

ÇİMENTOLU SİSTEMLERDE Cr(VI)'NİN
FARKLI İNDİRGENLER KULLANARAK
İNDİRGENMESİNİN ARAŞTIRILMASI

Fatih Yalçın

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Haziran 2006

ÇİMENTOLU SİSTEMLERDE Cr(VI)'NİN FARKLI İNDİRGENLER KULLANARAK
İNDİRGENMESİNİN ARAŞTIRILMASI

Fatih Yalçın

DUMLUPINAR ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisans Yönetmeliği Uyarınca

Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Bülent Yılmaz

Haziran - 2006

KABUL VE ONAY SAYFASI

Fatih Yalçın'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Çimentolu Sistemlerde Cr(VI)'nın Farklı İndirgenler Kullanarak İndirgenmesinin Araştırılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

...../...../2006

Üye : Prof.Dr. İskender IŞIK

Üye : Prof.Dr. Yaşar UÇBAŞ

Üye : Yrd.Doç.Dr. Bülent YILMAZ

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

Prof. Dr. M. Sabri ÖZYURT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÇİMENTOLU SİSTEMLERDE Cr(VI)'NİN FARKLI İNDİRGENLER KULLANARAK İNDİRGENMESİNİN ARAŞTIRILMASI

Fatih Yalçın

Seramik Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2006

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Bülent Yılmaz

ÖZET

EU 2003/53/EC Direktifi, hidrate olduğunda ağırlıkça kuru bazda % 0,0002 (2 ppm)'nin üzerinde krom (VI) içeren çimento ve çimento içerikli malzemelerin kullanımını ve satışını sınırlamaktadır. Bu yasa; çimento kullanımından kaynaklanan kromata bağlı alerjik dermatitlerin riskini minimize etmek için tasarlanmıştır. Çimento üreticilerinin çoğu suda çözünebilir Cr(VI) miktarını, öğütme aşamasında çimentoya indirgeme ajanı ilavesiyle kontrol altına almaktadır.

Bu çalışmada, çimentodaki Cr(VI) miktarını 2 ppm'nin altına indirmek için 5 farklı indirgen kullanılmıştır. Ayrıca indirgenlerin çimentoda raf ömrü kapasiteleri de test edilmiştir. Kullanılan indirgenler; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve CaS_x 'dir. Deneyleerde, 52 ppm ve 12 ppm hegzavalent krom içeriği olan iki farklı çimento numunesi kullanılmıştır.

Sonuç olarak; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ve CaS_x 'in Cr(VI)'yı 2 ppm'nin altına indirmediği gözlenmiştir. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'nun Cr(VI)'yı uzaklaştırmada etkili olmadığı görülmüştür. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'ın, raf ömrü testlerinde $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ve CaS_x 'den daha etkili olduğu gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Çimento, krom (VI), indirgenme

STUDY OF REDUCING OF Cr(VI) USING DIFFERENT REDUCING AGENTS IN CEMENTITIOUS SYSTEMS

Fatih Yalçın

Ceramic Engineering, M.S.Thesis, 2006

Thesis Supervisor: Yrd. Doç.Dr. Bülent Yılmaz

SUMMARY

The EU Directive, 2003/53/EC is to restrict the marketing and use of cement and cement-based preparations, where they contain when hydrated, more than 0.0002 % (2 ppm) chromium (VI) of the dry weight of cement. This legislation is designed to minimise the risk of chromate related allergic dermatitis that can arise from use of cement. In most cement producers, the soluble chromium (VI) levels will be controlled by reducing agents added to the cement at the grinding stage.

In this study, five different reducing agents are used to reduce below 2 ppm of Cr(VI) amounts in cement and whether reducing agents could be reduced or not is investigated to below 2 ppm of Cr(VI) in cement. Furthermore, reducing agents are tested for shelf life capacity in cement. This reducing agents are $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and CaS_x . Two different cement samples which have 52 ppm and 12 ppm containing hexavalent chromium are used for experiments.

As result; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ and CaS_x are observed of reducing Cr(VI) to below 2 ppm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ are not effective to remove the Cr(VI). $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ is more effective for shelf life tests from $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ and CaS_x .

Key Words: Cement, chromium (VI), reduction

TEŞEKKÜR

Tez konumun seçilmesinde, gerekli literatürün temininde, deney tasarımında ve sonuçların değerlendirilmesinde büyük yardımlarını gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Bülent YILMAZ'a,

Yüksek Lisans öğrenimim süresince bana ilgi ve alaka gösteren başta Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. İskender IŞIK olmak üzere tüm Seramik Mühendisliği öğretim görevlilerine,

Bursuyla çalışmalarına maddi destek sağlayan Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği Yönetimi'ne, kimyasalların temininde yardımcı olan Akkim Kimya San. A.Ş. İnorganik Tesisler Müdürü Kemal Yaşar ŞAHİN'e, deneylerimde değerli yardımlarını gördüğüm Çimsa Eskişehir Çimento Fabrikası Yönetimi'ne, Kalite Kontrol Şefi Nilgün DİNÇBAŞ'a, kimya laboratuvarı çalışanları Seher AKBULUT ile Mehmet SARIKAYA'ya ve emeği geçen tüm fabrika çalışanlarına,

Bu günlere gelmemde büyük emekleri olan Ailem'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. ÇİMENTO	2
2.1. Çimentonun Teknolojisinin Gelişimi	2
2.2. Portland Çimentoları.....	4
2.3. Portland Çimentolarının Hidratasyonu.....	7
2.3.1. Kalsiyum silikatların (C ₃ S ve C ₂ S) hidratasyonu	7
2.3.2. Trikalsiyum alüminatın (C ₃ A) hidratasyonu	9
2.3.3. Tetrakalsiyum alüminoferritin (C ₄ AF) hidratasyonu	11
3. KROM BİLEŞİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ VE ETKİSİZLEŞTİRME YÖNTEMLERİ	12
3.1. Krom ve Bileşiklerinin Özellikleri	12
3.2. Krom Bileşiklerinin Canlılara Etkisi	13
3.2.1. Kontakt dermatit	15
3.3. Sulu Çözeltilerde Cr(VI)	17
3.3.1. Sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın uzaklaştırılması	18
3.4. Çimentolu Sistemlerde Cr(VI)	22
3.4.1. Cr(VI)'nın indirgenmesi	25
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
4.1. Kullanılan Malzemeler	28
4.1.1. Kimyasal indirgenler.....	28
4.1.2. Çimentolar.....	30
4.1.3. Potasyum dikromat, K ₂ Cr ₂ O ₇ , çözeltisi.....	31
4.1.4. İndikatör	31

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
4.1.5. Standart kum ve su	31
4.1.6. Kullanılan Cihazlar	31
4.2. Metot.....	33
4.3. Deneysel Çalışma	33
4.3.1. Potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) çözeltisi ile yapılan deneyler.....	34
4.3.2. Danimarka standardı 1020'ye göre yapılan deneyler.....	35
4.3.3. Raf ömrü deneyleri.....	37
4.4.4. Çimento harcı ile yapılan deneyler	38
4.4. Deney Sonuçları	39
4.4.1. Potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) çözeltisi ile yapılan deneylerin sonuçları.....	39
4.4.2. Danimarka standardı 1020'ye göre yapılan deneylerin sonuçları.....	40
4.4.3. Raf ömrü için yapılan deneylerin sonuçları	43
4.4.4. Çimento harcı ile yapılan deneylerin sonuçları.....	43
4.4.5. Mikroyapısal analiz sonuçları	44
5. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	46
.....	
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	48
.....	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Portland çimentosu iş akış şeması.....	3
2.2. CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ faz diyagramı.....	6
2.3. Çimento bileşenlerinin elektron mikroskobu görüntüsü	9
2.4. Etringitin kristal yapısı; (a) (Al,Fe)(OH) ₆ ³⁻ oktahedrası (kırmızı), Ca ²⁺ (mavi) ve H ₂ O (gri) sütunlarından oluşur ve (b) SO ₄ ²⁻ ve su (sarı) sütunlar arasındaki kanallara yerleşir	10
2.5. Monosülfat kristal yapısı; (a) (Al, Fe)(OH) ₆ ³⁻ (kırmızı) ve Ca(OH) ₆ ⁴⁻ oktahedra tabakalarından (mavi) oluşur ve (b) anyonlar (SO ₄ ²⁻ vb.) ve su tabakalar arasındadır ..	10
3.1. Kromun Eh değerleri ile değerlilikleri ve asit- baz çözeltilerindeki bileşikleri	12
3.2. Kromatın, CrO ₄ ²⁻ , kristal yapısı.....	13
3.3. Dikromatın, Cr ₂ O ₇ ²⁻ , kristal yapısı	13
3.4. Çimentodaki Cr(VI)'nın neden olduğu kontakt dermatit hastalığı	16
3.5. Cr(III) ve Cr(VI)'nın kararlı olduğu Eh-pH dağılımları	23
4.1. Spektrofotometre görüntüsü	32
4.2. Filtrasyon düzeneği görüntüsü	33
4.3. A1 çimentosuna ilave edilen indirgenler ve çimentoda kalan Cr(VI) miktarı	41
4.4. A2 çimentosuna ilave edilen indirgenler ve çimentoda kalan Cr(VI) miktarı	42
4.5. CaS _x katkılı çimento pastasının taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	45
4.6. FeSO ₄ .7H ₂ O katkılı çimento pastasının taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Tipik bir portland çimentosunun oksit analizi ve mineralojik bileşimleri	4
3.1 Sodyum Bikromat ve Kromik Asidin Birim Kütlesini İndirgemek için Kullanılan Reaktifler ve Teorik Miktarları	20
3.2 1990-99 yıllarında Almanya’da yapılan mesleki deri hastalıklarının inşaat sektörüne dağılımı	22
3.3 Çimento sektöründe Cr(VI) giderilmesinde sıklıkla kullanılan indirgenler ve fiyatları .	25
3.4 Patent çalışmasında kullanılan indirgenler, miktarları ve ölçülen Cr(VI) miktarları.....	27
4.1 Kullanılan indirgenler, saflıkları ve birim fiyatları	29
4.2 A1 çimentosu kimyasal analizi	30
4.3 A2 çimentosu kimyasal analizi	30
4.4 Kullanılan çimento numunelerinin Cr(VI) miktarı, pH’leri ve ilave edilen indirgenlerin stokiometrik miktarları.....	37
4.5 $K_2Cr_2O_7$ çözeltilisine ilave edilen indirgenler, miktarları ve ölçülen Cr(VI) miktarları ...	39
4.6 52 ppm Cr(VI) içeren A1 çimentosuna ilave edilen indirgen miktarları ve çimentoda ölçülen Cr(VI) miktarı.....	40
4.7 12 ppm Cr(VI) içeren A2 çimentosuna ilave edilen indirgen miktarları ve çimentoda ölçülen Cr(VI) miktarı.....	42
4.8 A1 çimentosuna ilave edilen indirgenlerin 30, 60 ve 90 günlük bekleme süreleri sonunda çimentoda kalan Cr(VI) miktarları.....	43
4.9 A2 çimentosuna ilave edilen indirgenler, miktarları ve çimentoda ölçülen Cr(VI) miktarı	44
.....	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
A.Ş.	Anonim Şirketi
dev/dak	Devir/dakika
EU	Avrupa Birliği
et al.	Ve diđerleri (yabancı kaynaklara ait)
g	Gram
L	Litre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mg/L	Miligram/litre
µg	Mikrogram
ppm	Milyonda bir kısım
TS	Türk Standartları
UV	Ultraviyole

1. GİRİŞ

İnsanoğlu antik çağlardan günümüze kadar yapı işlerinde bağlayıcı maddeleri günlük hayatının bir parçası olarak kullanmıştır. Bağlayıcı bir malzeme olan çimento yaklaşık 180 yıldır endüstriyel olarak üretilmektedir. Bugün yıllık 1,5 milyar ton üretimle en çok üretilen sanayi ürünlerindedir [30]. Çimento endüstrisi başlangıcından günümüze kadar sürekli gelişim göstermiştir.

Çimento konusunda ortaya çıkan yeni gelişmeler çimento üretim teknolojisini de etkilemiştir. Diğer taraftan ülkemizin Avrupa Birliği adaylığı ile birlikte Türk Çimento Standartları da Avrupa standartları paraleline girmek üzeredir. Bu koşullar altında çimento üretiminde eskiye oranla daha fazla teknik bilgi ve daha etkili kalite kontrol zorunlu hale gelmiş bulunmaktadır. Son yıllarda çevre ve insan sağlığı konuları da büyük önem kazanmıştır. Artık amaç yalnız kaliteli bir çimento üretimi değil, içinde yaşamakta olduğumuz çevreyi bozmadan ve ekonomik sınırlar içinde kalarak “sürdürülebilir” bir üretim yapmaktır [58].

Çimentoda, EU 2003/53/EC direktifinin yayınlanmasıyla birçok ileri ülkede 2 ppm'nin üzerinde Cr(VI) içeren çimento ve çimento içerikli malzemelerin kullanımı ve piyasaya satışı sınırlandırılmıştır. Bu direktif, çimento ve çimento bazlı malzemelerin kullanımında ortaya çıkan içeriklerindeki Cr(VI) nedeniyle oluşan sağlık problemlerini azaltmak için tasarlanmıştır [15, 16 ve 19].

Çimento içindeki kromun kaynağı hammaddeler, döner fırın refrakterleri ve değirmen içindeki krom-çelik bilyelerdir [7, 37 ve 58]. Çimentoda bulunan bu krom özellikle hegzavalent krom harç yapımı sırasında suda yüksek çözünürlüğünden dolayı Cr(VI) olarak serbest kalır ve bu çimentoyla temas eden kişilerde başta alerji olmak üzere çeşitli rahatsızlıklara sebep olur. Çimento endüstrisi bu problemin giderilmesi için $FeSO_4$ veya $SnSO_4$ kullanarak suda daha az çözünen ve daha az sağlık problemi oluşturan Cr(III) formuna dönüştürerek problemi geçici olarak çözme yaklaşımındadır. Ancak $FeSO_4$ 'ün çimento değirmenlerindeki nem ve sıcaklıktan etkilenerek indirgeme veriminin düşmesi, $SnSO_4$ 'ün ise daha iyi indirgen olmasına karşın yüksek maliyeti çimento sektörünü bu işlem için yeni reaktifler arayışına yöneltmiştir.

Bu çalışma, $FeSO_4$ ile birlikte fiyatları ve temin edilebilirlikleri oldukça uygun olan, $Na_2S_2O_4$ (sodyum ditiyonit), $Na_2S_2O_5$ (sodyum metabisülfat), $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (sodyum tiyosülfat) ve CaS_x (kalsiyum polisülfat) indirgenlerinin Cr(VI) indirgenmesindeki koşullarını ve verimlerini, ekonomik ve teknik yönden araştırmak amacıyla yapılmıştır.

2. ÇİMENTO

2.1. Çimentonun Teknolojisinin Gelişimi

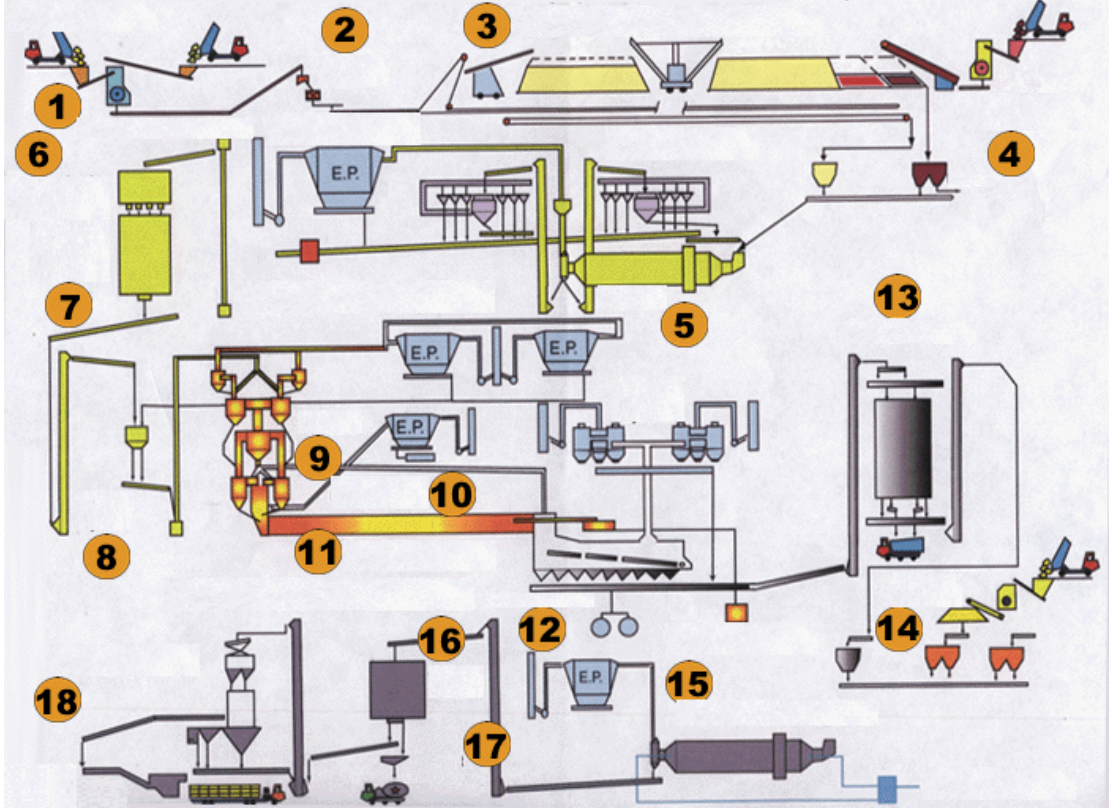
Çimento, kelime anlamı “yontulmuş taş kırıntısı” olan Latince “cementum” kelimesinden türetilmiştir. Daha sonraları bu kelime işlevselliği göz önüne alınarak “bağlayıcı” anlamında kullanılmaya başlanmıştır.

Çimento, eski Mısırlılar tarafından Piramitlerin yapımında kullanılmıştır. Eski Yunanlılar ve Romalılar ise volkanik tuf ile kireci karıştırarak harç şeklinde kullanmıştır ve bununla yapılan yapıların çoğu bugünde ayakta. Bu bağlayıcılar genellikle su kemeri inşaatlarının duvarlarında, köprü kemerlerinde, set duvarlarında ve Romalılar devri boyunca inşaatlarda kullanılmışlardır [28].

1796 yılında İngiliz James Parker, Roma çimentosu adını verdiği ve yakılarak toz haline getirilmiş killi kireç taşı yumrularından hidrolik çimento elde etmiştir. Kireç taşı ve kilin yapay karışımını yakarak çimento elde etme girişimi ilk olarak 19. yüzyıl başlarında Fransa’da Vicat tarafından denenip başarılı olunmasına rağmen, çimento üretimindeki daha sonraki gelişmeler Fransa’da olmamıştır. 19.asır başlarında, Joseph Aspdin (İngiltere/Leeds, 1824) adlı bir duvar ustası ince taneli kil ve kalker karışımını öğütürerek bağlayıcı bir ürün elde etmiştir. Bu malzemenin su ve kum karıştırıldığında zamanla sertleştiği görülmüş, ortaya çıkan yeni malzemenin Portland (İngiltere) adasında elde edilen yapı taşlarını (bazalt) andırdığından zamanla “Portland Çimentosu” adı verilmiştir. Bununla beraber, kil ve kalker karışımı hammaddenin yeterince yüksek sıcaklıklar da pişirilerek öğütülmesi sonucu çimentonun elde edilmesi ilk olarak, yine bir İngiliz olan (1845) Isaac Johnson tarafından gerçekleştirilmiştir [10].

1824 yılında Joseph Aspdin’in “Portland Çimentosu” adı altında patent aldığı hidrolik bağlayıcı daha sonraki yıllarda büyük gelişmeler göstermekle birlikte “Portland” ismini aynen korumuştur [10]. Günümüz teknolojisinin gelişmesine paralel olarak çimento teknolojisi de gelişmeye devam etmektedir. Bu gelişmeler özellikle, yeni çimento ve katkı karışımlarının araştırma geliştirme ve bunların standardizasyonu alanlarında olmaktadır. Bir taraftan basınç dayanımı yüksek, korozyona dayanıklı, plastik, kimyasal etkilere dayanıklı, düşük yoğunluklu çimentolar üretilmeye çalışılırken, diğer yönden, çevre kirleten birçok sanayi atığının katkı maddesi olarak kullanılmasını amaçlayan, fakat daha ucuza mal olan çimentoların üretilmesi üzerinde durulmaktadır.

Şekil 2.1’de tipik bir çimentonun üretim akış şeması görülmektedir.



Şekil 2.1 Portland çimentosu iş akış şeması

- | | | |
|--------------------------------|--|----------------------------|
| 1) Hammadde kırma | 2) Manyetik ayırıcı | 3) Homojenleştirme |
| 4) Katkı malzemeleri hazırlama | 5) Hammadde öğütme | 6) Homojenizasyon siloları |
| 7) Hammadde depolama | 8) Fırın besleme sistemi | 9) Ön ısıtıcı |
| 10- 11) Fırın süreci | 12) Klinker soğutma | 13) Klinker depolama |
| 14) Alçı taşı kırma | 15) Klinker öğütme ve katkıların ilavesi | |
| 16) Çimento depolama | 17) Çimento yükleme | 18) Paketleme bölümleri |

2.2. Portland Çimentoları

Yapısal amaçlarla kullanılan çimento, agregaları (kum, çakıl, kırma taş) bir arada tutmak için kullanılan, esas itibariyle Si ve Ca esaslı bağlayıcıdır. Çimento, su içinde priz alma ve sertleşme özellikleri nedeniyle hidrolik bağlayıcı olarak da adlandırılır. Portland çimentoları, hidrolik çimentolar grubunun en önemli üyesidir. [3] Yalnız ülkemizde değil bütün dünyada üretilen çimentoların % 90'ını normal portland çimentoları oluşturmaktadır. Portland çimentoları her çeşit beton ve harç yapımı için uygun bir çimentodur.

Portland çimentoları, kalkerli ve killi hammaddelerin döner fırında pişirilmesi sonucunda elde edilen klinkere, az bir miktar alçı ilave edilerek 0,5- 80 µm boyutlarında öğütülmesi suretiyle elde edilir. Kimyasal açıdan ana bileşenlerini, kristal yapıdaki kalsiyum silikatlar ve alüminatlar oluşturur.

Çimento bileşenleri, kimyasal analiz sonuçları oksit miktarları olarak verilir. Bu oksit analizinden elde edilen değerler, bir çimentodaki ana bileşenlerin miktarlarını, “Bogue Denklemleri” adı verilen formüller vasıtasıyla hesaplamakta kullanılabilir. Tipik bir portland çimentosunun kimyasal analizi ve Bogue denklemleri ile hesaplanan mineralojik bileşimleri Çizelge 2.1’de verilmiştir [3 ve 58].

Çizelge 2.1 Tipik bir portland çimentosunun oksit analizi ve mineralojik bileşimleri

Oksit	Sınır değerler % min- % max	Tipik bileşim (%)	Mineralojik bileşimi (%)
CaO	60 – 67	63	
SiO ₂	17 – 25	20	C ₃ S= 60-70
Al ₂ O ₃	3 – 8	6	C ₂ S= 10-15
Fe ₂ O ₃	0,5 – 6,0	3	C ₃ A= 3-5
MgO	0,1 – 0,4	2	C ₄ AF= 5-15
SO ₃	1,0 – 3,0	1	
Na ₂ O+ K ₂ O	0,2 – 1,3	2	
Kızdırma kaybı	1,0 – 2,0	2	
Çözünmeyen kalıntı	1,0 – 2,0	1	

Klinker bileşiminde bulunan bu oksitler, stokiometrik değerlere, klinkerin fırında kızdırılma sıcaklığına ve fırın çıkışında soğutma derecesine bağlı olarak değişik oranlarda kalsiyum silikat ve alümina silikat bileşiklerini oluştururlar.

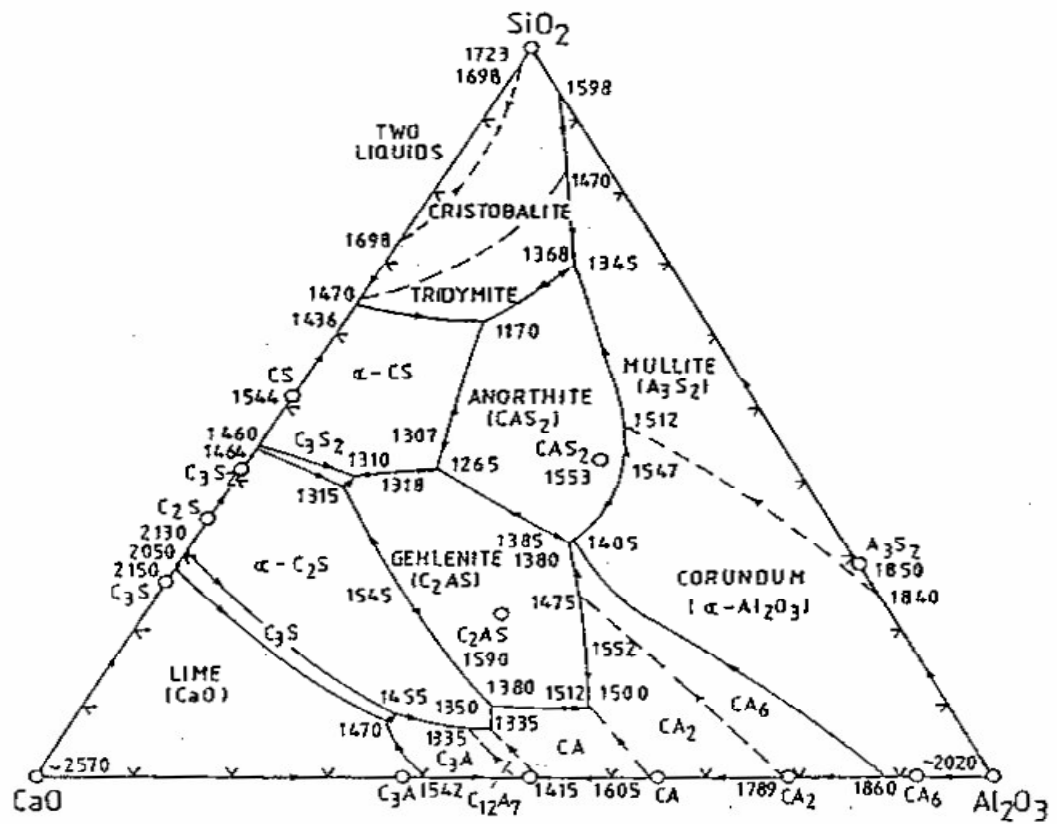
Döner fırına verilen hammadde karışımı, esas olarak kireç, silika, alümina ve demir oksitten meydana gelir. Bu oksitler, yüksek sıcaklıkta birbirleriyle reaksiyona girerek daha kompleks bileşenler oluştururlar. Portland çimentosu klinkerinin yapısı karmaşık olmasına rağmen pratikte dört ana bileşen vardır (Şekil 2.2) :

1) Trikalsiyum silikat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), C_3S olarak belirtilip, genellikle “Alit” şeklinde adlandırılır. C_3S saf olmayıp katı halde, özellikle MgO ve Al_2O_3 gibi bazı ikincil bileşiklerle modifiye edildiği belirtilmektedir.

2) Dikalsiyum silikat ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), C_2S , “Belit” adı verilir. C_2S 'nin değişik kristal yapıları bulunmaktadır. En çok mevcut olanı β - C_2S 'dir. Safsızlıklar nedeniyle kararlı hale getirilmiş yapıdır. Bir başka şekli de γ - C_2S olup hiçbir hidrolik özellik taşımadığından varlığı istenmez.

3) Trikalsiyum alüminat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), C_3A şeklinde gösterilir. Bu bileşik, genellikle %9-12 nadiren de %15'i aşan miktarda bulunmaktaysa da çimento karakteristiği üstünde önemli rolü oynar.

4) Kalsiyum alümina ferrit, genel olarak tetra kalsiyum alümina ferrit $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ veya C_4AF olarak ifade edilir. Ancak dikalsiyum ferrit C_2F ve dikalsiyum alüminat C_2A kombinasyonları ile temsil edilen geniş bir aralığa yayılmıştır. C_4AF veya $\text{C}_2\text{A} \cdot \text{C}_2\text{F}$ bu kombinasyon aralığının sadece belli bir bileşimini oluşturmaktadır. [17 ve 43]



Şekil 2.2 CaO-Al₂O₃-SiO₂ faz diyagramı [27]

2.3. Portland Çimentolarının Hidratasyonu

Çimento içinde bulunan klinker bileşikleri kimyasal olarak aktif durumdadır. Bunlar su ile reaksiyona girerek çözünürler ve hidroliz reaksiyonları meydana gelir. Çimento ve su arasında gerçekleşen bu reaksiyonlara hidratasyon reaksiyonları adı verilir. Çimento tanecikleri, su içinde yavaşça çözünür. Çözünme katı parçacık yüzeyleri üzerinde yürür. Çözünen bileşikler hemen hidrate hale gelerek parçacık yüzeyini jel halinde kaplarlar. Böylece henüz reaksiyona girmemiş olan klinker bileşiklerinin su ile teması önlenmiş olur. Diğer taraftan çözeltiye geçmiş olan klinker bileşikleri de çözelti içinde doymuş hale gelerek çözünme hızının yavaşlamasına yol açar. Bu etkiler hidratasyon hızının zamanla azalmasına neden olur. Çimento bileşenlerinin tam olarak hidrate olması için uzun sürenin geçmesi gerekir. Örneğin, hidratasyonun 28. gününde, tanecik yüzeylerinde hidratasyon penetrasyonu derinliği ancak 4 µm kadardır. Bu derinlik 1 yıl sonunda 8 µm'ye ulaşabilir. 50 µm çapında bir klinker partikülünün tam olarak hidrate olması için yaklaşık olarak 5 yılın geçmesi gerekir.

Elektron mikroskobu ile yapılan incelemeler, hidratasyon hızına tanecik çapı yanında klinker kimyasal bileşiminin de etkimekte olduğunu göstermiştir. C₃S gibi hidratasyon hızı yüksek olan bileşikler iri taneli olsalar bile C₂S gibi düşük hidratasyon hızı olan bileşiklerden daha çabuk çözünmektedir [17 ve 58].

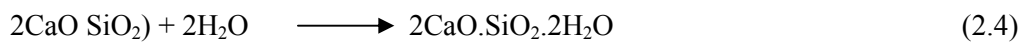
2.3.1. Kalsiyum silikatların (C₃S ve C₂S) hidratasyonu

C₃S ve C₂S bileşenlerinin su ile reaksiyonları sonucunda, CaO/SiO₂ oranı 1,5- 1,8 arasında değişen kalsiyum silikat hidrat jeli (C- S- H) oluşur. Hidratasyon sonucunda elde edilen ürün aynı olmakla birlikte, C₂S'nin reaksiyonu C₃S'ye göre daha yavaştır. Dolayısıyla C₃S erken dayanım üzerinde, C₂S ise geç dayanım üzerinde etkilidir [43].

C₃S ve C₂S'nin çözünerek, aşağıdaki reaksiyon denklemlerine göre hidroliz olurlar [2]:
Trikalsiyum silikatın hidratasyonu:



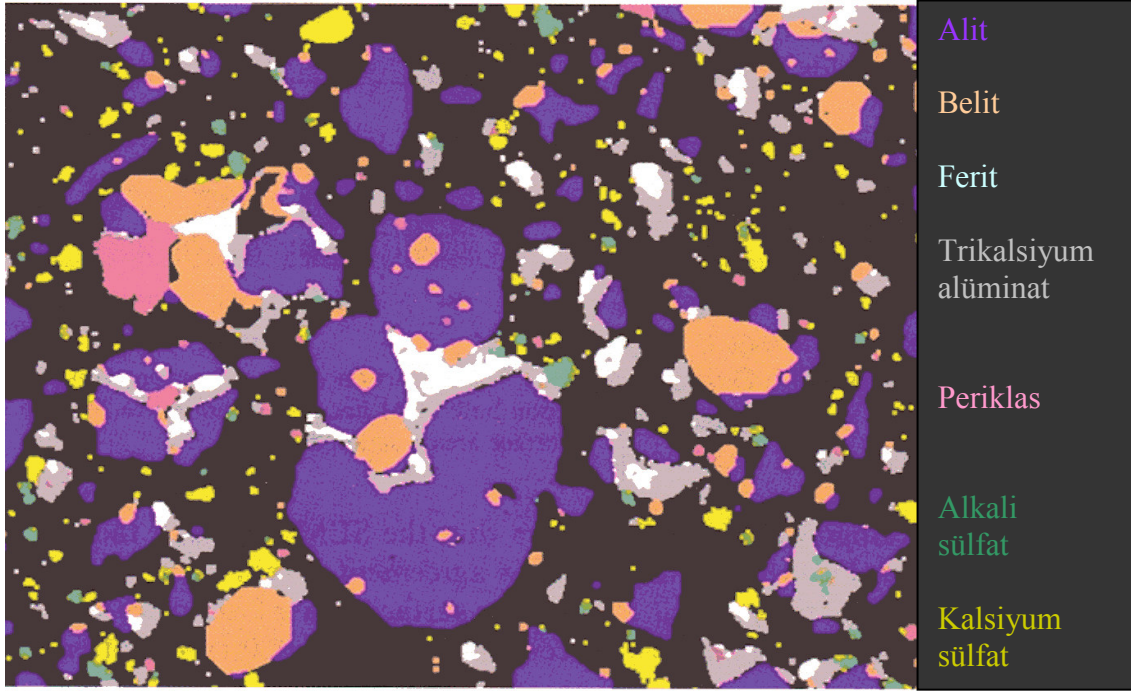
Dikalsiyum silikatın hidratasyonu:



Görüldüğü gibi çimentonun bağlayıcı özelliğini sağlayan C-S-H'nin yanı sıra, bu reaksiyonlar sonucunda ayrıca kalsiyum hidroksit de oluşmaktadır. Her iki bileşenin hidratasyonunun sonucunda meydana gelen ürünlerin %60- 65'i C-S-H jeli, ~%20'si de Ca(OH)_2 'dir.

C_3S ve C_2S bileşenlerinin hidratasyon reaksiyonları çimentonun sertleşme özelliklerini belirleyen reaksiyonlardır. Hidratasyon reaksiyon hızları hidratasyon süresi boyunca sabit değildir. Başlangıçta klinker partikülünün ilk 0,01 μm kalınlığındaki kısmı hızla çözeltilmeye geçer. Bunun ardından bir durgun periyot gelir. Bu süre içinde hidratasyon son derece yavaştır. Bunun nedeni tanecik yüzeylerinin bir jel tabakası ile kaplanmış olmasıdır. Bir süre sonra, bu jel tabakası çatlar ve oluşan çatlaklardan difüzyon yoluyla giren su hidratasyon reaksiyonunu yeniden başlatır. Çimento hamurunun mukavemeti de bu hidratasyon reaksiyonuna benzer şekilde gelişir. Hidratasyon reaksiyonu tamamlanmadan önce çimento hamuru büyük ölçüde mukavemet kazanmış durumdadır. Daha sonra hidratasyon devam etmesine rağmen mukavemette daha az artış görülür.

C_3S ve C_2S 'in hidratasyonları sonunda hemen hemen aynı ürünler elde edilmesine rağmen bu iki maddenin su ile yaptıkları reaksiyonda bazı farkların bulunduğu denklem 2.1-2.4 karşılaştırılmasında görülebilir. Bunlardan birincisi C_3S 'in hidratasyonunda daha fazla miktarda serbest kireç oluşmasıdır. İkinci fark C_3S 'in reaksiyonu için bir miktar daha fazla suya gerek bulunmasıdır. Reaksiyonlarda görülmeyen üçüncü fark ise, ilk paragrafta da belirtildiği gibi, C_3S 'in hidratasyon reaksiyonunun daha hızlı olmasıdır. Hidratasyon reaksiyonu başında C_3S 'in reaksiyon hızı, C_2S 'in reaksiyon hızından yaklaşık olarak 5- 6 kat daha fazladır [58].



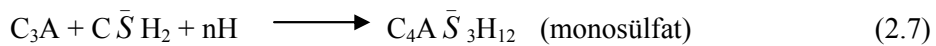
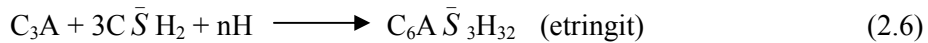
Şekil 2.3 Çimento bileşenlerinin elektron mikroskobu görüntüsü [55]

2.3.2. Trikalsiyum alüminatın (C_3A) hidratasyonu

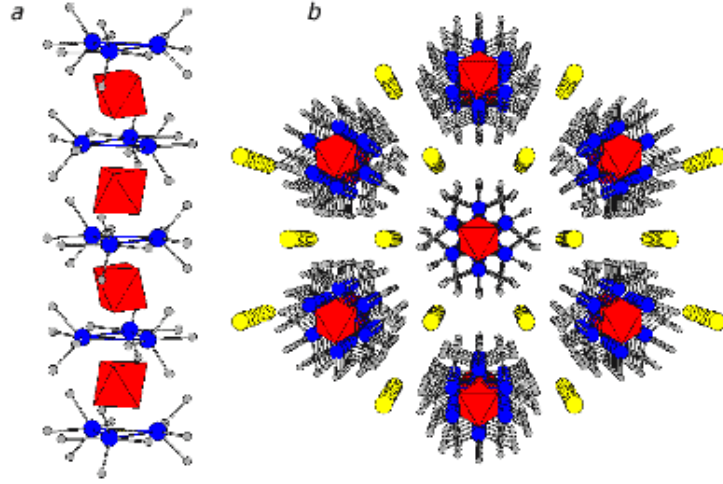
Trikalsiyum alüminat (C_3A), suyla en hızlı reaksiyona giren çimento bileşenidir. İlk olarak C_4AH_{14} ve C_2AH_{18} gibi ürünler elde edilir. Ancak, bunlar kararlı bir yapıda olmadığından C_3A 'nın kendi başına hidratasyonu, aşağıdaki denklemle ifade edilebilir:



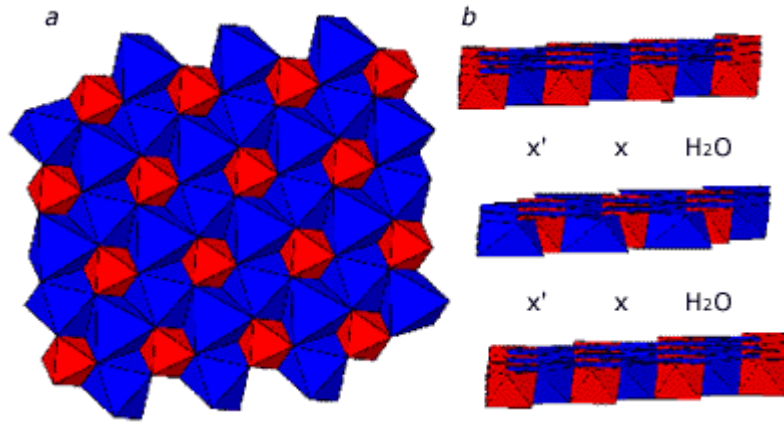
Bu reaksiyon çok ani olduğundan, çimentolu sistemlerin plastiklik süresini kısaltır. Bu durumu önlemek için çimentoya, priz geciktirici olarak bir miktar (%3 – 6) alçı ilave edilir. Alçılı ortamda (gerçek portland çimentoları) C_3A 'nın hidratasyonu ile etringit (Şekil 2.4) ve monosülfat (Şekil 2.5) formu adı verilen hidratasyon ürünleri elde edilir [39]:



Bunlardan etringit, çok fazla genleşme özelliğine sahiptir. Bu nedenle çimentolu sistemlerde oluşumu arzu edilmez.



Şekil 2.4 Etringitin kristal yapısı; (a) (Al,Fe)(OH)₆³⁻ oktahedrası (kırmızı), Ca²⁺ (mavi) ve H₂O (gri) sütunlarından oluşur ve (b) SO₄²⁻ ve su (sarı) sütunlar arasındaki kanallara yerleşir [20]



Şekil 2.5 Monosülfat kristal yapısı; (a) (Al, Fe)(OH)₆³⁻ (kırmızı) ve Ca(OH)₆⁴⁻ oktahedra tabakalarından (mavi) oluşur ve (b) anyonlar (SO₄²⁻ vb.) ve su tabakaları arasındadır [20].

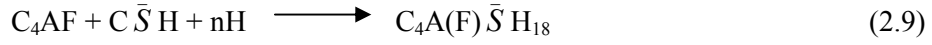
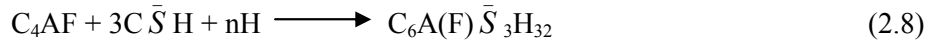
Trikalsiyum alüminat (C₃A), çimentolu sistemlerin erken dayanımı üzerinde etkilidir. Hızla priz yapar ve hidrasyon ısı yüksek [39].

Çimento içinde bulunan klinker bileşikleri, hidrasyon reaksiyonu sırasında birbirlerini etkiler. Priz olayı sırasında ilk olarak alüminatlar çözünür. Bu bileşiklerin hidrasyonu ile oluşan jel boşlukları içine yavaş yavaş kalsiyum silikat hidratlar dolmaya başlar. Böylece

hidratlardan oluşan jel koyu bir kıvam kazanır. Bunun sonunda sertleşme olayı hızlı bir seyirle gerçekleşir. Bu gerçeklerden portland çimentolarında belirli miktarda C_3A bulunmasının hidrasyon açısından da gerekli olduğu anlaşılmaktadır[58].

2.3.3. Tetrakalsiyum alüminoferritin (C_4AF) hidrasyonu

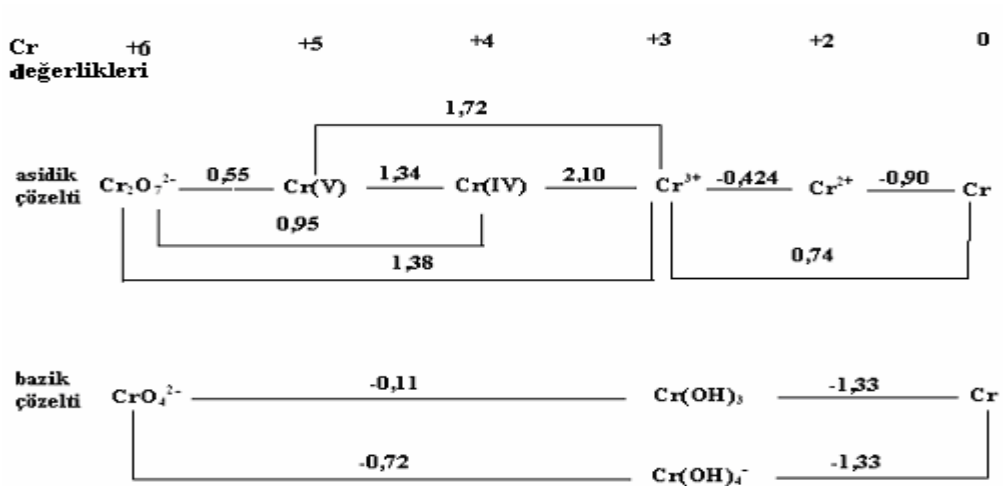
Tetrakalsiyum alüminoferritin (C_4AF) hidrasyonu, hidrasyon hızı daha az olmak üzere, C_3A 'nın hidrasyonuna benzer olduğu tahmin edilmektedir [21, 43 ve 58]:



3. KROM BİLEŞİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ VE ETKİSİZLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

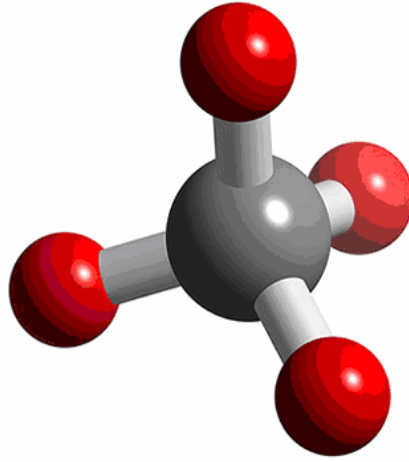
3.1. Krom ve Bileşiklerinin Özellikleri

Krom, bileşiklerinde +2, +3 ve +6 oksidasyon basamaklarında bulunur. Bunlar sırasıyla bazik, amfoterik ve asidik karakterlidirler. Kromun, +4 ve +5 oksidasyon basamakları da mevcuttur. Ancak bunların çoğu kararlı olmayıp özellikle sulu çözeltilerde kararlı olan +3 ve +6 oksidasyon basamaklarına dönüşürler [19]. Kromun Eh değerleri ile değerliliklerini ve asit-baz çözeltilerindeki bileşikleri Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

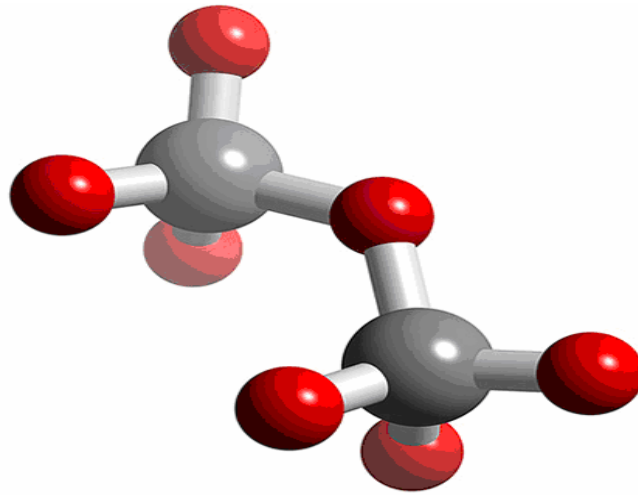


Şekil 3.1. Kromun Eh değerleri ile değerlilikleri ve asit- baz çözeltilerindeki bileşikleri [29]

Günümüzde kromat (Şekil 3.2) ve dikromat (Şekil 3.3) anorganik ve organik bileşiklerin elde edilmesinde yükseltgen olarak kullanılırlar. Bu kullanımları sırasında ortaya çıkan atık sular çevre için birer krom kirliliği kaynağıdır.



Şekil 3.2 Kromatın, CrO_4^{2-} , kristal yapısı [27]



Şekil 3.3 Dikromatın, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, kristal yapısı [27]

3.2. Krom Bileşiklerinin Canlılara Etkisi

Üç değerlikli krom yaşam için temel bir elementtir. Kromun bazı canlıların RNA'sında küçük miktarlarda bulunduğu tespit edilmiştir [44]. Vücuda alınan kromun yaklaşık % 1'lik bir kısmı absorbe olmaktadır. Yapılan araştırmalar alınan Cr(VI)'nın Cr(III)'den daha fazla vücutta absorblandığını göstermiştir. Absorblanan Cr(VI)'nın kırmızı kan hücrelerinin zarlarından geçerek hemoglobinin globin kısmına bağlandığı belirtilmiştir. Hemoglobinin % 96'sını globin proteini ve % 4'ünü protoporfirin Fe²⁺ iyonuyla verdiği kompleksi teşkil etmektedir. Cr(III)

hücre zarlarını geçemeyerek plazma proteinlerinin β globulin kısmı ile birleşerek deri, akciğer, kaslar ve yağlarda birikir [14, 61 ve 65].

Günlük besinlerde ortalama 60 μg civarında alınan kromun insan vücudundaki miktarının ortalama 6 mg olduğu belirlenmiştir. Birçok iz elementin aksine dokudaki krom miktarı yaşlanmayla azalır. Krom eksikliği vücutta diyabet hastalığını taklit eden belirtiler verir. Fareler üzerinde yapılan çalışmalar, krom eksikliğinin farelerin aortlarında plakalar oluşturduğunu göstermiştir. Cr(III) eksikliğinin kurşunun toksisitesini arttırdığı belirtilmiştir [14 ve 65]. Ayrıca vücuda krom alınması şeker hastalarında, yaşlı insanlarda ve beslenmesi yetersiz olan çocuklarda glikoz toleransını düzenler [65].

Vücuda alınan kromun % 80'inin idrarla, bir kısmını ise süt, safra ve dışkı ile atıldığı belirtilmiştir [14, 63 ve 65].

Krom ve bileşiklerinin toksisitesi, kromun oksidasyon basamağı, bileşiğinin türü, konsantrasyon ve pH ile değişir. Krom türlerinin toksisitesi ile ilgili yapılan araştırmalar, vücuda alınan Cr(VI)'nın bağırsaklardaki absorpsiyon hızının Cr³⁺'dan daha fazla olduğunu, bu nedenle Cr(III) bileşiklerinin vücut dokusuna ciddi bir zarar vermediğini ve toksik etkinin Cr⁶⁺ bileşiklerine özgü bir özellik olduğunu ortaya koymuştur [34 ve 44].

Su organizmalarında Cr(III) ve Cr(VI)'nın toksisitesi genellikle düşüktür. Birçok durumda civa, kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinko, kromdan daha toksiktir. Su bitkilerinde 0,5- 5 mg/L Cr(VI) varlığında gelişmenin durduğu belirtilmiştir. Bitkiler üzerinde toksik etki ortamın pH'sine, ortamdaki krom iyonlarının şekline (serbest iyon ve kompleks iyon), varsa kelatlaştırıcı organik ligandın cinsine, katyonlara, besleyici maddelere ve diğer ağır metallerin varlığına bağlıdır [44].

Kromun balıklar üzerindeki etkisi, sıcaklık, pH ve türe bağlı olarak değişir. pH 7,5'in üzerinde kroma maruz kalma sonucu böbrek ve midede histolojik bozukluklar meydana gelirken pH 6,5'in altında solungaçlarda hasarların meydana geldiği gözlenmiştir [44 ve 62].

İnsan vücuduna kromca kirli havadan solunum yolu ile ve sulu çözeltilerden deriye temasla giren kromun akut toksisitesi çok yüksek değildir. Bu duruma abiyotik ortamdaki tabii krom komplekslerinin stabilitesinin yüksek oluşu sebep olur. Ayrıca Cr(VI), asidik özelliği nedeniyle biyomoleküllerdeki kükürtlü vericilerden ziyade oksijenli vericilerle birleşme eğilimi gösterir.

Epidemiyolojik çalışmalar kromatlarla maruz kalma ile kanser belirtileri arasında pozitif bir ilişkinin olduğunu göstermiştir. Solunum yoluyla havadaki krom bileşiklerine ve kromit asit

dumanlarına maruz kalan krom endüstrisi işçilerinde deride tahrişler, solunum yolu rahatsızlıkları, burun bölmesinde delinmeler, dermatit, ülser, üst solunum yolu kanserleri ve sinir sisteminde bozukluklar gibi ciddi etkilere rastlanmıştır [52]. Akciğer kanseri riski ferrokrom, kromat ve krom pigmentleri üreten fabrikaların işçileri arasında oldukça yüksektir. Az çözünen Cr(VI) tuzları, özellikle kalsiyum kromat, kanserojen potansiyele sahiptir [44]. İnsan için öldürücü kromat dozu 5 gramdır [63]. Çinko kromit boyası, krom metali, paslanmaz çelikler ve soğutma sularına korozyon inhibitörü olarak ilave edilen kromatların da dermatite sebep olduğu belirtilmiştir [2].

3.2.1 Kontakt dermatit

Kontakt dermatiti, kimyasal ajanlara karşı derinin hassaslığına bağlı olarak deride oluşan bir iltihaptır. Tahriş edici bir maddenin deriyle temas etmesiyle oluşan dermatit, tahriş edici kontakt dermatit türüdür. Hastalığın belirtileri deride kurumanın başlaması, kızarıklıkların ve çatlakların oluşumuyla başlar. Kaşıntı ve deri yanmalarına sebep olur [22]. Gün geçtikçe çatlaklar ve ciltte, özellikle çatlaklar üzerinde, sulanmış bir görüntü oluşur. Bu belirtiler daha da ağırlaşarak, su dolu keselere, diğer bir deyişle küçük enfeksiyonlara dönüşebilir. Yaralar, öncelikle alerjen madde ile en çok temas eden bölgede başlar, hastalığın şiddetine göre vücudun diğer bölgelerine de sıçrayabilir [31].

Kontakt dermatitlerin, tahriş edici ve alerjik olmak üzere çalışmamızı ilgilendiren iki temel türü vardır [45].

Alerjik kontakt dermatiti, derinin herhangi bir maddeye karşı alrjisinin olmasıdır [4]. Bir başka deyişle, derinin alerji yapabilecek yabancı maddelere karşı gösterdiği tepki olarak açıklanabilir. Alerjen maddenin bileşenlerine karşı gösterilen duyarlılık derecesi ve temas süresi alerjik kontakt dermatitin şiddetini belirler. Karşılaşılan vakaların %80'i alerjen madde ile uzun süreli temas sonucu gelişirken, %20'si de kısa süreli temaslar sonucunda oluşmuştur. Uzun süreli temasa, bulaşık ve çamaşır yıkamak sayılabilir [31]

Alerjen madde ile temas sonucu derinin vereceği tepki aynı gün görülmeyebilir. Ancak bir iki gün sonra dermatit belirtileri başlar ve hızla ilerler. Yaklaşık on gün süren hastalık, en şiddetli dönemini 4.- 5. ve 6. günlerinde yaşar. Gün geçtikçe belirtiler azalarak kaybolur [31]

Hastalık genellikle alerjik yatkınlığı olan kişilerde görülür. En sık alerjiye ve sonrasında alerjik kontakt dermatite neden olan etkenler arasında, çamaşır suyu, bulaşık deterjanları, bazı bitki türleri ve metaller sayılabilir [31].

Alerjik kontakt dermatit erişkin dönemde daha sık görülür. Hastalığın en sık görülen/başlayan bölgeleri el bileklerinin iç kısmı ve parmak aralarıdır [31].

Yapılan araştırmalar sonucunda alerjik kontakt dermatite neden olabilecek 3000 adet madde bulunmuştur. Bu etkenler arasında en ilginç ve sıklıkla kontakt dermatite neden olanı zehirli sarmaşık ve asma yapraklarıdır. Bu bitkilerin salgıladıkları “uraşin” maddesinin kontakt dermatite sebebiyet verdiği bildirilmiştir [31].

Kontakt dermatite sıklıkla neden olan metaller arasında Nikel, Krom, Civa sayılabilir. Özellikle Nikel birçok takı, kemer ve kol saati kasalarında kullanıldığı için nikel sebebi kontakt dermatit vakaları daha çoktur. Nikel, bunların dışında fermuar, kopçe, kancalarda ve gözlük çerçevelerinde de bulunur. Nikel tek başına kullanıldığı gibi bazı ürünlerde kromla birlikte de kullanılır. Bu durumda nikel alerjik reaksiyon gösteren kişi kroma da aynı tepkiyi gösterdiği görülmüştür [31].

Çimentoda alerji etkeni olarak kromatlar bulunmaktadır. Cr(VI) suda yüksek çözünürlüğe sahiptir ve çimento yada çimentolu ürünlerde, harç yapımı esnasında su ile karıştırıldığında Cr(VI) suda çözünür ve insan derisiyle temas ettiğinde alerjik dermatitlere sebep olabilir. Çimento bileşimindeki Cr(VI)'nın neden olduğu kontakt dermatit hastalığı Şekil 3.4'de görülmektedir [4].



Şekil 3.4 Çimentodaki Cr(VI)'nın neden olduğu kontakt dermatit hastalığı [4]

Yaş çimento ve türevleri aşındırıcıdır ve deri yüzeyine zarar verebilirler [4]. Bunun nedeni yine çimentodaki Cr(VI)'nın suda çözünerek insan derisinden içeri nüfuz edebilmesinden kaynaklanmaktadır. İskandinav ülkeleri çimentoya demir sülfat ilave ederek Cr(VI) sensitizasyonunu azaltmışlardır. Diğer ülkelerde de böyle bir eğilim başlamıştır [4]. Böylece Cr(VI) ilave edilen demir sülfat ile suda çok az çözünen Cr(III)'e indirgenmektedir.

Alerjik reaksiyonu ortaya çıkaran gerekli hegzavalent krom seviyesi insandan insana değişkenlik gösterir. Bazı bireyler 10 ppm civarlarında tepki gösterirken, tahriş edici solüsyon ile deri temas ettiğinde 1 ppm'de reaksiyon verebilir [6]. Trivalent kromda, Cr(III), alerjik reaksiyonlara neden olabilir ancak konsantrasyonunun oldukça yüksek olması gerekir [45].

Alerjik kontakt dermatitin birinci tedavi basamağı alerji yapan etkenden uzak durmaktır. Ancak etkene maruz kalındı ise temas sonrası o bölge sabunlu su ile iyice yıkanmalıdır. Kontakt dermatit tedavisi, antihistaminik ilaçlarla yapılır. Kontakt dermatitte kaşıntı önemli bir rahatsızlıktır. Zaten enfeksiyona açık olan derideki çatlaklar, hastanın kaşınması sonrasında daha da artış gösterebilir. Antihistaminik ilaçlar bu kaşıntıyı azaltmak için hekim tarafından tavsiye edilir. Kaşıntı eğer dayanılmaz boyutlarda ise, soğutulmuş mümkün olduğu kadar temiz bir bez çatlak ya da su kabarcıklarının üzerine bası yapılmadan bırakılabilir. Bu kompres kaşıntının azalmasına yardımcı olur. Kontakt dermatit eğer yeni başlamış ve gerekli tedaviler yapılmış ise genellikle iz bırakmadan iyileşme gösterir. Ancak iltihaplı vakalarda su kabarcıkları ciltte kalıcı izler bırakabilir. Hastalığın en etkili tedavi yöntemlerinden bir diğeri ise kortizon kullanımınıdır. Hastalığın şiddetine göre hekim kortizon seviyesini ayarlar [31].

3.3. Sulu Çözeltilerde Cr(VI)

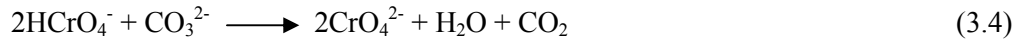
Krom doğal sulara +3 ve +6 oksidasyon basamaklarında bulunur. Oksijenle doymuş sulara Cr(VI) termodinamik olarak daha karardır. Bununla beraber Cr(III), katılardaki gibi izole olabilen inert kompleksler meydana getirir ki bu komplekslerdeki koordinasyon sayısı altıdır. Cr(III) ayrıca, hidrokso veya okso köprüleriyle polinükleer kompleksler oluşturur. En çok bilinen kompleksleri amin kompleksleri olup bunlar genel olarak $[\text{Cr}(\text{Am})_{(6-m-n)}(\text{H}_2\text{O})_n\text{R}_m]^{(3-m)^+}$ formülü ile gösterilir. Burada Am amonyak olabildiği gibi etilendiamin gibi bir polidentat (çok dişli) ligand da olabilir. R ise halojenür, nitro veya sülfat iyonudur. Cr(III) hidrokso kompleksleri ve oksijen köprülü polinükleer (çok merkezli) komplekslerde oluşturur. HSAB teorisine göre sert asit olarak tanımlandığından oksijen verici ligandlarla nispeten kuvvetli kompleksler teşkil eder. Etilendiamin gibi nötral ligandlarla kuvvetli bir şekilde bağlanır [53].

Cr(VI), Fe(II) ile, çözülmüş sülfürlerle ve kükürtlü gruplar içeren belirli iyonik bileşiklerle kolayca indirgenir. Tersine Cr(III) tabi sulara MnO_2 varlığında hızlı olarak, oksijen varlığında yavaşça yükseltgenir. Birbirlerine dönüşebilmeleri nedeni ile su kalite standartları genellikle toplam krom üzerinden verilir [44].

Cr(VI) sulu çözeltide genellikle kromat (CrO_4^{2-}) ve bikromat ($Cr_2O_7^{2-}$) iyonları halinde bulunur. Bu iyonlar ortama bağlı olarak birbirlerine dönüşebilirler. Zayıf asidik ortamda bile kromat iyonu bikromata aşağıdaki dengeye göre dönüşür;



Bikromat ihtiva eden ortama alkali veya bir karbonat çözeltisi ilavesiyle reaksiyon tersine döner [44]



Doğal sulara bulunan Cr(VI), şartlar uygun olduğunda, Cr(III)'e indirgenerek çoğunlukla partiküler maddelere ve sedimanlara adsorbe olur. Bu suretle konsantrasyonunda bir azalma olur. Evsel atıklar nehirlere ulaştığında organik maddelerin oksijeni tüketerek bozunması sonucunda çözülmüş oksijen miktarında keskin bir düşüş meydana gelirken ortamdaki kükürtlü maddelerden H_2S oluşumu başlar. H_2S 'nin indirgen ve atık suyun hafif asidik olması nedenleriyle Cr(VI), Cr(III)'e indirgenir. Bir araştırmada bu olayın, başlangıçta toplam kroma göre %87 oranındaki Cr(VI)'nın daha sonra %34'e düşmesine sebep olduğu belirtilmiştir [49].

3.3.1 Sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın uzaklaştırılması

3.3.1.1. Kimyasal çöktürme (alkali ile aktivasyon)

Atık sulara kromun uzaklaştırılması için kullanılan en yaygın metot kimyasal çöktürmedir. Atık sulardaki Cr(III) alkali ilavesi ile hidroksiti şeklinde direkt olarak çöktürülüp uzaklaştırılırken Cr(VI), bir indirgen vasıtasıyla önce Cr(III)'e indirgenir [19, 37 ve 52].

Cr(III) iyonu bazik ortamlarda $Cr(OH)_3$ teşkil ederek çöker.

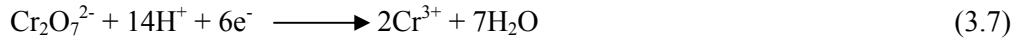


Kromun hidroksiti şeklinde çökmesi onun su ortamından uzaklaştırılmasındaki en önemli özelliğidir. Ancak Cr(III)'ün amfoter özelliği nedeniyle çöktürme işlemi belirli bir pH da yapılır. Krom hidroksitin minimum çözünürlükte olduğu pH 7,5'dir. Krom hidroksit bu pH değerinin altında çözüldüğü gibi alkali fazlasında da kromit teşkil ederek çözünür [19].

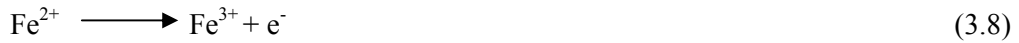


Atık sulardaki Cr(VI)'nın indirgenmesinde indirgen olarak Fe(II) tuzları, kükürt dioksit ve alkali sülfidler kullanılırlar.

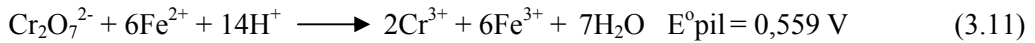
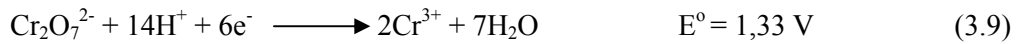
Cr(VI)'nın indirgenmesini temsil eden



yarı reaksiyonunun standart elektrod potansiyeli +1,33 V'dur. Buna karşılık örneğin;



yarı reaksiyonunun standart elektrod potansiyeli 0,771 V'dur. Buna göre



E^0_{pil} değeri pozitif olduğu için, net reaksiyon yazıldığı şekilde kendiliğinden yürür. Yani Cr(VI), Fe(II) iyonu ile sulu çözeltide Cr(III)'e indirgenmektedir.

Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi, ortam pH'sine, reaksiyon süresine, konsantrasyona ve indirgen reaktif miktarına bağlıdır. Cr(VI)'yı indirgemek için kullanılan reaktifler ve teorik miktarları Çizelge 3.1'de verilmiştir. [8]

Çizelge 3.1 Sodyum Bikromat ve Kromik Asidin Birim Kütlesini İndirmek için Kullanılan Reaktifler ve Teorik Miktarları [8]

Kullanılan Reaktifler	Kromik Asit		Sodyum bikromat
	CrO ₃	H ₂ CrO ₄	Na ₂ Cr ₂ O ₃
Kükürt dioksit, SO ₂	0,96	0,814	0,733
Sodyum sülfat, Na ₂ SO ₃	1,89	1,602	1,443
Sodyum bisülfat, NaHSO ₃	1,56	1,322	1,191
Sodyum metabisülfat, Na ₂ S ₂ O ₅	1,43	1,208	1,088
Demir (II) sülfat, FeSO ₄ .7H ₂ O	8,43	7,144	6,4
Demir (II) sülfat, FeSO ₄	4,56	3,864	3,47

3.3.1.2. Fe(II) ile indirgeme

Cr(VI)'nın indirgenmesi için metalik demir ve demir(II) tuzları indirgen reaktif olarak kullanılmaktadır. Demir (II) sülfatın, kromik asit ve kromatları krom sülfata indirgemesi aşağıdaki reaksiyon denklemlerine göre gerçekleşir.



Reaksiyonlar pH < 3 olduğu ortamda hızlı bir şekilde cereyan etmektedir. Ancak bu indirgenin tek dezavantajı indirgeme işlemini takip eden çöktürme işleminde, ortamdaki demir iyonlarının Fe(OH)₃ şeklinde kolloidal ve hacimli bir çamur meydana getirmesidir. Bu çamur, çöktürme işlemi sırasındaki süzme işlemini güçleştirdiği gibi ayrı bir kirlilik olarak da ortaya çıkarmaktadır [19 ve 37].

Anderson vd. (1984) soğutma kulesi blöf sularında Cr(VI)'yı uzaklaştırmak amacıyla FeSO₄.7H₂O kullanmışlardır. pH'si 6 olan 10 mg/L konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltilerine nükleasyon sağlayıcı olarak manyetit ve stokiometrik miktarda FeSO₄.7H₂O ilave ederek yaptıkları deneylerde Cr(VI)'nın 30 dakikalık bir periyot sonunda hemen hemen tamamen giderildiğini ifade etmişlerdir. Manyetitin tek başına indirgen etkisinin çok az olduğu ancak, oluşan hidroksit floklarının manyetite adsorbe olarak az hacimli bir çamur şeklinde ve kolay uzaklaştırılabileceği belirlenmiştir [1].

Bir patent çalışmasında Cr(VI)'yı indirgemek amacıyla pirit kullanılmıştır. 15 mg/L konsantrasyonundaki 1 litre Cr(VI) çözeltisine 200 gr pirit ilave edilerek ve 1 saat süreyle

karıştırılarak yapılan deneyde Cr(VI)'nın tamamının indirgendiği ifade edilmiştir. Aynı işlem 20 inç yüksekliğindeki kolona doldurulan aynı miktardaki piritle sürekli olarak da yapılmıştır. 174 ve 240 mL/saat akım hızlarıyla geçirilen 15 mg/L konsantrasyonundaki 1 litre çözeltilde Cr(VI)' yine tamamının indirgendiği ancak, 600 mL/saat akım hızında çıkış akımında 4 mg/L Cr(VI) kaldığı belirtilmiştir [35].

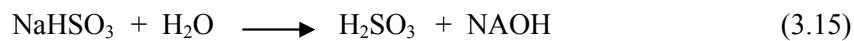
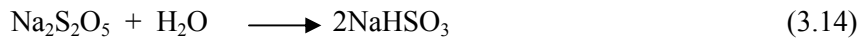
3.3.1.3. Kükürtlü bileşikler ile indirgeme

Atık sulardan hegzavalent kromun uzaklaştırılması için kalsiyum polisülfid (CaS_x) ile de çalışmalar yapılmış, sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) gibi diğer indirgeyicilerden daha kararlı olduğu görülmüş ve verimli sonuçlar elde edilmiştir. Yer altı sularında kalsiyum polisülfidin (CaS_x) verimli dağılımı, onun su ile birbirini izleyen reaksiyonlarının iyi sonuçlanabileceğini göstermiştir [54].

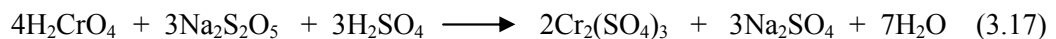
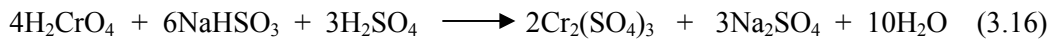
Serbest kükürt dioksit, sülfidler, bisülfidler ve metabisülfidler de aktif indirgeme reaktifleri olarak kullanılır. Bu reaktifler daha az miktarlarda atık oluşturduklarından ve süzülmesi daha kolay karışımlar oluşturduklarından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Kükürt dioksit ucuzluğu nedeniyle krom atıklarının arıtılmasında kullanılan en popüler reaktiflerden biridir. Kükürt dioksit indirgeme prosesinin yapıldığı sistemlere gaz difüzörleri yardımıyla beslenirken sülfidler, bisülfidler ve metabisülfidler çözelti halinde beslenirler.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ kullanıldığında, indirgeme işlemi reaksiyon süresince oluşan H_2SO_3 yardımıyla meydana gelir [19].

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ sulu ortamda NaHSO_3 'e dönüşür ve meydana gelen NaHSO_3 hidroliz olarak H_2SO_3 'ü oluşturur [61].



İndirgemenin cereyan ettiği toplam reaksiyonlar aşağıdaki gibi de ifade edilebilir.



Avrutzki (1969), 140 mg/L civarında Cr(VI) ihtiva eden krom kaplama atık suyunu arıtmak için indirgen reaktif olarak sodyum bisülfid kullanmış ve işlem sonrasında Cr(VI) konsantrasyonunun 0,7 – 1,0 mg/L civarına düştüğünü bulmuştur [52 ve 57].

Bazı krom arıtım tesislerinde indirgeme reaktifi olarak metabisülfidlerin kullanıldığı belirtilmektedir. Cr(VI) konsantrasyonu 31,4 mg/L olan bir soğutma kulesi atık suyunu arıtmak için sodyum metabisülfid kullanılmıştır. pH 2'nin altında metabisülfidin % 75 fazlası kullanılarak Cr(VI) konsantrasyonunun 0,5 mg/L nin altına düşürüldüğü ifade edilmiştir. [36 ve 47].

3.4. Çimentolu Sistemlerde Cr(VI)

Cr(VI) bileşiklerinin insan ve hayvanlar için ciddi rahatsızlıklar oluşturduğu yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Bunun sonucunda Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) Cr(VI)'yı kanser yapan maddeler sınıfına almıştır. Ayrıca hegzavalent krom, yaş çimentoda bazı insanlarda alerjik sorunlara sebep olmaktadır. Suda çözünebilen Cr(VI) çiplak elle yaş çimentoya maruz kalan insanların derisinden vücut içine girerek alerjik dermatitlere sebep olmaktadır [9].

Almanya'da, inşaat sektöründe çalışan işçilerde, 1990- 1999 yılları arasında deri rahatsızlığıyla hastaneye gelen hastalar üzerinde yapılan istatistiksel çalışmaya göre toplam hasta sayısı 491'dir ve bunların 335'ini dermatitli hastalar oluşturmaktadır. Dermatite neden olan temel bileşen olarak ise çimentoda bulunan kromatlar gösterilmektedir. Aşağıdaki tabloda da görüldüğü gibi hastalığın büyük bir bölümünü çimento işçileri ile yer ve duvar karosu ustaları oluşturmaktadır. Çimento işçilerinin büyük bir bölümünü de yaş çimento ile temas halinde olan sıvacılar ve tuğla ustaları oluşturmaktadır [42].

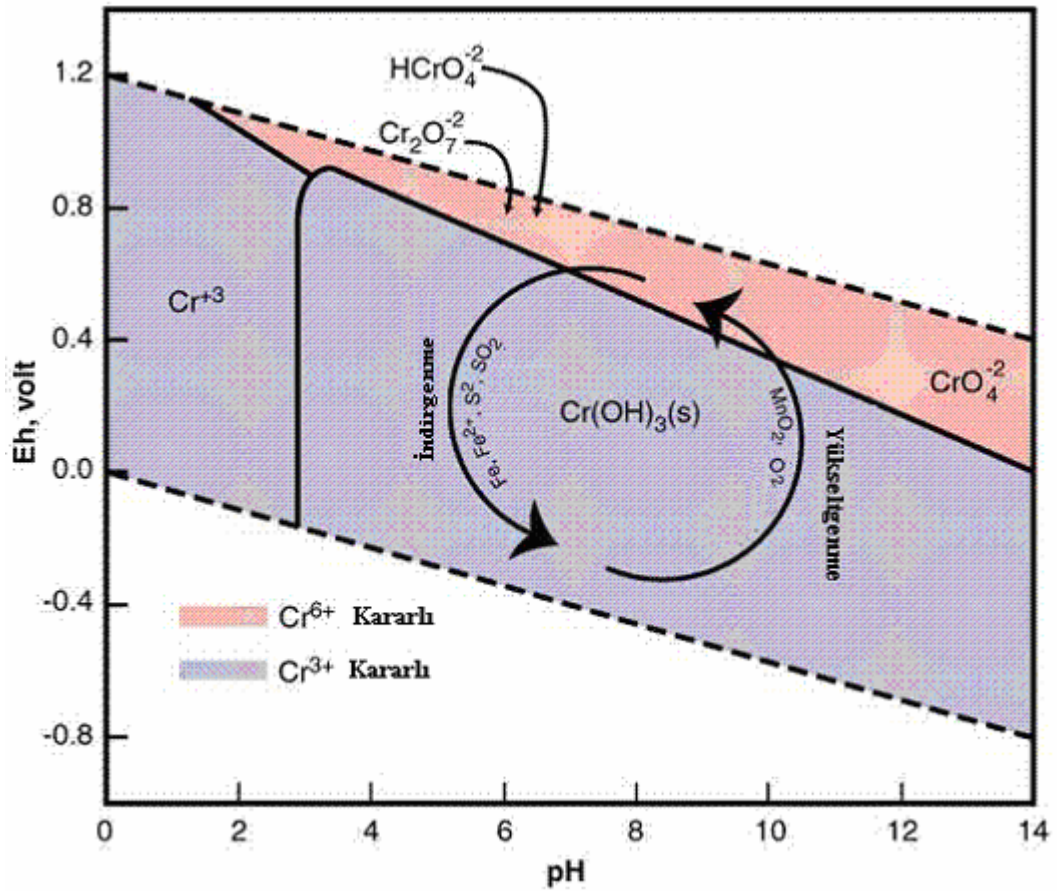
Çizelge 3.2 1990-99 yıllarında Almanya'da yapılan mesleki deri hastalıklarının inşaat sektörüne dağılımı

Meslek Dalları	Rapor Edilen Hasta Sayısı	Kontakt Dermatitli Hasta	
		Sayısı	%
İnşaat Sektörü	491	335	68,2
Çimento İşçileri	238	177	74,4
Duvar Karosu İşçileri	60	52	86,7
Boyacılar	101	55	54,5
Ağaç İşçileri	92	51	55,4

Krom; çimentolu sistemlerde genellikle çimento harcında suda çözülmüş olarak bulunur ve yüksek çözünürlüğe sahiptir. Cr(VI)'nın hidroksitlere ve silikatlara adsorbsiyonu yüksektir (sülfat, fosfat ve karbonatların yüksek konsantrasyonunda ve artan pH değerlerinde

adsorbsiyonu azalır). Cr(III) ise çimento partiküllerine adsorbe halde bulunmakta ve ayrıca silikatlar, mangan oksitler Cr(III)'ü okside ederek Cr(VI)'ya dönüştürebilmektedir (Şekil 3.5).

Hegzavalent krom yüksek pH'lerde kromat (CrO_4^{2-}) iyonu olarak bulunmaktadır. Çimentonun pH değeri 10,5'dan yüksek kuvvetli bir baz olması nedeniyle de çimento harcında bu haliyle bulunmaktadır. Cr(VI) ile Cr(III)'ün kararlı olduğu pH- Eh dağılımları Şekil 3.5'de gösterilmektedir.



Şekil 3.5 Cr(III) ve Cr(VI)'nin kararlı olduğu Eh-pH dağılımları [62]

Çimentoda kromun temel kaynakları; hammaddeler, fırın içindeki refrakter tuğlalar ve krom – çelik öğütücülerdir. Krom bileşikleri isteyerek çimentoya ilave edilmezler. Yeryüzünde doğal olarak meydana geldiklerinden çimentoda kullanılan kil ve kireç taşı gibi hammaddelerde çok az da olsa krom bulunur ve dolayısıyla çimentoya geçerler [7, 33 ve 51].

% 17-28 oranında krom içeren krom metal alaşımı bilyalar ile klinker öğütülen bir çalışmada çimentoda hegzavalent kromun normal klinkerdekinden iki kat fazla olduğu görülmüştür [33]. Batı Almanya çimentolarının bir çalışmasında kromun % 28'inin hammaddelerden, % 62'sinin yanma prosesinden ve geri kalan kısmın değirmen kaplama malzemesi ile öğütme sırasında oluştuğu görülmüştür [7].

Krom hammaddelerde trivalent krom olarak meydana gelir. Çimento üretimi sırasında, fırın atmosferi nedeniyle trivalent krom yüksek oksidasyon hali olan hegzavalent kroma dönüşür. Bunun sebebi alkali ortam, yüksek sıcaklık ve fırın prosesinde nem varlığıdır. Hammaddelerde hegzavalent krom olmamasına rağmen, hem Cr(III) hem de Cr(VI) üretilen çimentoda mevcuttur [24].

Çimentoda bulunan Cr(VI)'nın çalışanlara ve kullanıcılara zararlarını önlemek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Çoğu ülkelerde kullanıcılara krem ve eldiven gibi koruyucuların kullanımı yaygınlaştırılmıştır. Avrupa'da CEMBUREAU 1999/45 direktifine göre yaş çimentonun tahriş edici özelliğinin etiketlerde ve malzeme emniyeti kartlarında gösterilmesi istenmektedir [15]. 18 Haziran 2003 tarihinde yayınlanan 2003/53/EC direktifinde ise hidrate olduğunda, ağırlıkça kuru bazda % 0,0002'nin üzerinde suda çözünebilen Cr(VI) içeriği olan çimento ve çimento içeren malzemelerin satış ve pazarlanması yasaklanmaktadır [15 ve 30]. 17 Ocak 2005'den itibaren, tüm Avrupa Birliği çimento üreticileri ya da çimento bazlı ürünleri ihraç eden tedarikçilere direktife uyma zorunluluğu getirildi [12]. Bu yasa, çimento ve çimento içeren malzemelerin kullanımından ortaya çıkan krom nedeni ile oluşan alerjik kontakt dermatiti minimize etmek için tasarlanmıştır. Bunun sonucu olarak çimento ve bir çok endüstriyel üründe Cr(VI) miktarlarına sınırlama getirilmesi yoluna gidilmiştir.

Bazı ülkelerde üretim proseslerindeki ekipman çimentodaki kromu azaltmak için değiştirilmiştir. Avustralya'da fırınlarda magnezyum-krom refrakterlerin kullanımından vazgeçilerek spinel (magnezyum alümina) refrakterler kullanılmaya başlanmıştır [56]. Singapur'da çimento üretiminde az miktarda kullanılan cürufun miktarı arttırılmıştır. % 5 cüruf yerine % 60 cüruf kullanarak hegzavalent krom konsantrasyonu 17,1'den 7,1 mg/kg'ye indirgenmiştir [26]. 1970'te Burchhardt et al. (1970) çimentoya demir sülfat ilavesi ile Cr(VI)'yı uzaklaştırmış ve bu kimyasal metot 1980'de İskandinav ülkelerinde kullanılmaya başlanmıştır [13].

Literatürde Cr(III) ve Cr(VI)'nın genellikle çimento özelliklerine etkisi araştırılmış olup indirgeme mekanizmaları konusunda yeterli veri bulunmamaktadır. Cr(VI)'nın çimentonun özelliklerine etkisinin araştırıldığı çalışmalardan biri Terezza ve arkadaşları tarafından yapılmış

ve kireç taşı katkılı çimentolarda Cr(VI)'nın çimento hidrasyonuna etkisi incelenmiştir. Çalışmada, Cr(VI)'nin etringit oluşumunda ortaya çıktığı görülmüş ve kalsiyum monokarboalüminat oluşumunun Cr(VI) varlığından etkilendiği anlaşılmıştır. Kireç taşı katkılı çimentolarda Cr(VI)'nin, hidrasyonu yavaşlattığı gözlenmiş, ayrıca mukavemetin normal portland çimentosunun mukavemetine göre düştüğü görülmüştür [60].

Frias, İspanyol çimentolarında hammaddelerdeki Cr, Ni ve Co'nun toplam ve suda çözünebilir miktarlarını araştırmış ve Cr ile Ni'in genellikle kil minerallerinde Co'nun ise kil minerali ile az miktarda da kireçtaşında bulunduğunu göstermiştir. Farklı klinkerlerde Cr, Ni ve Co'nun miktarlarını sırasıyla maksimum 7.3, 0.09 ve 0,34 mg/kg olarak bulmuş ve suda çözünebilir Cr, Ni ve Co miktarlarında da Cr'un yüksek olduğunu gözlemlemiştir. Böylece Cr'un inşaat sektöründe temel alerjen madde olduğunu, onu da Co ve Ni'in izlediğini belirtmiştir [25].

3.4.1. Cr(VI)'nin indirgenmesi

Çimento Endüstrisi'nde Cr(VI) problemini çözmek için şu anda kullanılan teknolojik yöntem, suda yüksek çözünebilirliğe sahip olan Cr(VI) bileşiklerinin, indirgenme reaktifi kullanarak suda çözünmeyen ve daha az sağlık problemi oluşturan Cr(III) formuna dönüştürülmesi şeklindedir. Çözünebilir krom miktarı çözünebilir sülfat içeriğine bağlıdır. Bugün Cr(VI)'nin suda çözünmesini önlemek için öğütme sırasında FeSO₄ veya SnSO₄ kullanılmaktadır. Ancak demir sülfat ilavesi çimentoya katılması gereken miktarın 6000 ppm / ton dan büyük olması ve demir iyonlarının oksitlenerek çok çabuk Fe(II) den Fe(III)'e yükseltgenmesi sebebiyle çok etkili bir çözüm değildir. SnSO₄ ilavesinde demir sülfata göre pahalı (Çizelge 3.3) olmasından ve miktarının sınırlı olmasından çok iyi bir alternatif değildir [16].

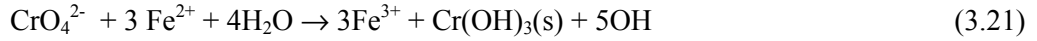
Çizelge 3.3 Çimento sektöründe Cr(VI) giderilmesinde sıklıkla kullanılan indirgenler ve fiyatları

İndirgen	Fiyat
FeSO ₄ .7H ₂ O	55 YTL/kg
SnSO ₄	440 YTL/kg

Demir sülfat ilavesi hegzavalent kromu, suda çözünmeyen formu olan trivalent kroma dönüştürür.



FeSO₄ çimento üretiminin öğütme safhasında değirmenlere ilave edilmektedir. Ancak demir sülfat, değirmendeki yüksek sıcaklık ve yüksek neme bağlı olarak indirgeme kapasitesini kaybedebilmektedir [23 ve 36]. Çimentonun su ile karıştırılması sırasında Cr(VI) çözünmekte daha sonra aşağıda gösterilen reaksiyon gerçekleşmektedir. Burada suda çözülmüş halde bulunan Cr (VI) indirgenerek Cr (III) formuna dönüşmekte Fe ise yükseltgenmektedir. İndirgenen Cr (III) mineral bileşikleri halinde toksik değildir fakat okside edici ortamlarda (mangan oksitler) tekrar okside olarak Cr (VI)'ya dönüşebilmektedir. Bu yöntemin olumsuz yönü Cr (III)'ün nötr ve bazik pH değerlerinde sülfat ve diğer anyonlarla birleşerek tekrar Cr(VI) yı oluşturmasıdır.



Cr(III) çimentonun alkaliliğine bağlı olarak Cr(OH)₃ olarak çökertilir.

Çimentodaki hegzavalent krom miktarının sınırlanmasından sonra bu konu ile ilgili çalışmalar daha da hız kazanmıştır. Demir sülfat ilavesinin Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgemek için gerekli stokiometrik miktarının yaklaşık 10 katı fazlasıyla kullanılması ve onun değirmen içi sıcaklık ve nemden etkilenmesiyle gerekli miktarın 3 katına daha çıkarılması farklı indirgenlerin araştırılmasını gerektirmiştir [32 ve 56]. Bu yüksek dozaj çimentodaki su isteğini arttırabilir ve priz zamanını uzatarak fiziksel sorunlara sebep olabilir [56].

29 Mart 2005'te Amerika'da patent alınan bir çalışmada; çimentolu sistemlerde Cr(VI)'yı uzaklaştırmak için, hidroksilamin, hidrazin ve bunların tuzları kullanılarak olumlu sonuçlar alınmıştır. İndirgenlerin, demir sülfat gibi değirmen safhasında ilave edilecek şekilde deneyleri yapılmıştır. Deneylerde 10 ppm Cr(VI) içeren çimento kullanılmıştır. Demir sülfat ile karşılaştırmalı deneylerde yapılmış, hidroksilamin çimento ağırlığının 300 ppm'si kadar katıldığında Cr(VI) içeriğini 1 ppm'ye düşürmüş, demir sülfat ise ancak 1000 ppm kullanıldığında çimentodaki Cr(VI) içeriğini 1 ppm'ye kadar düşürdüğü görülmüştür. Ayrıca indirgenler çimentoya ilave edildikten sonra numuneler 180 °C sıcaklıkta 2 saat bekletilmiş ve ölçümler sonucunda 5000 ppm demir sülfata karşılık 634 ppm hidroksilamin hidroklorid

kullanılarak Cr(VI) içeriği 1 ppm'ye düşürülmüş. Kullanılan miktarlara bakıldığında hidroksilamin ve tuzlarının kullanımı mantıklı olsa da bunların fiyatları demir sülfat ile karşılaştırıldığında demir sülfat kullanımının uygun maliyette olduğu görülmektedir. Aşağıdaki Çizelge 3.4'de kullanılan indirgenler, miktarları ve ölçülen Cr(VI) değerleri gösterilmektedir [32].

Çizelge 3.4 Patent çalışmasında kullanılan indirgenler, miktarları ve ölçülen Cr(VI) miktarları

Kullanılan İndirgenler	Miktarları (ppm)	Ölçülen Cr(VI) Miktarları (ppm)
Hidroksilamin (NH ₂ OH)	100	3
	300	1
	600	<1
Hidroksilamin Hidroklorid [(NH ₃ OH)Cl]	107	5
	207	4
	314	3
Hidroksilamin Sülfat [(NH ₃ OH) ₂ SO ₄]	81	9
	301	7
	602	2
Demir II Sülfat Heptahidrat (FeSO ₄ .7H ₂ O)	1000	1

Bir başka çalışmada Grace İnşaat Ürünleri Firması tarafından yapılmıştır ve sonucunda Cr(VI)'yı indirgemek için Synchro 100 adlı ürünü piyasaya sürmüşlerdir. Synchro 100, aşağı yukarı kalay sülfat formülasyonundadır ve sıvı olarak değirmen safhasında çimentoya ilave edilmektedir. Yapılan deneylerde; çimentodaki raf ömrüne bağlı olarak, ağırlıkça 5 ppm Cr(VI) içeren çimentoya 120- 200 ppm arasında ve ağırlıkça 10 ppm Cr(VI) içeren çimentoya 200- 350 ppm arasında ilavesinin Cr(VI) miktarını 2 ppm'nin altına düşürdüğü görülmüştür. Çimentoya katıldıktan sonraki 140 günlük raf ömründe de Cr(VI) değerlerinin 2 ppm'nin altında olduğu görülmüştür [56].

Bu araştırmaların yanında demir sülfatlı çalışmalara da devam edilmiştir. C.Laskowski'nin yaptığı bir çalışmada demir (II) sülfat heptahidratın (FeSO₄.7H₂O) demir (II) sülfat monohidrottan (FeSO₄.1H₂O) daha olumlu sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Çimentoya katılan her iki demir (II) sülfatın 3 ve 6 aylık bekleme süreleri (çimento ile birlikte raf ömrü ve çimentoya katılmadan depolama süresi) sonunda ölçümlerini yapmış, demir (II) sülfat heptahidratın her iki bekleme süresinde de kararlı olduğunu gözlemlemiştir [38].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Malzemeler

Deneyisel çalışmalarda, kimyasal indirgen olarak; demir (II) sülfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sodyum ditiyonit (sodyum hidrosülfid- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve kalsiyum polisülfid (CaS_x) kullanılmıştır. Şanlıurfa Çimento ve Çimento Fabrikaları'ndan PÇ 42,5 çimentoları temin edilmiştir. Ayrıca potasyum dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) çözeltisi, indikatör olarak HACH marka Chromium Reagent ve CEN standart kumu kullanılmıştır.

4.1.1. Kimyasal indirgenler

4.1.1.1 Demir (II) sülfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Çimentodaki altı değerlikli kromun limit altına alınması için yaygın olarak kullanılan indirgen demir (II) sülfattır. Araştırmada, alternatif indirgenlerle kıyaslamak amacıyla % 99,5 saflıkta demir (II) sülfat heptahidrat kullanılmıştır.

4.1.1.2 Sodyum ditiyonit (sodyum hidrosülfid- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)

Sodyum ditiyonit, (sodyum hidrosülfid) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, önemli bir indirgendir. İlginç bir kullanımı ditiyonit iyonunun, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, bazik ortamda kromat, CrO_4^{2-} , iyonunu suda çözünmeyen krom (III) hidroksite, $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$, indirgemesidir. Kromat iyonu krom kaplama fabrikalarında atık sularda bulunabilmektedir [48]. Ayrıca çimentoda bulunan Cr(VI)'da kromat iyonundan kaynaklanmaktadır.

4.1.1.3. Sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)

Sodyum metabisülfid, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, atık sularda altı değerlikli kromun üç değerlikli kroma indirgenmesi için kullanılan aktif indirgeme reaktiflerindedir. Bu reaktif daha az miktarda atık oluşturduğundan ve süzülmesi daha kolay karışımlar oluşturduğundan dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Sodyum metabisülfid, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, kullanıldığında indirgeme işlemi reaksiyon süresince oluşan H_2SO_3 yardımıyla meydana gelir [19]. Çalışmada kullanılan sodyum metabisülfid %98 saflıkta olup Akkim Kimyevi Madde Sanayi ve Tic. A.Ş.'den tedarik edilmiştir.

4.1.1.4 Sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Tiyosülfat iyonu, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, önemli bir indirgendir. Sanayide kullanım alanlarından biri, liflerin ağartılmasında kullanılan klorun fazlasını parçalamaktır [48]. Çalışmada kullanılan sodyum tiyosülfat %99 saflıkta olup Akkim Kimyevi Madde Sanayi ve Tic. A.Ş.'den tedarik edilmiştir.

4.1.1.5. Kalsiyum polisülfid (CaS_x)

Kalsiyum polisülfid, CaS_x , sıvı halde bulunmaktadır, ticari olarak lime sülfür solüsyonu, kireç kükürt solüsyonu ve kalsiyum polisülfür olarak çeşitli isimler almaktadır. CaS_x , genelde CaS_5 ve CaS_8 formülasyonlarına sahiptir. Solüsyonda yaklaşık % 29 CaS_x bulunmaktadır. pH'si 11–11,9 aralığındadır.

Atık sulardan hegzavalent kromun uzaklaştırılması için CaS_x ile de çalışmalar yapılmış, diğer indirgeyicilerden daha kararlı olduğu görülmüş ve verimli sonuçlar elde edilmiştir. Yeraltında kalsiyum polisülfidin verimli dağılımı, onun su ile birbirini izleyen reaksiyonlarının iyi sonuçlanabileceğini göstermiştir [54].

CaS_x organik tarım alanında da sık kullanılmaktadır. Meyvelerde, daha çok incir ve zeytin ağaçlarında hastalık ve haşereler için kullanımı yaygındır. Çalışmada kullanılan CaS_x , Dengin Ltd. Şti.'den tedarik edilmiştir.

Kullanılan reaktifler, saflıkları ve birim fiyatları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Kullanılan indirgenler, saflıkları ve birim fiyatları

Reaktif		Molekül	Saflık	Fiyat
İsmi	Formülü	Ağırlığı	(%)	
Demir (II) sülfat hepta hidrat	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	278,02	99,5	55 YTL/kg
Sodyum ditiyonit	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	174,09	85	78 YTL/kg
Sodyum metabisülfid	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	190,09	98	36 YTL/kg
Sodyum tiyosülfat	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	248,19	99	52 YTL/kg
Kalsiyum polisülfür	CaS_x	$40,08 + n(32,06)$	29	1 YTL/L

4.1.2. Çimentolar

Araştırmada, Şanlıurfa Çimento ve Çimentaş Çimento Fabrikaları'ndan PÇ 42,5 tip çimento numuneleri kullanılmıştır. Bu numunelere deneylerde sırasıyla A1 ve A2 isimleri verilmiştir. Farklı çimento numunelerinin kullanılmasındaki amaç; Cr(VI) miktarları farklı olan çimentolarla çalışarak sonuçları daha iyi irdelemektir. Aşağıdaki Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3 her iki çimento numunesinin de XRF sonuçlarına göre kimyasal analizleri verilmektedir.

Çizelge 4.2 A1 çimentosu kimyasal analizi

Oksit	Kütle konsantrasyonu, %	Mineralojik bileşenler, %
SiO ₂	20,5	
Al ₂ O ₃	4,78	C ₃ S= 71,15
Fe ₂ O ₃	3,17	C ₂ S= 5,12
CaO	65,86	C ₃ A= 7,30
MgO	1,6	C ₄ AF= 9,65
P ₂ O ₅	0,22	F _{CaO} = 1,10
K ₂ O	0,6	
Na ₂ O	0,08	
SO ₃	1,97	
K. K.	1,17	

Çizelge 4.3 A2 çimentosu kimyasal analizi

Oksit	Kütle konsantrasyonu, %	Mineralojik bileşenler, %
SiO ₂	19,51	
Al ₂ O ₃	4,71	C ₃ S= 70,13
Fe ₂ O ₃	3,92	C ₂ S= 3,05
CaO	64,11	C ₃ A= 5,85
MgO	1,09	C ₄ AF= 11,93
P ₂ O ₅	0,07	F _{CaO} = 1,30
K ₂ O	0,8	
Na ₂ O	0,24	
SO ₃	2,88	
K. K.	2,67	

4.1.3. Potasyum dikromat, $K_2Cr_2O_7$, çözeltisi

Deneyleerde kullanılan $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi şu şekilde hazırlanır; 2,829 gr potasyum dikromat, $K_2Cr_2O_7$, 1000 mL saf suda çözülür. Oluşan çözeltinin 1 mL'si 1 mg Cr(VI) içerir. Bu çözeltiye stok çözelti adı verilir.

$$\frac{1 \text{ mg Cr(VI)}}{1 \text{ mL}} \text{ çözelti} = \frac{1000 \text{ mg Cr(VI)}}{1 \text{ L}} \text{ çözelti} = 1000 \text{ ppm Cr(VI)}$$

Stok çözeltisinden 5 mL alınarak, saf su ile 1000 mL'ye seyreltilir. Bu çözelti de standart çözeltidir. Hazırlanan çözelti 5 ppm Cr(VI) içerir.

$$\frac{5 \text{ mg}}{1 \text{ L}} \text{ çözelti} = 5 \text{ ppm}$$

Hazırlanan standart çözeltiden 5 mL alınır ve saf su ile 100 mL'ye seyreltilir. Cihazda ölçüm yapıldığında, okunan değer 0,25± 0,02 olmalıdır. Bu çözeltiye de doğrulama çözeltisi adı verilir.

$$\frac{0,025 \text{ mg Cr(VI)}}{100 \text{ mL}} = \frac{0,25 \text{ mg Cr(VI)}}{1 \text{ L}} = 0,25 \text{ ppm}$$

4.1.4. İndikatör

Spektrofotometrede ölçümlerin yapılabilmesi için indikatör çözeltisine ihtiyaç vardır. İndikatör çözeltisi, 0,125 gr s- difenilkarbazidin, $(C_6H_5NHNH)_2CO$, 25 mL asetonda çözülerek, 50 mL'ye tamamlanmasıyla oluşturulur.

Çalışmada indikatör çözeltisi hazırlanmayıp, difenilkarbazid içerikli HACH marka Chromium Reagent temin edilerek deneylerde kullanılmıştır.

4.1.5. Standart kum ve su

Harç numunelerinin hazırlanmasında TS EN 196-1'e uygun CEN Standart Kumu kullanılmıştır. Standart kum, Set Trakya Çimento Sanayi T.A.Ş. ürünüdür.

Yalnızca harçla yapılan deneylerde Eskişehir şebeke suyu kullanılmış diğer deneylerde analitik saflıkta su kullanılmıştır.

4.1.6. Kullanılan Cihazlar

Çimento numunelerinin analizleri ARL marka 8680⁺ 266 model XRF cihazında yapılmıştır.

Numunelerin tartımları $\pm 0,0001$ g doğrulukla tartım yapabilen Sartorius AC 121 S terazisi ile yapılmıştır.

Gerekli karıştırma işlemleri için IKA marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Cr (VI) ölçümleri için, 0,01- 0,70 mg/L aralığında ölçüm yapabilen HACH DR 2500 spektrofotometresi kullanılmıştır. Şekil 4.1'de spektrofotometre görülmektedir.

pH ölçümleri, ORION- SA 520 pH metresi ile yapılmıştır. Harç yapımında, Toni teknik harç karıştırma makinesi kullanılmıştır. Filtrasyon sistemi, bir vakum kaynağına bağlı Buchner hunisinin nuçe erlenine sabitleştirilmesiyle oluşturulmuştur. Şekil 4.2 'de filtrasyon düzeneği gösterilmektedir. Bunların yanında beher, joje balon, pipet ve beyaz bant ile kırmızı bant filtre kağıtları kullanılmıştır.



Şekil 4.1 Spektrofotometre görüntüsü



Şekil 4.2 Filtrasyon düzeneği görüntüsü

4.2. Metot

Cr(VI) tayini Difenil Karbazid Metodu ile yapılmıştır. Zayıf asidik ortamdaki krom (VI) iyonları, difenil karbazid ile reaksiyona girerek, gül kırmızısı renkli kompleks meydana getirirler. Daha önceki yıllarda kullanılan spektrofotometrelerde kalibrasyon grafiği oluşturularak Cr(VI) miktarları belirlenmekteydi. Teknolojinin ilerlemesiyle birlikte yeni spektrofotometrelerde kalibrasyon eğrisi gerekmeden sonuçlara ulaşılabilmektedir.

Çalışmada kullanılan HACH DR 2500 markalı spektrofotometrenin çalışma prensibi kısaca şöyledir. Spektrofotometrenin 10 mL'lik cam tüplerinin çizgisine kadar ölçümü yapılacak numuneden koyulur ve değerinin sıfırlanması için spektrofotometreye yerleştirilir. Değerin sıfırlanmasından sonra difenil karbazid içerikli HACH marka Chromium Reagent 10 mL'lik tüpe ilave edilerek 5 dakika beklenir ve ölçüm yapılır. Ölçüm sonucu mg/L (ppm) olarak verilir. Difenil karbazid ilavesiyle pH 2,1- 2,5 arasında ayarlanmış olur. Tüpün renginde gül kırmızısı renk ne kadar az ise Cr(VI) içeriği o kadar az demektir.

4.3. Deneysel Çalışma

Araştırmada deneysel çalışmalar dört ana bölümden meydana gelmiştir:

a) Kimyasal indirgenlerin potasyum dikromat, $K_2Cr_2O_7$, çözeltisine ilave edilerek Cr(VI)'yı indirgeme kapasitelerinin tespit edilmesi,

b) Kimyasal indirgenlerin Danimarka standardı 1020'ye göre 25 gr çimento ve 25 gr su karışımına ilave edilerek, çimentodaki Cr(VI)'yı indirgeme verimliliklerinin tespiti [18],

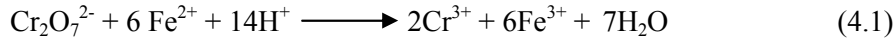
c) Çimentoya ilave edilen indirgeyici maddenin etkinliğinin korunduğu stoklama süresinin belirlenmesi,

d) Kimyasal indirgenlerin çimento harcına (Pr EN 196- 10 Standardına göre) ilave edilerek Cr(VI)'yı indirgeme verimliliklerinin belirlenmesi [50].

4.3.1. Potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) çözeltisi ile yapılan deneyler

Araştırmada kullanılan indirgenlerin Cr(VI)'yı indirgeme kapasitelerini belirlemek amacıyla ilk olarak potasyum dikromat, $K_2Cr_2O_7$, çözeltisinde deneylere başlandı. 100 mL'lik balon jöjelerde 0,25 ppm (mg/L) Cr(VI) içeren doğrulama çözeltisine indirgenler ilave edildi. Balon jöjeler 2-3 dakika elle karıştırıldıktan sonra 15'er dakika beklenerek ölçümleri yapıldı.

Doğrulama çözeltisine ilave edilen indirgen miktarları $K_2Cr_2O_7$ ile verdikleri reaksiyonlar sonucunda stokiometrik olarak belirlendi ve Cr(VI) miktarı 0,02 ppm civarlarına düşene kadar indirgenlerin miktarları arttırıldı.



Yukarıdaki tepkimede de görüldüğü gibi; 1 mol $Cr_2O_7^{2-}$ 'ye 6 mol Fe^{2+} karşılık gelmektedir. Yani stokiometrik olarak 6 mol Fe(II) tüm Cr(VI)'yı indirgemelidir. 6 mol Fe^{2+} olması için 6 mol $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, gerekmektedir. $Cr_2O_7^{2-}$ 'de 2 mol Cr(VI) yani; 104 gr Cr(VI) bulunmaktadır. Bu da 1668 gr $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 'ya karşılık gelmektedir. Doğrulama çözeltisinde 0,025 mg (0,000025 g) Cr(VI) bulunduğuna göre 0,0004 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgemeye yetecektir.

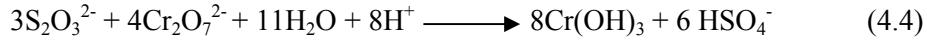


Yukarıdaki tepkime incelendiğinde 3 mol ditiyonit, $S_2O_4^{2-}$, iyonu 1 mol $Cr_2O_7^{2-}$ iyonu ile reaksiyona girerek altı değerlikli kromu üç değerlikli kroma indirgemektedir. Bunun için 3 mol sodyum ditiyonit, $Na_2S_2O_4$, gereklidir. Doğrulama çözeltisinde 0,025 mg (0,000025 g) Cr(VI) bulunduğuna göre 0,000125 g $Na_2S_2O_4$, çözeltideki Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgemek için yeterlidir.

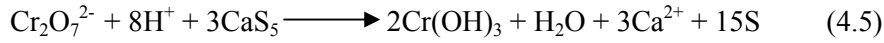


Metabisülfid, $S_2O_5^{2-}$, iyonu ile dikromat, $Cr_2O_7^{2-}$, iyonu arasındaki tepkime incelendiğinde 3 mol $S_2O_5^{2-}$ iyonuna 2 mol $Cr_2O_7^{2-}$ iyonu karşılık gelmektedir. Buda 3 mol

sodyum metabisülfite, 2 mol potasyum dikromat ile reaksiyona girerek Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgemesi için yeterli olmalıdır. Hesaplamalar yapıldığında doğrulama çözeltisinde 0,025 mg (0,000025 g) Cr(VI) yaklaşık olarak 0,000069 g Na₂S₂O₅, ile reaksiyona girerek altı değerlikli kromu üç değerlikli kroma indirgemelidir.



Tiyosülfat, S₂O₃²⁻, iyonu ile dikromat, Cr₂O₇²⁻, iyonu reaksiyonuna göre de 3 mol S₂O₃²⁻ iyonu 4 mol Cr₂O₇²⁻ iyonuna karşılık gelmektedir. Dolayısıyla 3 mol sodyum tiyosülfat, Na₂S₂O₃.5H₂O, 4 mol potasyum dikromat, K₂Cr₂O₇, ile reaksiyona girecektir. Bir başka deyişle 3 mol Na₂S₂O₃.5H₂O, 8 mol Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgemek için yeterlidir. Doğrulama çözeltisinde 0,025 mg (0,000025 g) Cr(VI) bulunduğuna göre yaklaşık olarak 0,000045 g Na₂S₂O₃.5H₂O, hegzavalent kromu trivalent kroma indirgemek için yeterli olmalıdır.



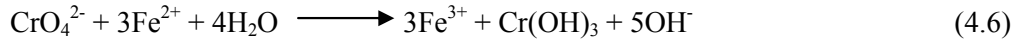
Kalsiyum polisülfite, CaS₅, ile dikromat, Cr₂O₇²⁻, iyonu arasındaki reaksiyon incelendiğinde 3'e 1 oran olduğu görülmektedir. 3 mol kalsiyum polisülfite, 1 mol potasyum dikromat ile reaksiyona girmektedir. Doğrulama çözeltisinde 0,025 mg (0,000025 g) Cr(VI) bulunduğuna göre yaklaşık olarak 0,00048 g kalsiyum polisülfite, Cr(VI)'yı indirgemek için yeterli olmalıdır. Bu durumda, % 29'lük çözelti halinde bulunan kalsiyum polisülfitten, CaS₅, 0,00165 mL doğrulama çözeltisine ilave etmemiz gerekecektir.

Stokiyometrik hesaplamalarla birlikte indirgenler 100 mL'lik balon jöjelerde hazırlanmış olan doğrulama çözeltilerine ilave edildi. Ancak stokiyometrik miktarlarının Cr(VI)'yı indirgemeye yeterli olmadığı görüldü ve indirgenlerin miktarları artırılarak doğrulama çözeltisine ilave edildi.

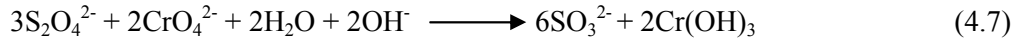
4.3.2. Danimarka standardı 1020'ye göre yapılan deneyler

Danimarka'ya ait olan bu standart ülkemizdeki çimento fabrikalarında da benimsenerek kullanılmaktadır. Bu standarda göre 25 g çimento numunesi ile 25 g saf su 100 mL'lik behere koyulur. Manyetik karıştırıcıda 15 dakika karıştırılır. Buncher hunisine beyaz bant süzgeç kağıdı yerleştirilir (süzgeç kağıdı kesinlikle ıslatılmaz). Çimento su karışımı vakum yardımıyla süzülür. Elde edilen süzütünün rengi Cr(VI) miktarı ile ilgili bilgi verecektir. Süzüntü rengi ne kadar berrak ise Cr(VI) miktarı o kadar düşük, süzüntü rengi ne kadar sarı ise Cr(VI) miktarı o kadar yüksektir. Elde edilen süzüntüden pipet yardımı ile 1 mL, 100 mL'lik balon jöjeye çekilir. Saf su ile 100 mL'ye tamamlanan çözelti 1/100 oranında seyreltilmiş olur. Dolayısıyla spektrofotometrede çıkan sonuç 100 ile çarpılır [18].

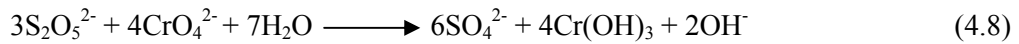
A1 çimentosuyla yapılan deneyler: A1 çimentosunun Cr(VI) miktarının belirlenmesi için yukarıda anlatılan deney yapıldı ve çimentoda 52 ppm Cr(VI) miktarı tespit edildi. Bu durumda 25 g çimentoda da 0,0013 g Cr(VI) bulunmaktadır. Potasyum dikromat ile yapılan deneylerde reaktiflerin Cr(VI)'yı indirgeme kapasitelerini araştırmıştık. Başlangıçta stokiometrik olarak $K_2Cr_2O_7$ çözeltilisine ilave ettiğimiz reaktifler altı değerlikli kromu yeteri kadar indirgememiştir dolayısıyla reaktiflerin miktarlarını arttırmak gerekmiştir. Çimentolu sistemlerde pH'nin yüksek olmasından dolayı Cr(VI), kromat, CrO_4^{2-} , iyonu halinde bulunduğundan stokiometrik hesaplamalar reaktiflerin CrO_4^{2-} iyonu ile yaptıkları reaksiyonlar göz önünde bulundurularak yapılmıştır.



Yukarıdaki reaksiyonda da görüldüğü gibi 1 mol kromat, CrO_4^{2-} , iyonu 3 mol Fe^{2+} , ya karşılık gelmektedir. Yani 3 mol $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 1 mol CrO_4^{2-} iyonundaki Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgemek için yeterli olmalıdır. Orantı kurularak hesaplama yapıldığında yaklaşık olarak 0,021 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ilavesi buna karşılık gelmektedir.



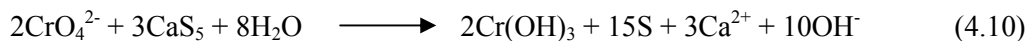
Ditiyonit, $S_2O_4^{2-}$, iyonu ile kromat, CrO_4^{2-} , iyonu arasındaki tepkime incelendiğinde 3 mol ditiyonite 2 mol kromat karşılık gelmektedir. Başka bir deyişle; 522 g $Na_2S_2O_4$, 104 g Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgemelidir. 25 g çimentoda 0,0013 g Cr(VI) olduğuna göre 0,00653 g $Na_2S_2O_4$ stokiometrik olarak hegzavalent kromu trivalent kroma indirgemek için yeterlidir.



Metabisülfid, $S_2O_5^{2-}$, iyonu ile kromat, CrO_4^{2-} , iyonu arasındaki reaksiyona göre de 3 mol $S_2O_5^{2-}$ iyonu ile 4 mol CrO_4^{2-} iyonu tepkimeye girmektedir. Yani; 570 g $Na_2S_2O_5$ 208 g Cr(VI)'yı indirgemek için yeterli olmalıdır. Hesaplamalar yapıldığında 0,0036 g $Na_2S_2O_5$ 25 g çimentodaki 0,0013 g Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgemelidir.



Tiyosülfat, $S_2O_3^{2-}$, iyonu ile kromat, CrO_4^{2-} , iyonu arasındaki reaksiyon incelendiğinde 3 mol $S_2O_3^{2-}$ iyonu 8 mol CrO_4^{2-} iyonuna karşılık gelmektedir. Dolayısıyla 744 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, 416 g Cr(VI)'yı indirgemek için yeterli olmalıdır. Bir başka deyişle 25 g çimentoda bulunan 0,0013 g hegzavalent kromu trivalent kroma indirgemek için 0,00234 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ miktarı yeterli olmalıdır.



Yukarıdaki reaksiyon incelendiğinde, 3 mol kalsiyum polisülfid, 2 mol kromat ile reaksiyona girmektedir. Hesaplamalar yapıldığında 600 g CaS₅, 104 g Cr(VI)'yı indirgemeye yeterli olmalıdır. 25 gr çimentoda 0,0013 g Cr(VI) olduğuna göre 0,0075 g CaS₅ miktarı indirgeme için yeterli olacaktır. CaS₅, %29'luk çözelti halinde olduğundan, bu çözeltilerden 0,0259 mL olarak çimentoya ilave edilmesi gerekecektir.

25 g çimentoya stokiometrik miktarlarda ilave edilen reaktif miktarları, çimentodaki altı değerlikli krom miktarı 2 ppm'nin altına düşene kadar arttırılarak çimentoya ilave edilmiştir.

A2 çimentosuyla yapılan deneyler: 25 g A2 çimentosu ve 25 g su karışımının 15 dakika karıştırılıp süzöldükten sonra elde edilen süzöntüden 1 mL alınarak 100 mL'ye tamamlanmasıyla elde edilen çözeltilerden yapılan ölçüm sonucunda çimentoda 12 ppm Cr(VI) olduğu belirlendi. Bunun sonucunda 25 g çimentonun 0,0003 g altı değerlikli krom içerdiği hesaplandı. Reaktif miktarları A1 çimentosunda alınan sonuçlar göz önünde bulundurularak A2 çimentosuna ilave edildi. Aşağıda Çizelge 4.4'de her iki çimento numunesinin Cr(VI) içerikleri, pH'leri ve ilave edilen reaktiflerin stokiometrik miktarları gösterilmektedir.

Çizelge 4.4 Kullanılan çimento numunelerinin Cr(VI) miktarı, pH'leri ve ilave edilen indirgenlerin stokiometrik miktarları

Çimento Numuneleri	Cr(VI) (ppm)	pH	İndirgenler ve Stokiometrik Miktarları				
			FeSO ₄ .7H ₂ O	Na ₂ S ₂ O ₄	Na ₂ S ₂ O ₅	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	CaS ₅
A1	52	13	0,021 g	0,0065 g	0,0036 g	0,00234 g	0,0075 g
A2	12	12,6	0,0048 g	0,00151 g	0,00082 g	0,00054 g	0,00174 g

4.3.3. Raf ömrü deneyleri

Çimentodaki kromu indirgemek için çimentoya ilave edilen reaktiflerin zamanla indirgeme kapasiteleri azalabilmektedir. Bunun başlıca sebebi reaktiflerin nem ve sıcaklık gibi parametrelerden etkilenebilmesidir. Bu sebeple çimentoya ilave edilen reaktiflerin etkinliğini koruduğu stoklama sürelerini belirlemek amacıyla raf ömrü deneyleri yapılmıştır. Bundan bir önceki deney aşamasında, çimento ve suyu karıştırarak yapılan deneyde, elde edilen sonuçlara göre; demir (II) sülfat heptahidrat, FeSO₄.7H₂O, sodyum ditiyonit, Na₂S₂O₄ ve kalsiyum polisülfürün, CaS_x, çimentodaki Cr(VI)'yı indirgemekte etkili olduğu gözlenmiş sodyum metabisülfid, Na₂S₂O₅ ve sodyum tiyosülfatın, Na₂S₂O₃.5H₂O ise yeterli indirgeme potansiyeline

sahip olmadığı anlaşılmıştır. Bu sebeple raf ömrü deneylerinde sadece; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ve CaS_x kullanılmıştır. Deneylerde A1 çimentosu kullanılmıştır. Deneyler 25 g çimento ve 25 g su karışımı baz alınarak yapılmıştır. İlave edilen reaktif miktarları, A1 çimentosundaki Cr(VI)'yı 2 ppm'nin altına indirgeyen miktarlardır. Reaktifler 25 g'lık çimento numunelerine ilave edildikten sonra 20 dakika 100 °C'de etüvde bekletilmiş daha sonra da hava sızdırmaz bir ortamda 30, 60 ve 90 günlük süreler sonunda ölçümleri yapılmıştır.

4.3.4. Çimento harcı ile yapılan deneyler

Harç hazırlama işlemi pr EN 196- 10: 2004 (E) standardına göre yapılmıştır. Harç bileşimi oranları bir kısım çimento, üç kısım CEN standart kumu ve yarım kısım sudan oluşmaktadır. Standarda göre harç; 450 g çimento, 1350 g kum, 225 g sudan oluşmaktadır. Ancak deney yapılan çimento hızlı priz alıyorsa, 0,50 su/çimento oranı gerekli filtre süzüntüsü elde etmek için yeterli olmayabilir. Bu durumda yeterli süzüntü elde edinceye kadar su miktarını dolayısıyla su/çimento oranını arttırmaya izin verilebilir. Deney kısaca şu şekilde yapılır: 450 g çimentoya gerekli reaktif ilavesi yapıp homojen karışım sağlandıktan sonra su ve çimento harç karıştırma makinesinin kabına konular ve karıştırıcı düşük hızla çalıştırılır ve süre tutulmaya başlanır. 30 saniyelik karıştırmadan sonra ikinci 30 saniye içinde kum yavaşça kaba ilave edilir. İkinci 30 saniyenin sonunda hızlı karıştırmaya geçilir ve 30 saniye daha bu şekilde karıştırılarak karıştırıcı durdurulur ve 90 saniye beklenir. Bu sürenin ilk 30 saniyelik kısmında karıştırma kabı yerinden çıkarılır, kabın çeperlerine ve dibine yapışan harç lastik veya plastik bir sıyrıcı ile sıyrılıp kabın ortasına alınır. Karıştırmaya 60 saniye daha yüksek hızda devam edilir ve karıştırıcı durdurulur. Hazırlanan harç filtrasyon düzeneğine (nuçe erleni, buchner hunisi, filtre kağıdı ve beher) yerleştirilir ve vakum uygulanarak süzme işlemi gerçekleştirilir. Elde edilen süzüntüden 0,50 mL çekilerek balon jojeye koyulur ve saf suyla 100 mL'ye seyreltilir. Bu çözeltilen spektrofotometrenin cam tüpüne 10 mL alınarak cihaza okutulur ve cihaz sıfırlanır. Bunun sonrasında cam tüpe difenil karbazid içerikli Chromium Reagent ilave edilir ve 5 dakika sonra ölçüm yapılır. Spektrofotometrede okunan değer 100 ile çarpılır, bunun sebebi su çimento oranının 0,50 ve çözeltilenin 1/200 oranında seyreltilmesidir. Çarpım sonucunda elde edilen değer harçtaki altı değerlikli krom miktarıdır [50].

Yapılan bu deneyde A2 çimentosu ve Eskişehir şebeke suyu kullanılmıştır. Çimentoyla deneye başlamadan önce CEN standart kumu ve suyla kör deneme yapılmıştır. Bu deneme sonucunda Cr(VI) miktarı 1 ppm gelmiştir. Su/çimento oranı 0,50 olarak harç hazırlanmış ancak yeterli süzüntü elde edilemediğinden bu oran 1 olacak şekilde tekrar harç hazırlanarak filtrasyon yapılmıştır. Elde edilen süzüntüden 1 mL alınarak balon jojeye koyulmuş ve saf

suyla 100 mL'ye seyreltilmiştir. Ölçüm yapıldığında çıkan sonuç 1/100 oranında seyreltme olduğu için 100 ile çarpılarak değerler kaydedilmiştir.

4.4. Deney Sonuçları

4.4.1. Potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) çözeltisi ile yapılan deneylerin sonuçları

Potasyum dikromat çözeltisiyle yapılan deneylerde amaç; reaktiflerin Cr(VI)'yı indirgeme potansiyellerine belirlemektir. Aşağıdaki çizelgede $K_2Cr_2O_7$ çözeltisine ilave elden reaktifler, miktarları ve bunun sonucunda kalan Cr(VI) miktarları verilmektedir. Çizelge 4.5'de indirgenlerin $K_2Cr_2O_7$ ile verdikleri reaksiyonları sonucunda elde edilen stokiometrik miktarların Cr(VI)'yı tamamen indirgemeye yeterli olmadığı görülmektedir. İndirgenler arasında kıyaslama yapıldığında; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2S_2O_4$ ve CaS_x 'in $Na_2S_2O_5$ ve $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 'ya göre indirgeme potansiyellerinin daha iyi olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 4.5 $K_2Cr_2O_7$ çözeltisine ilave edilen indirgenler, miktarları ve ölçülen Cr(VI) miktarları

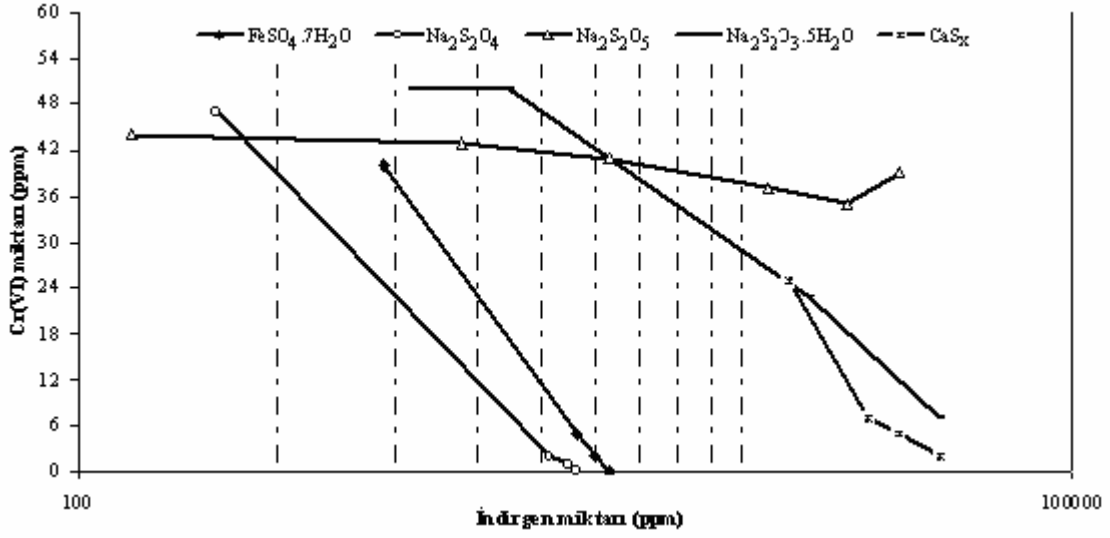
Kullanılan İndirgenler	Reaktif Miktarları		Cr (VI) Miktarı, ppm
	Stokiometrik Miktar, g	İlave Edilen Miktar, g	
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ Demir (II) sülfat heptahidrat	0,0004	0,0004	0,04
		0,002	0,01
		0,004	0,01
		0,006	0
$Na_2S_2O_4$ Sodyum ditiyonit	0,000125	0,0001	0,02
		0,001	0,14
		0,005	0,01
$Na_2S_2O_5$ Sodyum metabisülfat	0,00006851	0,0006	0,06
		0,003	0,02
		0,01	0,01
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ Sodyum tiyosülfat	0,00004471	0,0001	0,13
		0,001	0,19
		0,005	0,12
		0,01	0,11
		0,03	0,04
CaS_x Kalsiyum polisülfür	0,00048	0,0011	0,13
		0,0022	0,01

4.4.2. Danimarka standardı 1020'ye göre yapılan deneylerin sonuçları

A1 çimentosuyla yapılan deneylerin sonuçları: Ağırlıkça 52 ppm Cr(VI) içeren A1 çimentosuyla yapılan deneylerin sonuçları çizelge 4.6'da gösterilmektedir. Çizelge incelendiğinde, $K_2Cr_2O_7$ çözeltisiyle yaptığımız deneylerde de olduğu gibi $Na_2S_2O_5$ ve $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 'nun Cr(VI)'yı indirgemek için yeterli olmadığı açıkça görülmektedir. CaS_x %29'luk çözelti halinde bulunduğundan 1 mL'lik çözeltisinde 0,29 g kalsiyum polisülfür bulunmaktadır, bu da 11600 ppm'ye karşılık gelmektedir. CaS_x 'in böyle yüksek oranlarda kullanılarak indirgemeyi gerçekleştirmesi düşündürücüdür.

Çizelge 4.6 52 ppm Cr(VI) içeren A1 çimentosuna ilave edilen indirgen miktarları ve çimentoda ölçülen Cr(VI) miktarı

Kullanılan İndirgenler	İlave Edilen İndirgen Miktarları		Cr(VI) Miktarı ppm
	g	ppm	
FeSO ₄ ·7H ₂ O Demir (II) sülfat	0,021	836	40
	0,08	3200	5
	0,09	3600	2
	0,1	4000	0
Na ₂ S ₂ O ₄ Sodyum ditiyonit	0,0066	264	47
	0,066	2640	2
	0,075	3000	1
	0,08	3200	0
Na ₂ S ₂ O ₅ Sodyum metabisülfür	0,0036	144	44
	0,036	1440	43
	0,1	4000	41
	0,3	12000	37
	0,52	20800	35
	0,75	30000	39
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O Sodyum tiyosülfat	0,025	1000	50
	0,05	2000	50
	0,4	16000	23
	1	40000	7
CaS _x Kalsiyum polisülfür	0,1	4000	25
	0,174	6960	7
	0,218	8720	5
	0,29	11600	1

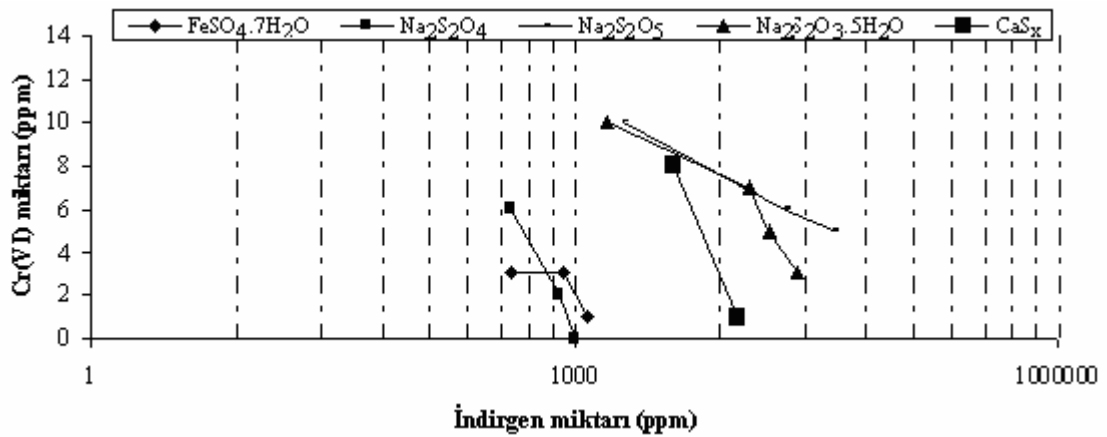


Şekil 4.3 A1 çimentosuna ilave edilen indirgenler ve çimentoda kalan Cr(VI) miktarı

A2 çimentosuyla yapılan deneylerin sonuçları: Ağırlıkça 12 ppm Cr(VI) içeren A2 çimentosuyla yapılan deneylerin sonuçları çizelge 4.7'de gösterilmektedir. K₂Cr₂O₇ çözeltisi ve A1 çimentosuyla yapılan deneylerde indirgenlerin stokiometrik miktarlarının yeterli olmadığı görüldüğünden A2 çimentosuyla yapılan deneylerde başlangıç değerleri olarak stokiometrik oranlar kullanılmamıştır. A2 çimentosuyla yapılan deneylerde de sonuç diğerlerinden pek farklı değildir. Çizelge 4.7'de de görüldüğü üzere; 0,25 mL kullanılarak Cr(VI) miktarını 1 ppm'ye indirgeyen CaS_x çözeltisinde gerçekte 0,0725 g (2900 ppm) kalsiyum polisülfid bulunmaktadır. Na₂S₂O₅ ve Na₂S₂O₃.5H₂O'nun Cr(VI)'yı indirgeyebilmesi için çok yüksek oranlarda kullanıldığı ancak bunun Cr(VI)'yı indirgemeye yetmediği görülmektedir. A2 çimentosunda 12 ppm Cr(VI)'yı verimli bir şekilde indirgeyen; FeSO₄.7H₂O, Na₂S₂O₄ ve CaS_x'in miktarları A1 çimentosunu 2 ppm'nin altına indirgeyen miktarlarından sırasıyla %70, %68,75 ve %75 daha azdır.

Çizelge 4.7 12 ppm Cr(VI) içeren A2 çimentosuna ilave edilen indirgen miktarları ve çimentoda ölçülen Cr(VI) miktarı

Kullanılan İndirgenler	İlave Edilen İndirgen Miktarları		Cr(VI) Miktarı ppm
	g	ppm	
FeSO ₄ .7H ₂ O Demir (II) sülfat	0,01	400	3
	0,021	836	3
	0,03	1200	1
Na ₂ S ₂ O ₄ Sodyum ditiyonit	0,01	400	6
	0,02	800	2
	0,025	1000	0
Na ₂ S ₂ O ₅ Sodyum metabisülfıt	0,05	2000	10
	0,5	20000	6
	1	40000	5
Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O Sodyum tiyosülfat	0,04	1600	10
	0,3	12000	7
	0,4	16000	5
	0,6	24000	3
CaS _x Kalsiyum polisülfür	0,029	1160	8
	0,0725	2900	1



Şekil 4.4 A2 çimentosuna ilave edilen indirgenler ve çimentoda kalan Cr(VI) miktarı

4.4.3. Raf ömrü için yapılan deneylerin sonuçları

Raf ömrü için yapılan deneylerde sadece A1 çimentosu kullanılmıştır. 30, 60 ve 90 günlük sürelerin sonunda ölçümler yapılmıştır. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'nun çimentodaki hegzavalent kromu indirgeme verimlerinin çok düşük olması sebebiyle bu iki reaktif raf ömrü deneylerinde kullanılmamıştır. Çizelge 4.8 incelendiğinde $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'nun daha kararlı olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.8 A1 çimentosuna ilave edilen indirgenlerin 30, 60 ve 90 günlük bekleme süreleri sonunda çimentoda kalan Cr(VI) miktarları

Kullanılan İndirgenler	İlave Edilen Miktarlar		Cr(VI) Miktarı ppm			
	g	ppm	0 gün	30 gün	60 gün	90 gün
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,1	4000	0	1	0	3
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	0,08	3200	0	2	8	45
CaS_x	0,29	11600	1	4	5	7

4.4.4. Çimento harcı ile yapılan deneylerin sonuçları

Çimento harcı ile yapılan deneylerde ağırlıkça 12 ppm Cr(VI) içeren A2 çimentosu kullanılmıştır. Çizelge 4.9'da deney sonuçları verilmektedir. İndirgen miktarları A2 çimentosunun 25 g'ına ilave edilen miktarlarla oranlandığında, çimento harcındaki indirgen miktarı sarfiyatı daha fazladır. Bunun sebebi olabilecek önemli parametre zamandır. Çünkü çimento ve su karışımı ile yapılan deneylerde 15 dakika karıştırma yapıldıktan sonra ölçüm yapılmış, çimento harcında ise yaklaşık 4 dakika karıştırma yapıldıktan sonra ölçüm yapılmıştır. Ayrıca çizelge 4.9'da 12 ppm Cr(VI) içeren 1 ton çimentoya ilave edilecek reaktiflerin maliyet hesabı çıkarılmıştır. Buna göre CaS_x 'in, diğer indirgenlere göre fazla kullanılmasına rağmen oldukça düşük maliyete sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.9 A2 çimentosuna ilave edilen indirgenler, miktarları, çimentoda ölçülen Cr(VI) miktarı ve maliyet

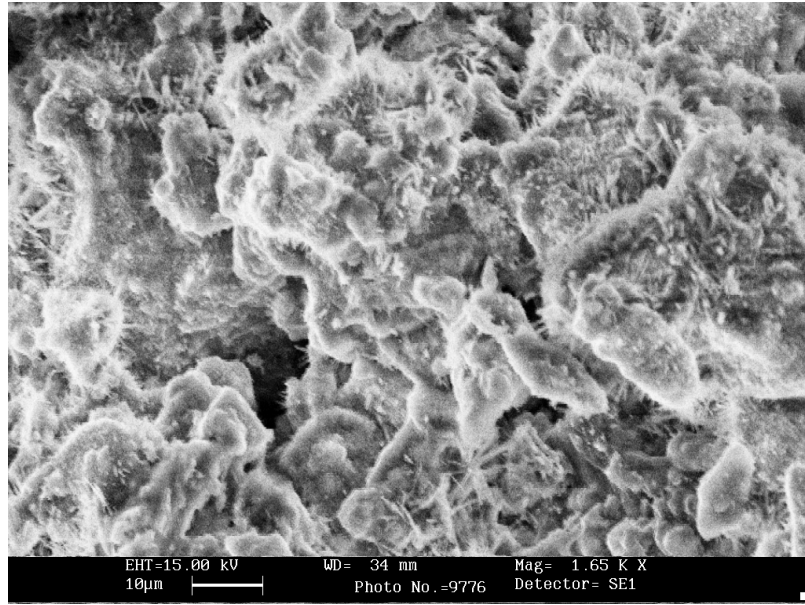
Kullanılan İndirgenler	İlave Edilen Miktar		Cr(VI) Miktarı ppm	Maliyet
	gr	ppm		
FeSO ₄ .7H ₂ O	0,4	888,89	6	146,85 YTL/ton
	0,8	1777,78	4	
	1,2	2666,67	1	
Na ₂ S ₂ O ₄	0,5	1111,11	6	173,16 YTL/ton
	1	2222,22	1	
CaS _x	5,8	12888,89	1	44,44 YTL/ton

4.4.5. Mikroyapısal analiz sonuçları

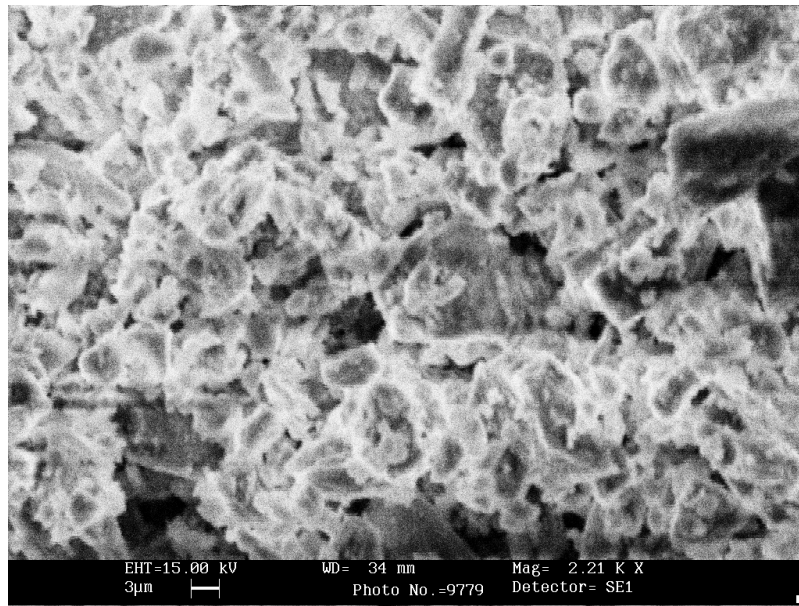
CaS_x ve FeSO₄.7H₂O katkılı çimento pastalarının taramalı elektron mikroskobu ve elementel analizleri Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği Ar-Ge laboratuvarında yapılmıştır.

CaS_x katkılı numunede; kısmen hidrate tanecikler, taneciklerin etrafında kalsiyum silikat hidrat oluşumları ve etringit kristalleri görülmüştür. EDS sistemiyle yapılan elementel dağılım analizinde, hem genel hemde bölgesel olarak kalsiyum, silisyum, oksijen elementleri ve bunun yanısıra, aluminyum ve kükürt elementleri içeren bir yapı tespit edilmiştir. Yapılan haritalamada (görüntü analizi), Ca, Si ve Oksijenin yoğun olarak dağıldığı ve Al ile S'in daha az olduğu görülmüştür. Ca tüm yapıda hakim faz olduğu için kalsiyum silikat hidrat oluşumları ve etringit de bulunan kalsiyum bileşenleri birbiriyle çakışmıştır (Şekil 4.5).

FeSO₄.7H₂O katkılı numunede; diğer numunedeki gibi belirgin olarak kalsiyum silikat hidrat oluşumları ve etringit kristalleri görülmemiştir. Ayrıca taneciklerin, diğer numuneye kıyasla birbirine daha zayıf bağlandığı gözlenmiştir. EDS sistemiyle yapılan elementel dağılım analizinde, hem genel hem de bölgesel olarak kalsiyum, silisyum, oksijen elementleri ve bunun yanı sıra, aluminyum ve kükürt elementleri içeren bir yapı tespit edilmiştir. Yapılan haritalamada (görüntü analizi), Ca, Si ve Oksijenin yoğun olarak dağıldığı ve Al ile S'in daha az olduğu görülmüştür (Şekil 4.6). Yapılan mikroanalizde krom ile ilgili bir oluşuma rastlanmamıştır.



Şekil 4.5 CaS_x katkılı çimento pastasının taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



Şekil 4.6 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ katkılı çimento pastasının taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

5. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Farklı indirgenler kullanarak çimentodaki Cr(VI) indirgenmesinin incelendiği bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

$K_2Cr_2O_7$ çözeltilisiyle yapılan deneylerde her bir indirgenin Cr(VI)'yı indirgeme kapasitelerinin olduğu ancak $Na_2S_2O_5$ ve $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 'nun miktarlarının fazla kullanılması nedeniyle diğer indirgenlerin daha verimli olduğu anlaşılmıştır.

A1 ve A2 çimento numuneleriyle yapılan deneylerde, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2S_2O_4$ ve CaS_x Cr(VI)'yı 2 ppm altına indirgedikleri görülmüştür. Bu indirgenler içinde $Na_2S_2O_4$ miktarının, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ve CaS_x 'den daha az kullanılması onun daha verimli bir indirgen olabileceğini göstermiştir. CaS_x 'in Cr(VI)'yı 2 ppm altına indirgemek için yüksek miktarlar gerektirmesi düşündürücü olmasının yanında fiyatının (Çizelge 4.2) çok düşük olması onun cazipliğini arttırmaktadır. Her iki çimento numunesinde de $Na_2S_2O_5$ ve $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 'nun Cr(VI)'yı çok az miktarlarda indirgemesi, onların çimentoda Cr(VI) giderilmesi için kullanılmayacağını göstermiştir.

Çimento harcıyla yapılan deneylerde de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2S_2O_4$ ve CaS_x Cr(VI)'yı 2 ppm altına indirgedikleri görülmüştür.

Raf ömrü deneylerinde Cr(VI) giderilmesi için kullanılan indirgenlerden $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 'ın $Na_2S_2O_4$ ve CaS_x 'den daha kararlı olduğu görülmüştür. $Na_2S_2O_4$ 'ün stoklama için geçen sürede çabuk etkilenip indirgeme verimliliğini yitirdiği gözlenmiştir.

Sonuç olarak; çimentolu sistemlerde Cr(VI)'nın indirgenmesi için kullanılan indirgenlerden $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ diğer indirgenlere göre daha verimli ve daha kararlı olduğu görülmüştür. $Na_2S_2O_4$ az miktarlarda kullanılarak Cr(VI) giderilmesinde verimli gözükse de raf ömrü süresinde indirgeme verimini kaybettiğinden kullanımı uygun görülmemektedir. $Na_2S_2O_5$ ve $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 'nun Cr(VI)'yı çok az miktarlarda indirgemesi, onların çimentoda Cr(VI) giderilmesi için kullanılmayacağını göstermiştir. CaS_x , çimentoda Cr(VI)'yı indirgemesine karşın yüksek miktarda kullanılmasının çimentoda sorun olabileceği düşünülmektedir.

CaS_x 'in çok düşük fiyatı sebebiyle çimento sektöründe Cr(VI) giderilmesinde kullanıldığında maliyetleri düşürebileceği oldukça açıktır. Bu sebeple çimentoya ilave edilen miktarının biraz daha artırılarak raf ömürlerinin değişimi ile bu miktarın çimentodaki fiziksel ve kimyasal özellikleri nasıl etkileyeceğinin araştırılması ve çimento sektöründe Cr(VI)'nın

indirgenmesinde kullanılan diğer indirgenlerle karşılaştırılarak bir maliyet analizi yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Anderson, J.N., Bolto, B.A. and Pawlowski, L., 1984, A method for chromate removal from cooling tower blowdown water, *Nuclear and Chemical Waste Management*, 5, 125-129.
- [2] Arnold, H. L . , Odom, R. B. , and James, W. D. , 1990 *Andrewes Disease of the Skin*, *Clinical Dermatology*, 104, Saunders PA, USA.
- [3] Aruntaş, H.Y., 1996, Diatomitlerin çimentolu sistemlerde puzolanik malzeme olarak kullanılabilirliği, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi*, 103 s.
- [4] Avnstorp, C., *Cement eczema;an epidemiological intervention study*, 1992, In:*Acta Dermato Venerologica*, suppl.179.
- [5] Avrutskii, P. I. , 1969, Control Of Chromium (VI) Concentration in Wastewaters, *Chem. Abst.* 70. 206 – 207. (Sittig, 1973'den)
- [6] Basketter D., Horev L., Slodovnik D., Merimes S., Trattner A. and Ingber A., 2001 Investigation of the threshold for allergic reactivity to chromium. *Contact Dermatitis.*; 44:70-74.
- [7] Bergt, K., 1963, On the chromium content of cements manufactured in the German Democratic Republic, *Proceedings of the sixth conference on the silicate industry*, Publishing house of the Hungarian academy of sciences, Budapest, 85-91.
- [8] Birdgwater, A.V. and Mumford, C.J., 1979, *Waste recycling and pollution control handbook*, George Godwin Limited, London.
- [9] Bock, M., Schmidt, A., Bruckner T. and Diepgen T.L., 2003, Contact dermatitis and allergy occupational skin disease in the construction industry, *British Journal of Dermatology*, 149: 1165-1171.
- [10] Bogue, R. H. and Gilkey, 1964, *Cement*, ECT, vol.4 684-710.
- [11] British Cement Association, 2005, <http://www.cementindustry.co.uk/main.asp?page=265>
- [12] British Cement Association, 2005, [http://www.cementindustry.co.uk/pdf/BCA%20IS%2014%20a\)%20Rev%205%20%20Implementation%20-%20Cr%20VI%20Directive.pdf](http://www.cementindustry.co.uk/pdf/BCA%20IS%2014%20a)%20Rev%205%20%20Implementation%20-%20Cr%20VI%20Directive.pdf)
- [13] Burckhardt W., Frenk E., De Sepibus D., Paschoud J.M., Szadurski J. and Schwarz K., 1971, Abschwächung der ekzematogenen Wirkung des Zementes durch Ferrosulfat. *Dermatologica*. 142: 271-273.
- [14] Casarett, L. J. and Doull, J. , 1975, *Toxicology, The Basic Science Of Poisons*, Mc Millan Publishing Co. , New York.
- [15] Chandelle, J.M., 2003, Chromium VI in cement, *Global Cement and Lime:Environment*, 12-13.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [16] Chromate reduction in cement and concrete, 2004, European Cement Research Academy, Newsletter 1/2004-2, 3-4.
- [17] Çimento teknolojisi, 1989, Çimhol A.Ş. Yayınları, Cilt 1, 255 s.
- [18] Danish Standard 1020:1984 – Measurement of water soluble chromium (VI) in cement.
- [19] Eckenfelder, W. W. , 1989, Industrial Water Pollution Control, 2nd Edition, 98 – 103, McGraw- Hill, New York.
- [20] Emanulson, A., 2001, Portland Cement Clinker - Composition and Hydration *Doctoral Thesis Materials Chemistry*, Lund Institute of Technology, Sweden.
- [21] Erdem, M., 1996, Pirit kullanarak atık sularda Cr(VI) indirgenmesi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisan Tezi, 72 s.
- [22] Fregert, S. and Gruvberger, B., 1973, Factors decreasing the content of water soluble chromate in cement, In: Acta Dermato Venorologica 53, 267-270.
- [23] Fregert S., Gruvberger B., and Sandahl E., 1979, Reduction of chromate in cement by iron sulfate. Contact Dermatitis. 5:39-42.
- [24] Frias M, Sanches R.M.I., Garcia N. and Luxán M.P., 1994, Contribution of toxic elements. Hexavalent chromium in materials used in the manufacture of cement. Cement and Concrete Research.; 24[3]: 533-544.
- [25] Frias M. and Isabel Sa´nchez de Rojas M., 2001, Total and soluble chromium, nickel and cobalt content in the main materials used in the manufacturing of Spanish commercial cements, Cement and Concrete Research, 435-440.
- [26] Goh C.L. and Gan S.L., 1996, Change in cement manufacturing process, a cause for decline in chromate allergy. Contact Dermatitis. 34:51-54.
- [27] Harrison, K., 1996, <http://www.chem.ox.ac.uk/inorganicchemistry3/Cr.html>, Department of Chemistry at the University of Oxford.
- [28] Hazra, P.C. and Krishnaswamy, V.S., 1987, Natural pozzolans in India, their utility distribution and petrography, Records of the Geological Survey of Indian, vol.87, part 4, 675-706.
- [29] <http://www.kimyaevi.org/elementler/krom/kimyasal.asp>, 2006.
- [30] International chromium development association, 2003, Chromium in cement, <http://www.chromium-asoc.com/chromium/chromium&cement.pdf>
- [31] İş Net Sağlık, 2006, http://www.isnet.net.tr/channels/saglik/guncel/kontak_dermatit.asp
- [32] Jardine, L.A., Cornman, C.A. and Jachimowicz, F., 2005, Amine-based hexavalent chromium reducing agents for cement, U.S. Patent 6 872 247.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [33] Klemmn, W.A.,1994, Hexavalent chromium in Portland-cement, Cement Concrete and Aggregates, 16:43-47.
- [34] Kirk- Othmer, 1971, Encyclopedia Of Chemical Technology, 2nd Edition, Yol. 5, 451-472. Interscience Publishers, John Wiley, New York.
- [35] Lancy, L.E., 1966, U.S. Patent 3 294 680.
- [36] Landy, J. A. , 1971, Chromate Removal at a Saudi Arabian Fertilizzer Complex, J. Water Poll. Cont. Fed. 43, 2292 – 2253. (Patterson, 1975'den).
- [37] Lanouette, H. K. , 1977, Heavy Metal Removal, Chemical Engineering Deskbook Issue, Oct. 17, 73 – 80, Industrial Polution Control Inc.
- [38] Laskowski, C., Iron (II) sulfate as concrete admixture for chromium (VI) reduction, 69-82.
- [39] Lea, F.M., Dinwoodie, J.M. and Smith, A.A., 1981, Concrete, Timber and Metals, Van Nostrand Reinhold, London.
- [40] Macphee, D.E., 2005, Cement chemistry lecture notes, University of Aberdeen.
- [41] Material flows and waste streams:chromium, 2003, ESM282-Industrial Ecology, 1-9.
- [42] M.Bock, A. Schmidt, T.Bruckner and T.L. Diepgen., 2003, Contact dermatitis and allergy occupational skin disease in the construction industry, British Journal of Dermatology; 149:1165-1171.
- [43] Mehta, P.K., 1983, Pozzolanic and cementitious by products as mineral admixtures for concrete a critial rewiev, ACI SP, 79 p.
- [44] Moore, J.M. and Ramamoorthy, S., 1984, Heavy metals in natural waters, Springer-Verlag Co., New York, 58-76.
- [45] National Institute of Occupational Health, 2003, Epidemiological assessment of the occurrence of allergic dermatitis in workers in the construction industry related to the content of Cr(VI) in cement, 47 p.
- [46] National Occupational Health and Safety, 1993, Cement dermatitis, Commonwealth of Australia, 1-18.
- [47] Patterson, J. W. , 1975, Wastewater Treatment Technology, 2nd Ed. , Butterworths Publ. , Stoneham.
- [48] Petrucci H.R., Harwood W.S.and Herring F.G., 2002, Genel kimya ilkeler ve modern uygulamalar 1, (Çev. T.Uyar ve S.Aksoy), Palme Yayıncılık, 577 s.
- [49] Pfeiffer, W.C., Fisaman, M. and Carborell, N., 1980, Fate of Chromium in atributory of the Iraja River, Environmental Pollution (series B), Rio de Janario, 1:117-126.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [50] pr EN 196-10: Çimentode suda çözünen krom (VI) tayini, 2004, Türk Standartları Enstitüsü.
- [51] Puntke, S. ve Wassing, W., 2002, Technical relationships in the manufacture and analysis of lowchromate cements, Zkg International, 55-82.
- [52] Sittig, M. , 1973, Pollutant Removal Handbook, 116- 135, Noyes Data Corporation, England.
- [53] Sillen, L.G. and Martell, A.E., 1971, Stability constants of metal ion complexes, Supplement No.1, Special Publication No.25, The Chemical Society, London.
- [54] Storch, P., Messer A. and Palmer D., 2002, Pilot test for in situ geochemical fixation of chromium (Cr⁶⁺) using calcium polysulfide, Roman pyrih remediation of chlorinated and recalcitrant compounds, 2H-17.
- [55] Stutzman, P., 2004, Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure, National Institue of Standards and Technology, 1-11.
- [56] Summer, M., Macklin, M., Jardine L. and Porteneuve C., 2005, Cement additive application experience synchro for chromium (VI) reduction, Grace Construction Products, 1-5.
- [57] Şengül, F. , Türkman, A. ve Filibeli, A. , 1986, A Case Study On Chromium Wastes Treatment, Environmental Management For Developing Countries, Preprints Of The Third Symp. , Envitek, İstanbul.
- [58] Şensöz, B.Ö. ve Yalçın S., 2000, Çimento ve beton standartlar ve özellikler, Batı Anadolu Çimento Fabrikası, 125 s.
- [59] Tandon R, Aarts B., 1993, Chromium, nickel and cobalt contents of some Australian cements.Contact Dermatitis. 28:201-205.
- [60] Trezza M.A. and Ferraiuelo M.F., 2002, Hydration study of limestone blended cement in the presence of hazardous wastes containing Cr(VI), Cement and Concrete Research, 1039-1045.
- [61] Underwood, E. J. , 1971, Trace Elements in Human and Animal Nutrition, 3th. Ed., 253 – 264, Academic Press, New York.
- [62] Van Der Putte, I., Brinkhorst, M.A. and Koeman, J.H., 1981, Effects of pH on the acute toxicity of hegzavalent chromium to rainbow trout, Aquatik Toxicology, 1:129-142.
- [63] Vural, N. , 1984, Toksikoloji, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, No. 56, 345.
- [64] WHD Microanalysis Consultants Ltd, 2005, <http://www.whd.co.uk/Concrete/cementandchromiu.html>.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [65] Whol, M. G. and Goodhart, R. S. , 1968. , Modern Nutrition in Health and Disease, Dietotherapy, Fourth Edition, Lea and Febiger, Philadelphia.
- [66] Yiannakakais, A., Chammas, G. and Walter G., 1999, Applying geochemical methods to remediate chromium contamination, Gradient Trends in Environment Science and Technology.