



Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi <https://dergipark.org.tr/tr/pub/vyyumfd>



Çimento da Cr (VI) iyonunun indirgenmesi ve çimento özellikleri üzerine etkilerinin araştırılması

Emre AKKEÇİ^a, Vahap YÖNTEN^{a*}

^a Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye, ORCID: 0000-0002-5514-404X

^b Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye, ORCID: 0000-0003-3069-6371

ÖZET

Çimento suyla temas ettiğinde içeriğindeki Cr(VI) suda çözünmekte ve deriye teması sonucunda kontakt dermatite neden olabilmektedir. Çimentodaki Cr(VI) varlığı nedeniyle oluşabilecek sağlık sorunlarını kontrol altına alabilmek ve azaltmak için yasal tedbirler alınmaktadır. Avrupa Parlamentosunca hazırlanan 2003/53/EC direktifinde, hidrasyon sonrası çimentoda Cr(VI) içeriği üst limiti 2 ppm olarak belirlenmiş ve bu değerin üzerinde Cr(VI) içeren çimentonun AB satışı 17 Ocak 2005 tarihinden itibaren yasaklanmıştır. Ülkemizde ise elleçleme esas torbalı çimentolarda Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlaması yönetmeliği Ek 17, 47. maddesinde çimentoda bulunan çözülebilir kromun 2 ppm'den küçük olması gerektiği belirtilmektedir.

Bu çalışmada, indirgen kimyasallar kullanılarak çimentodaki Cr(VI)'yı indirgeme etkinlikleri belirlenmiştir. Çimentodaki Cr(VI) miktarını yasal sınır olan 2 ppm değeri altına indirmek için kimyasal indirgen olarak demir sülfat monohidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), demir sülfat tetrahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), demir sülfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), çimento olarak da 40.26 ppm krom içeriği olan CEM I 42.5 R portland tip çimento kullanılmıştır. İndirgeme sonrasında çimentonun fiziksel ve kimyasal özelliklerine yönelik değişiklikler incelenmiştir. Yapılan çalışmada sonuç olarak kullanılan indirgenlerin hepsinin çimentoda Cr(VI)'yı indirgeme etkinliğinin olduğu görülmüştür. Kütlece % 0.2 kullanıldığında Cr(VI) miktarının 0.34 ppm değerlerine kadar düşmesi, diğer kimyasallara göre indirmek için daha az miktarda kullanılması ve çimento özellikleri üzerindeki değişikliklerin makul seviyelerde görülmesi nedeniyle demir sülfat heptahidratın daha etkili indirgen olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çimento, Dermatit, İndirgeme, Krom (VI).

Ionic Cr(VI) reduction in production of cement and investigation of its effects on cement properties

Emre AKKEÇİ^a, Vahap YÖNTEN^{a*}

^a Department of Chemical Engineering, The Institution of Science, Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye, ORCID: 0000-0002-5514-404X

^b Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye, ORCID: 0000-0003-3069-6371

ABSTRACT

When cement comes into contact with water, the Cr(VI) it contains dissolves in water and may cause contact dermatitis as a result of skin contact. Legal measures are taken to control and reduce health problems that may occur due to the presence of Cr (VI) in cement. In the 2003/53/EC directive prepared by the European Parliament, the upper limit of Cr(VI) content in cement after hydration was determined as 2 ppm and EU sales of cement containing Cr(VI) above this value were prohibited as of 17 January 2005. In our country, it is stated that the soluble chromium contained in the cement should be less than 2 ppm in the Article 47 of Annex 17 of the Regulation on Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals in bagged cements for handling.

In this study, reducing activities of Cr(VI) in cement were determined by using reducing chemicals. In order to reduce the amount of Cr(VI) in cement below the legal limit of 2 ppm, iron sulfate monohydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), iron sulfate tetrahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ferrous sulfate heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), and 40.26 ppm cement as cement. CEM I 42.5 R portland type cement with chromium content was used. Changes in the physical and chemical properties of cement after reduction were investigated. As a result, it was observed that all of the reducers used in the study had a reducing efficiency of Cr(VI) in cement.

It has been determined that ferrous sulfate heptahydrate is a more effective reducing agent, since the amount of Cr(VI) is reduced to 0.34 ppm when 0.2% by mass is used, less amount is used for reduction compared to other chemicals, and changes on cement properties are observed at reasonable levels.

Keywords: *Cement, Dermatitis, Reduction, Chromium (VI).*

1. Giriş

Çimento, hava ve su ile teması sonucunda sertleşebilen, sertleştikten sonra belirli sabit bir dayanımı ve hacmi olan “Hidrolik Bağlayıcı”dır [1]. Çimento, insanlık tarihinde geçmişten bu güne kadar gelişimini sürekli devam ettiren, yapı endüstrisinin ana hammaddesi olup, kullanımı giderek artış göstermektedir. Ülkemizde çimento sektörü 21 öğütme tesisi, 55 entegre fabrika olmak üzere toplamda 76 çimento üretim tesisiyle faaliyetini sürdürmektedir [2].

Yapı endüstrisinde kullanılan çimentoda Cr(VI) içeriği, öncelikli olarak hammaddeden ve ikincil olarak döner fırındaki yüksek sıcaklıkta ve oksijenli ortamda oluşmaktadır. Bu nedenle alternatif hammadde ve kullanılan yakıt içeriğindeki krom muhtevasının kontrolü son derece önemlidir [3]. Bunun yanında, öğütme işlemlerinde ise değirmende krom alaşımli plakalar ve bilyaların kullanılması, katkı olarak puzolan ve yüksek fırın cürufu kullanılması, priz düzenleyici olarak alçıtaşı gibi krom içeren maddeler kullanılması, öğütme kolaylaştırıcılar, çimentonun pH'ı ve çimento çıkış sıcaklığını kontrol altında tutabilmek için sisteme verilen su metalik kromun Cr(VI)'ya yükseltgenmesine sebep olarak gösterilebilir [4]. Cr(VI) toksik özelliği nedeniyle deriye teması sonucunda insan sağlığı için ciddi olumsuz etkiler gösterebilmektedir. Bu nedenle çimentodaki Cr(VI) varlığı dermatit hastalığının en büyük kaynaklarından [5]. İran'da yapılan bir çalışmada çimento fabrikasında çalışan, yaşları 21-60 arasında değişen, 542 çalışandan 153'ünde dermatit tespit edilmiştir. En çok etkilen bölgenin ise avuç içleri olduğu görülmüştür [6]. Bu kapsamda insan ve çevre sağlığını etkileyecek durumlar için yasal tedbirler alınmaktadır. Çimentoda Cr(VI) varlığı nedeniyle meydana gelen sağlık sorunları azaltmak, kontrol altına alabilmek için Avrupa Parlamentosu tarafından hazırlanan 2003/53/EC direktifinde, hidrate olmuş çimentoda Cr(VI) içeriği maksimum 2 ppm olarak belirlenmiş ve bu değer üzerinde Cr(VI) içeren çimentonun AB satışı 17 Ocak 2005 tarihinden itibaren yasaklanmıştır. Ülkemizde ise elleçleme esas torbalı çimentolarda Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlaması yönetmeliği Ek 17, 47. maddesinde çimentoda bulunan çözülebilir kromun 2 ppm'den küçük olması gerektiği belirtilmektedir. Literatürde krom kirliliğini önlemek ve bertarafına yönelik birçok çalışma mevcuttur. Krom kirliliğinin bertarafı için kimyasal çöktürme, adsorbsiyon, iyon değiştirme, indirgeme gibi birçok kimyasal ve fiziksel yöntem uygulanmaktadır.

Kromatın, baryum ve kurşun gibi maddelerle çökeltilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Askorbik asit ve kükürt içeren bileşiklerle krom indirgenmesi yöntemi, Demir sülfatın, teknik ve dermatolojik nedenlerle indirgenmesi. İyon değiştiricilerin (iyon eşanjörü) reçinelerinin, kromatı bağlayıcı özelliği olduğu tespit edilmiştir. EDTA da (etilen diammin tetra asetik asit) aynı şekilde kullanılmıştır [7]. Yapılan bir çalışmada, Manisa-Gördes bölgesine ait klinoptilolit tipi zeolitlerin doğal halde ve aktive edilerek, çimento süspansiyonlarında bulunan Cr +6 ve Cr +3 bileşiklerini adsorblama kapasitesi araştırılmıştır. Adsorbsiyon kapasitesini artırmak amacı ile klinoptilolitlere ısı, asit ve baz aktivasyonu uygulanmıştır. Isıl aktivasyonda kalsinasyon sıcaklıkları 400°C, 500°C ve 600°C olarak seçilmiş ve kalsinasyon sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Asit aktivasyonunda HNO₃ ve H₂SO₄, baz aktivasyonunda KOH ve NaOH kullanılmıştır. Çalışmanın iki amacından biri, demir sülfatla kromu +6'dan +3'e indirgenen çimentoya zeolit ilavesiyle kromun +3 formunda adsorblanarak yeniden oksidasyonunun önlenmesi, diğeri ise +6 formundaki kromun adsorblanmasının araştırılmasıdır. Bu amaçlarla klinoptilolitler, Cr (+ VI) değeri 2 ppm ve 14 ppm olan CEM I tipi katkısız çimentolara % 5, % 10, % 20 ve % 40 oranlarında eklenerek 6 ay süresince krom analizleri yapılmıştır [8].

Çimentodaki Cr(VI)'nın kimyasal indirgenmesi ilk olarak Burchhardt tarafından demir sülfat (FeSO₄) kullanılarak yapılmıştır. Yılmaz ve ark. (2007) tarafından çimento süspansiyonlarında Cr(VI)'nın farklı indirgenler karşısında indirgenme özellikleri konulu çalışma gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Cem I 42,5 R portland tip çimento kullanılmış, indirgen kimyasal olarak ise demir (II) sülfat heptahidrat, sodyum ditiyonit, sodyum metabisülfid ve sodyum tiyosülfat kullanılmıştır. Yapılan çalışmada kullanılan her bir kimyasalın Cr(VI)'yı indirgeme kapasitelerinin olduğu yalnız demir (II) sülfat heptahidrat ve sodyum ditiyonit'in diğer kimyasallara göre daha verimli oldukları görülmüştür. Sodyum metabisülfid ve sodyum tiyosülfat'ın Cr(VI)'yı düşük miktarlarda indirgemesi bu indirgenlerin çimentoda Cr(VI) giderilmesi için kullanılmayacağını göstermiştir. Sodyum ditiyonit kimyasal

indirgeni Cr (VI)'nın giderilmesinde verimli gözükse de raf ömrü süresinde indirgeme verimini kaybetmesi kullanımının uygun olamayacağını göstermiştir. Özetle çalışmada kullanılan kimyasal indirgenler içerisinde demir (II) sülfat heptahidrat'ın diğer indirgenlere göre daha verimli ve kararlı yapıda olması, kullanımın en uygun indirgen olacağını göstermiştir. [9]. Tunç (2007), tarafından çimentolarda çözünebilen Cr(VI) giderimi konulu çalışma gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Cem I 42,5 R tip çimento kullanılmış, indirgen kimyasal olarak ise demir sülfat heptahidrat, demir sülfat monohidrat, sodyum ditiyonit, lignin, hidrazin monohidrat, kalay(II) klorür dihidrat kullanılmıştır. Bu çalışmada Cr(VI) miktarını 2 ppm değerinin altına düşürebilmek için demir sülfat heptahidrat kullanım miktarı kütlece %0,20, demir sülfat monohidrat kullanım miktarı ise kütlece %0,15 olarak tespit edilmiştir. Kimyasal indirgenlerin kullanımı sonrasında beton dayanımlarına olan etkileri incelenmiş herhangi bir olumsuzluğa rastlanılmamıştır. Aksine beton dayanımlarında olumlu yönde artış sağlandığı belirlenmiştir. Kalay(II) klorür dihidrat kütlece %0,035 ilave edilerek Cr(VI) miktarı 2 ppm değerinin altına düşürülmüştür. İndirgeme sonrasında çimento dayanımında artış, priz sürelerinde ise kısalma olduğu belirlenmiştir. Yalnız kalay elementinin ağır metal olması nedeniyle çevrede olumsuz yönde etki gösterebileceği düşünülerek uygun bir indirgeyici olarak kullanımının zor olacağı belirtilmiştir. Sodyum ditiyonit kütlece %0,12 ilave edilerek Cr(VI) miktarı 2 ppm değerinin altına düşürülmüştür. İndirgeme sonrasında çimento dayanımında artış, priz sürelerinde ise kısalma olduğu belirlenmiştir. Yalnız sodyum ditiyonit indirgeninin kötü, ağır bir kokuya sahip olması nedeniyle kullanımının zor olacağı belirtilmiştir. Hidrazin monohidrat sıvı olması nedeniyle harç suyu içerisine hacimce %0,26-0,27 aralığında ilave edilerek Cr(VI) miktarı 2 ppm değerinin altına düşürülmüştür. İndirgeme sonrasında beton dayanımında düşüş, priz sürelerinde ise uzama olduğu belirlenmiştir. Lignin likörü miktarı kütlece %2,6-2,8 aralığında ilave edilerek Cr(VI) miktarı 2 ppm değerinin altına düşürülmüştür. İndirgeme sonrasında beton dayanımında düşüş, priz sürelerinde ise uzama olduğu belirlenmiştir. Çalışmada lignin katı ve sıvı olarak kullanılmıştır. Katı lignin kullanımı priz sürelerinde uzamaya neden olduğu için indirgeyici olarak kullanılmasının ancak çimentoya bir priz hızlandırıcı ilavesiyle mümkün olabileceği belirtilmiştir. Lignin kullanım miktarının düşük olması, kâğıt fabrikalarından temininin kolay ve ucuz olması gibi avantajları nedeniyle çimentoda krom indirgeyici olarak kullanımının daha uygun olacağı belirtilmiştir. [10]. Oruç (2009), tarafından çimentoda Cr(VI) muhteviyatı konulu çalışma gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Cem I 42,5 R portland tip çimento kullanılmış, indirgen kimyasal olarak ise demir (II) sülfat heptahidrat, sodyum ditiyonit, sodyum metabisülfid ve sodyum tiyosülfat kullanılmıştır. Yapılan çalışmada kullanılan her bir kimyasalın Cr(VI)'yı indirgeme kapasitelerinin olduğu yalnız demir (II) sülfat heptahidrat ve sodyum ditiyonit'in diğer indirgenlere göre daha verimli oldukları görülmüştür. Sodyum metabisülfid ve sodyum tiyosülfat'ın Cr(VI)'yı çimentoya %5 gibi yüksek oranlarda katılmasına rağmen düşük miktarlarda indirgemesi bu indirgenlerin çimentoda Cr(VI) giderilmesi için kullanılamayacağını göstermiştir. Sodyum ditiyonit kimyasal indirgeni Cr(VI)'nın giderilmesinde verimli gözükse de bu maddenin nemli ortamlarda saklandığında indirgeme özelliğini önemli miktarda kaybetmesi kullanımının çok uygun olamayacağını göstermiştir. Özetle çalışmada kullanılan kimyasal indirgenler içerisinde demir (II) sülfat heptahidrat'ın diğer indirgenlere göre daha verimli ve miktar olarak %0,1-0,2 seviyelerinde kullanıldığında tüm kromatın indirgenmesi için yeterli olması nedeniyle en uygun indirgen olacağı belirtilmiştir [11].

Sektörde Cr(VI) sorununu gidermek için kullanılan teknolojik bir yöntem olan indirgeme, uygun indirgenler vasıtasıyla suda çözünebilirliğe sahip olan Cr(VI) bileşiklerinin suda çözünmeyen Cr(III) formuna dönüştürülmesi şeklinde yapılmaktadır [11]. Çimentodaki Cr(VI)'nın kimyasal indirgenmesi ilk olarak Burchhardt tarafından demir sülfat ($FeSO_4$) kullanılarak yapılmıştır. Literatürdeki diğer çalışmalara bakıldığında ise; Çimentoda Cr(VI)'nın indirgenmesi ve beton özellikleri üzerine etkileri konulu çalışmada CEM I 32.5 R tip çimento kullanılmış, indirgen kimyasal olarak ise Demir (II) sülfat tercih edilmiştir. Demir (II) sülfat çimento ağırlığının % 0.2-% 0.6'sı kadar ilave edilmiştir. Kullanılan kimyasal indirgen ile çimentoda bulunan Cr(VI) değeri yasal sınır olan 2 ppm değerinin altına düşürülmüştür. Çimentonun fiziksel, kimyasal özellikleri ve beton çalışmalarında herhangi bir olumsuz bulguya rastlanılmamıştır [12]. Çimento süspansiyonlarında Cr(VI)'nın farklı indirgenler karşısında indirgenme özellikleri konulu çalışmada Cem I 42.5 R portland tip çimento

kullanılmış, indirgen kimyasal olarak ise demir (II) sülfat heptahidrat, sodyum ditiyonit, sodyum metabisülfid ve sodyum tiyosülfat kullanılmıştır. Yapılan çalışmada kullanılan her bir kimyasalın Cr(VI)'yı indirgeme kapasitelerinin olduğu yalnız demir (II) sülfat heptahidrat ve sodyum ditiyonit'in diğer kimyasallara göre daha verimli oldukları görülmüştür. Sodyum metabisülfid ve sodyum tiyosülfat'ın Cr(VI)'yı düşük miktarlarda indirgemesi bu indirgenlerin çimentoda Cr(VI) giderilmesi için kullanılamayacağını göstermiştir. Sodyum ditiyonit kimyasal indirgeni Cr(VI)'nın giderilmesinde verimli gözükse de raf ömrü süresinde indirgeme verimini kaybetmesi kullanımının uygun olamayacağını göstermiştir [13]. Çimentoda Cr(VI) muhteviyatı konulu çalışmada Cem I 42.5 R portland tip çimento kullanılmış, indirgen kimyasal olarak ise demir (II) sülfat heptahidrat, sodyum ditiyonit, sodyum metabisülfid ve sodyum tiyosülfat kullanılmıştır. Yapılan çalışmada kullanılan her bir kimyasalın Cr(VI)'yı indirgeme kapasitelerinin olduğu yalnız demir (II) sülfat heptahidrat ve sodyum ditiyonit'in diğer indirgenlere göre daha verimli oldukları görülmüştür. Sodyum metabisülfid ve sodyum tiyosülfat'ın Cr(VI)'yı çimentoya % 5 gibi yüksek oranlarda katılmasına rağmen düşük miktarlarda indirgemesi bu indirgenlerin çimentoda Cr(VI) giderilmesi için kullanılamayacağını göstermiştir. Sodyum ditiyonit kimyasal indirgeni Cr(VI)'nın giderilmesinde verimli gözükse de bu maddenin nemli ortamlarda saklandığında indirgeme özelliğini önemli miktarda kaybetmesi kullanımının çok uygun olamayacağını göstermiştir [14]. Bu çalışmada temin edilebilirlikleri uygun olan demir sülfat monohidrat, demir sülfat tetrahidrat ve demir sülfat heptahidrat indirgenlerinin Cr(VI)'yı indirgeme etkinliklerinin belirlenmesi, indirgeme sonrası çimentonun kimyasal ve fiziksel özelliklerindeki değişimlerin belirlenmesi ve indirgenme çalışmalarını ekonomik açıdan değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Bu çalışma kapsamında çimentoda Cr(VI) iyonunun indirgenmesi, çimento özellikleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesi için kullanılan malzeme ve yöntemler aşağıda belirtilmiştir.

2.1.1. Çimento

Çalışmada, Van çimento fabrikasında üretilen TS EN 197-1 [14] uygun CEM I 42,5 R tipi portland çimentosu kullanılmıştır. Çimentonun fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları aşağıda yer alan Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Çimentonun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kimyasal Özellikler	
Bileşen	%
SiO ₂	19.73
Al ₂ O ₃	5.17
Fe ₂ O ₃	3.11
CaO	60.45
MgO	3.98
SO ₃	2.8
K ₂ O	0.72
Na ₂ O	0.36
Kızdırma Kaybı	3.58
Fiziksel Özellikler	
Blaine [cm ² /g]	3827
Priz başlama süresi [dak.]	170
Priz sonu süresi [dak.]	220
Özgül Ağırlık [g/cm ³]	3.09

Basınç Dayanımı[MPa]	
1 günlük	14.3
2 günlük	30.6
7 günlük	49.0
28 günlük	56.6

2.1.2. İndirgeyici Kimyasallar

Bu çalışmada Ekmekçioğulları ve ERD kimya firmalarından temin edilen kimyasal indirgenler, Demir Sülfat Heptahidrat, Demir Sülfat Tetrahidrat ve Demir Sülfat Monohidrat kullanılmıştır. İndirgenlerin kimyasal analizleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. İndirgenlerin kimyasal özellikleri

Bileşen [%]	Demir Sülfat Monohidrat	Demir Sülfat Tetrahidrat	Demir Sülfat Heptahidrat
SiO ₂	0.16	0.08	0.06
Al ₂ O ₃	0.06	0.05	0.04
Fe ₂ O ₃	44.22	37.57	40.72
CaO	0.65	0.85	0.73
MgO	0.51	0.38	0.49
SO ₃	2.41	2.61	1.63
K ₂ O	0.03	0.05	0.08
Na ₂ O	0.02	0.01	0.04
KK	51.91	58.21	55.82

2.1.3. Kullanılan cihazlar

Çalışma kapsamında tartım işlemleri için SARTORIUS marka CP 224 S model hassas terazi kullanılmıştır. Kimyasal tüm analizler için PANALYTICAL marka CUBIX model floresan spektrometre cihazı kullanılmıştır. Cr(VI) analizleri için HACH DR 2700 marka taşınabilir model UV-VIS spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Cr(VI) tayininde BIOSAN marka MHS 300 model manyetik karıştırıcı, THERMO marka ORIUN model pH metre, KNF marka vakum pompası kullanılmıştır. Çimentonun fiziksel özelliklerinin tayini ve beton çalışmalarında ise, ASTEK marka AS-BL01 model blaine cihazı, ASTEK marka MVP-6DC model piknometre, ASTEK marka ASV8 model vicat havuzu, ATOM TEKNİK marka 2005 model harç karıştırma cihazı, ASTEK marka ŞM-196 model beton sarsma cihazı, WEISS marka WK 111-60 model rutubet kabini, KERN marka PCB 6000 model terazi, ASTEK marka kür havuzu, ASTEK marka çimento beton presi kullanılmıştır.

2.2. Metot

Çalışmada öncelikli olarak Van Çimento fabrikasından temin edilen CEM I 42.5 R portland tip çimento referans kabul edilmiş, tüm kimyasal ve fiziksel analizleri yapılarak suda çözünen Cr(VI) miktarı tespit edilmiştir. Referans çimentoda belirlenen Cr(VI) miktarına yönelik, yasal sınır olan 2 ppm değeri altı için, temin edilen kimyasal indirgenler yüzde ağırlıkça ikame edilerek numunelendirme yapılmıştır. Kullanılan kimyasal indirgenler için optimum miktar belirlenmiştir. Referans çimento dâhil olmak üzere toplamda 10 adet numune oluşturulmuştur. Hazırlanan numunelerin homojenizasyonu sağlanarak Cr (VI) miktarları tespit edilmiştir. Cr (VI) tayini TS EN 196-10 [15] standardına göre, difenil karbazit metoduyla gerçekleştirilmiştir. Referans ve hazırlanan numuneler için TS-EN 196-3 [16] kapsamında priz süresi tayini, TS EN 196-1 [17] kapsamında basınç dayanım Tayini, TS EN 196-2 [18] kapsamında çimentonun kimyasal analizleri yapılmıştır.

2.3. Krom (VI) Tayini

Çimentoda suda çözünen Cr(VI) tayini TS EN 196-10 standardına uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan numunelerden her biri için 25 ± 0.01 gr çimento tartılarak (M) 100 ml'lik behere konulmuştur. Üzerine 50 ml saf su ilave (V1) edilmiştir. Beher içindeki çözeltinin içine manyetik balık bırakılmış, beher saat camı ile kapatılarak manyetik karıştırıcı ile 15 ± 1 dakika karıştırılmıştır. Sonrasında çözelti mavi bant filtre kağıdından geçirilerek süzüntü elde edilmiştir. Süzüntünün renginin çok açık sarı olup olmadığı kontrol edilerek seyreltme işlemi süzüntünün rengine göre belirlenmiştir. İki adet 50 ml'lik beher hazırlanarak birinin içine 5 ml süzüntü (V2) diğerine ise 5 ml su konulmuştur. Sonrasında ise iki beherin içerisine 5 ml difenil karbazit indikatörü ilave edilmiştir. Su ile indikatör karıştırılan beher, referans olarak ayrılmıştır. 20 ml saf su iki behere de eklenerek pH 2.10-2.50 olacak şekilde 1.0 molar hidroklorik asit ile pH düzeyi ayarlanmıştır. Uygun hacimde balon joje kullanılarak (V3) beherler balon joje içine dökülmüş, pH tampon çözeltisi ile istenilen hacme tamamlanmıştır. Absorbans değeri spektrometrede ölçülerek kalibrasyon grafiğinden konsantrasyon değeri (C) otomatik olarak hesaplatılmıştır. Çimentonun Cr(VI) miktarı ağırlıkça (kuru) yüzde olarak aşağıdaki formülle elde edilmiştir. Hesaplanan değeri ppm cinsinden göstermek için % kütle 10.000 ile çarpılmıştır.

$$\text{Cr(VI)} = C \times (V1/M) \times (V3/V2) \% \text{ ppm}$$

M: Çimento ağırlığı, g

C: Spektrofotometrede okunan değer, mg/L

V1:Çimento içerisine eklenen su, ml

V2:Beher içerisine alınan süzüntü miktarı, ml

V3:karışımın seyreltildiği balon hacmi, ml

3. Sonuçlar ve Tartışma

Bu bölümde referans olarak kabul edilen CEM I 42.5 R portland tip çimentosuna ait suda çözünen Cr(VI) miktarı, farklı kimyasal indirgenler ikame ederek hazırlanan numunelere ait suda çözünen Cr(VI) miktarları, fiziksel ve kimyasal analizleri, basınç dayanım tayinleri, priz süresi tayinleri ve kullanılan indirgenler için maliyet analizleri belirlenmiş elde edilen sonuçlar verilmiştir. Referans çimento için priz süresi tayinleri yapılmıştır. Priz başlangıç süresi 170 dakika, priz bitiş süresi ise 220 dakika olarak tespit edilmiştir. Sonrasında üç farklı kimyasal indirgen kullanılarak hazırlanan 9 adet numune için priz süresi tayinleri yapılmıştır. Referans numuneye göre hem priz başı hem de priz sonu süreleri uzamıştır. Priz sürelerindeki değişim, indirgeyici olarak kullanılan referans çimento ya ağırlıkça % olarak ilave edilen kimyasal miktarına göre, priz başı süresinde %3-18 aralığında, priz sonu süresinde ise %3-15 aralığında artış göstermiştir. TS EN 197-1 standardına göre priz başlama süresi en az 1 saat, priz bitiş süresi ise en fazla 10 saat olup indirgeme çalışmalarında standart dışı bir değerle karşılaşılmamıştır [14].

3.1. Cr (VI) Tayini

İlk olarak referans çimento için suda çözünen Cr(VI) tayini yapılmıştır. Cr(VI) miktarı 40.26 ppm olarak tespit edilmiştir. Hazırlanan numuneler için homojenizasyon sağlanarak suda çözünen Cr(VI) miktarları belirlenmiştir.

3.1.1. Demir sülfat monohidrat kullanımı ile Cr(VI) indirgeme

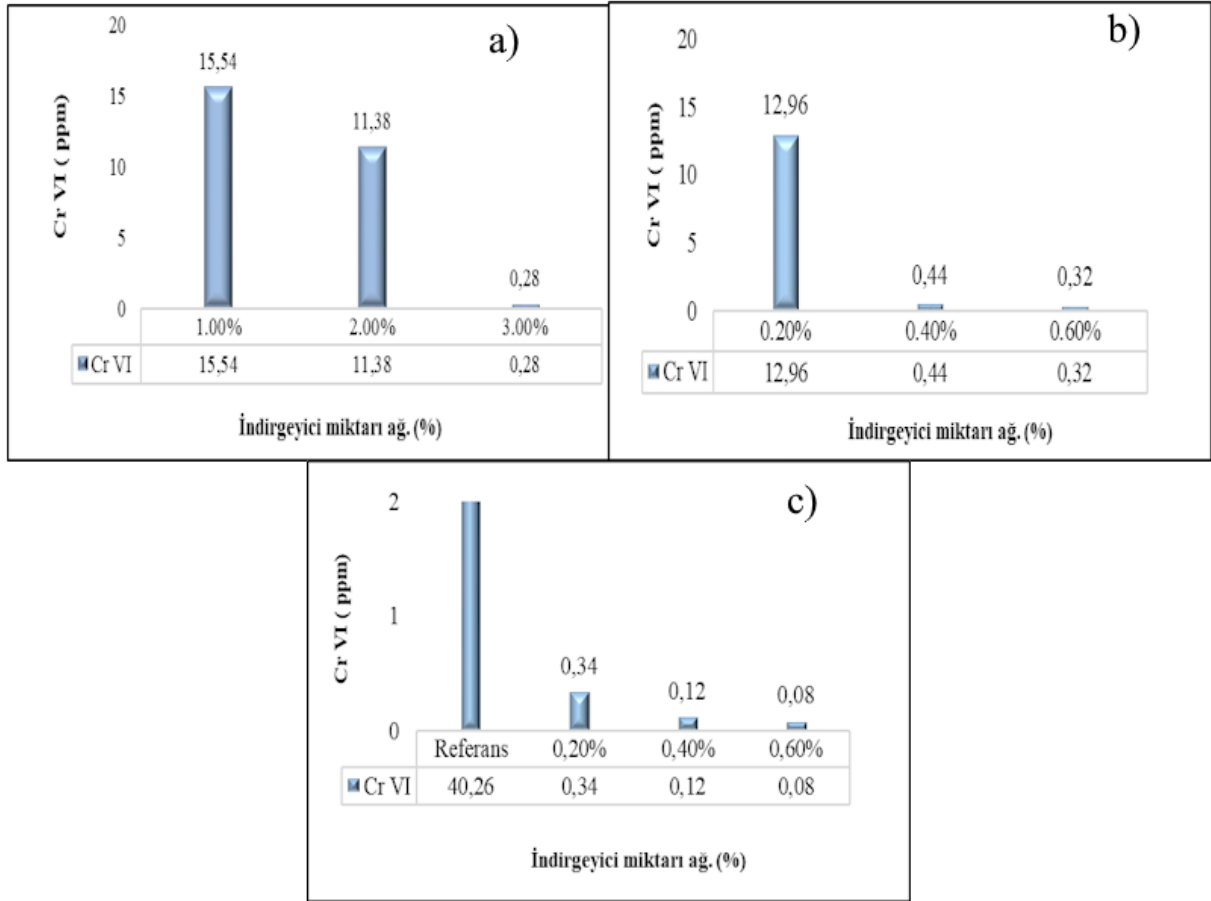
Referans çimentoya demir sülfat monohidrat ağırlıkça % 1, % 2, % 3 olarak ilave edilerek numunelendirme yapılmıştır. Hazırlanan numunelerin homojenizasyonu sağlanarak suda çözünen Cr(VI) miktarları belirlenmiştir. Ağırlıkça % 3 olarak ilave edilen indirgeyici ile Cr(VI) miktarı 2 ppm'in altına düşürülmüş ve 0.28 ppm olarak tespit edilmiştir. Kullanılan kimyasal indirgeyici yüzdesine bağlı olarak tespit edilen Cr(VI) miktarlarına ait veriler Şekil 1 a) 'da gösterilmiştir.

3.1.2. Demir sülfat tetrahidrat kullanımı ile Cr(VI) indirgeme

Referans çimentoya demir sülfat tetrahidrat ağırlıkça % 0.2, % 0.4, % 0.6 olarak ilave edilerek numunelendirme yapılmıştır. Hazırlanan numunelerin homojenizasyonu sağlanarak suda çözünen Cr(VI) miktarları belirlenmiştir. Ağırlıkça % 0.4 olarak ilave edilen indirgeyici ile Cr(VI) miktarı 2 ppm'in altına düşürülmüş ve 0.44 ppm olarak tespit edilmiştir. Kullanılan kimyasal indirgeyici yüzdesine bağlı olarak tespit edilen Cr(VI) miktarlarına ait veriler Şekil 1 b) 'de gösterilmiştir.

3.1.3. Demir sülfat heptahidrat kullanımı ile Cr(VI) indirgeme

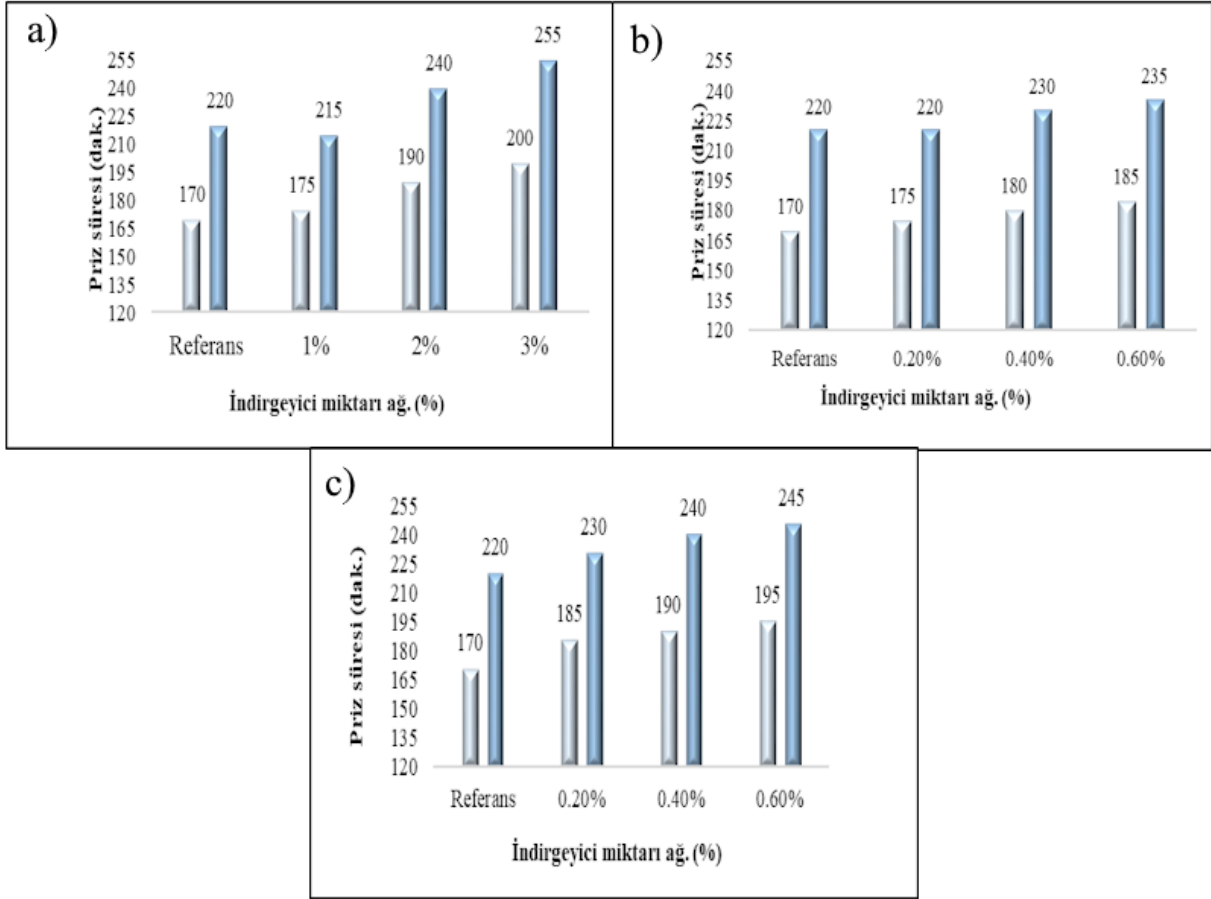
Referans çimentoya demir sülfat heptahidrat ağırlıkça % 0.2, % 0.4, % 0.6 olarak ilave edilerek numunelendirme yapılmıştır. Hazırlanan numunelerin homojenizasyonu sağlanarak suda çözünen Cr(VI) miktarları belirlenmiştir. Ağırlıkça % 0.2 olarak ilave edilen indirgeyici ile Cr(VI) miktarı 2 ppm'in altına düşürülmüş ve 0.34 ppm olarak tespit edilmiştir. Kullanılan kimyasal indirgeyici yüzdesine bağlı olarak tespit edilen Cr(VI) miktarlarına ait veriler Şekil 1 c) 'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Kimyasal indirgenlerin Cr(VI) indirgeme grafikleri a) Demir sülfat monohidrat kullanımı ile b) Demir sülfat tetrahidrat kullanımı ile c) Demir sülfat heptahidrat kullanımı ile indirgeme.

3.2. Priz Süresi

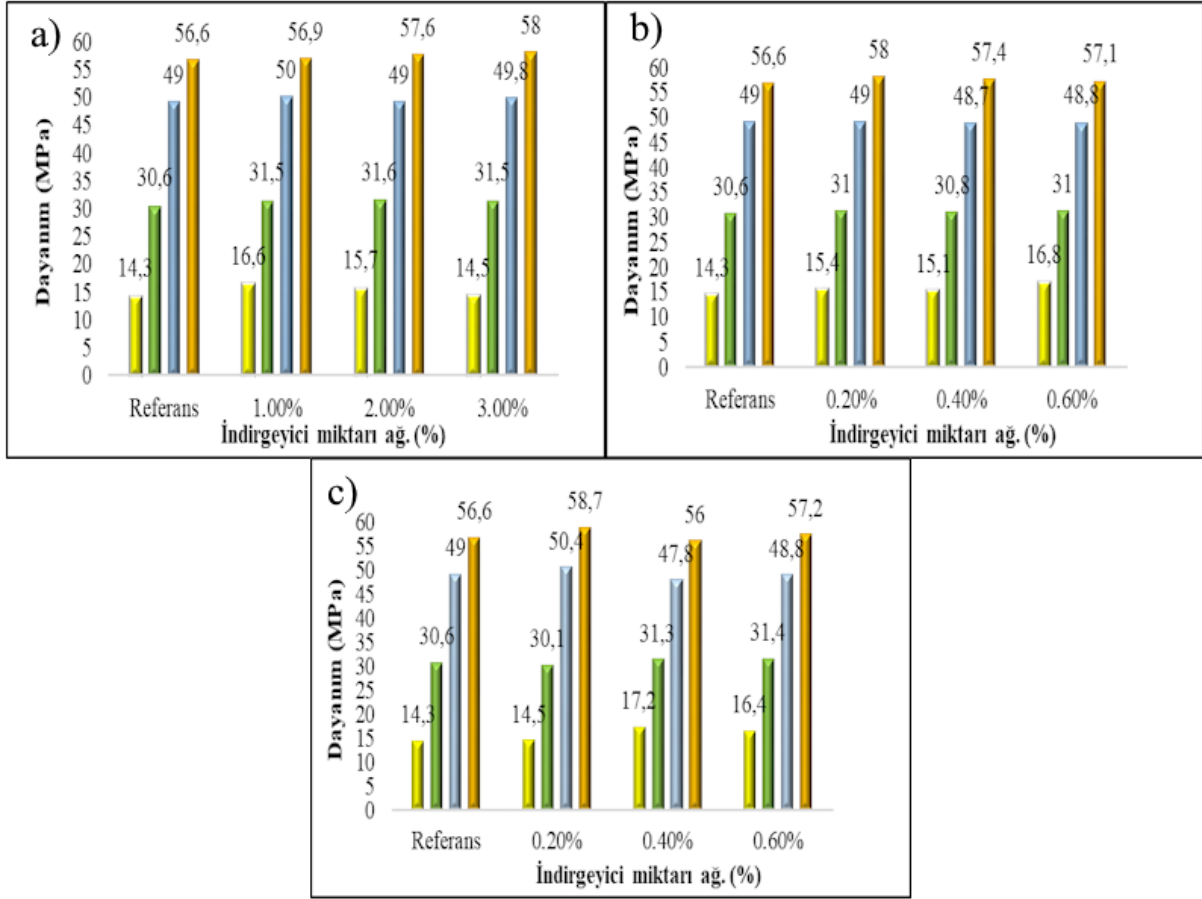
Referans çimento için priz süresi tayinleri yapılmıştır. Priz başlangıç süresi 170 dakika, priz bitiş süresi ise 220 dakika olarak tespit edilmiştir. Sonrasında üç farklı kimyasal indirgen kullanılarak hazırlanan 9 adet numune için priz süresi tayinleri yapılmıştır. Referans numuneye göre hem priz başı hemde priz sonu süreleri uzamıştır. Priz sürelerindeki değişim, indirgeyici olarak kullanılan referans çimento ya ağırlıkça yüzde olarak ilave edilen kimyasal miktarına göre, priz başı süresinde % 3-18 aralığında, priz sonu süresinde ise % 3-15 aralığında artış göstermiştir. Referans çimento ve indirgeme çalışması yapılan numuneler için priz süresi tayinlerine ait veriler Şekil 2’ de gösterilmiştir.



Şekil 2. Kimyasal indirgenlerin kullanımı ile priz süresi değişimi Cr(VI) indirgeme grafikleri a) Demir sülfat monohidrat kullanımı ile b) Demir sülfat tetrahidrat kullanımı ile c) Demir sülfat heptahidrat kullanımı ile priz süresi değişimi.

3.3. Dayanım Tayini

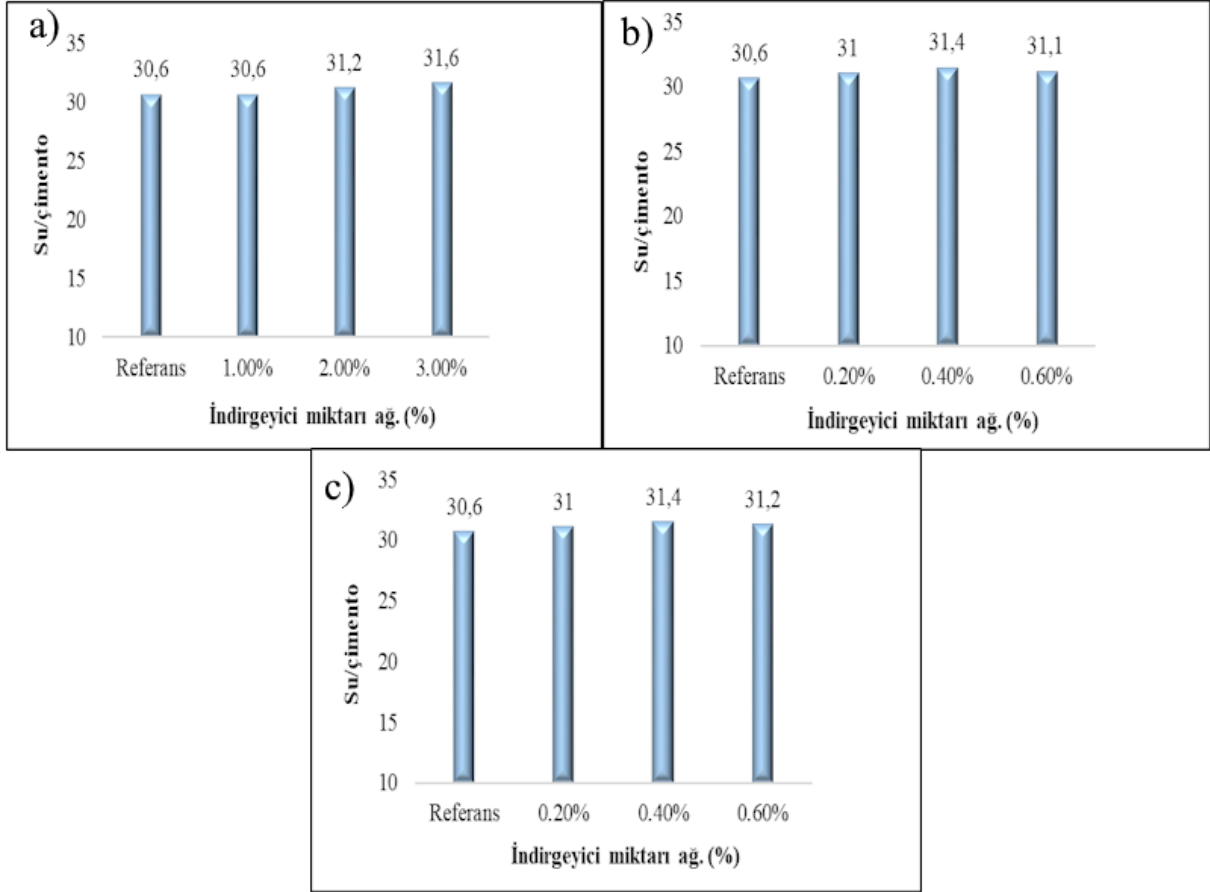
Referans numune için harç ile yapılan çalışmalarda 1,2,7,28 günlük basınç dayanım tayinleri belirlenmiştir. 1 günlük 14.3 MPa, 2 günlük 30.6 MPa, 7 günlük 49 MPa ve 28 günlük dayanımı 56.6 MPa olarak tespit edilmiştir. Sonrasında her indirgen için 3 adet olmak üzere toplamda 9 adet numune için basınç dayanım tayinleri yapılmıştır. Referans çimento dayanımlarına kıyasla diğer hazırlanan numunelerin dayanımlarında herhangi bir olumsuzluğa rastlanılmamıştır. Kullanılan indirgeyici ile suda çözünen Cr(VI) değerleri yasal sınır olan 2 ppm değerinin altına düşürüldüğü numunelerde 28 günlük son dayanımları, demir sülfat monohidrat indirgeyicisi için % 2.5, demir sülfat tetrahidrat için % 1.5, demir sülfat heptahidrat için ise % 3.7 artış gösterdiği tespit edilmiştir. Referans çimento ve indirgeme çalışması yapılan numuneler için basınç dayanım tayinlerine ait veriler Şekil 3' de gösterilmiştir.



Şekil 3. Kimyasal indirgenlerin dayanım değişim grafikleri a) Demir sülfat monohidrat kullanımı ile b) Demir sülfat tetrahidrat kullanımı ile c) Demir sülfat heptahidrat kullanımı ile dayanım değişim grafiği.

3.4. Su/Çimento Oranı

Referans çimento için su/çimento oranı 30.6 olarak tespit edilmiştir. Hazırlanan deneme numuneleri için su/çimento oranları belirlenmiştir. Su/çimento oranları kullanılan indirgeyici yüzdesine bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Suda çözünen Cr(VI) miktarının 2 ppm değerinin altına indirildiği miktarlar için, demir sülfat monohidrat kullanıldığında su/çimento oranı 31.6, demir sülfat tetrahidrat kullanıldığında 31.4 ve demirsülfat heptahidrat kullanıldığında ise 31 olarak belirlenmiştir. Referansa göre su/çimento oranları % 1.3-3.2 aralığında artış göstermiştir. Su/çimento oranındaki artış fazlalığı sertleşmiş çimento hamurundaki gözenek oranının artmasına bağlı olarak basınç dayanımı üzerinde olumsuz etki göstermektedir. Referans çimento ve indirgeme çalışması yapılan numuneler için su/çimento oranlarına ait veriler Şekil 4' te gösterilmiştir.

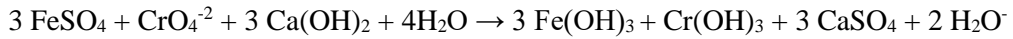


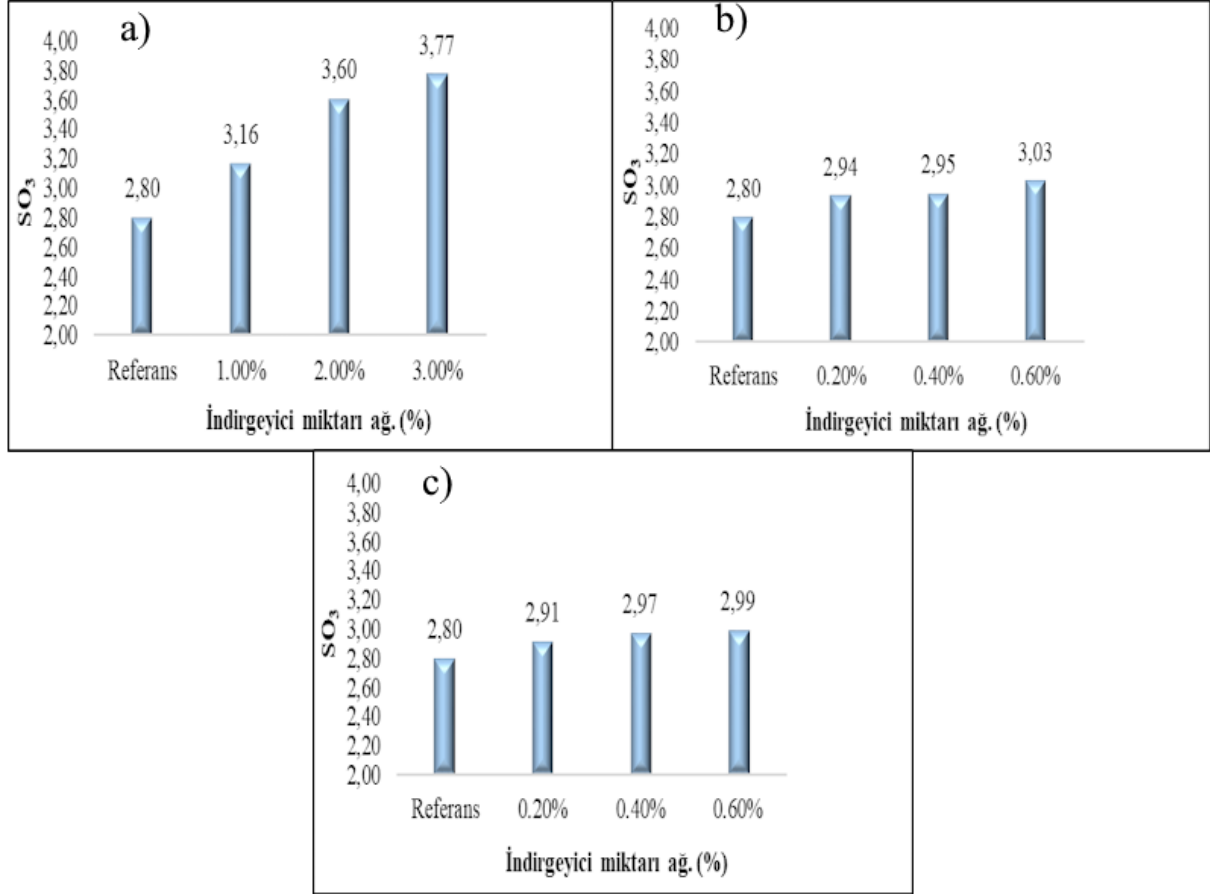
Şekil 4. Kimyasal indirgenlerin kullanımı ile su/çimento değişimi grafikleri a) Demir sülfat monohidrat kullanımı ile b) Demir sülfat tetrahidrat kullanımı ile c) Demir sülfat heptahidrat kullanımı ile su/çimento değişimi.

3.5. SO₃ Miktarı

Referans numune için SO₃ değeri 2.80 olarak tespit edilmiştir. Hazırlanan deneme numuneleri için SO₃ miktarları belirlenmiştir. Referans çimento ve indirgeme çalışması yapılan deneme numuneleri için SO₃ miktarlarına ait veriler Şekil 5' te gösterilmiştir.

Demir Sülfatın indirgeme reaksiyonu aşağıdaki redoks tepkimesine göre verilmiştir.





Şekil 5. Kimyasal indirgenlerin kullanımı ile SO₃ değişim grafikleri a) Demir sülfat monohidrat kullanımı ile b) Demir sülfat tetrahidrat kullanımı ile c) Demir sülfat heptahidrat kullanımı ile SO₃ değişim grafiği.

3.6. Kullanılan İndirgenler İçin Maliyet Analizi

Yapılan indirgeme çalışmalarında kullanılan indirgeyici miktarları kütlece yüzde olarak belirlenmiş ve ton çimento için maliyet hesabı yapılmıştır. Kütlece, demir sülfat monohidrat için % 3, demir sülfat tetrahidrat için % 0.4 ve demir sülfat heptahidrat için % 0.2 olarak optimum yüzdeler belirlenmiştir. Kullanılan indirgeyiciler için maliyet verileri Tablo 3’de gösterilmiştir.

Tablo 3. Kullanılan kimyasal indirgenlerin maliyet analizi

MALİYET ANALİZİ			
Kullanılan İndirgeyici	Miktar (Ağırlık %)	Cr (VI) (ppm)	TL/ton çimento
Demir Sülfat Monohidrat	3	0.28	269.9
Demir Sülfat Tetrahidrat	0.4	0.44	28.6
Demir Sülfat Heptahidrat	0.2	0.34	15

4. Sonuç

Çimento içerisindeki suda çözünen Cr(VI) miktarının prosese ve hammadde kaynaklarına yapılacak müdahalelerle makul seviyelere getirileceği yalnız indirgeyiciler kullanılmadan 2 ppm değerinin altına düşürülemeyeceği görülmektedir. Bu çalışmada referans olarak kabul edilen Cem I 42.5 R tip portland çimento için suda çözünen Cr(VI) değeri 40.26 ppm olarak tespit edildi. İndirgeyici olarak demir sülfat hidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) kristalinde farklı oranlarda kristal su kapsayan, demir sülfat monohidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), demir sülfat tetrahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), demir sülfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) kullanıldı. Kimyasal indirgenler CEM I 42.5 R portland tip çimentoya kütlece ilave edilerek Cr(VI) indirgeme etkinlikleri belirlendi.

Çimentoda suda çözünen Cr(VI) miktarının 2 ppm değerinin altına düşürülmesi için indirgenler optimum miktarda kullanıldıklarında, çimentonun kimyasal ve fiziksel özelliklerine etkileri incelendi. Çalışmada, kullanılan tüm kimyasal indirgenlerin çimentoda suda çözünen Cr(VI) miktarını 2 ppm değerinin altına indirdikleri görülmüştür. İndirgemek için kütlece kullanım miktarları demir sülfat monohidrat için % 3, demir sülfat tetrahidrat için %0.4 ve demir sülfat heptahidrat için ise % 0.2 olarak belirlenmiştir. Yapılan indirgeme çalışmaları sonrasında çimento dayanımı üzerinde herhangi bir olumsuzluğa rastlanılmadığı aksine olumlu yönde dayanımlarda artış sağlandığı belirlenmiştir.

Kullanılan indirgenler içinde demir sülfat monohidrat ile yapılan çalışmalarda çimentonun fiziksel özellikleri üzerinde daha fazla değişiklik gösterdiği belirlenmiştir. Referans çimentodaki tespit edilen Cr(VI) miktarının fazla olması nedeniyle indirgen kimyasalın kullanım yüzdesinin fazlalığı çimento SO₃'lerinde artışa neden olmuş buda priz süreleri üzerinde olumsuz yönde etki göstermiştir. Priz başlangıç süresinde 30 dakika, priz bitiş süresinde ise 35 dakika uzama olmuştur. Su/çimento oranında ise % 3'lük artış göstermiştir. Bu değişkenlikler hazır beton üretimi sırasında tercih edilmeyen durumlardır. Demir sülfat tetrahidrat kullanımı ise demir sülfat monohidrat kullanımına göre çimentonun fiziksel özellikleri üzerinde daha az değişkenlik göstermiştir. Kullanım miktarı kütlece daha az olmuştur. Referans çimentoya göre priz başlangıç süresinde 10 dakika, priz bitiş süresinde ise 10 dakika uzama olmuştur. Su/çimento oranında ise % 2.6'lık artış göstermiştir. Demir sülfat heptahidrat kullanımı ise demir sülfat tetrahidrat kullanımına göre kullanım miktarı açısından kütlece daha az olmuştur.

Referans çimentoya göre priz başlangıç süresinde 15 dakika, priz bitiş süresinde ise 10 dakika uzama olmuştur. Su/çimento oranında ise % 1.3'lük artış göstermiştir. Kullanılan kimyasal indirgenler ekonomik açıdan değerlendirildiğinde çimento üretimindeki ton çimento maliyeti en düşük olan indirgeyicinin demir sülfat heptahidrat olduğu belirlenmiştir. Diğer indirgenlere göre demir sülfat heptahidrat indirgeninin kullanım miktarının daha az olması, indirgeme maliyetinin düşük olması, çimentonun kimyasal ve fiziksel özelliklerine yönelik makul seviyedeki etkileri nedeniyle verimli bir indirgen olduğunu görülmüştür.

5. Kaynaklar

- [1] N. Kıyık, (2015). Çimento Üretimi El Kitabı. Eskişehir. 171.
- [2] Türkiye Çimento Sanayicileri Birliği Verileri, (2021).
- [3] M. Yazıcıoğlu, (2021). Krom VI. CemenTürk Çimento ve Beton Bileşenleri Dergisi, 77: 70.
- [4] L. Hills, V.C. Johansen, (2007). Hexavalent Chromium in Cement Manufacturing. Portland Cement Association PCA R&D, 2983.
- [5] H.Güngörmüş, (2015). Çimentodaki Suda Çözünen Cr(VI)'nın Farklı İndirgenler Yardımıyla İndirgenmesi (yüksek lisans tezi). Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- [6] E. Khodaeiani, M. Amirnia, S. Babajnejad, (2006). Survey of Dermatitis Cases Due to Cement In Suffian Cement Factory. Ege Tıp Dergisi, 45(3) : 179-183.
- [7] D. Oruç, (2009). Çimentoda Cr(VI) Muhteviyatı, (Yüksek Lisans Tezi), Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.

- [8] B. Şen, (2006). Çimento Süspansiyonlarında Cr + Bileşiklerinin Zeolitle Adsorbsiyonunun Araştırılması, (Yüksek Lisans Tezi), Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [9] T. Tunç, (2007). Çimentolarda Çözünebilen Cr(VI) Giderimi, (Yüksek Lisans Tezi), Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- [10] B. Yılmaz, T. Ertün, F. Yalçın, (2007). Çimento Süspansiyonlarında Cr VI'nın Farklı İndirgenler Karşısında İndirgenme Özellikleri. 2.Yapılarda Kimyasal Katkılar Sempozyumu. 12-13 Nisan 2007, Ankara. 366-373.
- [11] F. Yalçın,(2006). Çimentolu Sistemlerde Cr(VI)'nın Farklı İndirgenler Kullanarak İndirgenmesinin Araştırılması (yüksek lisans tezi). Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [12] R. Haerdtl, M. Dietermann, G. Bolte, (2008). Chromate Reduction of Cement-Effect on Concrete Properties. Çimento ve Beton Dünyası Dergisi, 13 : 61-69.
- [13] B. Yılmaz, T. Ertün, F.Yalçın, (2007). Çimento Süspansiyonlarında Cr VI'nın Farklı İndirgenler Karşısında İndirgenme Özellikleri. 2.Yapılarda Kimyasal Katkılar Sempozyumu. 12-13 Nisan 2007, Ankara. 366-373.
- [14] TS EN 197-1, 2012. Çimento-Bölüm:1 Genel Çimentolar - Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [15] TS EN 196-10, 2011. Çimento-Bölüm:10 Çimentonun Suda Çözünebilir Krom (VI) Muhtevasının Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [16] TS EN 196-3, 2013. Çimento Deney Yöntemleri-Bölüm:3 Piriz Süreleri ve Genleşme Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [17] TS EN 196-1, 2009. Çimento Deney Metotları-Bölüm:1 Dayanım Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [18] TS EN 196-2, 2013. Çimento Deney Yöntemleri-Bölüm:2 Çimentonun Kimyasal Analizi, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.