

ÇELİK ENDÜSTRİSİ BACA TOZLARINDA ÇİNKO VE KURŞUN STABİLİZASYONU STABILIZATION OF ZINC AND LEAD IN STEEL FOUNDRY BAG HOUSE DUSTS

Vedat PINARLI, Güray SALİHOĞLU, Gizem EKER, N.Kamil SALİHOĞLU
Uludağ Üniversitesi, Müh.-Mim. Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 16059,Bursa

Özet

Bu çalışma kapsamında, çelik endüstrisi baca gazı arıtım ünitelerinde oluşan tozların arıtımı için stabilizasyon/katılaştırma (S/S) yönteminin etkinliği araştırılmıştır. Ağırlıkça %5, 10, 15, 20 oranlarında atık toz ve Portland çimentosu karıştırılarak, işlenebilirlik açısından su/toplam katı madde oranı 0.4 seçilerek harç örnekleri hazırlanmıştır. Portland çimentosunun yanında katkı olarak termik santral uçucu külü, çimento fırını tozu ve çelik endüstrisinde ısınan malzeme yüzeyinde oksit tabaka halinde proses atığı olarak oluşan tufal kullanılmıştır. 7, 28, 56, 90, 120 ve 180 günlük su kürüne tabi tutulan örnekler üzerinde basınç dayanımı testi, toksisite özelliklerini sızdırma prosedürü (TCLP) ekstraksiyonu yapılmıştır. Sızan çinko ve kurşun konsantrasyonları ölçülerek giderim verimleri belirlenmiştir. Atık tozun artan oranlarda ilavesiyle basınç dayanımında azalma, Zn ve Pb sızmalarında artış görülmüştür. %5 ve %20 atık ilavesinde Zn için sırasıyla %99 ve %90'lık, Pb için %100 ve %94'lük giderim verimi elde edilmiştir. %5 oranında atık toz çimento ile stabilize edildiğinde sızan Pb düzeyi Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (TAKY) ve ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) depolanabilirlik kriterlerini sağlarken, sızan Zn düzeyi sözkonusu kriterleri sağlayamamaktadır. Atık tozun uçucu kül, çimento fırını tozu ve tufal ile stabilizasyonu ile elde edilen Zn ve Pb giderim verimleri, atık toz Portland çimentosu ile stabilize edildiğinde elde edilen verimden daha düşüktür. Çelik endüstrisi baca tozunun en etkin stabilizasyonunun çimento ile gerçekleştiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler

Çelik Endüstrisi Baca Tozu, Stabilizasyon, Zn Giderimi, Pb Giderimi

Abstract

In this study, the efficiency of stabilization/solidification (S/S) technology for the treatment of steel foundry bag house dusts was investigated. Mortar samples were prepared by mixing 5, 10, 15, and 20 % of waste dust by weight with Portland cement and water-to-solids ratio was chosen as 0.4 in terms of workability. Fly ash, cement kiln dust and rust scale powder, which is a process waste of the steel foundry, were used as additives along with Portland cement. Unconfined Compressive Strength and Toxicity Characteristic Leaching Procedure(TCLP) extraction tests were performed. Leachable Pb and Zn concentrations were measured and removal efficiencies were determined with the samples that had been cured in water for 7, 28, 56, 90, 120 and 180 days. A decrease in compressive strength and an increase in leachable Zn and Pb concentrations with increasing levels of waste dusts in mortars were observed. With 5% and 20% of waste addition, the removal efficiencies obtained for Zn were 99% and 90%, and for Pb were 100% and 94%, respectively. The leachable Pb level when 5% of waste dust had been stabilized with cement, conformed with the landfilling criteria of the Turkish Hazardous Waste Control Regulations and the United States Environmental Protection Agency (USEPA); however the leachable Zn level did not conform with the landfilling criteria. The Zn and Pb removal efficiencies using fly ash, cement kiln dust and rust scale powder were lower than that of Portland cement. The most effective stabilization of steel foundry bag house dust was obtained with the Portland cement.

Keywords

Steel Foundry Bag House Dust, Stabilization, Zn Removal, Pb Removal

GİRİŞ

Çimento bazlı stabilizasyon / solidifikasyon (S/S) yöntemi özellikle ağır metal içeren tehlikeli atıklar için potansiyel bir arıtma metodu olarak uygulanmaktadır. Bu yöntemle atıkları daha uygun maliyetlerle bertaraf etmek ve çeşitli amaçlar için kullanılmak üzere geri kazanmak mümkün olabilmektedir. Çimento ile birlikte stabilizasyon için uçucu kül, çimento fırını tozu, yüksek fırın cürufu, çeşitli killer vb. bağlayıcı maddeler kullanılmaktadır (Connor, 1990).

Stabilizasyon, atığın çeşitli bağlayıcı maddelerle karıştırılarak, içerisindeki kirleticilerin hareketini ve çözünürlüğünü sınırlayan bir yöntem olarak tanımlanmaktadır. Kullanılan bağlayıcı maddeler atığın pH seviyesini değiştirerek, özellikle ağır metal kirleticilerin çözünürlüğünü azaltmaktadır (Hamilton ve Sammes,1999; Asavapisit ve ark.,2001).

Çelik üretiminde baca gazı arıtımından önemli miktarlarda atık baca tozu ortaya çıkmaktadır. Bu tozlar demir, çinko ve kurşun oksitler ihtiva etmektedirler. Toz içerisinde yüksek oranda bulunan çinko ve kurşun bileşiklerinin sızma potansiyeli dolayısıyla bu atıklar tehlikeli atık sınıfına girmektedir. Bu çalışmada çelik endüstrisi baca tozlarındaki çinko ve kurşun oksitlerin stabilizasyonu araştırılmıştır.

Literatürde çelik endüstrisi atık baca tozları Portland çimentosu kullanılarak stabilize edilmiştir. Skvara ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada, çelik endüstrisi baca tozları ve Portland çimentosu karışımlarının özelliklerini incelemiştir. Hamilton ve Sammes (1999), baca tozlarının yüksek oranlarda Portland çimentosuyla stabilizasyonunu araştırmışlardır. Andres ve Irabien (1994), bağlayıcı / atık oranının stabilize edilmiş baca tozlarından ağır metal sızması üzerindeki etkilerini araştırmışlardır.

Bu çalışmada Portland çimentosunun yanısıra uçucu kül, çimento fırını tozu ve çelik endüstrisi proses atığı olan, yüksek sıcaklıklarda demir ve çelik malzemelerin yüzeyinde oksit tabakası olarak oluşan tufal kullanılmıştır. Çeşitli oranlarda uygulanan atık ve katkı maddelerinin stabilizasyona etkisi, karışımlara uygulanan basınç dayanımı ve Toksikite Özelliklerini Sızdırma Prosedürü (TCLP) testleriyle değerlendirilmiştir.

MATERYAL VE METOT

Çalışmada ana bağlayıcı madde olarak kullanılan PÇ 42,5 Portland çimentosunun kimyasal kompozisyonu Tablo 1’de verilmektedir. Katkı maddesi olarak kullanılan çimento fırını tozu, çimento fabrikalarında klinker öğütme işlemi esnasında ortaya çıkmaktadır. Kullanılan uçucu kül Seyitömer Termik Santralinden alınmıştır. Tufal ise çelik endüstrisinden atık toz ile birlikte proses atığı olarak alınmıştır. Kullanılan çimento fırını tozu, uçucu kül ve tufal için kimyasal kompozisyon Tablo 1’de verilmektedir. Harç agregası olarak, TS 819 Rilem Cembureau standart kumu kullanılmıştır. Çimento ve çimento fırını tozunun kimyasal kompozisyonu, X-Ray Spektrofotometre ARL 8660 cihazıyla belirlenmiştir. Uçucu kül, tufal ve atık baca tozunun kimyasal kompozisyonu X-Ray Spektrofotometre XEPOS/76004814 cihazıyla belirlenmiştir. Deney örnekleri, 4x4x16 cm boyutlarında prizmatik harç kalıplarında hazırlanmıştır. Örneklerde işlenebilirlik açısından su/ katı madde oranı 0.4 olarak seçilmiştir. Hazırlanan harçlar 7, 28, 56, 90, 120 ve 180 gün süreyle su küreğine tabi tutulmuşlardır. Bu süreler sonunda basınç dayanımı değerleri TS 24 (ASTM C-109-86) standardına göre, ESL 2500B TEMAK beton basınç dayanımı test presinde ölçülmüştür. Basınç dayanımı ölçülen örneklere USEPA Metot 1311’e göre TCLP ekstraksiyonu yapılarak sızma testi uygulanmıştır. Zn ve Pb değerleri Bausch & Lomb ARL/3520 AES marka Inductively Coupled Plasma (ICP) cihazında ölçülerek giderim yüzdeleri belirlenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Karakterizasyon

Tablo 2’de çalışmaya konu olan atık baca tozunun kimyasal kompozisyonu incelendiğinde, atığa tehlikelilik özelliği kazandıran ağır metallerin çinko ve kurşun olduğu, bunların oksit formda ZnO ve PbO olarak bulunduğu görülmektedir.

Baca tozunun ağır metal giriş değerleri:

Çinko (Zn) : 707 mg/l

Kurşun (Pb) : 30 mg/l ’ dir.

Örnek alınan çelik sanayi baca tozu, çinko ve kurşun içeriğiyle tehlikeli atık sınıfına girmekte, düzenli depolama tesislerinde depolanabilme kriterlerini sağlayamamaktadır. 27 Ağustos 1995 tarih ve 22387 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği’ne (TAKY) göre bu atıkların depolanabilmesi için, çinko ve kurşun konsantrasyonlarının sırasıyla 2 mg/l ve 0,4 mg/l’ye indirilmesi gereklidir. ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) Arıtma Standartları’na göre ise bu konsantrasyonların çinko ve kurşun için sırasıyla 4.30 mg/l ve 0.75 mg/l olması gereklidir.

Basınç Dayanımında Görülen Değişim

Şekil 1’de atık tozun çimento içerisinde yer değiştirme oranı %5 ila %20 arasında arttıkça, azalan basınç dayanımı değerleri görülmektedir. Zaman içerisinde çimento hidratasyonunun devam ettiği, dolayısıyla da basınç dayanım değerlerinin arttığı görülmektedir. Kontrol örneğinin basınç dayanım değerinin 56 gün sonunda kararlı hale gelmesine rağmen, atık toz katkılı örneklerdeki basınç dayanımı değerlerinin zaman içerisinde artmaya devam ettiği görülmektedir. Atık toz içeren örneklerin basınç dayanımı değerlerinin kontrol örneğinin değerlerinden düşük olması, atık toz ilavesiyle çimentonun temel hidratasyon reaksiyonlarının gecikmesi nedeniyledir. Atık toz içerisindeki ZnO ve PbO, Portland çimentosunun hidratasyonunu geciktirmektedir. Çimento hidratasyon reaksiyonlarından $3CaO.SiO_2$ (C_3S) oluşumu esnasında atık içerisindeki çinkonun, çimento taneciği yüzeyinde çinko-hidroksitten ($Zn(OH)_2$) koruyucu bir tabaka oluşturduğuna ve hidratasyonu bu şekilde geciktirdiğine inanılmaktadır (Skvara ve ark.,2002; Olmo ve ark.,2001; Hamilton ve Sammes,1999). Kurşun bileşiklerinin de silikat fazlarını kaplayan bileşikler oluşturarak hidratasyonu geciktirdikleri bilinmektedir(Olmo ve ark,2001; Hamilton ve Sammes,1999).

Skvara ve ark. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada %5 ila 15 oranında baca tozu ilavesinin, basınç dayanımı değerlerinde önemli değişikliğe neden olmadığı görülmüştür. Bunun temel nedeni, stabilize edilen atık baca tozu içerisindeki ZnO içeriğinin, bu çalışmanın konusu olan atığın içeriğinden daha düşük düzeyde bulunmasıdır (Skvara ve ark.,2002).

%10 oranında baca tozu varlığında çeşitli katkı maddelerinin çimentonun basınç dayanımı üzerindeki etkisi Şekil 2’de görülmektedir. Çimento ile birlikte kullanılan tufal, çimento fırını tozu ve uçucu kül gibi katkı maddelerinin karışımlarının basınç dayanımı değerlerini düşürdüğü görülmüştür. Demir oksit içeriği yüksek olan tufal, uçucu kül ve çimento fırın tozuyla kıyaslandığında daha yüksek basınç dayanımı değerleri vermiştir. Demir bileşiklerinin çimento hidratasyonu esnasında oluşan $Ca(OH)_2$ ile reaksiyona girmediği bilinmektedir(Skvara ve ark.,2002). Tufal içerisindeki demir bileşiklerinin, çimento hidratasyonu esnasında oluşan $Ca(OH)_2$ ile reaksiyona girmeyerek çimento hidratasyonunun devamına imkan verdiği tahmin edilmektedir. Fırın tozu içerisindeki CaO ilk olarak ortamdaki suyu kullanarak $Ca(OH)_2$ ’ye hidrate olmaktadır(Connor,1990). Bu çalışmada çimento fırın tozunun, çimento hidratasyonu için gereken suyu kullandığından basınç dayanım değerlerini düşürdüğü tahmin edilmektedir. Uçucu kül en düşük basınç dayanımı sonuçlarını vermiştir. Ancak 120 gün sonrasındaki basınç dayanımı, çimento fırın tozunun

basınç dayanım değeriyle aynı düzeye gelmiştir. Uçucu kül çimento hidratasyonu sonucunda oluşan Ca(OH)_2 'yi kullanır (Connor,1990). Uçucu kül içeren örneklerin basınç dayanımı değerlerinin çimento hidratasyonu başlayıp Ca(OH)_2 oluştuktan sonra yükseldiği tahmin edilmektedir. Tufal, çimento fırını tozu ve uçucu kül ile elde edilen basınç dayanım değerlerinin zaman içerisinde arttığı görülmektedir.

Toksosite Özelliklerini Sızdırma Prosedürü (TCLP) Sonrası Zn ve Pb Değişimi

TCLP ekstraksiyonu sonrasında örneklerden sızan Zn ve Pb konsantrasyon değerlerinin, artan atık toz oranıyla artış gösterdiği Şekil 3 ve Şekil 4'te görülmektedir. Ekstraksiyon, örnekler 90 gün su kürü ve 210 gün hava küründe bekletildikten sonra yapılmıştır. En düşük sızma seviyesi atık toz ve çimento karışımında görülmektedir. Tufal, uçucu kül ve çimento fırını tozu kullanılması Zn ve Pb sızmasını artırmıştır. Zn sızma sonuçları açısından uçucu kül, çimento fırını tozu ve tufalin birbirlerine göre bir üstünlükleri olmadığı görülmektedir.

Çinko oksit çimento tanecikleri üzerinde koruyucu bir tabaka oluşturduğu ve gözeneklerdeki yüksek konsantrasyonlardaki Ca^{+2} ve OH^- 'in ZnO ile birleşerek kristal yapıda kalsiyum çinkohidroksit oluşturduğu bilinmektedir (Hamilton ve Sammes,1999). Çimentodaki $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) hidratasyonu, ancak bu kalsiyum-çinko bileşiği kırıldığı zaman başlamakta ve süreç Ca(OH)_2 oluşumuyla devam etmektedir (Skvara ve ark.,2002; Olmo ve ark.,2001; Hamilton ve Sammes,1999). Hamilton ve Sammes (1999) çinkonun kristal yapı içerisine girerek sızabilir kısmının azaldığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada da giriş değerinin yüksekliğine rağmen Zn sızmasındaki azalma, çinkonun kristal yapı içerisinde tutulmuş olduğunu düşündürmektedir. Aynı şekilde kurşun da hidratasyonun gecikmesine katkıda bulunmuştur. Bu nedenle sızabilir Zn seviyesi, Hamilton ve Sammes (1999) tarafından %20 ZnO dozlamasıyla elde edilen sızma değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Zn ve Pb birlikte bulunduğundan hidratasyonu geciktirme etkisi büyümüştür.

Pb sızma değeri, %5 oranında atık toz içeren örneklerde TAKY ve USEPA Arıtma Standartları'na göre düzenli depolama alanlarında depolanabilirlik kriterlerini sağlarken, Zn sızma değerleri sözkonusu sınır değer şartını sağlayamamaktadır. Çinko ve kurşunun depolanabilirlik kriterini aynı anda sağlaması gerektiğinden stabilize edilmiş atık tehlikeli atık sınıfına girmektedir.

Şekil 5 ve 6'da %5, %10 ve %15 oranlarında atık toz sadece çimento ile stabilize edildiğinde zamanla Zn ve Pb sızmasındaki değişim görülmektedir. Çinko sızmasında 56 ve 90 günlük değerler birbirine çok yakın bulunmuştur. 56 günlük kür süresi sonunda çinko sızmasının kararlı hale geldiği görülmektedir. Bu süre sonunda, oluşan kalsiyum çinko bileşiği parçalanması gerçekleşerek, Ca(OH)_2 oluşumunun büyük ölçüde tamamlandığı düşünülmektedir. Çinko sızması için gerçekleşen kararlı hal durumu, kurşun için gözlenmemiştir. Kurşun sızması 90 günlük kür süresine kadar azalma göstermiştir.

Zn ve Pb Giderim Verimleri

Şekil 7'de farklı atık oranlarına çimento uygulandığında elde edilen Zn giderim yüzdeleri görülmektedir. Çinko giderim verimi, %5 atık için %99 iken, %20 atık için %90 arasında değişmektedir. Kurşun giderim veriminin, %5 atık için %100 ve %20 atık için %94 arasında olduğu Şekil 8'de görülmektedir. Şekil 9 ve 10'da tufal, uçucu kül ve çimento fırını tozunun Zn ve Pb giderim verimleri üzerindeki etkileri görülmektedir. En etkin Zn ve Pb stabilizasyonunun çimento ile gerçekleşmiştir.

SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında stabilizasyon ve katılaştırma (S/S) yönteminin atık baca tozu arıtımındaki etkinliği araştırılmıştır. Atık baca tozu içerisindeki çinko ve kurşun bileşiklerinin gideriminde %90'ların üzerine çıkan yüksek bir verim elde edilmiştir.

Sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Atık baca tozu, çimento hidratasyonunu geciktirmektedir.
- Artan atık toz ilavesiyle basınç dayanım değerleri düşmektedir.
- Çimento yanında tufal, çimento fırını tozu ve uçucu kül gibi katkıların kullanılmasıyla basınç dayanım değerleri düşmüştür.
- Artan atık toz oranlarıyla TCLP sonrası Zn ve Pb sızma değerlerinde artış görülmüştür. Tufal, çimento fırını tozu ve uçucu kül, çinko ve kurşun sızmasını artırmıştır. En yüksek giderim verimi atık toz ve çimento karışımıyla hazırlanan örneklerde görülmüştür. %5 ila 20 baca tozu içeren örneklerde giderim verimi aralığı Zn için %99 - 90, Pb için % 94 - 100 aralığında değişmektedir. Tufal, çimento fırını tozu ve uçucu kül katkılı örneklerde elde edilen verim % 84 - 96 arasında değişmektedir.

TEŞEKKÜR

Çalışma kapsamında çeşitli laboratuvarların imkanlarından yararlanıldı. Burada verdikleri destekten ötürü Bursa Sinta A.Ş. Beton Laboratuvarı personeline, Bursa Çimento A.Ş. laboratuvar personeline, Hacettepe Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü çalışanlarına teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

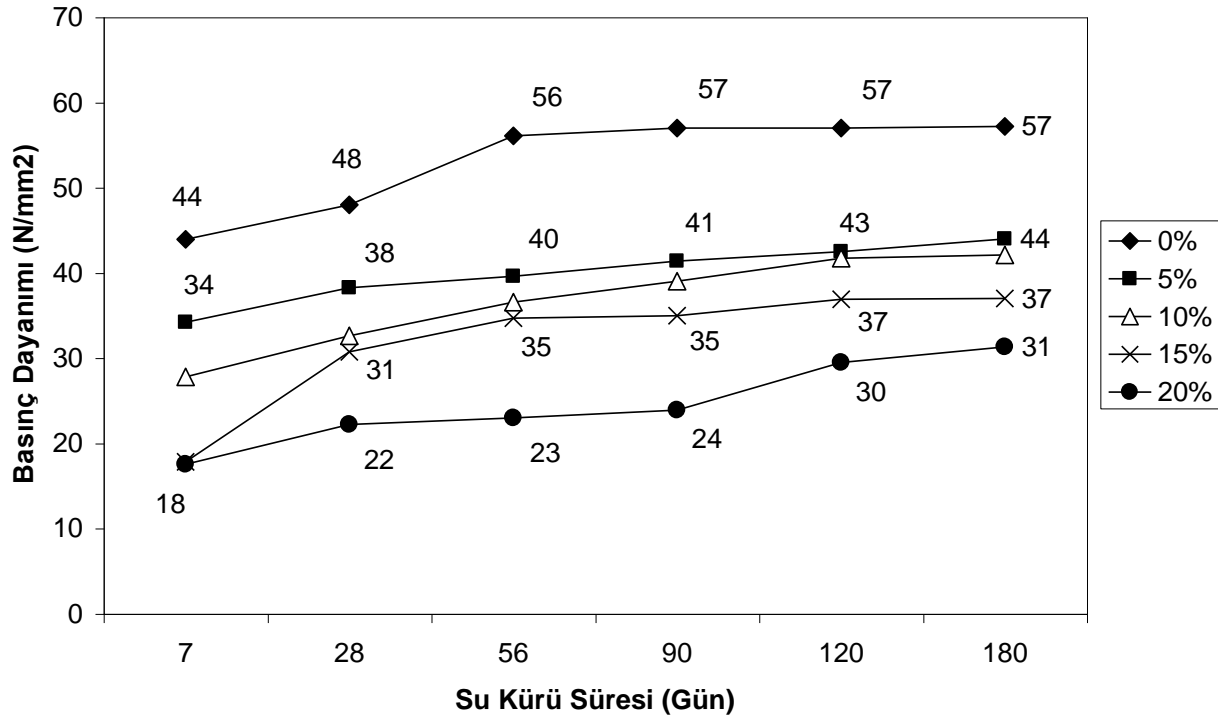
- Andres, A. ve Irabien J.A., 1994. The influence of binder/waste ratio on leaching characteristics of solidified / stabilized steel foundry dusts, Environmental Technology, Vol.15. pp 343-351.
- Asavapisit, S.,W.Nanthamontry, C.Polprasert, (2001). Influence of Condensed Silica Fume on the Properties of Cement-Based Solidified Wastes, Cement and Concrete Research,31(2001) 1147-1152.
- Connor, J.R., (1990). Chemical Fixation Stabilization Solidification of Hazardous Wastes, Van Nostrand-Reinhold, New York ,682 s.
- Hamilton, I.W.,N.M.Sammes, (1999). Encapsulation of Steel Foundry Bag House Dusts in Cement Mortar, Cement and Concrete Research, 29(1999) 55-61.
- Olmo F., E. Chacon, A. Irabien, (2001). Influence of Lead, Zinc, Iron(III) and Chromium (III) Oxides on the Setting Time and Strength Development of Portland Cement,Cement and Concrete Research, Vol. 31.
- Skvara, F., F.Kastanek, I.Pavelkova, O.Solcova, Y.Maleterova, P.Schneider, (2002). Solidification of Waste Steel Foundry Dust With Portland Cement , Journal of Hazardous Materials, B89(2002) 67-81.
- USEPA Method 1311, Toxicity Characteristics Leaching Procedure
Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, 27 Ağustos 1995 tarih ve 22387 sayılı Resmi Gazete
USEPA Universal Treatment Standards – 3745-270-48

Tablo 1. Çimentonun ve Katkı Maddelerinin Kimyasal Kompozisyonu

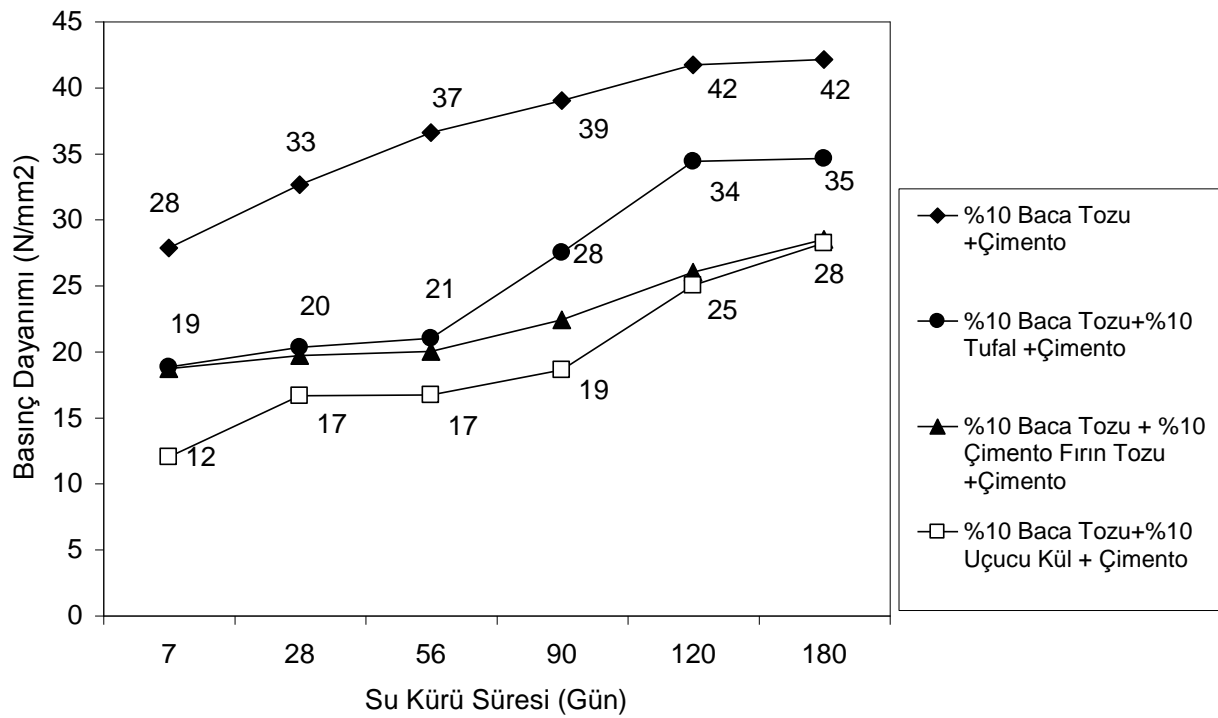
BİLEŞİKLER	ÇİMENTO Ağırlık (%)	FIRIN TOZU Ağırlık (%)	UÇUCU KÜL Ağırlık (%)	TUFAL Ağırlık (%)
SiO₂	20,43	12,52	56,22	1,04
Al₂O₃	5,71	4,16	21	-
Fe₂O₃	3,45	2,53	9,92	97,23
CaO	65,41	43,60	4,12	0,26
MgO	0,77	0,54	4,15	-
P₂O₅	0,12	0,071	0,04	-
SO₃	2,43	0,34	0,89	0,18
Na₂O	0,42	0,34	0,7	0,29
K₂O	0,45	0,27	2,04	-
Cl	0,01	0,01	0,012	-

Tablo 2. Baca Tozunun Kimyasal Kompozisyonu

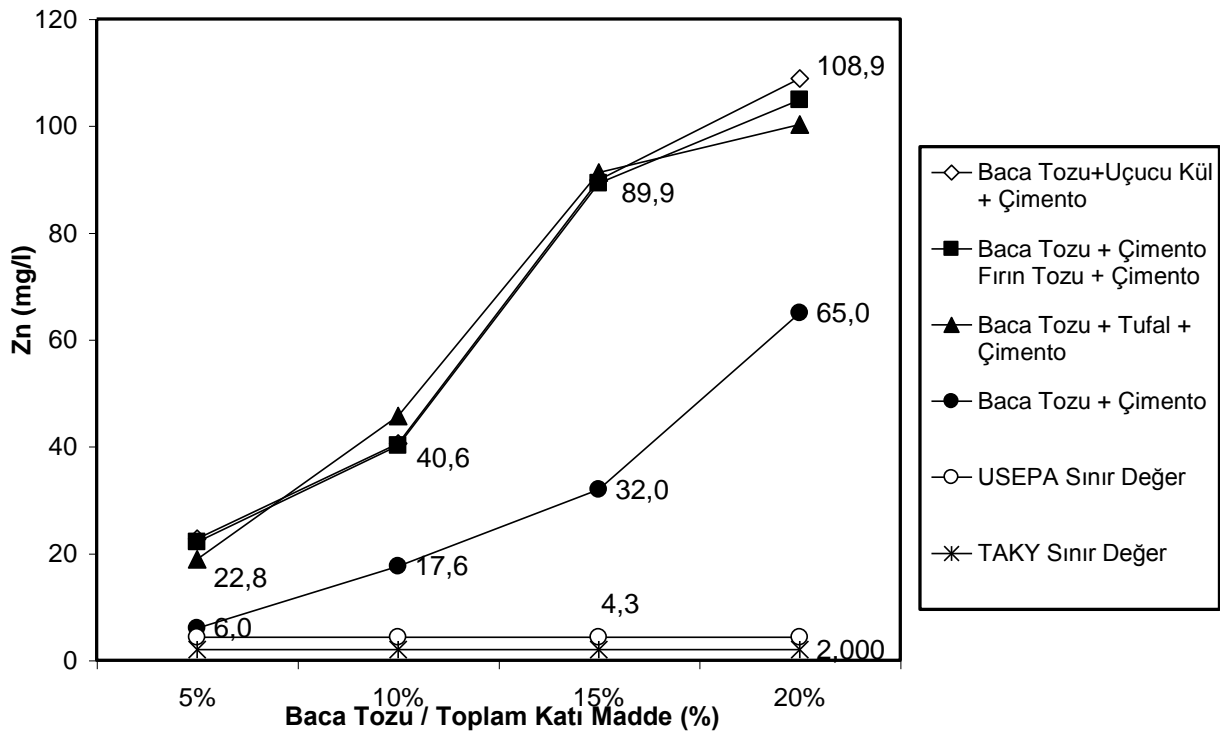
Elementin Oksit Formu	MgO	SiO₂	CaO	MnO	Fe₂O₃	ZnO	PbO
Örnekteki Ortalama Değer (%Ağırlık)	4,87	4,37	8,61	2,52	36,26	19,05	5,42



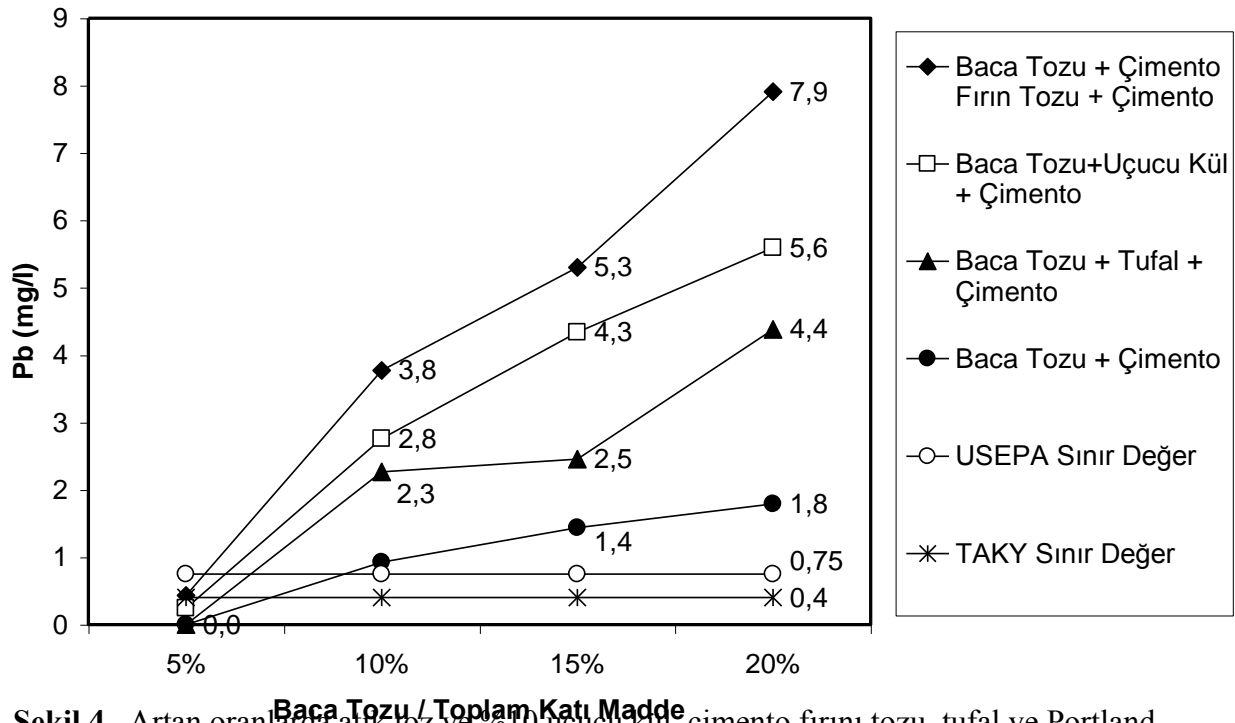
Şekil 1. Artan oranlarda atık toz ve Portland çimentosu karışımlarının basınç dayanımlarının zamanla değişimi



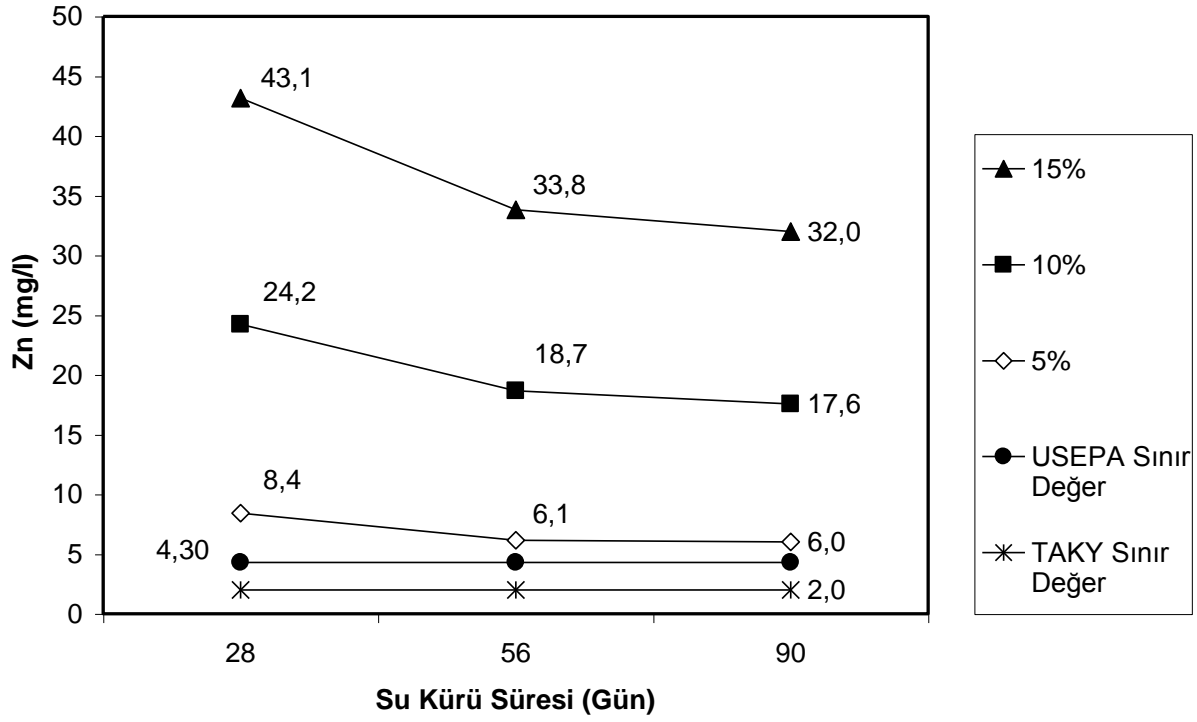
Şekil 2. %10 oranında atık toz, tufal, çimento fırını tozu, uçucu kül ve çimento karışımlarının basınç dayanımlarının zamanla değişimi



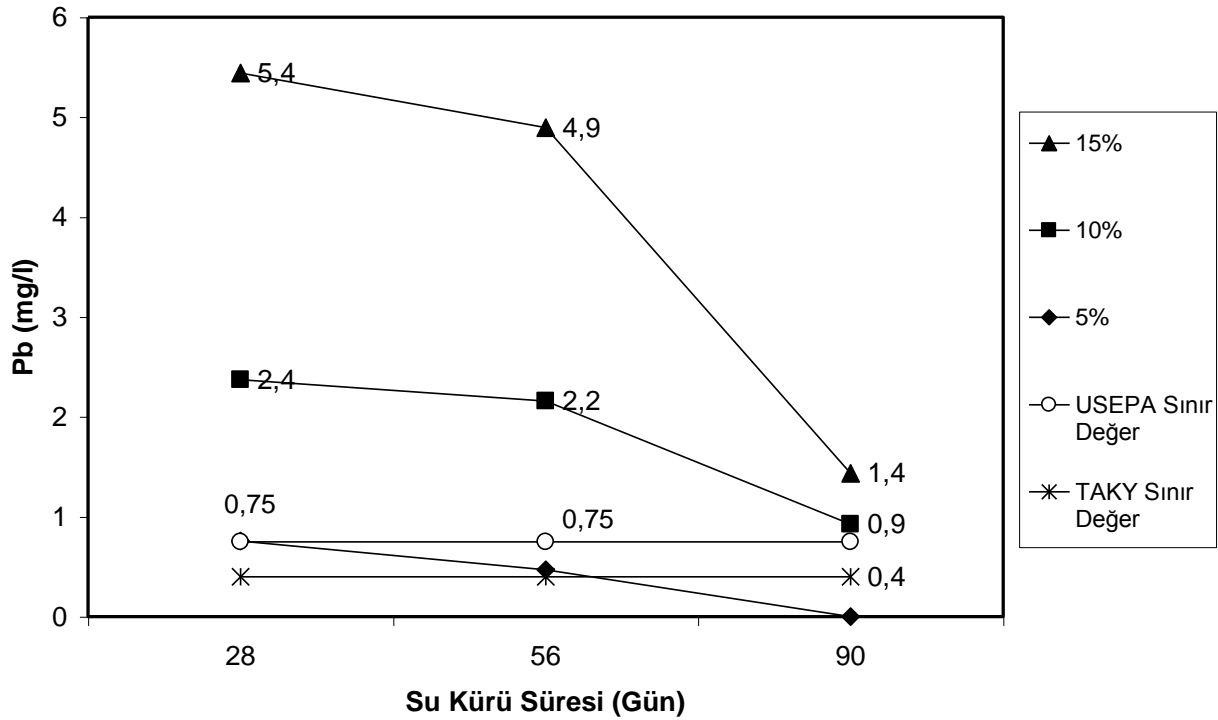
Şekil 3. Artan oranlarda atık toz ve %10 uçucu kül, çimento fırını tozu, tufal ve Portland çimentosu karışımlarının Zn sızması



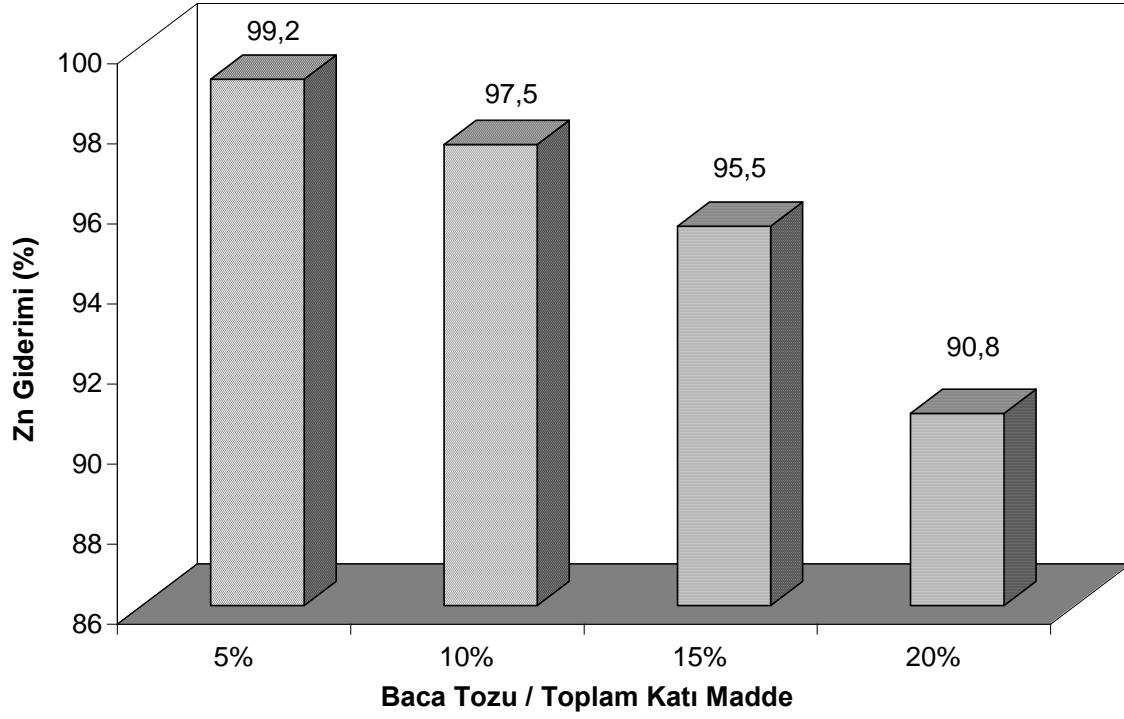
Şekil 4. Artan oranlarda atık toz ve %10 uçucu kül, çimento fırını tozu, tufal ve Portland çimentosu karışımlarının Pb sızması



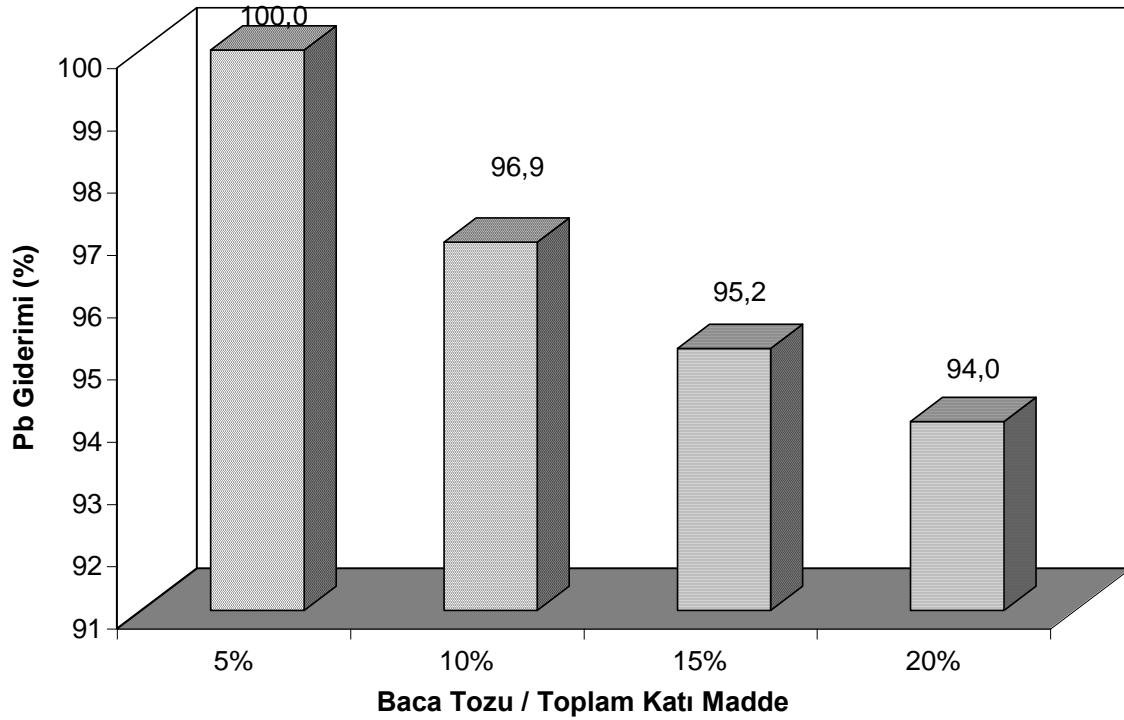
Şekil 5. Artan oranlarda atık toz ve çimento karışımlarının değişik kür sürelerinde Zn sızması



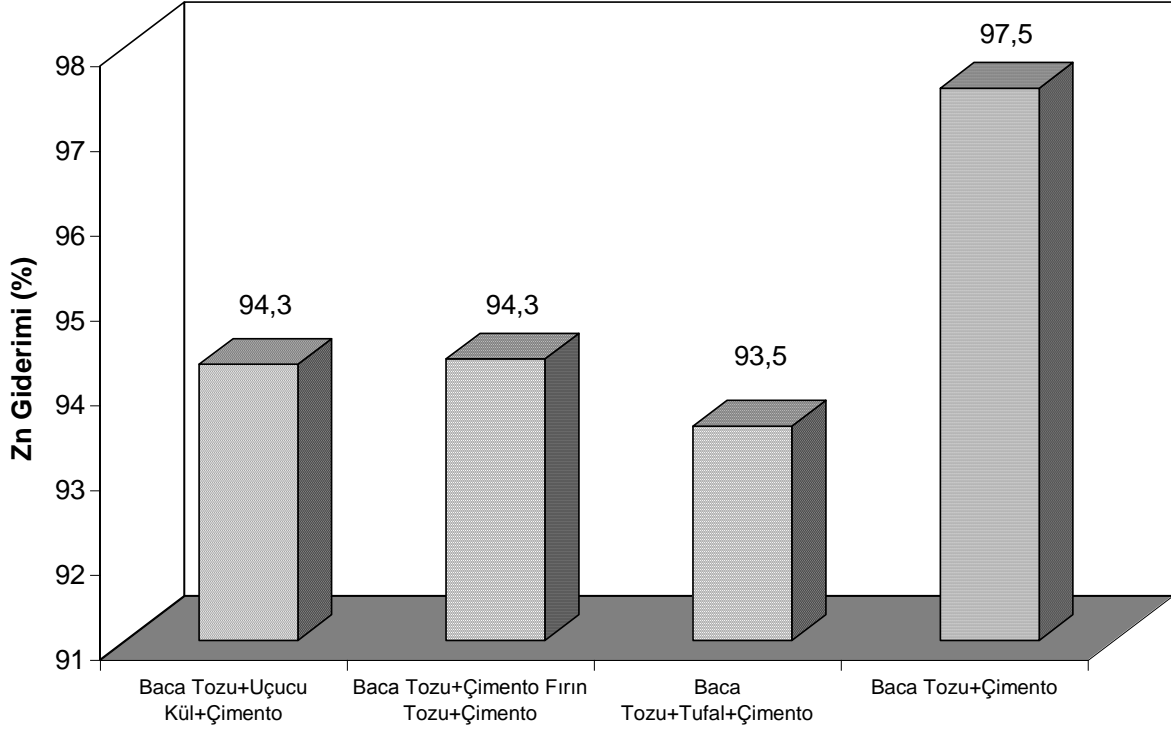
Şekil 6. Artan oranlarda atık toz ve çimento karışımlarının değişik kür sürelerinde Pb sızması



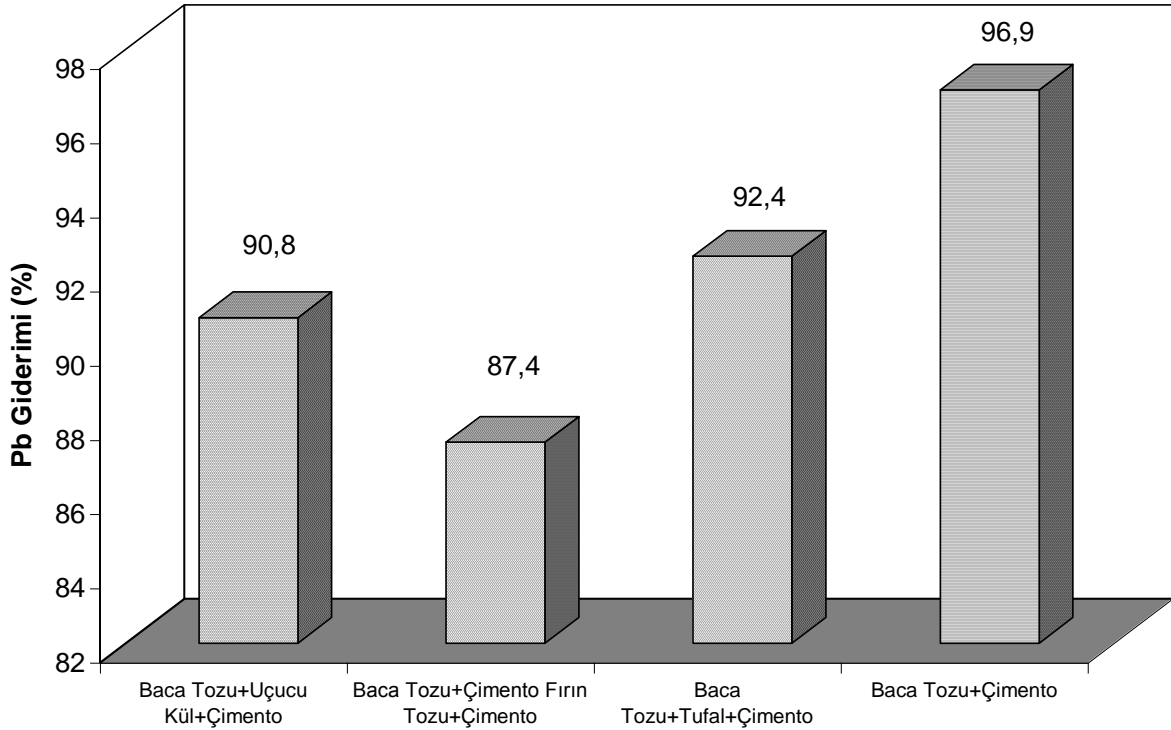
Şekil 7. Artan oranlarda atık toz ve Portland çimentosu karışımlarının Zn giderim verimleri



Şekil 8. Artan oranlarda atık toz ve Portland çimentosu karışımlarının Pb giderim verimleri



Şekil 9. %10 oranında atık tozu, uçucu kül, çimento fırını tozu, tufal ve Portland çimentosu karışımlarının Zn giderim verimleri



Şekil 10. %10 oranında atık tozu, uçucu kül, çimento fırını tozu, tufal karışımlarının Pb giderim verimleri