

**TERMİK SANTRAL ATIKLARINDAKİ
İZ ELEMENTLERİN ÇEVRESEL ETKİLERİ**

Zebibe ÖZYURT

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
2006

**ENVIRONMENTAL EFFECTS OF THE TRACE ELEMENTS IN
THE WASTES OF THE POWER PLANT**

Zebibe ÖZYURT

**Master Thesis
Mining Engineering
2006**

**TERMİK SANTRAL ATIKLARINDAKİ
İZ ELEMENTLERİN ÇEVRESEL ETKİLERİ**

Zebibe ÖZYURT

**Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Maden Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.**

Danışman : Prof. Dr. Sabiha KOCA

2006

Zebibe ÖZYURT'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Termik Santral Atıklarındaki İz Elementlerin Çevresel Etkileri" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Prof. Dr. Sabiha KOCA

Üye : Prof. Dr. Muammer KAYA

Üye : Prof. Dr. Hüseyin KOCA

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun gün
ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof.Dr.Abdurrahman KARAMANCIOĞLU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, termik santrallerden elde edilen atıklardaki iz elementlerin çevresel etkileri araştırılmıştır.

Türkiye'deki termik santrallerde kullanılan kömürün yanması sonucu her yıl büyük miktarda uçucu kül atık olarak doğal çevreye bırakılmaktadır. Atık olarak oluşan uçucu kül ve kazan altı külleri farklı çevresel sorunlara yol açmaktadır. Bu sebeple uçucu külün çeşitli alanlarda kullanılması ve değerlendirilmesi çok önemlidir. Uçucu külün atık sularından ağır metallerin uzaklaştırılması, çimento ve asfalt katkı maddesi gibi kullanım alanlarına sahip olduğu bilinmektedir.

Termik santrallerde kömürün yanmasıyla; kömürle birlikte bulunan kirliliğe sebep olma potansiyeline sahip As, Cd, Ga, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Mo, Ti ve Zn gibi toksik iz elementler atıklara (cüruf, kül ve gaza) transfer olurlar. Birçok zehirli elementi içeren uçucu küller ve kazan altı külleri toplama havuzlarında yada yığınlar halinde depolanmaktadır. Kül havuzları veya yığınlardan hareket eden çözülebilir metal iyonları ve bileşiklerinden dolayı; toprak, yüzey ve yer altı suyunun potansiyel kirlenmesi büyük çevresel sorunlar yaratır.

Termik santrallerden üretilen ağır metallerin neden olduğu çevresel etkileri araştırmak amacıyla kül örneklerine; TCLP, ASTM, CEN gibi liç yöntemleri uygulanarak küllerin zehirlilik potansiyelleri tespit edilebilir. Laboratuvar koşullarında kömürün yanması sonucunda ortaya çıkan gaz fazın içerdiği toksik elementler saptanabilir.

SUMMARY

In this study, environmental effects of the trace elements in the wastes of the power plants have been searched.

As a result of the coal burning in the power plants in Turkey every year a considerable amount of fly ash has been left to the environment as waste. Fly ash and the bottom ash left as waste causes different environmental problems. For this reason using and evaluation in various fields of fly ash is very important. It is known that fly ash can be used in various fields such as removing heavy metals from wasted waters, or as an additive for the cement or the asphalt.

In power plants when the coal is burned, together with the coal, toxic trace elements such as As, Cd, Ga, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Mo, Ti and Zn, which has the potential to cause pollution, is transferred into waste (slag, ash and gas). Fly ash and the bottom ash containing a lot of toxic elements are collected in pools or as piles. Because of the resolvable metal ions or compounds moving from the pools or the piles, potential pollution of the soil, surface or ground waters causes big environmental problems.

In order to examine the environmental impacts caused by the heavy metals produced in the power plants, poison potential of the ashes can be measured by applying leaching methods such as TCLP, ASTM and CEN to the ash samples. In the laboratory environment toxic elements that gas phase coming out of the coal burning contains can be measured.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında her türlü yardımını esirgemeyen ve destek olan Sayın hocam Prof. Dr. Sabiha KOCA'ya öncelikle teşekkür ederim.

MTA Maden Mühendislerinden Sayın Murat Karaoğlu ve Berna Karaoğlu'na yardımlarından dolayı ayrıca teşekkür ederim.

Çalışmalarımda bana yardımcı olan ve teşvik eden değerli eşim Metin Özyurt'a ve sabrından dolayı oğlum Ekin Özyurt'a teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımda yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşlarım Maden Mühendisi Burçak Ferda Güler'e, Araştırma Görevlisi Tuba Taşdemir'e ve Araştırma Görevlisi Seyhan Önder'e ayrı ayrı teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca benden yardımlarını esirgemeyen değerli aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
ÇİZELGELER DİZİNİ	XI
1. GİRİŞ.....	1
2. TERMİK SANTRALLERDE KÖMÜRÜN YAKILMASININ ÇEVRESEL ETKİLERİ.....	3
3. UÇUCU KÜL NEDİR?.....	6
4. KÖMÜR VE KÖMÜR KÜLLERİNDEKİ ANA ELEMENTLER (MAJOR) VE İZ ELEMENTLER.....	8
5. YAKMA İŞLEMLERİ SIRASINDA İZ ELEMENTLERİN DAVRANIŞLARI.....	16
5.1. Kömür Yakma İşlemleri Sırasında İz Elementlerin Davranışları.....	16
5.2. Ortak Yakma Prosesleri Sırasında İz Elementlerin Davranışları.....	21
6. UÇUCU KÜLLERİN ANALİZİ.....	27
6.1. Uçucu Küllerin Mineralojik ve Petrografik Analizleri.....	27
6.2. Uçucu Küllerin Yoğunluğunun Saptanması.....	28
6.3. Uçucu Küllerin Tanecik Boyutunun Saptanması.....	28
6.3.1. Sedimentasyon Yöntemi ile Parçacık Büyüklüğünün Saptanması.....	28
6.4. Uçucu Küllerin Kimyasal Analizleri.....	29
6.4.1. Gravimetrik Analiz.....	29
6.4.2. UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi Analizleri.....	29
6.4.2.1. SiO ₂ Miktarının Spektrofotometrik Olarak Saptanması..	31
6.4.3. FTIR Analizi.....	32
6.4.4. XRD Analizi.....	32

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.4.5. XRF ile Doğrudan Analiz.....	32
6.4.6. Çözündürme ve AAS Analizleri.....	33
7. UÇUCU KÜLLERİN ATIK OLARAK DOĞAYA BIRAKILMASININ ETKİLERİ.....	34
8. UÇUCU KÜLLERİN KULLANIM ALANLARI.....	39
8.1. Uçucu Küllerin İnşaat Sektöründe Kullanılması.....	40
8.1.1. Uçucu Küllerin Çimento ve Betonda Kullanılması.....	41
8.1.2. Uçucu Küllerin Agrega Olarak Kullanılması.....	45
8.1.3. Uçucu Küllerin Tuğla Yapımında Kullanılması.....	45
8.1.4. Uçucu Küllerin Kerpiç Yapımında Kullanılması.....	46
8.1.5. Uçucu Küllerin Yapı Malzemesi Üretiminde Kullanılması.....	46
8.1.6. Uçucu Küllerin Yol İnşaatlarına Kullanılması.....	48
8.2. Uçucu Küllerin Tarımda Gübre Olarak Kullanılması.....	48
8.3. Uçucu Küllerin Atıkların İyileştirilmesinde Kullanılması.....	50
8.4. Uçucu Küllerin Diğer Kullanım Alanları.....	55
9. UÇUCU KÜLLERİN KULLANIMINDA İZ ELEMENTLERİN ETKİLERİ.....	56
10. UÇUCU KÜLLERDEN İZ ELEMENTLERİN UZAKLAŞTIRILMASI... 60	
11. SONUÇLAR.....	64
12. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	65

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Yanma sırasında ve sonrasında iz elementlerin durumu.....	17
8.1. Asidik çamur veya atık için kimyasal yüzey aşındırıcı olarak uçucu külün temel yöntemi.....	54
10.1.Uçucu külden alüminyum kazanımı için geliştirilen Kireç-Soda-Sinter yöntemi akım şeması.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. ABD, İngiltere, Avustralya ve Çin kömürlerindeki iz elementlerin konsantrasyonları.....	10
4.2. Kömürlerdeki iz elementlerin organik ve inorganik olarak sınıflandırılması.	13
8.1.Uçucu küllerin inşaat sektöründe kullanıldığı alanlar	41

1. GİRİŞ

Giderek artan dünya nüfusuna paralel olarak enerji kullanım ihtiyacı da artan bir seyir içerisine girmiştir. Enerji kullanım ihtiyacından doğan gereksinimler insanları farklı enerji arayışlarına sürüklemekle beraber günümüzde halen fosil kaynaklı enerji üretimi ilk sıradadır.

Türkiye’de her yıl 20 milyon ton’dan fazla kömürün termik santrallerde yanmasından dolayı atık meydana gelmektedir. Ancak bu atıkların çok az kısmı kullanılmaktadır (Erol, 1999).

Türkiye’deki termik santrallerde yaygın olarak linyitler kullanılmaktadır. Kömürün oluşumu sırasında B, Cr, Cu, Ni, Mo, S ve V gibi pek çok elementi yapısında topladığı bilinmektedir. Yakıldığında bu elementler külde yoğunlaşabilir. Birçok zehirli elementi içeren uçucu küller güvenli yöntemlerle bertaraf edilmelidir. Özellikle As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg ve Se gibi toksik metaller büyük tehlike yaratabilirler (Akar, 2001).

Kömürün termik santrallerde yakılması sırasında gaz, sıvı ve katı olmak üzere üç atık meydana gelir. Uçucu küller ve kazan altı küllerini depolamak çevresel ve ekonomik açıdan yük getirmektedir.

Termik santrallerde kömürün yakılması ile oluşan uçucu kül ve baca tozlarının depolanması ve kullanımı ile ilgili problemler hala çevresel bir sorundur. Kül ve tozun fiziksel ve kimyasal özelliklerinin dikkate alınması gerekmektedir. Kömür yakma sıcaklığında bazı elementler atmosfere bırakılır, bazıları ise adsorpsiyon ve kondisyonun bir sonucu olarak kül ve tozun yüzeyinde birikir. Bu elementler çok büyük ekolojik tehdit olurlar. Depolamada uygun olmayan şartlar, çökeltme ile yıkanmalarına ve su sirkülasyon sistemine girmeye yönelir (Xu, et al., 2003).

Kömür yakıtlı termik santrallerden kaynaklanan atıkların (kül ve cüruf) birçok toksik element içerdiği bilinmektedir. Bu elementlerin su kaynaklarına sızması, atıkların bertaraf edilmesi ile ilgili çevresel etkileri açısından büyük önem taşımaktadır.

Kömür madenciliği, hazırlanması ve kullanımı sırasında, kömür içerisindeki iz elementlerin tanınmış olması son derece önemlidir. Aynı zamanda bu iz elementlerin bilinmesi ve tespiti son zamanlarda giderek çoğalan çevre bilincinin yarattığı bir zorunluluktur.

Uçucu küllerin en önemli çevresel etkileri yer altı ve yerüstü sulara toksik element liçidir. Termik santrallerden üretilen ağır metallerin neden olduğu çevresel etkilerin araştırılması amacıyla; su, asidik çözelti ve TCLP çözeltileriyle liçing çalışmaları yapılmaktadır (Softa, 1997).

Türkiye'deki termik santrallerde günümüze kadar birikmiş olan toplam kül miktarı 100 milyon tonu aşmış durumdadır. Termik enerji üretimindeki bu kömür artışlarının benzer şekilde kül üretimine de yansıtacağı düşünülecek olursa, ileride uçucu külün yarattığı sorunların daha da büyük boyutlara varabileceği açıkça görülmektedir.

Uçucu kül ve termik santralde onunla birlikte oluşan cüruf, içerdiği toksik maddelerin bir şekilde zararsız hale getirilmiş olması koşuluyla, mühendisliğin çeşitli dallarından, endüstride çeşitli metallerin eldesine, hatta tarım alanına kadar çok geniş uygulama sahası bulabilir.

Termik santral uçucu küllerin değerlendirilmesi adına birçok çalışma yapılmış ve sonuçlar neticesinde uygulanmaya başlamıştır. Bu çalışmalardan bazıları; tuğla ve seramik karo fabrikalarında ham madde olarak, plastik ve boya sanayinde, zeolit üretiminde ve maden atıkların iyileştirilmesinde kullanılmasıdır (Uçar, 2005).

2. TERMİK SANTRALLERDE KÖMÜRÜN YAKILMASININ ÇEVRESEL ETKİLERİ

Türkiye’de kurulu olan 11 adet termik santral bulunmakta ve yılda yaklaşık 50 milyon ton linyit kömürü yakılmaktadır. Yakılan kömürden yaklaşık 12 milyon ton/yıl uçucu kül, atık olarak doğal çevreye bırakılmaktadır (Bayat,1998).

Kömür ile çalışan termik santraller, doğaya verdikleri katı ve gaz atıklar sebebiyle, gerek atmosferin kirlenmesinde gerekse de ekosistemin zarar görmesinde çok etkili rol alırlar. Yetmişli yıllarda termik santrallerin üretimini arttırmak amacıyla yeni tekniklerin uygulanması, düşük kaliteli kömürlerin değerlendirilmesi olanaklarını arttırmış ve yanma sonucunda da düşük kaliteli linyit kömürlerin oluşturduğu gaz ve toz emisyonları ile büyük miktardaki katı atıklar ve gazlar meydana gelmiştir (Baba, 2000).

Türkiye’nin sahip olduğu en bol fosil kaynaklı yakıt, düşük kaliteli ve yüksek derecede kirlenmeye yol açan linyittir ve bol bulunduğu için ülke enerji üretiminin bel kemiğidir. Ancak bu tür kömürün kullanımı çok yüksek miktarlarda kükürt dioksit (SO_2), azot oksitler (NO_x), karbon monoksit (CO), Ozon (O_3), hidrokarbonlar, partiküler madde (PM) ve kül oluşturmaktadır (Zouboulis and Tzimou, 1990).

SO_2 ve NO_x gazları asit yağmurlarının oluşumundan birinci derecede sorumludurlar. Bacalardan atılan kükürt ve azot oksitler, hakim rüzgarlarla ortalama 2 - 7 gün içerisinde atmosfere taşınırlar. Bu zaman süresi içinde bu kirleticiler, atmosferdeki su partikülleri ve diğer bileşenlerle tepkimeye girerek sülfürik asit ve nitrik asiti oluştururlar. Bunlar da yeryüzüne yağmur ve kar ile ulaşır. Böylece baca gazları ikinci kez ve daha geniş bir bölgeye etki etmiş olurlar. Bölgenin arazi yapısı ve hava koşullarına bağlı olarak, etki yüzlerce kilometreye kadar yayılabilmektedir. Asit yağmurları, yaprakların stomalarına girerek yaprağın su dengesini sağlayan stoplazmanın asitleşmesine neden olurlar. Bunun sonucunda sıvı kaybeden yaprak, kısa sürede ölür. Bu şekilde ağacın hastalıklara dayanıklılığı azaldığından zararlı böceklerin istilasına uğrar ve ölümü hızlanır. Ayrıca giderek zayıflayan ve yaprak kaybeden ağacın tepeler çatıları seyrekleşerek rüzgar perdesi görevini yapamaz ve ağaç rüzgardan devrilebilir. Asit yağmurunun toprağa düşmesi sonucu toprağın asiditesi artar ve bu

kuvvetli asidik çözeltiler topraktaki Ca^{++} , Mg^+ , K^+ gibi minerallerin kaybına neden olur. Bu mineraller ağaçların büyümesi ve kendilerini yenilemeleri için yaşamsal öneme sahiptirler. Toprakta pH %5' in altına düşerse toprak sıvısı içinde alüminyum ve ağır metallerin konsantrasyonu artar. Kurak mevsimlerde topraktaki nemin azalması sonucu bu maddeler iyice yoğunlaşır ve bitki kökleri için öldürücü etki gösterirler (Wangen and Williams, 1978).

Termik santralde kömürün yanmasıyla, kömürle birlikte bulunan, kirliliğe sebep olma potansiyeline sahip As, Cd, Ga, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Mo, Ti ve Zn gibi toksik iz elementler atıklara (curuf, kül ve gaza) transfer olur. Bu atıklardan özellikle uçucu küller, kil yapısına sahip oldukları, yüksek ısıya dayandıkları ve yüksek “yüzey alanı/hacim” oranına sahip oldukları için sıvı ve gaz ortamlarda, elementlerin yüzeylerinde tutulabileceği çok uygun ortamlar oluştururlar. Bütün bertaraf yöntemlerinde, küllerin su ile teması söz konusudur. Çeşitli kül liçi deneysel çalışmalarının sonuçlarına göre, uçucu küllerde bulunan toksik eser elementler, külün suyla teması sonucu suya geçebilmektedir. Öte yandan yağmur ve kar sularıyla içerdikleri toksik metallerin bir kısmı çözülerek yer altı ve yerüstü sularına karışabilmektedir. Bu çözünme çok yavaş da olsa uzun sürede yüksek değerlere çıkabilir (Eisenberg, et al., 1986). Uçucu küller, toprak örtüsü, yüzey ve yer altı sularının kirlenmesinin yanı sıra, atmosfere karışan genellikle 10 μm 'den küçük kül parçacıklarının insanların solunum sistemlerine ulaşması sebebiyle sağlık açısından tehdit edici sonuçlar yaratabilmektedir (Baba, 2000).

Birçok toksik element içerdikleri bilinen uçucu küller, güvenli yöntemlerle bertaraf edilmelidir. Yanma artığı olan bu küller genellikle geniş hacimli havuzlar veya düzenli depolama sahalarında bertaraf edilmektedir. Özellikle As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg ve Se gibi toksik metaller büyük tehlike yaratabilirler (Egemen ve Yurteri, 1994).

Döküm alanlarındaki atıkların yeryüzünü etkilemesi, toprak, akifer ve doğal drenaj konturlarının bozulması ve bunun sonucu olarak toprak erozyonu, seller ve kara parçalarının çökmesi şeklinde gerçekleşirken, sulu ortamların etkilenmesi, yer altı ve yerüstü sularının kalitelerinin düşmesi şeklinde görülür. Atmosferin etkilenmesi ise, hava kalitesinin partikül ve gaz yayılımları nedeniyle bozulması ve iklimin değişmesi

şeklinde ortaya çıkar. Bu olası hava, kara ve su kirliliği, canlıların ve buldukları ortamların zarar görmesine olduğu kadar, çeşitli ekosistemlerin değişmesine ve yok olmasına, yiyecek kaynaklarının zarar görmesine ve çevresel değişimlere neden olabilir (Akar, 2001).

Termik santral küllerinin toplandığı alanda (kül depolarında) oluşan Radon gazı havaya ulaşmaktadır. Bu küllerin üzeri toprakla örtülse dahi toprağın gözeneklerinden geçen Radon gazı havaya karışır. Radon gazı 3.8 günlük bir süre içinde Polonyum'a ve aktif kurşuna dönüşebilmektedir. Bu nedenle kül yığınları çevreye radyoaktivite yayar. Bacadan atılan maddelerin içinde belki de en önemlisi, linyitte bulunan ve yanma ile açığa çıkarak etrafa yayılan uranyumdur. Uranyum da ayrı bir sorun yaratmaktadır (Zouboulis and Tzimou, 1990).

3. UÇUCU KÜL NEDİR?

Kömürün santrallerde yakılması sonucu oluşan katı atıklar; uçucu kül, kazan altı külü ve cüruf olarak adlandırılırlar.

Cüruf olarak tanımlanan iri kül taneleri 100 μ m'den daha iri boyutta kazanda yanmaya uğramamış artık maddelerdir ve genel olarak, ızgaranın üzerinde kalan iri boyuttaki cüruflaşmış taneler su ile dolu cüruf oluklarına boşaltılır. Cüruf katı olarak yada su içerisinde çöktürülerek taşınır. Cüruf/uçucu kül oranı, kömür içerisindeki kül miktarına ve cüruf/elektro filtrede tutulan kül oranına bağlıdır (Moulton,1974; Seals,1977; Usman,1978).

Geri kalan katı maddeler ise uçucu kül ve kazan altı külü olarak tanımlanırlar. Termik santrallerde öğütülmüş kömürün yanmasıyla ortaya çıkan külün %75-85'i baca gazları ile kazandan çıkar ve bu atıklar "uçucu kül" olarak tanımlanırlar. Uçucu küller 10-200 μ m çapa sahip, camsı yapıda ve çoğunlukla küresel tanelerdir (Akar, 2001).

Uçucu küller kazanı hava akımı ile terk ederler ve bacadan atılmadan önce elektrostatik veya bez filtrelerde tutulurlar (Morrison,1970). Baca gazından elektro filtreler vasıtasıyla tutulan uçucu kül, kül atma bunkerlerine pnömatik veya mekanik yöntemlerle taşınır ve bu noktada kuru olarak temin edilebilir. Bazı santrallerde ise uçucu kül tamamen hidrolik yöntemle kapalı borular içinde kül barajlarına aktarılır (Kefelioğlu,1998).

Uçucu küller, puzolanik özellikleri nedeni ile puzolan olarak kullanılabilen malzemelerdir. Puzolanlar, kendileri hidrolik bağlayıcı olmamalarına karşın ince olarak öğütüldüklerinde nemli ortamda ve normal sıcaklıkta kalsiyum hidroksitle reaksiyona girerek bağlayıcı özellikte bileşikler oluşturan doğal veya yapay malzemelerdir. Puzolanlar, gerek çimento yapımı sırasında klinkerle birlikte öğütülerek, gerekse şantiyede çimentoya yapının özelliğine göre değişik oranlarda katılarak beton yapımında kullanılmaktadır. Uçucu külün puzolanik aktivitesinin, içinde barındırdığı amorf karakterli silikat ve alüminatlar nedeniyle meydana geldiği düşünülmektedir. Bu

nedenle katkılı çimento üretiminde kullanılır. Bu ise uçucu külün en geniş değerlendirme alanını oluşturur (Lea,1980).

Çok ince uçucu kül tanelerinin bir kısmı da baca gazı ile atmosfere salınırlar. Kazan altı külleri ise, uçucu küllerden daha büyük ve ağır yerçekimi ile kazan tabanına toprak halinde çökelen küllerdir. Cam, metalik objeler ve %2-10 arası karbon gibi inert artıklardan oluşurlar. Ateşleyici kazan içinde kalan yanma artıkları, cüruflla beraber toplanır. Bunlar içinde yanmamış organik maddeler içerebilirler.

Uçucu küllerin ekonomik olarak değerlendirilmesi, kullanılabilir miktarda, gerekli nakliye miktarına ve istenilen tasarıma bağlıdır. Uçucu kül hidrasyon ısısını düşürür ve tanelerin küreselliği sayesinde taze betonun kararlılığını, kolay yerleşmesini ve kolay sıkıştırılmasını sağlar. ASTM-C 618'e göre uçucu kül, iki ana kategoriye ayrılmaktadır. Bunlar F ve C tipidir. F tipi uçucu kül genellikle %10'dan daha az CaO içerir. Buna karşın C tipi uçucu kül %15'ten %35'e kadar CaO içerir. Diğer yandan F tipi uçucu kül antrasit ve bitümlü kömürün yanmasından üretilir, bu da düşük kireçli uçucu kül olarak sınıflandırılır. C tipi uçucu kül ise diğer linyit ve bitümlü olmayan kömürün yanmasından elde edilir. Yüksek kalsiyum içeriğine bağlı olarak C tipi uçucu küller puzolanik özelliklerinin yanında bağlayıcı özelliğe de sahiptir. Betonda uçucu kül kullanımının erken yaşlarda yavaş dayanım kazanmasına yol açtığı iyi bilinmektedir (Taşdemir, 2002).

4. KÖMÜR VE KÖMÜR KÜLLERİNDEKİ ANA ELEMENTLER (MAJOR) VE İZ ELEMENTLER

Kömürde içerikleri genellikle 1000 ppm'den daha fazla olan ve organik matriksi oluşturan C, H, O, N ve S major element olarak isimlendirilir. Konsantrasyonları genellikle 1000 ppm'den daha az olan Al, Fe, Mg, As, Zn, Cu, F, Th, V vs. genellikle kömürde iz elementler olarak isimlendirilir (Liu, et al, 2003).

Kömürler içerisinde, inorganik kökenli, inorganik veya organometalik bileşikler oluşturan ve ekonomik düzeylerde olduğu taktirde üretilebilen bazı elementler mevcuttur. Kömür tabakalarının yer aldığı sedimanlarda ve bizzat kömür oluşumları içerisinde, ekonomik oranlarda Ge, Ga, U ve Cu bulunduğu bilinmektedir. Bunlardan ayrı olarak kömürün bünyesinde; Be, Mo, V, Zn, W, Co, Cd, As, Pb, Se, Cr gibi kirliliğe sebep olma potansiyeline sahip toksik iz elementler mevcuttur (Kural, 1991).

Kömür içeren formasyonların polifasiyes karakterli ve farklı kökenden gelen kayaçlardan ibaret olmaları, kömürler içerisinde bulunan iz elementlerin dağılımının incelemesine yönelik araştırmaların yapılmasına yol açmıştır. Bu araştırmalar neticesinde aşağıda kısaca değinilen genel değerlendirmelere gidilebilmiştir (Kural, 1991; Bayram ve Odabaşı, 1994)

- Kömür damarlarının yüksek iz element içerikleri, genellikle geçirgen kumlu ve siltli sedimanların bulunduğu bölgelerde yer alırlar. Bu husus kesin bir kural olmamakla beraber, çoğu iz elementin bu özelliği gösterdiği belirtilmektedir.

- Kömür damarlarının bulunduğu sedimanları kesip, kanal yapan nehir sedimanları içerisinde de iz elementler yoğunlaşmaktadır.

- Maksimum iz elementlerin konsantrasyonlarına, genellikle kömür damarlarının ya tavan yada taban kesimlerinde ulaşılmaktadır. Bu seviyeler ile iç kısımlar arasında zenginleşme oranı %50 ile %70 arasında değişmektedir.

- Düşük kül yüzdesine sahip kömürlerde iz element konsantrasyonu çoğunlukla daha yüksek ve daha yayımlıdır. Yüksek kül yüzdesine sahip kömürlerde, özellikle Ge

için yüksek değerler elde edilmiş olup bu küllerde Fe yüzdesi de genellikle yüksek olarak bulunmuştur.

Bir çok çalışma, kömürde oluşum ve iz elementlerin dağılımı üzerinde yapıldıktan sonra, iz element bileşim ve içeriklerinin farklı kömürleşme süreçleri yüzünden kömürden kömüre değişeceği kabul edilmiştir.

Çizelge 4.1' de ABD (1-2), İngiliz (3-4-5) ve Avustralya (6) kömürlerindeki 38 iz element içeriğinin ortalama değerleri verilmiştir. İz element içerikleri kömür tipi ile oldukça kuvvetli şekilde değişir görünürse de, dört esas grup içerik seviyesi verilebilir ve çoğu iz elementlerinin 50 ppm'den daha az konsantrasyonda oldukları görülmektedir (Raask, 1985).

Çizelge 4.1'de ayrıca yedi Çin kömüründeki 10 iz elementin konsantrasyonları da verilmiştir. Bunlar; Hubei bölgesinde Qingshan bitümlü kömürü (7), Guangxi bölgesinden Heshan bitümlü kömürü (8), Shandong bölgesinden Laiyang antrasiti (9), Fujian bölgesinden Jiafu antrasiti (10), Henan lean kömürü (11), Huangshi lean kömürü (12) ve Guangdong bölgesinden Shaoguan lean (13) kömürüdür (Yan, et al, 1995).

Kömür organik ve sülfid fraksiyonları ile beraber bulunan elementler, önce buharlaşmaya eğilimli olup sonra soğuma sırasında kolayca ince taneler halinde adsorbe olurlar. Tersine, farklı mineral maddeleri ile bileşen elementler daha mümkün şekilde, kül matriksinde kalır (Xu, et al, 2003).

Çizelge 4.2'de verilen çoğu raporlarda, Be, Sr ve Ge'nin organik afiniteye sahip olduğu görülebilir, halbuki Ba, Ce, Co, La, Mn, Ni, Rb ve Zr inorganik afiniteye sahiptir ve diğer iz elementler ise çalışmalara bağlı olarak çeşitli şekilde davranır. Gerçekte kömürde iz element içerikleri ve bileşimler önemli derecede kömür tipi ile değişmektedir (Xu, et al, 2003).

Çizelge 4.1. ABD, İngiltere, Avustralya ve Çin kömürlerindeki iz elementlerin konsantrasyonları

Elementler	ABD		İngiltere			Avust.	Çin							Tüm Kömürler
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	
>50 ppm														
Baryum		150	70-300		142	70-300								20-1000
Bor	102	50	30-60			30-60								5-400
Florin	61	74	150		114	150								20-50
Manganez	49	100	130		84	130								5-300
Fosfor	71		-			-								10-3000
Stronsyum	37	100	100			100								15-500
Titanyum	700	800	900	63		900								10-2000
Çinko	272	39	25			25								5-300
10-50 ppm														
Arsenik	14	15	1.5		18	1.5	14.5	9.9	12.1	21.0	11.0	9.6	13.9	0.5-80
Seryum	11		-			-								-
Brom	15		-			-								-
Klor			150			150								50-2000
Krom	14	15	6		34	6	36.8	25.4	21.6	30.4	26.0	12.0	74.0	0.5-60
Bakır	15	19	15	48		15	27.5	33.4	31.4	21.6	23.3	19.5	32.1	0.5-50
Kurşun	35	16	10	48	34	10	20.9	18.1	12.2	29.4	22.8	22.7	24.4	2-80
Lityum		20	20			20								1-80
Nikel	21	15	15		28	15	13.9	18.6	17.1	17.0	12.4	9.3	24.9	0.5-50

Çizelge 4.2. Kömürlerdeki iz elementlerin organik ve inorganik olarak sınıflandırılması

	İnorganik	Organik
Minchev ve Eskenazy (1972)	Be, Sc, Zr, Ti, Cr	Ge, As, Ag, Y, Mo, Yb, Sr, Ba, V, Mn, Cu, Ni, Sn, Zn, Co
Gluskoter (1977)	Zn, Cd, Mn, As, Mo, Fe	Ge, Be, B, Sb, Cr, Se
Miller ve Given (1978)		B, Be, Ge, Na, P, Mg, Cl, Br
Kuhn (1980)	As, Cd, Zn	B, Be, Br, Ge, Sb
Ward (1980)	Cu, Pb, Zn, Mn, Sr, Cr	B, Ni, V, Cr, Co, Be,
Azambuja (1981)	Mn, Zn, Pb	Cu, Co, Ni, Cr, V
Harvey (1983)	As, Ba, Cd, Mn, Mo, Pb, Tl, Zn	B, Be, Br, Ge, Ni, Sb, U, V
Correa (1984)	Ga	B, V, Cr
Karner (1986)	Sr, Ba	
Kojima ve Furusawa (1986)	Mn	Ti, V, Sr, B
Kortenski (1986)	Mn, Zn, Bi, Sn, Sr, Tl	Ag, As, Ge, Mo, Ni, W, Ba, Co, Cr, Cu, Pb, Ti, V, Zr
Warbrooke (1986)		Ge, Mo, Ni, Be, Br
Goodarzi (1987)	Ti, Cr, Hf, Ta, Th, V	As, B, Br, Cl, Mn
Miller ve Given (1987)	Ce, Zr, Pb, Zn	Cu, Be, Y, Yb, V, Ge, Ti, Ni, Ga, Sr, Ba, Mn
Rimmer (1991)	Ba, Mn, Rb, Sr, Zn, Zr	Be, Ni
Beaton (1991)	Ti, Sb, As, Be, Cs, Li, Ni, Pb, V, Zn, Rb, Mn	Sr, B, Br
Pires (1992)	Co, Mn, Ni, V	
Querol (1992)	Ba, Ce, Cr, Rb, Co, Ni	Be
Martinez-Tarazona (1992)	Cu, Ni, Zn, Pb	Mn, Zr, Nb
Spears (1993)	Pb, Cu, Ni, Zn, Mn	V, Sr, Ba, Zr, Nb
Mercer (1993)	Mn, Fe	V
Querol (1995)	Cr, Ni, Cu, Ga, Rb, Sr, Y, Sn, Cs, Ba, Ta, Pb, Bi, Th, U, REEs, Fe, Co, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Hg, Tl, Ca, Mn, Co	Be, Ge, Zr
Lu (1995)	As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V	Be, Ge

Daha yeni bir raporda, Querol, et al., (1995) ; kömürler ve atıklarında iz element dağılımı üzerinde kapsamlı bir çalışmayı yaparak, kömürdeki iz elementlerin detaylı bileşimleri içeren bilgileri tespit etmişlerdir.

- Kömürde inorganik afiniteyi gösteren elementler:

Kil Mineralleri ve feldispatta : Al, Ba, Bi, Cr, Cs, Cu, Ga, K, Li, Mg, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, Y ve nadir topraklar.

Demir sülfidlerde : As, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb, S, Sb, Se, Ti, W, Zn.

Karbonatlarda : C, Ca, Co ve Mn.

Sülfatlarda : Ba, Ca, Fe ve S.

Ağır Minerallerde (Turmalin) : B.

Birkaç mineral fazında : Co ve W (karbonat ve sülfidler), Ni, Cu, Pb (kil mineralleri ve sülfidler) , S (sülfidler, sülfatlar ve organik maddeler) , C (karbonat ve organik maddeler).

- Kömürde organik afiniteyi gösteren elementler

C, N, S, Be, B, Ge, V, W ve Zr (Bor; ağır fraksiyon halinde turmalin ve kil mineralleri ile V halinde kısmen beraber bulunur).

Kömür küllerinde Cl ve F'in içerikleri tüvönandakinden daha azdır. Kömür küllerindeki Cl ve F'in içerikleri tane boyutuna doğru orantılıdır.

Ayrıca; Pb, Cu, Zn, As ve V'nin, küllerde içerikleri, tüvönan kömürde daha yüksektir, halbuki Cl ve F'in içerikleri tüvönan kömürde daha azdır ve kömür küllerinin tane boyutu ile korele olurlar (Liu et al, 2003).

Tüvönan kömür numunelerine ilave olarak, uçucu ve kazan altı numunelerindeki iz elementlerin (Cu, Pb, Zn, V, As, Th) içerik oranları; üniteden daha yüksek olmakta, çeşitli küllerde bu iz elementler $1+x$ (x, pozitif bir değerdir) ile artmaktadır. Kömür

yakmadan sonra; Pb, Cu, Zn, V, As ve Th iz elementleri uçucu ve kazan külünde konsantre olmaktadır (Liu et al, 2003).

Kömürler yüksek sıcaklıklarda yakıldığında moleküler yapısı tahrip olarak, Cl ve F'in önemli bir kısmı duman tozundan havaya beraber gaz olarak boşaltılmaktadır (Liu and Wang, 1999).

Uçucu ve kazan altı küllerindeki Pb, Zn, Cu, V, As ve Th iz elementlerin konsantrasyon oranlarının; küçük tane boyutu ve büyük özgül yüzey yüzünden uçucu külde iz elementlerin tercihen konsantre olduğunu göstererek, üniteden daha büyük olduğu görülebilir. Uçucu kül yüzeyinde adsorbe olan Pb, Zn, Cu, V, As ve Th iz elementleri konsantrede yüksektir. Bundan dolayı küçük tane boyutlu küllerde, iz elementlerinin içerikleri yüksektir. Fakat Cl ve F elementleri sadece yukarıda bahsedilen elementlerle tezattır. Konsantrasyonları büyük boyutları yüzünden kazan altı küllerinde yüksektir. Uçucu küldekinden kazan altı külünde tamamen yanmamış karbon taneleri daha yüksek içeriklidir. Cl ve F genellikle tamamen yanmamış karbon tanelerinde hakim olarak konsantre olmuşlardır (Liu, et al., 2003).

Çoğu elementler kömürde mineral maddesi ile beraber bulunur; bununla beraber bazı elementler organik afiniteye sahiptir. Mineral maddesi ile beraber bulunan elementler değişken olarak, yanma ile etkilenmekte ve külde çoğunlukla konsantre olmaktadır (Liu and Wang, 1999).

5. YAKMA İŞLEMLERİ SIRASINDA İZ ELEMENTLERİN DAVRANIŞLARI

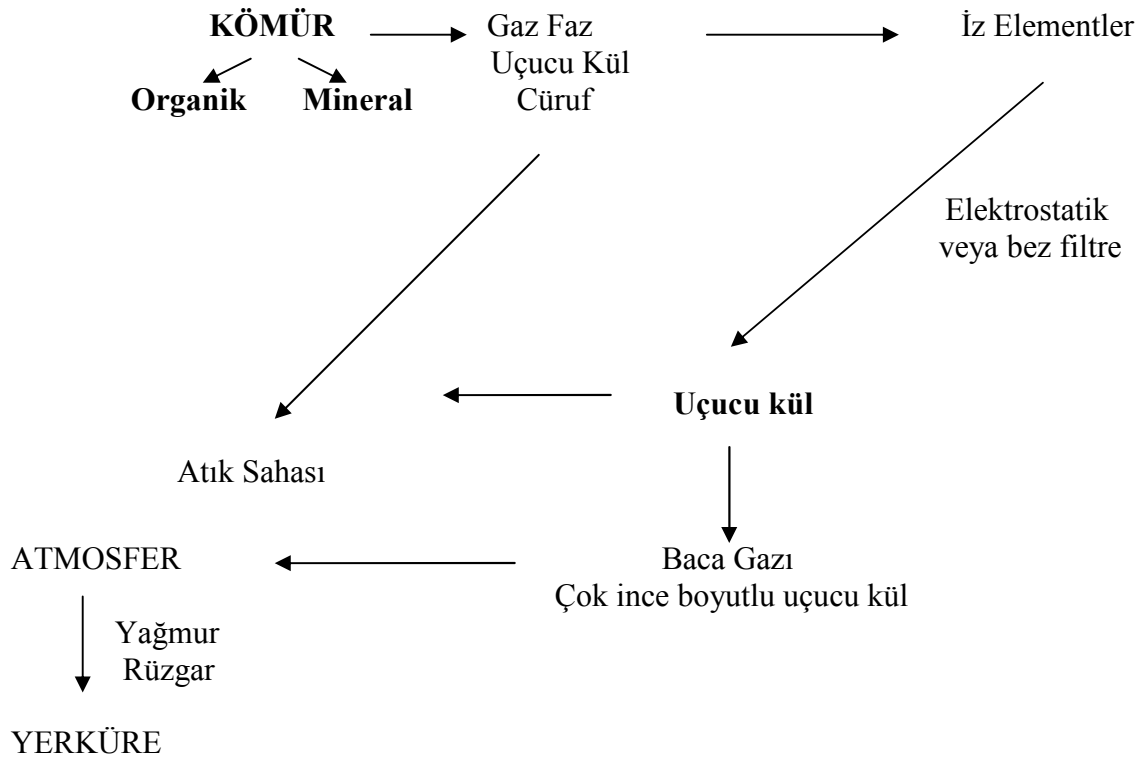
5.1. Kömür Yakma İşlemleri Sırasında İz Elementlerin Davranışları

Termik santrallerde toz kömürün yanması sırasında kömür bünyesinde bulunan karbon, nitrojen ve kükürt oksitlenerek karbon oksit (CO_x), nitrojen oksit (NO_x) ve kükürt oksite (SO_x) dönüşür. Bu dönüşüm sırasında bir miktar da su buharı ortaya çıkmaktadır. Cüruflar yakma kazanlarının altında toplanırken, uçucu küller elektro filtrelerde tutulmakta bir kısmı ise baca gazı ile taşınmaktadır. Yapılan çalışmalar iz elementlerin daha çok uçucu küller üzerinde toplanmakta olduğunu göstermiştir (Swaine, 1995).

Günümüzde termik santrallerde elektrik üretimi sırasında genellikle pulverize kömürün yakıldığı kuru dip şarjlı kazanlar kullanılmaktadır. Bu tip termik santrallerde kömürü yakmak için genellikle fuel-oil tercih edilmektedir. Yanma sonrası oluşan uçucu gazlar yüksek verimlerde çalışan elektrostatik filtrelerde tutulmakta ve desülfürizasyon ünitelerinde kireç ile muamele edilmektedir (Meij, 1995).

Kömür yakan termik santrallerde yanma kazan içerisinde kullanılan kömürün cinsine bağlı olarak 900-1400°C arasında gerçekleşir. Kömür parçaları kazan içerisinde ısınır, buharlaşabilen maddeler gaz haline gelir ve yanma gerçekleşir. Mineraller yüksek ısı altında bozunup erimeye, parçalanmaya başlar ve aglomere olurlar (Akar, 2001).

Kömür içindeki iz elementlerin yanma sırasında ve sonrasında ne şekilde bir davranış gösterdikleri Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Yanma sırasında ve sonrasında iz elementlerin durumu

Kömürün yanması ile birlikte, kömürün içerisinde bulunan As, Cd, Ga, Ge, Pb, Sr, Mo, Zn, Ba gibi toksik iz elementler atıklara (curuf ; kül ve gaza) transfer olurlar. Bu atıklardan özellikle uçucu küller; kil yapısına sahip oldukları, yüksek ısıya dayandıkları ve yüksek yüzey alanına sahip oldukları için sıvı ve gaz ortamlarda, elementlerin yüzeyde tutunabileceği çok uygun ortamlar oluştururlar (Zouboulis and Tzimou, 1990; Wangen and Williams, 1978).

Yanma alevi yakınında yüksek sıcaklıktaki buharlaşmış metaller, sonradan yoğunlaşacaklar veya daha düşük sıcaklık alt akışında yoğunlaşacaklardır. Bu metaller diğer mekanizmalarla oluşturulan tanelerin yanı sıra asılı aerosolü oluşturmaktadır. Deneysel ve model çalışmalar yanma sonundaki iz element buharlaşması, aerosol dinamiği ve iz element transformasyon yollarında geliştirilmiştir (Haynes, et al., 1982).

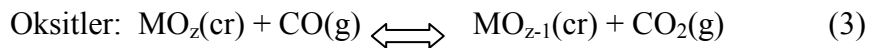
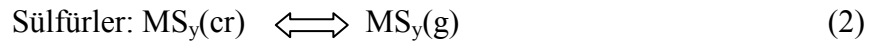
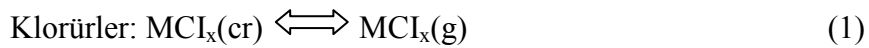
Yanma gazları, kömür yakmalı kazanın yanma zonundan uzakta olur olmaz, final iz element transformasyon/ayrılma davranışını etkileyen anahtar faktör; çeşitli katı

ve/veya sıvı forma buharlaşmış bileşenlerin çevrimidir. Temel olarak, üç kompleks ve birbiri ile ilişkili proses ile tayin edilip adsorpsiyon, yoğunlaşma ve kimyasal transformasyondur (Linak and Wendt, 1994).

Fiziko- kimyasal olaylarla ilişkili olarak iz element dağılımları aşağıdaki gibidir (Xu, et al., 2003):

- Uçucu kül taneciği ve ısı değişim yüzeylerini oluşturan heterojen yoğunlaşma
- Uçucu kül tanelerinde fiziksel/kimyasal adsorpsiyon
- Yerel aşırı doygun şart mevcutsa, mikron altı aerosol olarak, homojen yoğunlaşma (çekirdeklenme) ve birleşme
- İz elementler, uçucu kül ve baca gazı bileşenleri arasında homojen ve heterojen kimyasal reaksiyon
- Tipik kazan çıkış sıcaklığında yüksek buhar basınçlı numuneleri için buhar fazında kalma.

Birkaç iz element buharlaşma mekanizması Eşitlikler (1), (2), (3) ve (4)'de gösterilmiştir.



Eşitlik (1)'de, MO_{z-1} oksit formdan (MO_2) normal şekilde daha kolayca buharlaşan bir metalin (M) suboksit veya elementel şeklidir, üstelik metal oksit kömürdeki diğer metalik bileşenlerle bağlı yüksek sıcaklıkta oluşabilmektedir.



Eşitlik (5)'de, A; kömür major ve minör elementlerini yani C, N, S, Si, Al, P, Ti, Mn vd.'ni gösterir (Xu, et al., 2003).

Quann and Sarofim (1982); kömürde bulunan refrakter metal oksitlerin buharlaşması için Eşitlik 1'in klasik mekanizma olduğunu iddia etmiştir, halbuki Baxter vd; kömürdeki Fe bileşenlerinin bir oksitleşme mekanizmasına göre buharlaştığını ileri sürmektedirler. Üstelik, iz elementler kloritler ve sülfidlerin hızlı buharlaşması kömür yakımının ilk periyodundan önce veya o sırada oluşabilirler.

Önceki çalışma raporları; kömürdeki en çok iz elementlerin yakma sırasında buharlaştığını sonra, mikron altı taneleri oluşturacak şekilde yeniden yoğunlaştığını veya baca gazı soğuduğunda uçucu kül taneleri yüzeyinde adsorbe olduğunu göstermiştir. Birkaç iz elementin önemli miktarları, istenmeyen direk gaz emisyonlarına sebep olarak, ciddi çevresel ve sağlık riskine yol açan gazlı formda çoğunlukla bacayı terk ederler (Liu, et al., 2003).

Atmosfere kömür yakımlı santral tarafından boşaltılan zararlı gazlar esas kirleticilerdir. Farklılıklar çeşitli tane boyutlu kömür küllerindeki iz elementlerin dağılım ve konsantrasyonu olarak dikkate alınmıştır. Fırının önündeki kömür fırın külü, girişteki kül ve ıslak küldeki 30'dan daha fazla iz elementin içeriğinin çalışmasında, iz elementler üç geniş kategoriye ayrılmıştır (Wang, et al., 1995).

- İlk kategori 19 elementi içerir: La, Ce, U, Sn, Nd, Tb, Se, Hf, Rb, Cs, Sr, Fe, Cr, Th, Yb, Ta, K, Zr ve W 'dir. Bunların çoğunluğu fırın küllerinde kalırlar.

- İkinci kategori 5 elementi içerir: As, Se, Sb, Br ve Zn'dir. Bunlar fırın küllerinde kalırlar.

- Üçüncü kategori 6 elementi içerir: Ga, U, Ba, Co, In ve Na olup önceki ikisi arasında bulunurlar.

İz elementlerin içerikleri, kömür yakımı sırasında yeniden dağıtıma maruz kaldığından küllerde konsantre olurlar. Aynı zamanda, konsantrasyonları kesinlikle kazan altı külünden uçucu küldede daha yüksektir. Kömür küllerinin azalan tane boyutu ile, iz elementlerin konsantrasyonları gittikçe daha yüksek olacaktır (Swaine, 1994).

Kömür küllerindeki iz elementlerin boyut dağılımı ve mikron altı tanelerde zenginleştirme eğilimleri bir çok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Haynes, et al, 1982). Kömür yakımı sırasında kısmen veya tamamen buharlaşan çoğu iz elementler yoğunlaşmaya ve önemli bir yüzey-hacim oranı ile mikron altı tanelerde zenginleşmeye yönelmektedir. Mikron altı taneler; atmosferde uygun bir kalma süresi ve insan ciğerlerinde depolanmaya yüksek ihtimalle sahip oldukları için, sup tanelerden daha fazla zararlı etkiye sahiptir. Üstelik, sadece çok düşük verim ile hava kirliliği kontrol cihazları (APC) ile toplanabilirler. APC'den önce mikron altı uçucu kül fraksiyonu toplam kütleinin %5'inden daha azını içerse de, bundan sonra toplam kütleinin yaklaşık %50'sini temsil ettiği bulunmuştur.

Elementlerin bölünme/dağılıma ve zenginleşme davranışına dayalı olarak iz elementlerin üç temel sınıfı aşağıdaki gibi tanımlanır (Linak and Wendt, 1994).

- Sınıf I: Kazan altı ve uçucu kül arasında yaklaşık olarak dağılan elementler, dip külde hiçbir zenginleşme ve harcanma göstermez.
- Sınıf II: Uçucu külde zenginleşen ve kazan altı külünde harcanan elementler çok ince tane boyutlarında daha yüksek konsantrasyonlarda zenginleşme gösterir.
- Sınıf III: Buhar fazında toplam olarak yayılan elementler.

Genellikle daha fazla dikkat edilen en uçucu iz elementler (Hg, Se, As) ve halojenler; bir kazanın ısı transfer bölümünden geçtiklerinde, çoğunlukla buhar fazında kalırlar. Buhar fazındaki bu elementlerin toplam baca konsantrasyonlarındaki yüzdeleri şu şekildedir (Ratafia, 1994). Cl, HCl olarak %99'a kadar; HF olarak F, %90'a kadar ; Br, HBr olarak %25-98'e kadar; Hg %98'e kadar Hg, Hgo ve CH₃Hg olarak ;Se,%59'a kadar Se ve SeO₂ olarak ; As, As₂O₃ olarak %0.7-52'ye kadar ve I, %90-99'a kadar HI dir. Kömürdeki cıva (Hg) konsantrasyonu genellikle çok düşük olsa da, APC sistemleri ile yakalanması sorunlu olduğu ve üstelik insan sağlığına oldukça toksik olduğundan biolojik olarak biriktiği için önemli dikkat emisyonu üzerine odaklanmıştır.

Yanma sırasında buharlaşmayan elementler (minör ve iz) kristal fazlara ilave olarak erimiş homojen formdaki şeklinde uçucu kül ve dip külün matriksini oluşturacaklardır (Xu, et al., 2003).

Kısmen veya tamamen buharlaşmış elementler; baca gazları yanma sisteminin fırın üstü ve ısı verim bölümünde aşağı doğru soğuduğunda, ilave transformasyonlara ve ayrılma alt akışlarına maruz kalacaklardır. İz element dönüşümleri ; üç kompleks ve birbiri ile ilişkili ayrılmış olup adsorpsiyon, yoğunlaşma ve kimyasal transformasyondur (Xu, et al., 2003).

Yanma alevi yakınında yüksek sıcaklıktaki buharlaşmış metaller, daha düşük sıcaklık alt akışında yoğunlaşacaklardır. Bu metaller diğer mekanizmalarla oluşturulan tanelerin yanı sıra asılı aerosolü oluşturur. Deneysel ve model çalışmalar yanma zonundaki iz element buharlaşması, aerosol dinamiği ve iz element transformasyon yollarında geliştirilmiştir (Linak and Wendt, 1994).

Yanma gazları, kömür yakmalı kazanın yanma zonundan uzakta olur olmaz, final iz element transformasyon ayrılma davranışını etkileyen anahtar faktör; çeşitli katı ve/veya sıvı forma buharlaşmış bileşenlerin çevrimidir. Temel olarak, üç kompleks ve birbiri ile ilişkili proses ile tayin edilen, adsorpsiyon, yoğunlaşma ve kimyasal transformasyondur (Xu, et al., 2003).

5.2. Ortak Yakma Prosesleri Sırasında İz Elementlerin Davranışları

Son yıllarda biyoatık malzemeler (lağım suyu, atık ağaç, atılan türev yakıt) veya ortak yakma için kömüre ilave yakıt olarak kullanılan fuel-oil (PF)'in kullanımı yakıt masraflarındaki bir azalmaya neden olmaktadır (Scheurer, et al., 2000).

Miller'in (2002) yaptığı çalışmaya göre; biomas ve atık ikincil yakıtlar ile kömürün yakılmasından ortaya çıkan iz element emisyonlarına bakılacak olunursa atmosferik basınç altında çalışan akışkan yataklı bir yakıcı reaktör kullanılarak yapılan çalışmada iz elementler küllerdeki Cd, Tl, Pb ve As'yi takiben Hg ve Se içerdiği gözlenmiştir. Ayrıca; Zn, Sb, Cr, V, Cu, Sr, Mo, Mn ve Ba 'da görülmüştür. Külde alıkonulan elementler içinde en yüksek değerler Be, Co ve Ni için kaydedilmiştir. Bu

elementler santrallerde kendi davranışları ile ayrılırlar ve bazıları kömür veya fuel-oil yakımında gaz şeklinde yayılırken, bazıları da daha ağır külde kalırlar.

Genel olarak; Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn ve oksitlenmiş civa gibi daha az uçucular, uçucu kül ve kazan altı külü gibi ince taneli malzeme ile beraber bulunabilmektedirler (Helble, et al., 1996). As ve Se orta uçuculuğu temsil eder ve atmosfere geniş yayılım ile yayılırlar (Yan, et al., 2001). Pb, Cd, Cr, As ve Hg gibi bir kanunla düzenlenen ağır metallerde yapılan birçok araştırma, farklı tane boyutunda zenginleşme, absorpsiyon veya adsorpsiyon ile atılma ve reaksiyon konularında yapılmıştır. Bununla beraber; bu elementlerin gerçek davranışı laboratuvarlarda tahmin edilemez, çünkü kömürün yanması, yanma sıcaklığı, halojen numune konsantrasyonu redoks şartları ve farklı numuneler arasındaki etkileşim gibi yüksek kompleksli prosesler ile şartlandırılır (Rong, et al., 2000).

Coda (2001) yaptığı çalışmada; akışkan yatak yakıcılarında samanlı kömür ve kağıt çamurunun karışımı ortak ateşlendiğinde ağır metallerin davranışını incelediğinde, genel olarak elementlerin çoğunun yataktan kaçtığını fakat uçucu kül fraksiyonları halinde elde edildiklerini belirtmiştir. Bir akışkan yataklı yakıcıda lağım çamuru ve kömürün ortak yakılması sırasında Hg, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn ve Zn emisyonlarının genellikle emisyon sınırları altında olduğu gözlenmiştir.

Bazı minerallerin davranışları aşağıdaki gibidir (Somoano, et al., 2005):

1. Cıva

Cıva bu çalışmada incelenen en uçucu elementtir. Ortak yakma prosesleri sırasında cıva tamamen uçucu olur. Giz soğutma sırasında cıva; 600°C'den daha düşük sıcaklıklarda belirgin bileşikler $HgCl_2$ (g) 'a oksitlenir. $HgO(g)$ 'ın az miktarları 500-900°C arasında stabildir. Gaz numuneleri tane kontrol cihazından kaçır fakat cıva uzaklaştırma etkisini artırarak baca gazından kükürdün giderilmesi için yaş aşındırmada uzaklaştırılabilir. Uçucu küllerin az bileşikleri gibi, dengede diğer ortakların bulunması; küller tarafından alıkonmayı artıran 300°C'den daha düşük sıcaklıklarda kondanse sülfat formasyonunu gerektirir.

2. Kadmiyum

Kadmiyum, ortak yakma sıcaklıklarında uçucu olabilir. En stabil bileşikler sıcaklık, gaz bileşimi, CdCl_2 (g) ile 600-1000°C'de tahmin edilen bileşikler ve 1000°C'den daha yüksek sıcaklıklardaki Cd(g) 'a bağlıdır. 600°C'den daha aşağı sıcaklıklarda kondanse sülfat, CdSO_4 , sadece oluşur. Yüksek Cl içerikli yakıtlar yakıldığında Cd, kısmen 300-400°C'de bile uçucu olabilir. Minör uçucu kül bileşenleri denge hesapları için dikkate alındığında, kondanse bileşikler (CdSO_4 , CdO), sadece alüminyum ve silika için yeni bileşikler çoğalır. Her iki bileşik olan $\text{CdO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ve CdSiO_3 , 600-1100 °C arasındaki sıcaklıklarda stabildir.

3. Arsenik

Arsenik için elde edilen denge bileşimi bu elementin toplam olarak çok stabil olan AsO(g) ile 500°C'den daha yüksek sıcaklıklarda gaz fazında olduğunu gösterir. 500°C'den daha aşağı sıcaklıklarda, As_2O_5 baskın bileşik olarak tahmin edilir. Tahmin edilen denge bileşimi HCl ve SO_2 konsantrasyonlarına bağlı değildir. Farklı arsenik konsantrasyonları için dengedeki değişiklikler gözlenmemiştir. Arsenatlar, As-az uçucu kül bileşen etkileşimi ile neticelenen en muhtemel bileşiklerdir. Alüminyum arsenatın formasyonu yüksek sıcaklıklarda bile muhtemeldir. Na ve K arsenatlar 900°C'den daha düşük sıcaklıklarda stabildir. Magnezyum arsenat 600-1100°C ve Ca arsenat 600-750°C'de stabildir. Sadece Si denge hesapları için dikkate alındığında arsenik uçuculuğundaki bir artış gözlenmiştir. Tahmin edilen gaz örneği AsCl_3 olup 400 ve 800°C'de stabildir. Bu sonuçlar ortak yakma prosesleri sırasında çoğu arseniğin 400°C'den daha düşük sıcaklıklarda kondanse olabileceği ileri sürmektedir.

4. Antimuan

Antimuan, sadece düşük sıcaklıklarda kondanse bileşikler olduğu sırada SbO(g) olarak 600°C'den daha düşük sıcaklıklarda uçucu olur. Denge bileşimi HCl, SO_2 veya element konsantrasyonlarına bağlı değildir. Uçucu külün az miktarları ile antimonun etkileşimi ile yeni bileşiklerin oluşumu gözlenmemiştir. Ortak yakma prosesleri

sırasında, gaz soğutma sırasındaki uçucu küle doğru antimon yoğunlaşması, tane kontrol cihazlarında atılmaya imkan sağlayarak, tahmin edilir.

5. Kurşun

600°C'den daha yüksek sıcaklıklarda, 600-1000°C arasında en muhtemel bileşik $PbCl_2$ (g) ve 1000°C'den daha yüksek sıcaklıklarda PbO (g) ile uçucu olur. Pb, toplam olarak 600°C'den daha düşük sıcaklıklarda kondanse olur. Klorid oluşumu, sülfür bileşiklerinin varlığı kondanse sülfatın formasyonunu ($PbSO_4$) oluşturduğu sırada, HCl konsantrasyonu arttığında, artar. Hiçbir değişiklik kurşun konsantrasyon modifikasyonları ile gözlenmemiştir. Az uçucu kül bileşenlerin varlığı, ortak yanma prosesleri sırasında kül taneciklerindeki kurşun yoğunlaşmasına müsaade ederek, yüksek sıcaklıklarda bile (1000-1200°C) kondanse bileşiklerin formasyonunu oluşturur.

6. Krom

Krom çok düşük uçucu olup sadece 1100°C'den daha yüksek sıcaklıklarda kısmen uçucu olabilir. Kondanse bileşikler çalışılan sıcaklık aralığında en stabil bileşiklerdir. Küçük uçucu kül bileşenleri ile etkileşim, 600°C'den daha yüksek sıcaklıklardaki tek stabil bileşik olan sülfatlar ve CrO_2 'nin formasyonunu oluşturur ve hiçbir gaz bileşiği bu şartlarda tahmin edilmez. Yeni bir bileşik $MgCr_2O_3$ olup Cr-Mg etkileşiminden tahmin edilir ki 600°C'den daha yüksek sıcaklıklarda stabildir ve 800°C yukarısında hakim numunedir. Bu sonuçlar, ortak yanma prosesleri sırasında Cr'nin küldede alıkonulduğunu gösterir.

7. Kobalt

Kondanse sülfat ($CoSO_4$) daha düşük sıcaklıklarda oluşurken kobalt toplam olarak 800°C'den daha yüksek sıcaklıklarda $CoCl_2$ (g) olarak gaz fazında bulunur. Gaz bileşiminde kükürt varlığı $CoSO_4$ 'ü oluşturur ve HCl varlığı gaz klorür formasyonunu oluşturur. Az uçucu kül bileşenleri ile etkileşim, kükürt konsantrasyonuna bağlı olan $CoSO_4$ veya CaO gibi kondanse bileşiklerin oluşumunu artırır. Co-Fe etkileşimi Co-Al etkileşimi için $CaO \cdot Al_2O_3$, 600°C'den daha yüksek sıcaklıklarda en stabil halde olurken, 500°C'den daha yüksek sıcaklıklarda $CoFe_2O_4$ en stabildir. Bu sonuçlar, Co'nin

ortak yanma prosesleri sırasında uçucu olabilse de, gaz soğutma sırasında küldeki yoğunlaşmanın muhtemel olduğunu gösterir.

8. Bakır

Ortak yanma prosesleri sırasında ve 600°C'den daha yüksek sıcaklıklarda bakır, en stabil bileşik olan CuCl(g) halinde toplam olarak stabil olur. Düşük sıcaklıklarda sadece kondanse bileşikler, CuSO₄, 550°C'den daha düşük sıcaklıklarda hakim olurken 550-650°C aralığında, en stabil numune oksit (CuO) şeklinde oluşur. Az uçucu kül bileşikleriyle etkileşim kondanse bileşiklerin oluşumunu artırır. Fe, Al, Si ve P etkileşimleri için yeni bileşikler tahmin ettirir ki bunlar CuO*Fe₂O₃, CuFeO₂ ve CuO*Al₂O₃ olup orta ve yüksek sıcaklıklarda (500-1400°C) olurlar. Bu sonuçlar, Cu kısmen uçucu olabilse de, elementin çoğunun ortak yanma prosesleri sırasında küllerde kaldığını göstermektedir.

9. Manganez

Manganez, termodinamik denge sonuçlarına göre ortak yanma prosesleri sırasında, hiç uçuculuk oluşmadığı için düşük uçucu bir elementtir. 1000°C'den daha yüksek sıcaklıklarda kondanse bileşikler gazlı bileşiklerle beraber oluşur fakat bunlar gaz soğutma sırasında kondanse olur. 700-1000°C arasında manganez oksitler (MnO, MnO₃O₄, Mn₂O₃ ve Mn₂), 700°C'den daha düşük sıcaklıklarda MnSO₄ ana bileşik iken oluşur. Uçucu küllerin az bileşimleri kondanse olduğunda yeni bileşikler Na, Fe, Al, Si ve P için tahmin edilir. Mn ile Fe ve Al'nin etkileşimi sonucu olarak Fe₂MnO₄ ve MnO*Fe₂O₃ ve MnO*Al₂O₃ 700°C'den daha yüksek sıcaklıklarda oluşur. Mn₃(PO₄)₂, 1000°C'den daha düşük sıcaklıklarda tek bileşik olarak tahmin edilir ve MnSiO₃ 600°C'den daha yüksek sıcaklıklarda en stabil bileşiktir.

10. Nikel

Nikelin gazlı bileşikler Ni(OH)₂ ve NiCl₂, 1100°C'den daha yüksek sıcaklıklarda hakim olan Ni(OH)₂ (g) olarak 900°C'den daha yüksek sıcaklıklarda oluşur. 900°C'den daha yüksek sıcaklıklarda NiO ve NiSO₄ en stabildir. HCl konsantrasyonunu yükselterek, kükürt varlığı 700°C'den daha düşük sıcaklıklarda kondanse sülfatı

oluştururken nikelin daha yüksek uçuculuğu gazlı klorid formasyonları $\text{NiCl}_2(\text{g})$ ve $\text{NiCl}_2(\text{g})$ ve $\text{NiCl}(\text{g})$ olarak tahmin edilir. Sonuç olarak, ortak yakma prosesleri sırasında Ni küllerde kalır.

11. Vanadyum

Vanadyum için, denge şartlarında ve 600°C 'den daha düşük sıcaklıklarda sadece kondanse bileşikler oluşur. Az miktardaki ortaklar ile etkileşim dikkate alındığında, elementin uçuculuğunda ciddi bir azalma gözlenir. V_2O_7 , 1300°C altındaki sıcaklıklarda dengedeki tek numunedir. $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $3\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ ve $\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, Ca-V etkileşiminden oluşan ürünlerdir ve bu bileşikler $800-1000^\circ\text{C}$ 'de stabildir. $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, düşük oranda oluşur ve $1000-1200^\circ\text{C}$ 'de stabil olur. $\text{Fe}(\text{VO}_3)_2$, $500-800^\circ\text{C}$ 'de stabildir ve V-Fe etkileşiminden oluşan bir üründür. V, ortak yakma prosesleri sırasında gaz fazında mevcut olsa da, az uçucu kül bileşenleri ile etkileşim bu elementin toplam olarak külde kaldığını gösterir.

Dolayısıyla, iz element davranışlarının tahmininde, termodinamik denge hesapları faydalı olabilir. Yapılan çalışmalarda, yanma proseslerindeki ikincil yakıtın ilavesinin iz element emisyonunda bir artış sağlamadığı sonucuna varılmıştır. Genel olarak, iz elementler, bu elementlerin bacaya ulaşmasında kaçınılan küllerde yakalanır. Bu iz elementler gaz soğutma sırasında kondanse olsa da yanma prosesleri sırasında, kağıt çamuru gibi yüksek klorlü ikincil yakıtların iz element uçuculuğunu artırabildiğine dikkat edilmelidir. Genel olarak, HCL konsantrasyonundaki artış gaz kloritlerin oluşumunu sağlar, sadece As, Sb, Cr ve V için bu etki görülmez (Somoano, et al., 2005).

İz element konsantrasyonu denge bileşimlerini etkilemez. Diğer az bileşenlerin etkisini dikkate alarak (Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Si ve P) bu minör konsantrasyonlarındaki artışlar ortak yanma prosesleri ve gaz soğutma sırasında katı taneler olarak iz element yoğunlaşmasını artırdığı ve iz element emisyonlarının azalmasına katıldığı sonucuna varılabilir (Somoano, et al., 2005).

6. UÇUCU KÜLLERİN ANALİZİ

6.1. Uçucu Küllerin Mineralojik ve Petrografik Analizleri

Kömür, 800 °C üzerinde güç santrallerinde yakıldığında çok fazla miktarda endüstriyel kül oluşmaktadır. Bir çok çalışma; kömürü oluşturan malzemelerin kömür yakımı sırasında kompleks fiziksel ve kimyasal değişiklik çeşitlerine maruz kalacağını göstermiştir (Helble, 1994). Ana minerallerin değişim reaksiyonu şu şekilde olur: $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ (kaolinit) 450-550 °C 'de $Al_4[Si_4O_{10}]O_4$ (metakaolinite) dönüşür ve meta kaolinitise $Al_2[SiO_4]O$ (psömilit) ve SiO_4 (kristobalit veya camısı gövde) ye 950-1000 °C 'de çevrilir (Liu, et al., 2003).

Uçucu kül renk olarak çimento gibi grimsi, toz halinde, genellikle tane boyutu olarak 100 μm 'den daha az, çoğunlukla 30-80 μm 'dedir. Kantitatif X-ray difraksiyonu ve taramalı elektrik mikroskobu kullanarak yapılan mineralojik analiz uçucu küldeki ana bileşim ve formları vermektedir. Uçucu kül numunelerinde kristal olmayan malzemeler (camısı madde), yanma sırasında yenice oluşmuş kristal malzemeler, yanmamış malzemeler ve tamamen yanmamış karbon tanelerini içeren çeşitli taneler gözlenmiştir. Özellikleri ise tanelerin bileşimine bağlıdır (Liu, et al., 2003).

Organik ve inorganik malzemenin külü oluşturduğu yaygın olarak bilinir. Küldeki oluşumdan gelen inorganik malzemeler kömür yakma sırasında kömürdeki minerallerden gelir. Kömürdeki organik malzeme başlıca yanmamış kömür taneleridir. Taramalı mikroskopta uçucu kül numuneleri düzensiz, şekilsiz, gözenekli şekilde görülmektedir. Tüm numunelerin yığın spesifik gravitesi 0.6-0.9 g/cm^3 ve spesifik yüzeyi ise 4.2-8.5 m^3/g 'dır.

Petrolojik olarak, uçucu kül ve kazan altı külü, kömürdeki minerallerden ibaret inorganik ve organik malzemelerden oluşabilir. Küllerdeki tamamen yanmamış karbon taneleri ise genelde tüvenan kömürdeki organik maddelerden oluşmuşlardır.

Kül numunelerinde, kristal malzemeler ise yanma sürecinde erimiş mineral parçalardır. Kömür yanma prosesinde, sadece bazı mineraller (kalsit, kuvars, piroksen ve manyetit, alümino-andalusit vd. gibi yeni mineral fazlarına çevrilirler.

Fe, Mg, Si ve Al oksidin küreleri ve mikro kürelerini oluşturan küllerdeki camsı maddeler yanma prosesinde bazı minerallerin tanımlanmamış kristalleşme ürünü olup taneler halindedir (Liu, et al., 2003).

6.2. Uçucu Küllerin Yoğunluğunun Saptanması

Yaklaşık 0.1 mm inceliğe kadar öğütülmüş uçucu kül örneğinden 20.0 g alınarak etüvde 105 °C’de kurutulur. Yine etüvde 105°C’de kurutulan piknometrenin(100.0 cm⁻³ hacminde) kütlesi belirlenir (m_p). Piknometreye kurutulmuş kül örneğinden 5-10 g kadar konularak tartılır(m_{np}). Piknometreye örneği örtecek kadar damıtık su doldurularak aralıklı çalkalayarak örnek içindeki taneler arasında kalan hava kabarcıklarının çıkması sağlanır ve tartılır (m_{nps}). Piknometredeki karışım boşaltıldıktan sonra piknometre damıtık su ile doldurularak tartılır (m_{ps}) ve

$$d_k = \frac{m_{np} - m_p}{[(m_{ps} + m_{np}) - m_p - m_{nps}]}$$

eşitliğinden yararlanarak kül örneğinin yoğunluğu saptanır (Gündüz, 1990).

6.3. Uçucu Küllerin Tanecik Boyutunun Saptanması

Etüvde 105 °C’ de kurutulan 300 g uçucu kül örneği eleklerden titreşim yoluyla elenir. Parçacık büyüklüğü 40 µm’nin altında olan küllerin boyutunun saptanmasında sedimentasyon yönteminden yararlanılır.

6.3.1. Sedimentasyon yöntemi ile parçacık büyüklüğünün saptanması

Elek analizinin, parçacık büyüklüğü 40 µm’nin altında olan tanecikler için yapılması güç olduğundan bu amaçla sedimentasyon yöntemi kullanılır. Sedimentasyon yöntemi, bir sıvı içinde homojen olarak dağılmış çok ince tanelerin çökme hızının ölçülmesi esasına dayanır. Parçacıkların büyüklüğü sıvıdaki çökme hızlarına ve yoğunluğuna bağlı olup Stokes Yasası yardımıyla bulunur.

Parçacık büyüklüğü 40 µm’nin altındaki küllerden 1.0 g alınarak Andreasan pipete konular ve pipet 20 cm düzeyine kadar damıtık suyla doldurulur. Pipet kapatılarak 10

kez ters yüz edilir ve hemen 10 mL pülp çekilir ve bir behere alınarak etüvde kurutulur. 40, 30, 20 ve 10 µm parçacık büyüklüğüne sahip parçacıklar için düşme hızı eşitliğinden yararlanılarak düşme hızları saptanır. Pipet ters yüz edildikten ne kadar süre sonra pülp çekileceği düşme hızı değerlerinden hesaplanır. Hesaplanan süreler sonunda 10'ar mL pülp çekilerek erlenlere alınır ve etüvde kurutularak tartılır (Tüfekçi ve Pekşin).

6.4. Uçucu Küllerin Kimyasal Analizleri

6.4.1. Gravimetrik analiz

Uçucu kül örneklerindeki SiO₂ miktarları gravimetrik yöntemle belirlenir. Etüvde 110°C'de 2 saat kurutulan uçucu külden 1.0 g (m) alınarak bir beherde 20.0 mL derişik HCl çözeltisi ile karıştırılarak kuruluğa kadar 150 °C'de buharlaştırılır. Buharlaştırma tamamlandıktan sonra bu işlem tekrarlanır. İkinci buharlaştırma işleminden sonra 10.0 mL bidistile su eklenerek tekrar kaynatılır ve mavi bant süzgeç kağıdından süzülür. Süzgeç kağıdındaki çökelek ve beher %5'lik sıcak HCl çözeltisi ile yıkanır. Çökelek ile süzgeç kağıdı birlikte krozeye alınarak etüvde kurutulur. Daha sonra kroze ve örnek 250°C'deki fırına konulur. Fırından alınan örnek desikatörde soğutularak tartım alınır. Krozedeki artık 3-4 damla bidistile suda çözülerek 1-2 damla H₂SO₄ ve 3-4 mL HF eklendi ve 150°C'de çözeltinin buharlaştırılarak SiF₄ 'ün uçması sağlanır. Çökelek kuruduktan sonra desikatörde soğutularak tartım alınır (Softa, 1997).

6.4.2. UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi analizleri

Si, P, Ti elementlerinin Spekol 11 marka UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi ile yapılır.

Si analizleri çözelti içine amonyum molibdat çözeltisi ilave edilerek ve sarı renkli silikomolibdat kompleksi oluşturularak yapılır. Bu kompleks indirgeyici çözelti ile molibdat mavisine indirgenir. Nikel krozelere 5 mL 6N NaOH çözeltisi konulur ve nemsiz bir NaOH elde edebilmek için 110°C'de bir gece etüvde kurutulur. Etüvden çıkarılan krozelere 0.05 gr 110°C'de kurutulmuş uçucu kül örnekleri konularak kapağı kapatılır ve yüksek sıcaklık alevinde eritiş yapılır. Krozeler soğuduktan sonra içinde

çift damıtık su bulunan beherlere alınır ve üzerini örtecek kadar damıtık su eklenip 2 saat bekletilir. Beherler ısıtıcı tabla üzerinde 70 °C’de iki saat ısıtıldıktan sonra krozeler çift damıtık su ile yıkanarak çıkarılır. Beherlerin içine 10 mL derişik HCl çözeltisi eklendikten sonra çözeltiler balon jodelere alınarak çift damıtık su ile 500 mL’ye tamamlanır.

100 mL’lik balon jodelere kör, standart ve örnek çözeltilerinden 10 mL konulur ve üzerine yaklaşık 50 mL çift damıtık su eklenir. 2 mL amonyum molibdat çözeltisi eklenerek 10 dakika bekletilir. Sarı renkli olan çözeltilere 4 mL tartarik asit ve 1 mL indirgeyici çözelti eklenerek çözeltiler çift damıtık su ile 100 mL’ye tamamlandıktan sonra 1 saat bekletilir. Specol 11 marka UV-Visible Spektrofotometresinde 650 nm dalga boyunda çözeltiler okunarak ayar eğrisi yöntemiyle Si miktarları saptanır (Şengül, 1999).

P analizleri, asit-atağı yöntemiyle hazırlanan çözeltilerin 10 kat seyreltilmesiyle yapılır. Tüplere kör, standart ve çözeltilerden 10’ar mL konulur. Üzerine 10 mL molibdivanadat çözeltisi ilave edilir. 5 dakika bekletildikten sonra Spekol 11 marka UV-Vıs spektrofotometresinde 420 nm dalga boyunda çözeltiler okunarak ayar eğrisi yöntemiyle P değerleri saptanır.

Ti analizleri, asit-atağı yöntemiyle hazırlanan çözeltilerin 10 kat seyreltilmesiyle yapılır. Tüplere kör, standart ve çözeltilerden 15’er mL konulur. 4 mL tiron çözeltisi ilave edildikten sonra, Spekol 11 marka UV-Vıs spektrofotometresinde 400 nm dalga boyunda okumalar yapılır ve ayar eğrisi yöntemiyle Ti değerleri saptanır (Boyle, 1981).

C ve Si analizleri LECO SC 444 model karbon-kükürt analiz cihazında yapılır.

Domka vd. (2001) ‘nin yapmış oldukları çalışmada, demir ve kükürdü okside eden Thiobacillus bakterileri ve Desulfotomaculum sulfat azaltan bakteri türlerinin daha fazlasını soluyan biosidlerin, uçucu küllerin kullanımı için esas olduklarını belirtmişlerdir. Sülfatı içeren inorganik malzemeler, asit kökleri ve korozyon süreçlerini başlatan diğer maddelerin açığa çıkması ile bozunmaya maruz kalırlar. Doğal şartlarda kükürt bileşiklerinin mikrobiyolojik çevriminde uçucu külün soluma etkisinin bir tahminine de imkan vereceği beklenmiştir.

Küllerin artan konsantrasyonu ile sülfatların sülfidlere çevrim dereceleri önemli derecede azalır. Bakteri yığınındaki kül varlığının engelleyici etkisi, şüphesiz kül tanelerinin yüzeyindeki metal iyonlarının aktivitesi ile ilişkilidir. Metal iyonları yüksek konsantrasyonlarda, mesela kömürdekenden farklı oksidasyon derecelerinde oluşur. Desulfotomaculum bakterilerinin büyümesinde farklı metal iyonlarının etkisi diğer durumlarda gözlenmiştir (Domagala, 1994).

Uçucu kül ve toz, korozyon proseslerini engelleyen katkı maddeleri olarak, su ve toprakla temastaki kaplama blokları ve diğer ürünler gibi farklı beton esaslı malzemelerin üretimini de kullanabilir (Gasiorek, et al., 1986).

Uçucu kül varlığının, kükürt bileşiklerinin mikrobiyolojik çevrimi ile ilişkili olan proseslerde bir engelleyici etkisine sahip ve malzemelerin mikrobiyolojik korozyonunun sürecinde biosid olarak kullanılabilirdiğini göstermiştir. Çalışmalardan elde edilen sonuçları takiben, uçucu kül mikrobiyolojik korozyonu engelleyen bir bileşen olarak çimento endüstrisi tarafından kullanılabilir (Domka, et al., 2001).

6.4.2.1. SiO₂ miktarının spektrofotometrik olarak saptanması

Uçucu kül örneklerindeki SiO₂ miktarını spektrofotometrik olarak saptamak amacıyla bazik eritiş işlemi uygulanır. Bunun için Ni krozelere 5.0 mL 6.0 N NaOH konularak etüvde 110 °C'de 1 gece bekletilir. Etüvden çıkarılan krozelere 0.05 g uçucu kül örnekleri konularak kuvvetli alevde çözündürülür. Krozeler soğutulularak 400 mL'lik beherlere alınır ve üzerlerini örtecek kadar damıtık su eklenir ve 2-3 saat bekletilir. İçinde kroze ve örneğin bulunduğu beherler 25-30°C sıcaklık aralığında ısıtılarak krozeler damıtık suyla yıkanıp çıkarılır. Beherlere 10.0 mL derişik HCl çözeltisi eklenerek içindeki çözeltiler balon jöjelere alınır ve hacimleri damıtık suyla 500 mL'ye tamamlanır. 100 mL'lik balon jöjelere standart çözelti, örnek çözeltisi ve kör çözeltilerden 102ar ml konularak 50.0 mL damıtarak su eklenir. Balon jöjelere 2.0 mL amonyum molibdat çözeltisi eklenerek karıştırılır ve 10 dk. Bekletilir. Daha sonra çözeltilere tartarik asit çözeltisi eklenip karıştırılır ve ardından 1.0 ml indirgeyici çözelti eklenerek karıştırılır. Çözelti hacimleri damıtık suyla 100.0 mL2ye tamamlanır ve yaklaşık 1 saat bekletilir. Her bir çözeltinin soğurum değeri UV spektrofotometresinde 650 nm dalga

boyu aralığında okunur ve çalışma eğrilerinden yararlanılarak örneklerdeki SiO₂ miktarları saptanır (Abernathy, 1969).

6.4.3. FTIR analizi

İnfrared spektroskopisi nitel ve son yıllarda nicel analizlerde sıkça kullanılmaktadır. Moleküllerin infrared spektrumu yardımıyla yapılarının aydınlatılması bu yöntemin en yaygın olarak kullanıldığı alandır.

Uçucu kül örnekleri etüvde 110°C’de 1-2 saat süreyle kurutularak KBr ile %5’lik pelet haline getirilir. Mattson 1000 FTIR spektrofotometresi ile 400-4000 cm⁻¹ aralığında spektrumlar alınır (Skoog and West, 1982).

6.4.4. XRD analizi

Uçucu küllerin mineralojik analizleri genellikle X- Işınları Difraksiyon Yöntemi (XRD) ile yapılır. Baca çıkışından ve atık sahasının değişik yerlerinden alınan uçucu kül örneklerinin; kolon deneyleri yapılarak liç işlemi sona erdikten sonra kolonun yüzey, orta ve tabanından alınan örneklerin ve elek analiziyle ayrılan farklı tane boyutu fraksiyonlarının XRD yöntemi ile mineralojik analizleri yapılır. Silikon-karbit havanlı titreşimli değirmen ile 200 mesh elek altına geçebilecek tane boyu elde edilinceye kadar öğütülen örnekler dikdörtgen şeklinde oyuk alüminyum kaba doldurularak bastırılarak analiz için hazırlanır. XRD taraması 5°-65°’lik 20 aralığında, 0.05°’lik adımda 5 derece/dak’da yapılır (Şengül, 1999).

6.4.5. XRF ile doğrudan analiz

X- ışınları Floresans Spektroskopisi yöntemi ile kül örneklerinin nicel analizi yapılır. XRF analizi için örnekler, parçacık büyüklüğü 200µm’nin altında olacak şekilde (pudra) öğütülür. Elde edilen pudra örnekten tablet hazırlanır. Bunun için yaklaşık 10 gr pudra örnek üzerine %5’lik polivinil pirolidon (bağlayıcı malzeme) çözeltisinden 10 damla damlatılarak homojenlik sağlanana kadar karıştırılır. Daha sonra alüminyum kapsule konular. Hidrolik preste 10-12 tonluk basınç uygulanarak tablet haline getirilir. Bu tabletler 40-50 °C’de etüvde birkaç saat bekletildikten sonra analize hazır duruma getirilir ve standart kullanılarak Rigaku 3270 model X- Işınları

Floresans Spektrometresi ile doğrudan derişim değerleri saptanabilir (Alexsander, 1969).

6.4.6. Çözündürme ve AAS analizleri

Örneklerin tam analizini yapmak amacıyla 0.2 g vakum hattı örneği teflon kapta toplam çözelti hacmi 10 mL olacak şekilde $\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{HClO}_4$ (10:5:2) ile işleme sokularak tam çözünmesi sağlanır. Daha sonra çözünene örnekler %1'lik HCL ile 100 mL'ye tamamlanarak Perkin Emler 2380 model AAS ile majör ve minör bileşenler için uygun seyreltmeler yapılarak, eser elementler için doğrudan ayar eğrisi yöntemiyle analiz edilir.

7. UÇUCU KÜLLERİN ATIK OLARAK DOĞAYA BIRAKILMASININ ETKİLERİ

Linyit kömürleri yakan santraller, sadece gaz emisyonları ile değil katı atıklar, uçucu kül ve cüruf ile de çevresel etkilere sebep olurlar. Şimdilik, birçok zehirli elementi içeren uçucu küller toplama havuzlarında yada yığınlar halinde depolanmaktadır. Kül havuzları veya yığınlardan hareket eden çözülebilir metal iyonları ve bileşiklerinden dolayı toprak, yüzey ve yer altı suyunun potansiyel kirlenmesi büyük çevresel sorunlar yaratır.

Kömür, petrol ve doğalgaza kıyasla bağıl olarak çok rezervleri olduğu için şimdilik de önemli bir enerji kaynağıdır ve yıllarca da böyle olmaya devam edecek gözükmektedir. Bununla beraber zararlı atık maddeler kömür kullanımı sırasında ciddi çevre ve sağlık risklerine sebep olabilir, şu halde çevreye olan kömür yakan tesislerden gelen kirleticiler önemli bir sorundur. (Xu, et al., 2003).

Kömürün; kömürleşme süreci sırasında yapısına giren B, Cr, Cu, Ni, Mo, S, V vs. gibi birçok elementi konsantre ettiği bilinmektedir. (Orheim, 1979; Chou, 1984; Merritt 1988; Goodarzi, 1994; Cohen, 2001). Kömür yanması sırasında açığa çıkan iz elementler, kimyasal etkileşimin bir sonucu olarak kömürdeki iz element oluşumları ile büyük bir mesafeye kadar etkilenirler. Kömürün organik ve sülfid fraksiyonları ile beraber bulunan elementler önce buharlaşır ve kolayca baca gazı soğuması sırasında ince tanecikler halinde adsorbe olurlar. Tersine, farklı mineral malzemeleri ile beraber bulunan elementler kül matriksinde kalırlar (Querol, et al.,1999). Kömür uçucu külünün atımı yıllık yaklaşık 15 milyon ton kül üretimi yüzünden Türkiye’de büyük bir çevresel sorundur.

Kömürdeki kül yapısındaki elementlerin dağılımı farklıdır. Bazıları alüminasilikat matriksinde (Ti, Na, K, Mg, Hf, Th, Fe) bulunur veya yüzeyde konsantre olur. (As, Se, Mo, Zn, Cd, W, V, U) asitte çözülebilir fazda oluşur (Ca, Sc, Sr, La, nadir toprak elementleri ve muhtemelen Ni). Mn, Be, Cr, Cu, Co, Ga, Ba, ve Pb elementleri matriks ve matriks olmayan malzeme arasında dağılmıştır. (Hasan ve Fisher, 1980; Cohen, 2001).

Potansiyel olarak zehirli (toksik) elementler uçucu külden liç olabilir ve toprağı, yer altı suyunu ve yüzey suyunu kirletebilir. Liç çalışmaları kül havuz atım teknikleri ile beraber çevresel etkiyi tahminde büyük öneme sahiptir (Eisenberg, et al ., 1986). Bir seri yağın liç testi, Fallman and Aurell (1996) tarafından doğal şartlar altında uçucu külden ağır metallerin liç edilebilirliğini ve kazanımını incelemişlerdir. Bu testler liç ürününün bileşiminin esaslı değerlendirilmesi için masraflı ve güvenilir izleme sağlar ve yaş kül atık kül havuzundan atık maddenin muhtemel bileşimini tayin için tek teknik olabilir.

Toksitlik Deney Yöntemleri:

a) TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) (Geliştirilmiş metot 1311 (Oda sıcaklığında 23 ± 2 °C)

Bu yöntem genellikle Amerika'da katı atıkların liç davranışlarını kontrol etmek için kullanılan bir yöntemdir (Egemen ve Yurteri, 1996). Bu yöntemle uzun süreli olarak depolanmış atıkların içerdikleri iz elementlerin liç davranışları saptanabilir (EPA Report 1311, 1994).

Bu metod İsrail Çevre Bakanlığı'na kabul edilmiş ve İsrail Elektrik Şirketinin Çevre Bölümü'nce kullanılmıştır. Orijinal olarak, katı atıkların liç zararlarını kontrol için ABD (Amerika Birleşik Devletleri)'de kullanılmıştır. (Çoğu Belediye sınırları içindeki atıklar asidik olduğu için özellikle asidik atıklara uygundur). Metod, havalandırma sırasında depolanan atıktaki iz elementlerin liç davranışını önceden tahmin etmekte kullanılır.

Liç Yöntemi: Uçucu külden 100 g tartılır ve bir şişeye konulur. 2 lt saf su ($L/S=20$) ve 11.4 ml buzumsu CH_3COOH (pH 2.88) ilave edilir. Oda sıcaklığında 22 ± 3 °C 'ki bir odada bir sallayıcı ile (30 ± 2 dev/dak) 18 ± 2 saat süreyle (sallanacak) bir sallama cihazına kapaklı şişe yerleştirilir. $0,45 \mu m$ 'lik bir filtreden süzülür ve liç elementlerinin konsantrasyonları ölçülür (Güler, vd., 2004).

b) CEN YÖNTEMİ : (European Committee For Standardization)

Bu metot, liç testi sırasında mineralsiz suyu kullanarak uzun süreli havalandırma şartlarındaki iz elementlerin liç davranışını önceden tahmin için CEN tarafından geliştirilmiştir.

Bu yöntem Avrupa standartları komitesi tarafından iz elementlerin demineralize su içerisindeki davranışlarını belirlemek üzere geliştirilmiş bir dizi test yöntemini kapsamaktadır (CEN/TC 292/WG2, 1994).

Liç Yöntemi A- L/S=2'de Tek Adımlı Yığın Testi:

Bir şişeye 100±5 g kuru kül numunesi konulur. 200 ml saf su konulur ve 23±2 °C 'lık oda sıcaklığında 24±0.5 saat süreyle bir sallama cihazına (5-10 dev/dak) kapaklı şişe yerleştirilir. 0,45 µm' lik bir elekten atık filtre edilir. Çözeltinin pH'ı ölçülür ve iz elementleri Ca, Na, ve K konsantrasyonları analiz edilir.

Liç Yöntemi B-L/S=10'da Tek Adımlı Yığın Testi:

Yöntem A'daki aynı işlemler tekrarlanır, fakat liç solüsyonu olarak saf suyun 1000ml'si ilave edilir.

Liç Yöntemi C-L/S=0,2 ve L/S=2,10'da İki Adımlı Yığın Testi:

A'da verilen aynı yöntem uygulanır fakat sadece 10±2 dev/dak'da sallama süresi 60±0,5 saattir. Liç yapılan kısma 800 ml saf su ilave edilir. 10±2 dev/dak hızlı bir sallama cihazına 18±0,5 saat süreyle kapaklı şişe yerleştirilir. Yöntem B'deki aynı yöntem tekrarlanır. Yöntem C, uçucu külün liç davranışı için olduğu gibi kinetik parametreleri önceden belirler (Güler, vd., 2004).

c) ASTM (American Society of Testing and Materials) Metodu A Ekstraksiyon Yöntemi

Bu metod, liç testi sırasında mineralsiz suyu kullanarak uzun dönemli havalandırma şartları için iz elementlerin liç davranışını önceden tahmin için ABD tarafından kullanılmaktadır. (Egemen ve Yurteri,1996).

Liç Yöntemi : 40 g kül tartılır ve bir şişeye konulur. 800 ml saf sulu liçli kısım eklenir (L/S=20). Oda sıcaklığı 19-25 °C 'de bir sallayıcı (30±2 dev/dak), 24±0,5 saat suretiyle, karıştırma cihazına kapaklı şişe yerleştirilir. 0,45µm'lik bir elekten filtre edilir ve liç yapılan elementlerin konsantrasyonları ölçülür.

TCLP deney metodunun sonuçları su ilavesinden sonra, pH değerlerinin 12,5-13 olduğunu gösterir. TCLP, ASTM ve CEN'in üç farklı deney metodu, suya maruz kaldığında küllü malzemelerde bulunan elementlerin çözülebilirlik değerlerini tayin için birçok ülkede yaygın şekilde kullanılıyor. TCLP metotları ile tayin edilen elementlerin çözülebilirlik değerleri ASTM ve CEN/TC 292/WG2 'nin diğer iki metodu ile tayin edilen değerlerden daha yüksektir. TCLP metodunda ilave edilen zayıf asit (asetik asit) önemli ölçüde çözeltinin pH'ını etkiler ve böylece böylece mineralize su ile yapılan deneylere kıyasla elementlerin çözülebilirliğini artırır. İlave olarak, CEN-1 metodu ile elde edilen liçli kısmın miktarı ASTM ve CEN-2 metotlarından daha yüksektir. Bu farklılık katının sıvıya oranındaki farklılıklara sebep olabilir. Deneyin yapıldığı şartlara dayalı olarak, siyah renkli değerler içme suyu standartlarındaki değerlerden çok daha fazladır. Toksik elementlerin çözülebilirliği, oldukça yüksektir. Bununla beraber, çevredeki bu toksik elementlerin geleceği yoğunlaşma, buharlaşma, emme, dışarı atma, kimyasal transformasyonlar (oksidasyon, redüksiyon), biotransformasyon, konsantrasyon, çökelme gibi birçok proses ile etkilenir. Bundan dolayı yüzeye ve yer altı suyuna giren bu toksik elementlerin miktarı tayin edilmelidir. Sonra çözülebilir elementlerin gerçek toksiklik değeri tayin edilebilir (Shon, et al., 2004).

d) Damıtık Suda Liç

Uçucu küllerin içerdiği bazı eser elementlerin, kar ve yağmur sularıyla yeraltı ve yerüstü su kaynaklarına karışmasını incelemek amacıyla küller önce damıtık suyla

karıştırılarak belirli sürelerde alınan çözeltiler AAS yöntemiyle analiz edilir. Küle kütlesinin 5 katı ve 10 katı damıtık su eklenerek mekanik karıştırıcıyla karıştırılır ve 24'er saat aralıklarla ölçüm için 50'şer mL çözelti alınıp 50 mL saf su eklenir. Fe, Ni, Cu, Zn, Cr, Pb ve Rb'nin 1 günde ve 6 günde çözülen miktarları arasında anlamlı bir fark bulunmamaktadır. Dolayısıyla, birkaç günlük sürede bunların sulara geçmesi oranı çevresel açıdan ihmal edilebilir düzeydedir (Softa, 1997).

Termik santrallerden elde edilen uçucu kül atığı su ile muamele edildiğinde hareket edebilen toksik elementleri içerebilir. Dünyada yaygın olarak kullanılan üç toksitlik metodu farklı sonuçlar verebilir. TCLP metodu ile ölçülen liçli kısımdaki konsantrasyon değerleri diğer iki metotla ölçülen değerlerden daha yüksektir.

Kül numunelerinden elde edilen toksik elementlerin çözülebilirlikleri oldukça yüksektir. Bununla beraber, bu çözülebilir elementlerin doğru toksitlik değeri sadece çevredeki bu toksik elementlerin kaderini bilmeyeyle tayin edilebilir.

Kazan altı küllerinden gelen bileşenlerin liçinin zamana ve pH'a bağlı olarak incelenmiş ve modellenmesi yapılmıştır (Dijkstra, et al., 2006). MSW yakımından gelen en önemli kalıntı, atık akımı olduğu ve bir çok ülkede yeniden kullanıldığı için belediye katı atık yakma kazan altı külü liç çalışmaları için genellikle referans malzeme olarak kullanılır (Chandler et al., 1997). Kazan altı külünden gelen majör elementlerin pH'a bağımlı liçi yaygın minerallerin çözülmesi ile kontrol edileceği gösterilmiştir (Meima and Comans., 1997).

8. UÇUCU KÜLLERİN KULLANIM ALANLARI

Türkiye’de termik santrallerde kullanılan kömürün yanması sonucu her yıl büyük miktarda uçucu kül ortaya çıkmaktadır. Uçucu küller genellikle termik santral yakınlarındaki atık depolama alanlarına yığılmakta ve çok önemli çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu sebeple uçucu küllerin çeşitli alanlarda kullanılması ve değerlendirilmesi çok önemlidir. Çevre dostu olabilmenin yanı sıra böylesi küllerin başka sektörler için faydalı duruma getirilmesi üzerine pek çok araştırma gerçekleştirilmiştir. Yapılan araştırmalar son 25 yılda büyük yoğunluk kazanmıştır. Önceleri daha çok uçucu külün genel yapısı ve özellikleri ile kullanım olanaklarına yönelen çalışmalar, zamanla laboratuvar ve arazide gerçekleştirilen analizlerle geliştirilmiş, sonuçta uçucu külün inşaat alanında, özellikle yol yapımında kullanılmasının, termik santrallerde büyük miktarlarda atık madde olarak oluşan bu malzemenin uzaklaştırılması veya değerlendirilmesi sorununa çözüm getireceği açığa kavuşmaktadır. Yapılan çalışmaların sonucunda, uçucu külün özellikle yol yapımında, zemin stabilizasyonunda, ayrıca dolgu ve enjeksiyon işlemlerinde kullanılması öngörülmüştür (Seals,1977).

Çeşitli nedenlerle uçucu külün yapısı ve özellikleri zamana ve yere göre büyük değişiklik gösterdiğinden, birçok gelişmiş ülke külün farklı alanlarda kullanılmasını geçerli kılacak standartlara ihtiyaç duymuştur. Bu nedenle uçucu küle ilgili standartların belirlenmesi için yoğun çalışmalar yapılmıştır (Ovens, 1979; Morisson, 1970).

Uçucu küller dünyada, çimento ve beton olarak baraj duvarları, köprü ayakları, maden ve diğer yapıların dolgu enjeksiyonlarında ve diğer pek çok inşaat yapılarında; tarımda çatı bahçesi ve ağaçlandırma çalışmalarında; agrega olarak otoyol, köprü, yol ve briket yapımında, endüstride hafif mineral dolgu maddesi, asfalt içinde dolgu maddesi, yol drenaj kanallarında kullanılmaktadır.

1960’lardan bu yana yapılan çeşitli araştırmalarda, Türkiye uçucu küllerinin genellikle iyi kalitede olduğu ve çeşitli alanlarda kullanılabilceği ortaya konmuştur (Kimya ve Maden Müh. Odası, 1999). Ancak malzeme, ülkemizde pratik açıdan yeterli düzeyde tanınmamakta; kullanım alanları, teknik ve ekonomik yararlarına gerektiği

kadar önem verilmemektedir. Dolayısıyla kullanımı yaygın hale gelmemiş durumdadır. Bu konuda gelişim sağlanabilmesi için, uçucu kül özelliklerinin ve standartların belirlenmesinin ötesinde kalite kontrol yöntemlerinin geliştirilmesi, taşıma ve özellikle pazarlama gibi faktörlerin incelenmesi zorunludur. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda genel olarak Türkiye uçucu küllerinin, çimento katkı maddesi olarak değerlendirilmesi, hafif agrega ve beton yapımında kullanılması, su yapıları ve inşaatlarında yararlanılması önerilmiştir (Kefelioğlu, 1998).

Bu atıkların bir taraftan yarattığı sorunlar ve bu sorunların enerji üretimine paralel olarak artışı, diğer taraftan endüstriyel artık olarak geri kazanılmaya elverişli bir malzeme niteliği taşıması, çeşitli alanlarda değerlendirilmesi olanaklarının araştırılmasına neden olmuştur. Gerçekten uçucu kül ve termik santralde onunla birlikte oluşan curuf, içerdiği toksit maddelerin bir şekilde zararsız hale getirilmiş olması koşuluyla, mühendisliğin çeşitli dallarından, endüstride çeşitli metallerin eldesine, hatta tarım alanına kadar çok geniş uygulama sahası bulabilir. Termik santral atıklarının bu şekilde değerlendirilmesi, depolama sorununu büyük ölçüde ortadan kaldıracığı gibi, çevresel sorunları bertaraf edecek, özellikle kısıtlı diğer doğal hammaddelerden tasarruf edilmesini sağlayacak, bunlarında ötesinde nitelik ve nicelik açısından daha iyi ürünler elde edilebilecektir (Akar, 2001).

8.1. Uçucu Küllerin İnşaat Sektöründe Kullanılması

Uçucu küllerin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri incelendiğinde, bunların inşaat sektöründe rahatlıkla kullanılabileceği ve dolayısıyla bir yandan malzeme ve enerji üretiminde ekonomi sağlanırken diğer taraftan çevre kirliliğinin önlenmesi ile ekolojik dengenin korunması da mümkün görülmektedir. İnşaat sektöründe uçucu küller; çimento, beton, agrega, kerpiç, tuğla, gaz beton ve yalıtım malzemesi üretiminde, baraj ile yol yapımında kullanılmaktadır. Türkiye’de uçucu küllerin genellikle çimento ve tuğla üretimi ile baraj yapımında kullanıldığı görülmektedir (Aruntaş, 2004). Türkiye’de ve dünyada uçucu küllerin inşaat sektöründe kullanıldığı alanlar Çizelge 3’te özetlenmiştir.

Çizelge 8.1. Uçucu Küllerin İnşaat Sektöründe Kullanıldığı Alanlar

Malzeme	Kullanım Amacı/Yeri
Çimento	Hammadde, katkı ve ikame malzemesi olarak.
Agrega	İnce agrega, iri agrega ve hafif agrega olarak.
Beton	Katkı ve ikame malzemesi olarak.
Tuğla, ateş tuğlası	Katkı malzemesi olarak.
Kerpiç	Bağlayıcı malzeme olarak.
Yapı malzemeleri	Panel, duvar, gaz beton, beton boru, cam, boya, seramik, plastik, harç.
Çeşitli yapılar/uygulamalar	Baraj, otoyol, nükleer santral, geoteknik uygulamalar.

8.1.1. Uçucu küllerin çimento ve betonda kullanılması

Son yıllarda katkı maddesi uçucu kül olan çimentolar yüksek kaliteli ürün olarak endüstride kullanılmaktadır. İnşaat sektöründe uçucu külün yaygın olarak kullanıldığı alanların başında çimento sanayisi gelmektedir. Uçucu küllerin çimentoda; hammadde, katkı malzemesi ve ikame malzemesi olarak kullanıldığı Çizelge 3'te görülmektedir.

Uçucu kül çimentonun ana hammaddeleri olan kil ve kalkere hammadde olarak karıştırılarak klinker üretiminde kullanılmaktadır. Uçucu kül çimentoda katkı olarak kullanıldığında enerji tasarrufu sağlamak ve daha ucuz çimento elde edilmektedir. Yine uçucu külün ikame malzemesi olarak çimentoda kullanılması durumunda da ekonomi sağlanmaktadır (Tokyay ve Erdoğan, 1998).

Küllerin içindeki $Si_2+Al_2O_3$ külden çimento elde etmek için en önemli iki unsurdur. Külün bileşimindeki kalsiyum oksit (CaO) oranının azlığı, külün erime

derecesini yükseltir. Erime derecesini düşürmek yada külden çimento elde etmek için, gerektiği kadar kalker eklenir. Külden elde edilecek çimento üzerinde yukarıda anılan $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ birleşimin etkisi önemlidir. Bu birleşim eriyiğine oksijenli su yada alüminyum tozu eklenerek, iç duvarlarda kullanılmaya elverişli gözenekli taş türü elde edilir.

Puzolanlar çimentoya üretim sırasında veya daha sonra katılırlar. Böylece katkılı Portland Çimentosu elde edilir. Puzolanların serbest kireci tespit etmesi çimento yönünden önemlidir (Rahhal, and Talero, 2004).

Düşük kireçli uçucu küllerdeki ana aktif bileşen silika ve alüminadan oluşan amorf veya camsı fazdır. Bu tür uçucu küller rutubetli ortamda kalsiyum hidroksitle reaksiyona girerek bağlayıcı özelliklere sahip bileşenler meydana getirirler. Diğer bir deyişle, düşük kireçli uçucu küller puzolanik özelliğe sahiptirler. Yüksek kireçli uçucu küller ise puzolanik özellik gösterirken, içerdikleri serbest kireç, anhidrit, C_3A , amorf silika ve amorf alümina v.b nedeniyle de kendi başlarına bir miktar bağlayıcı özelliğe sahip olabilirler (Tokyay ve Erdoğan, 1998).

Türkiye'deki uçucu küller ile ilgili yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, uçucu küllerin öğütme işlemi yapılmadan doğrudan çimento üretiminde veya üretim sonrası ikame metodu ile çimentonun bir bölümü yerine kullanılabileceğini göstermektedir. Öte yandan çimento üretimi sırasında çok büyük miktarda doğal hammadde ve enerji tüketimi yapılmakta ve atmosfere CO_2 gazı çıkmaktadır. Bu da sera etkisi yaparak iklim değişikliklerine neden olmaktadır. Bu yüzden çimento üretiminde uçucu kül kullanılması ile, doğal çevrenin bozulması ve enerji tüketimi azalacağı gibi havadaki CO_2 miktarı da azalacağı için global ısınmanın en aza indirilmesi mümkün görülmektedir (Ferreira, et al., 2003).

Uçucu küller betonda mineral katkı olarak kullanılan yapay bir puzolandır ve çoğunlukla kendi başlarına bağlayıcı olmadıkları halde, çimento ile birlikte beton karışımına eklendiklerinde çimentonun hidratasyonu sonucu ortaya çıkan kireci kullanarak bağlayıcı özellik kazanmaktadırlar. Uçucu küller hem normal ve hafif

betonda hem de giderek kullanımı yaygınlaşan hazır beton üretiminde gerek katkı gerekse ikame malzemesi olarak kullanılmaktadırlar (Wesche, 1991)

Uçucu külün beton içindeki performansını etkileyen en önemli özelliği inceliğidir. Uçucu küllü betonların dayanım, aşınma direnci, donma çözülme direnci gibi özelliklerin kullanılan uçucu külün inceliğinin bir fonksiyonu olduğu anlaşılmıştır.

Mineral katkı olarak adlandırılan uçucu küllerin işlenebilirliği artırma, çimento miktarını azaltarak maliyeti düşürme, ileriyaş mukavemetini artırma, durabiliteyi iyileştirme, hidrasyon ısısını düşürme gibi olumlu yönleri olduğu gibi, erken yaşlardaki betonun basınç dayanımını azaltma gibi olumsuz yönleri olduğu bilinmektedir.

Uçucu küller beton teknolojisinde ya çimento ile birlikte doğrudan betona katılarak, yada betonda kum yerine kullanılabilirler. Çimento üretimi sırasında klinkere katılıp öğütülerek uçucu küllü çimento olarak da değerlendirilebilirler. Uçucu küllerin puzolanik özellikleri de olduğundan bunları çimento yerine kullanmak daha avantajlıdır (Eisele, et al., 2004).

Uçucu küller daha büyük özgül yüzey ve inceliğe sahip olduklarından bağlayıcı hacminin artmasını ve çimentodan ekonomi yapılmasını sağlarlar. Araştırmalar ağırlıkça %20 oranında uçucu kül kullanılmasının beton basınç dayanımı açısından olumlu sonuçlar verdiğini göstermiştir (Sümer, 1994).

Uçucu küller küresel bir yapıya sahip olduklarından su gereksinimini arttırmazlar ve düşük bir su-çimento oranı ile istenilen işlenebilirlik sağlarlar. Uçucu küller sulu ortamda kireci bağladıkları için betonu dış etkilere daha dayanıklı yapar, su geçirimliliğini azaltır (Tokyay ve Arıöz, 1997).

Doğal puzolanlı çimento içeren harçların dayanım gelişmesini inceleyen bir çalışmada; harçlarda porland çimentosu, doğal puzolan ile % 10, 20, 30 oranlarında ikame edilerek, 0,5 (su/porland çimentosu + doğal puzolan) oranında hazırlanan harçların dayanımları bulunmuştur. Harçlarda oluşan puzolanik reaksiyonların 7 güne kadar dayanımlarda gelişme göstermediği buna karşılık 7-28 günlük süreçte %10 tras

içeren çimentolu harçlar kontrol numunesinin dayanımını geçtiği, 28-90 günlük süreçte ise; %20 tras içeren çimentolu harçların dayanımının kontrol numunesinden yüksekliği sonucunda puzolanik aktivitenin daha da belirginleştiği belirtilmiştir. Birinci yılın sonunda ise %30 tras içeren çimentonun, kontrol numunesiyle yaklaşık aynı dayanıma ulaştığı da belirtilmiştir (Erdoğan, vd., 2003).

Yüksek dayanımlı betonlarda çimento yerine %25 oranında uçucu kül kullanılması ile basınç dayanımları ve elastisite modülleri düşmekte, çekme ve eğilme dayanımları artmaktadır. Günümüzde betonun dayanımının yanı sıra dayanıklılığının da önemli olduğu görülmüştür. Bu amaçla daha dayanıklı beton üretmek için betonun rötreden dolayı oluşan mikro çatlaklarının azaltılması, daha az çimento ile yüksek oranda uçucu kül kullanılarak istenilen dayanımların sağlanması yönünde çalışmalar yapılmaktadır. Beton üretiminde yüksek oranda uçucu kül kullanmak beton dayanım özelliklerini iyileştirdiği gibi ekonomi sağlar ve çevre kirliliğini azaltır (Mehta, 2002).

Çelik (2004) yaptığı çalışmada, %40 sabit oranında puzolan olarak çimentoya katılan tras ve uçucu küllerin incelikleri ve öğütülme sürelerinin çimento harç dayanımları üzerine olan etkilerini araştırmıştır. Hammaddenin daha az kullanılmasını sağlamak amacıyla, uçucu kül katkısı %40 gibi yüksek oranda tutulmuştur. Böylece daha yüksek oranda atık değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Sonuç olarak; %40 tras ve %40 uçucu kül katkılı karışımların 15 dakika boyunca ayrı ayrı öğütülmesi sonucunda tespit edilen dayanımların yüksek olduğu ve öğütülme sonucunda 45µm elek üstü değerlerin düşüş gösterdiği belirlenmiştir. Bu sonuçtan, malzeme inceliğinin arttığı anlaşılmış olup; basınç dayanım testleri sonucunda ise, dayanımların hissedilebilir derecede yükselmiş olduğu ve uçucu kül katkısı ile yapılan harçlarda en yüksek dayanım değerine ulaşıldığı tespit edilmiştir.

Tuygun (2002) yaptığı çalışmada, uçucu küllerin betonun mekanik özelliklerine etkisi ve etkinlik faktörünü incelemiştir. Çalışma sırasında Çayırhan termik santralinden elde edilen ASTM C 618'e göre C sınıfı uçucu kül ve PÇ-42.5 çimento kullanılmış, beton karışımından belirli oranda çıkarılan (%10, %30 ve %50) çimentonun yerine ağırlıkça aynı miktarda uçucu kül eklenerek farklı oranlarda su/bağlayıcı madde oranına sahip betonlar üretilmiştir. Deneyler sonucunda, uçucu külün betondaki

işlenebilirliği arttırdığı, su ihtiyacını azalttığı gözlemlenmiş olup, uçucu küllü betonların kontrol betonuna oranla erken yaşlarda düşük dayanım verdiği, rutubetli kür koşullarında ise etkinliğinin azaldığı görülmüştür.

8.1.2. Uçucu küllerin agregası olarak kullanılması

Uçucu küllerin agregası olarak beton ve harç içinde kullanıldığı uzun zamandan beri bilinmektedir. Uçucu kül; Türk, Amerikan ve İngiliz standartlarında beton ve duvar elemanları için yapay hafif agregası olarak kabul edilmektedir. Betonda uçucu kül kullanımı; ince agregası, sinterleme sonrası yapay hafif agregası ve iri hafif agregası olmak üzere üç şekilde yapılmaktadır. Ülkemizde yapılan bir çalışmada, sinterlenmiş uçucu kül hafif agregası üretimi laboratuvar şartlarında gerçekleştirilmiş ve bu malzemenin inşaat sektöründe başta agregası olmak üzere birçok alanda kullanılabileceği önerilmiştir (Baykal, vd., 1993).

Uçucu külün agregası olarak kullanımı ile ilgili çalışmalar, özellikle son yıllarda hız kazanmıştır. Beton karışımına ince agregasının bir kısmı yerine uçucu kül kullanılarak yapılan çalışmalarda olumlu sonuçlar elde edilmiş ve uçucu külün ince agregasının bir bölümü yerine kullanılabileceği tespit edilmiştir (Ravina, 1997).

8.1.3. Uçucu küllerin tuğla yapımında kullanılması

Uçucu küllerin belli oranlarda çeşitli malzemelerle birlikte tuğla üretiminde kullanılabileceği yapılan çalışmalarla belirlenmiştir (Öztürk, 2001).

Külün içine kil, tuğlacı çamuru yada killi şist katılarak yapı tuğlası elde edilebilir. Elde edilen tuğlanın basınca olan direnci, içinde yanmamış maddeler bulunursa azalabilir. O nedenle, kül içine eritici maddeler eklenmesi gerekmektedir.

Elle çalıştırılan tuğla makinesinin kullanıldığı bir araştırmada uçucu kül, kireç ve kum ile birlikte tuğla üretiminde kullanılmıştır (Askhedkar and Modak, 1994). Uçucu külün kireç ile birlikte değişik oranlarda karıştırılarak tuğla yapımında kullanılabileceği, deneysel olarak yapılan bir çalışma ile önerilmiştir (Tokyay ve Çetin, 1991).

Türkiye’de tuğla üretiminde uçucu kül kullanımı, 1967 yılında başladığı halde daha sonra kesintiye uğramıştır. Ayrıca 1973 ve 1979 yıllarında ateş tuğlası üretiminde uçucu kül kullanıldığı görülmektedir (Erdoğan, vd., 1982).

Öztürk (2001) yaptığı çalışmada, tuğla üretiminde ana malzeme olarak kullanılan kilin özelliklerini geliştirmek amacıyla, katkı malzemesi olarak Tunçbilek termik santraline ait “C” sınıfı uçucu külü kullanmış ve uçucu kül katkısının belirli oranlarda kile katılmasının tuğla üretiminde performansa etkisini araştırmıştır. Sonuç olarak; uçucu kül katkı miktarının artmasıyla kuruma küçülmesi azalmakta, pişme küçülmesi artmaktadır. Toplam küçülmeye bakıldığında o da, uçucu kül katkısıyla azalmıştır. Bu da rötrenin azaldığını göstermiş ve tuğla üretiminde rötire istenmeyen bir olay olduğu için bu sonuç olumlu olmuştur.

8.1.4. Uçucu küllerin kerpiç yapımında kullanılması

Kerpiç yapımında, killi toprak ile lif olarak saman kullanılmaktadır. Kerpiç dayanımı düşük ve suya karşı da dayanıksız olan geleneksel bir yapı malzemesidir. Kerpicin dayanıklılığını artırmaya yönelik çeşitli araştırmalar bulunmaktadır. Kerpiç üretiminde uçucu külün kullanıldığı bazı araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar, uçucu külün kerpiç özelliklerini olumlu yönde etkilediğini, dolayısıyla kerpiç üretiminde bağlayıcı malzeme olarak uçucu külün kullanılabileceğini göstermektedir (Erol, 2000).

8.1.5. Uçucu küllerin yapı malzemesi üretiminde kullanılması

Uçucu küller; gaz beton, yalıtım malzemesi, duvar, beton boru, harç, cam gibi yapı malzeme ve elemanlarının üretiminde kullanılmaktadır. Uçucu küller harç karışımlarında da karışımın bir elemanı olarak kullanılmaktadır (Iyer and Scott, 2001).

Uçucu küller, silis kaynağı olarak gaz beton üretiminde hammaddeye karıştırılarak kullanılmaktadır (Ropelewski and Neufeld, 1999). Ayrıca başka bir çalışma da ise seramik kaplama malzemesi üretiminde kullanılmış ve üretilen seramiklerin eğilme dayanımları, döşeme seramikleri için standartta belirtilen değerin 6 katı olarak bulunmuştur (Ferreira, et al., 2003).

Bacanak (2001) yaptığı çalışmada, kimyasal analizleri yapılmış olan uçucu küllerin cam seramik üretiminde hammadde kaynağı olarak kullanılabilirliğini araştırmıştır. Bu amaçla, Afşin-Elbistan ve Seyitömer uçucu küllerinden alınan numunelerle cam ve cam seramik üretilmeye çalışılmıştır. Üretilen cam-seramik numunelerine; DTA, taramalı elektron mikroskobu (SEM), x- ışınları analizi, ısıl genleşme katsayısı tespiti ve sertlik testleri yapılmıştır. Üretilen cam-seramik numunelerinin mikroyapı analizleri, taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, Afşin-Elbistan uçucu külünün ne orijinal halde, ne de silis dumanı katıldıktan sonra cam-seramik üretiminde hammadde kaynağı olarak kullanılmayacağı tespit edilmiştir. Ayrıca, Seyitömer uçucu külünün bileşiminde herhangi bir değişiklik yapılmadan cam-seramik üretiminde kullanılabileceği belirlenmiştir. Seyitömer uçucu külünden elde edilen cam-seramiklerin sertlik değerlerinin oldukça iyi olması, duvar ve yer kaplamalarında rahatlıkla kullanılabileceği sonucunu ortaya çıkarmaktadır.

Düşük maliyetli yapı malzemesi üretiminin amaçlandığı başka bir araştırmada, uçucu kül kullanılarak bu malzemenin üretilebileceği ve hem üreticiye hem de tüketiciye büyük oranda tasarruf sağlayacağı belirtilmektedir (Wei and Naik, 1994).

Deneysel diğer bir çalışmada ise; Afşin-Elbistan termik santrali uçucu külünün Trakya Cam Sanayi flotasyon tesisi katı atıklarında koagülant olarak etkinliği, ticari olarak kullanılan alüminyum sülfat ile karşılaştırılmıştır. Uçucu külün düşük maliyette olması ve kimyasal yapısı nedeniyle koagülant olarak kullanımı incelenmiştir. Koagülant olarak alüm ve Afşin-Elbistan termik santrali uçucu külü kullanılmıştır. Uçucu külün içerisindeki CaO oranı ve su içindeki çözünme oranı en önemli parametreler olup her iki oranında artması koagülasyon işleminin veriminin artmasında önemli etkiye sahiptir. Elde edilen deney verilerine göre; ticari koagülant olarak kullanılan alüm yerine uçucu kül kullanımı durumunda aynı çökeltme davranışının elde edilebileceği ve alüme nazaran daha ekonomik olacağı öngörülmüştür (Madencilik dergisi,2005).

8.1.6. Uçucu küllerin yol inşaatlarına kullanılması

Kaplama olarak hem beton hem de asfalt kullanılan otoyolların yapımında uçucu küller kullanılmaktadır (Türker, vd., 2003).

İlk defa uçucu küller, 1938 yılında ABD'nin Şikago kentinde bir yol inşaatında çimentoya karıştırılarak kullanılmıştır (Postacıoğlu,1986). Uçucu küller, yolun temel ve alt temelinin yapımında kum ve/veya çimentonun bir kısmı yerine de kullanılabilir (Ferreira, et al., 2003).

Deneysel bir çalışma ile uçucu külün asfalt karışımında ince malzemenin bir kısmı yerine kullanılabileceği belirlenmiştir. Bağlayıcı başka bir malzeme kullanılmadan uçucu kül ve kum karışımından iyi ve ucuz stabilizasyonun elde edilebileceği belirtilmektedir (Mulder,1996).

Ayrıca zeminde açılan kuyularda iç cidarın tahkim edilmesinde kullanılan kaplama malzemesinin gerisine uçucu kül doldurularak toprak basıncının azalması sağlanmaktadır.

8.2. Uçucu Küllerin Tarımda Gübre Olarak Kullanılması

Termik santrallerden kaynaklanan uçucu küllerin depolanması günümüzde oldukça büyük bir sorundur. Bu sorunun giderilmesi amacıyla oldukça değişik öneriler ortaya atılmakla beraber, bunların içerisinde uçucu küllerin tarımsal alanlara belirli oranlarda karıştırılması ve bir çeşit gübre olarak tüketilmesi fikri kabul görmüştür (Sharma, et al., 2002). Yapılan çalışmalar kökeni kömür olan uçucu küllerin bitkiler için gerekli olan makro ve mikro elementlerin yanı sıra bazı ağır metalleri de değişen oranlarda içerdiğini göstermektedir (Brake, et al., 2004). Özellikle makro ve mikro element içermeleri bunların bir çeşit toprak düzenleyicisi ve gübre olarak kullanılmalarını teşvik etmiştir (Pathan,et al., 2003). Atık madde olarak açığa çıkan uçucu küllerin tarımsal alanlarda toprak düzenleyicisi (toprak fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine olumlu etkiler yapan madde) ve gübre olarak değerlendirilebilme olanağı sorunun çözümüne önemli ölçüde katkıda bulunabilir. Küllerin tarımsal alanlarda kullanılmasını kısıtlayabilecek faktörler ise, içerdiği ağır metaller ve

radioaktivitedir. Bu problemler aşıldığında küllerin tarımsal amaçlı kullanılmasının yarar sağlayabileceği düşüncesi hakimdir (Çokça, 2001).

Tuna ve Girgin yaptıkları çalışmada, Muğla Bölgesinde kurulu bulunan ve oldukça yoğun kül üretme kapasitesine sahip Yatağan Termik Santrali'nden kaynaklanan küllerin tarımsal amaçlı değerlendirilmesine yönelik çözüm üretmeye çalışmışlardır. Bu amaçla, ekonomik değere sahip mısır bitkisini seçmiş ve bitki yetiştirme ortamına artan oranlarda katılan uçucu küllerin bitki mineral beslenmesi ve gelişmesi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Yapılan analiz sonuçları, uçucu küllerin yoğun toksik element içermediği ve kısmen de olsa bitki gelişimi ve elementel kompozisyon üzerine katkıda bulunabileceğini göstermiştir.

Küllerin kimyasal birleşiminde bulunan nesnelere toprağı güçlendirici nitelikte olduğu için, Preisenberg Münich'te gübre olarak kullanılmaktadır. Örneğin orada, linyit ile maden kömürü arasında bulunan, % 41-55 uçucu madde içeren 5897-6188 cal. değerinde zengin kömür tabakasının, üzerindeki 2000 m. derinliğindeki örtü tabakası nedeniyle tektonik devinimlerin de etkisiyle kömürleşme derecesi çok yüksek düzeydedir. Bu kömür tabakaları, ince kalker damarları içermekte ve lavvarda ayrılan kalker kireç ocağına gönderilmektedir. Üretim genellikle 600-1000m derinlikte yapılır. Ocak içi verimlilik, saatte 1670 kg'dır. Günlük ortalama kömür üretimi 300 ton dolayındadır. Lavvardan çıkan mikst % 40 oranında kül içerir ve eğer kül oranı bundan düşük ise, kalker katılarak termik santrallere gönderilir. Termik santralden çıkan baca gazları ile kaçan tozlar, elektofiltrelerde ayrılıp bütün küller bir depoda toplanarak yapay gübre olarak kullanılır. Gübre olarak kullanılan külün kimyasal içeriğinde kalsiyum oksit ve magnezyum oksit birleşimi % 64 ve silisyum oksit (SiO₂) % 5.1 oranındadır. Tarım yapılan toprağın gereksinmesine göre 1 hektar alan için her iki yada üç yılda bir 1 ile 2 ton kazan külü kullanılmaktadır (Pathan, vd., 2003).

Küller asitli araziye dökülüp toprakla karıştırılarak, tarıma elverişli zemin elde edilmektedir. Küllerin tane büyüklükleri çok küçük olduğu için, toprağın nemini korumakla yararlı bir işlevi üstlenmiş olmaktadır.

8.3. Uçucu Küllerin Atıkların İyileştirilmesinde Kullanılması

Yapılan araştırmalar uçucu külün çok etkili bir yüzey yıkayıcı olarak kullanılabilirdiğini göstermiştir. Üstelik, iz elementler ve inorganik ve organik bileşenler uçucu kül taneciklerinde yeterince bulunmaktadır. Asidik atıklara uçucu külün bir kimyasal yüzey aşındırıcısı olarak kullanıldığı proses, bir başka atık kömür uçucu kül ile onun karışımını zehirli asidik bir atığı kullanır ve inşa endüstrisinde bir agrega olarak kullanılabilen çevreye duyarlı, yeşil güvenli bir ürünü üretir (Cohen, 2004).

İsrail’de kullanılan bitümlü kömürler düşük kükürt içerikli oldukları ve %10 ağırlıkça mineral maddesi içerdiklerinden, uçucu kül su ile temasında çok temel reaksiyona sahiptir ve esas temel element kalsiyum olup demir, magnezyum , sodyum ve potasyum alkali elementleri değerlendirilebilir konsantrasyonlarda külde oluşur (Querol, et al., 1999).

İsrail’de iki önemli asidik atık tipi oluşur. Bunlar: (i) Fosfat endüstrisinden gelen sıvılar (ii) motor yağı yeniden jenerasyon prosesinden gelen sıvı çamur.

(i) Fosfat sanayinden gelen sıvılar:

İsrail’de gübre sanayi fosfat esaslı ürünler üretir. Üretim metotları temelde kuvvetli asitlerde fosfat kayacının çözünmesine bağlıdır. Bu sanayideki üretim süreci konsantre HCl veya H₂SO₄ ile fosfat kayacının karıştırılması ile karakterize edilir. İkinci adımda bir organik çözücü oluşan fosforik asiti (H₃PO₄) ekstrakte etmek için kullanılır. Elde edilen atık düşük organik içerikli (ağırlıkça %0,1) , pH 0,5 (2M, asitlik) ve düşük vizkoziteli asidik bir sulu çözeltilidir. Keza az miktarda (ağırlıkça <% 0.1 – 0.2) disperse katı çökeleğide içerir. Çözeltinin elementsel bileşimi %1 P , %0.4 Si , 100-1000 ppm Fe, B, Sr, Ba, Mg, Zn, Na ve 1000ppm K içerir, ayrıca az miktarda (ppm’ye kadar) Ag, As, Be, Cd, Co, Cr, Cu , nadir topraklar, Mn, Ni, Pb, Se, Sn, Ti ve V’de içerir. Bu asidik sıvı atıkların çoğu büyük havuzlarda biriktirilir ve tesisler uzak, insansız çöl alanlarında bulunur (Sloot, et al., 1982).

Asitliği nötrleştirmek ve atıkta bulunan ağır zehirli elementleri tespit etmek için uçucu külün kullanım imkanı incelendiğinde; sonuçlar uçucu külün mükemmel yüzey

aşındırıcısı olduğunu ve atıktan gelen zehirli ağır metallere çok etkili bir absorplayıcı olarak geniş yüzey alanlarına hizmet ettiğini göstermiştir (Cohen, et al., 2004).

(ii) Motor yağı rejenerasyon proseslerinden gelen çamur:

Bu proses motor yağını rejenere etmek için sulfonik hidrojenasyon proseslerini kullanır. Yüksek vizkoziteli siyah bir organik homojen çamur atık olarak oluşur. % 4,5 H , %17 C ve %27 S içerir. Çok asidik (1 litre sulu çamur 19 mol NaOH ile titre edilir) ve yüksek yoğunluktur. Zehirli gazları yaydığı için keskin kötü kokuludur (Rimon, 2001).

Çözeltinin iz elementleri 100-1000 ppm aralığında Fe, B, Si ve Ca, 5-40 ppm aralığında Al, Ni, Cr, Mg, Na, Cu, Tl, Mn, K ve Zn ve 0,1-4 ppm aralığında P, Ag, As, La, Mo, Se, Pb, Sr, Sn, V, T'dir. Bu yüksek asidik çamurlar rejenerasyon tesisinde işlenemez ve merkezdeki zararlı atık işleme tesisine nakledilir. Atıklar büyük havuzlarda toplanır. Şimdiye kadar hiçbir etkili metot bu zehirli atıkların işlenmesi için bulunamamıştır.

Çamur çok viskoz ve suda çözünmeyen organik maddeden ibaret olduğu için, uçucu külün çamurun asit içeriğini nötrleştireceği imkanı ile ilgilenilmiştir. Sonuçlar, su ilavesinin gerekli olmadığını göstermiştir. Farklı L/S (katı uçucu kül ağırlığına katı sulu çamurun hacmi) 1/1-1/8 aralıklarında kullanıldığında, daha fazla miktar kül asit nötrleşmesini sağlamak için gerekir. En optimal ürün en iyi nötrleşmenin olduğu 1/6 dır yani 1 lt asit çözeltisi uçucu külün 6 kg ile yüzey aşındırılır. Katı gri agrega olup bir iki haftada rengi solar ve kötü kokuludur. Bu koku bozulması yüzey aşındırılan üründe oluşan yaşlandırma prosesi yüzündendir. Fosfat sanayi sıvı atıklı durumda olduğu gibi, atıktaki asitlik nötrleşmesini etkileyen ürünün, bir sezilebilir yaşlandırma işlemi vardır. İz elementler ve zehirli elementler ürün agrega matriksinde verimli olarak tespit edilirler. Tespit yaşlandırma süresi ile iyileşir (Cohen, 2004).

Bu sonuçlar oldukça etkileyicidir. Sulu çamur yüksek yüzdeli organik bileşenler ve zehirli ağır metaller ve iz elementlerin sezilebilir konsantrasyonları olan anyonik örneklerin fazla miktarını içerse de, esas uçucu kül sadece asit içeriğini nötrleştirmez

fakat çevresel olarak yeşile duyarlı atık olduğunu sonuçların esas olarak gösterdiği seviyeye kadar organik numuneler ve zehirli elementleri de tespit eder.

Bitümlü kömür yakımı ile oluşan uçucu kül; fosfat endüstrisi ve motor yağı rejenerasyon işlemlerinden elde edilen zehirli asidik atıkları yüzey aşındırma için etkili bir kimyasal reaktif olarak kullanılabilir. Yüzey aşındırılan ürün zararsız bir malzemedir ve beton üretiminde kuma bir agrega yer değiştiricisi olarak kullanılabilir. Ürün aynı mekanik dayanıma sahiptir ve su ile temasında zehirli iz elementleri liç yapmaz (Cohen, et al., 2004).

Kömür formasyonuna bağlı olarak B, Cr, Cu, Ni, Mo, S, V vb. gibi birçok elementlerce zenginleştirilebilir. Bundan dolayı bu elementler uçucu külde de bulunabilir ki bu küller 20-50 kadar iz elementi de içerebilir. Uçucu kül yapısındaki her bir elementin dağılımı birbirinden farklıdır, bununla beraber tane boyutu ne kadar küçük olursa , yüzey/ağırlık oranındaki artışa bağlı olarak daha yüksek iz element içeriği bulunur. Bazı elementler alüminasilikat matriste bulunur. (Ti, Na, K, Mg, Hg, Fe), diğerleri asit çözülebilir fazda tesbit edildiklerinde (Ca, Se, Sr, La, nadir topraklar ve muhtemelen Ni) bazıları da yüzeyde tayin edilir (As, Se, Mo, Zn, Cd, W, V, U). Mn, Be, Cr, Cu, Co, Ga, Ba, ve Pb matris ve mineral maddesi arasında dağılmıştır. Alkali içeriği temel oksitlerin konsantrasyonu ve kömür uçucu külünde bulunan SO₂, SO₃, P₂O₅ gibi asidik maddelerin miktarına bağlıdır (Scheetz and Earle, 1998).

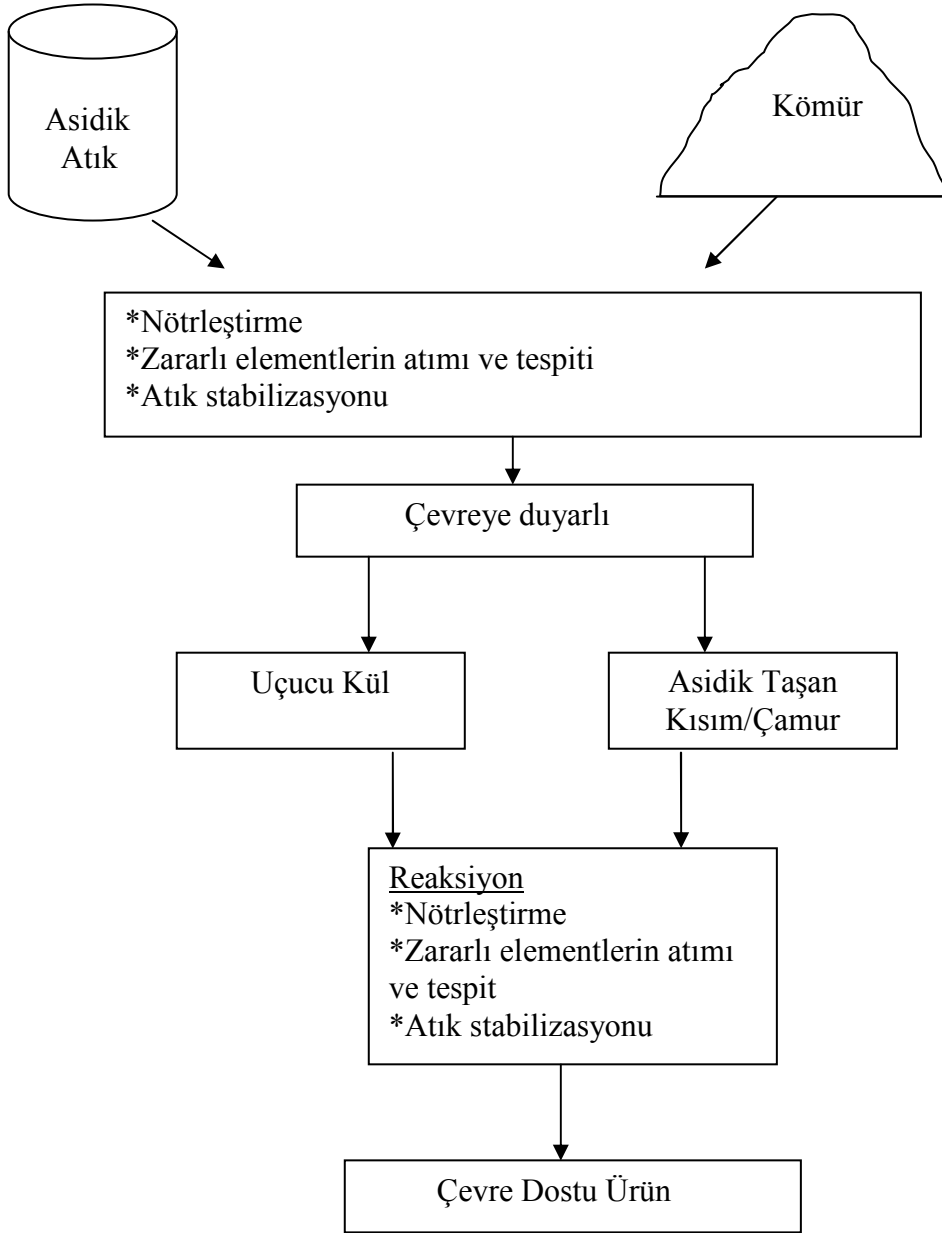
Çamur işleme ve çamur atılması atık su işleminin en zor ve en pahalı yönüdür ve atık su işleme tesisini çalıştırma ve bakımının toplam masrafının % 60 kadarı çamur idaresi ile meydana gelir. Zehirli metal iyonlarının nötrleştirilmesi ve atılması için işlem metotlarının yüksek masrafları yüzünden, bu çamur ve atıklar merkezi zararlı atık işleme tesisine gönderilmektedir. Çoğu ağır metaller hayvan ve insanlarda zehirli, kanser yapıcı ve toplayıcı davranışlar yüzünden negatif ekolojik öneme sahiptir. Kadmiyum, kobalt, krom, arsenik, nikel ve bileşikleri oldukça zehirli kanser yapıcı olarak dikkate alınmaktadır. Bakır ve çinko suda oluşan olarak U.S. EPA ile tayin edilmiştir, halbuki kurşun, antimon, ve civa gibi diğerleri zehirler olarak tanımlanmaktadır. Uçucu kül gibi az masraflı adsorbentler ile zehirli metal iyonlarının

adsorpsiyonu çok yönlü ve yaygınca kullanılan metod olabilir ve son on yılda çokça çalışılmıştır (Cohen, et al., 2004)

Kömür uçucu külü atık su işlemesi için iyi bir potansiyel malzemedir. Pozitif adsorpsiyon sonuçlarına ek olarak, zehirli ağır metallerin atımında uçucu külün verimliliğinin çalışma şartlarına bağlı olduğu belirtilmektedir. Uçucu kül atık su ile karıştırıldığında uçucu kül atık su karışımının nihai pH'ı, temas süresi ve uçucu külün mineralojisi çözültideki metal konsantrasyonunu kontrol etmede esas faktörler olduğu bulunmuştur. Birkaç deney işlenen çözültiden ağır metallerin atımı için optimal ve en iyi sistemi tayin etmek için deneyler yapılmıştır (Foner, et al., 1999).

Doğru şartlarda kömür uçucu külü ile zararlı atığı karıştırma çevreye uyumlu yeni bir ürün oluşturacaktır. İlk ekonomik değerlendirmeler, kimyasal bir reaktif olarak uçucu külün kullanımının, çimento veya inşa sanayinde kullanımından daha yüksek katma değere sahip olduğunu göstermiştir.

Yapılan çalışmalarda Şekil 8.1' de verilen yüzey aşındırma işlemi temel kömür uçucu kül ve asidik atık arasındaki kimyasal reaksiyon süresince zehirli ağır metallerin belirlenmesi ve nötrleştirme davranışı kullanılmıştır. Üründeki zararlı elementlerin bulunması kontrol edilmiş ve önceki çalışmalardaki diğer gözlemler teyit edilmiştir. Sonuç olarak, asidik atıkların nötrleşmesi için ve nihai üründe iz elementlerin belirlenmesinde mükemmel ve ucuz yol olabileceğini göstermiştir (Cohen, et al., 2004).



Şekil 8.1. Asidik çamur veya atık için kimyasal yüzey aşındırıcı olarak uçucu külün temel yöntemi

8.4. Uçucu Küllerin Diğer Kullanım Alanları

Uçucu külün kullanıldığı diğer alanlar şu şekilde sıralanabilir (Erdoğan vd., 1982):

- İçindeki bazı nadir metallerin elde edilmesinde,
- Taşkın önlenmesinde,
- Döküm kumu olarak,
- Duvar harçlarında,
- Metal yüzeylerin püskürtme ile temizlenmesinde,
- Akustik bloklarda,
- Dolgu malzemesi olarak çatı malzemeleri, postisit, sabun, kağıt, lastik, plastik ve suni gübre sanayinde,
- Kömür madenlerinde yangın ve çökme kontrolünde,
- Asfalt yol yüzeylerinde kaymayı önleyici olarak,
- Buz kontrolünde,
- Emisyon üretiminde,
- Petrol kuyuları sondajlarında,
- Seramik sanayinde.

9. UÇUCU KÜLLERİN KULLANIMINDA İZ ELEMENTLERİN ETKİLERİ

Çimento, yapı endüstrisi için önemli bir bağlama malzemesi olup esas olarak beton üretimi için kullanılır. Çimento sanayinde öğütme çok enerji harcayan bir prosestir. Bundan dolayı öğütme için kullanılan enerjinin azaltılması konusu, çimento sanayindeki öncelikli işler arasındadır. Klinkerlerin öğütülebilirliği kimya-mineralojik bileşim ve doku (makro ve mikro yapı) ile beraber tayin edilir. Öğütülebilirlik numarası klinker malzemeleri için önemli bir özelliktir ve düzenli incelenmesi üretim teknolojisinde yer alan herhangi bir değişmeyi ve/veya arasına olan düzensizliği gidermeye imkan sağlar (Opoczky and Gavel, 2004).

Yapılan çalışmalarda; öğütme inceliğinin etkisi ve hammaddenin homojenliği, yakılan ve soğutulan klinkerin şiddeti ve öğütmedeki yakıt tipleri incelenmiştir (Juhasz and Opoczky,1990; Sas et al., 2000; Sas, 1997). Konunun ortaya çıkması; alternatif yakıtlar ve/veya hammaddeler olarak çimento endüstrisindeki artık maddelerin kullanımı, klinkere giren iz elementlerin miktarı önemli derecede arttığı gerçeği ile ilgilidir.

Cr, Zn, Ba, Ni, Ti ve P gibi bazı iz elementlerin klinker öğütülebilirliği üzerine etkisi incelendiğinde; bir yandan çalışılan iz elementlerin klinkerlerin öğütülebilirliğini memnun edici şekilde etkilediği ve geliştirdiği, diğer yandan da klinker yakımı sırasında silikat mineralleri olan katı solüsyonları oluşturduğu (alit ve belit) ve sertliklerini azalttığı sonucuna varılmıştır (Opoczky and Gavel, 2004).

Birincil hammaddeler çimentoya iz elementler için en önemli giriş yolunu temsil ederler fakat atıklardan gelen katılım da ihmal edilemez. İkincil yakıtlara ilave olarak, ikincil hammaddeler önemli bir rol oynar. Çimentonun toplam iz element konsantrasyonuna her bir tek giriş malzemesinin payı iz elementler arasında oldukça değişken olmuştur. Atığın kullanımı çimentoda; kadmiyum, antimon ve çinkonun konsantrasyonlarının artmasına yol açar. Kobalt, kurşun ve vanadyum için bu artış az farklıdır. Betonun iz element içeriği dikkate alınan çoğu elementler için agregalar tarafından hakim olunur. Bununla beraber; arsenik, kadmiyum, kurşun ve çinko için

çimento ve katkılı kömür uçucu külü dikkate değer şekilde betondaki toplam iz element konsantrasyonuna katılır (Achterbosch, et al., 2005).

Çimentoya giren tüm iz elementler çimento hamurunun kuvvetli şekilde tamponlandığı faydalı ömrü boyunca sertleştirilmiş çimento hamurunda bir araya gelirler.

Çimento üretiminde, atık sadece klinker yakma prosesi için bir enerji taşıyıcı olarak kullanılmaz, fakat ikinci hammadde katkı olarak ta kullanılır. Üstelik doğal puzolanik malzemeler gibi klasik katkıları ve çakıl, kum gibi klasik agregalar beton üretimi sırasında ikincil malzemelerle yer değiştirebilir (Opoczky and Gavel, 2004).

Çimento üretimi için kullanılan atık; klasik hammaddeler ve iz elementlerin değişen konsantrasyonlarını içerebilir. İz elementlerin nereye kadar çimento ve betonda taşınacakları, emniyetli şekilde betonda bulunup bulunmayacakları ve bu elementlerin çevre etkilerinin çıkıp çıkmayacağı gibi sonuçlar ortaya çıkar.

Alternatif yakıtlar ve/veya malzemeler ile üretilen klinkerlerin dokusunun incelenmesi sırasında bu klinkerlerde alit ve belit kristallerinin şekil ve yapısı, bazı iz elementlerin etkisi ile karakteristik olarak değişmiş olduğu bulunmuştur (Opaczky et al., 2000; Opaczky et al., 2003). Krom(Cr), fosfor(P) ve çinko(Zn)'nin fazla miktarını içeren klinkerlerde belit kristalleri de bulunabilir. Nikel(Ni) hariç olmak üzere denenen tüm iz elementler iyi bir şekilde klinkerlerin öğütülebilirliğini etkiler ve gelişme, üretme, benzer öğütme süresi, oldukça ince öğütülmüş malzeme ve hiç iz element içermeyen klinkerden üretilen öğütülmüş malzemeye kıyasla spesifik yüzeyi başarısı ile belirtilir. Genel olarak fark daha ince öğütme aralığında daha önemlidir.

Kromu içeren klinkerlerde, silikat fazındaki (alit ve belit) kristallerin boyut dağılımı genellikle daha büyüktür. Fırının okside atmosferinde klinker yanması sırasında, üç değerli krom altı değerli kroma dönüşür ve $[\text{SiO}_4]^{-4}$ anyon şeklinde yer alır. Klinkerlerde kromun (Cr) dolaylı ve/veya doğrudan etkisinde doku ve öğütülme yüksek iyon şarjı yönünden pozitif bir rol oynar ve kromun vizkozitesini düşürdüğü bilinmektedir (Sas, 1997).

İz elementlerden Nikel (Ni), pratik olarak klinker öğütülebilirliği üzerinde hiçbir etkiye sahip değildir. Yapılan deneyler, klinker yakması sırasında nikelin (Ni) esas olarak alüminat ferrit fazında konsantre olduğunu fakat varlığında silikat fazlarında görüldüğünü göstermiştir. Nikel (Ni) alit(C_3S) ve belit (BC_2S) kafesinde bulunur ve Ca^{+2} iyonunun yerine geçer. Nikelin yarıçapının boyutu Ca^{+2} iyonununkinden daha küçüktür ve alit ve belit kafesinde herhangi bir önemli stres ve deformasyona sebep olmaz. Bundan dolayı sertlikleri ve öğütülmeleri değişmez (Achternbosch, et al., 2005).

Çimento iz element naklinde; birincil hammaddeler %85, birincil yakıtlar %6, ikincil hammaddeler ve yakıtların her biri %1.5 ve bünyeden gelen katkılar %6 ile çimento üretimi için gerekli toplam kütle girişine katılırlar. Birincil hammaddeler çimentoda iz elementler için çok önemli yolu temsil eder.

Arsenik, kadmiyum, kobalt, bakır, krom, kurşun, nikel ve çinko için ikincil hammaddeler birincil malzemelerden sonra en önemli girişlerdir. İkincil hammaddeler, demir işi artığı, demir cevheri ve kömür uçucu külleri iz elementler için relevant giriş malzemeleridir (Achternbosch, et al., 2005).

Çimentoda iz element konsantrasyonlarında, giriş malzemelerinden gelen iz elementlerin etkisinin güvenilir tahminini yapmak için, konsantrasyon değerlerinin geniş bir aralığı ile giriş malzemelerinin farklı kompozisyonları dikkate alınmalıdır.

Betonun iz element içeriği, betonun kompozisyonu ve giriş malzemelerinin iz element konsantrasyonlarına bağlı olarak geniş bir aralığı kaplayabilir. Çimento ve uçucu kül, uzun dönemde potansiyel olarak hareket edebilir olabilen iz elementleri içerebilir. Tersine, küçük yüzey alanlı doğal ve yapay agregalar oldukça hareketsiz formda iz elementlerle birleşir. Yüksek sıcaklık proseslerinden gelen teknik cürufun ince tane fraksiyonu artan bir reaktiviteye sahiptir (Wanzura and Wendt, 2003).

Farklı giriş yollar için iz element girişlerinin dağılımı önemli derecede giriş malzemelerinin farklı kütle payları ile etkilenir. Agregalar çakıl ve kum durumunda olduğu gibi, düşük iz element konsantrasyonları gösterirse, çimento dikkate değer olarak toplam iz element konsantrasyonuna katılır. Bu; arsenik, kadmiyum, kurşun, nikel ve çinkoya uygulanır. Sadece az miktar (%2 kütlece) model hesaplamasında

kullanılsa da, kömür külü bazı iz elementler için betonda konsantrasyonlara önemli şekilde katılır. Özel olarak, kurşun için katılımı %20'yi aşar. Bakır ve vanadyum için etki daha az olarak belirtilmiş olup, bununla beraber bu durumlarda kömür uçucu külü çimentodan daha yüksek veya onunla aynı paya sahiptir (Hillier, et al., 1999).

Beton agregaları mekanik olarak sertleştirilmiş çimento hamuru şeklinde ve kimyasal bağlama yolu ile bir araya getirilir. Mekanik fraksiyonlarından dolayı ortalama olarak beton agregaları, küçük spesifik yüzey alanı verir ve böylece küçük reaktiviteye sahiptir.

Ticari ve model klinkerlerin çalışmalarında; iz elementlerin çimento klinkerinin öğütülebilirliğini etkileyebildiği sonucuna varılmıştır. Krom(Cr), Çinko(Zn), Baryum (Ba), Titanyum(Ti) ve fosfor(P) gibi iz elementler genellikle klinkerlerin öğütülebilirliğini geliştirmiştir. Bu iz elementler klinkerlerin gözenekli yapısı üzerinde, klinker kristallerinin; şekil, boyut, renk vd. üzerinde olumlu etkiye sahiptirler. İz elementlerin bu etkileri; bir yanda istenir şekilde klinker formasyon proseslerini etkilediği, diğer yandan da klinker yakımı sırasında klinker mineralleri ile katı çözeltiler oluşturmasıdır (Opaczky et al., 2000).

Klinker minerallerinin bir önemli kristal özelliği; yapıda bulunan esas elementlerin (Ca, Al, Si) bazı iz elementler ile yer değiştirebilmesidir. İz elementlerin bir araya gelmesi; klinkerlerin yapısının mikrosimetri ve elektrostatik ilişkileri, iyonlar arasındaki kimyasal bağlar (kovalent,ionik), iyonların koordinasyonu ve sonuçta klinker minerallerinin bazı fiziksel, mekanik özelliklerinin (sertlik, katılık) de değişebildiği etkisine sahip olabilirler (Opaczky and Gavel, 2004).

10. UÇUCU KÜLLERDEN İZ ELEMENTLERİN UZAKLAŞTIRILMASI

Uçucu küllerin içerdiği; Al, Fe, Ti, U, Hs, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb gibi zararlı metallerin bu atık maddelerden uzaklaştırılması, atıkların çevresel zararlarının azaltılması veya yok edilmesi açısından çok önemlidir.

Uçucu külden minerallerin kazanılması için yapılan işlemler aşağıdaki işlemlerin tek başına veya beraber uygulanması şeklindedir:

- Liç Yöntemi
- Sinter Yöntemi
- Gaz-Katı Reaksiyonu (Burnet, 1986).

Liç işlemleri 3 ana gruba ayrılmaktadır:

1. Liç öncesi hazırlama işlemleri
2. Cevherdeki değerlerin çözeltilmeye alınması
3. Değerlerin yüklü çözeltilmeden kazanılması.

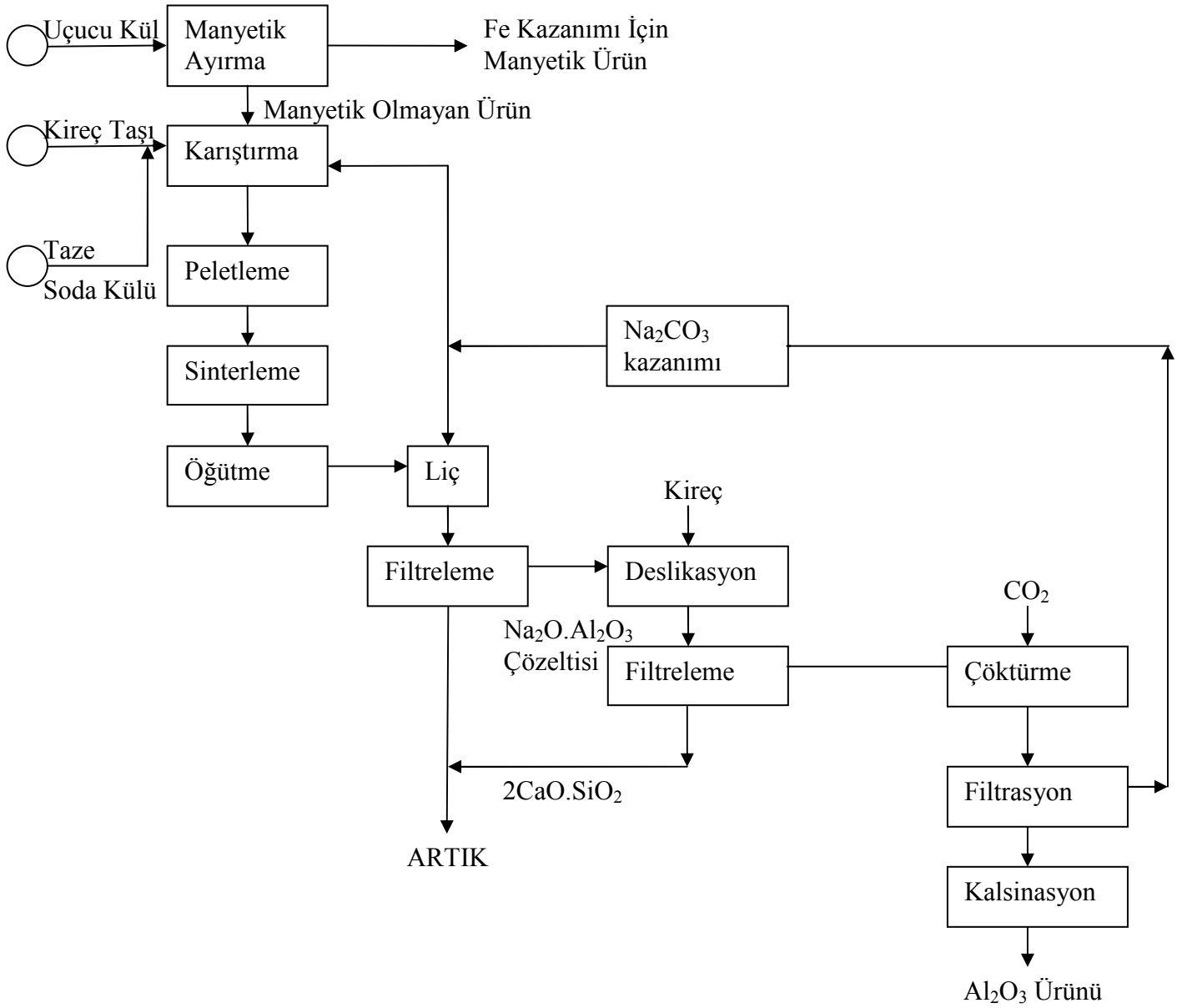
Liç işlemlerinde ya asidik yada bazik bir çözücü kullanılır. Asit liçi için HCl, H₂SO₄ veya HNO₃ gibi inorganik asitler çok sık olarak kullanılır. Ya ham kül yada sinterlenmiş veya başka bir ön işlemde geçmiş malzeme besleme malı olarak kullanılabilir. Çözünmeden sonra metaller genellikle organik çözüldürme ve/veya iyon değiştirme yoluyla ayrılırlar. Sonra katı ürünlerdeki metal oksitler çökeltme veya kristalizasyonla elde edilir ve genellikle kalsinasyonla devam edilir. Al, Fe, Ba, Mg, Th, Ti ve U gibi metal değerleri bu şekilde elde edilebilir (Toraman, 1995).

Bir liç prosesiyle külün değerlendirilmesi tek başına genellikle içerdiği metal bileşimlerinin tenörünü yüksek bir düzeye çıkarmaz. Metal iyon çözünürlüğü düşük olabilir, çözünebilirlik sınırlarını etkileyen iyon etkileri yaygın olarak var olabilir veya liç eriyiği kül parçacıklarının içine güçlü bir şekilde saldırmayabilir (Finkelman, 1986).

Uçucu külden liç yöntemiyle metal kazanımı:

Uçucu külden alüminyum kazanımı için önerilen yöntemlerden birisi de Kireç-Sinter ve Kireç-Soda-Sinter işlemleridir. Kireç-Sinter işleminde CaCO_3 kireçtaşı olarak eklenir ve kalsiyum ortosilikat ($2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) oluşturmak için yaklaşık 1380°C 'de kül içindeki silisyum ile reaksiyona girer.

Kireç-Soda-Sinter işleminde ise kireçtaşına ilaveten bir miktar Na_2CO_3 ilave edilir. Alüminyum ve çimento (kalsiyum silikat artığından) üretimi için yapılan Kireç-Soda-sinter işlemine ait bir örnek Şekil 3'te gösterilmektedir. Çözünen metaller kristalizasyon ve ayırmayı takiben organik çözündürme ve/veya iyon değişimi ile kazanılır.



Şekil 10.1. Uçucu külden alüminyum kazanımı için geliştirilen Kireç-Soda-Sinter yöntemi akım şeması (Murtha and Burnet, 1986).

Afşin-Elbistan uçucu külünden metal oksitlerin (Al, Fe, Ti) kazanımı amacıyla yapılan çalışmalarda, Doğrudan Asit Liçi (DAL) yöntemi uygulanmış ve bu amaçla uçucu kül numunesi güçlü bir asit olan hidroklorik asit (HCl) ile muamele edilerek kimyasal çözündürme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Bütün liç deneyleri karıştırma hızı (D/d) ve sıcaklığın (°C) sürekli kontrol edildiği 500 mL'lik bir cam reaktörde yapılır. Reaktör, liç çözeltisiyle 250 mL'ye kadar çeşitli hidroklorik asit (HCl) konsantrasyonlarında (100-400 g/l) doldurularak istenen sıcaklığa (30-110 °C) ısıtılır. Çözeltinin sıcaklığı sabitlendiğinde 20 gr ön ısıtmaya tabi tutulan ham uçucu kül sürekli karıştırma altında (500-1500 D/d) reaktöre yavaşça boşaltılarak liç işlemi bu şekilde başlatılır. Liç işlemi 6 saat sürdürüldükten sonra belirli zaman aralıklarında (1-2-3-4-5 ve 6 saat) her defasında 1 mL'lik çözelti liç süspansiyonundan alınır ve vakum filtrasyonundan geçirildikten sonra Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS) cihazında alüminyum, demir ve titanyum konsantrasyonları ölçülür (Toraman, 1995).

Uçucu küllerden uranyumun uzaklaştırılması ise, 500 g uçucu kül örneğine önce 750 kg H₂SO₄/t uçucu kül konsantrasyonunda asit ilave edilerek yapılmaktadır. K/S=4/10 oranını sağlayan su yavaş yavaş ilave edildikten sonra 16 kg H₂O₂/t uçucu kül oksidant kullanılarak 60 °C sıcaklıkta, 18 st. karıştırma ile özütleme yapılır. Elde edilen pulp vakum pompası yardımı ile süzülür ve koyu yeşil renkli yoğun bir yapıya sahip çözelti ele geçer. Geri kalan artığa %5'lik H₂SO₄ ile K/S=2/3 olan 30 dakikalık yıkama çözeltisi uygulanır. Pulp süzüldüğünde açık yeşil berrak yıkama çözeltisi elde edilir. Çözeltilerdeki uranyum konsantrasyonları uranyum için spesifik ve duyarlı bir reaktif olan Arsenazo-III ile spektroskopik olarak tayin edilir. Liçing işleminden sonra kalan artığa yıkama işlemi yapılarak uranyumun bir kısmının daha alınması sağlanır. Yıkamadan sonra çözeltilere alınan toplam uranyum, yıkama artığında kalan uranyumun Uranyum Analizörü kullanılarak standart katma metodu ile analizlenmesi ile de belirlenir. Sonuç olarak toplam uranyum kazancı %80.4 olarak elde edilir (Hiçsönmez, 1991).

11. SONUÇLAR

Yapılan çalışmada, termik santrallerden elde edilen atıklardaki iz elementlerin çevresel etkileri araştırılmıştır.

Kömürün termik santrallerde yakılması sonucunda oluşan katı atıklar (uçucu kül, kazan altı külü, cüruf) ve gazlar sebebiyle gerek atmosfer kirlenmekte gerekse de ekosistem zarar görmektedir.

Türkiye’de termik santrallerde kullanılan kömürün yanması sonucu her yıl büyük miktarda uçucu kül ortaya çıkmaktadır. Uçucu küller genellikle termik santral yakınlarındaki atık depolama alanlarına yığılmakta ve çok önemli çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu sebeple uçucu küllerin çeşitli alanlarda kullanılması ve değerlendirilmesi çok önemlidir. Çevre dostu olabilmenin yanı sıra böylesi küllerin başka sektörler için faydalı duruma getirilmesi üzerine pek çok araştırma gerçekleştirilmiştir. Yapılan araştırmalar son 25 yılda büyük yoğunluk kazanmıştır.

Termik santrallerde kömürün yakılması sırasında, kömürle birlikte bulunan ve kirliliğe sebep olma potansiyeline sahip bazı toksik iz elementler çevre ve sağlığımız üzerinde olumsuz etkilere sahiptirler. Ayrıca atıkların depolanması çevresel sorunlarla beraber, ekonomik yük getirmektedir. Arazinin verimsiz kullanımı, atıkların uzun süre depolanmasından oluşan finansal yük, uçucu küllerin yapı materyallerin ötesinde alternatif kullanım alanları getirmektedir.

Çok geniş miktarlarda depolama alanlarında biriken atık malzeme tarım alanları su kaynakları ve doğal çevreye önemli zararlar vermektedir. Atık malzemenin enerjiye tekrar kazandırılması için, termik santrali uçucu küllerinden liç yöntemiyle metal kazanımı çalışmaları yapılmıştır.

Ayrıca, uçucu külün çevreye duyarlı ve ekonomik şartlarda kullanılması konusunda Türkiye’de ve diğer ülkelerde çok sayıda araştırma çalışması yapılmış ve yapılmaktadır (Tütünlü ve Atalay, 2001; Kumar, 2002).

12. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abernathy, R.F., Peterson, M.J., Gibson, F.B., “ Spektro-Chemical Analysis of Coal Ash for Trace Elements “, Bureau of Mines, RI 7281
- Achternbosch, M., Brautigam, K.R., Hartlieb, N., Kupsch, C., Richers, U., Stemmermann, P., 2005, “ Impact of the Use of Waste on Trace Element Concentrations in cement and concrete.”, Waste Management&Research,23 pp.328-337
- Akar, G., 2001, “Kömür Külü Atık Sahalarından Oluşacak Olan Ağır Metal Kirlenmesinin Belirlenmesi”, Dokuz Eylül Üniv., Yüksek Lisans Tezi
- Alexander, L.E., 1969, “ X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science “; John Wiley and Sons Inc., Chapter 3
- Aruntaş, H.Y., 2004, “Uçucu Küllerin İnşaat Sektöründe Kullanım Potansiyeli“, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak.Der. No.1, 193-203
- Askhedkar,R.D., Modak,J.P., 1994, “ Hypothesis for the Extrusion of Lime- Fly ash-Sand Bricks Using a Manually Driven Brickmaking Machine”, Building Research and Information, No:1, 47-54
- Baba, A., 2000, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniv., Fen Bil. Ens., İzmir
- Bacanak, N., 2001, “Termik Santral Uçucu Külünden Üretilen Cam-Seramiğin Karakterizasyonu ”, İstanbul Teknik Üniv., Yüksek Lisans Tezi
- Bayat, O., 1998, “Characterization of Turkish Fly Ashes”, Fuel, Vol,77, 1059-1066
- Baykal, G., Özturan, T., Savaş, M., Ramadan, K., 1993, “Uçucu Külün İnşaat Mühendisliğinde Bazı Kullanım Olanakları ” , End. Atıkların İnşaat Sektöründe Kull. Semp, 89-102
- Boyle, R.W., 1981, “ Geochemistry of Nickel. In: Effects of Nickel in the Canadian Environment “ , Ottawa, National Research Council of Canada, pp. 31-44

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Bayram, A., Odabaşı, M., 1994, “ Türkiye’de Linyitli Termik Santrallerin Kirletici Emisyonları.”, Türkiye 6. Enerji Kongresi
- Brake, S.S., Jensen, R.R., Mattox, J.M., 2004, “ Effects of coal fly ash amended soils on trace element uptake in plants “, Environmental Geology 45, 5, 680-689
- Burnet, G., 1986, “ Newer Technologies for Resource Recovery from Coal Combustion Solid Wastes “, Energy Vol.11, 1363-1375
- Chandler vd., 1997, “ Municipal solid waste incinerator residues Studies in Environmental Science “ 67
- Chou, C.L., 1984, “ Geol.Soc. Chine Mem “ 6,p. 269-280
- Coda, B., Sandelin, K., Backman, R., Berger, R., Hein, K.R.G., 2001, “ Proceedings of the 16th International Conference on Fluidised Bed Combustion.”, Reno, NV, USA; May 13-16
- Cohen, H., Polat, M., Güler, E., Güler, G., Mordoğan, H., 2001, “ Ore Dressing/Cevher Hazırlama” Issue6,p.18-37
- Cohen, H., 2004, “ Fly Ash in İsrail: Environmental Disaster or a Valuable Resource? “, Proceedings of X International Mineral Processing Symposium, Çeşme, 693-698
- Cohen, H., Lederman,E., Pelly,I., Werner,M., Polat, M., 2004, “ Fly Ash as an Excellent Chemical Scrubber to Asidic Wastes of the Phosphate Industry in İsrail” Proceedings of X International Mineral Processing Symposium, Çeşme, 699-706
- Çelik, Ö., 2004, “ Farklı İnceliklerdeki Tras ve Uçucu Külün Çimento Dayanımlarına Etkisi”, Mühendislik Bilimleri Dergisi, Sayı:3, 333-337
- Çokça, E., 2001, “ Use of Class C Fly Ashes For The Stabilization Of An Expansive Soil” Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 568-573

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Dijkstra, J., Hans, A., Comans, N.J., 2006, “ The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time “ , Applied Geochemistry 21, 335-351
- Domala, Z., Domka, F., 1994, “ Desulfurikacja i jej niektore aspekty ekologiczne ” Chem.,48, 1-2
- Domka, L., Szymanska, K., Seifert, K., Domka, F., 2001, “ Ashes as Effective Biocides of Microbiological Processes “ Polish Journal of Environmental Studies Vol. 10, 389-392
- Egemen, E., Yurteri, C., 1996 , “ Regulatory leaching test for fly ash: a case study. ” Waste Management and Resource, 14, 43-50
- Eisele, T.C., Kawatra, S.K., Nofal, A., 2004, “ Comparison of Class C and Class F Fly Ashes As Foundary Sand Binders and the Effectiveness of Accelerators in Reducing Curing Time “ , Mineral Processing&Extractive Metall. Rev.,25, 269-278
- Einsenberg, S.H., Titlebaum, M.E., Eaton,H.C., 1986, “ Chemical Characteristic of Selected Flyash Leachates”, Journal of Environmental Sci. And Health, Part A, 383-402
- Environmental Protection Agency., 1994, “ Standart Methods the Examination of Water and Waste Water”, American Public Healt Assoc. US.
- Erdoğan,T., Ar, G., Koman,K., 1982, “ Türkiye Uçucu Külleri (Üretim, Kullanılma Olanakları, Sorunlar, Öneriler “ , E.İ.E. Gn.Dir., 82-19
- Erdoğan, K., Tokyay, M., Türker, P., 2003, “Traslar ve Traslı Çimentolar”,TÇMB, 32
- Erol, Ö., 2000, “ Uçucu Kül Katkısıyla Kerpiç Üretimi “ , Gazi Üniv., Yüksek Lisans Tezi

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Erol, M., 1999, “ Utilization of Fly Ash in Glass-ceramic Production.”, İstanbul Teknik Üniv., Yüksek Lisans Tezi
- Fallman, A.M., Aurell, B., 1996, “ Sci Total Environ “ , 178, 71-84
- Ferreira, C., Riberio, A., Ottosen, L., 2003, “ Possible Applications for Municipal Solid Waste Fly Ash “, Journal of Hazardous Materials, No:2-3, 201-216
- Finkelman, R.B., 1986, “ Characterization of the Inorganic constituents in Coal, in Fly Ash Coal Conversion By-Product: Characterization, Utilization and Disposal “ , Material Research Society Symposium Proceedings V. 65, 71-76
- Foner, H.A., Robbel, T.L., Hower, J.C., Graham, U.M., 1999, “ Characterization of fly ash from Israel with reference to its possible utilization,”, Fuel, Vol.78, pp. 215-223
- Gasiorek, J., Domka, F., Domala, Z., 1986, “ Cement, Wapno, Gips ” 12,p. 265
- Goodarzi, F., 1994, “ CIM Bultein September “ p.47-55
- Güler, G., Güler, E., İpekoğlu, Ü., Seyrankaya, A., Mordoğan, H.,2004, ”Leachability of Elements Contained in Coal ash Samples from Coal-fired Power Plants in Western Turkey “ , Proceedings of International Mineral Processing symposium, 717-723
- Gündüz, T., 1990, “ Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı “, A.Ü. Fen Fak.Yay. 223-226
- Hasan, L.D., Fisher, G.L., 1980, “ Environmental Science and Technology “ 14,p. 1111-1117
- Haynes, B.S., Neville, M., Quann, R.J., Sarofim, A.F., 1982, “ Factors Governing the Surface Enrichment of Fly Ash in Volatile Trace Species.”, J. Colloid Interface Sci. 87, 266-278
- Helble, J.J., 1994, “ Trace element behavior during coal combustion: results of a laboratory study.”, Fuel Process. Technol. 39, 159-172

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Helble, J.J., Mojtahedi, W., Lyyranen, J., Jokiniemi, J., Kauppinen, E., 1996, “ Trace Element Partitioning During Coal Gasification.”, Fuel 75, 931-939
- Hiçsönmez, Ü., 1991, “ Uçucu Külün Çözücü Ekstraksiyonunda Rol Oynayan Parametrelerin İncelenmesi “ , Ege Üniv., Yüksek Lisans Tezi
- Hillier, S.R., Sangha, C.M., Plunkett, B.A., Walden, P.J., 1999, “ Longterm leaching of toxic metals from Porland cement concrete. “, Cement and Concrete Research, 29, 515-521
- Iyor, R.S., Scott, J.A., 2001, “ Power Station Fly Ash- A Review of Value- Added Utilization Outside of the Construction Industry “, Resources Conservation&Recycling, No:3, 217-228
- Juhasz, A.Z., Opoczky, L., 1990, “ Mechanical Activation of Minerals by Grinding: Pulverizing and Morphology of Particles.”, Publishers, Budapest-Chinhester, pp. 77-89
- Kefelioğlu, S., 1998, “Türkiye Uçucu Küllerinin Özellikleri ve Kullanma İmkanları” Teknoloji, Ankara
- Kumar, S., 2003,” Flyash-lime-phosphogypsum hollow blocks for walls and partitions.”, Building and Enviroment, Vol.38, pp. 291-295
- Kural, O., 1991, “ Kömür”, İstanbul
- Lea, F., 1980, ” Lea's Chemistry of Cement and Concrete.”, John Wiley& Sons, London
- Linak, W.P., Wendt, J.O.L., 1994, “ Trace Metal Transformation Mechanisms During Coal Combustion, Fuel Process. Technol.39, 173-198
- Liu, G., Zhang, H., Gao, L., Zheng, L., Peng, z., 2003, “ Petrological and Mineralogical Characterizations and Chemical Composition of Coal Ashes from Power Plants in Yanzhou Mining District, China.”, Fuel Processing Technology 85, 1635-1646

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Liu, G., Wang, g., 1999, “ Study on Environmental Geochemistry of Trace and Minor Elements in Coal.”, China University Mining and Technology Press, pp. 67-71
- Mehta, P.K., 2002, “ Greening of the Concrete Industry for Sustainable Development”, Concrete International, pp.23-28
- Meij, R., 1995, “ The Distribution of Trace Elements During the Combustion of Coal.”, Environmental Aspects of Trace elements in Coal, pp. 111-127
- Meima, J.A., Comans, R.N.J., 1997, “ Geochemical modelling of weathering reactions in MSWI bottom ash “ Enwiron. Sci. Technol. 31, 1269-1276
- Merritt, R.D., 1988, “ Coal Qual “ 7,p. 95-102
- Miller, B.B., Kandiyoti, R., Dugwell, D.R., 2002, “ Energy Fuels, 16, 56-63
- Morrison, R.E., 1970, “ A Review of Ash Specifications.”, Symposium on Fly Ash Utilization, 24-31
- Moulton, L.K., 1974, “ Bottom Ash and Boiler Slag, Symposium on the Fly Ash Utilization”, 148-169
- Mulder, E., 1996, “A Mixture of Fly Ashes as Road Base Construction Material “, Waste Management, Cilt 16, No:1-3, 15-20
- Opoczky, L., Fodar, M., Revay, Z., 2000, “ Cement Chemistry and Environmental Effects of Chromium Introduced with Waste Materials.”, Weimar, No.1, pp.661-668
- Opoczky, L., Fodar, M., Tamas, F., Tritthart, J., 2003, “ Chemical and environmental aspects of heavy metals in cement in connection with the use of wastes.”, 11th Int. Cong. On the Chemistry of Cement (ICCC)
- Opoczky, L., Gavel, V., 2004, “ Effect of certain trace elements on the grindability of cement clinkers in the connection with the use of wastes “, International Journal of Mineral Processing , pp. 129-136

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Orheim, A., 1979, “ Coal Exploration, Ed G.O.Argall Jr., Miller Freeman Publication, Inc” Vol. 2,p. 328.346
- Ovens, P.L., 1979, “ Fly ash and its usage in concrete.” Concrete, 13, no. 7, 21-26
- Öztürk, A.Ç., 2001, “ Tuğla Üretiminde Termik Santral Atığı Puzolanik Uçucu Küllerin Değerlendirilmesi”, Mimar Sinan Üniversitesi, Doktora Tezi
- Pathan, S.M., Aylmore, L.G., Colmer T.D., 2003, “ Properties of several fly ash materials in relation to use as soil amendments “, Journal of Environmental Quality 32, 687-693
- Postacıoğlu, B., 1986, “ Beton-Bağlayıcı Maddeler”, Cilt 1, Teknik Kitaplar Yayınevi
- Quann, R.J., Sarofim, A.F., 1982, “ Vaporization of Refractory Oxides During Pulverized Coal Combustion.”, 19th Symp. On Combust., The Combustion Institute, Pittsburgh, pp.1429-1440
- Querol, X., Fernandez, T.J.L., Lopez, S.A., 1995, “ Trace elements in coal and their behavior during combustion in a large station.”, Fuel 74, pp. 331-343
- Querol, X., Umana, J.C., Alatuéy, A., Bertrana, C., Lopez-Soler, A., Plana, F., 1999, “ Physicochemical Characterization of Spanish Fly Ashes “ Institute of Earth Sciences, 883-898
- Rahhal, V., Talero, R., 2004, “ Influence of two different fly ashes on the hydration of portland cements “, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.78 191-205
- Raask, E., 1985, “ The mode of occurrence and concentration of trace elements in coal.”, Fuel 11, 97-118

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Ratafia, J.A., 1994, “ Overview of Trace elements Partitioning in Flames and Furnaces of Utility Coal-Fired Boilers.”, *fuel Process, Technol.* 39, 139-157
- Ravina, D., 1997, “ Properties of Fresh Concrete Incorporating a High Volume of Fly Ash as Partial Fine Sand Replacement”, *Materials and Structures*, No: 202, 473-479
- Rimon, I., 2001, “ Paz-Schmanim Internal Report”, Haifa
- Rong, Y., Gauthier, D., Flamant, G., 2000, “ Possible Interactions Between As, Se and Hg During Coal Combustion, *Combust.*”, *Flame* 120, 49-60
- Ropelewski, L., Neufeld, R.D., 1999, “ Thermal Inertia Properties of Autoclaved Aerated Concrete “, *Journal of Energy engineering-ASCE*, No:2, 59-75
- Sas, L., Opoczky, L., Gavel, V., 2000, “ Knowing clinker microstructure-a possibility to influence grindability through technology. “ 22nd Intern. Conf. On Cement Microscopy, pp. 215-225
- Sas, L., 1997, “ Effect of coarse quartz and limestone grains on the properties of raw meal, klinker and cement. “, 10th ICCG, Gothenburg, pp. 45-48
- Scheetz, B.E., Earle, R., 1998, “ Utilization of Fly Ash. In: *Solid State & Material Science*, Vol. 3, pp. 510-520
- Scheurer, W., Spliethoff, H., Hein, K.R.G., Richers, U., Seifert, H., 2000, “ International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies.”, Portland, Oregon; May 8-12
- Seals, R.K., 1977, “ Properties of bottom ash/boiler slag and fly ash “, *Short Course, Technology and Utilization of Power Plant ash*, p.59
- Sharma, S.K., Karla, N., Singh, G.R., 2002, “ Soil physical and chemical properties as influenced by flyash addition in soil and yield of wheat “, *Journal of Scientific & Industrial Research* 61, 8, 617-620

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Shon, C.S., Sarkar, S.L., Zollinger, D.G., 2004, “ Testing the Effectiveness of Class C and Class F Fly Ashes in Controlling Expansion due to Alkali-Silika Reaction Using Modified ASTM C 1260 Test Method“, Journal of Materials in Civil Engineering,20-27
- Skoog, A.D., West, A.D., 1982, “ Fundamentals of Analytical Chemistry, 48-75
- Slood, H.A., Wijkstra, M.A., Dabn, A., Das, H.A., Slavina, J., Dekkers, J.J., Waks, G.D., 1982, ECN Report 120
- Softa, S., 1997, “ Kangal Termik Santralı Uçucu Küllerinin Kimyasal ve Çevresel Olarak İncelenmesi ve Değerlendirilmesi “ , Cumhuriyet Üniv., Yüksek Lisans Tezi
- Somoano, M.D., Unterberger, S., Hein, K.R.G., 2005, “ Prediction of Trace Element Volatility During Co-Combustion Processes.”, Fuel 85, 1087-1093
- Sümer, M., 1994 , “ Uçucu Kül Atıklarının Beton Üretiminde Değerlendirilmesi “ , I. Ulusal İnşaat &Çevre Sempozyumu, 179-185
- Swaine, D.J., 1994, “ Trace Elements in Coal and their Dispersal During Combustion.”, Fuel Process. Technol. 39, 121-137
- Swaine, D.J., 1995, “ The Contents and Some Related Aspects of Trace Elements in Coal, in Environmental Aspects of Trace Elements in Coal.”, Kluwer Academic Publishers, Netherland, 5-19
- Şengül, Ü., 1999, “ Kangal Termik Santralı Uçucu Küllerinin Analitik ve Çevresel Olarak İncelenmesi ve Değerlendirilmesi “ , Cumhuriyet Üniv., Doktora Tezi
- Taşdemir, M.A., 2002, “ Uçucu Kül Nedir? “ , ACE Sempozyumu, İTÜ İnşaat Fakültesi
- Tokyay,M., Arıöz, Ö., 1997, “ Uçucu Kül-Desülfürizasyon Alçısı Esaslı Tuğlalar Hakkında Deneysel Bir Çalışma” Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanılması Semp.3,171-186

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Tokyay, M., Erdoğan, K., 1998, “ Türkiye Termik Santrallerinden Elde Edilen Uçucu Küllerin Karakterizasyonu “ TÇMB, Ankara
- Tokyay, M., Çetin, B.K., 1991, “ Preslenmiş, Buhar Kürü Uygulanmış Uçucu Kül-Kireç Tuğlalarının Dayanım ve Su emme Özellikleri “, Teknik Dergi, No:4, 385-394
- Toraman, Ö.Y., 1995, “ Afşin-Elbistan Termik Santral Uçucu Küllerinden Liç Yöntemiyle Metal Oksitlerin Kazanımı “, Çukurova Üniv.,Yüksek Lisans Tezi
- Tuna, A.L., Girgin, A.R., 2005, “ Mısırdaki Gelişme, Mineral, Beslenme ve Ağır Metal İçeriği Üzerine Termik Santral Uçucu Küllerinin Etkisi “, Ekoloji Dergisi 14,57, 7-15
- Tuygun, C.S., 2002, “ Çayırhan Uçucu Külünün Betonun Mekanik Özelliklerine Etkisi ve Etkinlik Faktörünün İncelenmesi “, İstanbul Teknik Üniv., Yüksek Lisans Tezi
- Tüfekçi, M., Pekşin, H., “ Analitik Kimya laboratuvarı, Kimya Sanat Enstitüsü Yay., 129-131
- Türker, P., Erdoğan, B., Katnaş, F., Yeğinbalı, A., 2003, “ Türkiye’deki Uçucu Küllerin Sınıflandırılması ve Özellikleri “, TÇMB
- Tütünlü, F., Atalay, Ü., 2001,” Utilization of Fly Ash in Manufacturing of Building Bricks.”, International Ash Utilization Symposium,USA
- Uçar, R., 2005, “ Seyitömer Termik Santral Kazan Altı Küllerinden Karbon Kazanımı.”, Osmangazi Üniv., Yüksek Lisans Tezi
- Usmen, M., 1978, “ Properties and Engineering Behaviour of Coal Waste Used in Road Construction.”, International Conference on the use of by-products and waste in Civil Engineering, 20 p. 487
- Wang, Y., Ren, D., Xie, H., 1995, “ Emission Laws and Distribution of Trace Elements during Coal Combustion.”, Mine Environ. Prot. 9, 25-29

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Wangen, L.E., Williams, M.D, 1978, “ Elemental Deposition Downwind of a Coal-Fired Power Plant.”, Water, air and Soil Pollution, 10, 33-44
- Wanzura, F., Wendt,B., 2003, “ Influence of the use of secondary materials on the levels of heavy metals in Portland cement clinkers and cements. “, ZKG International, 56, 53-59
- Wei, L.H., Naik, T.R., 1994, “ Construction Materials Made with Coal Combustion By-Products “, Cement concrete and aggregates, No:1, 36-42
- Wesche, K., 1991, “ Fly Ashes in Concrete: Properties and Performance, E&fn Spon, RILEM, London
- Xu, M.,Yan,R., Zheng, C., 2003, “ Status of trace element emission in a coal combustion process: a review.”, Fuel Processing Technology,Vol.85, 215-237
- Yan, R., Zeng, H., Ouyang, Z., 1995, “The mode of occurrence and concentration of trace elements in several typical Chinese coals.”, Anal. Lab. 14, 43-47
- Yan, R., Gauthier, D., Flamant, G., Peraudeau, G., 2001, “ Fate of Selenium in Coal Combustion: Volatilization and Speciation in the Flue Gas.”, environ. Sci. Technol. 35, 1406-1410
- Zouboulis, A.I., Tzimou, T.R., 1990, “ Fly Ash Utilization in Environmental Engineering the Case of Greece.”, Reclamation, Treatment and Utilization of Coal Mining Wastes, Rainbow, Balkema, Rotterdam, 493-499