

Kırmızı çamurun çimento bazlı solidifikasyon/stabilizasyonu: Ağır metallerin sızma özellikleri

Cement-Based solidification/stabilization of red mud: Leaching properties of heavy metals

Esra TINMAZ KÖSE^{1*}, Aylin AKYILDIZ²

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu, Tekirdağ.
etinmaz@nku.edu.tr

²İnşaat Mühendisliği Bölümü, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu, Tekirdağ.
aakyildiz@nku.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 19.02.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 13.06.2016
* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2016.00187
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada, Konya Seydişehir Alüminyum Fabrikası'nda üretim sonucu oluşan kırmızı çamurun bertarafına ve geri kazanımına yönelik olarak solidifikasyon/stabilizasyon prosesinin uygunluğu araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda öncelikle kırmızı çamurun fiziksel ve kimyasal özellikleri ortaya konulmuştur. Solidifikasyon amacıyla, farklı oranlarda kırmızı çamur, çimento ile karıştırılarak harç üretilmiştir. Üretilen katılaştırılmış materyal sızma testine tabi tutularak stabilitesi incelenmiştir. Sızma testi sonuçlarına göre, katılaştırılmış materyalin depolanabilirliği değerlendirilmiştir. Katılaştırılmış materyalin sızma konsantrasyonlarının kırmızı çamurunkinden daha düşük olduğu bulunmuştur. Ayrıca üretilen materyalin inşaat yapı malzemesi olarak değerlendirilip değerlendirilemeyeceğinin tespiti için katılaştırılmış numuneye eğilme ve basınç dayanım testleri uygulanmıştır. Bu çalışma, kırmızı çamurun solidifikasyon/stabilizasyon prosesinde %5 katkı oranında harç üretiminde kullanılması durumunda inşaat yapı malzemesi olarak kullanılabilirliğini göstermiştir. Bu nedenlerden dolayı, solidifikasyon/stabilizasyon prosesinin başarıyla tamamlandığı belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Basınç dayanımı, Bertaraf, Kırmızı çamur, Sızma testi, Solidifikasyon/Stabilizasyon

Abstract

In this study, convenience of solidification / stabilization process for disposal and recycling of the red mud produced from Konya Seydişehir Aluminum Plant were examined. For this purpose physical and chemical properties of the red mud was primarily demonstrated. In order to solidification, mortar was produced with different ratios of red mud by blending with cement. The stabilization of solidified material was examined via leaching test. According to the results of leaching test, landfilling of the solidified material was evaluated. It was found that leaching concentrations of solidified materials was lower than that of red mud. Furthermore, bending and compressive strength tests were carried out for the determination of whether solidified samples could be considered as construction materials. This study showed that red mud could be used as a construction material when the red mud was used with a blend ratio of 5% in the solidification/stabilization process for production of mortar. For these reasons, it was determined that the solidification/stabilization process completed successfully.

Keywords: Compressive strength, Disposal, Leaching test, Solification/Stabilization, Red mud

1 Giriş

Atık yönetim planlarının oluşturulmasında, atık miktarının azaltılması ve oluşan atıkların uygun yöntemler kullanılarak geri kazanılması/tekrar kullanılması en önemli ve kaçınılmaz adımı oluşturmaktadır [1]. Atıkların farklı alanlarda, farklı amaçlarla kullanılması mümkündür. Böylelikle atıklar, yeniden ekonomiye kazandırılabilir, bertaraf edilmesi gereken atık miktarları ve bertaraf maliyetleri düşürülebilecek ve atıkların olumsuz çevresel etkileri azaltılabilecektir.

Atıkların solidifikasyon/stabilizasyon prosesi ile inşaat yapı malzemesi (beton, harç vb.) üretiminde kullanılması günümüzde önem kazanan bir yöntemdir. Bu yöntemle atıkların neden olabileceği kirliliğin azaltılması ve atıkların geri kazanımı mümkündür.

Solidifikasyon/stabilizasyon (S/S) prosesi, kirleticilerin yüzeysel sulara, toprağa, akiferlere, atmosfere yayılımını sınırlayan veya engelleyen bir arıtma prosesidir. Genellikle tehlikeli atıkların çimento, kireç, uçucu kül vb. bağlayıcılar ile yüksek yapısal yoğunluğa sahip katı materyal elde edilmesini sağlayarak, atık içindeki kirleticilerin yayılımını önlemesi daha

az çözünebilir ve daha az tehlikeli forma dönüşümüne dayanır [2]-[4]. Bu özelliklerinden dolayı S/S özellikle yüksek konsantrasyonlarda ağır metal içeren farklı tiplerdeki endüstriyel atıklar için uygulanan bir arıtma ve geri kazanım prosesidir.

Sıvı ve çamur formundaki atıkların arazide uzaklaştırılması ve depolanması sonucu kirleticilerin çevreye sızma olasılığı yüksektir. Bu nedenle, sıvı atıkların ve çamurların düzenli depolama öncesi S/S prosesi ile arıtımı uygun bir seçenektir. Böylelikle, sıvı veya çamur içindeki atıklar, bağlayıcı maddeler ile karışarak katı forma sahip atık yığınları oluşurken, hem kirleticilerin sızma olasılıkları azalmakta hem de suyun neden olduğu işletme problemleri giderilmektedir. Bu prosenin, bu amaçlı kullanımdaki en büyük dezavantajı ise atık hacmindeki artıştır.

Endüstriyel atıkların solidifikasyonu, özellikle tehlikeli atıkların dayanım ve sıkışabilirlik özelliklerini etkileyerek atıkların mühendislik özelliklerinin geliştirildiği, kirleticilerin çevreye sızma potansiyellerinin düşürülerek bertarafının sağlandığı ve bunun da ötesinde atıkların geri kazanımının sağlanabildiği süreçler olarak karşımıza çıkmaktadır [5]. S/S prosesi çeşitli endüstriyel atıklara başarıyla uygulanabilir

olmasına rağmen, atık özellikleri, atık bileşenleri, kullanılan katkıları, prosesin uygulanma özellikleri gibi pek çok nedenden dolayı farklılıklar gösterebilmekte ve aynı tip endüstriden çıkan aynı tip atıklar bile bu prosese farklı yanıtlar verebilmektedir [6].

Atıkların düzenli veya düzensiz depolama alanlarında depolanması, atık yönetim sisteminin vazgeçilmez bir bileşendir. S/S prosesi ile atık içerisinde bulunan kirleticiler katılaştırılmış materyalde sabitlenerek kararlı hale getirilirler [1]-[3]. Böylelikle, atıkların içerdiği kirleticilerin çevrede neden olabilecekleri olumsuz etkilerin önüne geçilebilmekte, üretilen malzemenin dayanımı arttırılabilmekte, ekonomik açıdan olumlu sonuçlar verebilmektedir.

Bu çalışmada, kırmızı çamur materyal olarak kullanılmıştır. Kırmızı çamur, Bayer prosesi sonucunda, sodyum alüminat çözeltisinden ayrılan ve çözünmeyen sodyum alüminyum silikatlar yanında, demir ve titan oksitleri de içeren bir maddedir [7],[8]. J. K. Bayer tarafından bulunan ve patenti alınan Bayer prosesi, alüminyum üretiminde dünyada en çok kullanılan ve yüksek kaliteli alümina üretimi sağlayan prosesidir. Bayer prosesinin temel prensibi, boksitteki sulu alüminyum oksitlerin kostik soda ve sıcaklık ile değişken olarak çözümlenmesidir. Bu prosesin ana reaksiyonu; $Al(OH)_3 + NaOH \leftrightarrow NaAl(OH)_4$ şeklinde ifade edilir. Boksitlerden alkali prosesle alüminyum oksit üretimi sırasında çözünmeyen artık demir oksitlerden Fe_2O_3 'ün verdiği renk yüzünden meydana gelen atık, kırmızı çamur adını alır (7). Üretim sürecine giren boksitin yaklaşık %35-40'ı kırmızı çamur halinde atılmaktadır [9]. 1 ton alüminyum üretiminden yaklaşık olarak 1-1.5 ton kırmızı çamur oluşmaktadır. Kırmızı çamur, gerek kostik soda içermesi gerekse depolama nedeniyle önemli bir çevre sorunu oluşturmaktadır. Mevcut uygulamada, yasal düzenlemelere aykırı olarak, bazı üretici kuruluşlar kırmızı çamuru olduğu gibi denize pompalarken bazıları da yerleşim birimlerinden uzakta inşa ettikleri barajlara pompalamaktadırlar. Kırmızı çamur barajlarında depolanan ve yazın kuruyan kırmızı çamurun havayı kirletmesi de ayrı bir çevresel problemdir.

Materyallerin uygun olmayan bertarafı birçok çevresel sorunu beraberinde getirmektedir. Materyallerin S/S prosesi ile stabil hale getirilmesi ve oluşan stabil ürünün inşaat malzemesi olarak kullanımı muhtemel kirliliğin önlenmesi ve bir atığın hammadde olarak tekrar kullanılabilmesi açısından uygulanabilir bir yöntemdir.

Kırmızı çamurun inşaat sektörü gibi farklı sektörlerde kullanılması, içindeki bir veya birden fazla bileşenin geri kazanılması potansiyel kullanım alanlarından [10]-[12].

Kırmızı çamurun inşaat yapı malzemesi olarak kullanılabilirliği konusunda çeşitli çalışmalar yapılmış ve kırmızı çamur kullanımının betonun dayanımını arttırdığını ortaya konulmuştur [13]-[20].

Kırmızı çamurun geçirimsiz zemin oluşturulması amacıyla kullanılabilirliğinin değerlendirildiği çalışma sonucunda, kırmızı çamur ilavesinin basınç dayanımını arttırdığı görülmüştür. Kırmızı çamurun artan karışım oranlarının, üretilen malzemenin boşluk hacmini düşürdüğü bunun sonucunda da malzemenin dayanımını arttırdığı tespit edilmiştir [21].

Bir diğer çalışmada, üretilen beton numunelerinde, 7 günlük kür sonucunda numunelerin basınç dayanımlarının kırmızı çamur oranının artmasıyla arttığı ancak, 28 günlük kür sonunda %33 kırmızı çamur içeren karışımın basınç

dayanımının en fazla olduğu ve bu oranın artması durumunda dayanımın düştüğü belirtilmiştir [22].

Kırmızı çamurun ve içerdiği demirin tekrar kullanılabilirliğinin incelendiği çalışmada öncelikle çamurun içerdiği demir manyetik ayırma prosesiyle ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra kalan çamurun inşaat yapı malzemesi olarak dayanımının yüksek olduğu ve bu amaçla kullanılabilir olduğu belirtilmiştir [23].

Bir başka çalışmada, çimento içine %1-20 oranında kırmızı çamur ilavesinin çimentonun donma hızında artma, akma hızında ise azalmaya neden olduğu ve kırmızı çamur ilavesiyle çatlama ve deformasyon olmadığı ortaya konulmuştur [24].

Kırmızı çamurun kullanım alanlarından biri de şehir mobilyalarında kullanımudur. Bu amaçla yapılan çalışmada, kırmızı çamur ikameli şehir mobilyalarına, çevreye uyumluluk testleri yapılmış ve Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmeliğe [25]'ne göre değerlendirilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre, tek başına tehlikeli atık olarak değerlendirilen kırmızı çamurun ikamesiyle üretilen renkli şehir mobilyaları, tehlikeli maddeler içermemekte ve sözkonusu yönetmeliğe göre tehlikesiz atık olarak depolanabilmektedir. Ayrıca, kırmızı çamur ikameli renkli şehir mobilyaları 1 yıllık sürede ve +40 °C/-10 °C sıcaklıklarda renk özelliklerini korumaktadır [26].

Benzer çalışmalar kırmızı çamurun tuğla, kiremit, parke taşı, seramik, izolasyon ve yol inşaat malzemesi üretimine uygunluğunu araştırılması amacıyla yapılmış ve kırmızı çamurun tek başına veya katkı malzemeleriyle birlikte üretilen sözkonusu malzemelerin mukavemetinin normal yollarla yapılanlarından fazla olduğunu ve yüksek binaların inşaatında bile kullanılabilirliğini ortaya koymuştur. Ayrıca, sızma testleri sonuçlarının izin verilebilir limitlerde olduğu görülmüştür [23],[27]-[30].

Çalışma kapsamında kırmızı çamurun, inşaat yapı malzemesi olarak kullanılabilirliği ve bu amaçla kullanılması durumundaki çevresel etkileri araştırılmıştır.

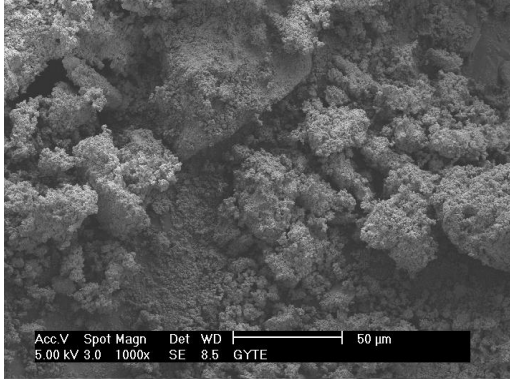
2 Materyal ve yöntem

2.1 Kırmızı çamurun özellikleri

Çalışmada kullanılan kırmızı çamur, Konya Seydişehir Eti Alüminyum Fabrikası atık barajından temin edilmiştir. Çalışmada öncelikle, kırmızı çamurun (KÇ), fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri belirlenmiştir. Spesifik yüzey alanı ölçümleri, TÜBİTAK-MAM Malzeme Enstitüsü Laboratuvarında, Quantachrome Instruments marka Nova 400E model yüzey alanı cihazında yapılmıştır. Mineralojik analizi Cu X- Işını tüpü (=1.5405 Angstrom) kullanılarak belirlenmiştir. X-ışını floresan spektrometre cihazı ile yapılan yarı kantitatif element analizi sonucunda kırmızı çamurun bileşiminde bulunan elementlerin ve bu elementlerin oksitleri % bileşen olarak tespit edilmiştir. SEM ölçümleri Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Laboratuvarında Philips XL30 SFEG Scanning Electron Microscope (SEM) cihazı kullanılarak altın kaplama yöntemiyle yapılmıştır. İletkenlik (WTW Cond. 330i Set) ve pH (WTW 330) ölçümleri 1:10 oranında hazırlanan eluat üzerinden yapılmıştır. Kullanılan materyallerin radyoaktivite analizleri Türkiye Atom Enerjisi Kurumu'nda yapılmıştır [31],[32].

Analiz sonuçları değerlendirildiğinde, kırmızı çamurun mineralojik bileşiminde kuvars, hematite, feldispat, anhydrite, kristobalite ve magnesioferrite bulunduğu tespit edilmiştir.

Kimyasal bileşenler açısından incelendiğinde ise temel olarak %36.422 Fe₂O₃ (%25.474 Fe), %21.995 Al₂O₃ (%11.641 Al), %13.254 SiO₂ (%6.195 Si), %12.532 NaO (%6.195 Na) ve %4.497 TiO₂ (%2.696 Ti) içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Kırmızı çamurun, SEM görüntüleri Şekil 1'de, fiziksel, kimyasal ve radyoaktivite özellikleri Tablo 1 ve kimyasal bileşenleri ise Tablo 2'de verilmiştir [31],[32].



Şekil 1: Kırmızı çamurun SEM görüntüsü.

Tablo 1: Kırmızı çamurun fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Parametre	Kırmızı Çamur
Renk	Kırmızı
Yoğunluk (kg/m ³)	1310.46
Por hacmi (cc/g)	0.019
Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	13.765
pH	10.58
Elektriksel İletkenlik (dS/m)	8.60
Toplam Organik Karbon (mg/kg)	10205
Cs-134 (Bq/kg)	<4.4
Cs-137 (Bq/kg)	<5.7
Ra-226 (Bq/kg)	128.1±3.2
Th-232 (Bq/kg)	357.4±9.6
K-40 (Bq/kg)	110.4±22.4

Tablo 2: Kırmızı çamurun kimyasal bileşenleri.

Element	%	Oksit	%
Al	11.641	Al ₂ O ₃	21.995
As	0.020	As ₂ O ₃	0.026
Ca	3.182	CaO	4.452
Ce	0.067	Ce ₂ O ₃	0.078
Cl	0.059	Cl	0.059
Cr	0.074	Cr ₂ O ₃	0.108
Fe	25.474	Fe ₂ O ₃	36.422
Ga	0.004	Ga ₂ O ₃	0.005
K	0.432	K ₂ O	0.520
Mg	0.177	MgO	0.293
Mn	0.018	MnO ₂	0.029
Na	9.297	Na ₂ O	12.532
Nb	0.006	Nb ₂ O ₅	0.009
Ni	0.043	NiO	0.055
O	38.286		
P	0.009	P ₂ O ₅	0.021
Pb	0.013	PbO	0.014
S	2.197	SO ₃	5.486
Si	6.195	SiO ₂	13.254
Sr	0.004	SrO	0.005
Th	0.008	ThO ₂	0.009
Ti	2.696	TiO ₂	4.497
Y	0.017	Y ₂ O ₃	0.021
Zr	0.082	ZrO ₂	0.110

Avrupa Birliği Radyoaktivite Koruma Komisyonu'na göre Th-232 güvenli limit değeri 1000 Bq/kg olarak belirtilmiştir. Ayrıca, inşaat yapı malzemeleri için güvenli radyoaktivite limit değeri (I), Denklem 1'de belirtildiği gibi hesaplanmaktadır:

$$I = C_{Ra}/185 + C_{Ta}/259 + C_k/4810 \quad (1)$$

Denklem 1'de C_{Ra}, C_{Ta} ve C_k radyum, toryum ve potasyum konsantrasyonlarını ifade etmektedir. İnsanların inşaat yapı malzemeleri ile temas etmeleri durumunda I değerinin 1'den, inşaat yapı malzemesi ile direkt temas olmaması durumunda (çatı malzemesi olarak kullanım gibi) ise I değerinin 6'dan küçük olması gerekir [33]-[36]. Çalışmada kullanılan kırmızı çamur için I değeri Tablo 1'de belirtilen Ra, Th ve K konsantrasyonlarına göre 2.095 olarak hesaplanmıştır. Bu değer 6'dan küçük olduğu için kırmızı çamur katkısıyla üretilen harcın insanlarla direkt temasın olmadığı alanlarda inşaat yapı malzemesi olarak kullanılabilceği görülmüştür.

2.2 Yöntem

Çalışma kapsamında kırmızı çamurun (KÇ) solidifikasyon/stabilizasyon prosesi ile bertarafı ve geri kazanımı araştırılmıştır. Bu amaçla, kırmızı çamur çimento yerine ikameli olarak harç içinde kullanılarak solidifiye edilmiş ve böylelikle stabilizasyonu sağlanmıştır. Harç numuneleri, TS EN 196-1 standardına [37] göre hazırlanmıştır. Standartta göre üç deney prizmasına yetecek her takım karışım 450±2 g çimento, 1350±5 g kum ve 225±1 g sudan ibaret olmalıdır. Harç numunelerinde, su/çimento oranı 0.50'dir. Atığın solidifiye edilmesi için bağlayıcı olarak CEM I 42.5 Portland çimentosu kullanılmıştır. Çalışmada, hazırlanan harç numunelerine çimento yerine %5, %10, %15 ve %20 oranlarında kırmızı çamur karıştırılmıştır. Harç karışım oranları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3: Harç karışım oranları.

Karışım Kodu	Katkı Oranı, %	Çimento, g	Kırmızı çamur, g	Kum, g	Su, g
KÇ0	0	450.0	0	1350	225
KÇ5	5	427.5	22.5	1350	225
KÇ10	10	405.0	45.0	1350	225
KÇ15	15	382.5	67.5	1350	225
KÇ20	20	360.0	90.0	1350	225

Üretilen harç örnekleri 40x40x160 mm boyutları prizmatik kalıplara yerleştirilmiş ve 1 gün sonra kalıplardan çıkartılarak 21±1 °C'deki su içerisinde 28 ve 56 gün sürelerle kür edilmiştir. 28 ve 56 günlük kür sürelerini tamamlayan numunelerde basınç ve eğilme dayanımı deneyleri üçer numune üzerinde yapılmıştır. Böylelikle, üretilen katılaştırılmış numunelerin yapısal durumları ortaya konulmuş ve geri kazanımının uygunluğu değerlendirilmiştir.

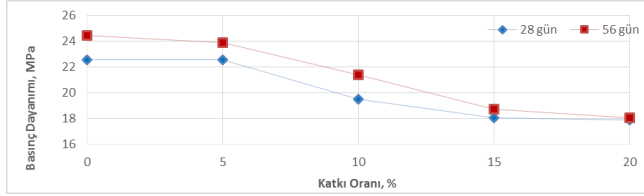
Katılaştırılmış materyalin çevresel performansının ortaya konulabilmesi amacıyla, su ortamına herhangi bir geçiş olup olmadığını gösteren sızma testleri yapılmıştır. Bu amaçla Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik [26] kapsamında Ek 1'de belirtilen TS-EN 12457-4 Atıkların Nitelendirilmesi standardına [38] göre partikül boyutu 4 mm den küçük olacak şekilde, sıvı/katı oranı 10 lt/kg olan eluat hazırlanmış ve su ortamına geçen kirletici konsantrasyonları belirlenmiştir. Suya geçişleri incelenen ağır metallerin analizleri, Namık Kemal Üniversitesi NABİLTEM Laboratuvarında Spectro Marka Spectro Blue Model ICP-OES Cihazı kullanılarak (Cihaz koşulları, plasma power: 1400 W;

pump speed: 30 rpm; coolant flow: 12 l/min; auxiliary flow: 1 l/min; nebulizer flow: 1 l/min olarak belirlenmiştir. Ölçümler, Al: 396.152; Cd: 214.438; Cr: 267.716; Cu: 324.754; Ni: 231.604; Mn: 257.611; Fe: 238.204; Hg: 194.227 ve Zn: 206.200 dalga boylarında) yapılmıştır.

3 Deneyel sonuçlar

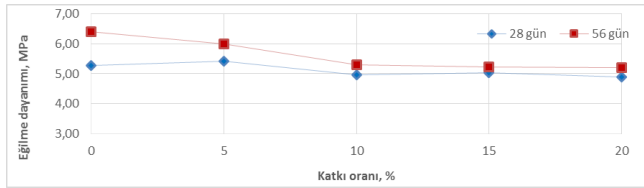
3.1 Dayanım deneylerinin sonuçları

S/S prosesi sonucu üretilen katılaştırılmış materyallerin basınç dayanımı sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, 28 gün kür edilen numunelerde çimento ile birlikte kırmızı çamurun %5 oranında kullanılması durumlarında basınç dayanımı referans numunesiyle aynı değeri almıştır. Bunun yanında, %5 katkı oranı dışındaki katkı oranlarının basınç dayanımını düşürdüğü gözlemlenmiştir. 56 günlük numunelerde, 28 günlük numunelere göre bütün katkı oranlarında yüksek dayanım değerleri görülmüştür. 28 ve 56 günlük dayanım değerleri karşılaştırıldığında, %20 katkı oranında yaklaşık olarak aynı değeri aldığı ve beklenen dayanım artışının aksine dayanımda bir artışın olmadığı görülmüştür.



Şekil 2: Basınç dayanımı değerleri.

Eğilme dayanımları genel olarak basınç dayanımları ile benzer davranışlar göstermiştir (Şekil 3). 28 günlük kür süresinde %5 katkı oranında şahit numuneye göre nispeten artış gözlemlense de diğer katkı oranlarında %5 katkı oranının aksine eğilme dayanımında azalma meydana gelmiştir. 56 günlük kür süresi sonundaki değerlere baktığımızda %10'luk katkı oranına göre hızlı bir azalma görülürken diğer katkı oranlarında dayanımda yaklaşık olarak birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. 28 ve 56 günlük kür süreleri karşılaştırıldığında 56 günlük numunelerin dayanımlarının daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir.

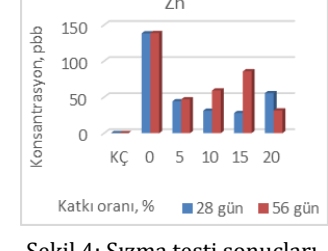
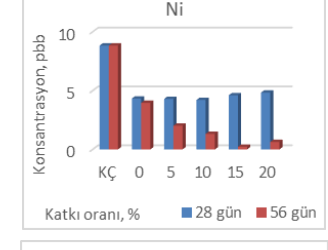
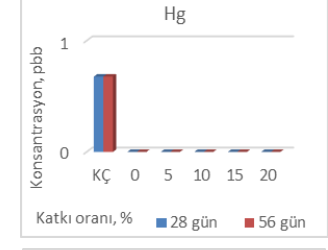
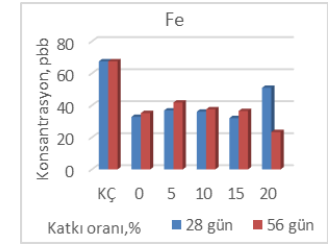
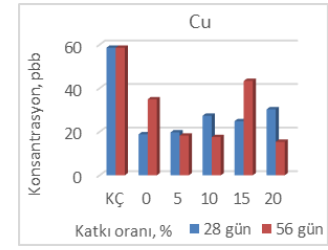
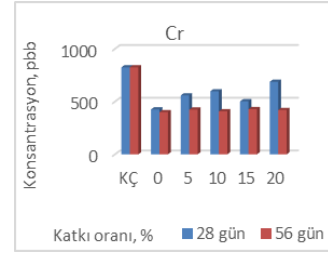
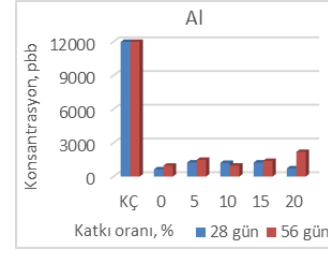


Şekil 3: Eğilme dayanımı değerleri.

3.2 Sızma testi sonuçları

Dayanımları belirlenmiş olan katılaştırılmış materyalden alınan örnekler üzerinde, su ortamına herhangi bir geçiş olup olmadığını kontrolünü sağlamak adına yapılan sızma testi sonuçları Şekil 4'te gösterilmiştir.

Herhangi bir işleme tabi tutulmamış kırmızı çamurdan sızma sonucu su ortamına geçen Al konsantrasyonu 11977.90 ppb olarak ölçülmüştür. 28 günlük kür süresinde %5 katkı oranının sızma konsantrasyonu, %10 katkı oranınıninkine göre daha yüksek olarak ölçülmüş ve sonrasında %15 katkı oranında nispeten artış görülüp %20 katkı oranında ise 727.29 ppb olarak ölçülmüştür.



Şekil 4: Sızma testi sonuçları.

%20 katkıda kırmızı çamur ilave edilmemiş harcın sızma değerine yakın bir değere sahip olmuştur. 56 günlük kür süresinde kırmızı çamur kullanılan numunenin basınç dayanımı %5 kırmızı çamur kullanılan numunenin basınç dayanımı artmış ancak %10 katkı oranında düşmüştür. Yine aynı kür süresinde %15 ve %20 katkı oranları için artan oranlarla artan sızma konsantrasyonlarıyla ölçülmüştür. Aynı katkı oranlarında kür süreleri karşılaştırıldığında ise %10 katkı oranı hariç kür süresinin artması durumunda sızma konsantrasyonlarının da arttığı görülmüştür. Her iki kür süresinde de kırmızı çamur içeriğindeki Al 'un S/S prosesi sonucunda katlaştırılmış formda tutulduğu belirlenmiştir.

Kırmızı çamur için suya geçen krom 824.896 ppb ölçülmüştür. 28 günlük kür süresi sonunda %15 katkı oranı hariç artan katkı oranlarıyla sızma konsantrasyonunda artış gözlenmiştir. 56 günlük kür süresinde tüm katkı oranlarında birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Her iki kür süresindeki konsantrasyonlar bu değerle karşılaştırıldığında katlaştırılmış matrisin krom tutulumu konusunda başarılı olduğu görülüyor olsa da çamur ilavesi yapılmamış harc numunesinden sızma yoluyla su ortamına geçen krom konsantrasyonunun da yüksek olması nedeniyle diğer parametrelerdeki kadar tutulum gözlenmemiştir.

Kırmızı çamurun sızma testi sonucu su ortamına geçen Cu konsantrasyonu 58.56 ppb'dir. Katlaştırılmış formdaki konsantrasyonların daha düşük olması nedeniyle, S/S prosesi ile kırmızı çamur içindeki bakırın katlaştırılmış matris içinde tutulduğu sonucuna varılmaktadır. 28 günlük kür süresinde, harc numunelerindeki kırmızı çamur katkı oranı arttıkça suya geçen Cu konsantrasyonu artış göstermektedir. 56 günlük kür süresinde ise %15'lik katkı oranındaki artışa rağmen genel olarak su ortamına geçen Cu konsantrasyonunun düştüğü gözlenmiştir.

Kırmızı çamurun Fe konsantrasyonu 67.516 ppb olarak ölçülmüştür. S/S prosesi ile katlaştırılmış numunelerdeki Fe konsantrasyonları ise bu değerlerin altında ölçülmekle birlikte farklı katkı oranları artan veya azalan değerler ölçülmüştür.

Numunelerdeki nikel konsantrasyonları karşılaştırıldığında 28 ve 56 günlük numunelerin tamamında kırmızı çamur içindeki nikelin S/S prosesi ile tutulduğu görülmüştür. Kırmızı çamurun sızma testi ile su ortamına geçiş yapan Ni konsantrasyonu 8.829 ppb olarak ölçülmüştür. 28 günlük kür süresinde katkı oranındaki artışla birlikte Ni konsantrasyonunda düşük de olsa bir artış gözlenmektedir. Ancak, 56 günlük kür süresinde artan katkı oranlarına rağmen daha düşük konsantrasyonlar ölçülmüştür. Buna göre kür süresinin uzamasının nikel tutulumunda daha başarılı olmuştur.

Kırmızı çamur için suya çinko girişi ölçülmemiştir. Ancak kırmızı çamur ilavesi yapılmamış harc numunesinde en yüksek konsantrasyonun (28 günlük numune için 138.34 ppb ve 56 günlük numune için 138.80 ppb) ölçülmüş olması ve kırmızı çamur ilavesi yapılmış olan harc numunelerinde bu değerden daha düşük konsantrasyonların gözlenmesi nedeniyle numunelerdeki Zn içeriğinin çimento, su veya kumdan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Kırmızı çamur ve harc numunelerinde uygulanan sızma testi sonucunda kırmızı çamurun civa için sızma konsantrasyonun 0.677 ppb olduğu ve bu değer S/S prosesi ile tamamen tutulduğu belirlenmiş ve kırmızı çamur ilavesiyle üretilen harc numunelerinden sızma ile suya geçiş olmadığı gözlenmiştir.

Çalışma kapsamında harc numunelerinde yapılan sızma testi sonucunda ölçülen diğer parametreler Cd ve Mn dir. Kırmızı çamur ve harc numuneleri için yapılan ölçümlerde sızma sonucu suya Cd ve Mn geçişi olmadığı tespit edilmiştir.

Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik kapsamında depolanabilirliklerinin değerlendirilmesi aşamasında ise çalışma sonucu elde edilen sızma konsantrasyon değerleri yönetmelikte belirtilen sınır değerler ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla her bir parametre için kırmızı çamurun, kırmızı çamur içermeyen harc numunesinin ve kırmızı çamur ilavesi yapılmış olan harc numunelerinin sızma testi sonuçları arasından en yüksek konsantrasyon değeri seçilmiş ve değerlendirme buna göre yapılmıştır. Yönetmelikte belirtilen sınır değerler Tablo 4'te, çalışma sonucu elde edilen ve yönetmelik kapsamında yer verilen parametrelerin en yüksek konsantrasyon değerleri ise Tablo 5'te verilmiştir

Tablo 4: Depolanabilirlik sınır değerleri (mg/l).

Parametre	Sınır Değer		
	I. Sınıf depolama tesisi	II. Sınıf depolama tesisi	III. Sınıf depolama tesisi
Cd	0.5	0.1	0.004
Cr	7.0	1	0.05
Cu	10	5	0.2
Hg	0.2	0.002	0.001
Ni	4.0	1	0.04
Zn	20	5	0.4

Tablo 5: En yüksek sızma konsantrasyonları (mg/l).

Parametre	KÇ	KÇ içermeyen harc numunesi	KÇ içeren harc numunesi	Katkı oranı
Cd	0.000	0.000	0.0000	-*
Cr	0.825	0.426	0.6874	20
Cu	0.059	0.035	0.0433	15
Hg	0.001	0.000	0.0000	-**
Ni	0.009	0.004	0.0048	20
Zn	0.000	0.139	0.0857	15

*Hiçbir katkı oranında sızma yoluyla su ortamına Cd geçişi gözlenmemiştir.
**Hiçbir katkı oranında sızma yoluyla su ortamına Hg geçişi gözlenmemiştir.

Tablo 4 ve Tablo 5'teki değerler karşılaştırıldığında Cr hariç diğer tüm parametrelerin III. Sınıf depolama tesisi sınır değerlerini karşıladığı görülmektedir. Cr parametresi ise II. Sınıf depolama tesisi sınır değerlerini sağlayabilmektedir. Bu durumda S/S prosesiyle üretilmiş katlaştırılmış materyallerin depolanması durumunda, çalışma kapsamında incelenen parametreler bazında, II. Sınıf depolama alanlarında depolanabilir olduğu sonucuna varılmıştır.

4 Sonuçlar ve öneriler

Alüminyum üretim tesisi atık çamuru olan kırmızı çamurun çimento ile S/S prosesi sonrası bertarafı ve geri kazanımının değerlendirilmesi amacıyla çalışma sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Kırmızı çamurun çimento yerine harcın içine karıştırılması durumunda basınç dayanımları katkı oranı arttıkça azalmaktadır. Üretilen harc numunelerinin dayanımları kür süresi ile doğru orantılı olarak artmıştır. Genel olarak, 56 günlük kür süresindeki numunelerin dayanımı 28 günlük kürdekilere göre daha iyi dayanım sonuçları vermiştir,

2. Dayanım değerleri karşılaştırıldığı çamur ilavesi yapılmamış harç numunesinin basınç dayanımına en yakın sonuç veren katkı oranı %5'tir. Dayanım özelliğine bakıldığında bu değere kadar olan katkı oranında dayanım değerinin kabul edilebilir sınırlar içinde olduğu görülmüştür.
3. Buna göre kırmızı çamurun %5 katkı oranında kullanılması durumunda inşaat yapı malzemesi olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Ancak atık arıtımı ve geri kazanımı temel amaç olarak düşünülürse daha düşük dayanım değerleri de hedeflenebilir.
4. Kırmızı çamurun ve harç numunelerinin sızma konsantrasyonları incelendiğinde, harç numunelerinin sızma konsantrasyonlarının kırmızı çamurunkinden daha düşük olduğu görülmüştür. Çalışma kapsamında uygulanan sızma testi sonuçlarına göre S/S prosesinin başarıyla tamamlandığı belirlenmiştir.
5. Sızma konsantrasyonları katkı oranlarına göre incelendiğinde zaman zaman beklenenin tersine daha düşük veya daha yüksek konsantrasyonlarla karşılaşılmıştır.
6. Sızma testi sonucunda, kırmızı çamurdan suya çinko girişi ölçülmemiştir. Ancak harç numunelerinde durum farklıdır. En yüksek çinko konsantrasyonu kırmızı çamur içermeyen harç numunesinde olmakla birlikte artan katkı oranlarıyla azalan çinko konsantrasyon değerleriyle karşılaşılmıştır. Bu durumun çimento, su veya kumdan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.
7. Kırmızı çamur ve harç numuneleri için yapılan ölçümlerde sızma sonucu suya Cd ve Mn geçişi olmadığı tespit edilmiştir.
8. Ölçümü yapılan metallerden Cd, Cr, Cu, Hg, Ni ve Zn, konsantrasyonları, Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik kapsamında değerlendirilmiş ve bu parametrelere göre kırmızı çamurun S/S prosesi sonrasında depolanması durumunda II. sınıf depolama alanlarında depolanması gerektiği belirlenmiştir.
9. Çalışma sonucu elde edilen verilerin, çalışmanın Giriş bölümünde belirtilen literatür verileri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.
10. Bu çalışma kapsamında, kırmızı çamurun harç üretiminde kullanımı değerlendirilmiş olup çalışma sonuçları, yazarların, kırmızı çamurun beton üretiminde kullanımı incelendiği bir diğer çalışmalarının [23],[24] sonuçları ile karşılaştırılmış ve her iki çalışmada da birbirine yakın sonuçlar elde edildiği görülmüş ve böylelikle kırmızı çamurun iki farklı inşaat yapı malzemesi olarak kullanılabilir olduğu ortaya konulmuştur.

5 Teşekkür

Bu çalışma Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenen NKUBAP.00.17.AR.12.10 numaralı ve "Kırmızı Çamurun Bertarafı Amacı ile İnşaat Malzemesi Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması" başlıklı araştırma projesi kapsamında yürütülmüş ve sonuçlandırılmıştır.

6 Kaynaklar

- [1] Tınmaz Köse E, Akyıldız A, Yıldız A. Kayacan Ü. "Kırmızı çamurun geri kazanımı amacıyla bir uygulama örneği: solidifikasyon/stabilizasyon". 1. Uluslararası Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Kongresi, Kocaeli, 13-14 Kasım 2015.
- [2] Kogbara RB, Ayotamuno JM, Onuomah I, Ehio V, Damka TD. "Stabilisation/Solidification and bioaugmentation treatment of petroleum drill cuttings". *Applied Geochemistry*, 71, 1-8, 2016.
- [3] Conner JR, Hoeffner SL. "A critical review of stabilization/solidification technology". *Critical Reviews Environmental Science Technology*, 28, 397-462, 1998.
- [4] Wang FH, Zhang F, Chen YJ, Gao J, Zhao B. "A comparative study on the heavy metal solidification/stabilization performance of four chemical solidifying agents in municipal solid waste incineration fly ash". *Journal of Hazardous Materials*, 300, 451-458, 2015.
- [5] Saltabaş F, Tombul B, Yazgan MZ, Yüksel F. "Tehlikeli atık yönetimi ve bertaraf teknolojileri". *Tehlikeli Atık Yönetimi Eğitimi*, İstanbul, Türkiye, 28 Kasım 2012.
- [6] Salihoğlu G. Ağır Metal İçeren Çelik Sanayii Atıklarının Stabilizasyonu ve Solidifikasyonu. Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa, Türkiye, 2007.
- [7] Aksu S. Kırmızı Çamur Bileşenlerinin Hidroklorik Asit Çözeltilisindeki Çözünürlükleri. Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye, 2001.
- [8] Seydişehir ETİ Alüminyum Tesisleri. "Konya Seydişehir ETİ Alüminyum Fabrikası Raporu". Seydişehir, Konya, Türkiye, 2016.
- [9] Tosun O. Kütahya Seyitömer Bitümlü Şistinin Düşük Yoğunluklu Polietilenle (Dype) Karışımının, Farklı Sıcaklıklarda Pirolizinden Elde Edilen Sıvı Fazların Karakterizasyonu. Master Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2010.
- [10] Öztürk M. "Kullanılmış alüminyum malzemelerin geri kazanılması". Çevre ve Orman Bakanlığı, 2005.
- [11] Kumar S, Kumar R, Bandopadhyay A. "Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries". *Resources, Conservation and Recycling*, 48(4), 301-314, 2006 .
- [12] Jamieson EJ, Penna B, Riessen A, Nikraz H. "The development of bayer derived geopolymers as artificial aggregates". *Hydrometallurgy*, 170, 74-81, 2017.
- [13] Singh M, Upadhyay SN, Prasad PM. "Preparation of special cements from red mud". *Waste Management*, 16(8), 665-670, 1996.
- [14] Gordon JN, Pinnock WR, Moore MM. "A preliminary investigation of strength development in jamaican red mud composites". *Cement and Concrete Composites*, 18(6), 371-379, 1996.
- [15] Pera J, Boumaza R, Ambroise J. "Development of a pozzolanic pigment from red mud". *Cement and Concrete Research*, 27(10), 1513-1522, 1997.
- [16] Apak R, Tütem E, Hügül M, Hizal J. "Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes)". *Water Research*, 32(2), 430-440, 1998.
- [17] Pan Z, Cheng L, Lu Y, Yang N. "Hydration products of alkali-activated slag-red mud cementitious material". *Cement and Concrete Research*, 32(3), 357-362, 2002.
- [18] Brunori C, Cremisini C, Massaniso P, Pinto, V, Torricelli L. "Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility". *Journal of Hazardous Materials*, 117(1), 55-63, 2005.

- [19] Akıncı A, Artır R. "Characterization of trace elements and radionuclides and their risk assessment in red mud". *Materials Characterization*, 59(4), 417-421, 2008.
- [20] Yao Y, Yu L, Liu, Y, Jiang S, Feng C, Rafanan E. "Characterization on a cementitious material composed of red mud and coal industry byproducts". *Construction and Building Materials*, 47, 496-501. 2013.
- [21] Kalkan E. "Utilization of red mud as a stabilization material for the preparation of clay liners". *Engineering Geology*, 87(3-4), 220-229, 2006.
- [22] Yang J, Xiao B. "Development of unsintered construction materials from red mud wastes produced in the sintering alumina process". *Construction and Building Materials*, 22(12), 2299-2307, 2008.
- [23] Liu W, Yang J, Xiao B. "Application of bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues". *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 474-478, 2009.
- [24] Özgün MA. Kırmızı Çamur Üretimi ve Değerlendirme Olanakları. Yüksek Lisans Semineri, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye, 2012
- [25] Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik, Resmi Gazete, No: 27533, 2015.
- [26] Kılıç Y, Günay E, Marşoğlu M. "Atık kırmızı çamur kullanılarak üretilen renkli beton ürünlerin çevreye uyumluluk performansının incelenmesi". *Sigma Dergisi*, 31(3), 409-419, 2013.
- [27] Gözmen T, Yüzer H, Kalafatoglu E, Balkas T. "Kırmızı çamurun değerlendirilmesi". Türkiye, TÜBİTAK, 1983.
- [28] Kara M, Eker_M A, Emrullahoglu Ö F. "Katkılı kırmızı çamurun yapı malzemesi olarak kullanım imkanlarının araştırılması". 8. Uluslararası Metalürji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, Türkiye, 6-9 Haziran 1995.
- [29] Kara M, Emrullahoglu Ö F, Göktas A A, Baykara T, Günay V, Özkan T. "Çevreye zararlı atıkların malzeme olarak değerlendirilmesi". *Metal Dünyası Dergisi*, 35, 33-39, 1996.
- [30] Kılıç Y, Günay E, Kara M, Arslan E G, Yılmaz N, Marşoğlu M. "Kırmızı çamurun renkli beton üretiminde pigment olarak kullanımı". *Hazır Beton Kongresi*, İstanbul, Türkiye, 20-22 Ekim 2011.
- [31] Yıldız A, Tınmaz Köse E, Akyıldız A. "Farklı kül ve çamur numunelerinin bertarafı amacı ile inşaat malzemesi olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi". Türkiye, TÜBİTAK, 108Y233, 2009.
- [32] Yıldız A, Akyıldız A, Tınmaz Köse E. "Recycling of red mud as a building material via a stabilization/solidification method". *Asian Journal of Chemistry*, 25(1), 266-270, 2013.
- [33] Council of The European Union. "Laying down basic safety standards for the protection of the health of workers and the general public against the dangers arising from ionizing radiation council directive". Brüksel, Belçika, OJ No. L 159, 29.6.96, 96/29/ EURATOM, 1-114, 1996.
- [34] European Commission. "Directorate-General Environment, Radiation Protection 122 Guidance on General Clearance Levels for Practices Recommendations of The Group of Experts Established Under The Terms of Article". Brüksel, Belçika, 31 of the Euratom Treaty, 2000.
- [35] European Commission. "Directorate-General Environment, Radiation protection 122 Practical Use of the Concepts of Clearance and Exemption-Part II Application of the Concepts of Exemption and Clearance to Natural Radiation Sources". Brüksel, Belçika, 2000.
- [36] Akıncı A, Artır R. "Characterization of trace elements and radionuclides and their risk assessment in red mud". *Materials Characterization*, 59(4), 417-421, 2008.
- [37] Türk Standartları Enstitüsü. "Çimento Deney Metotları". Ankara, Türkiye, TS EN 196-1, 2009.
- [38] Türk Standartları Enstitüsü. "Atıkların Nitelendirilmesi-Katıdan Özütleme Analizi- Granül Katı Atıkların ve Çamurların Katı Özütleme İçin Uygunluk Deneyi". Ankara, Türkiye, TS EN 12457-4, 2004.