



## **İkincil Yakıtların Çimento Üretimine Etkisi Üzerine Bir Araştırma: Klinker Kompozisyonu, Çimentonun Mukavemeti ve Sızdırma Özellikleri**

### **A Study On The Effect Of Secondary Fuels On Cement Production: Clinker Composition, Strength and Leaching Properties of Cement**

**Gizem Eker Şanlı<sup>1\*</sup>**, **Hatice Ünlü<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Bursa Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa TÜRKİYE

<sup>2</sup> Bursa Büyükşehir Belediyesi, Çevre Koruma Daire Başkanlığı, Bursa TÜRKİYE

Sorumlu Yazar / Corresponding Author \*: [geker@uludag.edu.tr](mailto:geker@uludag.edu.tr)

Geliş Tarihi / Received: 08.01.2020

Kabul Tarihi / Accepted: 20.05.2020

*Atıf şekli/How to cite: EKER SANLI, G., UNLU, H. (2020). İkincil Yakıtların Çimento Üretimine Etkisi Üzerine Bir Araştırma: Klinker Kompozisyonu, Çimentonun Mukavemeti ve Sızdırma Özellikleri. DEUFMD 22(66), 851-860.*

Araştırma Makalesi/Research Article

DOI:10.21205/deufmd.2020226619

#### **Öz**

Bu çalışmada, bir çimento fabrikasında atık lastik ve atık yağın çimento üretiminde petrokok ikamesi olarak kullanımı araştırılmıştır. %10 atık lastik ve %3 ve %5 atık yağ ile petrokok tam ölçekli çimento döner fırında yakılmıştır. Atık lastik ve yağ kullanımıyla klinkerin kimyasal özelliklerinin değişmediği, özgül yüzey alanının yaklaşık %5 arttığı belirlenmiştir. Çimento harç numuneleri hazırlanmış ve 3, 7, 28 ve 56 günlük kürlenme sürelerinden sonra serbest basınç dayanımları (UCS) ölçülmüştür. İkincil yakıt kullanılarak üretilen Portland çimentosu örneklerinin UCS değerlerinin 56 günlük kür süresi sonunda petrokok kullanılarak üretilen çimento sonuçlarına eşit olduğu görülmüştür. Zn, Cr, Pb ve Cd için Toksikite Özellikleri Sızdırma Prosedürüne (TCLP) göre sızıntı suyuna geçen konsantrasyonlar belirlenmiştir. En yüksek ağır metal konsantrasyonları 1,27 mg/l Zn, 0,080 mg/l Cr, 0,040 mg/l Pb ve 0,003 mg/l Cd olarak ölçülmüştür. Elde edilen değerler Amerika Çevre Koruma Ajansı (USEPA) atık depolama sınır değerlerinden düşüktür. Bu veriler ışığında, %10 atık lastik ile %5 atık yağın ikincil yakıt olarak kullanılmasının, çimentonun fiziksel ve kimyasal özelliklerinde önemli değişikliklere neden olmadığı ve çevre üzerinde olumsuz bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Atık Lastik, Atık Yağ, İkincil Yakıt, Portland Çimento, Serbest Basınç Dayanımı, Sızma

#### **Abstract**

In the present study, use of waste tyre and waste oil in a cement factory as a petrococke substitutes were investigated. 10% waste tyre along with 3% and 5% waste oil as petrococke substitutes were

combusted in a full-scale cement rotary kiln. It was determined that chemical characteristics of clinker did not change while the specific surface area increased approximately 5% with the use of waste tyre and oil. The cement mortar samples were prepared and unconfined compressive strengths (UCS) were measured after the curing periods of 3, 7, 28, and 56 days. It was seen that UCS values of the Portland cement samples produced with the using of secondary fuel was equal to the results of the cement produced using petrococke at the end of the 56 curing days. Zn, Cr, Pb and Cd were extracted from mortar samples according to the Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP). The highest heavy metal concentrations in tne leachates were measured as 1.27 mg/l Zn, 0.080 mg/l Cr, 0.040 mg/l Pb and 0.003 mg/l Cd. Leachates metal concentrations were conformed with the Environmental Protection Agency (USEPA) waste landfilling limits. It was concluded that using of 10% waste tyre along with 5% waste oil as a secondary fuel did not cause considerable changes in the physical and chemical characteristics of the cement and did not have any negative impact on environment.

**Keywords:** Waste Tyre, Waste Oil, Secondary Fuel, Portland Cement, Unconfined Compressive Strength, Leaching

## 1. Giriş

Çimento sanayi, yüksek enerji ihtiyacı olan sektörler arasında yer almakta olup [1] bir ton çimentonun üretilebilmesi için yaklaşık olarak 10 milyon kJ/kg'lık enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır [2]. Kömür, doğal gaz, yağ ve petrokok gibi enerji kaynakları, çimento fabrikalarında klinker üretimi esnasında kullanılan başlıca konvansiyonel yakıtlar arasında yer almakta ve bu yakıtlar için ayrılan bütçe işletme masraflarının %30-40'lık kısmına karşılık gelmektedir. Yakıt maliyetlerinin düşürülmesi ve enerji kaynaklarının korunması için çimento üretiminde ikincil yakıtların kullanımı mümkün görülmektedir. Bu amaçla, enerji içeriği yüksek olan atık yağlar, kullanılmış lastikler, solventler ve kentsel atıksu arıtma çamurları ikincil yakıt olarak kullanılabilir [3-7].

Atık lastikler, Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'ne göre özel atık olarak tanımlanmaktadır. Bu atıklar, kömür gibi konvansiyonel yakıtlardan daha yüksek ısı değere sahip olup çimento fabrikalarında ikincil yakıt olarak kullanılabilir [4,8-10]. Lastiklerin ikincil yakıt olarak kullanımıyla ilgili uygulamalar Amerika'da ve Avrupa ülkelerindeki çimento fabrikalarında uzun yıllardır sürdürülmektedir [1]. Son yıllarda ülkemizde de ikincil yakıt kullanmak üzere lisans almış çimento fabrikalarında tam ölçekli uygulamalara yer vermeye başlanmıştır.

Yağlar, belli bir kullanım süresi sonunda kimyasal ve fiziksel olarak kirlenerek atık haline gelmektedir. Ülkemizde atık yağlar, ağır metal içerikleri ve organik bileşenleri esas alınarak sınıflandırılmaktadır [11]. Buna göre I. ve II. kategori'ye giren atık yağlar lisanslı tesislerde ikincil yakıt olarak kullanılabilir [10] Çimento fırınlarındaki yüksek sıcaklık değerleri, uzun işlem süresi ve oksitleyici ortam sayesinde, atıkların organik içerikleri yanmaktadır. Atık içerisindeki ağır metaller ve diğer inorganik bileşikler ise silikatlarla birleşmekte veya çeşitli mekanizmalarla klinker içerisinde tutularak çevreye taşınımları engellenmektedir [12].

Literatürde yer alan çalışmalarda, atık yakıt kullanımının, emisyon oluşumu [13,14] ve çimento özellikleri [3,12,15] üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca atık yakıt kullanımıyla çimento yapısındaki ağır metal miktarlarının değişimi izlenmiştir [3]. Ancak, çimentodan çevreye salınan ağır metaller konusunda yapılan çalışmalar sınırlı sayıdadır. Üretilen çimentonun tehlikesiz bir ürün olarak değerlendirilebilmesi için, ağır metalleri sızdırma potansiyellerinin bilinmesi gerekmektedir. Ağır metallerin çimentodan çevreye salınımları, USEPA tarafından önerilen Toksikite Karakteristikleri Sızdırma Prosedürü (TCLP) kullanılarak tespit edilir. Sızıntı suyundaki ağır metal konsantrasyonlarının USEPA atık depolanabilirliği limit değerlerini aşmaması durumunda, atıkların ikincil yakıt

olarak kullanımında bir sakınca olmadığı sonucuna varılabilir.

Bu çalışmada, atık lastiklerin ve atık yağların, çimento üretiminde ikincil yakıt olarak kullanımının, çimentonun kimyasal kompozisyonu, fiziksel özellikleri ve basınç dayanımı değerleri üzerindeki etkisi incelenmiş, üretilen çimentoların ağır metalleri çevreye sızdırma potansiyelleri belirlenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, konvansiyonel yakıt olan petrokok yerine ikincil yakıt olarak, atık lastikler ve atık yağlar kullanılmıştır. Atık lastiğin, petrokokun ve atık yağın özellikleri sırasıyla Tablo 1 ve Tablo 2' de verilmiştir.

Atık lastikler, Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'nde Madde 48'de özel atıklar olarak değerlendirilmiştir [16]. Ayrıca Basel konvansiyonuna göre Y23 Zn içeriğinden ötürü tehlikelilik özelliği taşıdığı tespit edilmiştir [8]. Çalışmamızda kullanılan atık yağ, Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği'ne göre analiz edilmiş ve II. Kategori yağ sınıfında yer aldığı tespit edilmiştir. Atık lastik ve atık yağ, tam ölçekli bir çimento fabrikasında, ikincil yakıt olarak döner fırına beslenmiştir. Fırınlarda üretilen

klinkerlere, ağırlıkça %5 oranında  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (alçıtaşı) ilave edilerek Portland çimentosu elde edilmiştir. Üretilen klinkerlerin kimyasal kompozisyonları XRF 9800 XP, spesifik yüzey alanları ise incelik testi-hava geçirimsizlik metoduna göre [17] TONIC TECHNIC 72071 cihazıyla belirlenmiştir. Portland çimentosu, Rilem Cembureau Standart Kum [17] ve su kullanılarak harç numuneleri hazırlanmıştır. Referans numune, yakıt olarak ağırlıkça %100 petrokok kullanılarak üretilen çimento ile hazırlanırken, diğer numuneler sırasıyla, %10 lastik + %90 petrokok, %10 lastik + %3 yağ + %87 petrokok, %10 lastik + %5 yağ + %85 petrokok kullanılarak üretilen çimentolarla hazırlanmıştır. Harç numuneleri için 40mm x 40mm x 160 mm olan prizmatik kalıplar kullanılmış ve su/çimento oranı 0,5'te sabit tutulmuştur. Bir gün sonra kalıptan çıkarılan numunelerde 3, 7, 28 ve 56 günlük su kürü süreleri sonunda basınç dayanımı değerleri ESEL ESL.25.001.B-015 TEMAK 250 kN beton basınç dayanımı test presinde ölçülmüştür. 28 gün sonunda numuneler, USEPA'in tehlikeli atıkların depolanabilirliği için önerdiği TCLP prosedürüne göre özütlenmiştir. Özütlenen numunelerde Zn, Cr, Pb ve Cd konsantrasyonları ICP-OES Viston-MPX cihazıyla ölçülmüştür.

**Tablo 1.** Atık lastiğin ve petrokokun özellikleri

| Atık Lastik |       | Atık Lastik |             | Petrokok      |             |
|-------------|-------|-------------|-------------|---------------|-------------|
| Parametre   | %     | Parametre   | %           | Parametre     | %           |
| Karbon      | 83,87 | Zn          | 1,52        | Nem           | 8,45        |
| Hidrojen    | 7,09  | Nem         | 0,62        | Kül           | 0,52        |
| Nitrojen    | 0,24  | Kül         | 4,78        | Toplam Kükürt | 4,84        |
| Sülfür      | 1,23  | Isıl Değer  | 37798 kj/kg | Uçucu Madde   | 12,05       |
| Oksijen     | 2,17  |             |             | Isıl Değer    | 32438 kj/kg |

**Tablo 2.** Atık yağın özellikleri kategoride değerlendirilmiştir. Atık yağın 9,66

| Parametre          | Ölçülen<br>mg/l | Müsaade Edilen Sınır Değerleri |              |               |
|--------------------|-----------------|--------------------------------|--------------|---------------|
|                    |                 | I. Kategori                    | II. Kategori | III. Kategori |
| Arsenik            | 0,63            | <5 mg/l                        | 5 mg/l       | >5 mg/l       |
| Kadmiyum           | 0,20            | <2 mg/l                        | 2 mg/l       | >2 mg/l       |
| Krom               | 9,66            | <10 mg/l                       | 10 mg/l      | >10 mg/l      |
| Klorür             | 48,6            | <200 mg/l                      | 2000 mg/l    | >2000 mg/l    |
| Kurşun             | 2,0             | <100 mg/l                      | 100 mg/l     | >100 mg/l     |
| Toplam Halojenler  | 399,6           | <200 mg/l                      | 2000 mg/l    | >2000 mg/l    |
| Isıl değer (kJ/kg) | 26000           | -                              | -            | -             |

mg/l Cr ve 2,00 mg/l Pb içerdiği tespit edilmiş olup ağır metal içeriğinin, yağın etkinliğini arttırmak için kullanılan katkı maddelerinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Atık yağın tipik ısıl değerinin 26000 kJ/kg olup 15000 kJ/kg sınır değeri sağladığı görülmüştür.

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Atık Lastik ve Atık Yağın Özellikleri

İkincil yakıtların ısıl değerinin minimum 15000 kJ/kg olması istenmektedir [2,8]. Atık lastiğin ısıl değeri 37798 kJ/kg olup limit değeri sağlarken, ağırlıkça %83 seviyesindeki karbon içeriğinin de yanma özelliklerini olumlu etkilediği görülmüştür. Atık lastiğin yapısında ağır metal olarak ağırlıkça %1,20 Zn tespit edilmiş ve bunun lastikteki çelik kemerlerden kaynaklandığı düşünülmüştür [3].

Sülfür içeriği ise %1,23 olup literatürdeki atık lastik sülfür değerleriyle (%2) paralellik göstermiştir. Yakıt içerisindeki sülfür, KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi tuzların fırın içerisinde halkalar oluşturmasını tetikleyerek fırının tıkanmasına ve çalışma koşullarının olumsuz etkilenmesine neden olabilmektedir. Bu nedenle yakıtların yüksek oranlarda sülfür içermesi istenmemektedir [3,8]. Çalışmamızda, yerinde yapılan incelemelerde, tam ölçekli fırının, lastik içerisindeki mevcut sülfür içeriğinden olumsuz etkilenmediği, dolayısıyla mevcut sülfür içeriğinin herhangi bir problem teşkil etmediği görülmüştür.

Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'nde kategori II atık yağlarının da ilave yakıt olarak kullanılabileceği belirtilmiştir [16]. Çalışmamızda kullanılan atık yağ da bu

#### 3.2. Klinkerlerin Kimyasal Kompozisyonları

Üretilen klinkerlerin kimyasal analiz sonuçları Tablo 3'te verilmiştir [18]. TS EN 197-1 standardında izin verilen Cl<sup>-</sup> miktarı maksimum ağırlıkça %0,1'dir. Referans numunede ve atık yakıt kullanılan numunelerde, Cl<sup>-</sup> miktarı sınır değerinin altında kalmış ve atık lastik ile atık yağ kullanımının klinkerlerin Cl<sup>-</sup> içeriğini arttırmadığı görülmüştür. Buna dayanılarak atık yakıt kullanımının korozyonu arttırıcı bir etkisinin bulunmadığı sonucuna varılmıştır. SO<sub>3</sub> içeriğinin, tüm numunelerde TS EN 197-1'de sınır değeri olan %4'ten düşük olduğu ve atık yakıt kullanımıyla klinkerlerin SO<sub>3</sub> içeriğinde kayda değer bir değişim olmadığı tespit edilmiştir. Çimento içerisinde yüksek miktarda MgO varlığında, Ca(OH)<sub>2</sub> yerine Mg(OH)<sub>2</sub> oluşumu gerçekleşmektedir. Mg(OH)<sub>2</sub>'de sertleşen çimentonun kırılma dayanımına neden olmaktadır [19]. Atık yakıt kullanımıyla klinkerdeki MgO oranının azaldığı görülmüştür. Conner [20] tarafından bildirildiğine göre, tipik MgO içeriği %1,4, CaO içeriği %65 seviyelerindedir. Sunulan çalışmada üretilen klinker numunelerinde MgO oranı %0,94-%0,99 ve CaO içeriği de yaklaşık

%65 seviyelerinde olup tipik çimento özelliklerini taşıdığı görülmüştür. Genel olarak, klinkerin kimyasal kompozisyonu değerlendirildiğinde atık lastik ve atık yağ kullanımının klinkerin kimyasal özellikleri üzerinde olumsuz bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

**Tablo3.**Klinkerlerin kimyasal kompozisyonları

| Çimento                        | %10 Lastik | %10 Lastik+ %3Yağ | %10 Lastik+ %5Yağ |
|--------------------------------|------------|-------------------|-------------------|
| CaO                            | 65,86      | 65,04             | 65,39             |
| SiO <sub>2</sub>               | 21,08      | 21,55             | 21,28             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,34       | 5,23              | 5,18              |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,74       | 3,83              | 3,88              |
| MgO                            | 0,99       | 0,94              | 0,97              |
| K <sub>2</sub> O               | 0,93       | 1,06              | 0,96              |
| Cl                             | 0,03       | 0,03              | 0,03              |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,30       | 0,30              | 0,30              |
| Ti <sub>2</sub> O              | 0,22       | 0,21              | 0,21              |
| SO <sub>3</sub>                | 1,41       | 1,43              | 1,34              |
| MnO                            | 0,00       | 0,00              | 0,00              |

Tablo 4'te görüldüğü üzere atık lastik ve atık yağ kullanılan numunelerde C<sub>3</sub>S ve C<sub>2</sub>S toplamının yaklaşık %72 olduğu ve referans numunedeki toplam değerden düşük olmadığı görülmüştür.

Literatürde, tipik bir Portland çimentosu için ağırlıkça C<sub>3</sub>S ve C<sub>2</sub>S toplamı %72 olarak verilmektedir [20]. Bu oran, atık yakıt kullanarak üretilmiş olduğumuz tüm çimento numunelerinde sağlanmıştır.

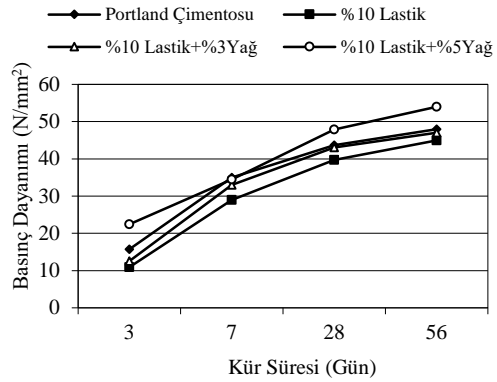
**Tablo 4.**Klinkerlerin mineral kompozisyonu

| Portland Çimentosu  | C <sub>3</sub> S | C <sub>2</sub> S | C <sub>3</sub> A | C <sub>4</sub> AF |
|---------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| %10 Lastik + %0 Yağ | 59,29            | 15,71            | 7,81             | 11,39             |
| %10 Lastik + %3 Yağ | 49,73            | 24,27            | 7,38             | 11,66             |
| %10 Lastik + %5 Yağ | 54,80            | 19,57            | 7,16             | 11,40             |

C<sub>3</sub>A hidratasyonunun ilk aşamasında priz alma prosesini etkilerken basınç dayanımı gelişiminde ise esas olarak çimento yapısındaki C<sub>3</sub>S ve C<sub>2</sub>S etkilidir [20]. C<sub>3</sub>S ilk dört haftalık süreçte, C<sub>2</sub>S'in hidrate olması da özellikle dört haftadan sonraki periyotta, katılan çimentonun basınç dayanımı gelişiminde etkili olmaktadır [19].

### 3.3.Basınç Dayanımı Değerlerindeki Değişim

Atık lastik ve yağın, çimentonun basınç dayanımı üzerindeki etkileri Şekil 1'de görülmektedir. %10 oranında atık lastik içeren numunede 28 gün sonundaki basınç dayanımı değerlerinin, referans numune sonucunun %91'ine ulaştığı görülmektedir.



**Şekil 1.** Atık yakıt kullanımıyla basınç dayanımı değerlerindeki değişim

Literatürde yer alan bir çalışmada, ağırlıkça %6 oranında atık lastiğin ikincil yakıt olarak kullanılmasıyla, 7. günden itibaren referans numuneden daha yüksek basınç dayanımı sonuçlarının elde edildiği görülmüştür [3]. Benzer şekilde, atık lastiklerin, çimentonun mekanik özellikleri üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalarda basınç dayanımı değerlerinin lastik kullanımıyla yükseldiği tespit edilmiştir [15]. %10 atık lastikle birlikte %5 atık yağ kullanımıyla 28 günlük basınç dayanımı değerinin referans numune sonucunun %10 üzerine çıktığı tespit edilmiştir.

Çinko, hidrasyonun ilk aşamalarında çimento tanecikleri etrafında, kalsiyum çinko zinkanat ( $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6.2\text{H}_2\text{O}$ ) geçirimsiz çökeleği oluşturarak reaksiyonların yavaşlamasına neden olmaktadır [21]. Ancak uzun vadede Zn'nun, hidroksit formunda C-S-H tarafından tutulması beklenir [20]. Çalışmamızda, %10 atık lastik içeren numunelerin 3 günlük basınç dayanımı sonuçlarının referans numuneye nazaran %30 düşük çıkmasının lastiğin Zn içeriğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 56 günlük kür süresi sonunda, %10 atık lastik içeren numunenin basınç dayanımı sonucunun, referans numune sonucuna ulaştığı görülmektedir. Buradan yola çıkarak, uzun vadede, Zn'nun hidrate fazlarda tutulduğu ve çimentonun basınç dayanımı özelliklerini olumsuz etkilemediği sonucuna varılmıştır.

%10 atık lastikle birlikte %3-5 oranlarında atık yağ kullanımıyla, basınç dayanımı değerlerinde, tüm kür sürelerinde, referans numuneye göre ortalama %12'lik bir artış olmuştur. Basınç dayanımı değerlerinin yükselmesinin başlıca nedeninin, atık yağın Cr içeriği olduğu düşünülmektedir. Atık yağ, ağır metal olarak Cr ile birlikte 2 mg/l Pb içermektedir. Pb'nun da Zn gibi hidrasyon prosesini geciktirici etkisi vardır [22]. Ancak, atık yağın Pb içeriğinin Cr'dan düşük olması sebebiyle bu etkisinin gözlenmediği görülmüştür. Basınç dayanımı sonuçlarına dayanılarak Cr ve Pb içeren atık yağın, ağır metal içeriğinin çimentonun basınç dayanımını olumsuz etkilemediği sonucuna varılmıştır. Birim ağırlıktaki çimento taneciğinin kapladığı yüzey alanı olarak ifade edilen spesifik yüzey alanı (Blaine), çimentonun basınç dayanımını etkileyen fiziksel parametrelerdendir. Katkısız

çimentonun Blaine değeri 3090  $\text{cm}^2/\text{g}$  iken atık lastik ve/veya atık yağ içeren örneklerde bu değer 3140 ile 3210  $\text{cm}^2/\text{g}$  arasında değişim göstermiştir. Atık lastik ve atık yağ kullanımıyla üretilen çimentoların spesifik yüzey alanlarında herhangi bir düşüş olmadığı görülmektedir. Atık yakıt kullanılan numunelerin Blaine sonuçları, referans numune sonuçlarından yaklaşık %3 yüksek çıkmıştır. Çimentonun yüksek spesifik yüzey alanı, çimento tanecikleri ile su arasındaki teması arttırarak hidrasyonu hızlandırmakta, basınç dayanımı gelişimini olumlu etkilemektedir [20]. Çalışmamızda, atık lastik ve atık yağ içeren çimento numunelerinin spesifik yüzey alanı değerlerinin, uzun vadede referans çimento numunesiyle eş değer basınç dayanımı değerlerinin elde edilmesini sağladığı düşünülmektedir. Ayrıca atık lastik ve yağ kullanımıyla spesifik yüzey alanını düşmemiş olması, ağır metallerin, çok sayıda yeni kristal faz oluşturmaktan ziyade mevcut kristal yapılar tarafından tutulduğuna işaret etmektedir [15].

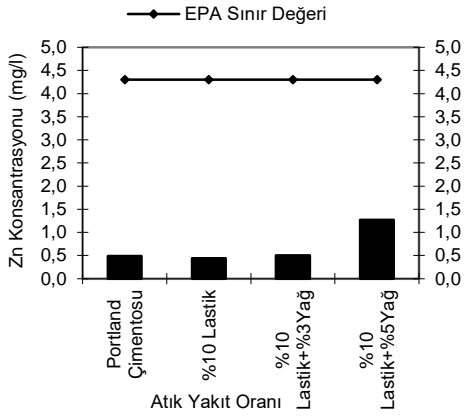
### 3.4. Ağır Metallerin Sızma Özellikleri

Şekil 2'de TCLP ekstraksiyonu sonrasında sızıntı suyuna geçen Zn, Pb, Cr ve Cd konsantrasyonlarının atık lastik ve atık yağ kullanımıyla değişimi gösterilmektedir. Referans numuneden sızıntı suyuna geçen Zn konsantrasyonunun 0,5 mg/l olduğu tespit edilmiştir. Atık lastik ve atık yağ kullanımının sızıntı suyuna geçen Zn konsantrasyonunu %100 arttırarak 1 mg/l'ye kadar çıkardığı ancak bu değerın USEPA atık depolanabilirliği sınır değeri olan 4,3 mg/l'den [23] düşük olduğu görülmüştür (Şekil 2a). Çimentonun hidrasyonu esnasında oluşan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve C-S-H fazlarının sağladığı yüksek tamponlama kapasitesi Zn'nun çözünmeyen bileşik formunda, çimento içerisinde tutulabilmesi için uygun şartların oluşmasını sağlamaktadır [20]. Hidrasyonun ilk aşamalarında pH değerinin 13 dolaylarında olması beklenir. Zn, bu pH değerinde, kalsiyum çinko zinkanat bileşimini oluşturur. Ancak belli bir süre sonra,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in tüketilmesiyle pH 11'e düşer ve kalsiyum çinko zinkanat bileşiği  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 'e dönüşür. Atık lastik ve atık yağ kullanımıyla klinkerin yapısına giren Zn,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  formunda C-S-H tarafından sorblanır veya  $\text{C}_4\text{AF}$ 'nin hidrasyonu sonucunda oluşan kalsiyum

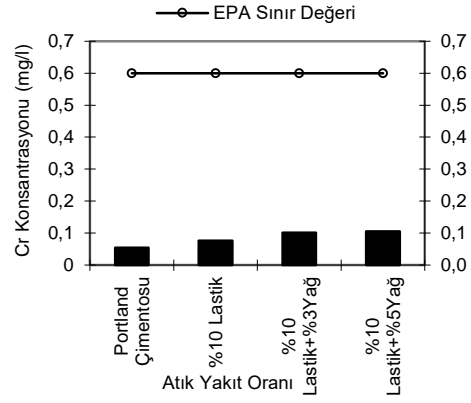
alümina hidratların içinde tutulur. Bizim çalışmamızda, çinkonun, fiziksel enkapsülasyon mekanizmasından ziyade yukarıdaki gibi kimyasal stabilizasyonla tutulduğu [21] böylelikle, fiziksel baskılara maruz kalan katılaşmış çimentodan çevreye salınan Zn miktarının minimum seviyelere indirildiği düşünülmektedir.

Şekil 2b'de atık yakıt kullanımıyla Cr konsantrasyon değerlerinin değişimleri gösterilmektedir. Klinkerin ham maddelerinden olan kilden, çimentoya küçük bir miktar Cr girişi olmaktadır. Referans çimento numunesinden çevreye salınan Cr

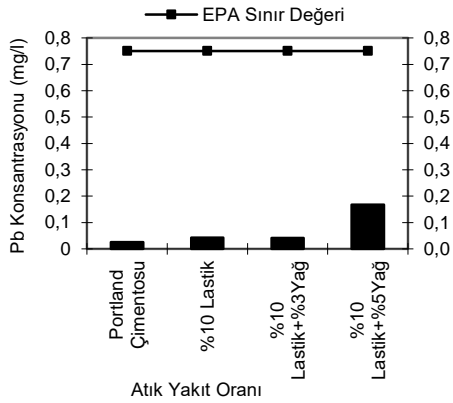
miktarı yaklaşık 0,05 mg/l'dir. Atık lastik kullanımıyla, numuneden sızan Cr miktarında kayda değer bir değişim görülmemiştir. Atık lastik Cr içermediği için sızıntı suyundaki Cr konsantrasyonunda artış olmaması beklenen bir sonuçtur. %5 oranında atık yağın kullanımıyla, yağın Cr içeriğinden dolayı sızıntı suyuna geçen miktar 0,05 mg/l'den 0,1 mg/l seviyelerine çıkmış, buna rağmen USEPA sınır değeri olan 0,6 mg/l'nin altında kalmıştır. Cr, ilk hidratasyon ürünü olan etrinjit (Aft) içerisindeki Al ile yer değiştirmek suretiyle Aft yapısına girebilmektedir.



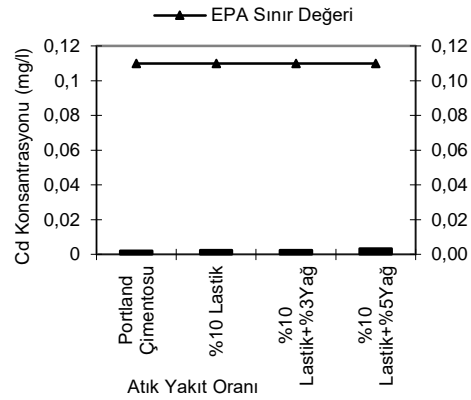
a)



b)



c)



d)

Şekil 2. Sızıntı suyundaki ağır metal konsantrasyonları a) Zn b) Cr c) Pb d) Cd

Atık lastik kullanımıyla sızıntı suyundaki Pb miktarında kayda değer bir artış gözlenmezken %5 atık yağ kullanımıyla, 0,025 mg/l'den 0,16 mg/l'ye çıktığı ve buna rağmen tüm numunelerdeki konsantrasyonların USEPA sınır değeri olan 0,75 mg/l'nin altında kaldığı görülmüştür (Şekil 2c). Pb, çimento hidrasyonu sonrasında hidroksit formunda bulunur [20]. Pb, hidrasyon sırasında, C-S-H'nin yapısına girmemekte, fazın yüzeyinde Pb(OH)<sub>2</sub> çökeleği oluşturarak diğer bir deyişle C-S-H'a dışarıdan bağlanmak suretiyle (Pb-C-S-H) tutulmaktadır [24]. Çalışmamızda, Pb'un hidroksit formunda C-S-H'a dışarıdan bağlanıp çevreye taşınımının engellendiği düşünülmektedir. Şekil 2d'de atık lastik ve yağ kullanımıyla konsantrasyonlarındaki değişim gösterilmiştir. Çalışmamızda, referans çimento numunesinden sızıntı suyuna geçen Cd konsantrasyonu 0,002 mg/l olarak ölçülmüştür. Atık lastik kullanımıyla Cd konsantrasyonlarında herhangi bir artış olmamış ancak atık lastikle birlikte %5 oranında atık yağın kullanılmasıyla Cd konsantrasyonunun 0,034 mg/l'ye çıktığı görülmüştür. Bu artışa atık yağın 0,2 mg/l'lik Cd içeriğinin sebep olduğu düşünülmektedir. Tüm numunelerde Cd konsantrasyonu 0,11 mg/l sınır değerinin altında kalmıştır.

#### 4. Sonuç

- Atık lastik ve atık yağın ikincil yakıt olarak kullanımının klinkerin kimyasal kompozisyonunda ve mineral faz dağılımında kayda değer bir değişime sebep olmadığı görülmüştür.
- Atık lastik, çimentonun 3 günlük basınç dayanımı değerlerini %30 düşürürken atık yağ kullanımı ortalama %30 arttırmıştır. Atık lastiğin Zn içeriğinin hidrasyonu geciktirerek kısa vadede basınç dayanımının düşmesine neden olduğu, atık yağın Cr içeriğinin de hidrasyonu hızlandırarak basınç dayanımı gelişimini olumlu etkilediği sonucuna varılmıştır.
- 56 gün sonunda tüm numunelerin basınç dayanımı değerleri, referans Portland çimentosu numune sonuçlarına ulaşmış olup, uzun vadede atık lastik ve atık yağ

kullanımının çimentonun basınç dayanımı gelişimini olumsuz etkilemediği görülmüştür.

- Atık lastik ve atık yağ kullanılarak üretilen çimentolardan sızıntı suyuna geçen Zn, Cr, Pb ve Cd konsantrasyonlarının USEPA atık depolanabilirliği sınır değerlerinin altında kaldığı ve üretilen çimentoların tehlikelilik özelliği taşımadığı görülmüştür.
- Atık lastik ve atık yağın çimento üretiminde ikincil yakıt olarak kullanımının, gerek çimentonun özelliklerine gerekse çevreye olumsuz bir etkisinin bulunmadığı sonucuna varılmıştır.

#### Kaynakça

- [1] Twigger, L., Rithie, A., Hudson, B., Laban, K., Davies, C. 2003. Katı Atık Kaynaklı Yakıtların Çimento ve Kireç Fırınlarında Kullanılması, TÇMB.
- [2] Richardson, A. 1995. Hazardous Waste Combustion in Cement Kilns. An Introduction to Policy and Legal Issues Associated with Burning Hazardous Waste in Cement Kilns. A Briefing Paper of the American Lung Association Hazardous Waste Incineration Project. VI. Regulation of Hazardous Waste in Cement Kilns- 40 CFR
- [3] Pipilikaki, P., Katsioti, M., Papegeorgiou, D., Fragou, D., Chaniotakis, Ü E. 2005. Use of Tire Derived Fuel in Clinker Burning. Cement & Concrete Composites, Cilt, 27, s. 843-847
- [4] European Commission-Directorate General Environment Refuse Derived Fuel, Cement Practice and Perspectives – Final Report, 2003. B4-3040/2000/306517/MAR/E3.
- [5] Mokrzycki, E., Bochenczyk, A.U. 2003. Alternative Fuels for the Cement Industry, Applied Energy, Cilt, 74, s.95-100.
- [6] Freitas S.S., Nóbrega C.C. 2014. Os benefícios do coprocessamento de pneus inservíveis para a indústria cimenteira, The benefits of co-processing wasted tires for the cement industry, Eng Sanit Ambient, Cilt.19, s. 293-300.
- [7] Dominguez A., Lopez-Ayala F., Romero-Cardenas J., Erika 2017. Energetic utilization of waste oils and their contribution to environmental sustainability through



- processing in cement kilns, CIENCIA UNEMI, Cilt. 10 s. 51-64.
- [8]Basel Convention Technical Guidelines on the Identification and Management of Used Tyres, Basel Convention Series SBC No. 02/10, 1999.
- [9] USEPA 2005. 530-F-05-006 Tire Derived Fuel (TDF)
- [10]Atıkların Ek Yakıt Olarak Kullanılmasında Uyulacak Genel Kurallar Hakkında Tebliğ, Resmi Gazete, Sayı: 25853. 2005.
- [11] Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği, Çevre ve Orman Bakanlığı, Resmi Gazete, Sayı: 25353, 2004.
- [12] Trezza M. A., Scian A. N. 2000. Burning Wastes as an Industrial Resource: Their Effect on Portland Cement Clinker, Cement and Concrete Research, Cilt. 30, s.137-144.
- [13] Nakomcic-Smaragdakis B. ,Cepic Z., Senk N. , Doric & Lj J., Radovanovic 2016. Use of scrap tires in cement production and their impact on nitrogen and sulfur oxides Emissions , Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, Cilt.38, s. 485-493.
- [14] Gabel, K., Tillman, A. M. 2005. Simulating Operational Alternatives for Future Cement Production, Journal of Cleaner Production, Cilt.13, s.1246-1257.
- [15] Trezza M. A., Scian A. N. 2004. Waste Fuels: Their Effect on Portland Cement Clinker, Cement and Concrete Research, Cilt.35, s.438-444.
- [16]Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (TAKY), 2005. Çevre ve Orman Bakanlığı, Resmi Gazete, Sayı: 25755.
- [17] ASTM C 778-87, 1989. Standard Specification for Standard Sand. Annual Book of ASTM Standards Section 4. Construction: Philadelphia, PA 19103-1187 U.S.A. Vol. 04.01, 333-334.
- [18]Ünlü, H., 2006. Otomotiv Endüstrisinde Oluşan Tehlikeli Atıkların Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa
- [19] Neville, A.M. 1981. Properties of Concrete. 3rd Edition. ISBN: 0-582-40626-9, Longman
- House, Burnt Mill, Harlow, Essex CM202JE, England.
- [20]Conner, J.R. 1990. Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes. Van Nostrand Reinhold, New York.
- [21]Hamilton, I. W., Sammes, N. M. 1999. Encapsulation of Steel Foundry Bag House Dusts in Cement Mortar, Cement Concrete Research, Cilt. 29, s. 55-61.
- [22]Asavapisit, S., Fowler, G., Cheeseman, C.R. 1997. Solution Chemistry During Cement Hydration in the Presence of Metal Hydroxide Wastes, Cement Concrete Research, Cilt.27, s.1249-1260.
- [23]USEPA, 1999. Land Disposal Restrictions Phase II- Universal Treatment Standards, and Treatment Standards For Organic Toxicity Characteristics Wastes And Newly Listed Wastes, Final Rule, Title 40 Federal Regulations (CFR), 7-1-99 Edition, Part 268.
- [24]Thevenin, G., Pera, J. 1999. Interactions Between Lead and Different Binders, Cement and Concrete Research, Cilt.29, 1605-1610.