

**T.C**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ**  
**ENSTİTÜSÜ**

**OTOMOTİV ENDÜSTRİSİ FOSFAT**  
**ÇAMURLARININ BERTARAF VE GERİ**  
**KAZANIM YÖNTEMLERİNİN**  
**ARAŞTIRILMASI**

**Özgür DOĞAN**  
**DOKTORA TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**

**GEBZE**  
**2010**

**T.C**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ**  
**ENSTİTÜSÜ**

**OTOMOTİV ENDÜSTRİSİ FOSFAT**  
**ÇAMURLARININ BERTARAF VE GERİ**  
**KAZANIM YÖNTEMLERİNİN**  
**ARAŞTIRILMASI**

**Özgür DOĞAN**  
**DOKTORA TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU**

**GEBZE**  
**2010**



## DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .....tarih ve ...../..... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 25/10/2010 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Özgür Doğan'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE  
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU

ÜYE : Prof. Dr. Ahmet DEMİR

ÜYE : Doç .Dr. Güleda ENGİN

ÜYE : Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

ÜYE : Prof. Dr. İsmail TORÖZ

### ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../20... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

### İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

**TEZİN BAŞLIĞI : OTOMOTİV ENDÜSTRİSİ FOSFAT ÇAMURLARININ  
BERTARAF VE GERİ KAZANIM YÖNTEMLERİNİN  
ARAŞTIRILMASI**  
**YAZAR ADI : ÖZGÜR DOĞAN**

Tehlikeli atıkların bertarafı ve geri kazanımı konusundaki sıkıntıları ortadan kaldırmak veya azaltmak için “Tehlikeli Atık Yönetimi” kapsamında doğru atık tanımlamasının yapılması buna bağlı olarak sektörel bazda tehlikeli atık bertaraf ve geri kazanım yöntemlerinin belirlenmesi, yapılması gereken çalışmaların başında gelmektedir.

Ülkemiz açısından öneminin büyüklüğü dikkate alındığında otomotiv sanayinin daha rekabetçi bir yapıya kavuşması ve Türkiye'nin kalkınmasında itici bir güç olabilmesi için sektörün önünde yer alabilecek sorunlarından biri olan çevre sorunlarının da çözüme kavuşturulması önem arz etmektedir. Bu bağlamda otomotiv sektörünün vazgeçilmez prosesleri arasında yer alan fosfatlama prosesi sonucunda oluşan ve tehlikeli atık olarak sınıflandırılan fosfat çamurunun bertaraf edilmesi ve geri kazanılması, sektörün önünde bulunan önemli bir çevresel engeli ortadan kaldırma adına büyük önem taşımaktadır.

Bu nedenle çalışmada fosfat çamurunun uygun yöntemler ve solidifikasyon/stabilizasyon prosesi ile geri kazanılması araştırılmıştır.

Solidifikasyon/stabilizasyon yöntemiyle fosfat çamurunun geri kazanılması için; karakterizasyon, uygun bağlayıcı seçimi, solidifikasyon/ stabilizasyon işlemi ve katılmış ürünün performans ve çevresel etkilerinin belirlenmesi çalışmalarına yer verilmiştir. Buna göre portland çimentosu ile yapılan % 1 fosfat çamuru/çimento karışım oranlarındaki ürüne ait kalite değerleri ve çevre etkileri açısından olumlu sonuçlara ulaşılmış ve parke taşı yapımında kullanılmasının uygun olduğu ve bu uygulamanın çevresel etkiler açısından bir sakıncası olmadığı belirlenmiştir.

Kimyasal yöntem olarak kullanılan çözünürleştirme yöntemiyle fosfat çamurunun geri kazanılması için karakterizasyon, uygun çözücünün seçimi, çözünme şartlarının belirlenmesi ve çözelti ve çökeltinin ayrılması çalışmaları yapılmıştır. Buna göre fosforik asit ile yapılan pH 1.70 değerinde, 95 C sıcaklıkta ve 2 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilen çözdürme işleminde çinko fosfatın % 78 oranında fosfat çamurundan ayrılması gerçekleştirilmiştir.

Çinko fosfatın sıvı gübre olarak geri kazanımı amacıyla yürütülen çalışmalarda farklı fosfat çamuru/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oranları ve reaksiyon sürelerinde çözdürme işlemi gerçekleştirilmiş çözeltilere geçen miktarlara bağlı olarak geri kazanım oranları tespit edilmiştir. Fosfat çamurunun geri kazanılması sonucu elde edilen çözelti asidik özellikte olup su ve bazik bir bileşik ile karıştırılıp pH değeri 2.0 olarak ambalajlanarak kullanılması düşünülmüştür. Bunun için % 34 lük NH<sub>4</sub>OH bileşiği kullanılarak çözeltilerin aynı zamanda azot konsantrasyonu bakımından da zengin hale gelmesi sağlanmıştır. Çinko, fosfor ve azot besin elementlerince zengin olan bu çözeltilerin çevresel kirliliğe sebebiyet vermemesi için yönetmeliklerde yer alan kısıtlayıcı parametreleri de dikkate alarak tarım alanlarında uygulanabilmesi araştırılmış, bunun için gerekli dozlarda bileşim hazırlanması önerilmiştir. Bu dozlar uygulanması düşünülen tarım arazisinin toprağına ait pH değerine ve tarım bitkisine göre değişken olarak hazırlanabilmektedir. Elde edilen çözeltilerin 1/100 oranında sulama suyuna karıştırılarak sıvı gübre olarak uygulama yapılması uygun görülmüştür.

## **SUMMARY**

**TITLE OF THE THESIS : RESEARCH ON RECOVERY AND DISPOSAL  
METHODS OF PHOSPHATE SLUDGE FROM  
AUTOMOTIVE INDUSTRY**

**AUTHOR : ÖZGÜR DOĞAN**

One of the priority works that has to be done in order to eliminate or reduce serious problems within the scope of “Hazardous Waste Management”, is to make correct definition of wastes and to determine hazardous waste disposal and recovery methods in the different kinds of sectors accordingly. When the importance of the automotive industry for our country is taken into account, it is important to solve the environmental problems which may constitute an obstacle for the automotive industry to become more competitive and driving force for the development of Turkey. In this context, recovery of the phosphate sludge which is generated in the indispensable phosphate process of the automotive sector and classified as hazardous waste is vital to eliminate an environmental barrier against the sector.

In this study, experimental studies are aimed for the recovery of phosphate sludge by using appropriate chemical methods and solidification/stabilization process.

Characterization, binder selection, solidification/stabilization process and determination of the performance and environmental impacts of the final product were included within the study of recovery of phosphate sludge by solidification and stabilization method. Accordingly, the product prepared by portland cement with 1% phosphate sludge / cement mixing ratio has given positive results in terms of quality and environmental impacts. Moreover, it has been identified that there is not any objection or adverse consequences in terms of environmental impacts for utilization of the final product in construction as paving stone.

Characterization, selection of appropriate resolving reagent, determination of dissolution conditions and separation of solution and precipitate studies have been conducted by the chemical method of dissolution and separation for the recovery of phosphate sludge. Accordingly, 78 % of the zinc phosphate has been separated from the phosphate sludge by using phosphoric acid having a pH of 1.70, at 95 °C temperature and 2 hours of reaction time.

Furthermore, different phosphate sludge/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rates and reaction times were performed and the recovery rates were determined depending on the amount of zinc concentration in solution within the studies carried out for the recovery of zinc phosphate as a liquid fertilizer. As a result of recovery processes, property of the solution was found to be acidic. The solution was arranged to the pH value of 2.0 by adding a base compound mixed with water. As the base compound, 34 % NH<sub>4</sub>OH solution was used in order to obtain high level nitrogen concentration in the solution as well as increasing the pH level to 2.0. To avoid environmental pollution, a solution that is rich in zinc, phosphorus and nitrogen as nutrients is prepared in appropriate doses by considering the parameters allowed to be applied to agricultural fields in the restrictive regulations. The dosage can be arranged according to the pH level requirement of the agricultural land and agricultural crops to be used. It is considered that utilization of the final product as liquid fertilizer by 1/100 proportional mixture with the irrigation water is appropriate for implementation.

## TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam boyunca değerli katkılarını hiç esirgemeyen, olumlu, sevecen ve babacan tavırlar ile tez çalışmamda motivasyonumu yüksek düzeyde tutmamı sağlayan, meslek hayatının doruklarındaki engin tecrübelerinden her zaman faydalandığım ve faydalanacağım değerli danışmanım Prof. Dr. Mehmet Karpuzcu'ya şükranlarımı arz ederim.

Tez izleme süresince vermiş oldukları değerli katkılarından dolayı Prof. Dr. Ahmet Demir'e ve Doç. Dr. Güleda Engin'e çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın bir kısmının TÜBİTAK MAM altyapısını kullanarak yapılmasına olanak sağlayan Çevre Enstitüsü Müdürümüz Doç Dr. Mustafa TIRIS ve Enstitü Müdür Yardımcımız Dr. Ahmet Baban'a ve başta Hüseyin Rahmi Yılmaz, İlker Bakır, Coşkun Duman, Gülcan Enginsoy, Deniz Çalışkan, Sedat Çelik, Özcan İnal, Kenan Sapmaz, Baki Kalay, Recep Karademir, Turgay Akyol olmak üzere emeği geçen tüm Çevre Laboratuvarı personeline ayrı ayrı şükranlarımı sunarım.

İstanbul Büyükşehir Belediyesi İSTON A.Ş Laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlayan Sn. Naci Yılmaz, Sn. Giray Aslan, Sn. Filiz Çetinkaya ve Sn.Uğur Kızılok'a şükranlarımı sunar tüm laboratuvar ekibine teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın başlamasında bana destek vererek hızlı bir şekilde yol almama yardımcı olan Yrd. Doç. Dr Senem Bayar' a çok teşekkür ederim.

Deney düzeneğimin kurulmasında bana yardımcı olan Ahmet Çelikkol'a ve bilgilerini esirgemeyen Dr. Hayrettin Yüzer'e ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma arkadaşlarım Merve Başar, Volkan Pelitli ve Sinem Erdoğan'ya vermiş oldukları her türlü destekten dolayı çok teşekkür ederim.

Beni her zaman özveriyle destekleyen başta annem ve babam olmak üzere eşime, oğluma ve tüm aile bireylerine sonsuz derecede şükran ve minnet duygularımı sunarım.

“Birlikten kuvvet doğar” sözünün önemini bir kez daha hatırlamamı sağlayan, çalışmalarımda bana yardımcı olan ve emeği geçen, burada ismini yazamadığım herkese sonsuz teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b>	<b>i</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR</b>	<b>viii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>ix</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b>	<b>xi</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	<b>xii</b>
<b>TABLolar DİZİNİ</b>	<b>xiv</b>
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. METAL YÜZEY İŞLEM TEKNOLOJİLERİ</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Fosfatlama Prosesi</b>	<b>4</b>
2.1.1 Fosfat Kaplamanın Kimyası	7
2.1.2 Fosfat Kaplamanın Uygulama Çeşitleri	9
<b>2.2 Otomotiv Sektöründe Fosfat Kaplama Uygulamaları</b>	<b>11</b>
<b>3. TEHLİKELİ ATIK YÖNETİMİ</b>	<b>15</b>
<b>3.2. Tehlikeli Atık Geri Kazanım ve Bertaraf Yöntemleri</b>	<b>19</b>
3.2.1. Geri Kazanım Yöntemleri	19
3.2.2. Bertaraf Yöntemleri	20
<b>4. SOLİDİFİKASYON/STABİLİZASYON YÖNTEMİ İLE GERİ KAZANIM</b>	<b>25</b>
<b>4.1. Çimento Bazlı Stabilizasyon ve Solidifikasyon</b>	<b>26</b>
<b>5. KİMYASAL YÖNTEM İLE GERİ KAZANIM</b>	<b>34</b>
<b>5.1 Çözünürleştirme ve Çöktürme ile Geri Kazanım</b>	<b>34</b>
<b>5.2 Çözünürleştirme Yolu ile Çinko Üretimi</b>	<b>36</b>

<b>6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ</b>	<b>39</b>
<b>6.1 Solidifikasyon/Stabilizasyon Yönteminin Uygulanması</b>	<b>39</b>
6.1.1 Fosfat Çamuru Karakterizasyonu	39
6.1.2. Bağlayıcı Seçimi	43
6.1.3 Stabilizasyon/ Solidifikasyon Çalışması	47
6.1.4 Solidifikasyon/Stabilizasyon İşlemi Tamamlanmış Ürünün Performans ve Çevre Etkilerinin Belirlenmesi	50
<b>6.2 Çözünürleştirme Yolu ile Geri Kazanım</b>	<b>73</b>
6.2.1 Fosfat Çamuru Karakterizasyonu	73
6.2.2 Uygun Çözücünün Seçimi ve Çözündürme Şartlarının Belirlenmesi	78
<b>6.3. Fosfat Çamurunun Gübre Olarak Geri Kazanılması</b>	<b>85</b>
6.3.1. Genel	85
6.3.2 Tarımda Çinko Uygulamaları	87
6.3.3 Uygun Çözücünün Seçimi ve Çözündürme Şartlarının Belirlenmesi	93
6.3.4 Çözeltinin Tarım Alanlarında Uygulanması	95
<b>7. SONUÇ VE ÖNERİLER</b>	<b>97</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>101</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>106</b>
<b>EK- 1</b>	<b>107</b>
<b>EK- 2</b>	<b>109</b>
<b>EK- 3</b>	<b>117</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

S/S	: Solidifikasyon/Stabilizasyon
TCLP	: Toxicity Characteristic Leaching Procedure
DIN	: Deutsches Institut für Normung
ASTM	: American Society for Testing and Materials
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektra
GC/MS	: Gaz Kromatograf/Kütle Spektrometresi
SEM	: Scanning Electron Microscopy
UCS	: Unconfined Compressive Strength Test
SKKY	: Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
TAKY	: Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği
PÇ	: Portland Çimentosu
AYGEİY	: Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelik
XRD	: X Işını Difraktometresi
XRF	: X Işını Florasans Spektrometri
UÇES	: Ulusal Çevre Stratejisi
TUİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
İZAYDAŞ	: İzmit Atık ve Artıkları Arıtma Yakma ve Değerlendirme A.Ş.
RCRA	: Kaynak Koruma ve Geri Kazanım Yasası

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil</u></b>		<b><u>Sayfa</u></b>
2.1	Fosfatlama yüzeyinin süreye bağlı olarak değişimi	6
2.2	Fosfatlanmış yüzeyin SEM ile çekilmiş fotoğrafları	7
2.3	Fosfat kaplama banyosundan genel görünüm	8
2.4	Fosfatlama Prosesi Akım Şeması	12
3.1	TÜİK 2004 verilerine göre geri kazanılan, yeniden kullanılan ve bertaraf edilen tehlikeli atık dağılımı	16
3.2	Atık yönetimi hiyerarşisi	17
6.1	Katılaştırılmış fosfat çamurunun çimento/ atık oranlarına göre Ni eluat konsantrasyonu	46
6.2	Katılaştırılmış fosfat çamurunun Çimento/ atık oranlarına göre Zn eluat konsantrasyonu	46
6.3	a) Harç karma mikseri, b) slamp testi	48
6.4	Karışımların kalıplara dökülmesi	49
6.5	Kalıptan çıkan numunelerin kür edilmesi	49
6.6	Basınç dayanım testinde kullanılan beton blokların boyutları	52
6.7	Farklı oranlarda fosfat çamuru/çimento karışımlarının basınç dayanım testi sonuç grafiği	53
6.8	Farklı oranlarda fosfat çamuru/çimento karışımlarının elastisite sonuç grafiği	55
6.9	Ekstraksiyon işleminin gerçekleştiği çalkalayıcılar	57
6.10	Filtrasyon düzeneği	58
6.11	X Işını difraktometre cihazının çalışma prensibini gösteren şema	63
6.12	X-Işını kırınımının şematik gösterimi ve Bragg kanunu ile açıklanması	63
6.13	Şahit numune, D1 ve D4 numunelerine ait karşılaştırılmış X ışını difraksiyon grafiği	64
6.14	Şahit numuneye ait X ışınımı difraksiyonu	64
6.15	D1 numunesine ait X ışınımı difraksiyonu	65
6.16	D4 numunesine ait X ışınımı difraksiyonu	66
6.17	SEM JEOL 6335F Taramalı Elektron Mikroskobu	68
6.18	Şahit numuneye ait Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile yapılan analiz sonucu	69
6.19	D1 numunesine ait Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile yapılan analiz sonucu	70

6.20	D4 numunesine ait Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile yapılan analiz sonucu	72
6.21	Partikül dağılımı belirleme cihazı çalışma prensibi	74
6.22	Fosfat çamuru partikül boyut dağılımı	75
6.23	SEM kullanılarak çekilen fosfat çamuru fotoğrafları	77
6.24	Çözündürme işleminin gerçekleştiği düzenek	79
6.25	pH 2 değerinde farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde Zn derişiminin değişimi	82
6.26	pH 2 değerinde farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde Zn derişiminin değişimi	82
6.27	Farklı pH değerlerinde çözündürme şartlarına göre Zn Derişimi değişimi	83
6.28	pH 1.70 değerinde farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde Fe derişiminin değişimi	83
6.29	pH 2.00. değerinde farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde Fe derişiminin değişimi	84
6.30	Farklı pH değerlerinde çözündürme şartlarına göre Fe Derişimi değişimi	85
6.31	Bitki besin maddelerinin alımında gerekli optimum pH değerleri	88
6.32	Çözündürme işleminin gerçekleştiği düzenek	94

## TABLOLAR DİZİNİ

<b><u>Tablo</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>	
2.1	Kullanım amaçlarına ve uygulama alanlarına göre fosfatlama bileşenleri	5
3.1	Geri Kazanım Yöntemleri	19
3.2	Tehlikeli atık depolama tesisi kriterleri için belirlenen parametreler	22
3.3	Tehlikeli atık yakma sırasında oluşan baca gazı emisyonları sınırlayıcı kirletici parametreler	24
5.1	Kompleks iyonlar için oluşum sabitleri	35
6.1	Düzenli Depolama Sahalarına Atık Kabul Kriteri Analiz Parametreleri ve Analiz Yöntemleri	40
6.2	Fosfatlama Çamuru Numunelerinin Analiz Sonuçları ve ADDDY Ek-2 Atıkların Kabul Kriterlerine göre limit değeri	42
6.3	Portland Çimentosunu Oluşturan Oksitler ve Miktarları	44
6.4	Çimentonun Ana Bileşenleri	44
6.5	Çimento/Atık oranlarına göre eluat konsantrasyon değerleri	45
6.6	Solidifikasyon/stabilizasyon amaçlı uygulanan oranlar	47
6.7	Atık karışım oranlarına göre priz başlama ve sonlanma süreleri	50
6.8	Normal ve ağır beton için basınç dayanımı sınıfları (TS EN 206-1)	51
6.9	Basınç dayanım testi sonuçları	52
6.10	Farklı oranlarda fosfat çamuru/çimento karışımlarının elastisite sonuçları	54
6.11	Atıkların düzenli depolanmasına dair sınır değerler	56
6.12	Ekstraksiyon işleminde kullanılan deiyonize suyun özellikleri	58
6.13	Yağmursuyu örneklerinde ölçülen iz element ve anyon konsantrasyonları	58
6.14	TÜBİTAK MAM Arazisinde toplanan yağmur suyunun kimyasal özellikleri	59
6.15	Deiyonize su ile yapılan sızma testine ait analiz sonuçları	60
6.16	pH değeri 4'e ayarlanan deiyonize su ile yapılan sızma testine ait analiz sonuçları	61
6.17	Yağmur suyu ile yapılan sızma testine ait analiz sonuçları	61
6.18	Taramalı Elektron Mikroskobu teknik bilgileri	67
6.19	Fosfat çamurunun XRF cihazı ile belirlenen kimyasal içeriği	73
6.20	Fosfat çamurunun fiziksel özellikleri	75
6.21	Fosfat çamurunun kalsinasyon sonrası yapılan mineralojik analiz sonucu	76
6.22	Kimyasal analiz sonuçları	77
6.23	Deneyleerde kullanılan parametreler	78

6.24	Reaksiyon süresi, pH ve sıcaklık değişimine bağlı olarak Zn, PO <sub>4</sub> , Fe ve Ni konsantrasyonlarındaki değişim	81
6.25	Bitki türlerine göre toprağa uygulanması gereken çinko dozları	90
6.26	Sulama sularında izin verilebilen maksimum ağır metal elementlerin konsantrasyonları	91
6.27	Topraktaki ağır metal sınır değerleri	92
6.28	Toprakta on yıllık ortalama değerler esas alınarak bir yılda verilmesine müsaade edilecek ağır metal yükü sınır değerleri	92
6.29	Deneylerde kullanılan değişken parametreler	93
6.30	Farklı reaksiyon süresi ve fosfat çamuru~H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> karışım oranlarındaki geri kazanım oranları	95
6.31	Sıvı gübre olarak kullanılacak olan çözeltilerin hazırlanışı	95
6.32	Farklı çözündürme şartlarında elde edilen çözeltilerin içinde bulunan besin elementlerinin konsantrasyonları	95

# 1. GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizde özellikle nüfus ve sanayinin yoğun olduğu bölgelerde önemli çevre sorunları ile karşı karşıya gelinmekte, özellikle tehlikeli atıkların bertarafı ve geri kazanımı konusunda ciddi sıkıntılar yaşanmaktadır. Bu sıkıntıları ortadan kaldırmak veya azaltmak için Tehlikeli Atık Yönetimi kapsamında doğru atık tanımlamasının yapılması buna bağlı olarak sektörel bazda tehlikeli atık bertaraf ve geri kazanım yöntemlerinin belirlenmesi, yapılması gereken çalışmaların başında gelmektedir.

Teorik olarak atık üretim faktörleri kullanılarak belirlenen atık envanteri verilerine göre Türkiye’de 2121000 ton/yıl tehlikeli atık oluşmaktadır. (Yılmaz, 2003). Sanayiden kaynaklanan tehlikeli atıkların bertarafı için en önemli tesis örneği olarak yıllık 35.000 ton yakma kapasitesi olan İZAYDAŞ gösterilebilir. Türkiye’de lisanslı olarak çalışan tehlikeli atık bertaraf tesislerinin kapasite yetersizliği nedeniyle tehlikeli atıkların bertarafı ve geri kazanımı önemli bir sorun olarak önümüzde durmaktadır.

Sanayi ve buna bağlı üretimlerin ülkemiz açısından öneminin büyüklüğü dikkate alındığında, yarattığı katma değer, yan sanayisiyle birlikte istihdam düzeyine yüksek orandaki katkısı, yeni üretim tekniklerinin geliştirilmesindeki öncü rolü dolayısıyla otomotiv sektörü ülkemize önemli derecede teknolojik ve ekonomik katkılar sağlamaktadır. Türkiye’deki otomotiv sanayinin daha rekabetçi bir yapıya kavuşması ve Türkiye’nin kalkınmasında itici bir güç olabilmesi için sektörün önündeki sorunlarından biri olan çevre sorunlarının çözüme kavuşturulması önem arz etmektedir. Bu nedenle otomotiv sektörünün vazgeçilmez prosesleri arasında yer alan metal işlemlerinde korozyon direncini artırıcı özelliğinden dolayı uygulanan fosfatlama prosesi sonucunda oluşan ve “Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelik” kapsamında atık listesinde tehlikeli atık olarak sınıflandırılan fosfat çamurunun uygun bir şekilde bertaraf edilmesi ve/veya geri kazanılması büyük önem taşımaktadır.

Dünyada fosfat çamurunun bertarafına ve geri kazanımına yönelik yapılmış çalışmalara bakıldığında bertaraf yöntemi olarak düzenli depolama alanlarının kullanılması ve geri kazanım yöntemi olarak kimyasal yöntemlerin kullanıldığı görülmektedir. Depolama şartları göz önünde bulundurulduğunda fosfat çamurunun düzenli depolama alanlarında depolanabilmesi için ön işemden geçirilmesi gerektiği ortaya çıkmaktadır. Solidifikasyon/stabilizasyon yöntemi çamur ve sıvı formdaki tehlikeli atıkları ve bu atıkların içerisinde bulunan tehlikelilik özelliği gösteren bileşenleri stabilize etmek ve tehlikelilik özelliğini gidermek için sıkça kullanılan ve etkinliği kanıtlanmış bir yöntemdir (Conner, 1990, Hamilton, 1999, Jang, 2000, Uçaroğlu, 2002, Pınarlı, 2005). Bu çalışmada fosfat çamurunun depolanma şartlarını sağlamasının ötesinde, solidifikasyon/stabilizasyon yönteminin kullanılarak parke taşı ve beton uygulamalarında agrega yerine kullanılabilirliğinin ve ürün elde edildikten sonra farklı çevre şartlarına maruz kalması durumunda çevresel etki açısından davranışının belirlenmesi hedeflenerek fosfat çamurunun geri kazanılması amaçlanmıştır.

Fosfat çamurunun kimyasal yöntem ile gerikazanılması konusunda yürütülmüş çalışmalardan bir tanesi fosfat çamuru içinde bulunan çinko fosfatın madeni yağ katkı maddesi olarak kullanılmasına dair araştırmaları içermektedir. Fosfat çamurunun içinde bulunan çinko fosfatın madeni yağların taşınması gereken özelliklerinden biri olan basınç dayanımını artırıcı özellik taşıdığı belirlenmiştir (Gill, 1993). Bir başka çalışma fosfat çamurunun kademeli olarak bazik ve asidik ortamlarda çözünürleştirilmesi sonucu katı ve sıvı fazı ayırmak suretiyle fosfat çamuru içinde bulunan faydalı ürünlerin geri kazanılmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Peters, 1991).

Diğer bir çalışma ise su, fosforik asit ve fosfat çamurunun oluşturduğu bir çözeltide çözünürleştirme işlemi uygulayarak çinko fosfatı çözelti içerisinde sıvı faza alıp sistemden ayırarak tekrar çinko fosfata ihtiyaç duyulan uygulamalarda kullanmayı amaçlayan çalışma olarak gerçekleştirilmiştir (Waite, 1994).

Bu çalışmanın kimyasal yöntemler kullanılarak fosfat çamurunun geri kazanılmasına yönelik olan kısmında ise fosfat çamurunun atık olarak olduğu proseste tekrar kullanılabilmesi ve sıvı gübre eldesinde ham madde olarak

kullanılabilmesi için uygun proses şartlarının belirlenmesini amaçlayan bir çalışma yürütülmüştür.

## 2. METAL YÜZEY İŞLEM TEKNOLOJİLERİ

Otomotiv sanayinde yüzey işlemler tüm toz ve yağ boya kaplamalarının verimliliğini arttırmak için kullanılmakta olup doğru yapılan yüzey işlem sonucunda korozyon direnci ve boyanın yapışma özelliğinin artırılması amaçlanır. Bu sebeple yüzey işlem genellikle son kaplamadan daha fazla önem taşımaktadır.

Uygulanan boya sistemi ne kadar iyi olursa olsun yüzeydeki yabancı maddeler (yağ, pas, gres, oksit tabakası vs.) tamamen temizlenerek boya ile yüzey arasında tam bir temas sağlanmadıkça boyadan uzun süreli bir koruyuculuk beklenmemelidir. Çünkü uygulanacak boya ile yüzey arasında kalacak olan yabancı maddeler boyadan beklenen yapışma, sertlik, parlaklık, direnç gibi ana özellikleri olumsuz yönde etkilemektedir.

Metaller, havanın ve suyun oksijeniyle oksitlenirler. Bunu önlemek için yüzey yağlanır, laklanır veya fosfatlanır. Korumayı sağlayacak en iyi yöntem ise fosfatlamadır.

### 2.1 Fosfatlama Prosesi

En çok kullanılan ön işlem olarak bilinen fosfatlama, bir metal ile bir kimyasal çözeltinin reaksiyonu sonucunda oluşan boyanacak yüzeydeki demir, çinko ve mangan kristallerinin oluşturduğu tabaka şeklindeki film tabakasının sağlanmasıdır. Demir fosfat, çinko fosfat ve mangan fosfat olarak üç şekilde uygulanabilir. Genel olarak boya altı uygulandığı gibi koruyucu yağlar öncesinde de kullanılabilir. Demir, çelik ve bazı durumlarda da alüminyum ve çinko yüzeyleri kaplamak için de kullanılabilir. Kullanım amaçlarına ve uygulama alanlarına göre fosfatlama banyosunda kullanılan fosfat bileşenleri Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1 Kullanım amaçlarına ve uygulama alanlarına göre fosfatlama bileşenleri

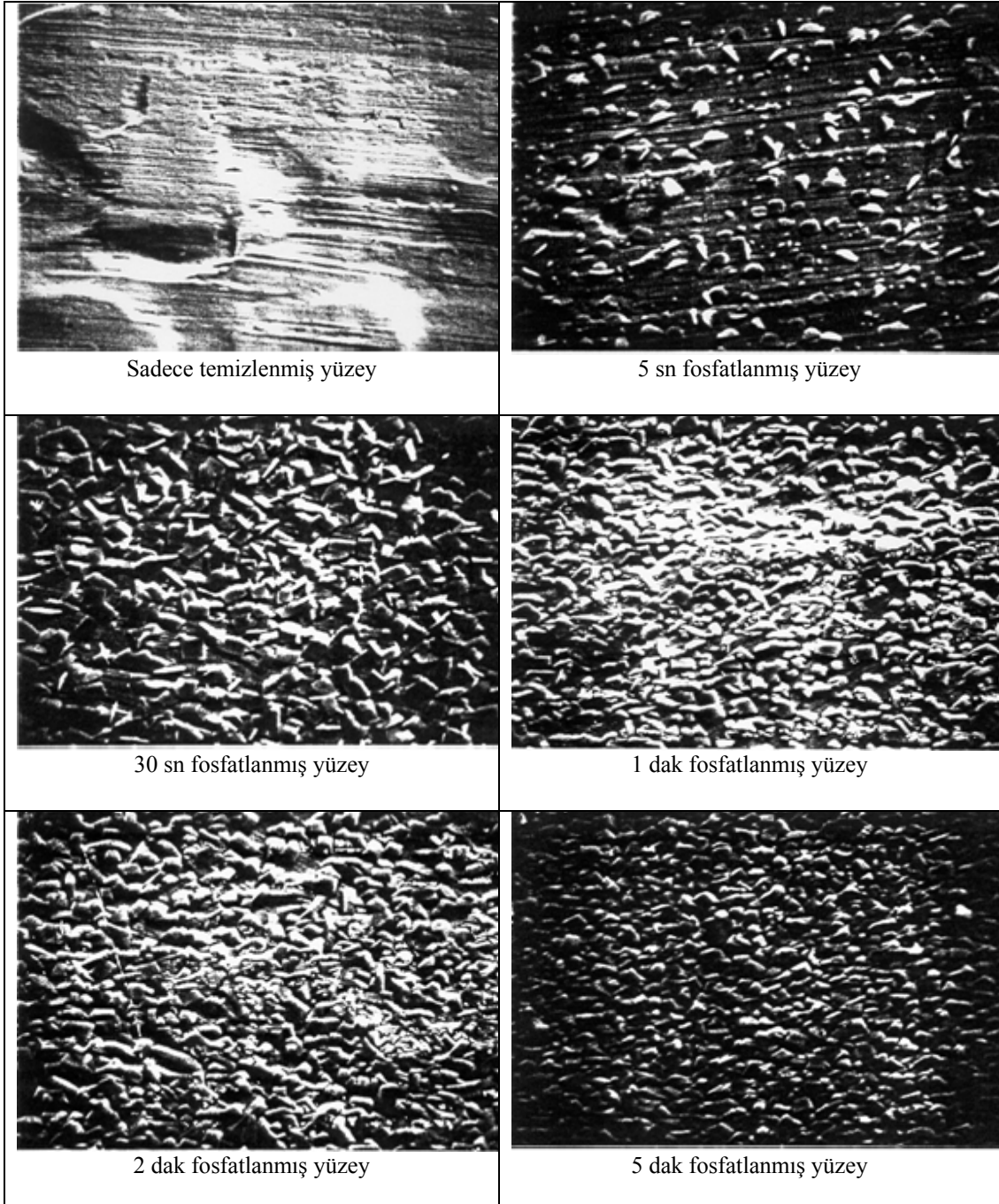
Uygulama Bileşeni	Uygulama Miktarı, g/m <sup>2</sup>	Örnek Uygulamalar
çinko fosfat	10 – 30	motor parçaları, civatalar, vidalar
manganez fosfat	5 – 40	vites, vites kutusu, silindir düzleyiciler, pistonlar
çinko fosfat	5 – 25	tel çekme, boru üretimi, soğuk haddehane ürünleri, metal dövme
demir fosfat	0.1 - 0.8	ev eşyaları,
çinko fosfat	1.8 - 5.0	tarım aletleri, otomobil gövdesi,
çinko fosfat	1.2 - 1.8	ev eşyaları

Fosfatlama işleminin uygulanmasında daldırma ve sprey metodu yaygındır. Sıcaklık, konsantrasyon, zaman, pH ve toplam-serbest asit fosfatlama kalitesini etkileyen parametrelerdir. Fosfatlama işlemi fosfat bileşiği ve proses türüne bağlı olarak 35-98°C sıcaklıkta, 5-10 dakika süre ve % 3-20 konsantrasyonlardaki fosfat banyoları ile yapılabilmektedir. Fosfatlanan yüzeyin süreye bağlı olarak değişimi Şekil 2.1’de gösterilmiştir.

Fosfatlama işlemi ile;

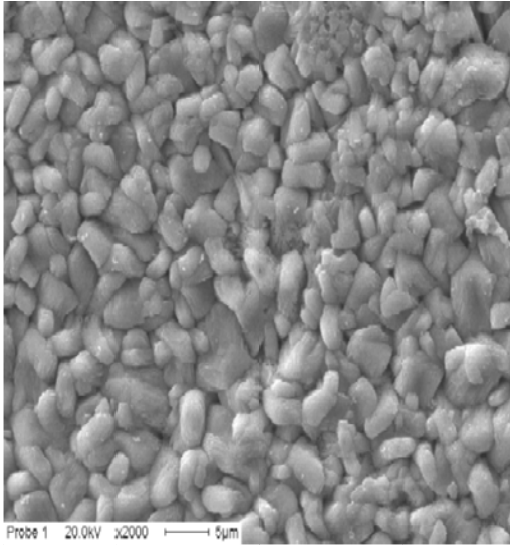
- boyanacak veya kaplanacak olan metal yüzeyin her türlü yağ, pas ve kirden temizlenmesi,
- yüzeyde pürüzlülük oluşması, yüzey alanının artırılması ve boyanın iyi bir şekilde yapışması için gereken şartlar sağlanması,
- boya filminde çeşitli nedenlerle oluşabilecek küçük çizilme ve bozulmalar sonucu bu zayıf noktadan başlayıp boya altında devam edebilecek paslanmanın geciktirilmesi,
- hareketli parçaların koruma direnci ve kaydırıcılığının artması
- metal ile kaplama arasında ısıl genişmeden dolayı oluşan ani değişikliklerin minimuma indirilmesi

sağlanmaktadır.

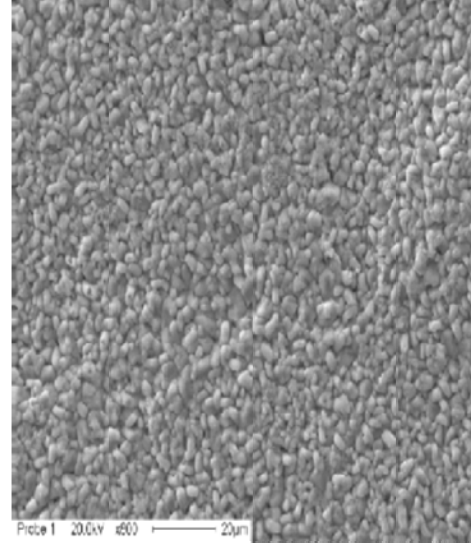


Şekil 2.1 Fosfatlama yüzeyinin süreye bağlı olarak değişimi (Henkel, 2009)

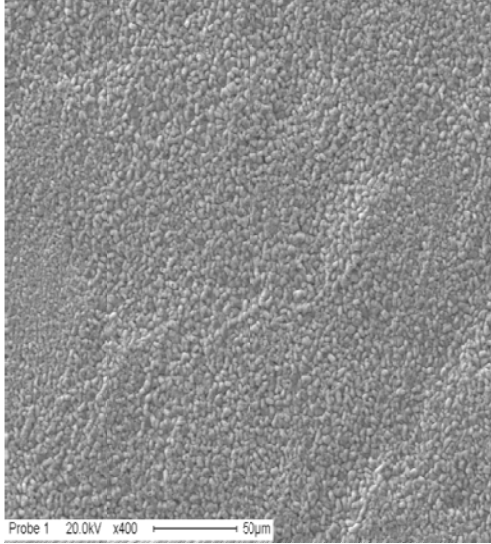
Fosfat kaplama reaksiyonu metal yüzeyin fosforik asit ile eritilmesi sonucu, asit-baz reaksiyonu olarak kabul edilir. Bu erime gerçekleşirken pH artışı gözlenir. Fosfat metal üzerinde çözünmez bir hal alır ve metalik renkli bir yapı oluşturur. Şekil 2.2’de fosfatlanmış yüzeyin SEM ile çekilmiş fotoğrafları gösterilmektedir.



1:1200



1:800



1:400

Şekil 2.2 Fosfatlanmış yüzeyin SEM ile çekilmiş fotoğrafları (Henkel, 2009)

### 2.1.1 Fosfat Kaplamanın Kimyası

Kaplama kimyasal maddelerini içeren asit banyosu kaplanacak metalle reaksiyona girer ve metal yüzeyinde çözelti nötr olur. Nötralize olmuş çözeltide metal fosfatların çözünürlüğü azalır ve kristaller halinde çökerler. Bu kristaller

metaldeki normal elektrostatik potansiyel tarafından metal yüzeyine çekilirler. Fosfat kaplamanın yapıldığı ünitenin genel görünümü Şekil 2.3’de gösterilmiştir.

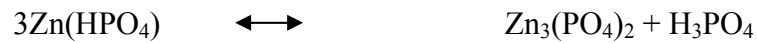


Şekil 2.3 Fosfat kaplama banyosundan genel görünüm (Yılmaz P., 2003)

Asidik çinko fosfat çelikle reaksiyona girdiğinde kaplamaya giren birincil fosfat ve çözünebilir demir bileşimi olarak çözeltiye giren ikincil fosfat olmak üzere iki çeşit demir fosfat meydana gelir. Sekonder ferrofosfat yükseltgenirse çözünmez metal fosfat olarak banyoda çökmektedir. Çinko fosfat kaplamanın demir yüzeyindeki oluşum reaksiyonları aşağıda verilmiştir.



Bu arada çözeltide aşağıdaki reaksiyonlar devam eder:



Asidik yapıdaki fosfatlama banyolarında reaksiyonlar sonucu ortaya çıkan hidrojen gazının metale etki etmesi düşünülürken, banyonun içinde bulunan polarizasyon gidericiler ve yükseltgenler hidrojenle reaksiyona girerek bu etkiyi ortadan kaldırırlar. Fosfatlama banyolarının asiditesi fosfatlama bileşiminin çeşidine ve uygulama yöntemine bağlı olarak değişir. Daldırma çinko fosfat banyoları pH: 1.8-2.4 aralığında çalışır. Demir fosfatlama banyoları pH: 3.8-5 aralığında, mangan fosfat banyoları ise daldırma çinko fosfat çözeltilerinin pH aralığında çalışır.

Çinko ve manganez fosfatlama banyoları genellikle bir hızlandırıcı ihtiva ederler. Bu hızlandırıcılar nitrat gibi edilgen yükseltgenlerden, nitrit, klorat veya peroksit gibi aktif yükseltgenlere kadar çeşitlilik gösterir. Bu hızlandırıcıların amacı kaplama hızını artırmak ve kristal boyutunu küçültmektir. Kaplanan metalin yüzeyinde hidrojeni yükseltmek bu hızlandırıcılarla mümkün olur. Böylece, fosfatlama çözeltisi metal yüzeyi ile devamlı temas halinde olarak kaplamanın düzgünlüğü ve reaksiyonun tamamlanmasını sağlar. Hızlandırıcılar banyodaki çözülmüş demir üzerinde yükseltgen etkiye sahiptir, böylece çözeltinin yararlılık süresini de uzatırlar. Bazı demir fosfat banyoları hızlandırıcıları gerektirmese de, çoğunda yükseltgenler kullanılır.

## **2.1.2 Fosfat Kaplamanın Uygulama Çeşitleri**

Genel olarak fosfat kaplama uygulamaları üç şekilde karşımıza çıkmaktadır:

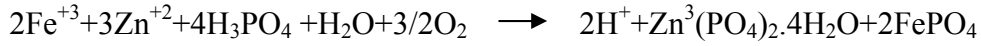
1. Çinko Fosfat
2. Demir Fosfat
3. Mangan Fosfat

Üç farklı fosfat kaplamanın uygulanması sırasında oluşan kimyasal reaksiyonlar GEMSAN Genel Endüstri Maddeleri Sanayi ve Ticaret A.Ş. Teknik bülteninde Yılmaz P. tarafından aşağıdaki şekilde açıklanmıştır.

### **2.1.1.1 Çinko Fosfat Kaplama**

Boyama, pasa karşı koruma ve kaydırıcılık amaçlı uygulanır. Çinko fosfat kaplamalar kaba kristalli ağır tabakalardan geniş bir ağırlık ve kristal karakteristiklerini kapsar. Renk açık griden, koyu griye kadar değişir. Kaplanan çelikteki karbon yüzdesi arttıkça kaplama koyulaşır. Mikro kristal kaplamalar genellikle kaba kristallerden oluşan aynı ağırlıktaki kaplamalardan daha koyu renktedir. Çinko fosfat kaplama işlemi pasa karşı koruyucu olarak ve sürtünme dayanıklılığını arttırmak amacıyla sprey ve daldırma yöntemiyle uygulanmaktadır.

Çinko fosfat reaksiyonu:



Çelik yüzeylerde spreyle kaplamalar 1-10 gr/m<sup>2</sup>, daldırma ile kaplamalar 1.5-40 gr/m<sup>2</sup> arasında değişen ağırlıklara sahiptir.

### 2.1.1.2. Demir Fosfat Kaplama

Ticari amaçlı kullanılan ilk kaplamalardır. Kullanılan çözeltiler ile çok ince kristalli maviden, mavimsi kahverengiye değişen kaplamalar elde edilmektedir. Kaplamalar çeliğe bazı maddelerin yapışması için uygulansalar da, asıl amaç boya için zemin hazırlanmasıdır.

Demir fosfat reaksiyonu:



Bu kaplamalar için ağırlıklar 200-800 mg/m<sup>2</sup> olarak değişmektedir. Spreyle ve daldırma metodu için belirlenen sıcaklık aralığı 25°C- 65 °C dir.

### 2.1.1.3. Mangan Fosfat Kaplama

Mangan fosfat kaplamalar genellikle demire uygulanır. Kaplamanın rengi kahverengi, kahverengi siyahtır. Kahverengiliğin derecesi kaplamadaki mangan dioksit miktarına bağlıdır. Pratikte bütün mangan fosfat kaplamalar yağ için zemin hazırlamak amacıyla yapılır. Yöntem olarak ise sadece daldırma yöntemi kullanılır. Kaplama ağırlığı 5-30 gr/m<sup>2</sup> olarak değişir.

Mangan fosfat reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Tercih edilen mangan fosfatlaması ince ve sıkı kristal yapısına sahiptir. Çinko fosfat kristallerine oranla daha yumuşaktır ve bu nedenle daha kolay bozulur.

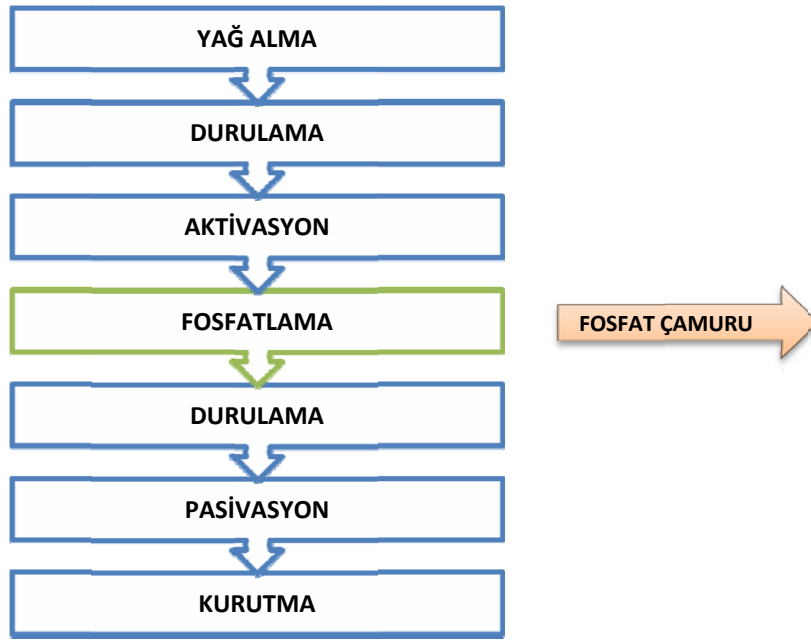
## 2.2 Otomotiv Sektöründe Fosfat Kaplama Uygulamaları

Otomotiv sektöründe genellikle uzun süreli korozyon direnci gerektiren koşullara uygunluğu sebebiyle çinko fosfat banyosu tercih edilmektedir.

Tipik bir fosfatlama işlemi 9 aşamada gerçekleştirilir.

1. **Ön Temizleme:** Sac üzerindeki paslı bölgelerin zımpara ile yada solventle koruyucu macun artıklarından temizlenmesi. Hafif paslı bölgelerin ise laktik asitli pas alıcılarla temizliğidir.
2. **Yağ Alma:** 70 – 90°C de daldırma ve püskürtme yöntemiyle değişik kimyasallarla yağ alınmasıdır.
3. **Durulama** Su ile çalkalama işlemidir.
4. **Aktivasyon:** Fosfat kristal büyüklüğünün ve dağılımının gerekli düzeyde tutulması için kullanılan banyodur.
5. **Fosfatlama:** Kristal yapıdaki fosfatlamada metal yüzeyi gerekli miktarda çinko fosfat, fosforik asit ve hızlandırıcı içeren 70-80°C bir çözeltiye daldırıldığında fosfat kristalleri ile kaplanır. (Bu işlemde sıcaklık, konsantrasyon, hızlandırıcı ve geçiş süresi tabaka oluşumu ve özelliklerini etkiler).
6. **Durulama:** Su ile çalkalama işlemidir.
7. **Pasivasyon:** Korozyon direncini artırmak için kromik asit solusyonu ile yapılır.
8. **Yıkama:** Demineralize su ile yıkamadır.
9. **Kurutma:** Maksimum 120 °C de kurutma işleminin uygulanması şeklinde yapılır.

Fosfatlama yöntemi daldırma, püskürtme yöntemi yada her ikisini içeren bir uygulama ile yapılabilir. Genellikle hangi yöntemin seçileceği parçanın şekline, boyutuna, istenilen kaplama ağırlığına ve maliyet açısından yapılan iş hacmine göre saptanır.



Şekil 2.4 Fosfatlama Prosesi Akım Şeması

Küçük parçalarda püskürtmeyle kaplama yönteminden çok daldırma yönteminin seçilmesi daha ekonomiktir. Sıcaklık kayıplarının az olması ve karmaşık şekilli parçalarda yüzeylere yayılabilmesi açısından da avantajlıdır. Ancak daldırma yaparken kaplanacak malzemelerin birbirine değmemesi gerekmektedir. Zira sonuçta fosfatın bu noktalara temas etmemesine neden olacaktır. Bunun için boşluklar bırakılarak yada döndürme uygulanarak önlemler alınabilir. Büyük parçalarda örneğin, otomobil gövdesi gibi, püskürtme ve daldırma yöntemlerinin her ikisi de uygulanabilir (Ecelak, 2009).

Fosfat tabakasının boya sistemine katkıları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

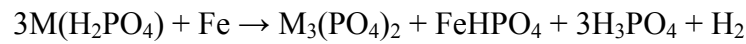
1. Yüzeyin her türlü yağ, kir ve pastan temizlenmesi sağlanmış olur.
2. Yüzeyin temiz olması ve fosfat tabakasının tutunacak dişler sağlaması boya sisteminin yapışmasını önemli derecede artırır.
3. Fosfat tabakası boya filminde çeşitli nedenlerle olabilecek küçük çizilme ve bozulmalar sonucu bu zayıf noktadan başlayan ve boya film altında ilerleyen paslanmayı büyük ölçüde yavaşlatır.

4. Fosfat tabakasının sağladığı bu katkılar boya sisteminin direnç özelliklerini ve ömrünü büyük ölçüde artırır.

Otomotiv ve yan sanayilerinin hemen hemen tamamının kullandığı kaplama türü olan çinko fosfatın kaplama kalitesi demir fosfatla kıyaslandığında daha yüksektir. Boya altı olarak kullanıldığında metal üzerinde 2-5 gr/m<sup>2</sup> lik bir kaplama oluşturur. Çinko fosfat diğer uygulamalara göre uygulanması, kurulması ve kontrol edilmesi gibi işlemlerden dolayı daha zor ve daha maliyetlidir. Ayrıca kaplama formunu hızlandırmak, kristal şekillerini geliştirmek ve performansını arttırmak için nikel, mangan ve organik bileşik gibi katkı maddeleri fosfat banyolarına eklenir.

Fosfat banyolarının son aşamasında ise kromlu veya kromsuz olarak pasivasyon işlemi uygulanır. Bu işlemin amacı fosfatlama banyosundan çıkan homojen bir yapıda olmayan fosfat filminin homojen hale getirerek boya altında kalabilecek hava miktarını en aza indirmektir. Pasivasyon işleminde fosfat altındaki tabakaya ulaşan kromik asit ekstra bir korozyon direnci sağlayarak zamanla boyada meydana gelebilecek yırtılma ve kabarmaları önlemektedir.

Kaplanacak temiz çelik yüzey, fosforik asit çözeltisine daldırılmak suretiyle temas ettirilir ve fosforik asit metal yüzeye hızla etki ederek doğrudan temas eden ince sıvı film tabakası nötralize olur (pH, 7'ye yaklaşır). Bu durum, yükselmiş pH derecesinden dolayı metal yüzeyinde çözeltiden ayrılan metal fosfat kristallerinden oluşan bir tabaka meydana gelmesiyle sonuçlanır. Bu süreç için aşağıdaki reaksiyon yazılabilir:



Buradaki M sembolü demir, çinko veya mangan yerine geçer.

Görüldüğü gibi metal fosfat çökelirken demir fosfat asidi çözeltide kalır ve hidrojen gazı açığa çıkar. Bu tip tepkimede esas metalin yüzeyi anot, çözelti ile metal ara yüzeyi katot gibi davranır. Koruyucu bir metal fosfat tabakası çeliğin üstüne kaplanır.

Çinko fosfat banyoları çamur üreten banyolar olup banyonun altında biriken çamur Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelikte belirtilen atık listesine göre tehlikeli atık olarak sınıflandırılmaktadır.

Otomotiv sektöründe üretilen araçların metal gövdesinin boya öncesi uygulanmakta olan metal yüzey işlemlerinden fosfatlama prosesinde fosfat çamurları oluşmaktadır. Fosfatlama prosesinde oluşan fosfat çamurları “Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelik”te yer alan Atık Listesinde *11 01 08 Fosfat Çamurları* olarak tanımlanmış ve (A) tehlikeli atık olarak sınıflandırılmıştır.

Fosfat çamurları bünyesinde bulunan çinko fosfat bileşiği tehlike tanımlamasında “çevre için zararlıdır” olarak tanımlanmakta olup, Risk Faktörlerine göre “R 50/53: Sudaki organizmalar için çok toksik, su ortamında uzun süreli olumsuz etkilere neden olabilir” olarak ifade edilmektedir. Ayrıca çinko fosfat bünyesinde bulunan çinko eser miktarlarda bitkiler için faydalı bir element olmasına karşın yüksek dozlarda toksik etkisinin olduğu bilinen bir gerçektir.

“Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik” esaslarına göre atıkların düzenli depolama tesislerinde depolanabilme özellikleri incelenirken, depolanması düşünülen atıkların depo sahasında yağmur suyu ile reaksiyona girmesi sonucunda toprağı ve yer altı sularını kirletme potansiyeli dikkate alınarak geliştirilmiş bir ön işlem ve numune analiz metodolojisi olan standart metod (DIN 38414 - S4/ EN 12457) kullanılmaktadır. Çinko fosfat bileşiğinin su ortamına geçip geçmediğı veya ne kadar miktarda geçtiğı bu method kullanılarak tespit edilebilmektedir.

### 3. TEHLİKELİ ATIK YÖNETİMİ

2006 yılında hazırlanan ve 2007-2023 döneminde uygulanması öngörülen “Türkiye Cumhuriyeti Ulusal Çevre Stratejisi (UÇES)”, Türkiye’nin AB üyeliği için bir ön koşul olan, AB çevre müktesebatına uyum sağlanması ve mevzuatın etkin bir şekilde uygulanması aracılığıyla tam uyumun sağlanması için ihtiyaç duyulacak teknik ve kurumsal altyapı, gerçekleştirilmesi zorunlu çevresel iyileştirmeler ve düzenlemelerin neler olacağına ilişkin detaylı hedef ve politikalar içermektedir (T.C Çevre ve Orman Bakanlığı, 2008).

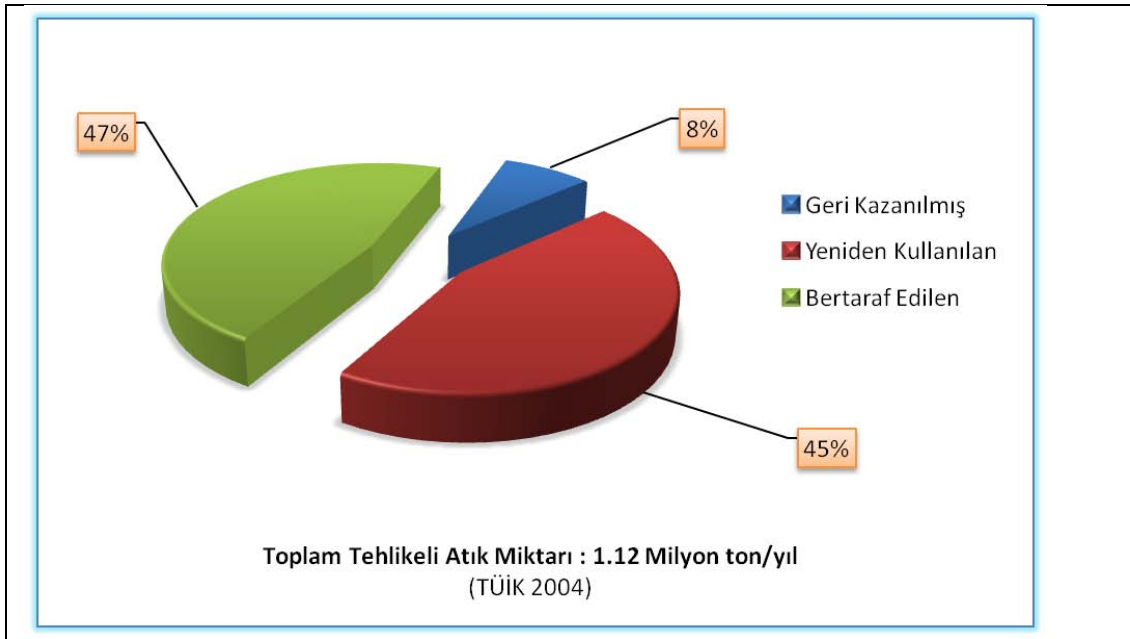
Türkiye’nin çağdaş çevre yönetim kavramının oluşturulduğu günümüzde AB müktesebatı kapsamında hazırlanan ulusal program ve buna dayalı olarak hayata geçirilen bir dizi mevzuat düzenlemesi gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda düzenlenen Birinci Çevre ve Ormanlık Şurası bütün bu gelişmelere rasyonel açılımlar ve yeni bir vizyon oluşturmak üzere gerçekleştirilmiş bulunmaktadır. Buna göre uzun dönemde gerçekleştirilmesi planlanan hedefler arasında,

- miktar olarak belirli bir değerin üzerinde olan tehlikeli atıklar ile kimyasal atıklar için özel bertaraf tesislerinin kurulması,
  - atık geri kazanım ve atık minimizasyonu uygulamalarının teşvik edilmesi,
  - atıkların entegre atık yönetimi ilkeleri doğrultusunda ürünlerin tasarımından başlayarak atık oluşumu, kaynaktan toplanması, ayrılması, geri dönüşümü ve bertarafını kapsayan sürecin bir sistem dahilinde yönetiminin sağlanması,
- yer almaktadır (The European Parliament, 2005).

Son 30 yıldır atık sorunu Avrupa Birliği çevre politikasının gündeminde kalarak yeni gelişmelere yol açmıştır. Tehlikeli atıkların bertarafı için yeni teknikler geliştirilmiştir. Yeniden kullanım, geri dönüşüm ve enerji geri kazanımı yaklaşımları yönetmeliklerde kullanılmaya başlanmıştır. Ancak, bu başarılarla rağmen atık halen bir problem olarak kalmıştır. Atık miktarları gün geçtikçe büyümektedir.

Ülkemizde üretilen atıkların da yarısından fazlası geri kazanılabilir özelliklere sahip olup, çevresel ve ekonomik bir problem olmaktan çıkarılarak, bir değere dönüştürülebilecek niteliktedir. Buna karşın, sağlıklı veriler mevcut olmamakla birlikte, geri dönüşüm oranlarının çok düşük düzeylerde olduğu bilinmektedir. Ülkemizde sağlıklı bir atık yönetimi altyapısı oluşturulamadığı için, atıklarla birlikte her yıl milyonlarca ton doğal kaynak, binlerce kişilik istihdam olanağı, milyarlarca dolarlık bir servet de çöpe atılmakta, çevrenin kendini yenileyebilme kapasitesi de hızla tüketilmektedir.

Türkiye’de imalat sanayi tarafından yılda 20 milyon ton’un üzerinde atık üretilmektedir. Bu miktarın yaklaşık 1.12 milyon ton’u tehlikeli atıktır. Bu miktarın % 8’i geri kazanılmakta, % 47’si bertaraf edilmekte ve % 45’lik kısım ise yeniden kullanılmaktadır (Şekil 3.1).



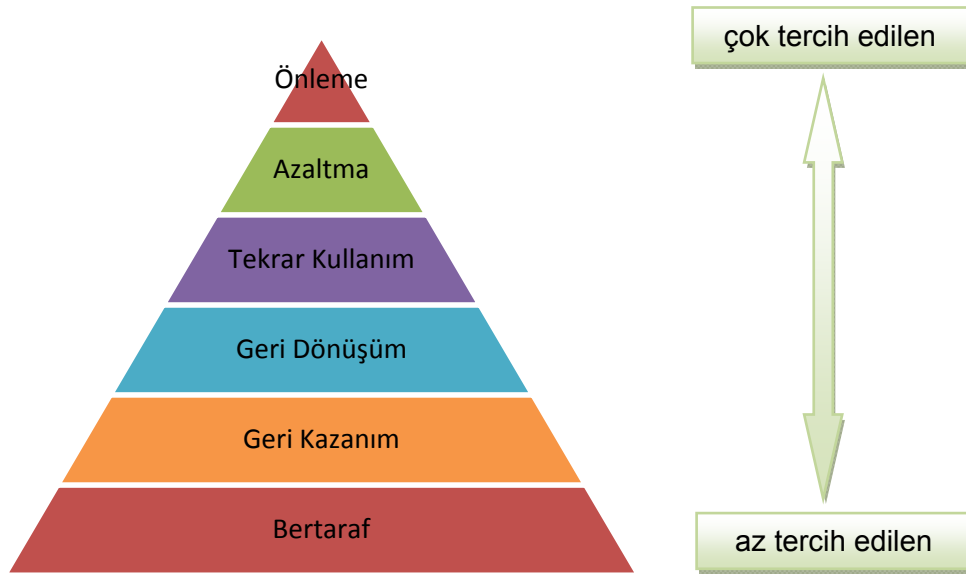
Şekil 3.1 TÜİK 2004 verilerine göre geri kazanılan, yeniden kullanılan ve bertaraf edilen tehlikeli atık dağılımı (T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2008)

Atık yönetiminin iyileştirilmesi uluslar arası boyutta çözülmesi gereken önemli bir çevre sorunudur. Uygulama planı, 2002 yılında Johannesburg’da gerçekleşen Sürdürülebilir Kalkınmada Dünya Zirvesi’nde kabul görmüş ve devlet yetkililerinin ve tüm paydaşların katılımıyla atık önlenmesi ve atık minimizasyonu, yeniden kullanımı, geri dönüşümü ve çevre dostu alternatif malzemelerin kullanımının

arttırılması konusu hakkında fikir birliğine varılmıştır. (The European Parliament, 2006).

05.07.2008 tarihli Resmi Gazetede yayımlanan Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelik'te belirtilen amaç; atıkların oluşumundan bertarafına kadar çevre ve insan sağlığına zarar vermeden yönetilmesinin genel esaslarının belirlenmesidir.

Çevre ve Orman Bakanlığı'nca Önerilen Atık Yönetim Piramidi (Şekil 3.2) üst basamaktan alt basamaklara doğru değerlendirilir. Yani ilk aşama atığın oluşmasının önlenmesi, eğer bu sağlanamıyorsa atığın minimizasyonu, diğer bir deyişle atığın en aza indirilmesi amaçlanır. Daha sonra atığın yeniden kullanımı eğer bu da mümkün olmuyorsa önce geri dönüşüm ve sonra enerji geri kazanımı amaçlanır. Bu uygulanan yöntemlerden sonra elimizde kalan atığa yada bu yöntemleri uygulayamadığımız atığa yapılacak en son işlemler ise düzenli depolama ve yakma gibi bertaraf işlemleridir.



Şekil 3.2 Atık yönetimi hiyerarşisi

Tehlikeli atık miktarının kaynağında azaltılması, aşağıdaki proses değişiklikleri yapılarak sağlanabilir:

- Üretimdeki girdi malzemelerde değişiklikler: kullanılan malzemenin saflaştırılması ile ya da tehlikeli girdi yerine aynı işlev için daha az tehlikeli malzemenin kullanımı,
- Üretim prosesindeki teknoloji değişiklikleri (tesis planında, işletme şartlarında veya ekipmanda yapılan basit değişiklikler),
- Uygun üretim programlaması, atıkların ayrılması ve benzeri iyi işletme faaliyetleri tehlikeli atıkların miktarlarının kaynaktan azaltılmasına yardımcı olur.

Üretim prosesinde tehlikeli atıkların yan ürünlere dönüştürülmesi atık azaltmada en etkili yöntemlerden birisidir. Tehlikeli atıklar olarak depolanan birçok malzeme aynı üretim sahasında bir diğer uygulamada yada bir diğer tesiste kullanılabilir.

Tehlikeli atıkların üretilmesi önlenemiyor ve geri dönüşümü mümkün değilse, son olanak, en az tercih edilen olmasına rağmen bertaraf etme seçeneğinin düşünülmesidir.

Atık yönetiminin geliştirilmesi ve uygulama kapasitesinin güçlendirilmesi oldukça yüksek maliyetler gerektirmekte ise de, bu alanda hiç yatırım yapmamanın maliyetinin çok daha yüksek olduğu unutulmamalıdır. Etkin bir atık minimizasyonu ve geri dönüşüm sağlanamadığı takdirde, oluşacak çöp dağları çevre ve insan sağlığını tehdit edecek, çevrenin bu atıkları özümleme kapasitesinin zorlanması ile, doğadaki yaşam olanaklarının tükenmeye yüz tutması kaçınılmaz olacaktır. Ancak geri dönüşüm faaliyetlerine, çevre dostu teknolojilere yatırım yapılmadığı takdirde, hızla artacak yeni depolama alanlarının yapım, işletim giderleri, giderek kentsel yerleşim alanları içerisinde kalan eski depolama alanlarının rehabilitasyonu, taşıma giderlerindeki artış çok daha yüksek olabilecektir. Ayrıca hava, toprak ve su kirliliğinin sağlık harcamaları üzerindeki etkisi gibi dolaylı maliyetlerin de hesaba katılması gerekmektedir. Bu yaklaşım çerçevesinde gerçekleştirilen araştırmalarda, çevre koruma amaçlı yatırımların getirisinin, yatırım maliyetinin 4 katına kadar çıkabileceği anlaşılmıştır (T.C Çevre ve Orman Bakanlığı, 2008).

## 3.2. Tehlikeli Atık Geri Kazanım ve Bertaraf Yöntemleri

Atıkların geri kazanılması ve tekrar kullanılması esas olup geri kazanılmasının ve tekrar kullanılmasının mümkün olmadığı durumlarda atıklar, çevre ve insan sağlığına zarar vermeden bertaraf edilmelidir. Bertaraf yöntemleri tehlikeli atıkların özelliklerine göre uygun teknolojiler kullanılarak gerçekleştirilmelidir. Atıkların ekonomiye katkı sağlaması ve nihai bertarafa gidecek atık miktarının azaltılması amacıyla geri kazanılması gerçeğine uygun olarak hareket edilmelidir. Tehlikeli atık geri kazanım işleminden sonra elde edilen maddenin ürün niteliğinde olduğunun ispatlanması birinci öncelik olarak yapılması gereken çalışmalar arasında yer almalıdır.

### 3.2.1. Geri Kazanım Yöntemleri

Tehlikeli atıklar, değerlendirilmesi ve geri kazanılabilmesi için fiziksel, kimyasal veya biyolojik işlemlere tabi tutulurlar. Tehlikeli atığın bu işlemler sonucunda inert hale getirildiğinin veya tehlikeli atık özelliklerini taşımadığının belirlenmesi ve ispatlanması gerekmektedir. Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelikte yer alan atık geri kazanım yöntemleri Tablo 3.1’de verilmektedir. Fosfat çamuru geri dönüşümünün R4 kodlu geri kazanım yöntemi olarak belirtilmiş olan “metallerin ve metal bileşiklerinin ıslahı/geri dönüşümü” başlığı için uygun olduğu görülmektedir.

Tablo 3.1 Geri Kazanım Yöntemleri (Ek-2)

Kodu	Geri Kazanım Yöntemleri
R1	Enerji üretimi amacıyla başlıca yakıt olarak veya başka şekillerde kullanma
R2	Solvent (çözücü) ıslahı/yeniden üretimi,
R3	Solvent olarak kullanılmayan organik maddelerin ıslahı/geri dönüşümü (kompost ve diğer biyolojik dönüşüm prosesleri dahil)
<b>R4</b>	<b>Metallerin ve metal bileşiklerinin ıslahı/geri dönüşümü,</b>
R5	Diğer anorganik malzemelerin ıslahı/geri dönüşümü,
R6	Asitlerin veya bazların yeniden üretimi,
R7	Kirliliğin azaltılması için kullanılan parçaların (bileşenlerin) geri kazanımı,
R8	Katalizör parçalarının (bileşenlerinin) geri kazanımı,
R9	Yağların yeniden rafine edilmesi veya diğer tekrar kullanımları,
R10	Ekolojik iyileştirme veya tarımcılık yararına sonuç verecek arazi ıslahı,
R11	R1 ila R10 arasındaki işlemlerden elde edilecek atıkların kullanımı,
R12	Atıkların R1 ila R11 arasındaki işlemlerden herhangi birine tabi tutulmak üzere değişimi,

Stabilizasyon ve solidifikasyon (S/S), farklı özelliklerdeki metal ve metal bileşiklerinin bertarafı ıslahı/geri dönüşümü için uygulanabilen bir yöntem olup atığa farklı depolanabilme koşullarına uygun özellik kazandırılabilirdiği gibi geri kazanım prosesi olarak da kullanılabilir.

1970 ve 1980'lerin sonlarına doğru nükleer olmayan atıklara S/S uygulaması alanında bilimsel çalışmalar yapılmış ve yayınlanmıştır (Conner, 2005). Bu alanda bilimi, teknolojiyi ve 1989'a kadarki uygulama örneklerini bir araya getiren ilk kapsamlı kitap Conner tarafından 1990 yılında yazılmıştır. EPA S/S alanında projeler yapmaya ve yaptırmaya başlamıştır. Birçok organik ve inorganik bağlayıcılar geliştirilmiştir. Çimento gibi inorganik bağlayıcılar, kimyasal ve fiziksel bağlama mekanizmalarıyla ağır metalleri hareketsiz hale getirmekte etkili olmuşlardır (Spence and Shi, 2005).

Ayrıca fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak atığın yapısında herhangi bir değişime sebebiyet vermeden faz ayrımı prensibine dayanarak atığın içerisinde bulunan değerli maddeleri çöktürme, evaporasyon, distilasyon, hava flotasyonu, filtrasyon, santrifüjleme, sorpsiyon/desorpsiyon gibi tekniklerin kullanılması ile ayrılması ve geri kazanılması mümkündür. Ayrıca nötralizasyon, hidroliz, oksidasyon, çözünürleştirme ve çöktürme gibi atığın kimyasal özelliklerini değiştirmek suretiyle değerli maddeleri geri kazanmayı sağlayan teknikler ve yöntemler kullanılmaktadır. Bunların dışında özellikle uçucu organik bileşiklerin sıvı fazdan gaz faza taşınma prensibine göre çalışan buhar ve hava ile sıyırma teknik ve yöntemleri bulunmaktadır. Henüz tehlikeli atık geri kazanımında yeterince uygulaması bulunmayan fakat üzerinde çalışılması gereken diğer bir teknik ve yöntem ise süperkritik akışkanlar ekstraksiyonu ile geri kazanım yöntemidir.

### **3.2.2. Bertaraf Yöntemleri**

Dünyada genel olarak 15 farklı bertaraf yöntemi uygulanmaktadır (Ek-2). Ülkemizde başta düzenli depolama olmak üzere geçici depolama ve yakma tehlikeli atık bertaraf yöntemi olarak en çok tercih edilen yöntemler arasında yer almaktadır.

### 3.2.2.1. Düzenli Depolama

Atıkların düzenli depolama alanlarında bertaraf edilmesi en düşük maliyetli ve en çok kullanılan bertaraf yöntemidir. Avrupa Komisyonu Düzenli Depolama Alanı Direktifi (1999/31/EC), üye ülkelerin biyolojik olarak bozunabilen atıkların düzenli depolama alanlarında bertaraf edilmesinin azaltılmasına yönelik ulusal stratejiler geliştirme zorunluluğu getirmiştir. Gerçekten de bazı Avrupa Birliği ülkeleri gelecek birkaç yıl içerisinde tamamen uygulanacak ve çamurun düzenli depolama alanlarında bertaraf edilmesini etkin bir şekilde yasaklayacak bazı ölçütler geliştirmişlerdir (Hall, 1999).

Atıklar düzenli depolama alanlarında depolanabilme kriterlerine uygun olarak depolanmalıdır. İnert, tehlikesiz ve tehlikeli atıklar özellikleri bu atıkların depolanmasına uygun depolama alanlarında depolanabilme kriterlerine uygun olması durumunda depolanabilmektedir. Depolanabilme kriterlerini sağlamayan atıklar ise ön işleme tabi tutularak kriterleri sağlayacak duruma getirilebilmektedir. Uygulanacak olan ön işlemlerin aşağıdaki kriterleri sağlayacak özelliklerde olması beklenmektedir:

- (1) fiziksel/termal/kimyasal ya da mikrobiyolojik proseslerden biri olmalı
- (2) atığın özelliklerini değiştirmeli
- (3) atığın kütlesini azaltmalı
- (4) tehlike yaratan özelliğini azaltmalı
- (5) taşınmasını kolaylaştırmalı
- (6) geri kazanımını arttırmalı

Tehlikeli atıkların güvenli bir şekilde depolanabilmesi için gereken bilgilerin toplanarak atıkla ilgili tüm özelliklerin tanımlanması, atık kabul prosedürünün ilk adımı olarak ele alınmalıdır. Her tür atık için temel özelliklerin tanımlanması büyük önem arz etmektedir.

Tehlikeli atık depolama tesisinde depolanacak atığın temel özellikleri Tablo 3.2'de verilen parametrelere ait kriterler doğrultusunda değerlendirilerek tehlikeli atıklar için oluşturulmuş depolama tesisine kabul edilip edilmeyeceği belirlenir.

Tablo3.2 Tehlikeli atık depolama tesisi kriterleri için belirlenen parametreler(EK-1)

Parametreler	
Arsenik	Selenyum
Baryum	Çinko
Kadmiyum	Klorür
Toplam Krom	Florür
Bakır	Sülfat
Cıva	Çözünmüş Organik Karbon
Molibden	Toplam Çözünmüş Katı Madde
Nikel	Kızdırma Kaybı
Kurşun	Toplam Organik Karbon
Antimon	BTEX

Depolama yönteminin sürdürülebilir olmadığı açıktır. Zira depolama alanlarının ömrü sınırlı olup, düzensiz depolama bu süreyi daha da öne çekmektedir. Bu da atık depolama alanlarının gereksiz genişlemesine ve sayıca artmasına neden olmaktadır. Hızla ömrünü tamamlayan depolama alanları, bir süre sonra kentsel yerleşim alanlarına dahil olmakta ve gerekli tedbirlerin alınmaması durumunda insan yaşamı üzerinde doğrudan bir tehdit unsuru olabilmektedir. Bu sebeple düzenli depolama alanlarına gönderilen atık miktarının azaltılması esas alınmalı ve tehlikeli atıklar da dahil olmak üzere her türlü atığa yönelik geri kazanım prosesleri geliştirme çalışmaları yürütülmelidir.

### 3.2.2.2. Yakma

Yakma teknolojileri yüksek maliyet/yüksek teknoloji gerektiren bir seçenektir ve günümüzde sadece büyük şehirler için maliyet açısından uygunluk göstermektedir. Gaz emisyonlarından dolayı halk tarafından sıcak karşılanmamaktadır (Hall, 1999). TÜİK'in son (2004) verilerine göre yılda üretilen yaklaşık 2 milyon ton tehlikeli atığın ancak 140 bin tonu (% 7'si) ülkemizdeki tehlikeli atık bertaraf tesisleri tarafından yakılmakta ya da sağlıklı bir şekilde depolanmaktadır. Tehlikeli atıkların % 40'ının endüstriye geri kazandırıldığı hesaba katıldığında, geriye kalan yarısından fazlasının ya evsel atıklarla birlikte depolama alanlarına boşaltıldığı ya da çevre ve insan sağlığı üzerinde büyük tehditler oluşturacak şekilde doğrudan tabiata bırakıldığı ortaya çıkmaktadır (T.C Çevre ve Orman Bakanlığı, 2008).

Yakma işlemi atık minimizasyonu açısından etkindir ancak kuru katı maddelerin yaklaşık % 30'u kül olarak kaldığından tamamen bir bertaraf yöntemi değildir. Kül, ağır metal içeriği açısından tehlikeli atıklar sınıfına girmektedir. Tehlikeli atık özelliği gösteren küllerin özel düzenli depolama alanlarında bertaraf edilmesi gerektiğinden yeni bir maliyet unsuru oluşmaktadır. Ancak, yakma tesislerinde oluşan küllerin yapı malzemelerinde kullanılması veya atıkların direk olarak çimento üretiminde yakıt olarak kullanılmasıyla ürünün bir parçası haline gelmesi maliyetleri bir miktar azaltabilmektedir (Hall, 1999).

Bir atık yakma tesisinin işleticisi lisans almadan önce, tesiste yakılacak atığı analiz etmek ve atık besleme hızına bağlı olarak ortaya çıkacak emisyonların ve atık suların ilgili standartları sağladığını ispat etmekle yükümlüdür.

Tehlikeli atıkların yakılması sırasında uyulması gereken genel esaslar aşağıda verilmektedir

- Tesislerde yanma odasına bağlı bir son yanma bölümünün bulunması, yakma fırınındaki ilk bölme sıcaklığının en az 900 °C de tutulması,
- sıcaklığın sürekli kaydedilerek kontrol edilmesi,
- son yanma bölümünde yakıcının çalışmaya başlatılması veya durdurulması sırasında yakıcı sıcaklığının düşmesinin neden olacağı tam olmayan yanmayı önlemek amacıyla kullanılmak üzere en düşük yakma sıcaklığını 850°C'de tutabilecek bir brülörün bulunması,
- %1'den fazla halojenli organik içeren maddelerde ise 1100 °C ve alıkoyma süresinin en az iki saniye olması,
- Gerektiğinde tehlikeli atık beslemesini durdurmak için bir sistemin olması zorunludur.

Tehlikeli atıkların yakılması sırasında oluşan baca gazı emisyonu için sınırlayıcı kirletici parametreler Tablo 3.3'de verilmektedir

Tablo 3.3 Tehlikeli atık yakma sırasında oluşan baca gazı emisyonları sınırlayıcı kirletici parametreler

Parametreler	
Karbon monoksit (CO)	Arsenik ve bileşikleri (As olarak)
Toplam toz	Kurşun ve bileşikleri (Pb olarak)
Toplam organik karbonla ifade edilen gaz ve buharlı organik maddeler (TOC)	Azot monoksit ve azot dioksit (NO <sub>2</sub> ) olarak
Hidrojen Klorür (HCl)	Kobalt ve bileşikleri (Co olarak)
Hidrojen Florür (HF)	Bakır ve bileşikleri (Cu olarak)
Kükürt dioksit (SO <sub>2</sub> )	Mangan ve bileşikleri (Mn olarak)
Krom ve bileşikleri (Cr olarak)	Nikel ve bileşikleri (Ni olarak)
Kadmiyum ve bileşikleri (Cd olarak)	Vanadyum ve bileşikleri (V olarak)
Talyum ve bileşikleri (Tl olarak)	Kalay ve bileşikleri (Sn olarak)
Cıva ve bileşikleri (Hg olarak)	Dioksin ve furanlar (PCDD, PCDF)
Antimon ve bileşikleri (Sb olarak)	

Ayrıca tehlikeli atık yakma tesislerinde aşağıda belirtilen emisyonların sürekli ölçümlerinin yapılması zorunluluğu bulunmaktadır (Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği).

- Toplam toz
- Karbon monoksit (CO)
- Hidrojen Florür (HF)
- Hidrojen Klorür (HCL)
- Oksijen, basınç ve sıcaklık

Yakma teknolojilerinin yüksek maliyet/teknoloji gerektiren bir seçenek olması ve yakma neticesinde oluşabilecek baca gazı emisyon risklerinden dolayı atıkların geri kazanım prosesleri vasıtasıyla hammadde veya enerji olarak geri kazanılması sürdürülebilir kalkınma politikalarına uygun hareket etmeyi sağlamış olacaktır. Bu nedenle tehlikeli atıkların ve diğer atıkların geri kazanımına yönelik uygun geri kazanım proseslerinin geliştirilmesi ve uygulamaya geçilmesi önem arz etmektedir.

## 4. SOLİDİFİKASYON/STABİLİZASYON YÖNTEMİ İLE GERİ KAZANIM

Stabilizasyon/solidifikasyon (S/S) teknolojisi ilk olarak 1950'lerde, ABD'de, radyoaktif atıkların bertarafında kullanılmaya başlanmıştır. İlk yıllarda sıvı radyoaktif atıklar Portland çimentosu kullanılarak katılaştırılmış ve kontrollü alanlarda gömülmüştür (Shi and Spence, 2005). Tehlikeli atıkların S/S'ine dair 1970 öncesine ait çok az bir bilgi bulunmaktadır. Bu alandaki en büyük gelişme 1976 yılında ABD'de "Kaynak Koruma ve Geri Kazanım Yasası (RCRA)" kabul edildiğinde gerçekleşmiştir. Gerçek uygulama ise bu yasa altında çıkan yönetmelikler uyarınca 1980'lerde başlamıştır (Conner and Hoeffner, 1998). Yasal düzenlemelerle birlikte S/S, ABD hükümetinin, atık üreticilerinin ve mühendislik firmalarının dikkatini çekmeye başlamıştır. 1970 ve 1980'lerin sonlarına doğru nükleer olmayan atıklara S/S uygulaması alanında bilimsel çalışmalar yapılmış ve yayınlanmıştır (Conner, 2005). Bu alanda bilimi, teknolojiyi ve 1989'a kadarki uygulama örneklerini bir araya getiren ilk kapsamlı kitap Conner tarafından 1990 yılında yazılmıştır. EPA S/S alanında projeler yapmaya ve yaptırmaya başlamıştır. Birçok organik ve inorganik bağlayıcılar geliştirilmiştir. Çimento gibi inorganik bağlayıcılar, kimyasal ve fiziksel bağlama mekanizmalarıyla ağır metalleri hareketsiz hale getirmekte etkili olmuşlardır (Shi and Spence, 2005).

S/S teknolojisinin en etkin uygulamasının toksik metaller içeren tehlikeli atıkların bertarafında olduğu bilinmektedir. İnorganik kimyasallar ve metaller içeren atıkların S/S'i konusunda birçok yayınlanmış araştırma bulunmaktadır. S/S teknolojisinde, portland çimentosu, uçucu kül ve kireç gibi bağlayıcılar kullanarak ağır metaller sızmaya dirençli bir katıya bağlamaya çalışılır (Yılmaz ve ark., 2003). Organikleri S/S teknolojiyle bertaraf etmek daha zordur çünkü organik bileşenler portland çimentosu esaslı reaksiyonları geciktirebilir veya tamamen önleyebilir (Weitzmann, 1990).

Solidifikasyon işleminde, kirleticilerin katı bir yapı içerisine hapsedikleri

yüksek yapısal bütünlüğe sahip katı bir blok oluşturulur. Solidifikasyon atık ve katılaştırılmış maddeler arasında kimyasal bir etkileşim oluşturma amacını taşımaz. Fakat atığı bir yapı içerisinde mekanik olarak bağlar. Kirletici taşınımı, sızmaya maruz kalan yüzey alanının düşürülmesi ve/veya atığın geçirgen olmayan bir kapsül içerisinde izole edilmesi yoluyla sınırlanmış olur. Stabilizasyonda ise atığın fiziksel özelliklerinin değiştirilmesi amaçlanmaz, atık içerisindeki kirleticilerin en az çözünür, en az hareketli ve en az toksik forma dönüştürülmesi yeterlidir. Başarılı bir stabilizasyon işleminde makroenkapsülasyon, mikroenkapsülasyon, absorpsiyon, adsorpsiyon, çökelme ve detoksifikasyon mekanizmalarından bir veya daha fazlası yer almaktadır. Makroenkapsülasyon atıkların bağlayıcı malzeme ile yapısal bir matris içerisinde fiziksel olarak hapsedildiği mekanizmadır. Mikroenkapsülasyonda ise atık bileşenleri mikroskopik seviyede katılaştırılmış matrisin kristal yapısı içinde hapsedilmektedir. Absorpsiyon kirleticilerin sorbent tarafından tutulduğu mekanizma olup adsorpsiyon da ise kirleticilerin stabilizasyon malzemesine elektrokimyasal olarak bağlandığı prosestir. Detoksifikasyon mekanizmasında ise kimyasal bir bileşeni daha az toksik veya toksik olmayan başka bir bileşene dönüştürme işlemi gerçekleştirilmektedir (Bayar S., 2005).

Son 15 yıl içerisinde ise S/S alanında önemli bir bilgi birikimi oluşmuştur. 1990'lardan zamanımıza kadar geçen süre S/S teknolojisinin olgunlaşma süreci olarak adlandırılabilir (Conner and Hoeffner, 1998). 1990'lardan bu yana S/S süreçleri, yasa koyucular, sanayiciler ve çevreciler tarafından en iyi teknolojilerden biri olarak kabul edilmektedir (Shi and Spence, 2005).

#### **4.1. Çimento Bazlı Stabilizasyon ve Solidifikasyon**

Çimento üretimi; kireçtaşı, kil veya diğer silikat karışımlarının bir fırın içinde, yüksek sıcaklıklarda pişirilmesiyle yapılır. Fiziksel karakteristikleri geliştirmek ve katılaştırılmış kütleden oluşabilecek sızıntıları azaltmak amacıyla, çimento ile birlikte kullanmak için bazı katkı maddeleri geliştirilmiştir. Çimento solidifikasyon proseslerinde çözülebilir kirleticilerin tutulması amacıyla kullanılmaktadır. Çimento atık karışımının hazırlanması süresince oluşan hacimde bir artışa sebep olur. Çimento bazlı SS, atık maddelerin portland çimentosu ile karıştırıldığı proses olarak

tanımlanmaktadır. Atık yeterli miktarlarda su içermiyorsa, uygun hidrasyon reaksiyonlarını sağlamak için karışıma su ilave edilir. 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
- PCBs, yağ, yağlı/ petrolü çamurlar; vinil klorit, etilen diklorit içeren atıklar;
- reçineler; stabilize edilmiş, katılaştırılmış plastikler; asbestler; sülfatlar; lateks ve diğer kompleks atıklar

***Avantajları;***

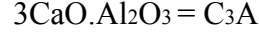
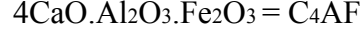
- Kullanılan çimentonun miktarına bağlı olarak farklı niteliklerde ürünler elde edilebilir,
- Hammaddeler kolay bulunabilir ve ucuzdur,
- Kullanılan ekipmanlar kolay temin edilebilir,
- Hidrasyon prosesinde çimento karışımı su gerektirdiği için su alma ve kurutma gerekli değildir,
- Elde edilen ürünlerin sızma karakteristikleri geliştirilebilir,
- Ön işlem yalnızca çimentonun bağlayıcı etkisini azaltan veya engelleyen maddeler için gereklidir.

***Dezavantajları;***

- Birçok bertaraf prosesi için büyük miktarlarda çimento kullanımı gerektirir
- Ağırlık ve hacim artışına sebebiyet verir,
- Enerji gereksinimi fazladır,

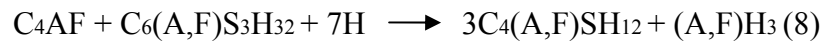
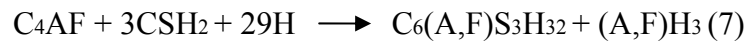
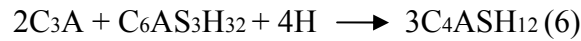
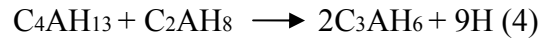
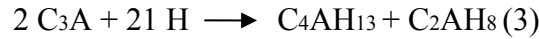
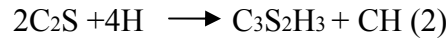
Portland çimentosu tehlikeli atık bertarafında kullanılan en yaygın bağlayıcıdır. Çimentonun yüksek pH'ı metalleri çözünmeyen hidroksiller veya karbonat tuzları halinde tutar. Metal iyonları çimento matriksi içerisine alınabilir. İlave edilen bağlayıcı, pH'ı değiştirirken çökeltme reaksiyonlarının oluşumunu sağlar ve kirletici çözünürlüğünü azaltır (Conner, 1990).

Tipik bir portland çimentosu klinkerinde bileşimin % 90'dan fazlasını karma oksit formundaki dört ana bileşen oluşturur. Bu dört ana bileşen formülleri ile aşağıda açıklanmıştır (Yeniboğalı, 2003).

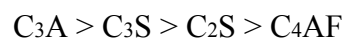


Günümüzde portland çimentosunun temel mineral fazlarının hidrasyon reaksiyonları karakterize edilebilmekte ve çimento hidrasyon kimyası, termodinamiği ve kinetiklerine yönelik tartışmalarında genel bir altyapı oluşmasını sağlamaktadır.

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<sub>3</sub>A'nın reaksiyonları hakim durumdadır. Erken basınç dayanımı gelişimi ve priz özellikleri başta C<sub>3</sub>S olmak üzere silikatlerin hidratasyonuna bağlı olarak değişim göstermektedir. Yüksek reaktivitedeki kalsiyum alimünatın hidratasyon reaksiyonları SO<sub>4</sub> iyonlarının varlığında gerçekleşir. Hidratasyon reaksiyonları sonucunda etrinjet ve monosülfo alimünat olarak adlandırılan ürünler oluşmaktadır. Yukarıdaki hidratasyon reaksiyonları içerisinde (5) numaralı denklem etrinjet oluşumunu gösterirken (6) numaralı denklem ise monosülfatın oluşum reaksiyonunu ifade etmektedir (Carmel and Simard, 1998). Çimentoda gerçekleşen hidratasyon reaksiyonları ve priz alma prosesleri katı durum reaksiyonları, ara yüzeyde gerçekleşen olaylar ve çözelti proseslerinin kombinasyonu neticesinde meydana gelmektedir.

Hidratasyon esnasında 5 ana fazdan söz edilmekte olup aşağıda tanımlamaları yapılmış ve bu fazların gerçekleşebileceği zaman aralıkları verilmiştir (Taylor, 1990).

- 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)

#### *I. Faz: Başlangıç Hidratasyon Reaksiyonları*

Çimentonun su ile reaksiyona girmesi sonucunda çimentodaki kolay çözünür bileşenler (Na, KSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) sıvı faz içerisinde çözülürler. Aynı zamanda reaktifliği en fazla olan yüzey silikatlerinden ve alimünatlardan Ca<sup>+2</sup> ve OH<sup>-</sup> iyonları serbest kalarak sıvı faz içerisindeki konsantrasyonları artar. Silikat ve alimünat iyonları yüksek alkali çözeltileri içerisinde çözünür durumda olmaları sebebiyle çözeltideki konsantrasyonları ortamda OH<sup>-</sup> konsantrasyonlarının artması ile birlikte bu iyonlarda artacaktır. Ancak silikat ve alimünat iyonlarının maksimum konsantrasyonları Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, OH<sup>-</sup> iyonlarının konsantrasyonlarından daha düşük olacaktır (Taylor, 1990).

Çimento ile su reaksiyona girdiği anda meydana gelen en önemli olay çimentoda bulunan yüksek hidroskobik özellikteki çimento partiküllerinin ve çimentoda bulunan çeşitli fazların tamamen veya kısmen çözülmesiyle  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{OH}$  iyonlarının çözünmesidir. Yüzey hidrolizi ve benzeri çözünme prosesi kısa sürede amorf hidratasyon ürünlerinden oluşan ince bir tabakanın çimento partiküllerinin etrafında oluşmasına yol açar. Alimünat ve silikatlerin reaktivitelerinin nispeten daha yüksek olması sebebiyle başlangıçta oluşan bu jel tabakanın alümünatları (Scrivener, 1984) ve kısmen de  $\text{C}_3\text{S}$ 'in hidratasyonu sonucunda oluşan C-S-H jellerini içerdiği düşünülmektedir (Damidot and Nonat, 1991).

Betonun oluşumunda yukarıda verilen 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. Çimento su reaksiyonu sonucunda gerçekleşen çekirdekleşme prosesi;  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$  ve  $\text{Al}(\text{OH})_4$  - iyonlarından oluşan kalsiyum sülfo alimünantın oluşmasıdır (Taylor, 1990). Bunu takiben gerçekleşen çekirdekleşme reaksiyonlarında kristal veya amorf yapıdaki hidratasyon ürünleri oluşmaktadır.

Çimento taneleriyle suyun teması neticesinde ilk hidratasyon ürünleri oluşmaya başladığında su tüketilmekte ve iç ısı yükselmektedir. Daha sonraki aşamada çimento taneciklerinin etrafını saran ince tabaka oluşmaktadır. İnce tabaka sebebiyle su ile çimento taneciklerinin teması engellenmekte ve reaksiyonların zaman içerisinde azalmasına bağlı olarak ısı değerlerinde düşüş görülmektedir. Daha sonra koruyucu tabaka kırılarak tekrar hidratasyon reaksiyonları başlamaktadır. Reaksiyonların tekrar başladığı bu nokta aynı zamanda “priz başlangıç süresi” olarak tanımlanmaktadır. Reaksiyonların yeniden başlamasıyla iç ısı artmaya başlayacak ve ısı akısında yükselme gözlemlenecektir. Sertleşmenin başladığı nokta “priz bitiş süresi” olarak tanımlanmaktadır. Bu noktadan itibaren oluşan hidratasyon ürünleri tekrar su çimento temasının engellenmesi sebebiyle ısı düşüşüne sebep olmaktadır. (Ünlü, 2006)

## *II. Faz: Hazırlık Periyodunda Gerçekleşen Reaksiyonlar*

Başlangıç hidrasyon proses fazını tabii eden hazırlık periyodunun başlangıcında alüminat fazının reaksiyonları baskın durumdadır. Bu esnada etrinjet iğneleri büyümeyi sürdürmekte, yüzey jeli tabakası oluşumu ilerlemektedir. Bu aşamada sistem içerisinde mevcut SO<sub>4</sub> konsantrasyonu büyük önem taşımakta olup ağırlıkça maksimum % 3 seviyesinde olması istenmektedir. SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun çok düşük olması durumunda çekirdekleşme ve C–A–H ürünlerinin aşırı büyümesi gerçekleşerek “flaş set” dediğimiz olay meydana gelmektedir. SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun çok yüksek olması durumunda ise aşırı çekirdekleşme ve jips kristallerinin (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) büyümesi sonucu “hatalı set” gerçekleşmektedir. Ortamda yeterli miktarda SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun mevcut olması durumunda aşağıda belirtilen çeşitli fiziko-kimyasal reaksiyonlar meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar 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<sub>4</sub>'ın tüketilmesiyle etrijitin mono sülfü alüminanta dönüşmesi
  4. Jel tabakaları üzerinde osmotik ve mekanik basıncın oluşması
- olarak sıralanmaktadır. Bu prosesler çimentolu sistemlerin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmakta olup özellikle başlangıç priz süresinin belirlenmesinde etkin faktörler olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çimento karışımlarına dışarıdan yapılacak kimyasal katkı maddesi çimentoda ve dolayısıyla betonda hazırlık periyodunda birçok değişime sebep olabilmektedir. Katkı maddelerinin yapısında bulunan reaktif türlerin difüzyon, çekirdekleşme ve jel yapıların büyümesi esnasında yapacakları engelleyici etki sistem yapısının değişmesine yol açmaktadır (Ünlü, 2006).

## *III. Faz: Hızlanma Periyodu Hidrasyon Reaksiyonları*

Hazırlık periyodunun hemen sonrasında, hidrasyon 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
- Osmotik basınç etkisiyle koruyucu tabaka yapısının kırılması
- Çekirdekleşme ve C-S-H ürünlerinin gelişmesi
- Ca(OH)<sub>2</sub> 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 ve büyüme prosesleri arasında bağlantı kurulmaktadır. Katkı maddelerinin ilavesiyle koruyucu tabakanın olduğu aşamada hidratasyon reaksiyonları daha kompleks bir hal alarak inhibe edici özellikte farklı mekanizmalar gerçekleşmektedir (Ünlü, 2006).

#### *IV. Faz: Yavaşlama ve Sertleşme Fazı*

İki saat sonra sülfoalüminat hidratlar ve diğer hidratlar, priz almayı sağlayan birbirine geçen bir ağ oluşturmaya başlar, iki gün içerisinde, kalsiyum silikatların hidratasyonu nedeniyle ağ daha da gelişir, tobermorit oluşturur ve sertleşmeye neden olur (Ünlü, 2006).

#### *V.Faz: Kür Fazı*

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. 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 ısı (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 (Ünlü, 2006).

## 5. KİMYASAL YÖNTEM İLE GERİ KAZANIM

Kimyasal yöntem olarak kullanılan en önemli geri kazanım araçlarından olan çözünürleştirme ve çöktürme, atığın kimyasal özelliklerini değiştirmek suretiyle değerli maddeleri geri kazanmayı sağlayan teknikler ve yöntemler arasında yer almaktadır.

### 5.1. Çözünürleştirme ve Çöktürme ile Geri Kazanım

Çözünürleştirme ve çöktürme prensipleri dikkate alındığında çözünürlüğe etki eden faktörler büyük önem kazanmaktadır.

Çözünürlük, az çözünen bir madde ile doymuş bir çözeltisindeki iyonları arasında oluşan heterojen bir denge ile ilgili olduğuna göre, bu dengeye dışarıdan bir etki yapıldığında Le Chatelier ilkesi gereğince denge bu etkiyi azaltıcı yönde bir tepki gösterecektir ve dolayısıyla çözünürlüğe etki edecektir.

Çözünürlük dengesine ve dolayısıyla çözünürlüğü etkileyen faktörler olarak; ortak iyon etkisi, yabancı iyon etkisi, hidrojen iyon derişiminin (pH) etkisi, kompleksleşmenin etkisi sıralanabilir.

Ortak iyon etkisi, bir iyonik çökeleğin iyonlarından biri, katının doymuş çözeltisine ilave edildiğinde, katının çözünürlüğünde gözlenen azalmadır. Ortak iyonun varlığı, az çözünen bileşiğin çözünürlüğünü, saf sudakine göre azaltır. Çünkü çözücüde bulunan iyonun derişimi, katıdan gelen iyon derişimine eklenince, dengedeki iyonlardan birinin derişimi fazlaşmış olur ve denge katı oluşumu yönünde kayarak çözünürlük azalır.

Yabancı iyon etkisi, çözünürlük dengesinde yer almayan iyonlar, çözeltinin toplam iyon derişimini artırır ve bu durumda da iyonlar arası çekimler önem kazanır ve etkin derişim, ölçülen derişimden küçük olur. Buna göre yabancı iyon

içeren çözeltilerde, az çözünen bileşiğin çözünürlüğü artar. Ancak yabancı iyonların etkisi, ortak iyonların etkisi kadar önemli değildir.

Bir çok maddenin çözünürlüğü, çözeltinin hidrojen iyonu derişimine, diğer bir deyişle pH'ına göre değişir. Kompleks iyon dengeleri; bazı metal iyonları, özellikle geçiş metalleri, çözeltide kompleks iyonları oluştururlar. Bir veya daha fazla molekül veya iyonların bağlandığı bir merkez metal katyon içeren iyonlar "kompleks iyon" olarak nitelendirilirler. Kompleks iyon oluşumlarında, metal iyonları "asit", anyonlar veya moleküller ise, "baz" olarak davranırlar ve bu tür reaksiyonlar Lewis asid-baz reaksiyonlarıdır. Kompleks iyonların pek çok kimyasal ve biyolojik sistemlerde önemli rolleri vardır.

Tablo 5.1 Kompleks iyonlar için oluşum sabitleri (25 C) (Kanışkan, 2008)

Kompleks	Denge İfadesi	Oluşum Sabiti (K <sub>f</sub> )
Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup> + 2NH <sub>3</sub> ⇌ Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.5 x 10 <sup>7</sup>
Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ag <sup>+</sup> + 2CN <sup>-</sup> ⇌ Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.0 x 10 <sup>21</sup>
Cu(CN) <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Cu <sup>+2</sup> + 4CN <sup>-</sup> ⇌ Cu(CN) <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.0 x 10 <sup>25</sup>
Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup> + 4NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+2</sup>	5.0 x 10 <sup>13</sup>
Cd(CN) <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Cd <sup>+2</sup> + 4CN <sup>-</sup> ⇌ Cd(CN) <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	7.1 x 10 <sup>16</sup>
CdI <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Cd <sup>+2</sup> + 4I <sup>-</sup> ⇌ CdI <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2.0 x 10 <sup>6</sup>
HgCl <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Hg <sup>+2</sup> + 4Cl <sup>-</sup> ⇌ HgCl <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.7 x 10 <sup>16</sup>
HgI <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Hg <sup>+2</sup> + 4I <sup>-</sup> ⇌ HgI <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2.0 x 10 <sup>30</sup>
Hg(CN) <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Hg <sup>+2</sup> + 4CN <sup>-</sup> ⇌ Hg(CN) <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2.5 x 10 <sup>41</sup>
Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>+3</sup>	Co <sup>+3</sup> + 6NH <sub>3</sub> ⇌ Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>+3</sup>	5.0 x 10 <sup>31</sup>
Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup> + 4NH <sub>3</sub> ⇌ Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+2</sup>	2.9 x 10 <sup>9</sup>

Bir metal iyonun, bir kompleks iyon oluşturma eğiliminin ölçüsü "oluşum sabiti, K<sub>f</sub> (veya kararlılık sabiti) " ile belirtilir. K<sub>f</sub> kompleks iyon oluşumu için denge sabitidir. Büyük K<sub>f</sub> değeri, kararlı kompleks oluşumunu belirtir. Tablo 5.1'de bazı kompleks iyonlar için oluşum sabitleri verilmiştir (Kanışkan, 2008).

Bazı durumlarda, çözeltide bulunan iyonlardan birisinin çöktürülerek diğerlerinin çözeltide kalması istenebilir. Az çözünen bir bileşiğin, katı fazdaki hali ile çözeltisi içindeki iyonları arasında bir çözünürlük dengesi vardır. Çözünürlük

dengeğini, dolayısıyla çözünlüğü etkileyen faktörler; ortak iyon etkisi, yabancı iyon etkisi, hidrojen iyonu derişiminin etkisi, kompleksleşmenin etkisi gibi faktörlerdir.

Az çözünen bir bileşğin, katı fazdaki hali ile çözeltideki iyonları arasında bir çözünlük dengesi vardır. Derişimi sabit kalan saf katı bileşik denge bağıntısında gösterilmediğinden; az çözünen bileşiklerin denge sabitleri, çözeltideki iyonların derişimlerinin çarpımı şeklinde belirtilir ve çözünlük çarpımı, " $K_{çç}$ ", adını alır.  $K_{çç}$ , çözünen bileşğin cinsine ve sıcaklığa bağlıdır. Genel olarak katıların sıvılarda çözümlenmesi endotermik olduğundan, sıcaklık arttığında katının sudaki çözünlüğü de artar ve  $K_{çç}$  değeri büyür. Çözünlük çarpımlarının geniş bir uygulama alanı vardır.  $K_{çç}$  değerlerine göre bir bileşğin sudaki veya ortak iyon içeren bir çözücüdeki çözünlüğü hesaplanabilir. Ayrıca az çözünen bir bileşgi oluşturacak iyonların çözeltide karşılaşması halinde çökelmenin olup olmayacağı belirlenebilir.

Az çözünen bileşğin çözünlüğü, ortak iyon varlığında, saf sudakine göre azalır. Yabancı iyonların etkisi ise çözünlüğü artırıcı yöndedir. Çözeltinin hidrojen iyonu derişiminin (pH) değışimi, az çözünen bileşğin iyonları asidik veya bazik özellikte olduğunda çözünlük dengesinin değışimine neden olur. Az çözünen bileşğin iyonlarından biri ile çözeltide kompleks oluşumu söz konusu olduğunda çözünlük artar. İyon çarpımı ile  $K_{çç}$  'nin karşılaştırılması, çökelti oluşup oluşmayacağı hakkında bilgi verir. İyon çarpımı  $K_{çç}$  değerinden büyük ise çökelti oluşur, iyon çarpımı  $K_{çç}$  değerinden küçük ise çözelti doymamıştır ve çökelti oluşmaz. Farklı bileşiklerin  $K_{çç}$  değerlerinin karşılaştırılması ile seçmeli çöktürme koşulları belirlenebilir (Kanışkan, 2008).

## 5.2 Çözünlükleştirme Yolu ile Çinko Üretimi

Çinko cevherlerinden metalik çinko üretimi için bugün uygulanan yöntemler oldukça çeşitli ve çok sayıdadır. Değerlendirilecek cevherin mineralojik ve kimyasal yapısına göre uygulanan metodlar genellikle;

- 1) Prometalurjik
- 2) Hidrometalurjik

3) Elektrotermik yöntem  
şeklinde 3 grupta toplamak mümkündür.

Prometalurjik yöntem genellikle yüksek tenörlü oksitli cevherlerde uygulanan bir yöntem olup, sülfürlü cevherlerin kalsine edilmesi zorunluluğu vardır. Pratikteki tatbikatında en çok kullanılan çözücü  $H_2SO_4$  tir (Şenakay, 1996).

Hidrometalurjik yöntem genellikle düşük tenörlü cevherlere uygulanmasına rağmen, dünyadaki tatbik sahası oldukça genişlemiş, yüksek tenörlü cevherlerin de bu yöntemle değerlendirilmesine doğru gidilmiştir. Bu yöntemde çözeltiliye alınan çinko genellikle elektroliz yolu ile çöktürüldüğünden; yüksek safiyette (% 99,99-99,999) metalik çinko üretilmesi bu yöntemin diğer yöntemlere karşı en çok ağır basan yönü olmuştur (Şenakay, 1996).

Çinko cevherlerine uygulanan çözünürleştirme yönteminde, cevher asit karışımı çözünürleştirme işlemi sonunda kireçtaşı ile nötürleştirilerek demir çökmesi ve dolayısıyla kısmi bir çözelti arıtılması temin edilmiş olur. Yatırım masraflarının düşük olması nedeniyle daha çok küçük kapasiteli tesislerde uygulanmaktadır (Şenakay, 1996).

Çinko çözünürlüğüne etki eden faktörler genellikle şunlardır:

- 1) Cevherin kimyasal ve fiziksel Özelliği (cevherin tane iriliği, porozitesi, bünyesinde bulunan empüritelerin miktarı),
- 2) Çözücü olarak kullanılan çözeltilinin konsantrasyonu,
- 3) Çözücünün miktarı,
- 4) Karıştırma müddeti (reaksiyon süresi),
- 5) Karıştırmanın şiddeti,

Yukarıda verilen faktörlerden, yapılan deneylerde detaylı bir şekilde araştırılan faktörler ise; çözeltilinin konsantrasyonu, çözücünün miktarı ve karıştırma (reaksiyon) süresidir.

Genel bir ayırım yapabilmek gayesiyle pratikteki uygulamalara dayanarak sıcaklığın çözünürlüğü artırması ve demir çökmesini kolaylaştırması nedeniyle çalışma sıcaklığı olarak 70-80°C aralığı seçilmektedir (Şenakay, 1996).

## **6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ**

### **6.1 Solidifikasyon/Stabilizasyon Yönteminin Uygulanması**

Bu çalışmada solidifikasyon/stabilizasyon yöntemi kullanılarak fosfat çamurunun parke taşı yapımında belirli oranlarda agrega ile birlikte kullanarak geri kazanılması amaçlanmıştır.

Solidifikasyon/stabilizasyon yöntemiyle fosfat çamurunun geri kazanılması için yürütülen deneysel çalışmalar dört önemli aşamada gruplandırılabilir. Bu aşamalar sırasıyla;

- fosfat çamuru karakterizasyonu
  - uygun bağlayıcı seçimi
  - solidifikasyon/stabilizasyon işlemi
  - katılmış ürünün performans ve çevresel etkilerinin belirlenmesi
- olarak sıralanabilir.

#### **6.1.1 Fosfat Çamuru Karakterizasyonu**

Otomotiv sektöründe üretilen araçların metal gövdesinin boya öncesi yapılan metal yüzey işlemlerinden fosfatlama prosesinde oluşan fosfat çamurları Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelikte yer alan Atık Listesinde 11 01 08 Fosfat Çamurları olarak tanımlanmış ve (A) tehlikeli atık olarak sınıflandırılmıştır.

Çinko fosfat bileşiği tehlike tanımlamasında “çevre için zararlıdır” olarak tanımlanmakta olup, risk faktörlerine göre “R 50/53: Sudaki organizmalar için çok toksik, su ortamında uzun süreli olumsuz etkilere neden olabilir” olarak ifade edilmektedir.

“Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik”te belirtilen parametrelere göre atıkların düzenli depolama tesislerinde depolanabilme özellikleri incelenirken, depolanması düşünülen atıkların depo sahasında yağmur suyu ile reaksiyona girmesi sonucunda toprağı ve yer altı sularını kirletme potansiyeli dikkate alınarak geliştirilmiş olan standart metoda (DIN 38414 - S4/ EN 12457) göre yapılması gereken analizler Tablo 6.1’de verilmiştir.

Tablo 6.1 Düzenli Depolama Sahalarına Atık Kabul Kriteri Analiz Parametreleri ve Analiz Yöntemleri (Ek-1)

Parametre	Analiz Yöntemleri
<b>Eluate Analiz Parametreleri</b>	
Arsenik (As mg/l)	SM- 3114 AAS (Hidrür)
Baryum (Ba mg/l)	SM- 3111 AAS (Alevli)
Kadmiyum (Cd mg/l)	SM- 3113 AAS (Grafit fırın)
Krom (Cr mg/l)	SM- 3111 AAS (Alevli)
Bakır (Cu mg/l)	
Cıva (Hg mg/l)	SM- 3112 AAS (Soğuk buhar)
Molibden (Mo mg/l)	SM- 3111 AAS (Alevli)
Nikel (Ni mg/l)	SM- 3113 AAS (Grafit fırın)
Kurşun (Pb mg/l)	
Antimon (Sb mg/l)	SM- 3120 B ICP
Selenyum (Se mg/l)	SM- 3114 AAS (Hidrür)
Çinko (Zn mg/l)	SM- 3111 AAS (Alevli)
Klorür (Cl <sup>-</sup> mg/l)	SM- 4110 B İyon Kromatografi
Fluorür (F <sup>-</sup> mg/l)	4500 – F <sup>-</sup> C İyon Seçici Elektrot
Sülfat (SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> mg/l)	SM- 4110 B İyon Kromatografi
Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK mg/l)	SM- 5310 B Yük. Sıc. Yakma
Toplam Çözünen Katılar (TÇM mg/l)	SM- 2540 C Gravimetrik
Fenoller (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH mg/l)	SM- 5530 D Fotometrik
<b>Orijinal Atık Analiz Parametreleri</b>	
Toplam Organik Karbon (TOK mg/ kg)	SM- 5310 B Yük. Sıc. Yakma
Beteks(benzen, toluen,etilbenzen ve xylenes) (mg/kg)	EPA, 8260
PCBs (mg/kg)	EPA, 8082 ECD
Mineral Yağ	SM- 5520 D Sokshlet ekstraksiyonu
Kızdırma Kaybı (%)	Gravimetrik (770 °C’ de)
Katı madde (%)	SM-2540 B Gravimetrik
Ekstraksiyon	DIN 38414 Ekstraksiyon

SM: Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater, 21 th Edition (2005)

Analiz sonuçları atıkların düzenli depolama alanlarında depolanabilme kriterleri tablosunda yer alan parametrelere göre değerlendirilir ve sınır değerleri geçip geçmeme durumuna göre atığın depolanabilme şartlarına karar verilir.

Otomotiv sektöründe, üretim tesislerinde yapılan fosfatlama işleminde oluşan fosfat çamurlarına ilişkin Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik'te yer alan depolanabilirlik özelliğinin belirlenmesine yönelik yapılmış olan ve Tablo 6.2 de belirtilmiş olan analiz sonuçlarına göre Ni ve Zn parametrelerinin yönetmelikte belirtilen sınır değeri geçtiği, fosfat çamuru atığının tehlikeli atık olarak muamele görmesi gereken atık sınıfına dahil olduğu tespit edilmiştir. Yönetmeliğe göre eluat konsantrasyonu tehlikeli atık için belirlenen değerler arasında olan atıklar, I. sınıf düzenli depolama sahasında depolanırlar. Ancak, tehlikeli atık için belirlenen üst sınırdan daha yüksek eluat konsantrasyonu olan atıklar tehlikeli atık depolama sahasında depolanmadan önce ön işleme tabi tutulmalı ve üst sınır altına çekilmelidir. Bu bakış açısı çerçevesinde fosfat çamurunun depolanabilme kriterlerine uygunluğu incelenmiş ve karakterize edilmiştir.

Tablo 6.2 Fosfat Çamuru Numunelerinin Analiz Sonuçları ve ADDDY Ek-2 Atıkların Kabul Kriterlerine göre limit değeri

Parametre / Numune	Fosfat Çamuru			Ek-2 Atıkların Kabul Kriterleri		
				III. sınıf düzenli depolama alanı (inert atık)	II. sınıf düzenli depolama alanı (tehlikesiz atık)	I.sınıf düzenli depolama alanı (tehlikeli atık)
<b>Eluate Analiz Parametreleri</b>						
Arsenik (As mg/l)	0.142	0.006	0.057	0.05	0.2	2.5
Baryum (Ba mg/l)	0.026	< 0.5	< 0.5	2	10	30
Kadmiyum (Cd mg/l)	0.002	0.0006	< 0.0005	0.004	0.1	0.5
Krom (Cr mg/l)	< 0.001	< 0.04	0.034	0.05	1	7
Bakır (Cu mg/l)	0.04	< 0.076	0.03	0.2	5	10
Cıva (Hg mg/l)	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0001	0.001	0.02	0.2
Molibden (Mo mg/l)	0.0027	0.004	0.017	0.05	1	3
Nikel (Ni mg/l)	120	97.5	75	0.04	1	4
Kurşun (Pb mg/l)	0.097	0.0035	0.02	0.05	1	5
Antimon (Sb mg/l)	0.016	0.008	< 0.01	0.006	0.07	0.5
Selenyum (Se mg/l)	0.058	0.034	< 0.001	0.01	0.05	0.7
Çinko (Zn mg/l)	650	615	274	0.4	5	20
Klorür (Cl mg/l)	133	68	25.4	80	1500	2500
Fluorür (F mg/l)	134	181.4	220	1	15	50
Sülfat (SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> mg/l)	115	184	160	100	2000	5000
(*)Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK mg/l)	24	6.98	-	50	80	100
Toplam Çözünen Katı Madde (TÇKM mg/l)	7253	7826	4560	400	6000	10000
(*)Fenoller (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH mg/l)	< 0.05	0.614	1.7	0.1		
<b>Orijinal Atık Analiz Parametreleri</b>						
Toplam Organik Karbon (%)	3.25	2.96	-	3	5	6
BTEX (benzen, toluen,etilbenzen ve xylenes) (mg/kg)	1.6	< 0.5	< 0.5	6		
PCBs (mg/kg)	< 0.01	< 0.01	-	1		
Mineral Yağ (mg/kg)	7202	334	2650	500		
Kızdırma Kaybı (%)	24	18.86	58			10
Katı madde (%)	61	36.12	50			
pH					6	

## 6.1.2. Bağlayıcı Seçimi

Solidifikasyon/Stabilizasyon prosesleri kimyasal, fiziksel ve termal prosesler olmak üzere üç farklı şekilde gruplandırılabilir. Kimyasal proseslerden etkin olarak kullanılan çimento bazlı olanı olup en yaygın çimento olarak portland çimentosu kullanılmaktadır. Portland çimentosu ile yapılan solidifikasyon/stabilizasyon işleminde, hidrate silikat ve aluminat bileşenlerini oluşturmak için atığın muhteviyatında bulunan su kimyasal reaksiyon oluşturur (Conner, 1998). Portland çimentosunun  $C_2S$  ve  $C_3S$  içeriğine bağlı olarak solidifikasyon/stabilizasyon prosesine tabi tutulmuş atıkların dayanımları farklılaşmaktadır.  $C_3S$  içeriği arttıkça atık numunelerde metal sızma konsantrasyonları düşmektedir (Hilss et al., 1996).

Atık bileşenlerinin çimento bileşenleriyle reaksiyona girerek çözünmeyen bileşikler oluşturması, sızma testi sonucunda elde edilen eluatta kirletici parametre değerlerinde düşüş sağlar. Stabilizasyonda çimentonun yanı sıra uçucu kül, çimento fırını tozu, yüksek fırın cürufu, çeşitli killer gibi bağlayıcı maddeler de kullanılmaktadır (Conner 1990). Solidifikasyon/Stabilizasyon prosesinde bağlama mekanizması olarak hapsolme, mineral yüzeye adsorpsiyon ve çimento hidrasyon ürünlerine katılma olmak üzere 3 temel bağlama mekanizması göze çarpar (Glasser 2006).

Çimentonun yüksek pH'ı metalleri çözünmeyen hidroksiller veya karbonat tuzları halinde tutar. Metal iyonları çimento matriksi içerisine alınabilir. İlave edilen bağlayıcı, pH'ı değiştirirken çökeltme reaksiyonlarının oluşumunu sağlar ve kirletici çözünürlüğünü azaltır (Conner 1990).

### 6.1.2.1. Portland Çimentosunun Özellikleri

Portland çimentosu üretiminde öncelikle kalkerli ve killi malzemelerden oluşan hammadde karışımı yüksek sıcaklıklara ( $1350-1450^{\circ}C$ ) kadar pişirilmekte ve klinker elde edilmektedir. Klinkerin temel hammaddeleri olan kalker ve kil doğada saf halde bulunmamakta ve bunların içinde çeşitli yabancı maddeler de yer almaktadır. Bu nedenle portland çimentolarının yaklaşık % 90'ının oluşturan  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  ve

$Fe_2O_3$  gibi temel bileşenler dışında  $MgO$  ve  $SO_3$  ve alkali oksitleri gibi bazı minör bileşenler de bulunmaktadır. Daha sonra sıcaklığı çevre sıcaklığına kadar düşürülmüş olan klinkere % 3 - % 6 oranında alçıtaşı ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) katılarak bu iki malzeme birlikte öğütülmektedir (Öney, 1998). Portland çimentosunun içerisinde yer alan oksitler ve yaklaşık miktarları Tablo 6.3’de gösterilmiştir.

Tablo 6. 3 Portland Çimentosunu Oluşturan Oksitler ve Miktarları (Kocaçıtak, 1978)

Kimyasal Bileşimler	Dağılım, %
<b>CaO</b>	60-67
<b>SiO<sub>2</sub></b>	17-25
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3-8
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.5-6
<b>MgO</b>	0.1-5.5
<b>Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O</b>	0.5-1.3
<b>SO<sub>3</sub></b>	1-3

Hammadde karışımının döner fırında pişirilmesi sonucunda ortaya çıkan ve klinkerin yapısını oluşturan ana bileşenler Tablo 6.4’te gösterilmiştir. Çimentonun yapısını oluşturan ana bileşenler klinkerdekinin aynısıdır. Bu tabloda  $CaO=C$ ,  $SiO_2=S$ ,  $Al_2O_3=A$  ile gösterilmiştir. Çimento hamuru ile beton elde edebilmek için, çimento ve su bir araya getirildiğinde, her ana mineral ile su ayrı ayrı reaksiyona girmekte ve her ana mineralin reaksiyon hızı, reaksiyon esnasında açığa çıkan ısı ve reaksiyon sonucunda oluşan ürünün çimento hamurunun bağlayıcı özelliğine katkısı farklı olabilmektedir (Tablo 6.4).

Tablo 6. 4 Çimentonun Ana Bileşenleri (Neville, 1995)

Sembolü	Ana Bileşenler	Özellikleri
<b>C2S</b>	Dikalsiyum silikat ( $2CaO \cdot SiO_2$ )	Su ile yavaş reaksiyona girerek kalsiyum silikat hidratları oluşturur. Sonraki yaşlardaki dayanıma katkıda bulunmaktadır.
<b>C3S</b>	Trikalsiyum silikat ( $3CaO \cdot SiO_2$ )	Su ile hemen reaksiyona girerek kalsiyum silikat hidratları oluşturmaktadır. Hızlı reaksiyondan dolayı yüksek sıcaklıklara neden olmaktadır. Düşük hidratasyon ısıları için miktarının sınırlandırılması gerekmektedir.
<b>C3A</b>	Trikalsiyum alüminat ( $3CaO \cdot Al_2O_3$ )	Alçı taşının yokluğunda hemen reaksiyona girerek sertleşmektedir. Erken yaştaki dayanıma katkıda bulunmaktadır. Sonraki dayanıma pek etkisi yoktur.
<b>C4AF</b>	Tetrakalsiyum alüminoferrit ( $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ )	Nispeten değişken reaksiyon hızı vardır. Fazla dayanım ve ısıya neden olmamaktadır.

Çimento hamurunun dayanımı  $C_3S$  ve  $C_2S$  gibi kalsiyum silikatlı ana minerallerin hidratasyonu sonucunda oluşmaktadır. Ancak  $C_2S$ 'nin çimento hamurunun dayanımına ilk günlerdeki katkısı az, sonradan daha çoktur.

$C_3A$ 'nın çimento hamurunun dayanımına katkısı hem ilk günler hem de son günler için düşük olarak belirtilmiştir.  $C_3A$  ve  $C_4AF$ 'nin su ile birleşmelerinde oluşan kimyasal reaksiyonlarda alçıtaşı da görev almakta ve bu reaksiyonları yavaşlatmaktadır.

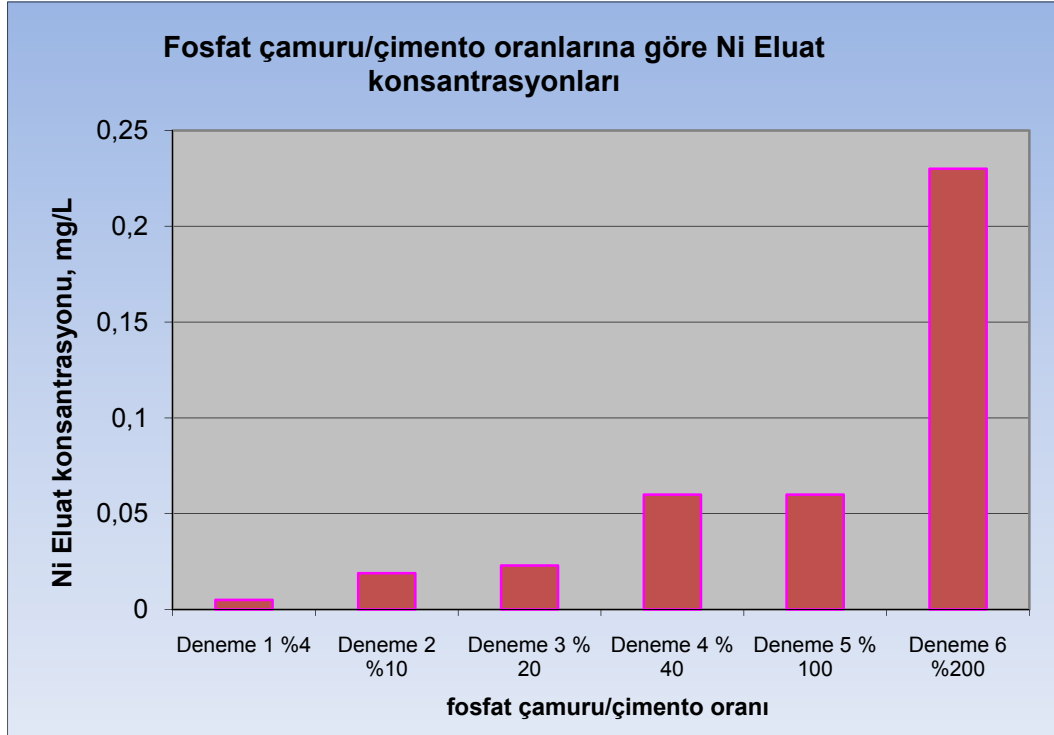
### 6.1.2.2 Laboratuvar Ölçekli Çalışma

Fosfat çamurunda bulunan Ni ve Zn parametrelerinin immobilitesinin sağlanıp sağlanamayacağını belirlemek amacıyla portland çimentosu ile laboratuvar ölçekli stabilizasyon/solidifikasyon çalışması yapılmıştır. Çalışmada bağlayıcı olarak çimento, dolgu malzemesi olarak ise kum kullanılmıştır. Atık olarak kullanılan fosfat çamuru karışım oranları ise Tablo 6.5'de verilmektedir.

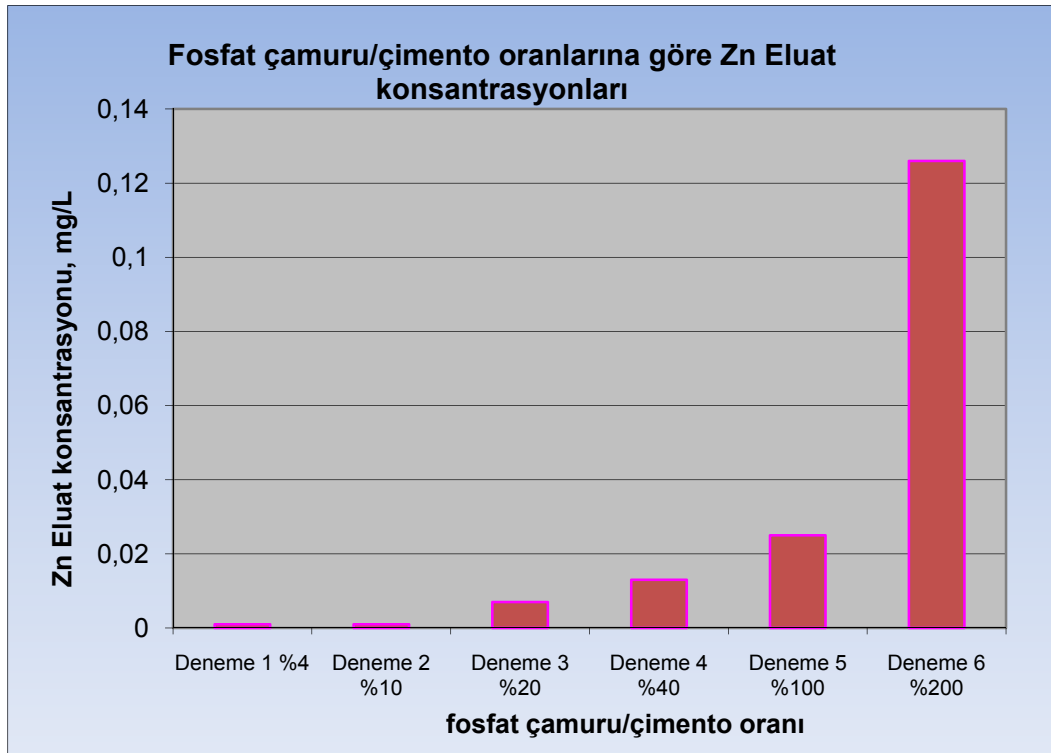
28 günlük bekletme süresi sonucunda elde edilen katılaştırılmış ürünlerin DIN 38414-S/EN 12457 standardına göre eluatı hazırlanmış ve çimento atık karışım oranına göre Ni ve Zn parametrelerinin eluat konsantrasyonlardaki değişimleri izlenmiştir (Şekil 6.1 ve Şekil 6.2).

Tablo 6. 5 Çimento/Atık oranlarına göre eluat konsantrasyon değerleri

Numune No	Fosfat çamuru %	Çimento %	Kum %	Ni Eluat konsantrasyonu %	Zn Eluat konsantrasyonu %
1	100	-	-	120	650
2	50	25	25	0.230	0.126
3	25	25	50	0.060	0.025
4	10	25	65	0.060	0.013
5	5	25	70	0.023	0.007
6	2.5	25	72.5	0.019	0.001
7	1	25	74	0.005	0.001



Şekil 6.1 Katılaştırılmış fosfat çamurunun çimento/ atık oranlarına göre Ni eluat konsantrasyonu



Şekil 6.2 Katılaştırılmış fosfat çamurunun Çimento/ atık oranlarına göre Zn eluat konsantrasyonu

Sonuçlar incelendiğinde, başlangıçta orijinal atıkta 120 mg/L olan Nikel konsantrasyonu fosfat çamuru/çimento oranlarına göre (% 4, % 10, % 20, %40, % 100, % 200) sırasıyla, 0.005, 0.019, 0.023, 0.06, 0.06, 0.23 mg/L değerlerine, başlangıçta 650 mg/L olan çinko konsantrasyonu ise aynı karışım oranlarında 0.001, 0.001, 0.007, 0.013, 0.025, 0.126 mg/L değerlerine ulaşmıştır. Çalışma sonucunda portland çimentosu ile yapılan solidifikasyon/stabilizasyon deneme çalışmasının başarıya ulaştığı ve karışımdaki portland çimentosunun çinko ve nikel eluat konsantrasyonlarında düşüş sağladığı tespit edilmiştir. Buna göre portland çimentosunun solidifikasyon/stabilizasyon çalışması için uygun olacağı düşünülmüştür.

### 6.1.3 Stabilizasyon/ Solidifikasyon Çalışması

Fosfat çamurunun parke taşı imalatında agrega ile birlikte kullanılabilirliğini belirlemek için yapılan pilot ölçekli solidifikasyon/stabilizasyon çalışması İstanbul Büyükşehir Belediyesi İSTON A.Ş alt yapı imkanları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

#### 6.1.3.1 Karışımların Hazırlanması

Parke taşı deneysel çalışmasında karışım oranları fosfat çamuru/çimento oranları dikkate alınarak bir şahit olmak üzere dört farklı karışım oranlarında (F/Ç: %1, F/Ç: %5, F/Ç: %10, F/Ç: %20) uygulama yapılmıştır. Uygulanan oranlar ve bileşen miktarları Tablo 6.6'da verilmektedir.

Tablo 6. 6 Solidifikasyon/stabilizasyon amaçlı uygulanan oranlar

PARKETAŞI DENEMESİNDE KULLANILAN BİLEŞENLER	Bileşen Miktarı, kg				
	D1 F/Ç, %0	D2 F/Ç,%1	D3 F/Ç, %5	D4 F/Ç, %10	D5 F/Ç, %20
Çimento (CEM 1 42,5), kg	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
No 1 (YIKANMIŞ), kg	22,6	22,6	22,6	22,6	22,6
Deniz Kumunu, kg	21,94	21,84	21,44	20,9	19,84
Taş Tozu (YIKANMIŞ), kg	19,43	19,43	19,43	19,43	19,43
Su, lt	2,63	2,63	2,63	2,63	2,63
Fosfat Çamuru, kg	0	0,1	0,525	1,05	2,1
Toplam	77,1	77,1	77,125	77,11	77,1

F/Ç: Fosfat Çamuru/Çimento oranını göstermektedir.

Karıştırma işlemine beton üniform bir görünüm kazanıncaya kadar devam edilmiş, karıştırma işlemi harç karma mikseri ile yapılmıştır (Şekil 6.3a). Oluşan beton harcın kıvamı slump (çökme) testi ile belirlenmiş ve tüm denemelerde slump miktarının 20 cm olacak şekilde su ilavesi yapılmıştır (Şekil 6.3 b).



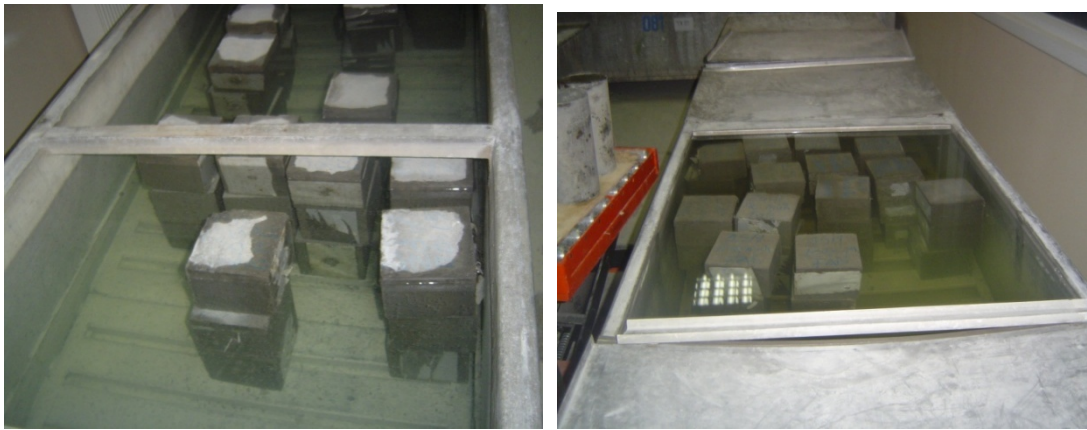
(a) Şekil 6.3 a) Harç karma mikseri, b) slump testi

Bir şahit ve dört farklı atık karışım oranındaki beton harçlar 15 cm kenar uzunluğundaki kübik standart kalıplara yerleştirilmiştir. Kalıplara yerleştirme işlemini iyi yapmak, kalıbın her noktasını doldurmak ve karışımları sıkıştırmak için, kalıplar yanlardan tokmaklanmış ve TS EN 12390-2 “Beton, Numune Hazırlama” standardında belirtilen şekilde ve sayıda şişlenerek tam olarak yerleşmesi sağlanmıştır (Şekil 6.4). Deney numuneleri, TS EN 12390-2 “Beton, Numune Hazırlama” standardında belirtildiği gibi, kalıp içerisinde 16-72 saat aralığında olacak şekilde yeterli sertliğe ulaşınca kadar bekletilmiştir.



Şekil 6.4 Karışımların kalıplara dökülmesi

Priz alma süresi tamamlanan karışımlar küplerden çıkarılarak kür havuzuna konmuştur (Şekil 6.5). Kür süreleri 7, 28 ve 90 gün olarak seçilmiş, kür havuzu şartları ise  $20 \pm 2$  C olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.5 Kalıptan çıkan numunelerin kür edilmesi

## 6.1.4 Solidifikasyon/Stabilizasyon İşlemi Tamamlanmış Ürünün Performans ve Çevre Etkilerinin Belirlenmesi

Solidifikasyon stabilizasyon çalışması tamamlanmış dört farklı fosfat çamuru/çimento karışım oranlarına göre hazırlanmış olan beton küplerin performans ve kirlenici olarak çevreye olabilecek etkilerini belirleme çalışması yürütülmüştür.

### 6.1.4.1 Performans Testlerinin Yapılması

Bu çalışmada solidifikasyonu tamamlanmış şahit ve dört farklı fosfat çamuru/çimento oranında hazırlanmış beton küplerin priz alma süresi, basınç dayanımı, permeabilite, elastisite ve aşınma mukavemeti gibi özellikleri incelenmiştir.

#### 6.1.4.1.1 Priz alma ve sonlanma sürelerinin tespit edilmesi

Priz, bağlayıcı maddelerin katılaşması veya plastik deformasyon yapma yeteneğini kaybetmesi olayıdır. Çimentonun suyla birleştiği an ile çimento hamurunun katılaşarak plastik özelliğini kaybettiği an arasındaki süre priz alma süresi olarak tanımlanmaktadır. Çimentoyla suyun birleştiği an ile çimento hamurunun fiziksel değişiklik göstererek katılaşmaya başladığı an arasında geçen süre priz başlama süresi; çimento ve suyun birleştiği an ile çimento hamurunun katılaşacağı an arasındaki süre ise priz sona erme süresi olarak ifade edilmektedir.

Solidifikasyon/stabilizasyon işlemi için uygulanan reçeteye göre priz alma ve sonlanma süreleri Tablo 6.7'de verilmektedir.

Tablo 6.7 Atık karışım oranlarına göre priz başlama ve sonlanma süreleri

Deneme	Atık/Çimento karışım oranı, %	Priz başlama süresi, sa	Priz sonlanma süresi, sa
Şahit	0	1	10
D1	1	1	10
D2	5	3	18
D3	10	4	26
D4	20	6	30

Ölçüm sonuçlarına göre fosfat çamuru/çimento karışım oranı artıkça priz

başlama ve priz sonlanma sürelerinde gecikme olduğu tespit edilmiştir. Bu karışımdaki fosfat çamuru miktarının artışına bağlı olarak priz başlama ve sonlanma sürelerinin uzaması anlamı taşımakta olup istenen bir sonuç değildir. % 1 fosfat çamuru/çimento karışım oranına sahip 1 nolu denemede elde edilen ölçüm sonuçlarına bakıldığında priz başlama ve sonlanma sürelerinin şahit deneme ile aynı priz başlama ve sonlanma sürelerine sahip olduğu görülmektedir.

Beton içerisindeki atık karışım oranındaki artışın priz sonlanma süresine olumsuz etki yaptığı, arıtma çamuru ile yapılan solidifikasyon/stabilizasyon çalışmalarında da gözlemlenmiştir(Bayar S., 2005).

#### 6.1.4.1.2 Basınç Dayanım Testi

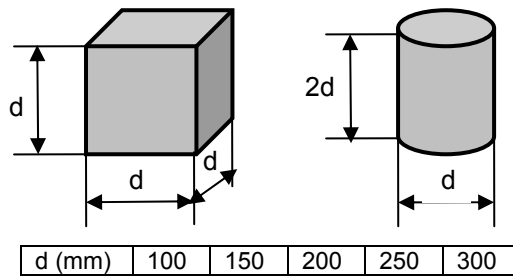
Beton basınç dayanımı, EN 12390-1 ve EN12390-2 standardına göre hazırlanıp bakım uygulanan numunelerde yapılan deneyler ile belirlenir. Beton basınç dayanımı, pr EN 12390-3 standardına uygun küp şekilli numunede tayin edilmiş ise  $f_{c,küp}$ , silindir şekilli numunede tayin edilmiş ise  $f_{c,sil}$ , olarak ifade edilir. Basınç dayanımı aksi belirtilmedikçe 28 günlük numunelerde tayin edilir. Betonun karakteristik basınç dayanımı, belirlenmiş basınç dayanımı için Tablo 6.8’de verilen en düşük karakteristik basınç dayanımından daha büyük veya eşit olmalıdır.

Tablo 6.8 Normal ve ağır beton için basınç dayanımı sınıfları (TS EN 206-1)

Basınç dayanımı sınıfı	En düşük karakteristik silindir dayanımı, $f_{ck,sil}$	En düşük karakteristik küp dayanımı, $f_{ck,küp}$
C 8/10	8	10
C12/15	12	15
C 16/20	16	20
C 20/25	20	25
C 25/30	25	30
C 30/37	30	37
C 35/45	35	45
C 40/50	40	50
C 45/55	45	55
C 50/60	50	60
C 55/67	55	67
C 60/75	60	75
C 70/85	70	85
C 80/95	80	95
C 90/105	90	105
C 100/115	100	115

Betonun basınç dayanımı, aksel basınç yükü etkisi altındaki betonun kırılmamak için gösterebileceği direnme kabiliyeti (aksel basınç yükü etkisiyle, betonda oluşan maksimum gerilme) olarak tanımlanmaktadır (Erdoğan, 2003).

Beton, basınç dayanımı yüksek, çekme dayanımı düşük gevrek bir malzemedir. Çimentonun dayanımının yüksek olması betonun mukavemetini arttırmaktadır. Basınç dayanımları silindir veya küp şeklinde numunelerle hesaplanmaktadır. Standart numune olarak 30cmx15cm silindir veya 15cmx15cm kenarlı küp numuneler kullanılmaktadır (Şekil 6.6). Solidifikasyon/stabilizasyon işleminde oluşturulan beton numuneleri için 15 cm x 15 cm küp kalıplar kullanılmış ve basınç dayanım testleri bu numuneler üzerinde İSTON A.Ş ye ait basınç dayanım test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.6 Basınç dayanım testinde kullanılan beton blokların boyutları (Şimşek, 2004a)

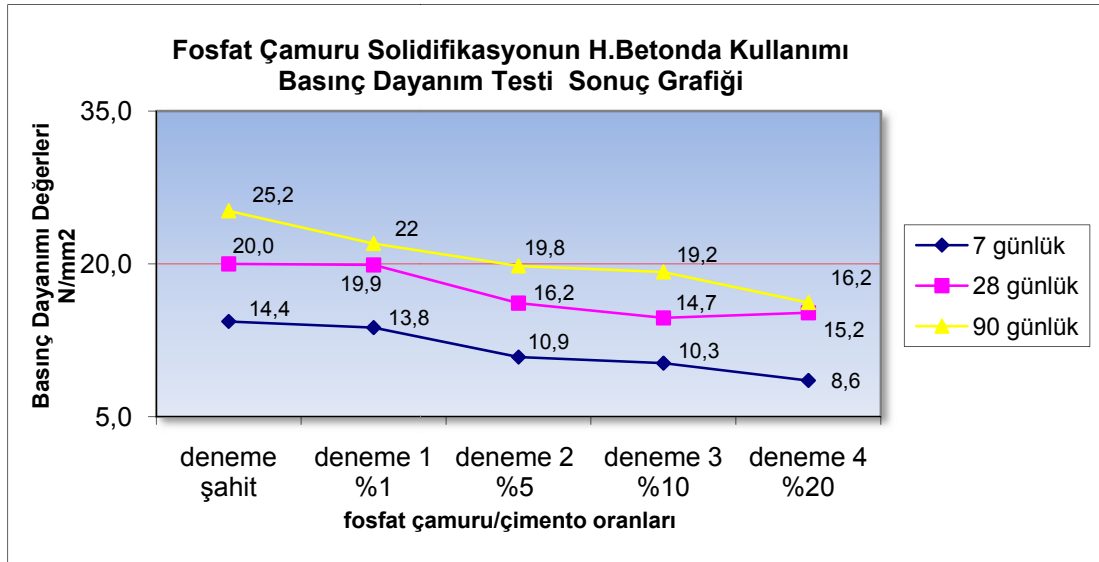
Solidifikasyon/stabilizasyon işlemi tamamlanan dört farklı fosfat çamuru/çimento oranına sahip beton karışımı ve şahit beton numunelerin 7, 28, 90 günlük basınç dayanım testlerinde elde edilen sonuçlar Tablo 6.9'da verilmektedir.

Tablo 6.9 Basınç dayanım testi sonuçları

Deneme	Fosfat çamuru/Çimento karışım oranı, %	Basınç Dayanım Testi Sonuçları, N/mm <sup>2</sup>		
		7 günlük	28 günlük	90 günlük
Şahit	0	14.4	20.0	25.2
D1	1	13.8	19.9	22.0
D2	5	10.9	16.2	19.8
D3	10	10.3	14.7	19.2
D4	20	8.6	15.7	16.2

Ölçüm sonuçlarına göre fosfat çamuru/çimento karışım oranı arttıkça basınç

dayanım değerlerinde düşme olduğu tespit edilmiştir. Karışımdaki fosfat çamuru miktarının basınç dayanımını olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir. Ancak % 1 fosfat çamuru/çimento karışım oranına sahip 1 nolu denemede elde edilen ölçüm sonuçlarına bakıldığında basınç dayanım değerleri şahit deneme numunesine ait değer ile paralellik arz ettiği tespit edilmiştir (Şekil 6.7). Deneysel işlemlerden gelebilecek belirsizliklerde düşünüldüğünde 1 nolu deneme (% 1 fosfat çamuru/çimento oranı) sonuçları kabul edilebilir aralıklar içerisinde. Şekil 6.7 incelendiğinde % 1 fosfat çamuru/çimento oranından daha yüksek oranda kullanılan fosfat çamuru/çimento oranı denemelerinde basınç dayanımı değerlerinde düşüş olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.7 Farklı oranlarda fosfat çamuru/çimento karışımlarının basınç dayanım testi sonuç grafiği

#### 6.1.4.1.3 Permeabilite Testi

Permeabilite sıvıların betonun içerisine girebilmesi ve beton içerisinde ilerleyebilmesidir. Betonun geçirgenliği, beton içerisindeki boşluklar ile çimento hamuru ve agrega ara yüzeyindeki mikro çatlakların bir fonksiyonudur. Betonun geçirgenliğini etkileyen faktörler; karışıma giren malzemeler, beton hazırlama yöntemleri, ve betona sonradan uygulanan yöntemler olarak özetlenebilmektedir (Simsek, 2004a ). İSTON A.Ş Laboratuvarında EN 12390-7 standardına uygun

olarak yapılan etüv kurusu yoğunluğu testi sonucuna göre 28 gün kür içerisinde bekletilen şahit numune ve % 1 fosfat çamuru/çimento oranına sahip beton karışımının kütle kaybı değerleri sırasıyla % 0.24 ve % 0.17 olarak tespit edilmiştir. Bu değerlere göre fosfat çamuru uygulanmış olan beton karışımının geçirgenliğinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

#### 6.1.4.1.4 Elastisite Testi

Beton genel olarak elastik bir malzeme değildir. Elastiklik üzerindeki yük, kaldırılan malzemenin başlangıç biçimine dönebilme özelliğidir. Betonun gerilme deformasyon ilişkisi, genellikle bir eğri seklindedir. Elastisite modülünün zamana bağlı değeri, zamana ve kalıcı yüke bağlıdır. Türk Standartları Enstitüsü'ne göre elastisite modülü değeri;

$$E_{cj} = 3250 \sqrt{f_{ckj}} + 14000 \text{ N/mm}^2 \text{ olarak belirlenmiştir ( TSE 2003).}$$

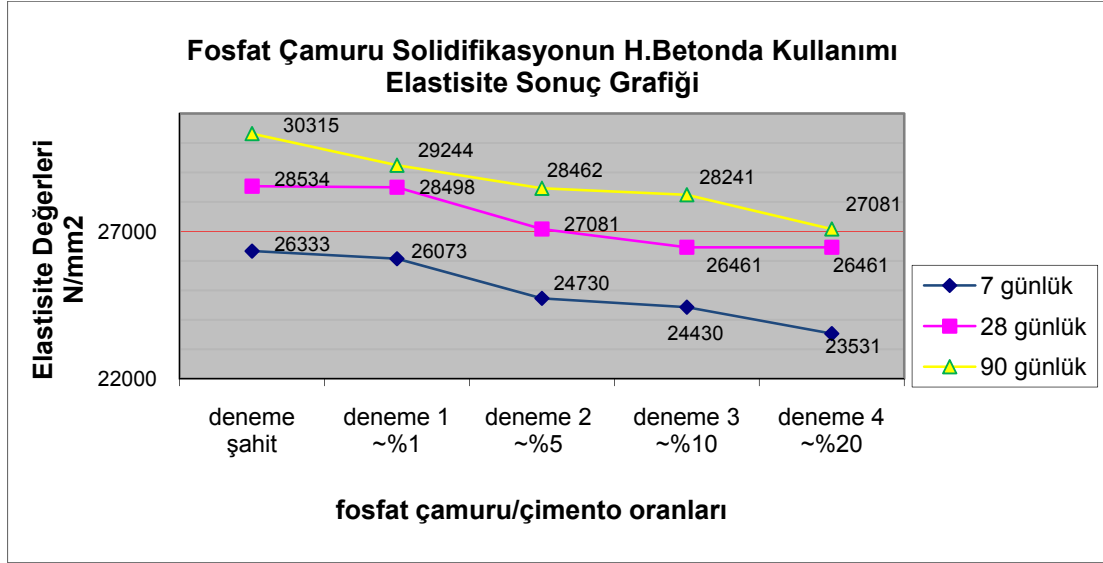
$E_{cj}$  : j günlük betonun elastisite modülü

$f_{ckj}$ : j günlük beton karakteristik basınç dayanımı

Yukarıdaki formüle göre yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen elastisite değerleri Tablo 6.10'da ve Şekil 6.8'de verilmiştir.

Tablo 6.10 Farklı oranlarda fosfat çamuru/çimento karışımlarının elastisite sonuçları

Deneme	Atık/Çimento karışım oranı, %	Basınç Dayanım Testi Sonuçları, N/mm <sup>2</sup>		
		7 günlük	28 günlük	90 günlük
Şahit	0	26333	28534	30315
D1	1	26073	28498	29244
D2	5	24730	27081	28462
D3	10	24430	26461	28241
D4	20	23531	26461	27081



Şekil 6.8 Farklı oranlarda fosfat çamuru/çimento karışımlarının elastisite sonuç grafiği

#### 6.1.4.1.5 Aşınma Testi

Yol, hava alanı, su boruları, deniz yapıları ve genel olarak döşeme kaplamalarında kullanılan beton önemli derecede aşınma etkisinde kalmaktadır. Basınç dayanımı yüksek olan betonlar aşınmaya karşı daha dayanıklıdır. Beton üretiminde aşınmaya dayanıklı sert agregaların kullanılması betonun aşınmaya karşı dayanımını artırmaktadır (TSE, 1980).

TS 2824 EN 1338 standardına uygun olarak yapılan parke taşı aşınma testi sonucuna göre şahit numune ve % 1 fosfat çamuru/çimento oranına sahip beton karışımının en büyük oyuk okuması değerleri sırasıyla 14 mm ve 13 mm olarak tespit edilmiştir. Bu değerlere göre fosfat çamuru uygulanmış olan beton karışımının aşınma değerinin daha düşük olduğu tespit edilmiş olup her iki numunenin de standartta belirtilen 28 günlük en büyük oyuk okuma sınır değeri olan 20 mm altında olduğu belirlenmiştir.

#### 6.1.4.2 Çevreye Olabilecek Kirlenici Etkilerinin Belirlenmesi

Farklı oranlarda fosfat çamuru ilave edilerek yapılan solidifikasyon çalışması sonucu elde edilen beton küpler üzerinde sızma testi, mikro yapısal inceleme (X ray

difraktometre ile) ve soldifikasyon özellikleri belirleme (taramalı elektron mikroskobu ile) çalışmaları yürütülmüştür.

#### 6.1.4.2.1 Sızma Testi

Solidifikasyon/Stabilizasyon işlemi tamamlanmış fosfat çamuru ve beton karışımı numunelerin çevreye olabilecek etkilerinin belirlenmesi için sızma testi yöntemi olarak DS EN 12457 Part 4 (2002-11-13) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde göre boyutları 10 mm'yi geçmeyen beton parçaları 1:10 katı: sıvı oranında deiyonize su içerisinde 24 saat süre ile ekstrakte edilmiş ve elde edilen eluat çözelti filtre edildikten sonra eluat içerisindeki kirletici parametreler analiz edilmiştir. Eluat hazırlama işlemi;

- pH değeri  $5.40 \pm 0.01$  olan orijinal deiyonize su,
- pH değeri  $9.00 \pm 0.01$  olan yağmur suyu ve toprak karışımından oluşan yüzey suyu
- pH değeri  $4.00 \pm 0.01$  olan (asit çözeltisi ilave edilerek) deiyonize su

ile gerçekleştirilmiştir.

Katılaşmış beton numunelerinin çevreye olabilecek etkilerinin belirlenmesi için sızma testi olarak DS EN 12457 Part 4 yöntemi kullanılmış ve eluata geçebilen nikel ve çinko kirletici parametrelerin inert atık olma özellikleri için Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik'te belirtilen sınır değerler dikkate alınarak değerlendirme yapılmıştır (Tablo 6.11) [EK-1].

Tablo 6.11 Atıkların düzenli depolanmasına dair sınır değerler

Parametre	Atık kabulü için sınır değerler		
	III. sınıf düzenli depolama (inert atık)	II. sınıf düzenli depolama (tehlikesiz atık)	I.sınıf düzenli depolama (tehlikeli atık)
Nikel (Ni mg/l)	$\leq 0.04$	0.04 – 1	< 1 – 4
Çinko (Zn mg/l)	$\leq 0.4$	0.4 – 5	< 5 – 20



Şekil 6.9 Ekstraksiyon işleminin gerçekleştiği çalkalayıcılar

DS EN 12457 standartının prensibi, katı atık içerisindeki kirleticilerin suya geçebilen kısmının belirlenmesi amacıyla eluat hazırlanma yöntemine dayanmaktadır. Fosfat çamuru deiyonize su ile 24 saat süre ile muamele (leaching veya ekstraksiyon) edilmiştir. (Şekil 6.9). Ekstraksiyon işleminde geniş ağızlı cam veya HDPE (yüksek yoğunluklu polietilen) / PP (polipropilen) kaplar kullanılmış ve 24 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda sıvı faz katı fazdan filtrasyon yolu ile ayrılmıştır. Filtrasyon işleminde 0.45 µm boyutunda membran filtre ve filtrasyon düzeneği kullanılmış olup (Şekil 6.10) suya geçebilen kirleticiler uygun analiz metotları kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 6.10 Filtrasyon düzeneği

Ekstraksiyon işleminde kullanılan deiyonize su SG marka yüksek saflıkta su üretme sisteminin (Ultra Clear UV TM) cihazı ile üretilmiş olup, deiyonize su özellikleri Tablo 6.12’de verilmiştir.

Tablo 6. 12 Ekstraksiyon işleminde kullanılan deiyonize suyun özellikleri

Parametreler	Değerler
pH	5.40
Spesifik İletkenlik	0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Direnç Değeri (25 °C’ de)	18,2 M $\Omega\text{cm}$
TOC	< 3 ppb
Partikül boyutu	< 0,1 $\mu\text{m}$

TÜBİTAK MAM arazisinde bulunan yağmur suyu toplama sisteminden alınan yağmur suyunun özellikleri ise Tablo 6.13’de verilmektedir.

Tablo 6. 13 TÜBİTAK MAM arazisinde toplanan yağmur suyunun kimyasal özellikleri

pH	6.20-9,50		
Arsenik (As mg/l)	<0.005	Siyanürler (CN <sup>-</sup> mg/l)	<0.008
Kadmiyum (Cd mg/l)	<0.0005	Florür (F <sup>-</sup> mg/l)	0.31
Toplam krom (T.Cr mg/l)	<0.002	Nitrat (NO <sub>3</sub> mg/l)	2.3
Bakır (Cu mg/l)	0.01	Nitrit (NO <sub>2</sub> mg/l)	0.16
Kurşun (Pb mg/l)	0.002	Amonyum (NH <sub>4</sub> mg/l)	<0.04
Cıva (Hg mg/l)	<0.0005	Klorürler (Cl <sup>-</sup> mg/l)	3.15
Nikel (Ni mg/l)	0.005	Sülfatlar (SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> mg/l)	26.6
Selenyum (Se mg/l)	<0.001	Sodyum (Na <sup>+</sup> mg/l)	2.73
Alüminyum (Al mg/l)	0.07	Toplam Organik Karbon (TOK mg/l)	5.1
Demir (Fe mg/l)	<0.06	Renk (Pt-Co)	18
Mangan (Mn mg/l)	<0.03	İletkenlik $\mu\text{s}/\text{cm}$	154
Polisiklik aromatik hidrokarbonlar ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	0.032	Bulanıklık	1.9
Benzen ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	<0.5	Koku	Yok

Tipik yağmur suyu özellikleri ve kimyasal bileşenleri Tablo 6.14'de verilmiştir.

Tablo 6. 14 Yağmursuyu örneklerinde ölçülen iz element ve anyon konsantrasyonları ( $\mu\text{g/L}$ ) (Sarı ve Kaya, 2008)

	Min.	Maks.	ORT	SS	Hacimsel ağırlıklı ort.
<b>pH</b>	4.7	7.7	6.3	0.7	
<b>Al</b>	22	18480	1598	3815	1358
<b>Ba</b>	3	81	19	18	17
<b>Ca</b>	847	219400	27085	39853	4074
<b>Cd</b>	0.01	5.0	2.1	1.5	0.31
<b>Co</b>	0.07	5.0	1.1	1.2	0.09
<b>Cr</b>	0.2	15	3.3	3.1	0.4
<b>Cu</b>	5.3	102	34	20	5.0
<b>Fe</b>	1.1	13520	1154	2705	174
<b>K</b>	454	65340	5314	10720	799
<b>Mg</b>	105	46530	3103	7927	467
<b>Mn</b>	1.9	494	56	98	8.0
<b>Na</b>	1126	218100	14530	35783	2185
<b>Ni</b>	1.0	123	17	27	2.6
<b>Pb</b>	1.2	149	54	41	8.2
<b>Sr</b>	2.7	649	41	108	6.2
<b>V</b>	1.2	21	5.4	4.5	0.8
<b>Zn</b>	13	726	106	125	15
<b>F<sup>-</sup></b>	13	407	118	99	17
<b>Cl<sup>-</sup></b>	255	20426	4987	5168	730
<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	19	236	82	57	10
<b>Br<sup>-</sup></b>	15	49	31	14	1.0
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	1040	252823	26931	51855	3941
<b>PO<sub>4</sub><sup>-3</sup></b>	38	714	260	236	17
<b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	551	77646	7920	13719	1223

#### 6.1.4.2.1.1 pH Değeri 5.40 olan Deiyonize Su ile Yapılan Sızma Testi

pH değeri  $5.40 \pm 0.01$  olan deiyonize su ile yapılan test sonuçlarına göre fosfat çamurundan gelebilecek çinko (Zn) ve nikel (Ni) parametrelerinin eluat konsantrasyon değerleri inert atık olarak değerlendirilebilecek özellikler taşıdığı belirlenmiştir. Parke taşı karışımı olarak portland çimento, fosfat çamuru ve diğer agregalarla gerçekleştirilen solidifikasyon ürünü olan beton malzemenin çevreyi kirletici özelliğinin bulunmadığı tespit edilmiştir. Deiyonize su ile yapılan sızma testi sonucunda sadece parke taşı üretimi için kullanılan karışım oranına göre oluşturulan şahit numune ile farklı fosfat çamuru ve çimento karışım oranlarında hazırlanan

Tablo 6.15 pH değeri 5.40 olan deiyonize su ile yapılan sızma testine ait analiz sonuçları

Deneme	Atık/Çimento	Zn	Ni	Cr	Na	Fe
	karışım oranı					
	%	mg/L				
Şahit	0	<0.05	<0.005	<0.3	13,33	<0.3
D1	1	<0.05	<0.005	<0.3	37,98	<0.3
D2	5	<0.05	<0.005	<0.3	31,62	<0.3
D3	10	<0.05	<0.005	<0.3	26,2	<0.3
D4	20	<0.05	<0.005	<0.3	36,45	<0.3

solidifikasyon ürünlerinin eluatlarında fosfat çamurundan gelebilecek olan kirletici parametreler (Ni, Zn) açısından farklılık tespit edilememiştir (Tablo 6.15).

#### 6.4.2.1.2 pH Değeri 4.00 olan Deiyonize Su ile Yapılan Sızma Testi

pH değeri  $4.00 \pm 0.01$  olan asetik asit ilave edilmiş deiyonize su ile yapılan test sonuçlarına göre fosfat çamurundan gelebilecek çinko (Zn) ve nikel (Ni) parametrelerinin eluat konsantrasyon değerleri inert atık olarak değerlendirilebilecek özellikler taşıdığı belirlenmiştir. Parke taşı karışımı olarak portland çimento, fosfat çamuru ve diğer agregalarla gerçekleştirilen solidifikasyon ürünü olan beton malzemenin çevreyi kirletici özelliğinin bulunmadığı tespit edilmiştir. pH değeri  $4.00 \pm 0.01$  olarak ayarlanmış asidik yağmur suyu özelliklerini taşıyan deiyonize su ile yapılan sızma testi sonucunda farklı oranlarda fosfat çamuru kullanılarak üretilen

tüm parke taşı ürünlerinin eluatlarında fosfat çamurundan gelebilecek olan kirletici parametrelere (Ni, Zn) rastlanılmamıştır (Tablo 6.16).

Tablo 6.16 pH değeri 4.00 olan deiyonize su ile yapılan sızma testine ait analiz sonuçları

Deneme	Atık/Çimento karışım oranı	Ni	Cr	Zn	Fe
	%				
Şahit	0	0,007	0,121	<0,035	<0,3
D1	1	0,006	0,143	<0,035	<0,3
D2	5	<0,005	0,178	<0,035	<0,3
D3	10	<0,005	0,120	<0,035	<0,3
D4	20	<0,005	0,130	<0,035	<0,3

#### 6.4.2.1.3 pH Değeri 9.00 olan Yağmur Suyu ile Yapılan Sızma Testi

pH değeri  $9.00 \pm 0.01$  olan TÜBİTAK MAM arazisinden toplanan yağmur suyu ile su ile yapılan test sonuçlarına göre fosfat çamurundan gelebilecek çinko (Zn) ve nikel (Ni) parametrelerinin eluat konsantrasyon değerleri inert atık olarak değerlendirilebilecek özellikler taşıdığı belirlenmiştir. Parke taşı karışımı olarak hazırlanan ve farklı oranlarda fosfat çamuru içeren ürünlerin çevreyi kirletici özelliğinin bulunmadığı tespit edilmiştir. Yağmur suyu ile toprak yüzeyinin yıkanması sonucu yağmur suyunun alabileceği en yüksek değer olan  $pH 9.50 \pm 0.01$  değerindeki yağmur suyu ile yapılan sızma testi sonuçlarına göre solidifikasyon ürünlerinin eluatlarında fosfat çamurundan gelebilecek olan kirletici parametreler (Ni, Zn) bulunamamıştır (Tablo 6.17).

Tablo 6.17 pH değeri 9.00 olan yağmur suyu ile yapılan sızma testine ait analiz sonuçları

Deneme	Atık/Çimento karışım oranı	Ni	Cr	Zn	Fe
	%				
Şahit	0	<0,005	0,125	<0,035	<0,3
D1	1	<0,005	0,111	<0,035	<0,3
D2	5	<0,005	0,166	<0,035	<0,3
D3	10	<0,005	0,106	<0,035	<0,3
D4	20	<0,005	0,111	<0,035	<0,3

Sonuç olarak pH 4.00  $\pm$ 0.01, pH 5.40 $\pm$ 0.01, pH 9.00 $\pm$ 0.01 aralığında yapılan sızdırma testi sonuçlarına göre % 1, % 5, % 10, % 20 fosfat çamuru/çimento karışım oranlarında hazırlanan tüm solidifikasyon ürünlerinin doğa şartlarında fosfat çamurundan kaynaklı çevre kirliliğine sebebiyet vermeyecek nitelikte olduğu tespit edilmiştir.

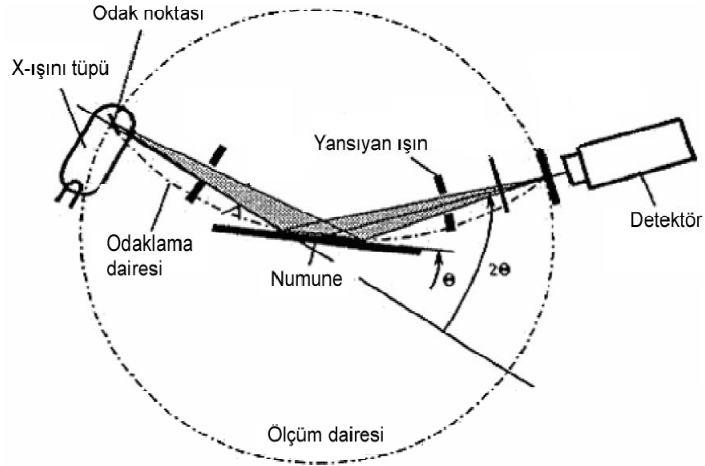
#### **6.4.2.2 Mikro Yapısal İnceleme**

Mikro yapısal inceleme kapsamında X ışını difraksiyon spektrometre cihazı ile, katılaştırılmış nihai ürünün madde yapısı tayini ve taramalı elektron mikroskobu ile mikro ölçekte fosfat çamuru ve betonun yapısı incelenerek elementel içeriği ortaya çıkarılmıştır.

#### **X Işını Difraksiyon Spektrometresi ile Yapı Belirleme Çalışması**

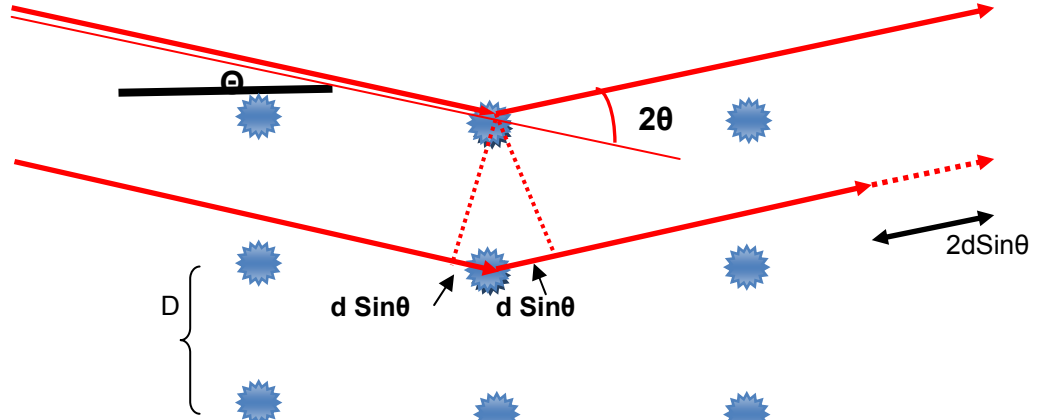
X-Işını Difraksiyon (XRD) spektroskopisi isminden anlaşılacağı üzere X-ışını denilen ultraviyole ışınından daha kuvvetli fakat Gamma ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analizi temel alır. Detektör ve ışın doğası önemli etkenlerdir. Çalışma prensibi olarak örneğe X-Işını göndererek kırılma ve dağılma verileri toplaması olarak açıklanabilir. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örnekler çok hassas biçimde analizlenebilmektedir. XRD'yi çok kullanışlı yapan özellik kristal yapılarında parmakizi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasında yatmaktadır.

Şekil 6.11'de X ışını difraktometresinin çalışma prensibini açıklayan şema yer almaktadır.



Şekil 6.11 X Işını difraktometre cihazının çalışma prensibini gösteren şema

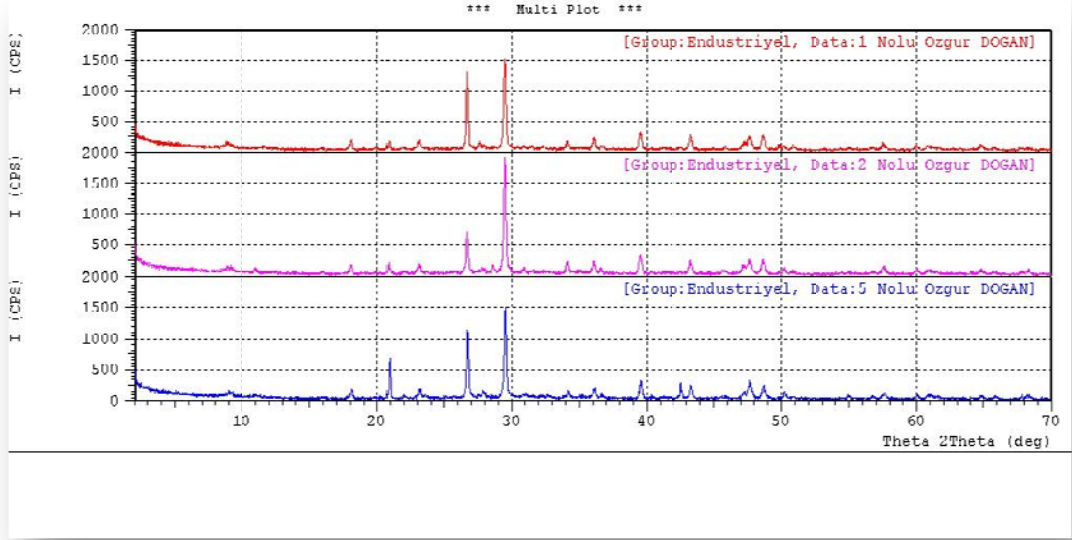
Farklı iki düzlemde bulunan atomlara gönderilen X ışınları Bragg kanununa göre kırılır aralarında  $n\lambda=2d\sin\theta$  bağıntısında yer alan eşitlik kadar fark oluşur (Şekil 6.12). Bu farktan  $d$  iki atom arasındaki mesafe hesaplanır ve buna göre kristal yapıdaki madde tayini gerçekleştirilir.



Şekil 6.12 X-Işını kırınımının şematik gösterimi ve Bragg kanunu ile açıklanması

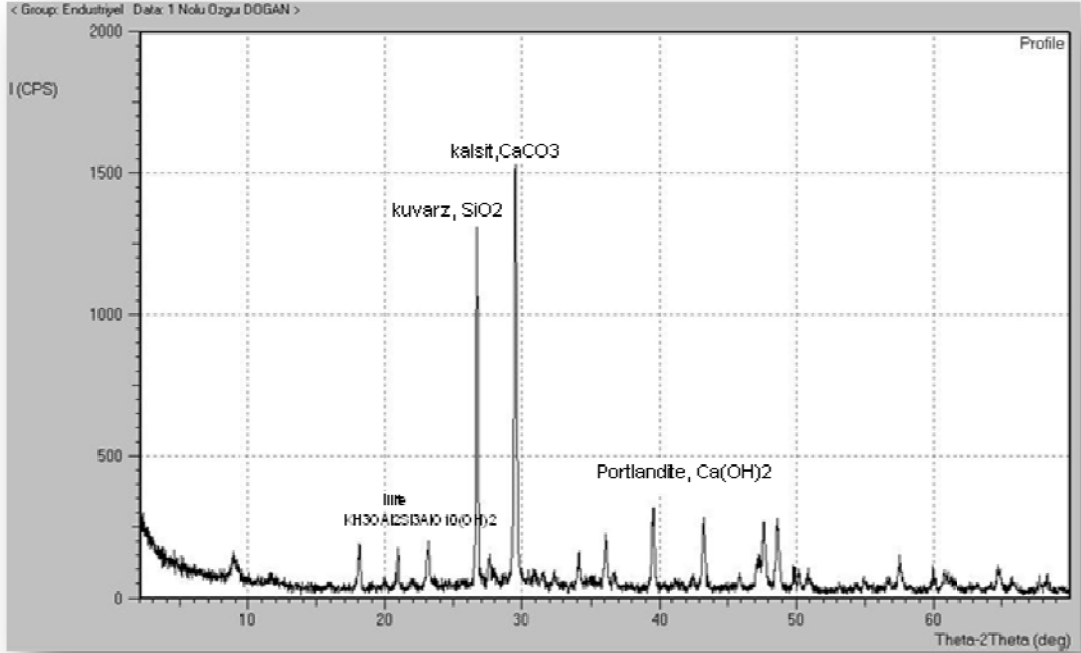
### X Işını Difraksiyon (XRD) Analizleri

X Işını difraksiyon analizleri neticesinde şahit numune, en az fosfat çamuru/çimento karışım oranı % 1 ve en çok fosfat çamuru/çimento karışım oranı % 20 ile hazırlanan solidifikasyon/stabilizasyon ürünleri incelenmiş ve tüm ürünlerde benzer mikro yapısal özelliklere rastlanmıştır (Şekil 6.13).



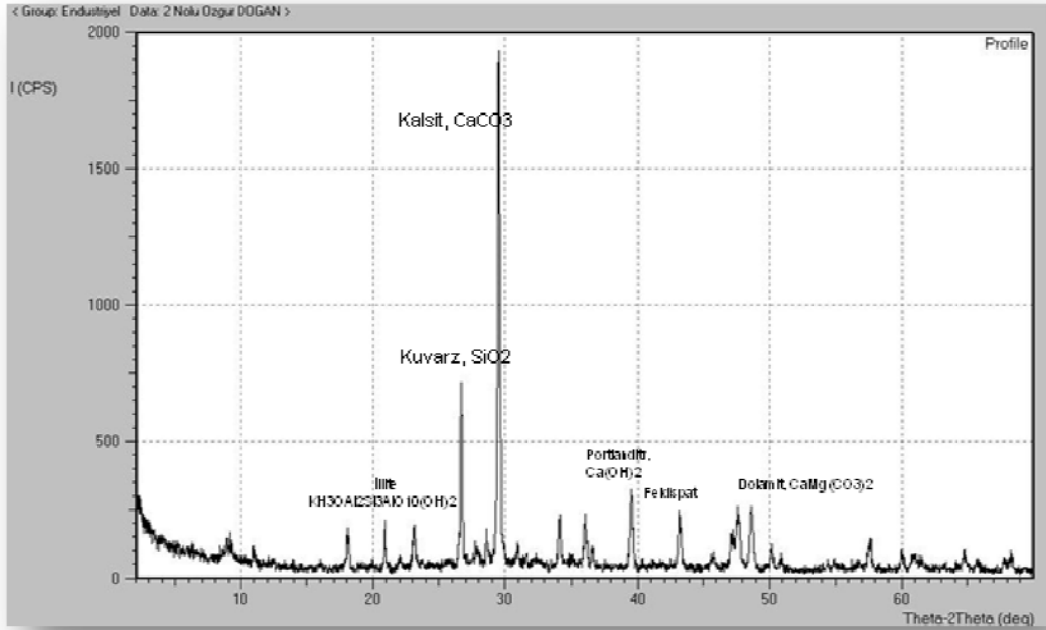
Şekil 6.13 Şahit numune, D1 ve D4 numunelerine ait X-ışını difraksiyonu grafiği

Fosfat çamuru ilave edilmeden hazırlanan şahit numunenin X ışını difraksiyonu sonucunda beton malzemenin içerisinde bulunan maddeler çoktan aza doğru sıralanışına göre kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ), kuvarz ( $\text{SiO}_2$ ), portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), İllite ( $\text{K, H}_3\text{OAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ ) olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.14).



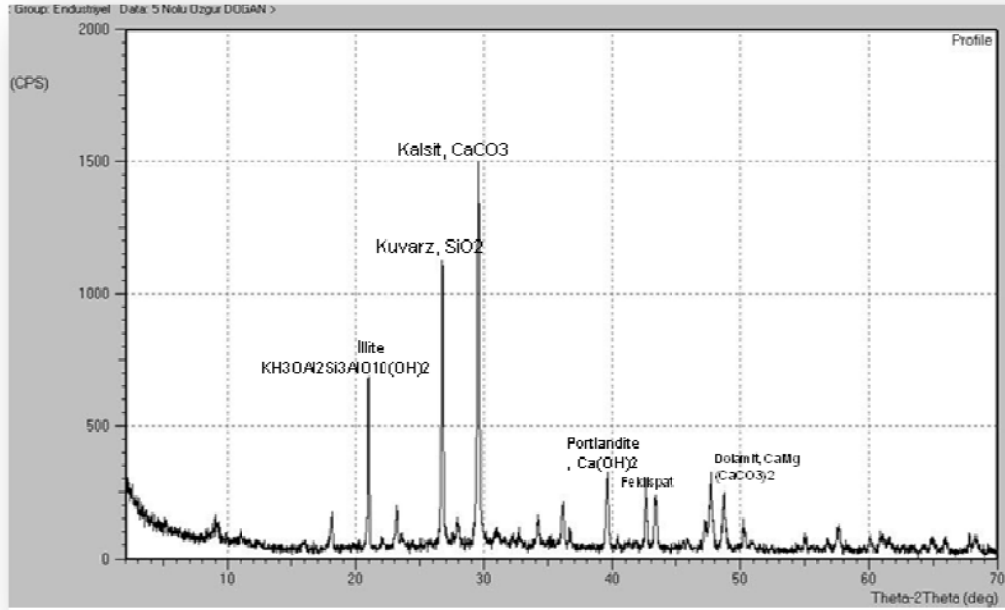
Şekil 6.14 Şahit numuneye ait X ışını difraksiyonu

% 1 Fosfat çamuru/çimento oranına göre hazırlanan D1 numunesinin X ışını difraksiyonu sonucunda beton malzemenin içerisinde bulunan maddeler çoktan aza doğru sıralanışına göre kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ), kuvarz ( $\text{SiO}_2$ ), portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), Dolamite ( $\text{CaMg}(\text{CaCO}_3)$ ), Feldispat ve İllite ( $\text{K}, \text{H}_3\text{OAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ ) olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.15).



Şekil 6.15 D1 numunesine ait X ışınımı difraksiyonu

% 20 Fosfat çamuru/çimento oranına göre hazırlanan D4 numunesinin X ışını difraksiyonu sonucunda beton malzemenin içerisinde bulunan maddeler çoktan aza doğru sıralanışına göre kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ), kuvarz ( $\text{SiO}_2$ ), illite ( $\text{K}, \text{H}_3\text{OAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ ), portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), dolamite ( $\text{CaMg}(\text{CaCO}_3)$ ) ve feldispat olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.16).



Şekil 6.16 D4 numunesine ait X ışını difraksiyonu

### Taramalı Elektron Mikroskobu ile Yapı Belirleme Çalışması

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile toz numunelerin ve kütle malzemelerin metalografik tekniklerle parlatılmış yüzey ve kesitlerinin veya kırık yüzeylerinin nanometre boyutuna kadar mikro yapısal ve morfolojik karakterizasyonu yapılabileceği gibi, yarı kantitatif mikro analitik yöntemle incelenmesi ve malzeme yapısında bulunan her türlü hatanın mikro analizi, malzemenin farklı bölgelerinde elementel kimyasal analiz, çizgi analizi, faz tespiti ve haritalaması, renkli kompozisyon görüntülemesi gibi teknikler kullanılarak incelenmesi ve farklı teknikler kullanılarak kristalografik analizi de mümkündür.

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

Taramalı Elektron Mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune  $10^{-4}$  Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

DeneySEL çalışmalar sonucunda solidifiye edilmiş beton blok içerisinde hapsolmuş fosfat çamurunun görünümü ve yapı değişikliği tayini SEM JEOL 6335F Taramalı Elektron Mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Cihaza ait teknik bilgiler Tablo 6.18’de verilmekte olup cihazın resmi ise Şekil 6.17’de gösterilmektedir.

Tablo 6. 18 Taramalı Elektron Mikroskobu teknik bilgileri

Cihazın markası ve modeli	JEOL 6335F SEM
Cihazın komponentleri	SEM Oxford Inst. Enerji Saçınımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS), Oxford Inst. Elektron Geri Yansıma Difraksiyonu (EBSD)
Kullanılan yazılım	Oxford-INCA/ISIS
Kullanılan Detektörler	İkincil elektron (SEI), Geri Yansıyan Elektron (BSE), EDS, EBSD
Elektron Tabancası	FEG (Field Emission Gun)
Hızlandırma Voltajı	0.5-30kV
Büyütme	10-500,000X
Ayırma gücü	15 kV’de 1.5 nm – 1 kV’de 5.0 nm.
Analiz hassasiyeti	atom no $\geq$ C



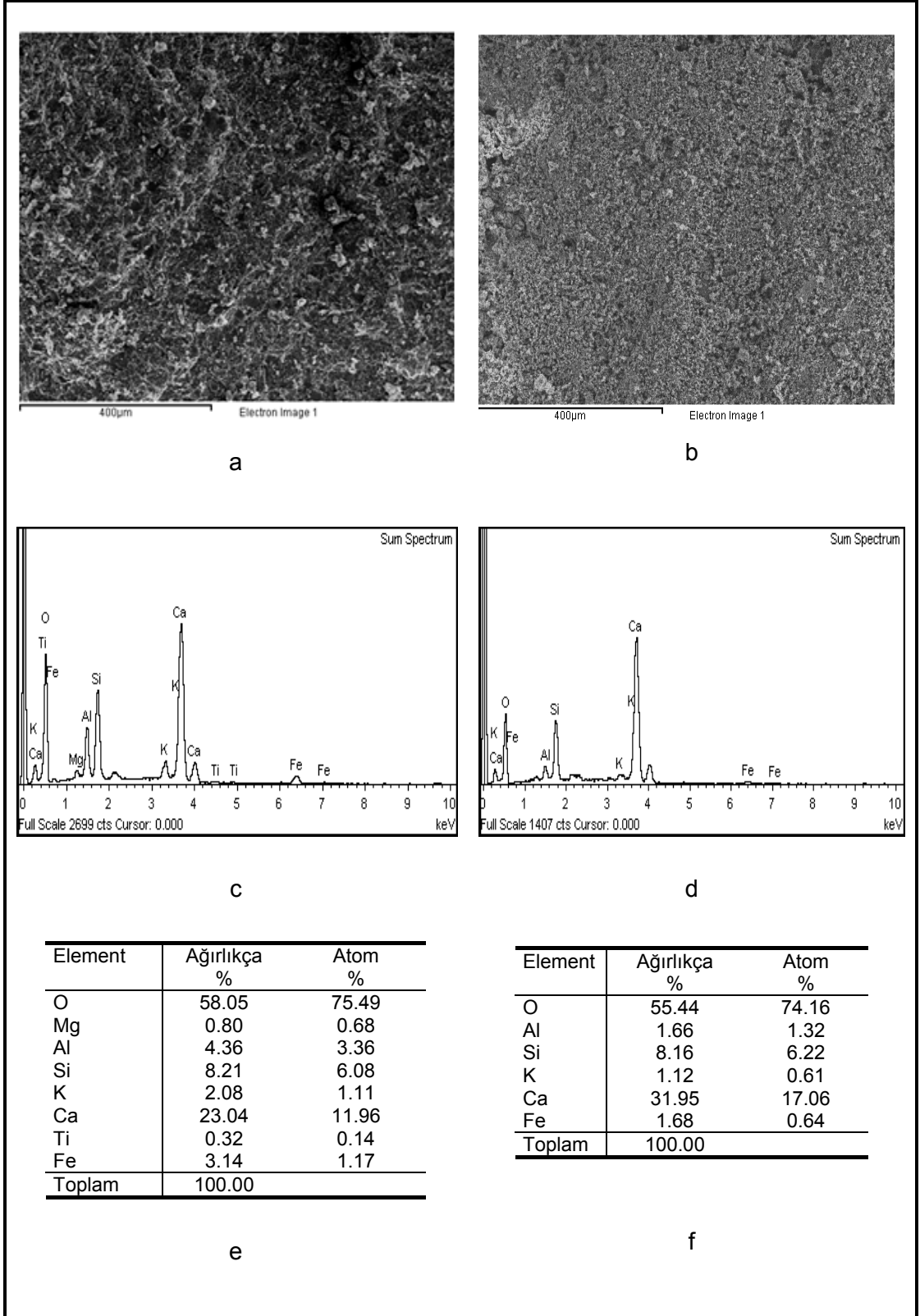
Şekil 6.17 SEM JEOL 6335F Taramalı Elektron Mikroskobu

### **Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri**

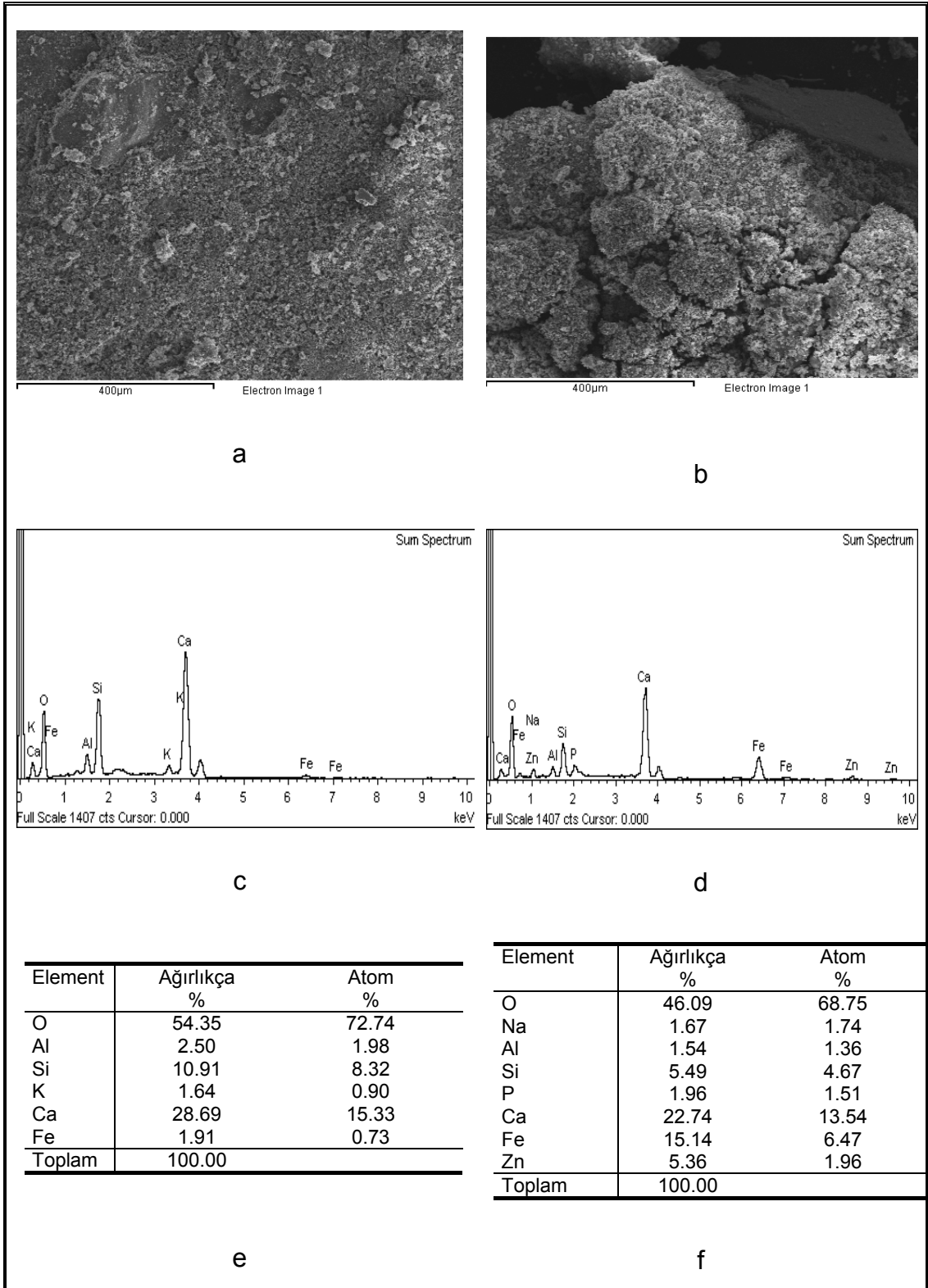
Taramalı Elektron Mikroskobu ile yapılan analizlerde şahit numune, en az fosfat çamuru/çimento karışım oranı % 1 ve en çok fosfat çamuru/çimento karışım oranı % 20 ile hazırlanan soldifikasyon ürünleri incelenmiştir.

Şahit numunenin taramalı elektron mikroskobu ile incelenmesi neticesinde beton malzemenin bileşenlerini oluşturan maddelere ait elementlere rastlanmış olup Şekil 6.18 (e) ve (f)'de görüleceği üzere kalsiyum (Ca), alüminyum (Al), silisyum (Si), potasyum (K), demir (Fe), az oranda magnezyum (Mg) ve titanyum (Ti) gibi elementler tespit edilmiştir.

% 1 fosfat çamuru/çimento karışım oranına göre hazırlanmış solidifikasyon ürününün beton bileşenlerinin bulunduğu bölgenin taramalı elektron mikroskobu ile incelenmesi neticesinde şahit numunede rastlandığı üzere beton malzemenin bileşenlerini oluşturan maddelere ait elementlere rastlanmış olup Şekil 6.19 (e)'de görüleceği üzere kalsiyum (Ca), alüminyum (Al), silisyum (Si), potasyum (K), demir (Fe) gibi elementler tespit edilmiştir.



Şekil 6.18 Şahit numuneye ait Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) ile yapılan analiz sonucu



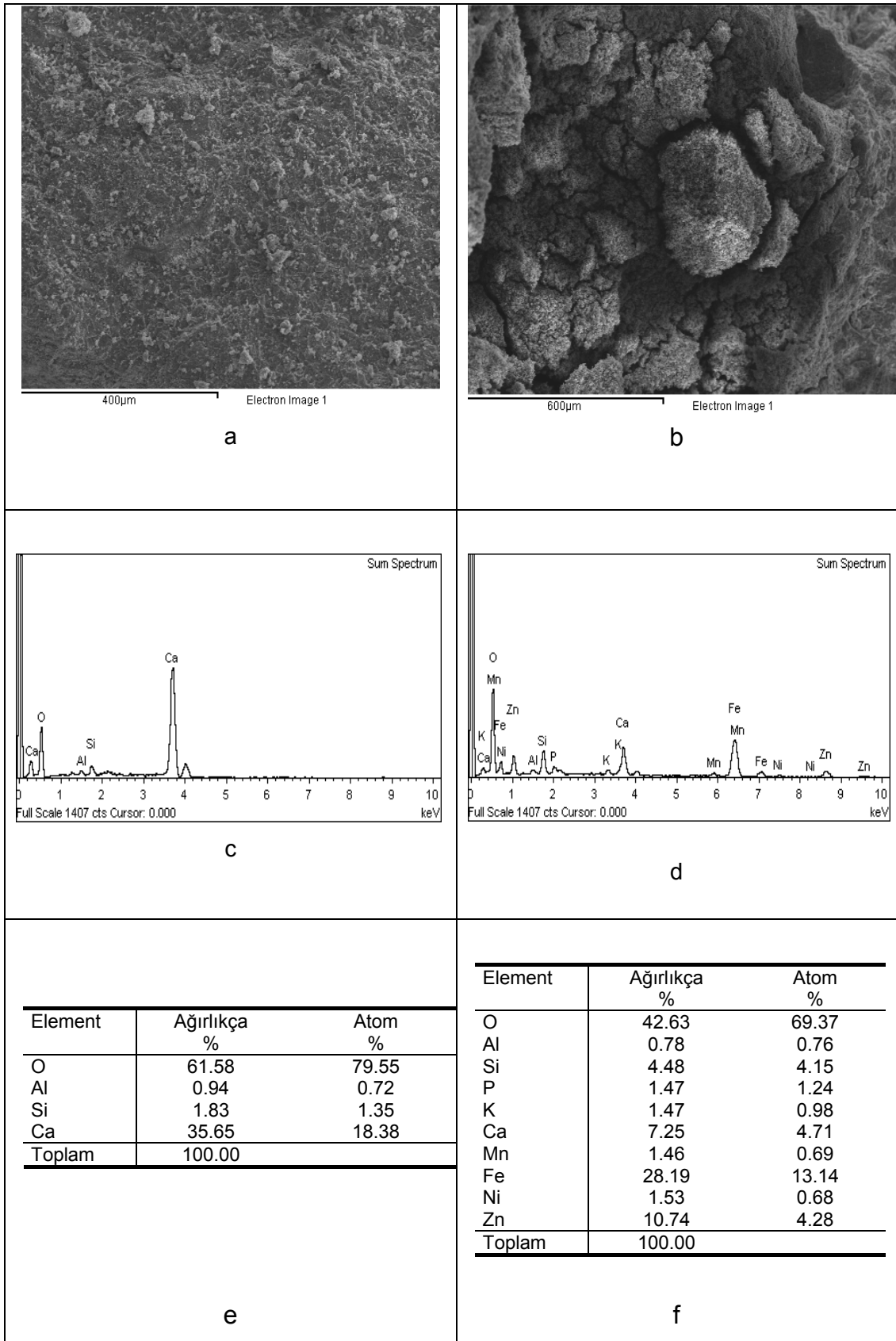
Şekil 6.19 D1 numunesine ait Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) ile yapılan analiz sonucu

Çinko fosfatın beton blok içerisinde hapsediğu bölgede inceleme yapıldığında ise beton bileşenlerini oluşturan maddelerdeki elementlere ek olarak Na, P ve Zn elementlerinin varlığına rastlanmıştır (Şekil 6.19 f).

Bu tespit fosfat çamurunun varlığının beton blok içerisinde mevcut yapısının korunarak partikül olarak hapsediğunun (mikro kapsülasyon) kanıtıdır. Şekil 6.19a ve Şekil 6.19b incelendiğinde beton bileşenlerin bulunduğu bölge tek parça ve pürüzsüz, çinko fosfatın hapsediğu bölge incelendiğinde ise pürüzlü bir yapı ve çatlaklar göze çarpmaktadır.

Aynı yorumları % 20 fosfat çamuru/çimento karışım oranına göre hazırlanmış solidifikasyon ürününün taramalı elektron mikroskopu ile incelenmesi neticesinde oluşan sonuçlara göre de yapmak mümkündür. Beton malzemenin bileşenlerini oluşturan maddelere ait element olarak kalsiyum (Ca), alüminyum (Al), silisyum (Si) gibi elementler tespit edilmiştir.

Çinko fosfatın beton blok içerisinde hapsediğu bölgede inceleme yapıldığında ise beton bileşenlerini oluşturan maddelerdeki elementlere ek olarak Na, P, Fe ve Zn elementlerinin varlığına rastlanmıştır (Şekil 6.20 f). Şekil 6.20 a ve Şekil 6.20 b incelendiğinde beton bileşenlerin bulunduğu bölge tek parça ve pürüzsüz, çinko fosfatın hapsediğu bölge incelendiğinde ise pürüzlü bir yapı ve çatlaklar göze çarpmaktadır.



Şekil 6.20 D4 numunesine ait Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) ile yapılan analiz sonucu

## 6.2 Çözünürleştirme Yolu ile Geri Kazanım

Çözünürleştirme yolu ile ayırma yöntemiyle fosfat çamurunun geri kazanılması için yürütülen deneysel çalışma üç önemli aşamada gruplandırılabilir. Bu aşamalar sırasıyla;

- Fosfat çamuru karakterizasyonu
- Uygun çözücünün seçimi
- Çözünme şartlarının belirlenmesi

olarak sıralanabilir.

### 6.2.1 Fosfat Çamuru Karakterizasyonu

#### 6.2.1.1. X Işını Florasans Spektrometre (XRF) Cihazı ile Yapılan İçerik Belirleme Çalışması

Kurutulmuş numuneler X Işını florasans spektrometre ile analiz edilerek kimyasal içeriği belirlenmiştir (Tablo 6.19).

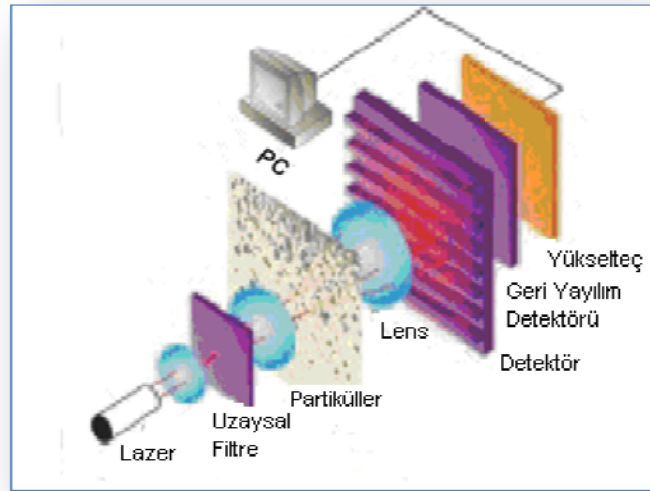
Tablo 6.19 Fosfat çamurunun XRF cihazı ile belirlenen kimyasal içeriği

Elementler, %					
Fe	Na	Ni	Zn	P	O
22.55	0.008	0.85	12.30	20.93	41.28

#### 6.2.1.2 Partikül Boyutu ve Nem Belirleme Çalışması

Fosfat çamurunun partikül boyutu belirleme çalışmasında Malvern Master Sizer 2000 lazer kırınım cihazı kullanılmıştır. Şekil 6.13b'de fotoğrafı görülen bu cihaz,  $\lambda = 0.633 \mu\text{m}$  dalga boyunda kırmızı renkli He-Ne lazer ışınları üretmekte olup, dört farklı mercek ile 0.02 – 2000  $\mu\text{m}$  arasındaki taneleri ölçebilmektedir (Malvern,2007). Bu çalışmada, odak uzaklığı 45 mm olan ters Fourier merceği kullanılmıştır.

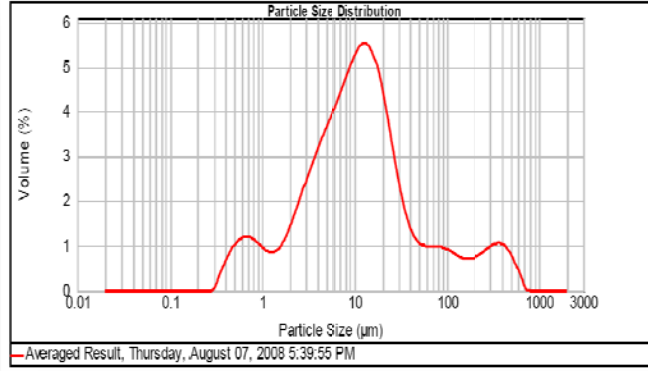
Bu cihaz ile emülsiyonlarda, süspansiyonlarda ve sıvılardaki tanelerde, organik, iletken ve magnetik numunelerde lazer difraksiyon yöntemiyle tane boyut dağılımı yapılabilmektedir. Cihazın prensibi hazırlanan örneğin, lazer ışını önünden geçirilerek, ışının kırılıp dedektör tarafından toplanması sonucu tane boyutunun belirlenmesi prensibine dayanır (Şekil 6.21).



Şekil 6. 21 Partikül dağılımı belirleme cihazı çalışma prensibi

Fosfat çamuru örneği,  $110 \pm 5$  etüvde kurutulduktan sonra taneler kırılmayacak şekilde lastik tokmakla nazikçe ezilip ufalanmış ve uygun bir dağıtıcı sıvı olarak seçilen distile su içerisine atılmıştır. Su içerisine konan örnek miktarı, cihazın belirlediği değer olan karartma (obscuration) değeri 10-20 aralığında olacak şekilde ilave edilerek belirlenir.

Ayrıca kurutulmuş fosfat çamurunun sahip olduğu partikül boyut dağılım grafiği ise Mastersizer 2000 cihazı kullanılarak oluşturulmuştur. Gafiğe göre ortalama partikül büyüklüğü  $10 \mu\text{m}$  olup dağılımı ise % 10'u  $0.3-2 \mu\text{m}$ , % 80'i  $2-50 \mu\text{m}$ , % 10'u  $50-1000 \mu\text{m}$  aralığında seyretmektedir (Şekil 6.22). Orijinal fosfat çamurunun nem içeriği ise % 65'dir (Tablo 6.20).



Şekil 6.22 Fosfat çamuru partikül boyut dağılımı

Tablo 6. 20 Fosfat çamurunun fiziksel özellikleri

	Partikül boyut dağılımı (%)		
Nem içeriği, %	0.3-2 µm	2-50 µm	50-1000 µm
65	10	80	10

Fosfat çamuru numunesi, sıcaklığı  $105 \pm 5$  °C'de tutulan etüvde sabit kütleye gelinceye kadar kurutulmuş, kurutma işleminden önce ve sonra yapılan tartımlar arasındaki kütle farkına bağlı olarak, nem miktarı hesaplanmıştır.

### 6.2.1.3 XRD ile Yapılan Mikro Yapısal Tayin Çalışması

Kurutulmuş fosfat çamuru numunesinin mineralojik yapısı XRD cihazı ile belirlenmeye çalışılmış fakat numunenin amorf yapıda olması sebebiyle kimyasal yapının belirlenmesinde zorluk yaşanmış ve analiz olumsuz sonuçlanmıştır. Amorf yapıyı gidermek için numuneye 950 C de kalsinasyon işlemi uygulanmış ve fosfat çamurunun mineralojik yapısını oluşturan bileşikler tespit edilmiştir. Kalsinasyon işlemi için kül fırını kullanılmıştır. Mineralojik yapının belirlenmesinde X-Işını Difraktometre (XRD) cihazı olarak ise Cu-X Ray tüpü ( $\lambda=1.5405$  Angstrom) ile birleştirilmiş SHIMADZU XRD-6000 cihazı kullanılmıştır .

950 °C de kalsinasyon işlemi uygulanmış fosfat çamurunun mineralojik yapısını oluşturan bileşikler tespit edilmiş ve Tablo 6.21’de verilmiştir.

Tablo 6. 21 Fosfat çamurunun kalsinasyon sonrası yapılan mineralojik analiz sonucu

Bileşikler	Bileşik Formülasyonu	Bileşik Oranı	Toz Difraksiyon Numarası
Demir Fosfat	$Fe_7(PO_4)_6$	44	49-1088
Çinko Fosfat	$Zn_2P_2O_7$	50	34-1275
Sodyum Demir Fosfat	$NaFeP_2O_7$	6	36-1454

#### 6.2.1.4 Yaş Yakma Yöntemi ile Kimyasal Analiz

Fosfat çamurunun Ni, Zn, Fe, Na içeriği, yaş yakma metodu ile çözünürleştirme işlemi uygulanarak kirleticilerin sıvı faza geçirilmesini takiben Atomik Absorbsiyon Spektrometre cihazı ile fosfor içeriği ise yaş yakma yöntem ile belirlenmiştir.

Yaş yakma yönteminde numunelerin metal içeriğini belirlemek için analiz ön hazırlığı olarak parçalama ve çözünürleştirilerek çözeltiye alma işlemlerinin yapılması amacıyla Milestone marka Ethos Touch model mikrodalga yakma fırını kullanılmıştır.

Ağır metal analizlerinin ölçülmesinde Varian marka Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre cihazı kullanılmıştır

Atomik absorpsiyon spektrometresi cihazında numune alevin içerisine püskürtülür ve atomize edilir. Monokromatörden gelen bir ışık demeti alev yönlendirilir ve alev içerisinde atomlarına ayrılmış olan element tarafından absorbe edilen ışık miktarı dedektör tarafından ölçülür. Her element için karakteristik olan dalga boyunda absorbe edilen enerjinin miktarı numune içerisindeki elementin

konsantrasyonu ile orantılıdır. Bu yöntem ağır metal parametreleri için uluslararası kabul görmüş bir ölçüm yöntemidir (Standard Methods, 2005).

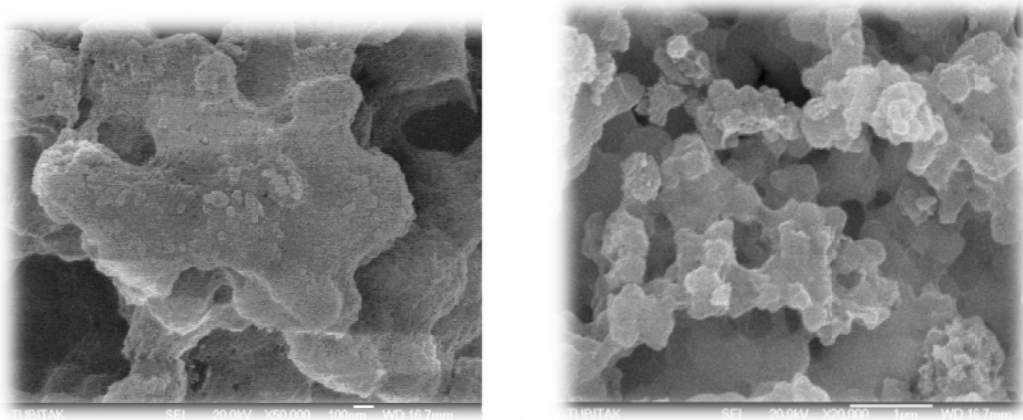
Yaş yakma metodu ile çözünürleştirme işlemi uygulanarak sıvı faza geçirilerek Atomik Absorbsiyon Spektrometre cihazı ile yapılan Ni, Zn, Fe, Na içeriği ve yaş yakma yöntem ile yapılan toplam fosfor içeriği analiz sonuçları Tablo 6.22'de verilmiştir. Buna göre konsantrasyonlar Ni, Zn, Fe, Na ve toplam fosfor içeriği sırasıyla 7415 mg/kg, 94000 mg/kg, 186000 mg/kg, 27000 mg/kg ve 150400 mg/kg'dır.

Tablo 6. 22 Kimyasal analiz sonuçları

Parametreler (mg/kg)				
Ni	Zn	Fe	Na	Total P
7415	94000	186000	27000	150400

### 6.2.1.5 Taramalı Elektron Mikroskobu ile Yapılan Çalışma

Taramalı Elektron Mikroskobu ile çekilen 1  $\mu\text{m}$  ve 100 nm ölçekli fotoğraflar ise Şekil 6.23'de verilmektedir.



Şekil 6.23 SEM kullanılarak çekilen fosfat çamuru fotoğrafları

## 6.2.2 Uygun Çözücünün Seçimi ve Çözündürme Şartlarının Belirlenmesi

Fosfat çamurunun içeriğinin metal fosfatlardan oluşması sebebiyle çözünürleştirme çalışmasında kullanılacak asidin fosforik asit olarak  $H_3PO_4$  seçilmesi, çözünürleştirme işleminden sonra çözeltiliye geçmesi istenen iyonların Zn ve  $PO_4$  iyonları olması gerçeği ile doğrudan ilişkilidir. Bu sebeple HCl veya  $H_2SO_4$  gibi alternatif asitlerden gelebilecek Cl ve  $SO_4$  gibi iyonların geri kazanım sonucu elde edilecek çözeltiliye girmesi engellenmiştir. Bu sebeple çözücü asit olarak  $H_3PO_4$  seçilmiştir.

Çözünme şartlarının belirlenmesinde çözünmeye etki eden faktörlerin incelenmesi önemli olacağı düşüncesi ile fosfat çamurunun çözündürme işleminde reaksiyon süresi, pH ve sıcaklıkla ilgili davranışları ve ilişkileri incelenmiştir. Fosfat çamuru içerisinde bulunan yaklaşık % 44 oranındaki  $FePO_4$ 'ın çözünürlüğünün sıcaklık ile ters orantılı olması sebebiyle çözünme işleminde çözeltiliye uygulanan sıcaklık maliyetler ve çözeltilinin buharlaşması da dikkate alınarak mümkün olduğu kadar yüksek sıcaklıkta yapılmaya çalışılmıştır.

Çözündürme işlemi soğutucu sirkulatöre bağlı 150 ml hacimli cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık silikon yağ banyosu içerisinde dijital çift ısı ile kontrol edilerek sabit olarak tutulmuştur. Reaksiyon karışımı manyetik karıştırıcı ile sabit olacak şekilde sağlanmıştır. Çözündürme işlemine etki edebilecek parametreler olarak düşünülen ve uygulanan reaksiyon süresi, pH ve sıcaklıklara ait bilgiler Tablo 6.23'da verilmiştir.

Tablo 6. 23 Deneyleerde kullanılan parametreler

Parametre	Değer
pH	1.70, 2.00
Reaksiyon Sıcaklığı, C	40 , 95
Katı/Sıvı oranı, g/100ml	10
Reaksiyon Süresi, saat	2, 6

Çözündürme işleminin gerçekleştiği düzenek Şekil 6.24’de gösterilmiştir.

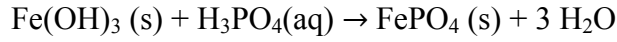


Şekil 6.24 Çözündürme işleminin gerçekleştiği düzenek

Çözündürme işlemi 10 gr kuru fosfat çamuru fosforik asit ve deiyonize su ile 100 ml olarak hazırlanan ve pH değeri  $2.00 \pm 0.01$  ve  $1.70 \pm 0.01$  olan çözeltilerde farklı sıcaklıklarda 2 saat ve 6 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. pH 1.70 seviyesinde çinko fosfatın çözünüp sıvı faza geçtiği, demir fosfatın ise bu pH değerlerinde çözünemeyip katı faz içerisinde kaldığı tespit edilmiştir. Sıcaklık artışı da çinko

fosfatın çözünürlüğünü arttırırken demir fosfatın çözünürlüğünü negatif yönde etkileyerek katı faz içerisinde kalmasını sağlamıştır. Trivalent demir formu fosforik asit çözeltisi içerisinde çözünmemesine rağmen düşük pH değerlerinde çözelti içerisindeki konsantrasyonlarda artış sağlamaktadır. Sıvı çözelti içerisine demir iyonlarının geçişini engellemek için pH değerini belirli bir seviyeye kadar indirmek mümkün olmuştur. Bu da aynı zamanda çinko fosfatın tamamının çözeltiliye geçmesinde engelleyici rol oynamış ve geri kazanım verimini etkilemiştir.

Çözelti içerisindeki fazla fosforik asit bir miktar demir iyonlarının da çözeltiliye kabul edilemeyecek oranda geçmesine sebebiyet verebilir. Bu durumda trivalent formundaki demir iyonlarının ilavesi ile denge bozularak demir fosfatın çökelti oluşturması sağlanabilir. Reaksiyon aşağıda gösterilen reaksiyon şeklinde gerçekleşir.



Bu reaksiyonla çözelti içerisindeki fazla fosforik asit seviyesinde azalma olarak, reaksiyonda hızlanma gerçekleşir ve demir fosfatın çökmesi sağlanarak çözelti içerisinde demir iyonlarının uzaklaştırılması sağlanır. Yürütülen deneysel çalışmada, çözeltiliye geçen demir iyonlarının çözeltiliye geçtikten sonra trivalent demir iyonu ilavesi ile uzaklaştırılması yerine optimum çözüldürme şartlarının belirlenmesi ile demir iyonlarının çözeltiliye geçmesi engellenmiştir.

Ayırma işlemi olarak santrifüj yöntemi uygulanmıştır. Bu işlem zor çözünen çökeltilerin ve süspansiyon halinde kalmış taneciklerin santrifüj kuvveti altında ayrılıp santrifüj tüpünün dibine yapışması sağlanarak yapılmıştır.

Çözelti ve çökelti laboratuvar ölçekli santrifüj cihazı ile birbirinden ayrılarak üst fazdaki çözelti ayrı bir behere alınarak süzölmüştür. Santrifüj işleminde birbirine özdeş ve kütleleri eşit, karşılıklı olarak yerleştirilmiş 4 santrifüj tüpü ile çalışılmıştır. Ayırma işlemi için santrifüj cihazı 4000 rpm devir, 10 dakika süre ile çalıştırılmış ve ayırma işlemi gerçekleşmiştir.

### 6.2.2.1 Çözündürme Şartlarının Belirlenmesi

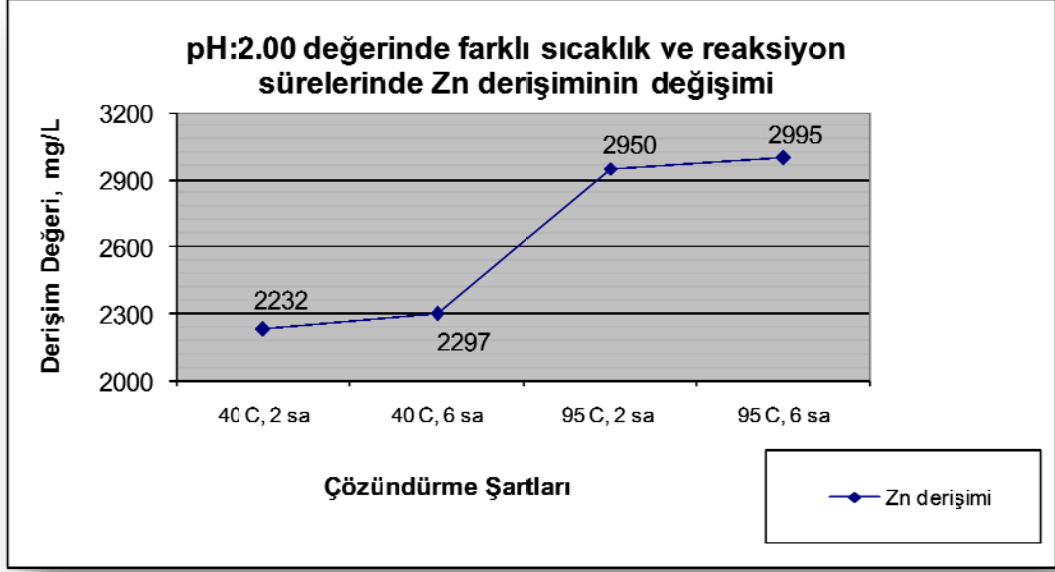
ZnPO<sub>4</sub> in çözünürlüğünün sıcaklıkla doğru orantılı olması yüksek sıcaklıklarda çalışılması ZnPO<sub>4</sub> in çözülmesinde olumlu sonuç vermiş ve uygun çalışma sıcaklığı olarak 95 C tespit edilmiştir. Uygun pH ve fosforik asit dozlama miktarı ise farklı değerlerdeki pH ve dozlama miktarları ile deneme çalışmaları yapılarak belirlenmiş olup uygun pH 1.7, % 68 lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dozlama miktarı ise 0.3 ml/l olarak belirlenmiştir.

Farklı reaksiyon süresi, pH ve sıcaklıklarda gerçekleştirilen katı sıvı faz ayırma işlemleri sonucunda elde edilen çözelti içerisindeki Zn<sup>+2</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, Fe, ve Ni konsantrasyonlarındaki değişimler Tablo 6.24'de verilmiştir.

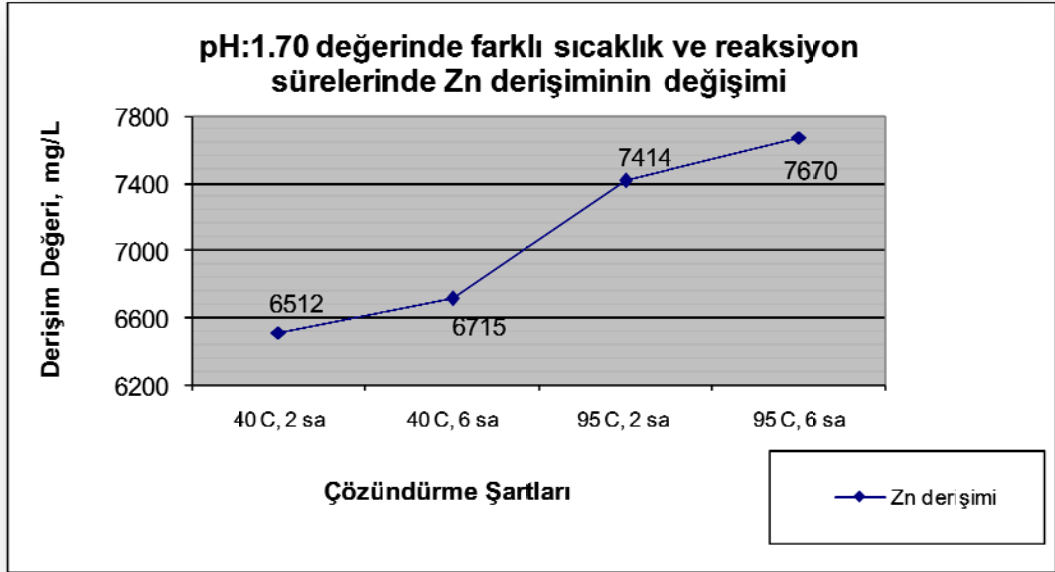
Tablo 6. 24 Reaksiyon süresi, pH ve sıcaklık değişimine bağlı olarak Zn, PO<sub>4</sub>, Fe ve Ni konsantrasyonlarındaki değişim

Parametreler	Çözündürme şartları							
	pH = 2.0				pH = 1.7			
	40 °C		95 °C		40 °C		95 °C	
	2 saat	6 saat	2 saat	6 saat	2 saat	6 saat	2 saat	6 saat
<b>Zn</b>	2232	2297	2950	2995	6512	6715	7414	7670
<b>PO<sub>4</sub></b>	24870	25057	16950	17808	50105	51060	51988	53675
<b>Fe</b>	71	80	8.5	9.3	210	232	28	30
<b>Ni</b>	290	330	300	366	450	495	590	614

pH 2 değerinde 2 saat ve 6 saat reaksiyon sürelerinde 40 °C ve 95 °C sıcaklıklarda sıvı faza geçen Zn derişimi izlenmiş ve sıcaklık ile derişimin arttığı gözlenmiştir (Şekil 7.25). Reaksiyon sürelerine göre karşılaştırma yapıldığında 2 saat reaksiyon süresinde sıvı faza geçen Zn derişimi ile 6 saat reaksiyon süresi sonunda sıvı faza geçen Zn derişim değerlerinin birbirine yakınlığı dikkati çekmiş ve derişim değerinde fazla bir artış gözlemlenmemiştir. Buna göre pH 2 değerinde en uygun çözündürme şartı 2 saat reaksiyon süresi ile 95 °C sıcaklık olabileceği düşünülmüştür.

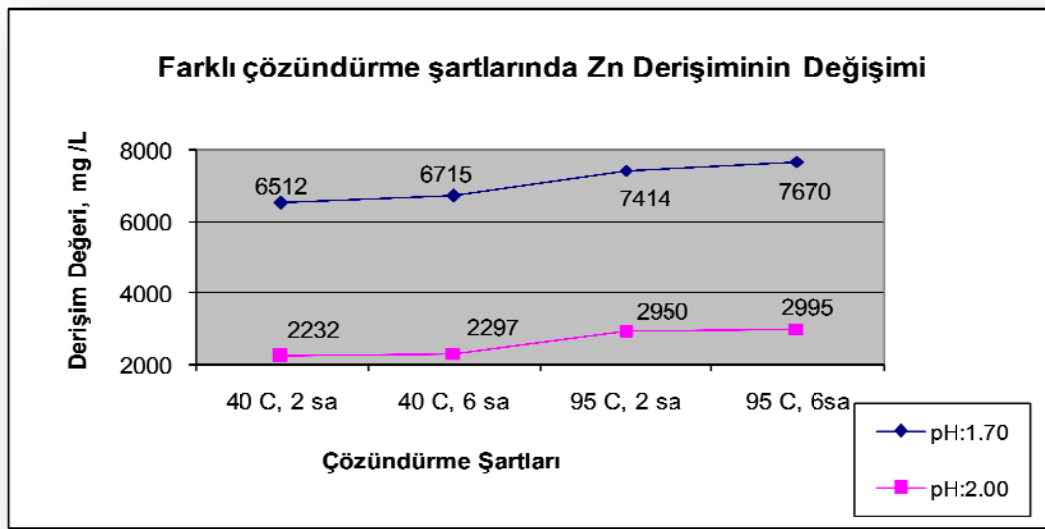


Şekil 6.25 pH 2 değerinde farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde Zn derişiminin değişimi

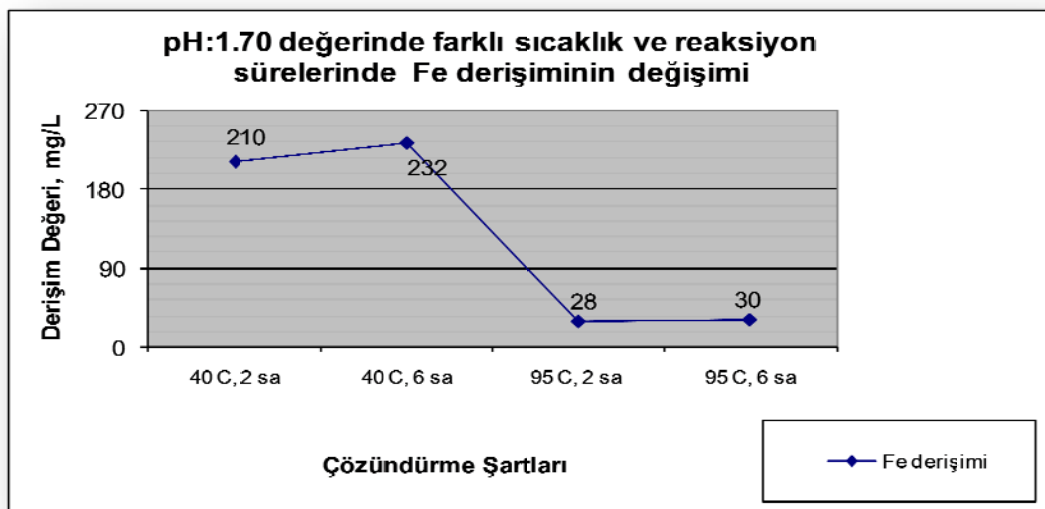


Şekil 6.26 pH 2 değerinde farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde Zn derişiminin değişimi

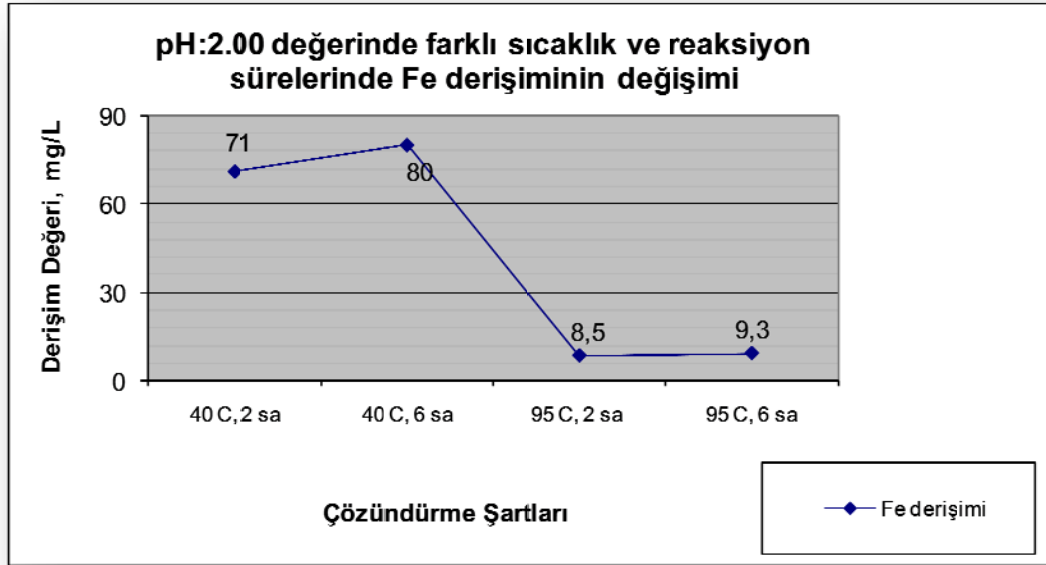
Sadece pH değerinde yapılan bir değişiklik ile denenen benzer çalışmada da sıcaklığın etkisi olumlu yönde belirgin olarak tespit edilmiştir. Reaksiyon süresindeki artışın Zn derişiminin artışına etkisi sıcaklık artışının Zn derişiminin artışına olan etkisi kadar olmamıştır (Şekil 6.26). pH 1.70 olarak çalışılan bu denemede Zn derişimi tüm çözündürme şartlarında pH 2 değerinde elde edilen Zn derişimlerinin üzerinde yer aldığı gözlemlenmiştir (Şekil 6.27). Elde edilen sonuçlara göre en uygun çözündürme şartlarınının pH 1.70 değeri, 2 saat reaksiyon süresi, ve 95 °C sıcaklık olması gerektiği belirlenmiştir.



Şekil 6.27 Farklı pH değerlerinde çözündürme şartlarına göre Zn Derişimi değışimi



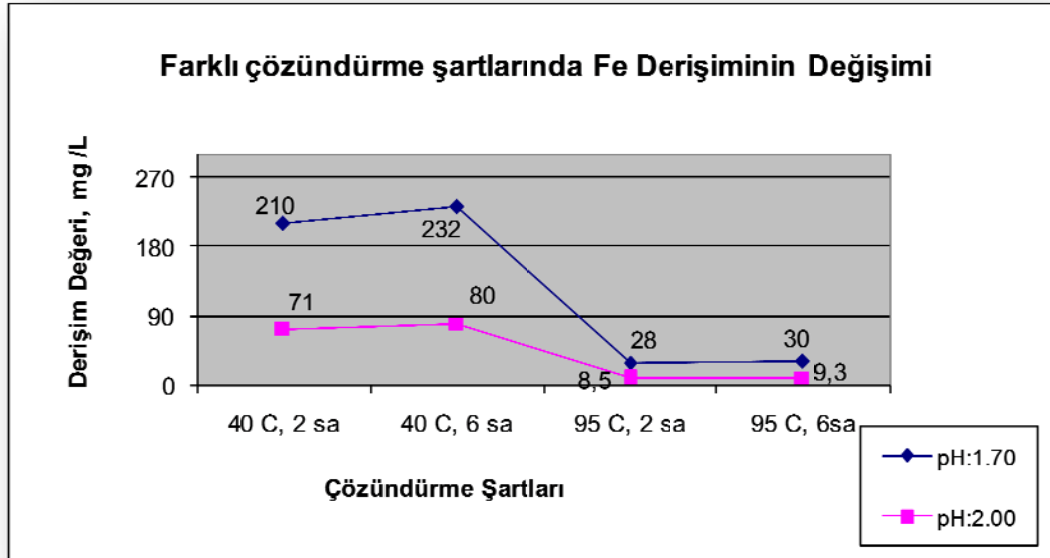
Şekil 6.28 pH 1.70 değerinde farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde Fe derişiminin değışimi



Şekil 6.29 pH 2.00. değerinde farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde Fe derişiminin değışimi

Çözündürme şartlarının belirlenmesi çalışmalarında aynı çözündürme şartlarında deneme yapılmış ve sıvı faza geçen Fe derişimi izlenmiştir. Farklı iki pH değerinde (pH 1.70 ve pH 2.00) yapılan çalışmalarda reaksiyon sürelerine göre karşılaştırma yapıldığında 2 saat reaksiyon süresinde sıvı faza geçen Fe derişimi ile 6 saat reaksiyon süresi sonunda sıvı faza geçen Fe derişim değerlerinin birbirine yakınlığı dikkati çekmiş ve reaksiyon süresine orantılı olarak Fe derişim değerinde bir miktar artış gözlemlenmiştir. Sıcaklık artışı ile Fe derişimi incelendiğinde ters orantılı bir ilişki olduğu ve 95 °C sıcaklıkta Fe derişiminin minimum seviyelerde olduğu tespit edilmiştir(Şekil 6.28 ve Şekil 6.29).

Sıvı faza geçen Fe derişiminin azlığı yapılan çözündürme işlemine bağlı olarak gerçekleştirilen madde ayırmanın kalitesini artırmak bakımından çok büyük önem arz etmektedir. Buna göre en düşük Fe derişiminin gerçekleştiği çözündürme şartlarının en uygun olduğu aşıkardır. Fakat pH 1.70 değeri ile yapılan çözündürme işleminde elde edilen 28 mg/L Fe derişim değeri tolere edilebilecek limitlerde olup kabul edilebilir (Şekil 6.30).



Şekil 6.30 Farklı pH değerlerinde çözümdürme şartlarına göre Fe Derişimi değişimi

Tüm yapılan bu çalışmalar ışığında fosfat çamurundaki Zn iyonlarını fosforik asit yardımıyla çözümdürüp Fe iyonlarının çözeltilinin içerisinde çökelek olarak kalmak suretiyle ayırma işleminin yapılabileceği çözümdürme şartları belirlenmiştir. Sonuçlara göre pH 1.70, 95 C sıcaklık ve 2 saat reaksiyon süresi en uygun çözümdürme şartları olarak belirlenmiştir.

### 6.3. Fosfat Çamurunun Gübre Olarak Geri

#### Kazanılması

##### 6.3.1. Genel

Toprak canlıları besleyen temel bir kaynaktır. Toprak zaman içerisinde erozyon gibi dış etkilerle veya üzerine ektiğimiz ürünleri besleyerek verimli olma özelliğini kaybetmektedir. Toprakta eksilen bu besin maddelerini giderici uygulamaya gübreleme denilmektedir.

Her tarım üreticisi için toprak işleme, sulama, zararlılarla mücadele, gübreleme gibi tarımsal işlemler üzerinde durulması gereken faaliyetler olmakla beraber gübreleme; üretici için ürünün miktarını ve kalitesini belirleyen en önemli bir faktördür.

Bitkiler besinlerinin büyük bir kısmını topraktan kökleri vasıtasıyla alırlar. Toprakta, yetiştirilen bitkilerin ihtiyacını karşılayacak miktarda besin maddesi yoksa, gübreleme vasıtasıyla toprağa bitki besin maddesi verilmesi gerekir. Toprak eğer beslenmezse, bir süre sonra besin maddelerinin eksilmesi nedeniyle üretim azalır. Yeterli ve kaliteli ürün alabilmek için toprağın beslenmesi gerekir.

Gübreleme yapmadan önce tarım yapılacak toprağın özelliklerinin bilinmesi, eksik ve fazla bitki besin madde miktarlarının belirlenmesi gerekmektedir. Tarım yapılan topraklarda her yıl hasat edilen ürünle birlikte topraktan bitki besin maddeleri alınmaktadır. Bunun yanında sulama ve yağmur ile yıkanan ve erozyonla kayba uğrayan bitki besin maddeleri toprağı yoksullaştırmaktadır. Her yıl eksilen bu bitki besin maddelerinin tespit edilmesi ve kuralına uygun bir şekilde gübreleme yaparak tekrar yerine konması gerekmektedir.

Bitkiler yaşamlarını devam ettirebilmek, gelişmek ve ürün verebilmek için kökleri ve yapraklarının yardımı ile birtakım bitki besin elementlerini kullanırlar. Bu elementlerin içerisinde bazıları bitkiler için zorunlu olanlardır. Zorunlu bitki besin elementlerinin bir kısmı fotosentez yoluyla yapraklar tarafından havadan, diğer bitki besin elementleri ise bitki kökleri aracılığı ile topraktan alınır.

Bitkilerin beslenmesi için mutlaka gerekli olan bu besin elementler makro elementler ve mikro elementler olarak ikiye ayrılırlar.

- Makro elementler: Bitkiler tarafından topraktan en çok alınan karbon (C), hidrojen, oksijen (O), azot (N); fosfor (P), potasyum (K), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), kükürt (S) gibi elementlere makro elementler denir.
- Mikro elementler: Bitkiler tarafından diğer elementlere göre daha az miktarlarda kullanılan ve makro elementler kadar öneme sahip olan demir (Fe), çinko (Zn), mangan (Mn), bor (B), bakır (Cu), molibden (Mo), klor (Cl), gibi elementlerdir.

Yukarıda sayılan bitki besin elementlerinden karbon, oksijen ve hidrojen bitki kuru ağırlığının yaklaşık % 95 'ini oluştururlar. Diğer elementler ise bitki kuru ağırlığının yaklaşık % 5 ini oluşturur. Karbon ve oksijen fotosentez yoluyla direk havadan alınır. Hidrojen ise bitkiye verilen suyun yapısında bol miktarda bulunduğu için eksikliği yaşanmaz. Diğer elementler ise doğrudan topraktan alınır. Eksiklikleri durumunda bitki gelişmesi geriler. Bu eksik besinler gübreleme aracılığı ile giderilir (Demir M., 2010).

### 6.3.2 Tarımda Çinko Uygulamaları

Çinko (Zn) eksikliği dünyanın birçok yerinde yetiştirilen tarımsal ürünlerde en yaygın olarak görülen mikro element problemlerindendir (Genç ve ark., 2006).

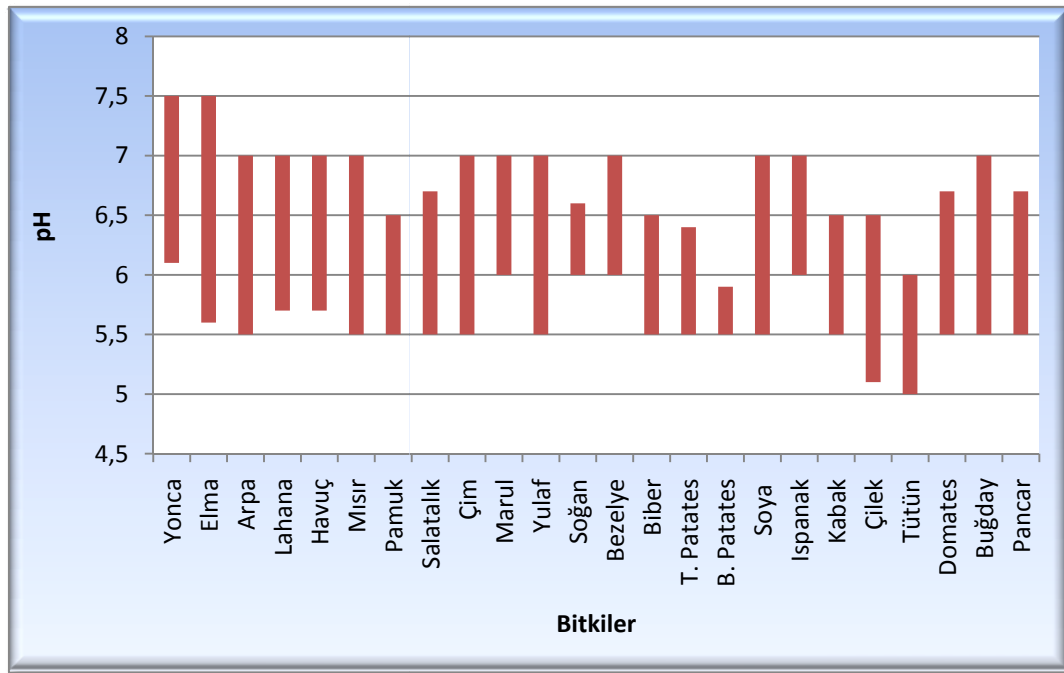
Türkiye’de de topraklarda ve bitkilerde Zn eksikliği en yaygın mikro element problemlerinin başında gelmektedir (Çakmak ve ark., 1999a). Eyüpoğlu ve ark (1994) tarafından, Türkiye’deki tarım yapılan arazilerin % 50’sinde Zn eksikliği olduğu ve özellikle Orta Anadolu topraklarında bu eksikliğin yoğun olduğu bildirilmiştir. Bu bölgede, toprağın  $\text{CaCO}_3$ ’ca zengin olması, pH’sının 7.5-8.1 arasında olması ve kuraklık Zn’nun toprakta hareketliliğini sınırlayan en önemli etkenlerdir (Çakmak 1999a).

#### 6.3.2.1 pH Değerinin Toprak Verimine Etkisi

pH değerinin yüksek olması besin elementlerinin bitkiler için faydalanılabilirliğini büyük ölçüde azaltmaktadır. pH yükselmesi ile topraktaki mikro organizma faaliyeti azalmaktadır. Mikro organizmalar toprağın, bitki gelişimi ve büyümesinde uygun verimli bir ortam haline dönüşmesinde çok önemli bir rol oynarlar. Mikro organizma popülasyonlarının çoğunluğu, toprağın biyolojik aktivitesini oluşturan fonksiyonlarını, nötr civarındaki pH değerlerinde ideal bir biçimde yerlerine getirirler.

Toprak pH' nın yükselmesi durumlarında bazı önlemler alınarak, bitkiler için ideal olan sınırlara getirilir. (İdeal sınırlar: 6,0 – 6,5 aralığıdır) Türkiye topraklarının çoğunluğu kireçli olduğundan, pH değerleri genelde yüksektir. Bu bakımdan genelde ülkemizin tarım topraklarında daha çok pH değerinin nasıl düşürüleceği üzerinde durulur (Doğu Karadeniz yöresitoprakları hariç).Yüksek pH’lı toprakların genellikle verimsiz olmasının baş nedeni yüksek pH’nın fosfor ve iz elementlerin (demir, mangan ve çinko) toprakta hareket etmez hale gelmesine yol açması ve buna ilave olarak bu tür topraklarda yüksek miktarlarda sodyum bulunabilmesidir.

Toprağın pH değeri; toprağın fiziksel, kimyasal, mikrobiyolojik özellikleri üzerinde etkilidir. Bu nedenle bitkisel üretimde gübreleme yönünden birim alandan yüksek ve kaliteli ürün elde etmek için, bitkinin kılcak kök bölgesindeki toprak tabakasının pH değerinin bitkinin iyi geliştiği pH değerinde olması gerekir. Yüksek pH'lı toprakların verimi pH'ını düşürerek iyileştirilebilir. Ancak böyle toprakların etkin bir biçimde düzeltilmesi toprağın alkalinite (baziklik) yapısı ve düzeyine, sulama suyunun kalite ve miktarına, toprak tipine ve yetiştirilen mahsule bağlıdır. Her bir bitkinin optimum gelişimi için gerekli pH değeri farklıdır. Ancak bitki besin maddelerinin çoğunluğunun en fazla alınabilirliği pH 5.5 ile pH 6.5 arasındaki pH değerlerinde gerçekleşmektedir. Şekil 6.31'de bazı bitkilerde bitki besin maddelerinin alımında optimum toprak pH değerleri verilmiştir.



Şekil 6.31 Bitki besin maddelerinin alımında gerekli optimum pH değerleri (Fluid Fertilizer Manual, 1985).

Toprak pH'sının yüksekliğinin mahsulün verimini kısıtlayan bir faktör olduğu gerçeğinden yola çıkılarak pH değerinin uygun seviye getirilmesi verimi artırmak için önem arz etmektedir.

Toprağın pH değerini düşürebilmek için kullanılabilecek kaynakların başında kükürtlü bileşikler gelmektedir. Kükürt kaynakları aşağıda verilmektedir.

- Elementel Kükürt
- Sülfürik Asit
- Amonyum Sülfat
- Kalsiyum Sülfat (Alçı)
- APS (20-0-0-40S)
- THIO-SUL (12-0-0-26S)

Topraktaki yüksek pH problemini çözümlenmede kükürt'ün önemi büyüktür. Kükürt'ün toprağı asitleştirme etkisi vardır. Kükürt su ve oksijen bulunan ortamlarda toprak bakterileri (Thiobacillus spr) tarafından oksidasyona uğratarak, sülfürik aside dönüşür ve böylece toprak pH'sını düşürerek toprakta bağlanmış bitki besin maddelerinin bitki tarafından alınabilir hale gelmesini sağlar.

### 6.3.2.2 Besin Elementlerinin Bitkilerin Gelişimine Etkileri

Bitki büyümesinde 16 mineral elementin gerekli olduğu kabul edilmektedir. Makrobesin elementleri olarak adlandırılan ve bitkiler tarafından göreceli olarak yüksek konsantrasyonlarda kullanılan 9 mineral elementi; C, H, O, N, P, K, Ca, Mg ve S' dir. Mikrobesin elementleri olarak adlandırılan diğer 7 mineral elementi Fe, Mn, Zn, Cu, B, Mo ve Cl çok düşük konsantrasyonlarda gerekli olup genellikle enzim molekülleri bileşenleridir. Makrobesinler ise bitkilerde bulunan protein ve nükleik asitler gibi organik maddelerin bileşenleridir. Asıl besin elementlerini içeren minerallerin topraktaki konsantrasyonları yetersiz veya yüksek oranlarda olduğu zaman, bitki gelişimi ve verimliliğini ters yönde etkileyebilir. Makro ve mikro besin elementleri konsantrasyonunun yetersiz olduğu topraklarda organik toprak kondisyonlayıcıları kullanılmalıdır. Se, B, Al, Mn, Fe, S, Ba, Ni, Cu, Zn ve Pb konsantrasyonları fazla ise toksik etki (zehirlenme) yaratır.

Mikro besin elementlerinden olan çinkonun bitki gelişimine faydaları aşağıda sıralanmıştır.

- Birim alandan alınan ürün miktarını artırır
- Toprak pH'ını düzenler
- Yapraklardaki sararmaları, erken dökülmeyi ve küçülmeyi önler

- Bitkinin soğuğa karşı direncini artırır
- Meyve ağaçlarında meyve tutmayı artırır
- Meyvenin görünüşünü güzelleştirir, şekil bozukluğunu önler
- Sürgün sayısını artırır, bodurlaşmayı önler
- Su tutma kapasitesini artırır ve bitkinin kuraklıktan daha geç etkilenmesini sağlar
- Hububatların boyunu ve sap kalınlığını artırır
- Çayır ve meralarda otların sararmasını önler, hızlı büyütür ve bol ot oluşumunu sağlar

Çinkonun bitki türlerine göre toprağa uygulanması gereken doz miktarı ise Tablo 6.25’de verilmiştir.

Tablo 6.25 Bitki türlerine göre toprağa uygulanması gereken çinko dozları

Bitki Türü	Uygulama dozu ve şekli
Buğday, arpa, çeltik, mısır, şeker pancarı, ayçiçeği, yerbıstığı	700 - 900 g / dekar kuru veya sulandırılarak, banda serpererek veya ekimden önce toprağa karıştırılarak.
Narenciye, elma, armut, kayısı, şeftali, kiraz, erik, vişne, muz, fındık, ceviz, bağ ve diğerleri	Ağaç başına 100 g çinko, ilkbahar başlarında (ağaçlara su yürümeden) önce gövdeden 50-60 cm serpilerek toprakla karışması sağlanmalıdır.
Çay	Mart başında ocakların etrafına dekara 900g, Haziran ayında dekara 500g serpilmelidir.
Patates	Dekara 700-900 g, ekim öncesi toprağa karıştırılarak dozaj değişmemek kaydıyla suda çözülerek de verilebilir.
Pamuk	Kuru veya sulandırılarak ekimden önce dekara 900-1000g, banda serpererek veya toprağa karıştırılarak.
Domates, biber, kavun, karpuz, çilek, havuç, lahana, karnıbahar gibi yeşil yapraklılar ve diğerleri, çimen	Dekara 500-700g, ekim veya dikimden önce toprağa karıştırılarak.

### 6.3.2.3 Çevresel Etkiler

Tarım alanlarında kullanılabilecek sulama suları için kirletici parametrelerin etkisini azaltmak amacıyla kısıtlamalar getirilmiştir. 7 Ocak 1991 tarihli ve 20748 sayılı Resmî Gazete’de yayınlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği’nde sulama sularında izin verilen maksimum ağır metal ve toksik

elementlerin konsantrasyonları belirlenmiştir. Fosfat çamurunun içeriğinde çinko ve nikel ağırmetalleri bulunduğu bilinmektedir. Çinko fosfatın geri kazanılarak sıvı gübre olarak kullanılması için oluşturulacak çözeltinin içereceği Ni ve Zn konsantrasyonları izin verilen maksimum konsantrasyon değerlerini aşmayacak şekilde hazırlanması gerekmektedir. Ayrıca uygulama aşamasında da birim alana verilebilecek maksimum Ni ve Zn miktarlarını da aşmamalıdır. Elde edilen çözeltinin karıştırılıp sulamada kullanılacak olan suyun sağlaması gereken sınır konsantrasyon değerleri Tablo 6.26’da verilmektedir. Sıvı gübre üretimi için sıvı gübre içerisinde bulunmasına izin verilecek ağırmetal konsantrasyonlarını düzenleyen herhangi bir standart bulunmadığından, fosfat çamurundan elde edilen sıvı gübrenin uygulama sırasında var olan sınırlamalara uyulmalıdır. Çevresel etkiler yönünden sıvı gübre içeriğini belirleyici yasal düzenlemeler oluşturulduğunda fosfat çamurundan sıvı gübre geri kazanım proses şartları bu düzenlemelere göre belirlenmelidir.

Tablo 6.26 Sulama sularında izin verilebilen maksimum ağır metal elementlerin konsantrasyonları

Elementler	Birim alana verilebilecek maksimum toplam miktarlar, kg/ha	İzin verilen maksimum konsantrasyonlar	
		Her türlü zeminde sürekli sulama yapılması durumunda sınır değerler mg/1	pH değeri 6,0-8,5 arasında olan killi zeminlerde 24 yıldan daha az sulama yapıldığında, mg/1
Alüminyum (Al)	4600	5.0	20.0
Arsenik (As)	90	0.1	2.0
Berilyum(Be)	90	0.1	0.5
Bor (B)	680	-	2.0
Kadmiyum (Cd)	9	0.01	0.05
Krom (Cr)	90	0.1	1.0
Kobalt (Co)	45	0.05	5.0
Bakır (Cu)	190	0.2	5.0
Florür (F)	920	1.0	15.0
Demir (Fe)	4600	5.0	20.0
Kurşun (Pb)	4600	5.0	10.0
Lityum (Li) <sup>1</sup>	-	2.5	2.5
Manganez (Mn)	920	0.2	10.0
Molibden (Mo)	9	0.01	0.05
Nikel (Ni)	920	0.2	2.0
Selenyum (Se)	16	0.02	0.02
Vanadyum (V)	-	0.1	1.0
Çinko (Zn)	1840	2.0	10.0

Ayrıca Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde toprakta bulunmasına izin verilen ağır metal sınır değerleri de Tablo 6.27’de verilmiştir. Bu tabloya göre farklı pH değerleri için verilmiş olan Ni ve Zn sınır değerlerini aşan topraklarda fosfat

çamurunun geri kazanılması sonucu elde edilen çözeltilerin sıvı gübre olarak kullanılmasının uygun olmayacağı anlamına gelmektedir.

Tablo 6.27 Topraktaki Ağır Metal Sınır Değerleri

Ağır Metal (Toplam)	Kuru Toprak mg/kg pH: 5- 6	Kuru Toprak mg/kg pH>6
Kurşun	50**	300**
Kadmiyum	1**	3**
Krom	100**	100**
Bakır*	50**	140**
Nikel*	30**	75**
Çinko *	150**	300**
Civa	1**	1.5**

\*pH değeri 7'den büyük ise çevre ve insan sağlığına özellikle yer altı suyuna zararlı olmadığı durumlarda Bakanlık sınır değerleri %50'ye kadar artırabilir.

\*\* Yem bitkileri yetiştirilen alanlarda çevre ve insan sağlığına zararlı olmadığı bilimsel çalışmalarla kanıtlandığı durumlarda, bu sınır değerlerin aşılmasına izin verilebilir.

Toprakta on yıllık ortalama değerler esas alınarak bir yılda verilmesine müsaade edilecek ağır metal yükü sınır değerleri Tablo 6.28'de verilmektedir.

Tablo 6.28 Toprakta on yıllık ortalama değerler esas alınarak bir yılda verilmesine müsaade edilecek ağır metal yükü sınır değerleri

Ağır Metal (Toplam)	Sınır Yük Değeri (gr/da/yıl, kuru maddede) *
Kurşun	1500
Kadmiyum	15
Krom	1500
Bakır	1200
Nikel	300
Çinko	3000
Civa	10

\* Yem bitkileri yetiştirilen alanlarda çevre ve insan sağlığına zararlı olmadığı bilimsel çalışmalarla kanıtlandığı durumlarda, bu sınır değerlerin aşılmasına izin verilebilir.

### 6.3.3 Uygun Çözücünün Seçimi ve Çözündürme Şartlarının Belirlenmesi

Fosfat çamurunun içeriğinin metal fosfatlardan oluşması sebebiyle çözünürleştirme çalışmasında kullanılacak asidin sülfürik asit olarak ( $H_2SO_4$ ) seçilmesi, çözünürleştirme işleminin maliyetini en alt seviyede gerçekleştirme ve çözeltinin pH değeri yüksek olan topraklarda pH düşürücü gübre olarak uygulanabilme olanağının bulunmasından dolayıdır. Sülfürik asit uygulaması pH düşürmek amacıyla yapılan arazi uygulamaları arasında yer almaktadır. Bu sebeple çözündürme işlemi sonucunda elde edilecek çözeltinin tarım alanlarında sıvı gübre olarak uygulanması planlandığından dolayı çözücünün sülfürik asit ile yapılması anlamlı olacaktır. Alternatif bir çözücü olan HCl asidin kullanılmama sebebi olarak, yüksek maliyet ve gelebilecek Cl iyonlarının toprakta olumsuz etki yaratma potansiyeli olarak ifade edilebilir.

Çözünme şartlarının belirlenmesinde çözünmeye etki eden faktörlerin incelenmesi önemli olacağı düşüncesi ile fosfat çamurunun çözündürme işleminde reaksiyon süresi, fosfat çamuru/asit miktarı oranı ve sıcaklıkla ilgili davranışları ve ilişkileri incelenmiştir.

Çözündürme işlemi sıcaklık kontrollü mikro dalga cihazına ait 100 ml hacimli tüp reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık tüp reaktörlere bağlı dijital çift ısı ile 180 C ye kadar artan bir sıcaklık programı uygulanarak kontrol edilmiştir. Reaksiyon karışımı cihaz içerisinde bulunan rotor karıştırıcı ile sabit olacak şekilde sağlanmıştır. Çözündürme işlemine etki edebilecek parametreler olarak düşünülen ve uygulanan reaksiyon süresi, fosfat çamuru/asit oranı ve sıcaklıklara ait bilgiler Tablo 6.29'da verilmiştir.

Tablo 6.29 Deneyleerde kullanılan değişken parametreler

Parametre	Değerler									
Numune kodu	A1	B1	A2	B2	A3	B3	A4	B4	A5	B5
Reaksiyon Süresi, saat	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3
Fosfat çamuru/ $H_2SO_4$ miktarı, g/ml	0.1/2.0		0.15/3.0		0.2/6.0		0.25/10.0		0.1/10.0	
Reaksiyon Sıcaklığı, C	180									

Çözündürme işleminin gerçekleştiği düzenek Şekil 6.32’de gösterilmiştir.



Şekil 6.32 Çözündürme işleminin gerçekleştirildiği düzenek

Çözündürme işlemi farklı kuru fosfat çamuru/sülfürik asit oranları ile 180 C ye kadar yükselen sıcaklık programında 1 saat ve 3 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Çözündürme işlemi sonucunda çözeltiliye geçen çinko, nikel, demir ve fosfor miktarı belirlenmiştir.

### 6.3.3.1 Çözündürme Şartlarının Belirlenmesi

Çinko fosfatın çözünürlüğünün sıcaklıkla doğru orantılı olması yüksek sıcaklıklarda çalışılması çinko fosfatın çözünmesinde olumlu sonuç vermiş ve uygun çalışma sıcaklığı olarak 180 C tespit edilmiştir. Farklı fosfat çamuru/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oranları ve reaksiyon sürelerinde çözündürme işlemi gerçekleşmiş çözeltiliye geçen miktarlara bağlı olarak geri kazanım oranları tespit edilmiştir. Geri kazanım oranları Tablo 6.30’da verilmektedir. Farklı fosfat çamuru/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oranları uygulanarak gerçekleştirilen çözündürme işlemleri sonucunda çözeltili içerisinde farklı miktarlarda çözünmeyen fosfat çamuru kaldığı belirlenmiştir. Uygulama aşamasında çözeltili içerisinde kalan çözünmemiş fosfat çamurunun reaktörün dışına çıkarılmadan bir sonraki şarjda reaktör içerisinde çözündürme işlemine tabi tutulmak suretiyle değerlendirilmesi düşünülmüştür. Sıvı gübre hazırlanmasında uygulanan karışımların miktarları ise Tablo 6.31’de verilmektedir.

Tablo 6.30 Farklı reaksiyon süresi ve fosfat çamuru/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> karışım oranlarındaki geri kazanım oranları

Süre/sıcaklık	Geri kazanım oranı									
	1 saat, 180 C					3 saat, 180 C				
FÇ/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/ml	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5
Zn, %	38.5	35.7	34.7	49.4	80.7	40.2	36.7	38.5	54.2	83.9
Ni, %	80.8	89.4	73.5	95.3		81.7	90.3	75.2	97.4	
Fe, %	85.8	81.7	79.9	91.2		87.2	83.2	81.1	94.6	

Tablo 6.31 Sıvı gübre olarak kullanılacak olan çözeltinin hazırlanışı

Karışım Oranı	Fosfat çamuru miktarı, gr	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %98 ml	NH <sub>4</sub> OH, %34 ml	Su, ml	pH
A1	0.1	2	7.2	991	2.00
A2	0.15	3	10.8	986	2.00
A3	0.2	6	21.6	973	2.00
A4	0.25	10	36.0	954	2.00
A5	0.1	10	36.0	954	2.00

Tablo 6. 32 Farklı çözündürme şartlarında elde edilen çözeltinin içinde bulunan besin elementlerinin konsantrasyonları

Süre/sıcaklık	Sıvı Gübre İçeriği									
	1 saat, 180 C					3 saat, 180 C				
FÇ/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/ml	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5
Zn, mg/l	8.2	11.4	14.8	26.3	17.2	8.6	11.7	16.4	28.8	17.7
Ni, mg/l	0.60	0.66	0.54	0.70		0.61	1.01	1.12	1.80	
Fe, mg/l	16.6	23.7	30.9	44.1		16.9	24.1	31.4	45.7	
P, mg/l	16.3	25.2	29.7	47.7		17.6	27.1	32.7	48.1	
N, mg/l	891	1336	2672	4455	4455	891	1336	2672	4455	4455
S, mg/l	1188	1782	3564	5940	5940	118	1782	3564	5940	5940

8

### 6.3.4 Çözeltinin Tarım Alanlarında Uygulanması

Fosfat çamurunun geri kazanılması sonucu elde edilen çözelti asidik özellikte olup su ve bazik bir bileşik ile karıştırılıp pH değeri 2.0 olarak ambalajlanarak kullanılması düşünülmüştür. Bunun için % 34 lük NH<sub>4</sub>OH bileşiği kullanılarak çözeltinin aynı zamanda azot konsantrasyonu bakımından da zengin hale gelmesi sağlanmıştır. NH<sub>4</sub>OH ilavesi ile çözeltinin pH değerinin 2.0 olması sonucunda

çözelti içerisinde ilave bir çökeltiye rastlanmamıştır. Çinko, fosfor ve azot besin elementlerince zengin olan bu çözeltinin çevresel kirliliği önlemek için yönetmeliklerde yer alan kısıtlayıcı parametreleri de dikkate alarak tarım alanlarında uygulanabilmesi için izin verilen dozlarda hazırlanması gerekmektedir. Bu dozlar uygulanması düşünülen tarım toprağına ait pH değerine ve tarım bitkisine göre değişken dozlarda ayarlanabilmektedir. Elde edilen çözeltinin 1/100 oranında sulama suyuna karıştırılarak uygulama yapılması halinde bir problem oluşmayacağı düşünülmektedir.

Mısır bitkisinin üretiminde fosfat çamurundan elde edilmiş sıvı gübre kullanılması durumunda dekar başına besi madde kullanımı ve kirletici parametre konsantrasyonları hakkında bilgi aşağıda açıklanmıştır.

1 ton dane mısır elde etmek için dekar başına ortalama 24 kg azot (N), 9 kg fosfor ( $P_2O_5$ ) ve 0.8 kg çinko uygulamasının yapılması önerilmektedir (Fluid Fertilizer Manual, 1985). Mısır üretimi için 1/100 A1 çözeltisi/su karışım oranına sahip sulama suyu ile sulama yapıldığında 10 kg fosfat çamurundan elde edilmiş sıvı gübre kullanılması durumunda dekar başına 820 g çinko, 1660 g demir, 1630 g fosfor (3.73 kg  $P_2O_5$ ) ve 89.1 kg azot uygulaması gerçekleştirilmiş olunacaktır. Dekar başına 500 ton sulama yapıldığı düşünüldüğünde 1.64 mg/l çinko, 3.32 mg/l demir, 0.12 mg/l Ni ağır metal konsantrasyonları ile sulama suyu kriterlerinde ağır metaller için verilmiş olan maksimum sınır konsantrasyon değerlerinin altında olduğu hesaplanarak uygun olduğu tespit edilmiştir.

## 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

2007-2023 döneminde uygulanması öngörülen “Türkiye Cumhuriyeti Ulusal Çevre Stratejisi (UÇES)”, Türkiye’nin AB üyeliği için bir ön koşul olan, AB çevre müktesebatına uyum sağlanması ve mevzuatın etkin bir şekilde uygulanması için ihtiyaç duyulmakta olan teknik ve kurumsal altyapının, gerçekleştirilmesi zorunlu çevresel iyileştirmeler ve düzenlemelerin neler olacağına ilişkin detaylı hedef ve politikalar içermektedir.

Uzun dönemde gerçekleştirilmesi planlanan hedefler arasında tehlikeli atık yönetimi kapsamında, atık geri kazanım ve atık minimizasyon uygulamalarının teşvik edilmesi yer almaktadır.

Ülkemiz açısından öneminin büyüklüğü dikkate alındığında otomotiv sanayinin önünde yer alan sorunlardan biri olan çevre sorunlarının da çözüme kavuşturulması önem arz etmektedir. Otomotiv sektörünün vazgeçilmez prosesleri arasında yer alan fosfatlama prosesi sonucunda oluşan ve tehlikeli atık olarak sınıflandırılan fosfat çamurunun bertaraf edilmesi ve geri kazanılmasına yönelik geliştirilen proses ve çözüm önerileri aşağıda verilmektedir.

### **Fosfat çamurunun parke taşı yapımında kullanılabilirliği,**

Solidifikasyon/stabilizasyon yöntemi kullanılarak fosfat çamurunun parke taşı yapımında belirli oranlarda agrega ile birlikte kullanarak geri kazanılması çalışmasında, parke taşı betonunun içerisindeki fosfat çamuru karışım oranındaki artışın priz sonlanma süresine, basınç dayanımına, elastisite değerlerine olumsuz etki yaptığı gözlemlenmiştir. Ancak % 1 fosfat çamuru/çimento karışım oranına sahip numuneden elde edilen ölçüm sonuçlarına bakıldığında basınç dayanım değerleri şahit deneme numunesine ait değer ile paralellik arz etmektedir. Aynı numunenin permeabilite ve aşınma testi değerleri şahit numuneye ait değerler ile kıyaslandığında, her iki numuneninde standardı sağladığı ve %1 fosfat çamuru/çimento karışım oranına sahip numunenin daha olumlu sonuca sahip olduğu

tespit edilmiştir. Bu değerlendirmelere göre % 1 fosfat çamuru/çimento karışım oranıyla hazırlanan parke taşının kalite performansının etkilemediği tespit edilmiştir. Diğer % 5, % 10, % 20 fosfat çamuru/çimento oranlarındaki karışımlara ait performans değerlerinin ise daha düşük kalite beton kriterlerine göre kabul edilebilir ölçüde olduğu tespit edilmiştir.

Farklı oranlarda fosfat çamuru ilave edilerek yapılan solidifikasyon çalışması sonucu elde edilen beton küpler üzerinde yapılan sızma testi neticesine göre tüm karışım oranlarına ait eluat konsantrasyonlarının kirletici değerleri inert atıklar için belirlenmiş değerlerin altında olduğu tespit edilmiş ve doğa şartlarında maruz kalabileceği pH değeri 4.00, 5.40, 9.00 olan ortamlarda çevreyi kirletici etkilerinin bulunmadığı tespit edilmiştir.

X Işını difraktometresi ve taramalı elektron mikroskobu ile yapılan mikro yapısal inceleme sonucunda fosfat çamuru partiküllerinin bir kısmının beton harç içerisinde çözünerek betonun yapı taşları arasında bileşik oluşturarak yer aldığı bir kısmının ise çözünmeden beton içerisinde hapsolarak ve aynı özelliklerini koruyarak (mikro kapsülasyon) yer aldığı tespit edilmiştir. Çalışmada fosfat çamuru partiküllerinin çözünmesi için özel bir işlem uygulanmamış, mevcut beton hazırlama prosedürü uygulanmıştır. Partikül boyutunun küçültülmesi ve beton oluşumuna etki etmeyecek bir çözelti ile fosfat çamurunun çözülmesi ve beton karışımına çözülmüş olarak ilave edilmesine yönelik çalışmalar tavsiye ve öneri olarak sunulabilecek araştırmalar arasında yer almaktadır.

### **Fosfat çamurunun fosfatlama banyosu solusyonu olarak geri kazanılabilirliği;**

Geri kazanım prosesi olarak çözünürleştirme prosesi seçilmiş ve çalışmada kullanılacak asit, çözeltilinin imprütisini etkilememesi için fosforik asit olarak  $H_3PO_4$  seçilmiştir.

Geri kazanım prosesinde uygun pH ve fosforik asit dozlama miktarı ise farklı değerlerdeki pH ve dozlama miktarları ile deneme çalışmaları yapılarak belirlenmiş olup pH 1.7, % 68 lik  $H_3PO_4$  dozlama miktarı ise 0.3 ml/l olarak belirlenmiştir.

Çinko fosfatın çözünürlüğünün sıcaklıkla doğru orantılı olması ve buna bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda çalışılması çinko fosfatın çözülmesinde olumlu sonuç vermiş ve uygun çalışma sıcaklığı olarak 95 °C tespit edilmiştir.

Reaksiyon süresi olarak 2 saat, en uygun ortam pH değeri olarak ise 1.70 değeri olarak belirlenmiştir.

Belirlenen çözünürleştirme şartlarına göre fosforik asit ile yapılan pH 1.70 değerinde, 95 °C sıcaklıkta ve 2 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilen çözünürleştirme işleminde çinko fosfatın % 78 oranında fosfat çamurundan ayrılarak geri kazanılması gerçekleştirilmiştir.

### **Fosfat çamurunun sıvı gübre eldesinde ham madde olarak kullanılabilirliği;**

Fosfat çamurunun sıvı gübre olarak geri kazanılabilirliğini belirleme çalışmasında, çözünürleştirme işleminin maliyetini en alt seviyede gerçekleştirme ve çözeltilinin pH değeri yüksek olan topraklarda pH düşürücü olarak uygulanabilme olanağının bulunmasından dolayı çözücü olarak sülfürik asitin kullanılmasının daha uygun olacağı tespit edilmiştir.

Çözünme şartlarının belirlenmesinde çözünmeye etki eden faktörlerin incelenmesi önemli olduğundan fosfat çamurunun çözündürme işleminde reaksiyon süresi, fosfat çamuru/asit oranı ve sıcaklıkla ilgili davranışları ve ilişkileri incelenmiş ve çözündürme işlemi farklı kuru fosfat çamuru/sülfürik asit oranları ile 180 °C ye kadar yükselen sıcaklık programında 1 saat ve 3 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Çözündürme işlemi sonucunda çözeltiliye geçen çinko, nikel, demir ve fosfor miktarı belirlenmiş ve çözeltiliye geçen miktarlara bağlı olarak geri kazanım oranları tespit edilmiştir.

Proses sonucu asidik özellikte olan çözeltilinin uygulama yapılması düşünülen tarım arazisine ait toprağın ve yetiştirilmesi düşünülen bitkinin ihtiyacına göre pH değeri ayarlamasının gerekliliği ortaya konmuş, besin elementlerince zengin olan bu çözeltilinin çevre kirliliğine sebep olmamak için yönetmeliklerde yer alan kısıtlayıcı

parametreleri de dikkate alarak tarım alanlarında uygulanması için izin verilen dozlarda hazırlanarak kullanılması önerilmiştir. Çevresel etkiler yönünden sıvı gübre içerisinde bulunmasına izin verilecek ağırmetal konsantrasyonlarını düzenleyen yasal düzenlemeler oluşturulmalı ve fosfat çamurundan sıvı gübre eldesine yönelik geri kazanım proses şartları bu düzenlemelere göre belirlenmelidir.

## KAYNAKLAR

Bayar S, 2005, Zararlı atıkların Solidifikasyon/Stabilizasyon Teknolojisi ile Yönetimi, Doktora Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul

Conner, J.R ve Hoeffner S.L., 1998. The history of stabilization/solidification technology. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 28(4):325-396.

Conner, J.R. 1990. Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes, Van Nostrand Reinhold, New York, pp.426-432.

Conner, J. 2005. Preface. In: R.D. Spence ve C. Shi (Editörler), Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes, CRC Press, U.S.A., p. i-ii. 136

Çakmak İ, Kalaycı M., Ekiz H., Braun H.J., Kılınc Y. and Yılmaz A. 1999a. Zinc deficiency as a practical problem in plant and human nutrition in Turkey: A NATO-Science for stability Project. Field Crops Research 60: 175-188.

Demir M., 2010. Toprak ve Su Kaynakları Tokat Araştırma Enstitüsü, <http://www.tokattopraksu.gov.tr>

Directive [2006/12/EC](http://europa.eu/scadplus/leg/en/lvb/l21197.htm) of the European Parliament and of the Council of 5 April 2006 on waste, <http://europa.eu/scadplus/leg/en/lvb/l21197.htm>

Ecelak Boya ve Kimya San.Tic.Ltd.Şti. <http://www.ecelak.com>

Environment Agency, Interpretation Issues Regarding The Wastes Prohibited By Article 5(3) Of The Landfill Directive, Landfill Directive Summary Note 2 (version 2.0, December 2002)

Erdoğan, T.Y., 2003. Beton, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş., Ankara.

Eyüpoğlu, F., Kurucu, N., Talaz S. ve Canisağ, U., 1994. Türkiye Topraklarının Bitkiye Yararışlı Mikroelement Durumu. Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Yıllık Raporu No. 118, sayfa 25-32.

Fluid fertilizer manual, B. Wolf, Julius D. Fleming, James T. Batchelor, National Fertilizer Solutions Association, National Fertilizer Solutions Association, 1985

Genç Y., McDonald G.K. and Graham R.D., 2006. Contribution of different mechanisms to zinc efficiency in bread wheat during early vegetative stage. *Plant Soil* 281:353-367.

Gill C.A., Berbiglia C.M., Recovery and utilization of phosphate sludge. United States Patent 5273667, 1993.

Glasser, F. 2006. Mechanisms and modeling of waste/cement interactions. *Waste Management*, 26: 687-688.

Hamilton, I.W.; Sammes, N.M. Encapsulation of steel foundry bag house dusts in cement mortar. *Cement Concrete Res.* 1999, 29, 55–61

Hills C.D., Lange L.C., Mole C.F., Schrapel K., and Poole A.B., 1996. The effects of alite content on Portland cement solidified waste forms, *Environmental Technology*, 17, 575-585.

Jang, A.; Kim, I.S. Solidification and stabilization of Pb, Zn, Cd and Cu in tailing wastes using cement and fly ash. *Miner. Eng.* 2000, 13, 14–15.

Jeremy Hall, Ecological and Economical Balance for Sludge Management Options, Proceedings of the workshop on "Problems Around Sludge", Stresa, Italy, 18-19 November 1999

Kanışkan N., Çözünürlük ve Çözünürlüğe Etki Eden Faktörler, Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi, Eskişehir, 2008.

Kocaçitak S., Çimento ve Deneyleleri, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 1978, Ankara.

Malvern, “Hydro 2000MU User Manual MAN0387 Issue 2.0 August 2007”, Malvern Instruments Ltd, Spring Lane South, Worcs, WR14 1AT, U.K. 1999, 2007.

Metot DS EN 12457 Part 4 (2002-11-13): Characterisation of Waste: Leaching-Compliance Test for Leaching of Granular Waste Materials and Sludges .

Michael D. Lagrega, Philip L. Buckingham, Jeffry C. Evans, Hazardous Waste Management Second Edition, Mc Graw Hill, 2001.

Nem Tayini, Türk Standartları TS 9546 EN 12280 / Nisan 2002

Neville, A.M., 2000. Properties of Concrete, Fourth and Final Edition, Prentice Hall Inc., Malaysia.

Öney, N., 1998. Çimentonun Kimyası, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği Eğitim ve Değerlendirme Müdürlüğü, Ankara.

Pınarlı V., Karaca G., Salihoğlu G., Salihoğlu N. K., Stabilization and Solidification of Waste Phosphate Sludge Using Portland Cement and Fly Ash as Cement Substitute. Journal of Environmental Science and Health, 40:1763–1774, 2005.

Peters D.S., Recovery of useful products from by-products of phosphate conversion coating process. United States Patent 4986977, 1991.

Sarı D., Kaya E., Odabaşı M., İzmir’de Yağmur Suyunun Kimyasal Bileşiminin Tespiti, T.C. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 2008.

Shi, C ve R.Spence, 2005. General Guidelines for S/S of Wastes. In: R.D. Spence ve C. Shi (Editörler), Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes, CRC Press, U.S.A., p. 7-23.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2005 (21<sup>th</sup> Edition) 3111, 3111B, 3111D.

Şenakay N., Zamantı Bölgesi Çinko Karbonat Cevherlerinden Direk-Liçing Yöntemiyle Metalik Çinko Üretme İmkanının Araştırılması, Metalürji Y. Müh., M.T.A.E. – Ankara, 1996)

Şimşek, O., 'Beton ve Beton Teknolojisi', Seçkin Yayıncılık, Ankara, 2004a, pp 16-154.

Şimşek, O. , 'Beton Bileşenleri ve Beton Deneyleri', Gazi Ü. Tek. Eğt. Fak., Ankara, 2004b, pp 145-240.

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

T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü Atık Yönetimi Dairesi Başkanlığı, Atık Yönetimi Eylem Planı 2008-2012, Ankara, 2008.

T.C Çevre ve Orman Bakanlığı, Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelik, Ankara, 2008.

T.C Çevre ve Orman Bakanlığı, Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, Ankara, 2005.

The European Parliament, Communication From The Commission To The Council, The European Economic And Social Committee And The Committee Of The Regions, Brussels, 2005.

TSE, Beton Agregalarında İnce Madde Oranı Tayini, TS 3527, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 1980.

TSE, Çimento-Bölüm 1: Genel Çimentolar-Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri, TS EN 197-1, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 2002.

TSE, Beton-Sertleşmiş Beton Deneyleri-Bölüm 1: Deney Numunesi ve Kalıpların Sekil, Boyut ve Diğer Özellikleri, TS N 12390, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 2002.

TSE, Beton-Sertleşmiş Beton Deneyleri-Bölüm 3: Deney Numunelerinde Basınç Dayanımının Tayini, TS 500, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 2003.

Uçaroğlu S., Talınlı İ., Otomotiv endüstrisi zararlı atıklarının solidifikasyonu ve geri kazanımı, İTÜ Dergisi/d Mühendislik, 2002, 2, 39-50.

Ünlü, H., Otomotiv Endüstrisinden Oluşan Tehlikeli Atıkların Geri Kazanımı, T.C. Uludağ Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa, 2006

Waite M. D., Process for recovering zinc phosphating make up feed from zinc phosphate sludge. United States Patent 5376342, 1994.

Weitzmann, L. 1990. Factors for selecting appropriate solidification/stabilization methods. Journal of Hazardous Materials, 24: 157-168.

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

Yılmaz, O., ÜNLÜ, K ve E. ÇOKÇA. 2003. Solidification/stabilization of hazardous wastes containing metals and organic contaminants. Journal of Environmental Engineering-ASCE, 129(4): 366-376.

Yılmaz P., GEMSAN Genel Endüstri Maddeleri Sanayi ve Ticaret A.Ş. Teknik Bülten, Eylül - Aralık 2003 Sayı 40]

## ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Tekirdağ'da doğan Özgür Doğan, 1998 yılında Çevre Mühendisi olarak mezun olduğu Marmara Üniversitesi Çevre Mühendisliği Programında 2000-2003 yılları arasında Yüksek Lisans öğrenimini “Thermolysis of Solid Residue from Olive Oil Production” konulu tezi hazırlayarak tamamladı.

1999 yılında askerlik görevini tamamladıktan sonra TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde Enerji Sistemleri ve Çevre Araştırma Enstitüsünde araştırmacı olarak göreve başlamıştır. Halen, 2000 yılında bünyesine katıldığı Çevre Enstitüsü Katı ve Tehlikeli Atık Yönetimi Grubunda başuzman araştırmacı olarak görev yapmaktadır. Özgür Doğan evli ve bir çocuk babasıdır.

## EK- 1

### ATIKLARIN DÜZENLİ DEPOLANMASINA DAİR YÖNETMELİK

Cevre ve Orman Bakanlığından (26.03.2010-27533 sayılı resmi gazete)

#### ATIKLARIN DÜZENLİ DEPO TESİSLERİNDE DEPOLANABİLME KRİTERLERİ

	III. sınıf düzenli depolama alanı (inert atık) (mg/l)	II. sınıf düzenli depolama alanı (tehlikesiz atıklar) (mg/l)	I.sınıf düzenli depolama alanı (tehlikeli atıklar) (mg/l)
<b>Eluat Kriterleri L/S = 10 lt/kg</b>			
As (Arsenik)	0,05	0,2	2,5
Ba (Baryum)	2	10	30
Cd (Kadmium)	0,004	0,1	0,5
Cr toplam (Krom Toplam)	0,05	1	7
Cu (Bakır)	0,2	5	10
Hg (Cıva)	0,001	0,02	0,2
Mo (molibden)	0,05	1	3
Ni (Nikel)	0,04	1	4
Pb(Kurşun)	0,05	1	5
Sb (Antimon)	0,006	0,07	0,5
Se(Selenyum)	0,01	0,05	0,7
Zn (Çinko)	0,4	5	20
Klorür	80	1500	2500
Florür	1	15	50
Sülfat	100 <sup>(1)</sup>	2000	5000
ÇOK (Çözünmüş Organik karbon	50 <sup>(2)</sup>	80 <sup>(5)</sup>	100 <sup>(5)</sup>
TÇK ( Toplam çözünen katı)	400 <sup>(3)</sup>	6000 <sup>(6)</sup>	10000 <sup>(6)</sup>
Fenol İndeksi	0,1		
<b>Orijinal atıkta bakılacak kriterler (mg/kg)</b>			
TOK (toplam organik karbon) %	% 3 <sup>(4)</sup>	% 5 <sup>(7)</sup>	% 6 <sup>(8)(9)</sup>
BTEX (benzen, toluen, etilbenzen ve xylenes)	6		
PCBs	1		
Mineral yağ	500		
LOI ( Kızdırma Kaybı)			%10 <sup>(8)</sup>
pH		≥ 6	

- (1) DOC limit değeri atığın kendi pH değerinde sağlanıyorsa, pH 7,5 – 8,0 değerinde test tekrarlanmalı ve limit değerin aşılmadığı tespit edilmelidir.
- (2) Tehlikesiz jips bazlı atıkların evsel atık düzenli depolama sahalarında çözünebilir atıkların kabul edilmediği ayrı bir hücrede depolanması gerekir. Jips bazlı atıklarla birlikte depolanacak atıkların bu limitleri sağlaması gerekir.
- (3) Eğer atık; sülfat için bu kriteri sağlayamıyorsa; 600 mg/lit değerini aşmamak kaydı ile kabul kriterlerine uygun olduğu kabul edilir.
- (4) Toprak atıkları için; ancak toprağın kendi pH değerinde veya pH 7,5 ile 8 arasında Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) değerinin 50 mg/lit olması kaydı ile Bakanlık tarafından daha yüksek bir değer kabul edilir.
- (5) Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) sınır değeri atığın kendi pH değerinde sağlanıyorsa, pH 7,5 – 8 değerinde test tekrarlanır ve sınır değerin aşılmadığı tespit edilir. Sınır değeri aşılmıyorsa; Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) değerinin kabul kriterlerine uygun olduğu kabul edilir.
- (6) Toplam çözünmüş katı madde değerleri (TÇK), sülfat ve klorür değerlerine alternatif olarak kullanılabilir.
- (7) Atığın kendi pH değerinde veya pH 7,5 ile 8 arasında Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) değerinin 80 mg/lit olması kaydı ile Bakanlık tarafından daha yüksek bir değer kabul edilebilir.
- (8) Ya LOI ya da TOK kullanılır.

- (9) Atığın kendi pH değerinde veya pH 7,5 ile 8 arasında Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) değerinin 100 mg/lit olması kaydı ile Bakanlık tarafından daha yüksek bir değer kabul edilebilir.

### Analiz Yöntemi

**TS EN 12457 nin 4. bölümü ( TS EN 12457-4) :**Atıkların nitelendirilmesi- Katıdan özütlenme analizi - granül halindeki atıklar ve çamurların özütlenmesi için uygunluk deneyi- bölüm 4: Sıvı katı oranı 10 lt/ kg olan ve partikül boyutu 10 mm. den küçük, yüksek katı madde muhtevalı malzemeler için tek aşamalı parti deneyi

### Analiz Sonuçlarının Yorumlanması

Eluat konsantrasyonu tehlikeli atık için belirlenen değerleri sağlayan atıklar, tehlikeli atık düzenli depolama sahasında ( I. Sınıf) depolanırlar. Ancak, tehlikeli atık için belirlenen sınırdan daha yüksek eluat konsantrasyonu olan atıklar tehlikeli atık depolama sahasında depolanmadan önce ön işleme tabi tutulmalı ve üst sınır altına çekilmelidir. Eluat konsantrasyonu tehlikesiz atıklar için belirlenen değerler arasında olan atıklar, II. Sınıf düzenli depo tesislerinde depolanabilmektedir.Elumat konsantrasyonları inert atıklar için belirlenen değerlerin altında kalan atıklar, inert olarak sınıflandırılırlar. Bu atıklar III. sınıf düzenli depolama tesislerinde depolanabilir.

Aşağıdaki ISO; DIN; EN ve TS yöntemleri referans olarak önerilmektedir. Ancak denenmiş referans malzemeleri bazında çalışan ve aynı özelliklere sahip olan yöntemler onaylandıktan sonra kullanılabilir.

As (Arsenik)	ISO 6595-1982 ; DIN 38405-E6-81veya ENV 12506
Ba (Baryum)	ENV 12506
Cd (Kadmiyum)	ISO 8288-1985; DIN 38041-C5-84 veya ENV 12506
Cr toplam (Krom Toplam)	ENV 12506
Cu (Bakır)	ISO 8288-1985 ; DIN 38406-E21-80 veya ENV 12506
Hg (Civa)	ISO 566-1/3-88; DIN 38406-E21-80 veya TS EN 13370
Mo (molibden)	ENV 12506
Ni (Nikel)	ISO 8288-1985, DIN 38406-E21-80 veya ENV 12506
Pb(Kurşun)	ISO 8288-1985; DIN 38406-E6-81 veya ENV 12506
Sb (Antimon)	ENV 12506
Se(Selenyum)	ENV 12506
Zn (Çinko)	ISO 8288-1985; DIN 3840-E8-85veya ENV 12506
Klorür	ISO-DİS 9297; DIN 38405-D1-85 veya ENV 12506
Florür	ISO DP 10 359-1; DIN 38406-D4-85 veya TS EN 13370
Sülfat	ISO-DİS 9280-1; DIN 38405-D5-85 veya ENV 12506
DOC (Çözünmüş Organik karbon) <sup>(1)</sup>	TS EN 13370
TDS ( Toplam çözünen katı)	TS EN 13657
Fenol İndeksi	ISO 6439-1990; DIN 38409-H16-84 veya TS EN 13370
<b>Orijinal atıkta bakılacak kriterler</b>	
TOC(toplam organik karbon)	DIN 38409-113-85 veya TS 12089 EN 13137
BTEX(benzen, toluen, etilbenzen ve xylenes)	ISO-DİS 9562 veya DIN 38409-H14-85
PCBs	Gaz kromatografi (kapiler, sütunlar)
Mineral yağ	pr EN 14039 (gaz kromatografi)

## EK- 2

### ATIK YÖNETİMİ GENEL ESASLARINA İLİŞKİN YÖNETMELİK Cevre ve Orman Bakanlığında (05.07.2008-26927 sayılı resmi gazete)

#### Tehlikeli Atık Tanımı Tespiti ve Sınıflandırılması

Tehlikeli atıklar genel anlamda insan sağlığına ve çevreye tehlikelilik etkisi veya potansiyeli olan atıklardır. Tehlikeli atıkların patlayıcı, oksitleyici, tutuşabilen, zararlı, tahriş edici gibi, kısa sürede hissedilen etkilerinin yanı sıra kanserojen, korozif, üreme yetisini azaltıcı, mutajenik ve ekotoksik özellikler gibi uzun sürede canlılar üzerinde etki oluşturan özellikleri de bulunabilmektedir.

#### Tehlikeli Atık Tanımı

Tehlikeli atıkların tanımı Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelikte aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır

#### **H1 Patlayıcı Özelliği Olan Atıklar**

Alev etkisi altında patlayabilen ya da dinitrobenzenden daha fazla şekilde şoklara ve sürtünmeye hassas olan maddeler ve preparatlar, kendi başına kimyasal reaksiyon yolu ile belli bir sıcaklık ve basınçta hızla gaz oluşmasına neden olabilecek madde veya atıklardır.

#### **H2 Oksitleyici Özelliği Olan Atıklar**

Diğer maddelerle, özellikle de yanıcı maddelerle temas halinde iken yüksek oranda egzotermik reaksiyonlar gösteren maddeler ve preparatlardır.

#### **H3-A Yüksek Oranda Tutuşabilme Özelliği Olan Atıklar**

a) 21 °C'nin altında parlama noktasına sahip sıvı maddeler ve preparatlar (aşırı tutuşabilen sıvılar dahil),

b) Herhangi bir enerji kaynağı uygulaması olmaksızın ortam sıcaklığındaki hava ile temas ettiğinde ısınabilen ve sonuç olarak tutuşabilen maddeler ve preparatlar,

c) Bir ateşleme kaynağı ile kısa süre temas ettiğinde kolayca tutuşabilen ve ateşleme kaynağı uzaklaştırıldıktan sonra yanmaya ve tükenmeye devam eden katı maddeler ve preparatlar,

d) Normal basınçta, havada tutuşabilen gazlı maddeler ve preparatlar,

e) Su veya nemli hava ile temas ettiğinde, tehlikeli miktarda yüksek oranda yanıcı gazlara dönüşen maddeler ve preparatlardır.

### **H3-B Tutuşabilme Özelliği Olan Atıklar**

21 °C ye eşit veya daha yüksek ya da 55 °C'ye eşit ya da daha düşük parlama noktasına sahip olan sıvı maddeler ve preparatlardır.

### **H4 Tahriş Edici Etkisi Olan Atıklar**

Deri ile ya da balgam membranı ile ani, uzun süreli ya da tekrar eden temaslar halinde yanığa sebebiyet verebilen, korozif olmayan maddeler ve preparatlardır.

### **H5 Zararlı Olan Atıklar**

Solunduğu veya yenildiğinde ya da deriye nüfuz ettiğinde belirli bir sağlık riski içeren maddeler ve preparatlardır.

### **H6 Toksik Etkisi Olan Atıklar**

Solunduğunda veya yenildiğinde ya da deriye nüfuz ettiğinde, sağlık yönünden ciddi, akut veya kronik risk oluşturan ve hatta ölüme neden olan madde ve preparatlardır.

### **H7 Kanserojen Etkisi Olan Atıklar**

Solunduğunda veya yenildiğinde ya da deriye nüfuz ettiğinde, kansere yol açan veya etkisinin artmasına neden olan madde ve preparatlardır.

### **H8 Korozif Etkisi Olan Atıklar**

Temas halinde canlı dokuları tahrip eden madde ve preparatlardır.

### **H9 Enfeksiyon Yapıcı Özelliği Olan Atıklar**

İnsan veya diğer canlı organizmalarda hastalığa neden olduğu bilinen veya geçerli nedenler dolayısıyla güvenli olarak inanılan varlığının sürdürebilen mikroorganizmaları veya toksinleri içeren maddelerdir.

### **H10 Üreme Yetisini Azaltıcı Etkisi Olan Atıklar**

Solunduğunda, yenildiğinde veya deriye nüfuz ettiğinde, doğuştan gelen kalıtsal olmayan sakatlıklara yol açan veya yol açma riskini artıran madde ve preparatlardır.

### **H11 Mutajenik Olan Atıklar**

Solunduğunda, yendiğinde veya deriye nüfuz ettiğinde, kalıtsal genetik bozukluklara yol açan veya yol açma riskini artıran madde ve preparatlardır.

**H12**

Havayla, suyla veya bir asitle temas etmesi sonucu zehirli veya çok zehirli gazları serbest bırakan madde veya preparatlar.

**H13**

Yukarıda listelenen karakterlerden herhangi birine sahip olan atıkların bertarafı esnasında ortaya çıkan madde ve preparatlardır.

**H14 Ekotoksik**

Çevrenin bir veya daha fazla kesimi üzerinde ani veya gecikmeli zararlı etkiler gösteren veya gösterme riski taşıyan madde ve preparatlardır.

**Tehlikeli Atık Tespiti ve Sınıflandırılması**

Tehlikeli atıkların iyi yönetilebilmesi için öncelikle çok iyi tanımlanması gerekir. Ülkemizde tehlikeli atık tespiti ve sınıflandırması için Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelikte yer alan atık listesinden faydalanılmaktadır(Tablo 3.1). Atık listesinde yer alan 20 sektöre ait üretim prosesi çeşitliğine göre oluşan atıklar tanımlanmış ve tehlikeli atıklar "A" harfi ile belirtilmiş ve atık kodu tanımlanmıştır.

İçeriğine bağlı olarak tehlikeli atık olup olmadığı belirlenecek olan atıklar ise M harfi ile belirtilmiş olup atığın içerisinde bulunan tehlikelilik özelliği veren maddelerin eşik konsantrasyon değerlerini geçip geçmeme durumuna göre sınıfı belirlenmektedir

### Atık Listesi

Sektör No	Sektörler
01	Madenlerin aranması, çıkarılması, işlenmesi, fiziki ve kimyasal işleme tabi tutulması sırasında ortaya çıkan atıklar,
02	Tarım, bahçivancılık, su kültürü, ormancılık, avcılık ve balıkçılık, gıda üretimi ve işlenmesi sonucu ortaya çıkan atıklar,
03	Ahşap işleme ve kağıt, karton, kağıt hamuru, panel (sunta) ve mobilya üretiminden kaynaklanan atıklar,
04	Deri, kürk ve tekstil endüstrilerinden kaynaklanan atıklar,
05	Petrol rafinasyonu, doğal gaz saflaştırma ve kömürün pirolitik işlenmesinden kaynaklanan atıklar,
06	Anorganik kimyasal işlemlerden kaynaklanan atıklar,
07	Organik kimyasal işlemlerden kaynaklanan atıklar,
08	Astarlar (boyalar, vernikler ve vitrikiye emayeler), yapışkanlar, yalıtıcılar ve baskı mürekkeplerinin imalat, formülasyon tedarik ve kullanımından (İFTK) kaynaklanan atıklar,
09	Fotoğraf endüstrisinden kaynaklanan atıklar,
10	Isıl işlemlerden kaynaklanan atıklar,
11	Metal ve diğer malzemelerin kimyasal yüzey işlemi ve kaplanması işlemlerinden kaynaklanan atıklar; demir dışı hidrometalurji,
12	Metallerin ve plastiklerin fiziki ve mekanik yüzey işlemlerinden ve şekillendirilmesinden kaynaklanan atıklar,
13	Yağ atıkları ve sıvı yakıt atıkları (yenilebilir yağlar, 05 ve 12 hariç),
14	Atık organik çözücüler, soğutucular ve itici gazlar (07 ve 08 hariç),
15	Atık ambalajlar; başka bir şekilde belirtilmemiş emiciler, silme bezleri, filtre malzemeleri ve koruyucu giysiler,
16	Listede başka bir şekilde belirtilmemiş atıklar,
17	İnşaat ve yıkım atıkları (kirlenmiş alanlardan çıkartılan hafriyat dahil),
18	İnsan ve hayvan sağlığı ve/veya bu konulardaki araştırmalardan kaynaklanan atıklar (doğrudan sağlığa ilişkin olmayan mutfak ve restoran atıkları hariç)
19	Atık yönetim tesislerinden, tesis dışı atık su arıtma tesislerinden ve insan tüketimi ve endüstriyel kullanım için su hazırlama tesislerinden kaynaklanan atıklar,
20	Ayrı toplanmış fraksiyonlar dahil belediye atıkları (evsel atıklar ve benzer ticari, endüstriyel ve kurumsal atıklar).

## Atık Listesi

<b>11</b>	<b>METAL VE DİĞER MALZEMELERİN KİMYASAL YÜZEY İŞLEMİ VE KAPLANMASI İŞLEMLERİNDEN KAYNAKLANAN ATIKLAR; DEMİR DIŞI HİDROMETALURJİ</b>	
<b>11 01</b>	<b>Metal ve Diğer Malzemelerin Kimyasal Yüze İşlemi ve Kaplanmasından Kaynaklanan Atıklar (Örn: Galvanizleme, Çinko Kaplama, Dekapaj, Asitle Sıyırma, Fosfatlama, Alkalin Degradasyonu, Anotlama)</b>	<b>Atık Türü</b>
11 01 05*	Sıyırma asitleri (parlatma asitleri)	A
11 01 06*	Başka bir şekilde tanımlanmamış asitler	A
11 01 07*	Sıyırma bazları	A
<b>11 01 08*</b>	<b>Fosfatlama çamurları</b>	<b>A</b>
11 01 09*	Tehlikeli maddeler içeren çamurlar ve filtre kekleri	M
11 01 10	11 01 09 dışındaki çamurlar ve filtre kekleri	
11 01 11*	Tehlikeli maddeler içeren sulu durulama sıvıları	M
11 01 12	11 01 11 dışındaki sulu durulama sıvıları	
11 01 13*	Tehlikeli maddeler içeren yağ alma atıkları	M
11 01 14	11 01 13 dışındaki yağ alma atıkları	
11 01 15*	Membran ya da iyon değişim sistemlerinden kaynaklanan tehlikeli maddeler içeren sıvı ve çamurlar	M
11 01 16*	Doymuş ya da bitik iyon değişim reçineleri	A
11 01 98*	Tehlikeli maddeler içeren diğer atıklar	M
11 01 99	Başka bir şekilde tanımlanmamış atıklar	
<b>11 02</b>	<b>Demir Dışındaki Madenlerin Hidrometalürjik İşlenmesinin Atıkları</b>	
11 02 02*	Çinko hidrometalürjisi (jarosid ve goetid dahil) çamurları	A
11 02 03	Sulu elektrolitik işlemleri için üretilen anot üretim atıkları	
11 02 05*	Bakır hidrometalürjisi işlemlerinden kaynaklanan tehlikeli maddeler içeren atıklar	M
11 02 06	11 02 05 dışındaki bakır hidrometalürjisi atıkları	
11 02 07*	Tehlikeli maddeler içeren diğer atıklar	M
11 02 99	Başka bir şekilde tanımlanmamış atıklar	
<b>11 03</b>	<b>Tavlama İşlemleri Çamurları ve Katı Maddeleri</b>	
11 03 01*	Siyanür içeren atıklar	A
11 03 02*	Diğer atıklar	A
<b>11 05</b>	<b>Sıcak Galvanizleme İşlemleri Atıkları</b>	
11 05 01	Katı çinko	
11 05 02	Çinko külü	
11 05 03*	Gaz arıtımından kaynaklanan katı atıklar	A
11 05 04*	Iskarta flaks malzemeler	A
11 05 99	Başka bir şekilde tanımlanmamış atıklar	

### Tehlikeli Atık Eşik Konsantrasyon Değerleri

Sıra No	Sınır Değerler
H3	Parlama noktası $\leq 55$ 0C,
2	Yüksek seviyede zehirli olarak sınıflandırılan bir ya da birden fazla maddedeki toplam konsantrasyonun $\geq 0,1$ olması,
3	Zehirli olarak sınıflandırılan bir ya da birden fazla maddedeki toplam konsantrasyonun $\geq 3$ olması,
4	Zararlı olarak sınıflandırılan bir ya da birden fazla maddedeki toplam konsantrasyonun $\geq 25$ olması,
5	R35'e göre aşındırıcı olarak sınıflandırılan bir ya da birden fazla maddedeki toplam konsantrasyonun $\geq 1$ olması,
6	R34'e göre aşındırıcı olarak sınıflandırılan bir ya da birden fazla maddedeki toplam konsantrasyonun $\geq 5$ olması,
7	R41'e göre tahriş edici olarak sınıflandırılan bir ya da birden fazla maddedeki toplam konsantrasyonun $\geq 10$ olması,
8	R36, R37 ve R38'e göre tahriş edici olarak sınıflandırılan bir veya daha fazla maddedeki toplam konsantrasyonun $\geq 20$ olması,
9	Kategori 1 ya da 2'de kanserojen etkisinin olduğu bilinen bir maddelerdeki toplam konsantrasyonun $\geq 0,1$ olması,
10	Kategori 3'de kanserojen etkisinin olduğu bilinen bir maddedeki toplam konsantrasyonun $\geq 1$ olması,
11	R60 ya da R61'e göre üreme yetisini azaltıcı olarak sınıflandırılan Kategori 1 ya da 2 maddesindeki konsantrasyonun $\geq 0,5$ olması,
12	R62 ya da R63'e göre üreme yetisini azalttığı özelliği ile sınıflandırılan kategori 3 maddesindeki konsantrasyonun $\geq 5$ olması
13	R46'ya göre kalıtsal değişikliklere yol açıcı olarak sınıflandırılan Kategori 1 ya da 2 maddesindeki konsantrasyonun $\geq 0,1$ olması,
14	R40'a göre kalıtsal değişikliklere yol açıcı olarak sınıflandırılan Kategori 3 maddesindeki konsantrasyonun $\geq 1$ de olması

**Açıklama:**R kodları (Risk durumu) 11/7/1993 tarihli ve 21634 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Tehlikeli Kimyasallar Yönetmeliği uygun olarak Tablo 3'de verilmektedir.

## Tehlikeli Kimyasallar Yönetmeliği'ne Göre Risk Kodlarının Açıklanması

R1	Kuru halde patlayıcı özellikte	H1
R2	Şok sürtünme yangın veya diğer tutuşma kaynaklarıyla teması halinde patlama riskine sahip	H1
R3	Şok sürtünme yangın veya diğer tutuşma kaynaklarıyla teması halinde yüksek oranda patlama riskine sahip	H1
R4	Aşırı duyarlı patlayıcı metalik bileşikler oluşturan	H1
R5	Isınma halinde patlamaya neden olabilen	H1
R6	Hava ile temas halindeyken veya temas halinde olmaksızın patlayıcı	H1
R7	Yangına neden olabilen	H2
R8	Yanıcı maddelerle teması halinde yangına neden olabilen	H2
R9	Yanıcı maddelerle karıştığı takdirde patlayıcı	H1
R10	Tutuşabilen (patlayıcı)	H3-B
R11	Yüksek oranda yanıcı	H3-A
R12	Aşırı derecede yanıcı	H3-A
R14	Su ile şiddetle tepkimeye girebilme özelliğine sahip	H13
R15	Su ile temas etmesi sonucunda aşırı yanıcı gazlar açığa çıkarma özelliğine sahip	H13
R16	Oksitleyici maddelerle karıştığında patlayıcı	H1
R17	Havada kendiliğinden yanıcı özellikte	H3-A
R18	Kullanıldığı takdirde, yanıcı/patlayıcı buhar hava karışımları oluşturabilen	H1
R19	Patlayıcı peroksitler oluşturabilen	H13
R20	Solunduğunda zararlı	H5
R21	Deri ile temas ettiği takdirde zararlı	H5
R22	Yutulduğu takdirde zararlı	H5
R23	Solumla alındığı takdirde toksik	H6
R24	Deri ile temas ettiği takdirde toksik	H6
R25	Yutulduğu takdirde toksik	H6
R26	Solunduğunda çok toksik	H6
R27	Deri ile temas ettiği takdirde çok toksik	H6
R28	Yutulduğu takdirde çok toksik	H6
R29	Su ile temas etmesi sonucu toksik gazlar açığa çıkarma özelliğine sahip	H12
R30	Kullanılması durumunda yüksek oranda yanıcı hale gelebilme özelliğine sahip	H3-A
R31	Asit ile temas etmesi sonucu toksik gazlar açığa çıkarma özelliğine sahip	H12
R32	Asit ile temas etmesi sonucu çok toksik gazlar açığa çıkarma özelliğine sahip	H12
R33	Birikmiş etkilerin gözlemlenmesi tehlikesi	-
R34	Yanığa neden olucu özelliğe sahip	H8
R35	Ciddi yanıklara neden olucu özelliğe sahip	H8
R36	Gözleri tahriş edici özelliğe sahip	H4
R37	Solum sistemini tahriş edici özelliğe sahip	H4
R38	Deriyi tahriş edici özelliğe sahip	H4
R39	Çok ciddi geri dönüşü olmayan etkilerin gözlemlenme tehlikesi	H5
R40	Kanserojen etkiye yönelik sınırlı kanıtta sahip	H7
R41	Gözlere yönelik ciddi hasar riski	H4
R42	Solumla alındığı takdirde duyarlılaştırmaya neden olabilici özelliğe sahip	H5
R43	Deri ile temas ettiği takdirde duyarlılaştırmaya neden olabilici özelliğe sahip	H5
R44	Kapalı şartlarda ısıtıldığı takdirde patlama riskine sahip	H1
R45	Kansere neden olabilen	H7
R46	Kalıtısal genetik hasarlara yol açabilici özelliğe sahip	H11
R48	Uzun süreli maruz kalındığı takdirde sağlığa ciddi hasar verme tehlikesine sahip	H5
R49	Solum yoluyla alındığında kansere neden olabilen	H7
R50	Suda yaşayan organizmalar için çok toksik	H14
R51	Suda yaşayan organizmalar için toksik	H14
R52	Suda yaşayan organizmalar için zararlı	H14
R53	Sulu ortamlarda uzun süreli karşıt etkilere neden olabilen	H14
R54	Flora için toksik	H14
R55	Fauna için toksik	H14
R56	Toprakta yaşayan organizmalar için toksik	H14
R57	Arılar için toksik	H14
R58	Uzun süreli elverişsiz çevresel etkilere neden olabilen	H14
R59	Ozon tabakası için tehlikeli	H14

R60	Kısırlığa yol açabilen	H10
R61	Doğmamış bebeklerde zarara neden olabilen	H10
R62	Doğurganlığın yitirilmesine sebebiyet verecek olağan riske sahip	H10
R63	Doğmamış bebeğe zarar verecek olası riske sahip	H10
R64	Anne sütüyle beslenen bebeklerde zarara neden olabilen	H5
R65	Yutulması halinde akciğerlere zarar verebilir; zararlı	H5
R66	Temasin tekrarı halinde deri kuruluğuna veya çatlamlarına neden olabilir	H4
R67	Buharları baş dönmesine ve uykuya neden olabildiği özellikte	H4
R68	Geri dönüşü olmayan etkilerin gözlemlenmesi riskine sahip	H11

### Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelikte Yer Alan Tehlikeli Atık Bertaraf Yöntemleri

Bertaraf Kodu	Bertaraf Yöntemleri
D1	Toprağın altında veya üstünde düzenli depolama (örneğin, düzenli depolama ve benzeri),
D2	Arazi ıslahı (örneğin, sıvı veya çamur atıkların toprakta biyolojik bozulmaya uğraması ve benzeri),
D3	Derine enjeksiyon (örneğin, pompalanabilir atıkların kuyulara, tuz kayalarına veya doğal olarak bulunan boşluklara enjeksiyonu ve benzeri),
D4	Yüzey doldurma (örneğin, sıvı ya da çamur atıkların kovuklara, havuzlara ve lagünlere doldurulması ve benzeri),
D5	Özel mühendislik gerektiren düzenli depolama (çevreden ve herbiri ayrı olarak izole edilmiş ve örtülmüş hücresele depolama ve benzeri),
D6	Deniz/okyanus hariç bir su kütlelerine boşaltım
D7	Deniz yatakları dahil deniz/okyanuslara boşaltım
D8	D1 ile D7 ve D9 ile D12 arasında verilen işlemlerden herhangi biri yoluyla atılan nihai bileşiklerin veya karışımların oluşmasına neden olan ve bu ekin başka bir yerinde ifade edilmeyen biyolojik işlemler,
D9	D1 ile D8 ve D10 ile D12 arasında verilen işlemlerden herhangi biri yoluyla atılan nihai bileşiklerin veya karışımların oluşmasına neden olan fiziksel-kimyasal işlemler (örneğin, buharlaştırma, kurutma, kalsinasyon ve benzeri),
D10	Yakma (Karada)
D11	Yakma (Deniz üstünde)
D12	Sürekli depolama (bir madende konteynerların yerleştirilmesi ve benzeri),
D13	D1 ile D12 arasında belirtilen işlemlerden herhangi birine tabi tutulmadan önce harmanlama veya karıştırma,
D14	D1 ile D13 arasında belirtilen işlemlerden herhangi birine tabi tutulmadan önce yeniden ambalajlama,
D15	D1 ile D14 arasında belirtilen işlemlerden herhangi birine tabi tutuluncaya kadar depolama (atığın üretildiği alan içinde geçici depolama, toplama hariç)

## EK-3

### Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği Atıkların Geri Kazanımı ve Bertarafına İlişkin Hükümler

#### Genel esaslar

**Madde 15** - Atıkların geri kazanılması ve tekrar kullanılması esastır. Atıkların alternatif hammadde olarak kullanılmasına ilişkin teknik ve idari hususlar Bakanlık tarafından çıkarılacak tebliğ ile belirlenir.

Atıkların geri kazanılmasının ve tekrar kullanılmasının mümkün olmadığı durumlarda atıklar, çevre ve insan sağlığına zarar vermeden bertaraf edilir. Bertaraf sistemleri tehlikeli kabul edilen atıkların özelliklerine ve uygun teknolojilere göre seçilir. Yönetmelikte verilen tüm bertaraf ve geri kazanım işlemlerini gerçekleştirmek isteyen gerçek ve tüzel kişiler Bakanlıktan ön lisans ve lisans almakla yükümlüdür.

Bu Yönetmelik hükümlerine uygun şekilde kurulmuş nihai bertaraf tesisleri kurulduğu zaman meskun mahal dışında ise ve meskun mahale mesafesi bin metreden fazla ise, valilik/ belediye tarafından imar planlarında değişiklik yaparken meskun mahale olan mesafeyi dikkate almakla yükümlüdür. Ancak ömrü dolmuş tesisler için bu sınır geçerli değildir.

#### Geri kazanım

**Madde 16-** Atıkların ekonomiye katkı sağlamak ve nihai bertarafsa gidecek atık miktarının azaltılması amacıyla geri kazanılması esastır. Tehlikeli atık geri kazanım işleminden sonra elde edilen ikincil hammaddenin ürün niteliğinde olduğunun akredite laboratuvarlar ve/veya uluslar arası kabul görmüş kuruluşlarca yapılan analizlerle belgelenmesi zorunludur. Geri kazanım işlemi sonucunda bakiye atık oluşuyor ise, bu Yönetmelik hükümlerine uygun şekilde bertarafı sağlanmalıdır.

#### Fiziksel, kimyasal ve biyolojik ön işlemler

**Madde 17** - Atıklar, değerlendirilmesi, düzenli depolanabilmesi veya çevreye olan zararlarının en aza indirilmesi için fiziksel, kimyasal veya biyolojik işlemlere tabi tutulurlar. Tehlikeli atığın bu işlemler sonucunda inert hale getirildiğinin veya tehlikeli kabul edilen atıkların özelliklerini taşımadığının veya tehlikesiz atık olarak depolanabilirliğinin belgelenmesi zorunludur. Bu işlemler sonucunda bakiye atık oluşuyor ise, bu Yönetmelik hükümlerine uygun şekilde bertarafı sağlanmalıdır.

#### Derine enjeksiyon

**Madde 18** – Pompalanabilir nitelikteki sıvı atıklar jeolojik ve hidrojeolojik açıdan uygun olan kuyulara, tuz kayaçlarına veya doğal olarak bulunan boşluklara enjeksiyon işlemi ile bertaraf edilebilir. Bu yöntem ile atığı bertaraf etmek isteyen gerçek ve/veya tüzel kişiler alanın uygunluğunun belirlenmesi veya tespiti amacıyla fizibilite raporu hazırlatıp Bakanlığa sunmak ve izin almakla yükümlüdür. Derine enjeksiyon işlemine ilişkin hususlar Bakanlıkça çıkarılacak tebliğ ile belirlenir.

### Sürekli depolama

**Madde 19-** Terkedilmiş kapalı maden ocaklarında atıkların konteynırlar içinde depolanması mümkündür. Bu yöntem ile atığı bertaraf etmek isteyen gerçek ve/veya tüzel kişiler ocağın uygunluğunun belirlenmesi veya tespiti amacıyla üniversite , kurum/ kuruluşa fizibilite raporu hazırlatıp Bakanlığa sunmak ve izin almakla yükümlüdür. Sürekli depolama işlemine ilişkin hususlar Bakanlıkça çıkarılacak tebliğ ile belirlenir.

### Yakma

**Madde 20** – Tehlikeli atıkların yakılması sırasında uyulması gereken esaslar ve limit değerler:

a) Tesislerde yanma odasına bağlı bir son yanma bölümünün bulunması, yakma fırınındaki ilk bölme sıcaklığının en az 900 °C de tutulması, sıcaklığın sürekli kaydedilerek kontrol edilmesi, son yanma bölümünde ek bir brülörün bulunması, sıcaklık alt sınırın altına düşünce brülörün otomatik olarak devreye girmesi, bu bölümde en düşük yakma sıcaklığının 850°C, %1'den fazla halojenli organik içeren maddelerde ise 1100 °C ve alıkoyma süresinin en az iki saniye olması zorunludur. Bu brülörler, yakıcının çalışmaya başlatılması veya durdurulması sırasında yakıcı sıcaklığının düşmesinin neden olacağı tam olmayan yanmayı önlemek amacıyla kullanılır.

Yakma tesisinde;

- 1) Sistemin işletmeye alınmasında gerekli minimum yakıcı odası sıcaklığına erişinceye kadar,
- 2) İstenen minimum yakıcı sıcaklığı elde edilinceye kadar,
- 3) Yakıcıdan çıkan emisyonların, emisyon limit değerleri altında tutulması için kullanılan ekipmanlarda bir arıza meydana geldiği zaman, tehlikeli atık beslemesini durdurmak için bir sistemin olması zorunludur.

Tehlikeli atıkların yakıldığı tesisler, mümkün olduğunca tam yanmanın sağlanabileceği şekilde işletilmelidir. Bunu sağlamak için bazen uygun tekniklerle atık ön işlemlerinin uygulanması gerekebilir. Yakma tesislerinden oluşan ısı mümkün olduğunca geri kazanılmalıdır.

b) Yakma tesisinde işletme sırasında yanma gazındaki Karbon monoksit (CO) için aşağıda verilen limit değerler aşılmaz.

- 1) Yanma gazında günlük ortalama değer olarak; 50 mg/m<sup>3</sup>,
- 2) Yanma gazında 10 dakikalık ortalama değerler olarak alınan tüm ölçümlerin en az % 95'inde; 150 mg/m<sup>3</sup>,
- 3) Yanma gazında herhangi bir 24 saat zaman aralığı içinde yarım saatlik ortalama değerler olarak alınan tüm ölçümlerde; 100 mg/m<sup>3</sup>.

c)Yakma tesisleri, baca gazlarında aşağıdaki emisyon limitlerini geçmeyecek şekilde tasarlanır, donatılır ve işletilir. Yanma gazları kontrollü bir şekilde baca yardımıyla atmosfere atılır. Tesisin baca yüksekliği, 7/10/2004 tarihli ve 25606 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan Endüstriyel Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği göre tasarlanır ve uygulanır.

Yakma tesisleri baca gazlarında aşağıdaki emisyon limit değerleri aşılmaz.

1) Günlük ortalama değerler:

Toplam toz	10 mg/m <sup>3</sup>
Toplam organik karbonla ifade edilen gaz ve buharlı organik maddeler	10 mg/m <sup>3</sup>
Hidrojen Klorür (HCl)	10 mg/m <sup>3</sup>

Hidrojen Florür (HF)	1 mg/m <sup>3</sup>
Kükürt dioksit (SO <sub>2</sub> )	50 mg/m <sup>3</sup>
Azot monoksit ve azot dioksit (NO <sub>2</sub> ) olarak	200 mg/m <sup>3</sup>
2) Yarım saatlik ortalama değerler:	
Toplam toz	30 mg/m <sup>3</sup>
Toplam organik karbonla ifade edilen gaz ve buhar halinde organik maddeler	20 mg/m <sup>3</sup>
Hidrojen Klorür (HCl)	60 mg/m <sup>3</sup>
Hidrojen Florür (HF)	4 mg/m <sup>3</sup>
Kükürt dioksit SO <sub>2</sub>	200 mg/m <sup>3</sup>
Azot monoksit ve azot dioksit (NO <sub>2</sub> olarak)	400 mg/m <sup>3</sup>

3) Minimum yarım saatlik ve maksimum sekiz saatlik bir örnekleme sürecinde tüm ortalama değerler:

Kadmiyum ve bileşikleri (Cd olarak)	}	Toplam 0.05 mg/Nm <sup>3</sup>
Talyum ve bileşikleri (Tl olarak)		
Cıva ve bileşikleri (Hg olarak)		
Antimon ve bileşikleri (Sb olarak)	}	Toplam 0.5 mg/ m <sup>3</sup>
Arsenik ve bileşikleri (As olarak)		
Kurşun ve bileşikleri (Pb olarak)		
Krom ve bileşikleri (Cr olarak)		
Kobalt ve bileşikleri (Co olarak)		
Bakır ve bileşikleri (Cu olarak)		
Mangan ve bileşikleri (Mn olarak)		
Nikel ve bileşikleri (Ni olarak)		
Vanadyum ve bileşikleri (V olarak)		
Kalay ve bileşikleri (Sn olarak)		

Aşağıdaki emisyonların sürekli ölçümleri yapılacaktır:

Toplam toz  
Karbon monoksit (CO)  
Hidrojen Florür (HF)  
Hidrojen Klorür (HCl)  
Oksijen, basınç ve sıcaklık

Bu ortalama değerler, ilgili ağır metal emisyonlarının gaz ve buhar şeklinde olanlarıyla beraber metal bileşiklerini de kapsamaktadır.

d) Dioksin ve furan emisyonları en ileri tekniklerle azaltılır. Minimum altı saat ve maksimum sekiz saatlik örnekleme süresinde ölçülen tüm ortalama değerler 0.1 ng/m<sup>3</sup> limit değerini aşmamalıdır.

Bu limit değer dioksin ve furan izomerleri konsantrasyonlarının toplamı olarak tarif edilir.

Baca gazı ölçümlerinin (b), (c) ve (d) bentlerindeki emisyon limit değerlerine uygunluğunu karşılaştırmak için ölçüm sonuçları; sıcaklık 273 °K, basınç 101,3 kPa, % 11 oksijen ve kuru gaza göre standartlaştırılır.

### **Deneme yakması**

**Madde 21** - Bir atık yakma tesisinin işleticisi lisans almadan önce, tesiste yakılacak atığı analiz etmek ve atık besleme hızına bağlı olarak ortaya çıkacak emisyonların ve atık suların ilgili standartları sağladığını ispat etmek amacıyla deneme yakması yapmakla yükümlüdür.

Tesis işleticisi deneme yakmasına başlamadan önce, deneme yakması planını hazırlar ve Bakanlık onayına sunar. Deneme yakması, deneme yakması planı Bakanlıkça onaylanmadan başlatılamaz.

Bakanlıkça onaylanan deneme yakması planı doğrultusunda ilgili yönetmeliklerde yer alan standartlar ve esaslara uyulduğunun ispatı amacıyla Bakanlık temsilcilerinin katılımı ile deneme yakması gerçekleştirilir. Yapılan deneme yakması sonunda bir rapor hazırlanarak onaylanmak üzere Bakanlığa gönderilir. Farklı özelliklerdeki atıkların bertarafının yapılacağı ticari yakma tesisleri için deneme yakmasında, yüksek klor bileşeni, yüksek kül bileşeni, en düşük yanma ısısı gibi en olumsuz koşullar esas alınır.

Deneme yakması planı ve raporu Bakanlıkça oluşturulacak teknik komisyon tarafından değerlendirilir. Ancak Bakanlık tarafından uygun kriterlere sahip olduğu tespit edilen atıkların, ticari atık yakma tesisleri dışında, gereken yakma sıcaklığına haiz tesislerde, ek yakıt yada alternatif yakıt olarak kullanılmasının talep edilmesi durumunda, bu tesisler için hazırlanacak deneme yakması planları ve raporları Bakanlık tarafından değerlendirilir. Bu tesislerde atıkların alternatif veya ek yakıt olarak kullanılmasına ilişkin teknik ve idari hususlar Bakanlık tarafından çıkarılacak tebliğ ile belirlenir.

Yakma tesislerinde kapasite artırılması veya izin alınan atıkların haricinde atık yakılması söz konusu olduğunda yeni bir deneme yakması yapılması ve deneme yakması raporunun hazırlanarak Bakanlık onayına sunulması zorunludur.

### **Düzenli depo tesisleri**

**Madde 22** - Depolama işlemi sırasında alınan önlemlerin yeterli olduğu veya atığın özelliği sebebi ile depolama işleminde çevrenin olumsuz yönde etkilenmeyeceğinin ispat edilmesi hallerinde, atıklar depolanabilir veya bu amaçla depo tesisi kurulmasına izin verilebilir. Bu durumda da düzenli depolama tesisleri atık kabul kriterleri için belirtilen sınır değerler aşılamaz. Atık kabul kriterlerinde belirtilen sınır değerleri aşan atıklar atıklar, fiziksel, kimyasal veya biyolojik işlemlere tabi tutulduktan ve sınır değerleri sağlandıktan sonra düzenli depo tesisinde depolanır. Depo tesisine gidecek olan atıkların % 50'den fazla su içermesi yasaktır. Atık kabul kriterlerine uygun olarak I. Sınıf, II. Sınıf ve III. sınıf düzenli depolama tesislerinde depolanabilir.

### **Tek tür atık depo tesisleri**

**Madde 23** - Ön işleme rağmen atık kabul kriterlerinde belirtilen depolanabilme kriterlerini sağlamayan tek bir atık türü veya birbirine yakın özellikteki atıklar özel depo tesisinde depolanabilir. Bu durumda, atığın çeşidine bağlı olarak, Bakanlık, depo tesisleri için istenen asgari şartların yanında başka şartlar istemeye yetkilidir.