi durdurma reaksiyonlarıyla rekabet ederler. Denge dışındaki şartlar genellikle, kararlı hale getirilmiş bir atığın sızdırma sıvısıyla temas etmesiyle gelişir ve kirleticilerin sızdırma çözültisine taşınımıyla veya sızmasıyla sonuçlanır (Conner, 1990).

Katı atıklar için çeşitli sızma testleri geliştirilmiştir. Özütleme (ekstraksiyon veya kesikli ekstraksiyon) testleri, toz haline getirilmiş atık formlarının sızdırma çözültisine karıştırılmasını ifade eder. Sızdırma çözültisi asidik veya nötral olabilir. Özütleme testleri bir veya birkaç kez yapılan özütleme adımı içerebilir. İki durumda da özütlemenin sonunda sızmanın denge durumuna ulaştığı kabul edilir. Bu nedenle, bu testler genellikle belli deney şartlarında maksimum veya doymuş sızıntı suyu konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılmaktadır (Barth ve diğ., 1989).

Uygulanan özütleme testleri aşağıdaki gibi sıralanabilir (USEPA, 1989):

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

Bu deneylerde atık, belli bir süre bir sızdırma suyu ile, sürekli karışım sağlanarak temas ettirilir. Katılaştırılmış (solidifiye edilmiş) atık, özütlemeye önce parçalandığında kimyasal denge genellikle sağlanır. Özütlemeye sonra ve akışkan katıdan ayrıldığında sızıntı suyu belli bileşenler için analiz edilir. Bu tür deneylerin çoğunda sızdırma sıvısı/atık oranı 20:1'dir (Seyrelme oranı). Bu şekilde sızdırma sıvısında tutulabilecek maksimum kirletici konsantrasyonu orijinal katıdaki %5'i kadar olacaktır. Sızdırma sıvısı çoğunlukla asetik asittir. İlave edilen asit, atığın alkalinitesine bağlı olarak değişir. Testin sonunda sızıntı suyunun son pH durumu, atığın alkalinitesiyle kontrol edilir. Nihai pH, metallerin sızabilirliğinde başlıca kontrol faktörlerinden biridir. TCLP testi, atığın bir depolama alanına depolandığı durum için sızma potansiyelini temsil etmek üzere tasarlanmış bir metottur. Organik maddenin anaerobik koşullarda parçalanması esnasında atık depolama alanlarında organik asitler üretilir. TCLP testinde asetik asit kullanılarak amaçlanan, bu asitleri simule etmektir (Conner, 1990).

TCLP yönteminde öncelikle K/K ürünü 9.5 mm'den küçük boyutlara parçalanır. Parçalanmış malzeme, zayıf asetik asit sıvısıyla karıştırılır. Sıvının sıvı/katı oranı 20:1'dir. Katıyla karıştırılan sızdırma sıvısı döner çalkalayıcıda (ekstraktörde) 18 saat boyunca çalkalanır (Şekil 5.13). Elde edilen özüt 0.6-0.8 mikrometre çaplı cam elyafı filtresinden süzülür. Bu sıvı TCLP özütü olarak adlandırılır. Bu özüt, uçucu organikler, yarı- uçucu organikler, metaller ve pestisitler açısından analiz edilir.

TCLP'nin K/K veriminin değerlendirilmesinde kullanımı çeşitli yönlerden eleştirilmektedir. İlk olarak, katılaştırılmış monolitik kütle 9.5 mm elekten geçirilmek üzere kırılmaktadır, bu da makrokapsülleme ve mikrokapsülleme gelen faydaları ortadan kaldırmaktadır. Partikül boyutu küçüldükçe sızdırma oranı artmaktadır.



Şekil 5.13. TCLP Testinde Kullanılan Döner Özütleme Cihazı

K/K ürünlerini karakterize etmek için TCLP uygulanarak veya uygulanmadan çeşitli kimyasal testler yaygın olarak yapılmaktadır. Tablo 5.5'te bu testlerden en yaygın olanları verilmektedir.

Tablo 5.5. K/K Ürünlerine Uygulanan Bazı Kimyasal Testler

Kimyasal testler

Toplam atık analizi
Plazma spektrometresi veya atomik absorpsiyonla metal tayini
Gaz kromatografi (GC) ve kütle spektrometresi (MS) ile analiz edilen organikler
Toplam organik karbon
Yanma kaybı
pH
Fourier transform kızılötesi spektra (FTIR) diferansiyel tarama kalorimetresi
Isıl gravimetrik analiz

TCLP testinin Türkiye ve Avrupa Birliği'ndeki eşdeğerinin Eluat Testi (TS EN 12457 testi) olduğunu söylemek mümkündür. K/K uygulanmış atıklara bu test yapılarak depolama alanına kabul edilip edilemeyeceği belirlenmektedir. Test sonucu elde edilen eluatta çeşitli ağır metallerin düzeyleri belirlenerek Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik'teki (ADD, 2010) atık kabul kriterleri ile karşılaştırılmaktadır.

Eluat testini gerçekleştirmek için öncelikle 10 gr katı örnek üzerine 100 ml saf su ilave edilir. Hazırlanan örnek 24 saat süre orbital çalkalayıcıda çalkalanır. Ardından gözenek çapı 0,45 µm olan filtre kağıdından süzülür. Elde edilen örnekte ağır metal tayini yapılır. Eluat testi değerleri, sıvı/katı oranı (L/S) 10 lt/kg alınarak hesaplanır.

5.5.2. K/K Uygulanmış Atıktan Kirleticilerin Sızması

Sızma, bir K/K ürünü içindeki kirleticilerin bir sızdırma sıvısıyla temas etmesiyle meydana gelmektedir. Bu temasın nasıl ortaya çıkacağı atığın su içeriği, gözenek yapısı, homojenlik ve hidrolik iletkenlik gibi özellikleriyle belirlenir. Sızma, ısınarak-yükselerek taşınım (konveksiyon) veya çok yoğun ortamdan az yoğun ortama yayılma (difüzyon) yoluyla gerçekleşmekte ve kirleticilerin fiziksel veya kimyasal sabitlenmesiyle sınırlanmaktadır. Birçok ağır metalin çözünürlüğü ortamın pH'ına bağlıdır. Sızdırma çözültisinin pH'ının da atık içindeki bazı kirleticilerin sızması üzerinde etkisi olmaktadır. Ağır metallerin çözünme oranı denge kimyasıyla anlatılmaktadır. Sızdırma çözültisi asidik ise, sızdırma oranı çözülti içindeki H⁺ iyonlarının mevcudiyetiyle kontrol edilmektedir. H⁺, atık formu içine yayılınca (difüze edince), matrisi nötralize etmekte ve kirleticileri harekete geçirmektedir (Shi ve Spence, 2005).

5.5.3. K/K Uygulanmış Atığın Dayanımı (Durabilitesi)

Dayanım (durabilite), bir ürünün fonksiyonunu, normal şartlar altında hiçbir bakım gerektirmeden yerine getirme ve sürdürme yeteneği olarak tanımlanabilir (Cowan, 2010). Bir ürünün dayanımını ölçmek için uygulama alanına göre çeşitli birimler kullanılabilir: yaşam süresi, kullanım saati, işletimsel döngüler vb.

Tehlikeli atıklarla yapılan K/K çalışmalarında ise dayanım, ürünün sızdırmazlık halini koruması üzerinden tanımlanmaktadır. Ürünün suya batırılarak bekletilmesi, ıslanma/kuruma ve donma/çözülme döngülerine gösterdiği direncin ölçülmesi, biyoparçalanabilirliğin araştırılması gibi uygulamalar K/K ürününün dayanımını belirlemek için kullanılmaktadır. "Dayanım testleri" olarak adlandırılan testlerin çoğu belli bir süre boyunca atığın fiziksel bütünlüğünü ve kararlılığını koruduğunu göstermek için uygulanmaktadır. Bazı hızlandırılmış testler 90 gün veya daha kısa sürerken, bazılarının süresi yılları bulmaktadır (Shi ve Spence, 2004).

Dayanım, zaman içinde gösterilen yapısal performansların bir yansımasıdır ve hem sertleşmiş çimento pastasının hem de çevresel şartların özelliklerine bağlı olarak değişir. Saf su çimento bileşiklerini parçalayabilmekte, içindeki kireci çözebilmektedir. Sürekli gerçekleşen sızma, geride birbirini tutmayan bir silika hidrat, demir oksit ve alümina bırakabilir (Paria ve Yuet, 2006). Bu hareket saf su ile çok yavaş olarak gerçekleşir, ancak asidik koşullar altında (karbondioksit, organik veya inorganik asitler varlığında) hızlanabilir. Çimento matrisi gözenekli olduğunda su sürekli olarak yenilediğinde kirecin sızma oranı artabilir. Klor iyonları beton içindeki portlandit sızmasını, dolayısıyla çimento matrisinin gözenekliliğini artırdığı için dayanımı etkiler. Doğal puzolan, uçucu kül veya silis dumanı içeren betonların klordan daha az etkilendiği bilinmektedir (Paria ve Yuet, 2006).

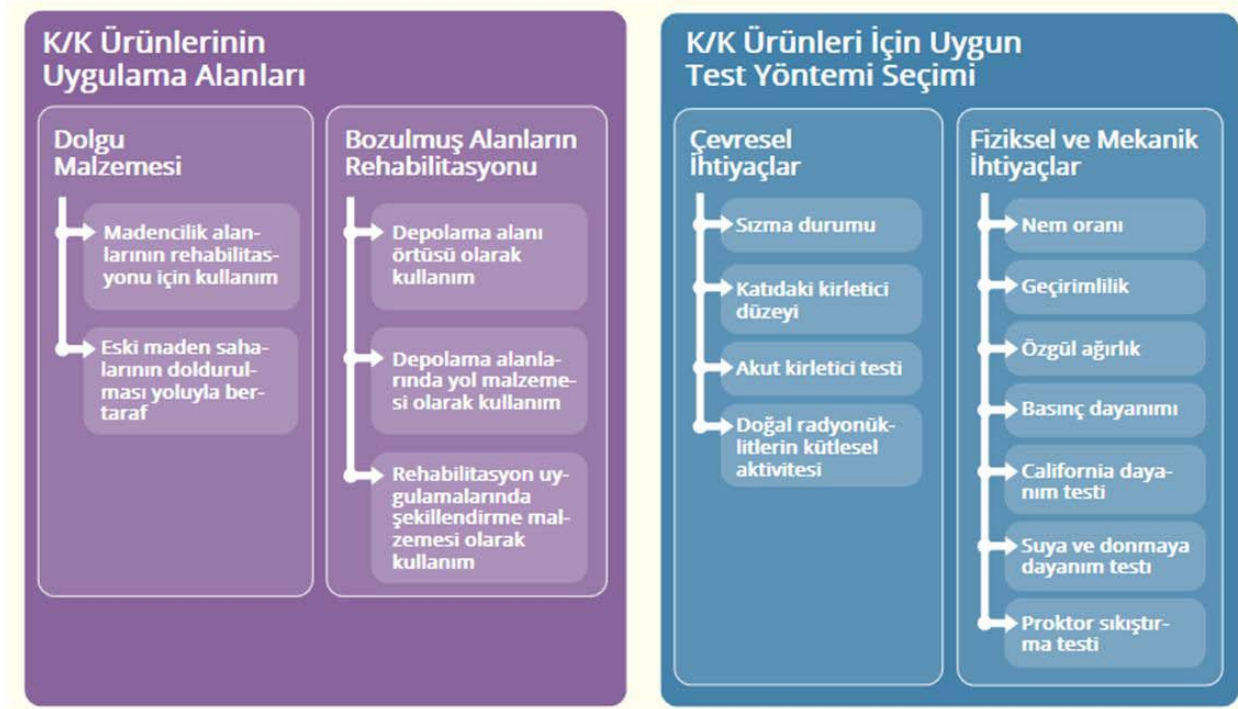
28 günlük donma/çözülme ve ıslanma/kuruma döngülerine tabi tutulan K/K ürünlerinin 12 döngüden geçmesi ve birikmiş kuru kütle kayıplarının en fazla %10 düzeyinde olması beklenmektedir (Spence ve Shi, 2005).

5.5.4. K/K Ürünlerinin Kullanımı veya Bertarafı

K/K uygulandıktan sonra atığın fiziko-kimyasal yapısının kirletici sızmasına izin vermeyecek ölçüde gelişmiş olması beklenmektedir. K/K ürününün depolanabilmesi için belli testler uygulanarak çevreye istenmeyen bir kirlilik vermeyeceğinden emin olmak gereklidir. Bu nedenle bir K/K ürününün ve K/K sürecinin değerlendirilmesindeki en önemli faktör atığın kısa ve uzun dönemdeki sızdırma durumudur. K/K ürününün geçirimsizliği ve dayanımının sızmayı en fazla etkileyecek fiziksel özellikler olduğu

belirtilmektedir (LaGrega ve diğ., 1994). Dayanım testi verileri genelde stabilize edilmemiş ve stabilize edilmiş atıkları basit düzeyde karşılaştırmak için uygulanır (Malviya ve Chaudhary, 2006).

K/K ürünleri belli bir amaçla (örn. yapı malzemesi olarak) kullanılacaksa, kullanılacağı amaca uygun kriterleri sağladığından emin olmak gereklidir. Bu durumda sızdırma özelliklerinden emin olunduktan sonra farklı yapısal özellik testleri gerçekleştirmek gerekli olacaktır. Şekil 5.14'te K/K ürünlerinin kullanım alanlarına örnekler ve uygun test yöntemlerinin seçimi verilmektedir.



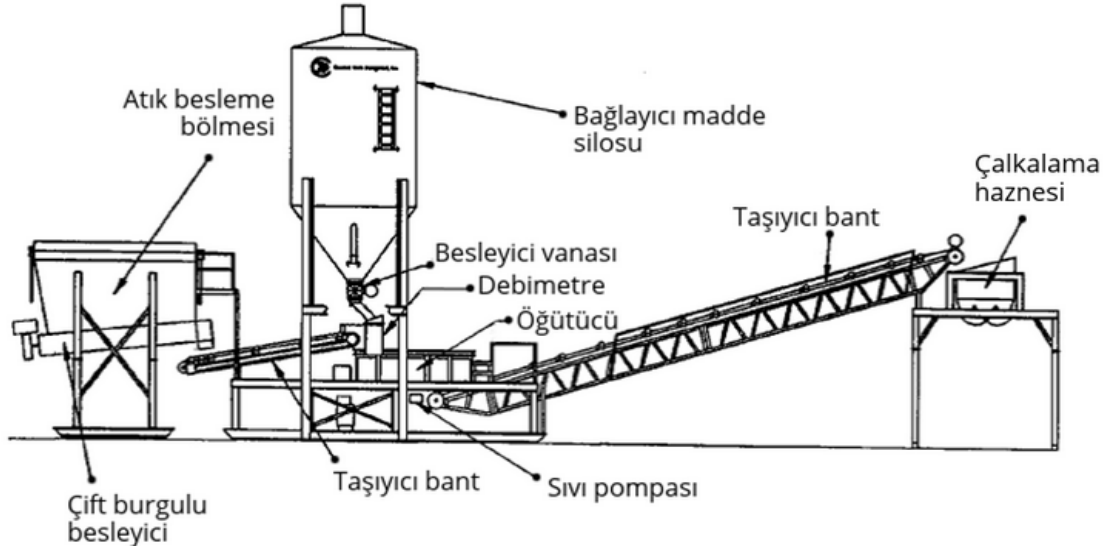
Şekil 5.14. K/K Ürünlerinin Uygulama Alanları ve Uygun Test Yöntemlerinin Seçimi (Malviya ve Chaudhary, 2006)

5.6. K/K Ekipmanı

Ticari K/K süreçlerinin çoğunda standart mekanik ekipman kullanılmaktadır. Sadece bu ekipmanın özellikleri kullanılan yöntemin yerinde (in situ) veya yerinde olmayan (ex situ) olma durumuna göre değişim göstermektedir. "Yerinde olmayan" terimi atığın önceki ortamından alınıp (veya kazılıp), bir işleme tabi tutulup, başka bir yerde depolandığı durumları ifade etmektedir. Yerinde olmayan sistemler rehabilitasyon alanlarında, toprak iyileştirme uygulamalarında veya tehlikeli atık bertaraf noktalarında uygulanabilirler. "Yerinde" yapılan uygulamalar ise genellikle toprak iyileştirme durumları için sözkonusudur. Bu durumda bağlayıcı ve katkı maddeleri, kirlenmiş ortama (bu genellikle toprak veya çamur olur) ilave edilir. Geleneksel amaçlar için üretilmiş ve K/K bağlayıcı ve kimyasalları ilave etmek için modifiye edilmiş kazı, toprak işleme ve sondaj ekipmanı kullanılır. Yerinde ve yerinde olmayan K/K sistemlerinin kendilerine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Yerinde olmayan uygulamalarda

katkı maddesi ve bağlayıcı madde ilavesinin ve karıştırmanın daha iyi kontrol edilebildiği, kalite kontrolün ve örnek almanın daha kolay olduğu bilinmektedir (Conner ve Hoeffner, 1998).

Yerinde olmayan bir K/K sistemi, karıştırıcıların, kimyasal depolama tanklarının, besleme ünitelerinin, pompaların, taşıyıcı bantların, yardımcı donanımın bir arada bulunduğu bir sistemdir. Bunlardan hangisinin kullanılacağı kararı arıtma ve bertaraf senaryosuna ve maliyete göre belirlenmektedir. Mikser bazlı yöntemler en karmaşık ekipmanı içerir. Çukurda karıştırma veya spreyleme yöntemleri bu yöntemle kıyasla daha ekonomik bulunmaktadır. Şekil 5.15'te tipik bir mikser bazlı sistem ekipmanı şematik olarak görülmektedir.



Şekil 5.15. Tipik bir K/K sistemi ekipmanı

İşlem görece atık önce pompa veya mekanik taşıyıcı yardımıyla besleme bölgesine taşınmakta, buradan K/K maddeleriyle karıştırılacağı mikser veya öğütücüye iletilmektedir. Kullanılan sürece bağlı olarak mikser kuru veya sıvı katkı maddeleri ilave edilebilmektedir. Sistem sürekli veya kesikli olarak çalıştırılabilmektedir. Bazı atık kütleleri için döner tip beton mikserler (transmikserler) kullanılabilir (Şekil 5.16). Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra, karışım, taşıyıcı bant yardımıyla çalkalayıcı hazneye iletilmekte, burada titreşime tabi tutularak hava kabarcıklarından kurtulması sağlanmaktadır. Daha sonra K/K karışımı kürlenmek ve nihai fiziksel-kimyasal özelliklerine kavuşmak için bekleme alanına alınmaktadır. Belli bir kür süresinden sonra elde edilen K/K ürününün katılaşması ve içeriğindeki tehlikeli bileşenlerin çözünmez hale gelmesi beklenmektedir. Bu aşamadan sonra elde edilen ürün depolama alanına transfer edilebilir. Alternatif olarak işlem görmüş atık henüz kür almadan ve katılaşmadan depolanacağı alana götürülebilir ve burada katılaşma ve kararlı hale gelme reaksiyonlarını gerçekleştirmesi beklenir.



Şekil 5.16. Beton mikserleri (transmikserler)

5.7. K/K Ekonomisi

Tehlikeli atık yönetiminde K/K teknolojisinin maliyeti, kullanılan katkı maddelerine, kullanılan ekipmanın enerji maliyetine, uygulama sürecine, bertaraf edilecek atığın miktarına ve özelliklerine göre değişim gösterecektir. Örneğin uçucu külün Portland çimentosuyla kısmen yer değiştirerek kullanıldığı bir K/K uygulaması Portland çimentosu ile gerçekleştirilenden daha ekonomik olacaktır. Burada atığın türü yer değiştirme oranını etkileyecektir. Örneğin uçucu külün Portland çimentosuyla %25 veya %35 oranında yer değiştirmesi farklı ekonomik sonuçlar getirecektir. Atık miktarı da K/K uygulamasının maliyetinde belirleyici bir rol üstlenecektir. Laboratuvar ölçekli ve tam ölçekli uygulamalardaki karıştırma verimi aynı olmayacağı için karıştırma süreleri de önceden öngörülemez. Karıştırma süresi, toplam maliyeti belirleyen unsurlardan biri olacaktır. Atık içindeki tehlikeli bileşenlerin türü ve miktarı uygulanacak bağlayıcı maddeyi ve kimyasal katkı maddesini belirleyecektir. Bu hususlar da K/K uygulamasının maliyetini etkileyecektir. Kullanılacak bağlayıcıların yerel şartlarda ulaşılabilir oluşu, işçilik maliyetleri, ekipman yatırım ve işletme maliyetleri K/K uygulamalarının maliyet unsurlarını oluşturacaktır.

K/K uygulamalarında atık hacmindeki/ağırlığındaki artış, göz ardı edilmemesi gereken unsurlardan biridir. Elde edilen ürünlerin yönetim seçenekleri belirlenirken hacim / ağırlık artışı, maliyeti artıran hususlardan biri olacaktır.

Özet ve Değerlendirme



Kararlı hale getirme (stabilizasyon) genel olarak, atığın zehirlilik durumunu (toksisitesini) ve kirleticilerin atıktan taşınım oranını azaltmak için atıkla bazı bağlayıcıların ve katkı maddelerinin karıştırıldığı bir süreçtir. Katılaştırma (solidifikasyon) ise atığın dayanım, sıkışabilirlik, geçirimsizlik gibi fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesini sağlayan, yine bağlayıcı ve katkı maddelerinin kullanıldığı fiziksel bir süreçtir. Kararlı hale getirme ve katılaştırma reaksiyonlarının birlikte gerçekleştiği uygulamalar K/K uygulamaları olarak bilinmektedir. K/K sürecinde kullanılan çimento gibi bağlayıcı maddeler, atığın pH seviyesini değiştirerek, özellikle ağır metallerin çözünürlüğünü azaltmaktadır. K/K teknolojisiyle arıtılmış bir atık belirlenmiş temizleme seviyelerini karşılıyorsa, alanda dolgu veya inşaat malzemesi olarak kullanılabilir veya lisanslı bir depolama alanında bertaraf edilebilir. K/K süreçlerinde kullanılan en yaygın maddeler, Portland çimentosu, kireç, uçucu kül gibi puzolanik katkı maddeleri ve su olarak sıralanabilir. Bunun yanında çimento hidratasyon reaksiyonlarını ve betonun özelliklerini geliştirmek için kimyasal katkı maddeleri de kullanılabilir. K/K ürünlerinin etkinlik değerlendirmesi için fiziksel ve kimyasal testler yapılmaktadır. Bunlardan en yaygın olan iki test, basınç dayanımı testi ve sızma testidir.

Ticari K/K süreçlerinin çoğunda standart mekanik ekipman kullanılmaktadır. Yerinde yapılan uygulamalar için kazı, toprak işleme ve sondaj ekipmanı kullanılır. Yerinde olmayan bir K/K sistemi, karıştırıcıların, kimyasal depolama tanklarının, besleme ünitelerinin, pompaların, taşıyıcı bantların, yardımcı donanımın bir arada bulunduğu bir sistemdir. Tehlikeli atık yönetiminde K/K teknolojisinin maliyeti, kullanılan katkı maddelerine, kullanılan ekipmanın enerji maliyetine, uygulama sürecine, bertaraf edilecek atığın miktarına ve özelliklerine göre değişim gösterecektir.

Kaynaklar

- ADD, 2010. ATIKLARIN DÜZENLİ DEPOLANMASINA DAİR YÖNETMELİK. Resmi Gazete Tarih/ Sayı: 26. 03. 2010/27533
- Andres, A., Viguri, J.R., Irabien, A., 1991. Inertization of Toxic Wastes. *Toxicol Environ Chem* 31-2, 593-601.
- Asavapisit, S., Fowler, G., Cheeseman, C.R., 1997. Solution chemistry during cement hydration in the presence of metal hydroxide wastes. *Cement Concrete Res* 27, 1249-1260.
- Barth, E., Percin, P., Arozarena, M., Zieleinswski, J., Dosani, M., Maxey, H., Hokanson, S., Pryately, C., Whipple, T., Kravitz, R., Cullinane, M., Jones, L., Malone, P., 1989. *Stabilization and Solidification of Hazardous Wastes*, Noyes Data Corporation, New Jersey, USA, 1989.
- Conner, J.R., 1990. *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Waste*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- Conner, J.R., Hoeffner, S.L., 1998. The history of stabilization/solidification technology. *Crit Rev Env Sci Tec* 28, 325-396.
- Cowan, E., 2010. Durability and the Law, In Cooper, Tim. *Longer Lasting Products: alternatives to the throwaway society*. Farnham: Gower. ISBN 978-0-566-08808-7.
- Glasser, F.P., 1997. Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation. *J Hazard Mater* 52, 151-170.
- Guo, B., Liu, B., Yang, J., Zhang, S.G., 2017. The mechanisms of heavy metal immobilization by cementitious material treatments and thermal treatments: A review. *Journal of Environmental Management* 193, 410-422.
- Hills, C.D., Pollard, S.J.T., 1997. The influence of interference effects on the mechanical, microstructural and fixation characteristics of cement-solidified hazardous waste forms. *J Hazard Mater* 52, 171-191.
- Hoeffner, S., Conner, J., Spence, R., 2005. *Stabilization/Solidification Additives*. In: R.D. Spence ve C. Shi (Editörler), *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes*, CRC Press, U.S.A., p. 177-195.
- Jolicoeur, C., Simard, M.A., 1998. Chemical admixture-cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts. *Cement Concrete Comp* 20, 87-101.
- Jones, L.W., 1990. Interference Mechanisms in Waste Stabilization Solidification Processes. *J Hazard Mater* 24, 83-88.
- LaGrega, M.D., Buckingham, P.L., Evans, J.C., 1994. *Hazardous Waste Management*, McGraw-Hill, U.S.A., p. 641-698.
- Malviya, R., Chaudhary, R., 2006. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. *J Hazard Mater* 137, 267-276.
- Paria, S., Yuet, P.K., 2006. Solidification-stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: a literature review. *Environmental Reviews* 14, 217-255.
- Pereira, C.F., Rodriguez-Pinero, M., Vale, J., 2001. Solidification/stabilization of electric arc furnace dust using coal fly ash - Analysis of the stabilization process. *Journal of Hazardous Materials* 82, 183-195.
- Poon, C.S., Peters, C.J., Perry, R., Barnes, P., Barker, A.P., 1985. Mechanisms of Metal Stabilization by Cement Based Fixation Processes. *Sci Total Environ* 41, 55-71.
- Roy, A., Eaton, H.C., Cartledge, F.K., Tittlebaum, M.E., 1991. Solidification Stabilization of a Heavy-Metal Sludge by a Portland-Cement Fly-Ash Binding Mixture. *Hazard Waste Hazard* 8, 33-41.
- Shi, C., Spence, R., 2004. Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive, and mixed wastes. *Crit Rev Env Sci Tec* 34, 391-417.
- Shi, C., Spence, R., 2005. General Guidelines for S/S of Wastes. In: R. Spence ve C. Shi (Editörler), *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes*, CRC Press, U.S.A., p. 7-23.

Spence, R., Shi, C., 2005. Stabilization / solidification of hazardous, radioactive, and mixed wastes, CRC Press, Boca Raton, Florida. ISBN 1-56670-444-8.

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

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

Weitzman, L., 1990. Factors for Selecting Appropriate Solidification Stabilization Methods. J Hazard Mater 24, 157-168.

Konu Sonu Soruları ve Çözüm Setleri

1. Tehlikeli atıklar nasıl kararlı hale getirilebilir?

Yanıt

Tehlikeli atıkları kararlı hale getirmek için, atıkla bazı bağlayıcı maddelerin ve katkı maddelerinin karıştırıldığı bir süreç uygulanır. Böylece atığın zehirlilik durumu (toksisitesi) ve kirleticilerin atıktan taşınım oranını azaltmak mümkün olur. Bu şekilde, tehlikeli kirleticilerin kararlı hale getirme sürecinde oluşturulan matris içinde kısmen veya tamamen bağlanması sağlanır.

2. K/K sürecinde oluşturulan yeni pH düzeyi neden önemlidir?

Yanıt

K/K sürecinde kullanılan çimento gibi bağlayıcı maddeler, atığın pH seviyesini değiştirerek, özellikle ağır metal kirleticilerin çözünürlüğünü azaltmaktadır. Oluşan yüksek pH sayesinde metaller, sertleştirilmiş K/K yapısı içinde çözünemeyen hidroksil, karbonat vb. formlarda tutulurlar. Böylelikle atığın metalleri sızdırma potansiyeli azaltılmış olur.

3. K/K sürecinde ne tür bağlayıcı maddeler kullanılmaktadır?

Yanıt

Kararlı hale getirme sürecinde çimentonun yanı sıra uçucu kül, çimento fırını tozu, yüksek fırın cürufu, çeşitli killer vb. bağlayıcı maddeler de kullanılmaktadır.

4. "Puzolanik Madde" terimi neyi ifade etmektedir?

Yanıt

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

5. K/K süreçleri organik kirleticiler için uygun mudur?

Yanıt

K/K süreçleri daha çok inorganik kirleticiler için yaygın olarak kullanılmaktadır. Organik kirleticiler, K/K sürecinde gerçekleşen hidrasyon süreciyle girişim yapmakta, nihai dayanımı azaltmakta ve kolayca kararlı hale gelmemektedirler. Aynı zamanda daha amorf bir malzeme oluşturarak kristal yapının oluşumunu engelleyebilmektedir. Organik kirleticilerin çimento hidrasyonuyla yaptığı girişimi azaltmak ve K/K sürecini geliştirmek için çimentoyla birlikte organik olarak modifiye edilmiş doğal killer, vermikülit ve çözünür sodyum silikatlar gibi maddeler kullanılabilir. Ancak bu süreçler yüksek maliyetli ve zahmetlidir.

6. Tehlikeli bir atığın kararlı hale gelip gelmediği nasıl belirlenebilir?

Yanıt

Kararlı hale getirme ve katılaştırma (K/K) sürecinin etkinliğini belirlemek için çeşitli fiziksel ve kimyasal testler yapılabilir. Bu testlerden en yaygın olanları basınç dayanım testi ve sızma testleridir.

7. TCLP testinin sıvısı neden asidiktir?

Yanıt

TCLP testi, atığın bir depolama alanına depolandığı durum için sızma potansiyelini simule etmek üzere tasarlanmış bir metottur. Organik maddenin parçalanması esnasında depolama alanlarında organik asitler üretilir. TCLP testinde asetik asit kullanılarak amaçlanan, anaerobik koşulların olduğu depolama alanlarındaki asitleri simule etmektir

Test

1. Aşağıdakilerden hangisi kararlı hale getirme ve katılaştırma (K/K) süreçlerinin amaçlarından değildir?

- a) Atık içindeki ağır metallerin hareketini sınırlamak
- b) Atığın kalorifik değerini yükseltmek
- c) Atığı depolamaya uygun hale getirmek
- d) Atığın fiziksel özelliklerini iyileştirmek

2. Aşağıdakilerden hangisi çimentonun K/K sürecindeki etkilerinden biri değildir?

- a) Ortamın pH düzeyini yükseltmek
- b) Kirletici maddelerin bağlanacağı bir matris oluşturmak
- c) Atık içindeki suyla hidratasyon reaksiyonları gerçekleştirmek
- d) Atık içindeki ağır metallerin çözünürlüğünü artırmak

3. Kirleticiler K/K matrisi içinde sabitlenmeleriyle ilgili aşağıdaki hangisi doğru değildir?

- a) Kirleticiler yüksek pH ortamında hidrosil formunda tutulabilir.
- b) Kirleticiler yüksek pH ortamında karbonat formunda çökebilir.
- c) Düşük pH şartlarında ağır metallerin çoğunun çözünürlüğü azalır.
- d) Amfoterik metaller yüksek pH şartlarında tekrar çözünme haline geçebilirler.

4. Aşağıdakilerden hangisi yüzeye tutunma olayı için doğru değildir?

- a) Absorpsiyon olarak da bilinir.
- b) Elektrokimyasal bir bağlanmayı ifade eder.
- c) Van der Waals bağları etkilidir.
- d) Hidrojen bağları etkilidir.

5. Aşağıdakilerden hangisi Portland çimentosu bileşenlerinden biri değildir?

- a) CaO
- b) SiO₂
- c) Ag₂O₃
- d) Fe₂O₃

6. Aşağıdakilerden hangisi Puzolanik maddeler için doğru değildir?

- a) Bu maddelerin çimentolaşabilmeleri için su ve kireçle reaksiyona girmeleri gereklidir.
- b) Bu maddeler ortamın pH düzeyini yükseltirler.
- c) Termik santral uçucu külü puzolanik bir maddedir.
- d) Puzolanik reaksiyonlar çimento reaksiyonlarından çok daha hızlı gerçekleşmektedir.

7. Aşağıdakilerden hangisi TCLP testi için doğru değildir?

- a) ABD'de K/K uygulanmış atıkların depolanabilirliğini belirlemek için uygulanan yasal bir testtir.
- b) Testin sızdırma sıvısı bazik bir çözeltilidir.

- c) Atığın bir depolama alanına depolandığı durum için sızma potansiyelini simule etmek üzere tasarlanmıştır.
- d) Test katılar için uygundur.

8. Aşağıdakilerden hangisi K/K uygulanmış bir atığa uygulanabilecek fiziksel bir test değildir?

- a) Basınç dayanım testi
- b) Geçirimlilik testi
- c) Ekotoksosite testi
- d) Priz alma testi

9. Aşağıdakilerden hangisi K/K uygulanmış bir atığa uygulanabilecek bir sızma testi değildir?

- a) Durabilite
- b) EN 12457 testi
- c) EP Tox
- d) Asit nötralizasyon kapasitesi

10. Aşağıdakilerden hangisi K/K sürecinde kullanılan ekipman listesi içinde yer almaz?

- a) Karıştırıcı
- b) Sondaj ekipmanı
- c) Pompa
- d) Brülör