

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**ÇİMENTODAKİ SUDA ÇÖZÜNEN KROM(VI)'NİN FARKLI
İNDİRGENLER YARDIMIYLA İNDİRGENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAKAN GÜNGÖRMÜŞ

DENİZLİ, OCAK - 2015

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**ÇİMENTODAKİ SUDA ÇÖZÜNEN KROM(VI)'NIN FARKLI
İNDİRGENLER YARDIMIYLA İNDİRGENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAKAN GÜNGÖRMÜŞ

DENİZLİ, OCAK - 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

Hakan GÜNGÖRMÜŞ tarafından hazırlanan “Çimentodaki Suda Çözünen Krom(VI)’nın Farklı İndirgenler Yardımıyla İndirgenmesi” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 30.01.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

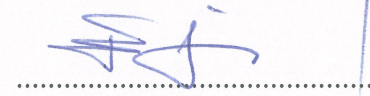
Jüri Üyeleri

İmza

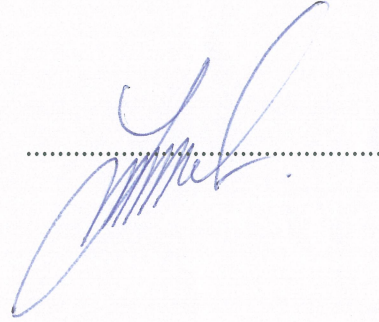
Danışman
Prof. Dr. Emin ERDEM
Pamukkale Üniversitesi



Üye
Doç. Dr. M. Emin GÜNAY
Adnan Menderes Üniversitesi



Üye
Doç. Dr. Rafet KILINÇARSLAN
Pamukkale Üniversitesi



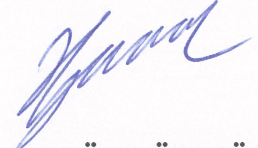
Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11/02/2015 tarih ve 06/25..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.



HAKAN GÜNGÖRMÜŞ

ÖZET

ÇİMENTODAKİ SUDA ÇÖZÜNEN KROM(VI)'NİN FARKLI İNDİRGENLER YARDIMIYLA İNDİRGENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAKAN GÜNGÖRMÜŞ

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. EMİN ERDEM)

DENİZLİ, OCAK - 2015

Krom, çimentoda ağırlıklı olarak Cr(III) formunda bulunmakla birlikte Cr(VI), Cr(V) ve Cr(IV) gibi farklı şekillerde de bulunabilmektedir. Cr(VI), diğer formlara kıyasla yüksek çözünürlüğü, yüksek oksitleme etkisi ve kimyasal kararsızlığı sebebiyle daha reaktiftir ve bu nedenle insan ve çevre sağlığı açısından bazı riskler oluşturmaktadır. Bu risklerden en önemli olanı çimentonun deriyle teması sonucu çimentodaki Cr(VI)'nın deriden içeriye nüfuz ederek kontakt dermatit oluşumlarına neden olmasıdır. Bu riskleri azaltmak amacıyla Avrupa Parlamentosu tarafından Cr(VI) içeren çimento ve çimento içerikli malzemelerin piyasaya sunulması ve kullanımı ile ilgili bazı yasal düzenlemeler yapılmıştır. Avrupa Parlamentosunun bu yasal düzenlemeleri içeren EU 2003/53/EC sayılı direktifinin Ocak 2005 tarihinde yürürlüğe girmesiyle, Avrupa Birliği üyesi ülkelerde, hidrate olduğunda ağırlıkça 2 ppm'in (%0,0002) üzerinde çözünebilen Cr(VI) içeren çimento ve çimento içerikli malzemelerin piyasaya sunulması ve kullanılması yasaklanmıştır. Bu çalışmada; ekonomik açıdan uygun olabilecek kağıt endüstrisi atığı olan lignin liköründen elde edilen ürünler ve Sb_2O_3 , $MnSO_4 \cdot H_2O$, $K_2(SbO)_2C_8H_4O_{10} \cdot 3H_2O$ ve $FeSO_4 \cdot H_2O$ bileşiklerinin suda çözünen Cr(VI)'yı indirgeme ve çimentonun diğer özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Test sonuçlarına göre Sb_2O_3 çimentonun %0,02'si, $MnSO_4 \cdot H_2O$ ise çimentonun %0,25'i oranında kullanıldıklarında bile Cr(VI)'yı indirgemedi oldukça etkili olmuşlar ve ilave edilen maddelerin az miktarda olması nedeniyle beton özelliklerinde herhangi olumsuz etkiye neden olmamışlardır. Ayrıca yüksek sıcaklık ve raf ömrü testlerinde de bu maddelerin etkinliklerini aynı oranda sürdürebildikleri görülmüş ve Cr(VI) indirgenmesinde çimento endüstrisinde başarıyla kullanılacakları belirlenmiştir. Diğer indirgen ajanların ise gerek indirgeme etkinliklerinin daha zayıf olması ve gerekse betonun özelliklerine kısmi olumsuz etkileri nedeniyle endüstriyel kullanımlarında bir takım tedbirler alınarak veya yardımcı kimyasallarla desteklenerek kullanılacakları belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Cr(VI), indirgeme, Sb_2O_3 , $MnSO_4 \cdot H_2O$, lignin

ABSTRACT

REDUCTION OF WATER SOLUBLE CHROMIUM(VI) ION BY MEANS OF DIFFERENT REDUCING AGENTS

MSC THESIS

HAKAN GÜNGÖRMÜŞ

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. EMİN ERDEM)

DENİZLİ, JANUARY 2015

Chromium in cement is mainly found in Cr(III) form together with Cr(VI), Cr(V) and Cr(IV) forms. Cr(VI) form brings about some health and environmental risks due to its higher solubility, higher oxidising effect and higher reactivity because of its chemical instability. The most common one among these risks is contact dermatitis which is caused by penetration of water soluble Cr(VI) through the skin due to contact of cement with skin. In order to reduce these risks, some legislative regulations have been made by European Parliament in respect of marketing and usage of cements containing water soluble Cr(VI). Since the EU 2003/53/EC directive containing these legislative regulations is in charge in January 2005, the marketing and usage of cement and materias containg cement which has a water soluble Cr(VI) value greater than 2 ppm is prohibited in member countries of European Union. In this study, solid lignins produced from lignin liquor, which is a waste of paper industry, and Sb_2O_3 , $MnSO_4 \cdot H_2O$, $K_2(SbO)_2C_8H_4O_{10} \cdot 3H_2O$ and $FeSO_4 \cdot H_2O$ chemicals were investigated in terms of their reducing effect on Cr(VI) and other effects on cement properties. According to test results, it is observed that Sb_2O_3 and $MnSO_4 \cdot H_2O$ are able to reduce Cr(VI) effectively when they are used %0,02 and %0,25 of cement respectively and since small amounts are needed, they do not cause any negative effect on concrete properties of cement. Also they perform stable reducing effects when exposed to high temperature tests and shelf life tests and it is concluded that they can be used conveniently to reduce Cr(VI) in cement industry. It is also concluded that other reducing agents are required to be used with the help of some additional chemicals and by taking some precautions due to their low reducing effects and negative effects on concrete properties of cement.

KEYWORDS: Cr(VI), reducing, Sb_2O_3 , $MnSO_4 \cdot H_2O$, lignin

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vi
SEMBOL LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1 Çimento.....	4
2.1.1 Çimentonun Tanımı ve Tarihçesi.....	4
2.1.2 Çimento Hammaddeleri.....	5
2.1.2.1 Kalker.....	5
2.1.2.2 Kil.....	6
2.1.2.3 Tras (Puzolan)	6
2.1.2.4 Cüruf.....	6
2.1.2.5 Uçucu Kül	7
2.1.2.6 Alçıtaşı	7
2.1.3 Çimento Üretimi.....	8
2.1.3.1 Hammadde Karışımının (Farin) Hazırlanması.....	8
2.1.3.2 Klinker Üretimi.....	9
2.1.3.3 Öğütme.....	11
2.1.3.4 Çimento Tipleri.....	12
2.1.4 Kimyasal Yapısı, Hidratasyonu, Priz alması ve Sertleşme.....	14
2.1.4.1 Çimentonun Kimyasal Yapısı.....	14
2.1.4.2 Çimentonun Hidratasyonu.....	16
2.1.4.2.1 Trikalsiyum silikat fazının hidratasyonu.....	18
2.1.4.2.2 Dikalsiyum silikat fazının hidratasyonu	20
2.1.4.2.3 Trikalsiyum alüminat fazının hidratasyonu	21
2.1.4.2.4 Kalsiyum Alümina Ferrit Fazının Hidratasyonu	22
2.1.4.3 Priz Alma ve Sertleşme.....	23
3. KROM, KROM BİLEŞİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ VE ÇİMENTODAN KROM (VI) GİDERME YÖNTEMLERİ.....	25
3.1 Krom ve Bileşikleri.....	25
3.2 Krom ve Bileşiklerinin Canlılar Üzerindeki Etkileri.....	25
3.2.1 Krom(VI) ve Kontakt Dermatit.....	26
3.2.2 Krom(VI)'nın Sağlık Üzerine Diğer Olumsuz Etkileri.....	32
3.3 Çimentodaki Krom(VI) Kaynakları ve Tayin Yöntemleri.....	33
3.3.1 Çimentoda Krom(VI) Kaynakları	33
3.3.2 Krom Analiz Yöntemleri	34
3.3.2.1 X-Işını Floresans Spektrometresi, XRF.....	34
3.3.2.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, AAS	35
3.3.2.2.1 Alev AAS	35
3.3.2.2.2 Elektrotermal Atomlaştırıcı AAS (Grafit Fırın).....	36
3.3.2.3 Atomik Emisyon Spektrofotometresi, AES	36

3.3.2.4	UV-VIS Spektrofotometre	36
3.4	Çimentoda Krom(VI) Giderimi	37
3.4.1	Demir(II) Sülfat ile İndirgeme	37
3.4.2	Kalay Sülfat ile İndirgeme	39
3.4.3	Kükürtlü Bileşikler ile İndirgeme	39
3.4.4	Lignin ile İndirgeme	40
3.4.5	Mangan Sülfat ile İndirgeme	42
3.4.6	Antimon(III) Oksit ile indirgeme	42
4.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	43
4.1	Materyal	43
4.2	Cihazlar	44
4.3	Yöntem	47
4.3.1	İndikatör Çözeltilisinin Hazırlanması	48
4.3.2	Stok Kromat Çözeltilisinin Hazırlanması	48
4.3.3	Standart Kromat Çözeltilisinin Hazırlanması	48
4.3.4	Kalibrasyon Grafiğinin Hazırlanması	49
4.3.5	Krom(VI) Analizlerinin Yapılması	49
4.3.6	Krom(VI) Derişiminin Tayini ve Hesaplama	49
4.4	DeneySEL Çalışmalar	50
4.4.1	İndirgen Maddelerin Verimliliklerinin Tespiti	50
4.4.1.1	Lignin Likörüyle Yapılan Denemeler	50
4.4.1.1.1	Lignin liköründen Katı Lignin Elde Etme	50
a)	Buharlaştırma Yöntemiyle Katı Lignin Elde Etme	50
b)	Kimyasal Çöktürmeyle Katı Lignin Elde Etme	51
4.4.1.1.2	Katı Ligninlerle Yapılan Denemeler	51
4.4.1.1.3	Sıvı Ligninle Yapılan Denemeler	57
4.4.1.2	Antimon(III) Oksit (Sb_2O_3) ile Yapılan Denemeler	58
4.4.1.3	Mangan(II) Sülfat Monohidrat ($MnSO_4 \cdot H_2O$) ile Yapılan Denemeler	63
4.4.1.4	Potasyum Antimon(III) Tartarat ($K_2(SbO)_2C_8H_4O_{10} \cdot 3H_2O$) İle Yapılan Denemeler	68
4.4.1.5	Demir(II) Sülfat Monohidrat ($FeSO_4 \cdot H_2O$) ile Yapılan Denemeler	69
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	74
6.	KAYNAKLAR	78
7.	ÖZGEÇMİŞ	83

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Çimento üretim akış şeması	12
Şekil 2.2: Genel çimento ailesindeki 27 ürün	13
Şekil 2.3: Sülfata dayanıklı genel çimento ailesindeki 7 ürün.....	14
Şekil 2.4: 2,5 saatlik hidrasyon sonunda C ₃ S mineralinin yüzeyinde oluşan hegzagonal yapıdaki Ca(OH) ₂ kristalleri	19
Şekil 2.5: C ₃ S mineralinin 2 haftalık hidrasyonu sonucunda oluşan..... C-S-H fazı	19
Şekil 2.6: Etrenjitin mikro yapısı	22
Şekil 2.7: a) Hidrate olmamış çimentonun tanecik yüzeyi b) 15 saniye hidrate olmuş tanecik yüzeyi.....	24
Şekil 2.8: c) 120 dakika hidrate olmuş tanecik yüzeyi d) 240 dakika hidrate olmuş tanecik yüzeyi	24
Şekil 2.9: e) 480 dakika hidrate olmuş tanecik yüzeyi f) 480 dakika hidrate oluşmuş tanecik yüzeyi (büyütülmüş).....	24
Şekil 3.1: Etilen oksit kaynaklı iritan ve kontakt dermatiti.....	28
Şekil 3.2: Alerjik kontakt dermatit.....	28
Şekil 3.3: Çimentonun alkali özelliğinin neden olduğu yanıklar.....	30
Şekil 3.4: Çimentonun alkali özelliğinin neden olduğu yanıklar	30
Şekil 3.5: Çimentodaki krom(VI)'nın neden olduğu kontakt dermatit.....	31
Şekil 3.6: Çimentodaki krom(VI)'nın neden olduğu kontakt dermatit.....	31
Şekil 4.1: XRF cihazı	45
Şekil 4.2: UV-VIS Spektrofotometre cihazı	45
Şekil 4.3: Filtrasyon düzeneği.....	46
Şekil 4.4: Le Chatelier kalıbı	46
Şekil 4.5: Basınç dayanım test cihazı	47
Şekil 4.6: Otomatik priz süresi tayin cihazı.....	47
Şekil 4.7: Katı ligninli çimentonun basınç dayanımları	56
Şekil 4.8: Katı ligninli çimentonun priz süresi	56
Şekil 4.9: Katı ligninli çimentonun hacim genişmesi.....	57
Şekil 4.10: Kullanılan antimon(III) oksit miktarı ve kalan Cr(VI) miktarı.....	58
Şekil 4.11: Antimon (III) oksit'li çimentonun basınç dayanımları	61
Şekil 4.12: Antimon III) oksit'li çimentonun priz süresi	62
Şekil 4.13: Antimon III) oksit'li çimentonun hacim genişmesi.....	62
Şekil 4.14: Kullanılan mangan(II) sülfat monohidrat miktarı ve kalan Cr(VI) miktarı.....	64
Şekil 4.15: Mangan(II) sülfat monohidratlı çimentonun basınç dayanımları...67	
Şekil 4.16: Mangan(II) sülfat monohidratlı çimentonun priz süresi	67
Şekil 4.17: Mangan(II) sülfat monohidratlı çimentonun hacim genişmesi.....68	
Şekil 4.18: Kullanılan potasyum antimon(III) tartarat miktarı ve kalan Cr(VI) miktarı	69
Şekil 4.19: Kullanılan demir(II) sülfat monohidrat miktarı ve kalan Cr(VI) miktarı.....	70
Şekil 4.20: Demir(II) sülfat monohidratlı çimentonun basınç dayanımları.....72	
Şekil 4.21: Demir(II) sülfat monohidratlı çimentonun priz süresi	72
Şekil 4.22: Demir(II) sülfat monohidratlı çimentonun hacim genişmesi	73

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Temel klinker fazları	10
Tablo 2.2: PÇ Klinkerinin ortalama kimyasal kompozisyonu	10
Tablo 2.3: Portland Çimentolarının kimyasal kompozisyonu	15
Tablo 2.4: Portland Çimentolarının eser element içeriği, %	15
Tablo 2.5: Portland Çimentosu içerisindeki temel mineraller ve P.Ç içerisindeki ağırlıkları	16
Tablo 2.6: Temel klinker fazlarının hidratasyon hızları ve ısıları	17
Tablo 2.7: Temel klinker fazlarının hidratasyon ısıları	17
Tablo 3.1: Kontakt dermatite neden olan iritan ve alerjenler	27
Tablo 4.1: Çimentonun kimyasal analizi ve minerolojik bileşenler, %	43
Tablo 4.2: Çimento içerisine katı lignin ilavesiyle yapılan test sonuçları	55
Tablo 4.3: Çimento içerisine antimon(III) oksit ilavesi sonrası yapılan test sonuçları	59
Tablo 4.4: Laboratuvar değirmeninde antimon(III) oksit ile üretilen çimento test sonuçları	60
Tablo 4.5: Çimento içerisine mangan(II) sülfat monohidrat ilavesi sonrası yapılan test sonuçları	65
Tablo 4.6: Laboratuvar değirmeninde mangan(II) sülfat monohidrat ile üretilen çimento test sonuçları	66
Tablo 4.7: Çimento içerisine demir(II) sülfat monohidrat ilavesi sonrası yapılan test sonuçları	71

SEMBOL LİSTESİ

C₃S	:	Trikalsiyum silikat
C₂S	:	Dikalsiyum silikat
C₃A	:	Trikalsiyum aluminat
C₄AF	:	Tetrakalsiyum alumino ferrit
PÇ	:	Portland çimentosu
C-S-H	:	Kalsiyum silika hidrat
XRF	:	X ışını floresans
UV	:	Ultraviolet
E⁰	:	Standart elektrod potansiyeli
TÇMB	:	Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği
BSTB	:	Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı
US EPA	:	United States Environmental Protection Agency
ÇAUM	:	Çimento Araştırma ve Uygulama Merkezi

ÖNSÖZ

Bu çalışma Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Emin ERDEM'in danışmanlığında hazırlanarak Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Tez konusunun seçiminde ve çalışmalarım sırasında bana olan yardım ve destekleri nedeniyle saygıdeğer hocam Prof. Dr. Emin ERDEM'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını gördüğüm Denizli Çimento Kalite Kontrol Departmanı çalışanlarına başta müdürümüz Sıral ÖZEL ve şefimiz Evrim YAVUZ FİDAN olmak üzere sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım sırasında bana sürekli moral ve destek veren sevgili eşim Aysun GÜNGÖRMÜŞ ve kızlarım Cemre ve Nehir'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Yapıların inşasında bağlayıcı malzemelerin kullanımı insanlık tarihinde antik çağlara kadar dayanmaktadır. Bağlayıcı bir malzeme olan çimento ise 1878 yılından beri endüstriyel olarak üretilmektedir. Türkiye’de ise 1912 yılında üretilmeye başlanmıştır (TÇMB 2014). 2011 yılı verilerine göre dünyada yıllık çimento üretimi 3,3 milyar tona ulaşırken, Türkiye’nin çimento üretimi ise 63 milyon ton olarak gerçekleşmiştir (BSTB 2013).

Yapı sektöründe giderek artan miktarlarda kullanılan çimento, agregaları bir arada tutmak için kullanılan, silisyum ve kalsiyum esaslı bağlayıcıdır. Çimento, suyla karıştırıldığında priz alma ve sertleşme özellikleri göstermesi nedeniyle hidrolik bağlayıcı olarak da adlandırılır. Portland çimentoları, hidrolik çimentolar grubunun en önemli üyesidir. Yalnız ülkemizde değil bütün dünyada üretilen çimentoların büyük çoğunluğunu normal Portland çimentoları oluşturmaktadır. Portland çimentoları, kalkerli ve killi hammaddelerin az miktarda demir cevheri ile döner fırında pişirilmesi sonucunda elde edilen klinkere, priz süresini düzenlemek için alçıtaşı ilave edilerek mikron mertebesinde öğütülmesiyle elde edilir. Kimyasal açıdan ana bileşenlerini, kristal yapıdaki kalsiyum silikatlar ve kalsiyum aluminatlar oluşturmaktadır.

Günümüzde çevre ve iş sağlığına verilen önemin artmasıyla birlikte endüstriyel ürünlerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinin minimum seviyeye indirilmesi hususunda yasal tedbirler alınmaktadır. Çimento endüstrisinde ise krom bu açıdan bir örnek teşkil etmektedir.

Krom, çimento içerisinde ağırlıklı olarak Cr(III) formunda bulunmakla birlikte Cr(VI), Cr(V) ve Cr(IV) formlarında da bulunabilmektedir. Klinker ve çimento içerisindeki krom(VI) nın muhtemel sebepleri olarak, hammadde ve yakıtla birlikte sisteme giren toplam kromun klinkerin pişirilmesi sırasında fırındaki yükseltgen ortam nedeniyle oksitlenmesi, fırında refrakter olarak krom magnezit tuğlaların kullanılması, prosesteki kırıcılar ve değirmenlerde krom alaşım kullanılması ve priz düzenleyici olarak kullanılan alçıtaşı ve katkı olarak puzolan ve yüksek fırın cürufu

gibi krom içeren maddelerin kullanılması gibi nedenler sayılabilir. Cr(VI) formu, diğer formlara kıyasla yüksek çözünürlüğe, yüksek oksitleme özelliğine sahip olması ve kimyasal kararsızlığı sebebiyle daha reaktif olması sonucu sağlık ve çevre açısından bazı riskler oluşturmaktadır. Çimentonun deriyle teması sonucunda çimento içerisindeki Cr(VI), deriden içeriye nüfuz ederek alerjik dermatit oluşumlarına neden olmaktadır (Hills ve Johansen 2007).

Bu riskleri azaltmak amacıyla Avrupa parlamentosu tarafından Cr(VI) içeren çimento ve çimento içerikli malzemelerin piyasaya sunulması ve kullanımı hususunda bazı yasal düzenlemeler yapılmıştır. Avrupa parlamentosunun bu yasal düzenlemeleri içeren EU 2003/53/EC sayılı direktifinin Ocak 2005 tarihinde yürürlüğe girmesiyle, Avrupa Birliği üyesi ülkelerde, hidrate olduğunda ağırlıkça 2 ppm'in (%0,0002) üzerinde çözünebilen Cr(VI) içeren çimento ve çimento içerikli malzemelerin piyasaya sunulması ve kullanılması yasaklanmıştır. Bu direktif gereği, indirgen ajan kullanılarak çözünebilen Cr(VI) miktarının 2 ppm ve altına düşürülebildiği durumlarda, torba üzerinde ürünün üretim tarihi, indirgen ajanın ne zamana kadar etkili olduğu, önerilen saklama koşulları ve raf ömrü gibi bilgilerin mutlaka belirtilmesi gerekmektedir. 2 ppm'in üzerinde çözünebilen Cr(VI) içeren çimentoların satışı ve kullanımına ise sadece ciltle temasın kesinlikle mümkün olmayacağı tam otomatik ve tamamen kapalı proseslerde izin verilmiştir.

Ülkemizde çimentodaki Cr(VI) miktarıyla ilgili şu an için bir kısıtlama olmamasına rağmen Avrupa Birliği üyesi ülkelere yapılan satışlarda EU 2003/53/EC direktifine uygun üretim yapma zorunluluğu vardır. Ayrıca ülkemizin Avrupa Birliği ile olan üyelik görüşmeleri de devam etmekte olup ileriki dönemlerde bu direktife uyma zorunluluğu kaçınılmaz olacaktır. Bu durum fabrikalara Cr(VI) için indirgen madde kullanma zorunluluğu dolayısıyla ek bir maliyet getirecektir. Ekonomik rekabette geriye düşmemek için de bu maliyetlerin minimum seviyelerde tutulması gerekmektedir. Şu an piyasada Cr(VI) indirgeyici olarak çoğunlukla FeSO₄ veya SnSO₄ kimyasalları kullanmakta olup bu indirgenlerden FeSO₄, çimento üretimi esnasında oluşan sıcaklık nedeniyle indirgeme özelliğini önemli ölçüde kaybetmektedir. SnSO₄ ise yüksek fiyatı nedeniyle önemli bir maliyet artışına sebep olmaktadır. Bu nedenle maliyeti düşük indirgen maddeler konusunda araştırmalar devam etmektedir. Bu tez çalışmasında, ekonomik açıdan uygun olabilecek, kağıt endüstrisi atığı olan lignin liköründen elde edilen ürünler ile Sb₂O₃ (antimon(III))

oksit), $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (mangan(II) sülfat monohidrat), $\text{K}_2(\text{SbO})_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (potasyum antimon(III) tartarat) ve $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (demir(II) sülfat monohidrat) kimyasalları kullanarak bu maddelerin Cr(VI) indirgeme etkinlikleri ve çimentonun diğer özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Çimento

2.1.1 Çimentonun Tanımı ve Tarihçesi

"Çimento" kelimesi, yontulmuş taş kırıntısı anlamındaki Latince "caementum" sözcüğünden türemiş olup sonraları "bağlayıcı" anlamında kullanılmaya başlamıştır. Kalkerli ve killi hammaddelerin az miktarda demir cevheri ile döner fırında pişirilmesi sonucunda elde edilen klinkere, priz süresini düzenlemek için alçıtaşı ilave edilerek mikron mertebesinde öğütülmesiyle elde edilen toz halindeki hidrolik bağlayıcı çimento olarak adlandırılır. Çimento, su ile karıştırılıp plastik hamur durumuna geldikten bir süre sonra havada ya da su içinde yavaş yavaş sertleşir, bu sertleşme olayına priz adı verilir. Bağlayıcı madde olarak kullanılan ilk madde kireçtir. Eski Mısır, Kıbrıs, Girit ve Mezopotamya'nın farklı bölgelerinde kirecin bir yapı malzemesi olarak kullanılmasına ait örnekler rastlanılmıştır. Eski Yunanlılar ve Romalılar kireci hidrolik bağlayıcı olarak kullanmışlardır. Tarihte, Mısır Piramitleri, Çin Seddi ve farklı dönemlerde yapılan kalelerde o dönemin medeniyetini simgeleyen birçok değişik bağlayıcı madde kullanılmıştır. Daha sonra yaklaşık 2000 yıl önce, Romalılar söndürülmüş kireci önce volkanik küllerle ve sonraları pişirilmiş tuğladan elde edilen tozlarla karıştırarak bugünkü çimentoyla benzer özellikler gösteren bir hidrolik bağlayıcı kullanmaya başlamışlardır.

1824 yılında İngiltere'nin Leeds kentinde, Joseph Aspdin isimli bir duvarcı ustası hazırladığı ince taneli kil ve kalker karışımını pişirerek ve daha sonra öğüterek bağlayıcı bir ürün elde etmiştir. Bu ürüne su ve kum katıldığında ve zamanla sertleşme olduğunda, ortaya çıkan malzemenin İngiltere'nin Portland adasından elde edilen yapı taşlarını andırdığını gören Joseph Aspdin, elde ettiği bu bağlayıcı için 21.10.1824 tarihinde "Portland Çimentosu" adı altında patent almıştır. Aslında Joseph Aspdin tarafından üretilen bağlayıcı, üretim sırasında yeterince yüksek sıcaklıklarda pişirilmediği için bugünkü Portland çimentosunun özelliklerine

tamamen sahip olamamıştır. Yine de İngiltere Kirkgate İstasyonu'nun yanındaki halen ayakta olan "Wakefield Arms" binasının Joseph Aspdin'in yaptığı bağlayıcı ile yapıldığı belirlenmiştir. Hammaddelerin yüksek sıcaklıklara kadar pişirilip öğütülmesi olayı daha sonra Isaac Johnson isimli bir İngiliz tarafından 1845'te gerçekleştirilmiştir (TÇMB 2013).

Günümüzde, artan müşteri beklentilerine paralel olarak çimento sektöründe de araştırma ve geliştirme çalışmaları artarak devam etmektedir. Bu çalışmalar özellikle, çimentonun kalitesini artıracak katkı maddelerinin araştırılması, geliştirilmesi ve bunların optimizasyonu alanlarında olmaktadır. Bir taraftan basınç dayanımı yüksek, fiziksel ve kimyasal etkilere dayanıklı çimentolar üretilmeye çalışılırken, diğer yandan, endüstriyel atıkların katkı maddesi olarak kullanılmasını da amaçlayan, düşük maliyetli çimentoların üretilmesi üzerine ar-ge çalışmaları yapılmaktadır.

2.1.2 Çimento Hammaddeleri

2.1.2.1 Kalker

Çimento sanayisinin temel hammaddesidir, çoğunluğu kalsiyum karbonat olan bir mineraldir. Genellikle içinde az miktarda SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 gibi bileşikler bulunur. Kalkerin en saf biçimi kalsit ve aragonit olarak bilinmektedir. İkisi de kristal haldedirler. Kalsit kalkerlerin hekzagonal/rombohedral yapılarda kristalleşmiş biçimleridir. Kalsitik bir oluşumun kimyasal yapısı kuramsal olarak %56,03 CaO ve %43,97 CO_2 olarak ortaya çıkmaktadır. Aragonit ise kalsite benzemekle birlikte kristal yapısı orthorombik/prizmatik özellikler göstermektedir. Daha yoğun olup, özgül ağırlığı kalsite göre daha yüksektir. Yüzde yüz saf bir aragonit oluşumunun kimyasal bileşimi kalsitte olduğu gibi %56,03 CaO ve %43,97 CO_2 şeklindedir (Göçer 2009).

2.1.2.2 Kil

Kayaçların hava, su ve erozyon etkisiyle parçalanması sonucu oluşan çökeltilerdir. Büyük çoğunluğunu illit, kaolinit ve montmorillonit mineralleri oluşturur. Killer genellikle kuvarz, kalsit, alçı, limonit, pirit, feldspat gibi diğer minerallerle birlikte bulunurlar. Kil, çimentodaki silisyum, alüminyum ve demir oksitlerin kaynağıdır. Kil bu ana oksitlerden herhangi birisini karşılayamadığında, silika sağlayıcı olarak kum, kumtaşı, çakıl, alumina sağlayıcı olarak boksit, şeyl, uçucu kül, alüminyum sanayi atıkları ve demir sağlayıcı olarak hematit, pirit külü ve yüksek fırın cürufu kullanılır (Kuleli 2009).

2.1.2.3 Tras (Puzolan)

Türkiye’de yaygın olarak kullanılan tras teriminin uluslararası yayınlardaki karşılığı puzolandır. Tras, TS 25 standardına göre kendisi hidrolik bağlayıcı özellikte olmayan, ancak ince öğütülmüş kireç veya çimento gibi maddelerle sulu ortamda karıştırıldığında bağlayıcı özellik gösteren volkanik bir kayadır. TS 25’e göre yapılacak kimyasal deneyler ve puzolanik aktivite deneyine sonucuna göre trasın katkı olarak kullanılıp kullanılmayacağına karar verilir. Katkı olarak kullanılacak olan malzemenin puzolanik aktivitesinin yüksek olması, SO₃ miktarının ise düşük olması istenir. CEM II, CEM IV ve CEM V tipi Portland çimentolarına öğütme sırasında katılırlar ve uzun dönem dayanıma katkı yaparlar (Kuleli 2009).

2.1.2.4 Cüruf

Demir çelik tesislerinin atığı olan cüruf değerli bir çimento katkı malzemesidir. 1350-1550°C’de sıvı halde elde edilir. Fırında oluşan cüruf eğer yavaş soğutulursa çimento özellikleri göstermeyen kristal bir yapıya dönüşür fakat 800 °C’nin altına suyla hızlı soğutulduğunda hidrolik özellikler gösteren camsı bir yapıya dönüşür. Elde edilen bu malzeme granüle yüksek fırın cürufu olarak adlandırılır. Yüksek fırın cüruflarının kimyasal bileşimlerinde bulunan temel oksitlerin yüzdeleri şu şekildedir: % Al₂O₃: 5-33; % SiO₂: 37-42 ve % CaO: 30-50 (Taylor 1990).

Zor öğütülen bir malzeme olan cüruf ne kadar ince taneli olursa puzolanik özelliği de o ölçüde artmaktadır. CEM II, CEM IV ve CEM V tip çimentolarda katkı olarak kullanılan cürufun çimentonun uzun dönem dayanımına ve betonun uzun ömrüne çok değerli katkısı vardır (Kuleli 2009).

2.1.2.5 Uçucu Kül

Uçucu kül puzolanik özelliğe sahip ince inorganik bir malzeme olup çimento ve hazır beton sanayinde kullanılan önemli bir katkı maddesidir. Çimento hidratasyonu sonucu oluşan kireçle tepkimeye girerek bağlayıcı bir jel oluşturur. Uçucu kül, pulverize kömür yakılan fırınlardan atılan baca gazındaki toz taneciklerinin elektrostatik veya mekanik olarak çöktürülmesi ile elde edilir. (TS EN 197-1 2012). Belirtilen yöntem dışında elde edilen küller EN 197-1 standardında belirtilen çimentolarda kullanılamaz (Jackson 2004). Uçucu küller hazır betoncular tarafından da sıklıkla kullanılır. Uçucu küller ile yapılan betonların hidratasyon ısıları düşük olduğundan, bu malzeme özellikle kütle betonu yapımında önem taşımaktadır.

2.1.2.6 Alçıtaşı

Klinker alçıtaşı ile birlikte öğütülerek çimento elde edilir. Alçıtaşının formülü $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olup alçıtaşının içerdiği sülfatın, çimentonun su ile karışmasıyla başlayan hidratasyon sürecinde çok önemli bir işlevi vardır. Klinkerin yapısındaki C_3A minerali (trikalsiyum alüminat), su ile çok hızlı tepkimeye girerek harcın çok hızlı bir şekilde sertleşmesine yol açar. Bu istenmeyen durumu kontrol altına alabilmek için klinker mutlaka alçıtaşıyla birlikte öğütülmelidir. Klinkere %3-5 oranında eklenen alçıtaşı sulu ortamda alüminat ile birleşerek etrenjit oluşturur. Bu sırada genel hidratasyon tepkimeleri de harca son şeklini verinceye kadar yavaşlatılmış ve işleme süreci denetim altına alınmış olur (Kuleli 2009).

2.1.3 Çimento Üretimi

2.1.3.1 Hammadde Karışımının (Farin) Hazırlanması

Çimento hammaddesinin temel bileşenleri kireçtaşı ve kil olup bulundurduğu oksitler temel olarak SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , CaO , SO_3 , Na_2O ve K_2O 'dur. Eğer kireçtaşı ve kil bileşenlerinden elde edilen hammadde karışımında gerekli olan bir oksit yeterli miktarda bulunmuyorsa karışıma düzeltme maddeleri ilave edilir. Mesela silis miktarını artırmak için ilave ya da düzeltme maddesi olarak kum, diatome toprağı gibi malzemeler kullanılır. Demir oksit eksikliğinde ise sülfürik asit fabrikası artıkları (yanmış prit), demir cevheri v.s. kullanılır.

Hammadde karışım oranları modül adı verilen sabit oranlarla belirlenir. Bu modüller, kimyasal analiz yoluyla miktarı belirlenen oksitlerin ilgili formülde yerlerine konmasıyla hesaplanır. Farin karışımının hazırlanmasında kullanılan bu modüller aşağıda gösterilmiştir;

$$\text{Kireç standardı: } LSF = \frac{100 \times CaO}{2,80 \times SiO_2 + 1,18 \times Al_2O_3 + 0,65 \times Fe_2O_3} \quad (2.1)$$

$$\text{Hidrolik Modül: } HM = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2.2)$$

$$\text{Silikat Modülü: } SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2.3)$$

$$\text{Alüminyum Modülü: } IM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (2.4)$$

Hammadde karışımındaki optimum kireç miktarını belirlemek için hidrolik modül kullanılabilir. Fakat günümüzde hidrolik modül yerine daha çok kireç standardı değeri kullanılmaktadır. Yüksek kireç standardı değeri, yani yüksek CaO değeri, yüksek dayanım elde edebilmek için gerekli olan CaO içeriği zengin klinker fazlarının oluşumu için önemli bir parametredir. Yüksek kalitede klinker elde edebilmek için farin kireç standardı değerinin 97'nin üzerinde olması gereklidir (Kohlhaas 1983). Silikat modülü ise klinkerleşme sırasında materyalin katı ve sıvı

fazlarının oranını gösterir. Klinkerleşme sıcaklığında SiO₂ katı faz içerisinde, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ ise sıvı faz içinde bulunduğu için bu oksitlerin oranı katı ve sıvı fazlarının oranını verir. Silikat modülü değerleri genellikle 1,8-3,0 arasındadır. Alüminyum modülü ise sıvı fazın kompozisyonu hakkında bilgi verir. Alüminyum modülünün düşük olduğu yani Fe₂O₃ miktarının yüksek olduğu durumlarda eriyik malzemenin viskozitesi düşük olur. I.M < 0,638 olduğu durumlarda klinkerde C₃A fazı oluşmaz ve sülfata dirençli çimento elde edilir (Kohlhaas 1983). Hammadde karışımı farin değirmenlerinde hedeflenen parametrelerde mikron mertebelerinde öğütüldükten sonra, homojenizasyonun sağlanması için fırına verilmeden önce homojene silolarına sevk edilir. Homojene silolarında kaynatma yapılarak homojenizasyon sağlandıktan sonra malzeme stok silolarına alınır ve oradan fırına verilir.

2.1.3.2 Klinker Üretimi

İstenilen parametrelerde öğütülüp homojenize edilen hammadde karışımı fırına beslenir. Hammadde karışımının pişirilmesi döner fırınlarda gerçekleştirilir. Fırına beslenen farin ilk önce siklon kademelerinde 850-900°C sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine uğrar. Kalsinasyon işlemi;



reaksiyonu gerçekleşir ve bu reaksiyon sonucunda, kilin içeriğindeki SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ ile reaksiyona girerek klinker fazlarını oluşturacak olan CaO açığa çıkar. Farinin yapısında bulunan bulunan temel oksitler, hedeflenen modüllere, fırında kullanılan yakıt çeşidine, fırın sıcaklığına ve fırın çıkışındaki klinker soğutma derecesine bağlı olarak farklı şekillerde ve oranlarda reaksiyonlara girerek klinker fazlarını oluştururlar. Klinkerleşmenin gerçekleştiği fırının sinter bölgesinde sıcaklık 1300-1450°C'lere ulaşır ve klinkeri meydana getiren 4 temel faz olan kalsiyum silikatler, kalsiyum alüminat ve kalsiyum alümina ferrit meydana gelir. PÇ klinkerini meydana getiren temel klinker fazları Tablo 2.1'de gösterilmiştir (Taylor 1997).

Tablo 2.1: Temel klinker fazları

Mineral ismi Ort.[%]	Formülü	Kısaltma	PÇ Klinkerindeki
Trikalsiyum silikat	Ca_3SiO_5	C_3S	40-80
Dikalsiyum silikat	Ca_2SiO_4	C_2S	2-30
Trikalsiyum alüminat	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_3A	3-15
Kalsiyum alümina ferrit	$\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$	C_4AF	4-15

Klinkerin ortalama kimyasal kompozisyonu ise Tablo 2.2’de gösterilmiştir (Stark ve Wicht 2000).

Tablo 2.2: PÇ Klinkerinin ortalama kimyasal kompozisyonu

CaO	% 58,10-69
SiO₂	% 18,40-24,50
Al₂O₃	% 4-7
Fe₂O₃	% 0,2-7,0
MgO	% 0,5-5,0
Na₂O +K₂O	% 0,5-1,5
SO₃	% 0,1-1,3

Tablo 2.1’de verilen belirtilen klinker fazları saf halde bulunmayıp içerisinde Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgO ve CaCO_3 bileşikleri de bulunmaktadır (Taylor 1997).

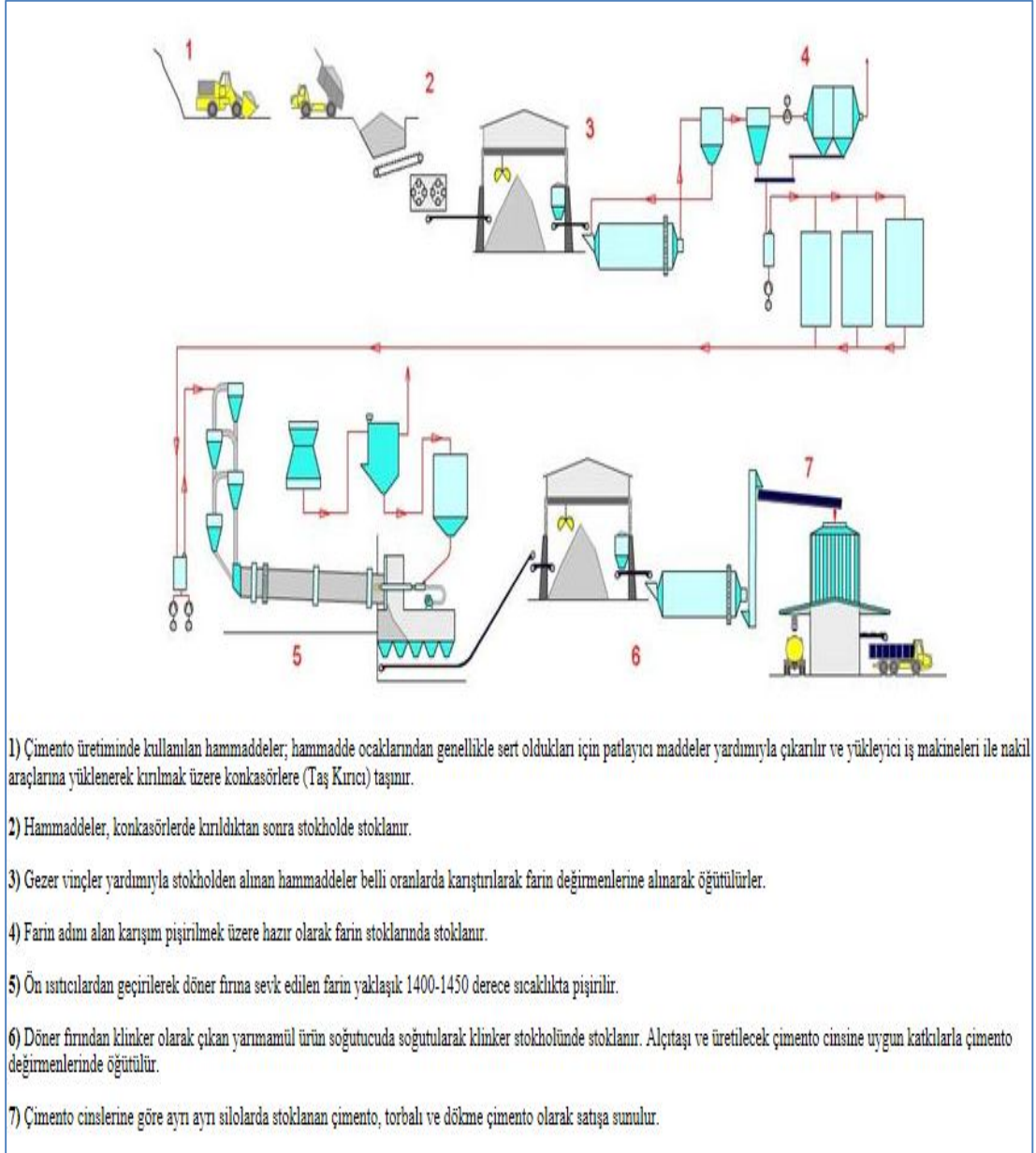
Döner fırından çıkan klinker C_3S ’in C_2S ve serbest CaO’e dönüşmemesi için hızlı bir soğutma işlemine tabi tutulur.

2.1.3.3 Ögütme

Soğutulan klinker, içerisinde %3-6 oranında alçıtaşı ilave edilerek çimento değirmenlerinde öğütülür. Alçıtaşı çimentoya priz düzenleyici olarak ilave edilir. Bunun yanında üretilecek olan çimento tipine göre TS EN 197-1 standardında belirtilen oranlarda standart dahilindeki katkılar ilave edilerek istenilen tipteki çimento üretimi gerçekleştirilir. Öğütme sayesinde çimentonun yüzey alanı artırılarak betonlaşma sürecinde daha yüksek reaktiviteye ulaşması sağlanır. Çimento endüstrisinde farklı tipte çimento değirmenleriyle öğütme işlemi gerçekleştirilmektedir. Çimento değirmenleri aşağıda belirtilen 4 ana grupta sınıflandırılır (Fidan 2011).

1. Bilyalı değirmenler
2. Yüksek basınçlı merdaneli pres
3. Kombine öğütme sistemi
4. Yatay valsli değirmenler

Şekil 2.1 de ise tipik bir çimento üretim akış şeması gösterilmektedir (Çetin 2013).



Şekil 2.1: Çimento üretim akış şeması

2.1.3.4 Çimento Tipleri

TS EN 197-1 standardına göre genel çimentolar 5 ana tipe gruplandırılmıştır ve her bir tip çimentonun bileşimi Şekil 2.2 de verilen çizelgeye uygun olmalıdır (TS EN 197-1 2012).

1. CEM I Portland çimentosu

2. CEM I Portland-kompoze çimento
3. CEM III Yüksek fırın cürüflü çimento
4. Puzolanik çimento
5. Kompoze çimento

Ana Tipler	27 ürüne ait işaret (Genel Çimento Tipleri)	Bileşim (kütlece % olarak)												
		Ana bileşenler										Minör ilave bileşen		
		Klinker	Yüksek fırın cürüflü	Silis dumanı	Puzolan		Uçucu Kül		Pişmiş Şişet	Kalker				
					Doğal	Doğal kalsine edilmiş	Silissi	Kalkersi		L	LL			
K	S	D ^{b)}	P	Q	V	W	T	L	LL					
CEM I	Portland çimento	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
CEM II	Portland cürüflü çimento	CEM IIA-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
		CEM IIB-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
	Portland silis dumanlı çimento	CEM IIA-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
		CEM IIA-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0.5
		CEM IIB-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0.5
	Portland puzolanik çimento	CEM IIIA-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0.5
		CEM IIB-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0.5
		CEM IIA-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0.5
	Portland uçucu külü çimento	CEM IIB-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0.5
		CEM IIA-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0.5
		CEM IIB-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0.5
	Portland pişmiş şişetli çimento	CEM IIA-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0.5
		CEM IIB-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0.5
	Portland kalkerli çimento	CEM IIA-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0.5
		CEM IIB-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0.5
		CEM IIA-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0.5
	Portland kompoze çimento ^{c)}	CEM IIB-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0.5
		CEM IIA-M	80-88	←-----12-20-----→								-	-	0.5
	CEM IIB-M	65-79	←-----21-35-----→								-	-	0.5	
CEM III	Yüksek fırın cürüflü çimento	CEM IIIA	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
		CEM IIIB	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
		CEM IIIC	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
CEM IV	Puzolanik çimento ^{c)}	CEM IIA	65-89	-	←-----11-35-----→				-	-	-	-	0.5	
		CEM IIB	45-64	-	←-----36-55-----→				-	-	-	-	0.5	
CEM V	Kompoze çimento ^{c)}	CEM VIA	40-64	18-30	-	←-----18-30-----→		-	-	-	-	-	-	0.5
		CEM IIB	20-38	31-49	-	←-----31-49-----→		-	-	-	-	-	-	0.5

^{a)} Çizelgedeki değerler ana ve minör ilave bileşenlerin toplamı ile ilgilidir.
^{b)} Silis dumanının oranı % 10'la sınırlanmıştır.
^{c)} Portland kompoze çimento CEM IIA-M ve CEM IIB-M'de, Puzolanik çimento CEM IIA ve CEM IIB'de, Kompoze çimento CEM VIA ve CEM IIB'de klinker dışındaki diğer ana bileşenler çimentoya ait işaretlerle beyan edilmelidir (Örneğin, Madde 8'e bakılmalıdır).

Şekil 2.2: Genel çimento ailesindeki 27 ürün

Genel çimentolara ilaveten TS EN 197-1 standardı tarafından kapsanan sülfata dayanıklı çimentolar ise 3 ana tip olarak gruplandırılmıştır ve bu çimentolar kapsamındaki her bir ürünün bileşimi de Şekil 2.3'de verilen çizelgeye uygun olmalıdır (TS EN 197-1 2012).

1. Sülfata dayanıklı Portland çimentosu
2. Sülfata dayanıklı yüksek fırın cürüflü çimento
3. Sülfata dayanıklı puzolanik çimento.

Ana Tipler	Yedi ürünün işareti (Sülfata dayanıklı genel çimento tipleri)		Bileşim (kütlece ^a % olarak)				Minör ilave bileşenler
			Ana bileşenler				
			Klinker, K	Yüksek fırın cürufu, S	Doğal puzolan, P	Silisi uçucu kül, V	
CEM I	Sülfata dayanıklı Portland çimentosu	CEM I-SR 0	95 - 100				0 - 5
		CEM I-SR 3					
		CEM I-SR 5					
CEM III	Sülfata dayanıklı yüksek fırın cürüflü çimento	CEM III/B-SR	20 - 34	66 - 80	-	-	0 - 5
		CEM III/C-SR	5 - 19	81 - 95	-	-	0 - 5
CEM IV	Sülfata dayanıklı puzolanik çimento ^b	CEM IV/A-SR	65 - 79		21 - 35		0 - 5
		CEM IV/B-SR	45 - 64		36 - 55		0 - 5

^a Çizelgedeki değerler ana ve minör ilave bileşenlerin toplamına atıf yapmaktadır.
^b CEM IV/A-SR ve CEM IV/B-SR tipindeki sülfata dayanıklı puzolanik çimentolarda klinker dışındaki ana bileşenler çimentoya ait işaretle beyan edilmelidir (Örneğin Madde 8'e bakılmalıdır).

Şekil 2.3: Sülfata dayanıklı genel çimento ailesindeki 7 ürün

Genel çimentolar için dayanım bakımından ise 32,5 sınıfı, 42,5 sınıfı ve 52,5 sınıfı olmak üzere 3 farklı standart dayanım sınıfı belirlenmiştir.

2.1.4 Kimyasal Yapısı, Hidratasyonu, Priz alması ve Sertleşme

2.1.4.1 Çimentonun Kimyasal Yapısı

Çimentonun kimyasal bileşimi, çimento tipine, kullanılan katkıların çeşidine ve miktarına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir.

Tablo 2.3 de farklı ülkelere ait Portland çimentosu numunelerinin kimyasal analizlerinden elde edilen minimum, maksimum ve ortalama değerler verilmiştir (Lawrence 2004).

Tablo 2.3: Portland Çimentolarının kimyasal kompozisyonu

Bileşen	Minimum	Ortalama	Maksimum	Numune sayısı
SiO ₂ (%)	18,40	21,02	24,50	284
Fe ₂ O ₃ (%)	0,16	2,85	5,78	284
Al ₂ O ₃ (%)	3,10	5,04	7,56	284
CaO (%)	58,10	64,18	68,00	284
MgO (%)	0,02	1,67	7,10	285
SO ₃ (%)	0	2,58	5,35	280
Na ₂ O (%)	0	0,24	0,78	263
K ₂ O (%)	0,04	0,70	1,66	280
Eşdeğer alkali (%)	0,03	0,68	1,24	280
Serbest Kireç (%)	0,03	1,243	3,68	132
Klorür (%)	0	0,016	0,05	15
Sr(mg/kg)	0	532	19195	191
Zn(mg/kg)	0	22	321	191
Ti(mg/kg)	0	1059	4196	288
P(mg/kg)	0	389	2139	288
Mn(mg/kg)	0	315	2366	288

Tablo 2.4 de ise aynı çimento numunelerinin eser element içeriği verilmiştir (Lawrence 2004).

Tablo 2.4: Portland Çimentolarının eser element içeriği, %

Eser element	Minimum	Ortalama	Maksimum	Numune sayısı
Cıva	0,001	0,014	0,039	21
Selenyum	0,62	-	2,23	6
Talyum	0,01	1,08	2,68	32
Kadmiyum	0,03	0,34	1,12	42
Kurşun	1	12	75	82
Antimon	0,7	-	4	2
Gümüş	6,75	9,2	19,9	93
Arsenik	5	19	71	54
Nikel	10	31	129	85
Baryum	91	280	1402	94
Berilyum	0,32	1,13	3,05	93
Krom	25	76	422	94

Portland çimentosu klinkerine alçıtaşı ilavesiyle elde edilen portland çimentosu 4 temel klinker minerali ve alçıdan gelen jips minerali içerir. Bu minerallerin isimleri ve çimento içerisindeki dağılımları Tablo 2.5 de verilmiştir. Çimentonun yapısında 4 temel bileşiğin yanında periklas, serbest kireç, alkali sülfat gibi bileşikler de mevcuttur.

Tablo 2.5: Portland Çimentosu içerisindeki temel mineraller ve PÇ içerisindeki ağırlıkları

Mineral	Simge	PÇ'deki ort. ağırlık, %
Trikalsiyum silikat	C_3S	58
Dikalsiyum silikat	C_2S	15
Trikalsiyum alüminat	C_3A	8
Kalsiyum alümina ferrit	C_4AF	10
Kalsiyum sülfat dihidrat(Jips)	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	5

Klinkerden gelen 4 temel faz ve jips minerali çimentoya dayanım kazandıran reaksiyonlarda önemli role sahiptir. Periklas ve serbest kireç mineralleri ise çimentoda hacim genişlemesine sebep olduğu için istenmeyen bileşiklerdendir.

2.1.4.2 Çimentonun Hidratasyonu

Çimentonun suyla reaksiyonuna hidratasyon denir. Hidratasyon reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyondur ve reaksiyon sırasında açığa çıkan ısıya hidratasyon ısısı denir. Hidratasyon ısısı, çimento tipine, fazların kompozisyonuna, çimentonun inceliğine ve katkı içeriyorsa içerdiği katkıların çeşidine ve miktarına göre değişkenlik göstermektedir. (Kohlhaas 1983).

Temel klinker fazlarının hidratasyon hızları ve açığa çıkardıkları ısı miktarları Tablo 2.6 ve Tablo 2.7 de verilmiştir (ÇAUM 2013).

Tablo 2.6: Temel klinker fazlarının hidratasyon hızları ve ısıları

	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Reaksiyon Hızı	Orta	Yavaş	Hızlı	Yavaş
Isı Açığa çıkartma	Yüksek	Düşük	Çok Yüksek	Orta

Tablo 2.7: Temel klinker fazlarının hidratasyon ısıları

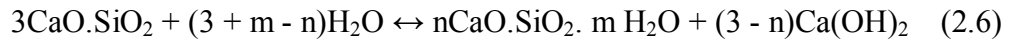
Çimento Fazları	Yayıdıkları Isı Miktarı (cal/gr)
C_3S	120
C_2S	62
C_3A	207
C_4AF	100

Katkılı çimentoların hidratasyon ısıları katkısız çimentolarinkine göre daha düşüktür. Hidratasyon ısılarının düşük olması, çimento dozajının yüksek olduğu beton uygulamalarında avantaj sağlamaktadır. Çimentonun hidratasyonu ve hidratasyon kinetiği, çimento fazlarının kompozisyonu, çimentonun içerdiği alkali ve klor gibi bazı iyonlar, çimentonun tane boyu dağılımı, özgül yüzey alanı, harçtaki su/çimento oranı, kürlenme şartları ve kullanılan kimyasal katkıları gibi koşullardan etkilenir (Odler 2004). Çimentonun çok bileşenli olması nedeniyle çimentonun hidratasyonu da kompleks bir mekanizmaya sahiptir. Birden fazla bileşen birbiriyle aynı anda veya birbiri ardına, birbirine bağımlı olarak veya birbirinden bağımsız olarak kimyasal reaksiyonlara girer. Hidratasyon reaksiyonunda çimento içerisindeki tanecikler suyun içinde yavaş yavaş çözünürler. Çözünme işlemi katı haldeki çimento taneciklerinin yüzeyinden devam eder. Çözünen bileşikler hidrate hale gelerek tanecik yüzeyini bir jel tabakası halinde kaplarlar. Çözeltiye geçen bileşikler çözelti içinde zamanla doymuş hale gelerek çözünme işleminin yavaşlamasına ve dolayısıyla hidratasyon hızının da yavaşlamasına neden olurlar. Ca, $(OH)^-$ ve S konsantrasyonları $Ca(OH)_2$ ve $CaSO_4$ tarafından kontrol edilir. Hidratasyonun ilk zamanlarında çözelti,

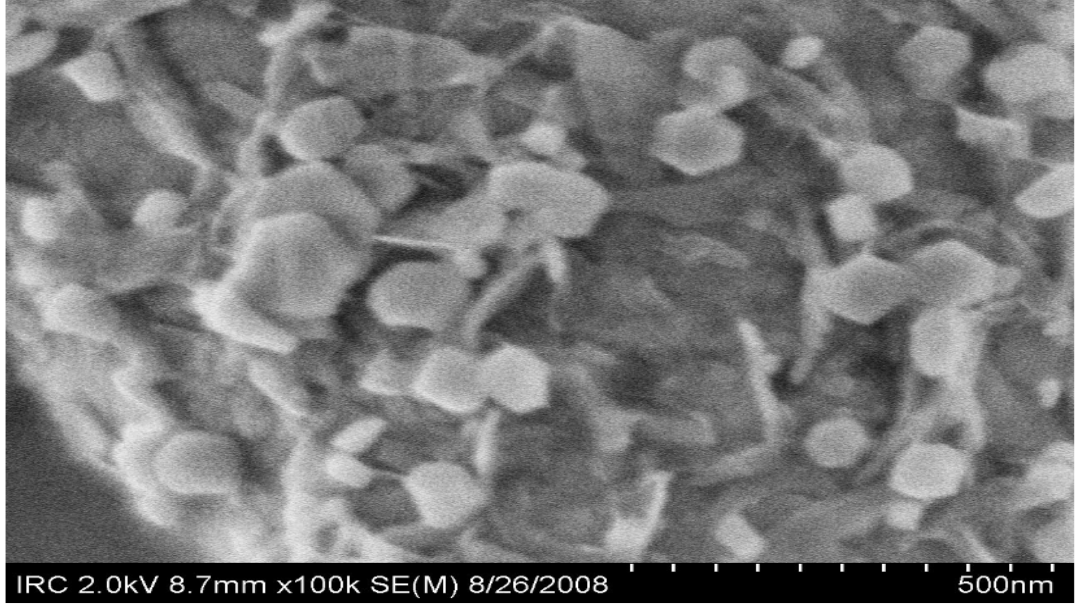
portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), alçıtaşı ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve etrenjit ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) bakımından oldukça doymun durumdadır (Gartner ve diğ. 1985). Al, Fe ve Si konsantrasyonları ise düşük seviyelerdedir. Hidratasyonun ilk saatlerinde bu iyonların konsantrasyonları klinker taneciklerinin çevresindeki hidrat birikimi nedeniyle sınırlı olur (Lothenbach ve Winnefeld 2006).

2.1.4.2.1 Trikalsiyum silikat fazının hidratasyonu

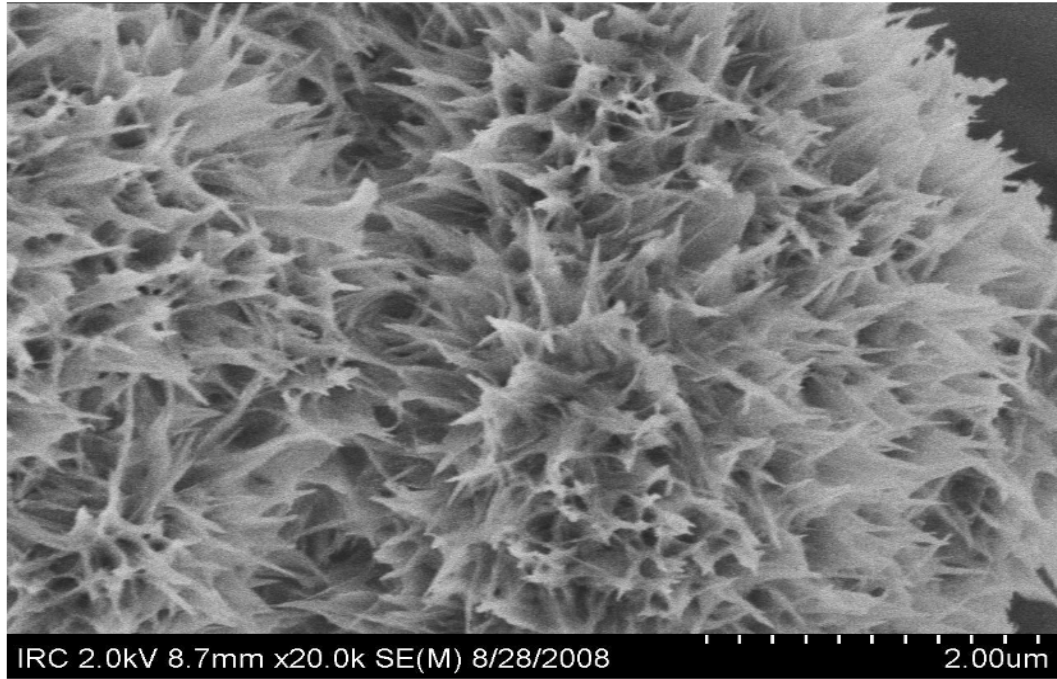
Trikalsiyum silikat fazı Portland çimentosunun en önemli ve en temel bileşenidir. Kimyasal formülü $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ şeklindedir, C_3S olarak simgelenir ve alit olarak isimlendirilir. Çimentonun priz alması ve sertleşmesini büyük oranda kontrol eden bileşendir. Trikalsiyum silikatın hidratasyonu kompleks bir mekanizmaya sahiptir ve hala tamamen anlaşılabilmiş değildir. Alit fazının hidratasyonu sonucunda, aşağıdaki reaksiyon denklemine göre, $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ molar oranı 3'ten küçük olan ve C-S-H fazı olarak adlandırılan amorf kalsiyum silikat hidrat fazı ve kalsiyum hidroksit(portlandit) meydana gelir.



Hidratasyon sürecinin ilk saatlerinde bir miktar C-S-H fazı ve portlandit oluşur. C-S-H fazı ve portlandit miktarı zamanla artar ve yaklaşık 24 saat sonunda C-S-H fazı ana hidratasyon ürünü haline gelir. Çimentonun priz alması ve dayanım kazanmasındaki en etkili bileşenin C_3S 'in hidratasyonu sonucu oluşan C-S-H fazının bir türevi olan tobermorit minerali olduğu belirtilmektedir (Alsop 2001). Şekil 2.4 ve Şekil 2.5'te sırasıyla portlanditin ve C-S-H fazının mikro yapıları gösterilmektedir. (Alizadeh 2007).



Şekil 2.4: 2,5 saatlik hidrasyon sonunda C₃S mineralinin yüzeyinde oluşan hekzagonal yapıdaki Ca(OH)₂ kristalleri



Şekil 2.5: C₃S mineralinin 2 haftalık hidrasyonu sonucunda oluşan C-S-H fazı

Kalsiyum silikat hidrat fazı çimentonun dayanımından sorumlu olan fazdır ve agrega ile bağ yaparak beton matrisini oluşturur. Portlandit ise beton dayanıklılığını

etkileyen en önemli parametre olup su ile birleştiğinde çözünmesi nedeniyle betonun boşluklu yapısının sebebidir. Çimentonun suyla temas etmesiyle birlikte, trikalsiyum silikat ve sıvı faz arasında hızlı bir reaksiyon başlar. C_3S 'in kristal yapısında bulunan O^{2-} ve SiO_4^{4-} iyonları proton alarak C_3S fazının yüzeyinden OH^- ve $HSiO_4^{4-n}$ iyonları halinde çözünerek çözeltiye geçerler ve çözeltiye geçen Ca^{2+} iyonlarını dengelerler. Çimento suyla karıştıktan kısa bir süre sonra tanecik yüzeyinde jel halindeki iyon tabakası nedeniyle hidrasyon hızı sert bir şekilde yavaşlar. Birkaç saat süren bir duraklama döneminin ardından C_3S hidrasyonu tekrar başlar. Su/çimento oranının yüksek olduğu karışımlarda hidrasyon hızı artış eğilimindedir ve bu duraklama dönemi görülmeyebilir. Hidrasyon hızındaki keskin değişimlerin sebepleri tamamen anlaşılabilmiş değildir ve bu hususta birçok teori öne sürülmüştür. Bu teoriler, geçirimsiz hidrat tabakası teorisi, elektriksel çift tabaka teorisi, $Ca(OH)_2$ in nükleasyonu ve C-S-H'nin nükleasyonu teorileridir (Odler 2004).

2.1.4.2.2 Dikalsiyum silikat fazının hidrasyonu

Dikalsiyum silikat fazının kimyasal formülü $2CaO.SiO_2$ şeklindedir, C_2S olarak simgelenir ve belit olarak isimlendirilir. Dikalsiyum silikat fazı suyla aşağıdaki reaksiyon denklemine göre reaksiyona girer.

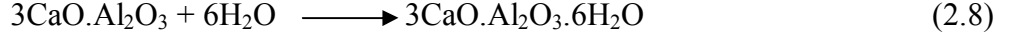


Alit ve belit fazlarının hidrasyon denklemleri incelendiğinde benzer ürünleri oluşturdukları görülmektedir. Farklarına bakacak olursak alit fazının hidrasyonu için daha fazla suya ihtiyaç duyulduğu ve alitin hidrasyonu sonucu daha fazla kireç oluştuğu görülmektedir.

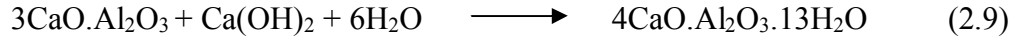
İki faz arasındaki en temel fark ise belit fazının hidrasyonun alit fazının hidrasyonundan daha yavaş gerçekleşmesidir. Bu nedenle alit fazı erken dayanım üzerinde, belit fazı ise geç dayanım üzerinde etkilidir (Mehta 1983).

2.1.4.2.3 Trikalsiyum alüminat fazının hidratasyonu

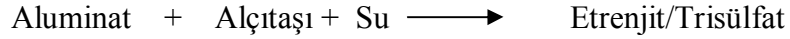
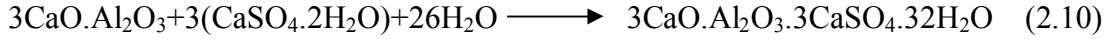
Trikalsiyum alüminatın hidratasyonu, alçıtaşı yokluğunda çok hızlı bir şekilde gerçekleşir.



Benzer şekilde, kalsiyum silikatlerin hidratasyonu sonucu ortaya çıkan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile de çok hızlı reaksiyona girer.



Alçıtaşı olmadığında her iki reaksiyon da çimentonun çok hızlı bir şekilde priz almasına neden olur. Bu nedenle priz geciktirici olarak, değirmende klinkerle birlikte öğütülmek suretiyle alçıtaşı formunda sülfat ilave edilir. Sülfat varlığında hidratasyon reaksiyonu aşağıdaki şekilde gerçekleşir.

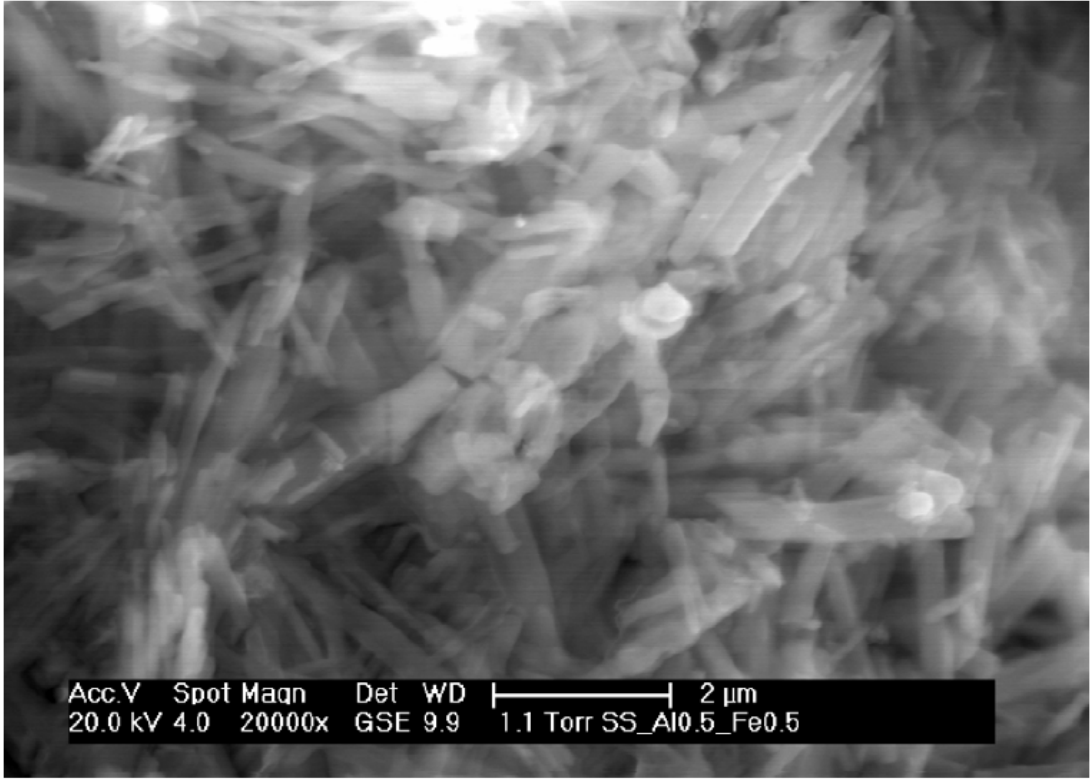


1 Hacim

8 Hacim

Alçıtaşı yokluğunda gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda yalancı donma veya ani priz olarak adlandırılan istenmeyen bir durum gerçekleşir. Oluşan kütle çok düşük miktarda mukavemete sahip kırılğan bir yapıda olur. Fakat alçıtaşı varlığında, 2.10 numaralı reaksiyonda gösterildiği üzere ince etrenjit kristalleri meydana gelir. Bu kristaller hidratasyonun ilk saatlerinde çimento taneciklerinin yüzeyini ince bir film tabakası halinde kaplar ve çimento pastası plastik bir halde olur. Daha sonra etrenjit kristalleri, su dolu boşluklar ve çimento tanecikleri arasında köprü görevi yapan ve çimento taneciklerini ağ gibi saran uzun iğne şeklinde kristaller oluştururlar ve çimento priz almaya başlar. Çimentodaki sülfat miktarı 2.10 no'lu reaksiyonda tüketilecek kadar olmalı ve suyla karıştıktan sonraki ilk 24 saat içinde tüketilmelidir. Aksi halde fazla sülfat betonda genleşme problemlerine neden olabilir (Kohlhaas 1983).

Şekil 2.6'da etrenjitin mikro yapısı gösterilmektedir (Möschner 2007).

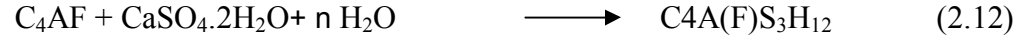
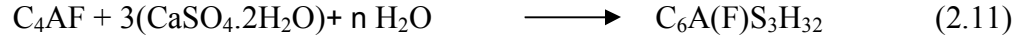


Şekil 2.6: Etrenjitin mikro yapısı

2.1.4.2.4 Kalsiyum Alümina Ferrit Fazının Hidratasyonu

Kalsiyum alumina ferritin hidratasyonu sonucunda trikalsiyum alüminat fazının hidratasyonu sonucu oluşan ürünlere benzer ürünler oluşur. Fakat kalsiyum alumina ferrit fazının hidratasyonu daha yavaş seyretmektedir. Ferrit fazının reaktivitesi Al/Fe oranına göre değişiklik göstermektedir. Genellikle, Fe içeriği artınca reaktivitesi düşer (Odler 2004).

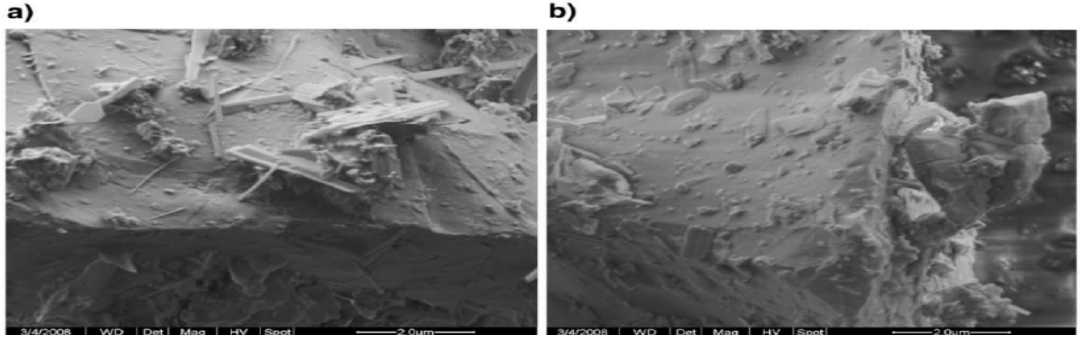
Ferrit fazının hidratasyon reaksiyonları ortamda alçıtaşı varlığında aşağıdaki reaksiyon denklemlerine göre gerçekleşir ve etrenjit ve monosülfat benzeri bileşikler meydana gelir.



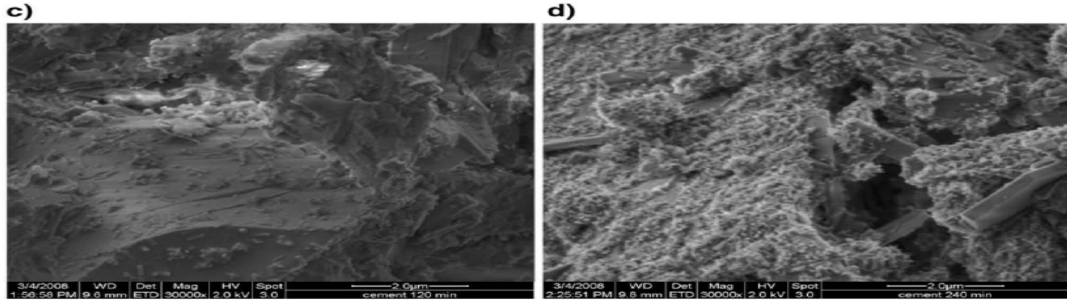
2.1.4.3 Priz Alma ve Sertleşme

Hidratasyon ilerledikçe ve karışım suyu çözünen kalsiyum iyonları ile aşırı doygun hale ulaşıncaya yeni hidratasyon ürünleri oluşmaya başlar. Çimento hamurunun plastik özelliği kaybolmaya başlar ve çimento hamurunun akışkanlığında belirgin bir şekilde azalma meydana gelir. Bu olaya priz başlangıcı denir. Priz olayı başladıktan sonra betonda vibratör uygulaması veya yüzey bitirme işlemi gibi işlemler yapılamaz çünkü betona yapılacak olan müdahaleler kalıcı ayrışmaya neden olur. Hidratasyon reaksiyonlarının devam etmesiyle birlikte çimento pastası plastikliğini tamamen kaybeder. Bu ana ise priz sonu denir. Bu aşamadan sonra çimento dayanım kazanmaya başlar. (Akçansa 2014) TS EN 197-1 standardına göre bütün çimentolar için priz başlangıcı süresi minimum 60 dakikadır. Priz sonu için ise ilgili standartta herhangi bir sınır yoktur fakat genel kural olarak priz sonunun 10 saati aşmaması istenir.

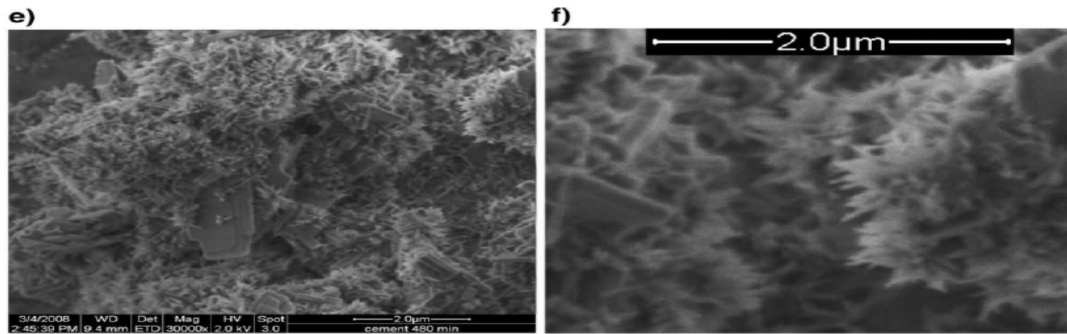
Çimentonun farklı hidratasyon basamaklarına ait SEM fotoğrafları Şekil 2.7, 2.8 ve 2.9'da gösterilmektedir (Ylmen 2013).



Şekil 2.7: a) Hidrate olmamış çimentonun tanecik yüzeyi b) 15 saniye hidrate olmuş tanecik yüzeyi



Şekil 2.8: c) 120 dakika hidrate olmuş tanecik yüzeyi d) 240 dakika hidrate olmuş tanecik yüzeyi



Şekil 2.9: e) 480 dakika hidrate olmuş tanecik yüzeyi f) 480 dakika hidrate olmuş tanecik yüzeyi(büyütülmüş)

3. KROM, KROM BİLEŞİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ VE ÇİMENTODAN KROM(VI) GİDERME YÖNTEMLERİ

3.1 Krom ve Bileşikleri

Krom, yeryüzünde bileşikler halinde bulunan ve çeşitli endüstri kollarında kullanılan önemli bir elementtir. Çelik üretimi, demirli veya demirsiz alaşımların üretimi, refrakter üretimi, kimya sanayi gibi alanlar bunlardan birkaçıdır. Krom, +2, +3, +4, +5 ve +6 oksidasyon basamaklarında bulunabilmekle birlikte doğada en çok Cr(III) ve Cr(VI) oksidasyon basamaklarında bulunur. +3 değerlikli krom ve +6 değerlikli krom, fizikokimyasal özellikleri yanında kimyasal ve biyokimyasal reaktiviteleri bakımından birbirlerinden önemli farklıklar gösterirler. Üç değerlikli krom, oksijen ve azotla kompleksler oluşturur ve bu kompleksler oktahedral geometriye sahiptir. Önemli 3 değerlikli krom bileşikleri sadece düşük pH değerlerinde çözünürler ve pH değeri 5 ve 6'nın üzerine çıktığında $Cr(OH)_3$ formunda çökelirler. Bununla birlikte kararlı 3 değerlikli krom kompleksleri de oluşturabilirler.

Cr(VI) kompleksleri ise okso veya hidrokso ligandları ile tetrahedral geometriye sahiptirler ve sulu çözeltilerinde kromat $[CrO_4^{2-}]$, dikromat $[Cr_2O_7^{2-}]$, hidrojen kromat $[HCrO_4^-]$, dihidrojen kromat $[H_2CrO_4]$, kromik asit ve tetrakromat $[Cr_4O_{13}^{2-}]$ hallerinde bulunabilirler (Tunç 2007).

3.2 Krom ve Bileşiklerinin Canlılar Üzerindeki Etkileri

Biyolojik özellikleri açısından bakıldığında ise Cr(III), canlılardaki bazı vücut fonksiyonlarında önemli bir role sahipken Cr(VI) ise biyolojik sistemler için toksik etkisi göstermektedir. 3 değerlikli krom yaşam için vazgeçilmez bir öneme sahiptir. Vücuttaki enzim ve hormonların yapısında bulunması ve dolayısıyla yaşamsal

fonksiyonların sağlıklı bir şekilde sürdürülebilmesi açısından hayati önemdedir. Cr(III)'un memelilerdeki glikoz ve yağ metabolizmasının kontrolünden sorumlu olması bu duruma örnek olarak verilebilir (Kotas ve Stasicka 2000). Ayrıca insülin direncinin tedavi edilmesinde de kullanılan bir maddedir (Idachaba ve diğ. 2004). Tam tersine 6 değerlikli krom ise toksik özelliği nedeniyle canlılar için çok büyük tehlike arz etmektedir. Kromun sanayide yaygın biçimde kullanılması neticesinde atıklar yoluyla çevreye önemli miktarlarda krom deşarj edilmektedir. Endüstriyel atık sularındaki krom miktarı 0,5 ile 270 mg/lt arasında değişmektedir. Endüstriyel atık sular genellikle kromun sulu sistemlerdeki en kararlı halleri olan 6 değerlikli ve 3 değerlikli formlarını içerir. 3 değerlikli formu zararsızken, 6 değerlikli krom ise toksik, karsinogenik ve mutajenik özelliği olan, toprakta ve sulu sistemlerde çok hareketli olan, besin zincirinde biriken, yer altı sularında kontaminasyona neden olan ve deri tarafından adsorblanan çok kuvvetli bir oksidandır. Bu nedenle endüstriyel atıklar bertaraf edilmeden önce içindeki kromdan arındırılması gerekmektedir. Krom kirliliğini önlemek için kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, elektrokimyasal çöktürme, indirgeme ve adsorpsiyon gibi birçok kimyasal ve fiziksel yöntem uygulanmaktadır. Bu teknikler arasında aktif karbonla adsorplama yöntemi hem operasyonel kolaylığı hem de en ucuz teknik olması nedeniyle en çok kullanılan yöntemdir (Anupama ve diğ. 2011).

3.2.1 Krom(VI) ve Kontakt Dermatit

Kromun neden olduğu rahatsızlıkların en başında kontakt dermatit hastalığı gelmektedir. Kromla temas sonucu meydana gelen alerjik rahatsızlıklar endüstrisi gelişmiş olan ülkelerde hala sıklıkla görülmektedir. Mesleki hastalıklar arasında yer alan krom kaynaklı kontakt dermatit hastalığı başta çimento işçilerinde olmak üzere, krom kaplama işinde çalışanlar, metal işçileri, deri kaplama işinde çalışanlar ve seramik endüstrisinde çalışanlar arasında görülmektedir. Kontakt dermatit özel bazı maddelerle temas sonrası deride oluşan bir reaksiyondur. Bu reaksiyonların % 80'i irritan, % 20'si ise alerjik reaksiyonlardır. Deriye duyarlandırıcı bir madde temas ettiğinde ani bir reaksiyon görülmez; yakınmalar genellikle bir-üç gün sonra başlar. Nadiren bir hafta sonra ve daha geç başlangıç görülebilir (Şener 2013).

Kontakt dermatit hastalığının belirtileri deride kurumanın başlaması, kızarıklıkların ve çatlakların oluşumuyla başlar. Kaşıntı ve deri yanmalarına sebep olur (Fregert, ve Gruvberger 1973). Gün geçtikçe çatlaklarda ve ciltte, özellikle çatlaklar üzerinde, sulanmış bir görüntü oluşur. Bu belirtiler daha da ağırlaşarak, su dolu keselere, diğer bir ifadeyle küçük enfeksiyonlara dönüşebilir. Yaralar, öncelikle alerjen madde ile en çok temas eden bölgede başlar, hastalığın şiddetine göre vücudun diğer bölgelerine de sıçrayabilir. Su toplamış kabarcıklardan çıkan sıvının teması veya kaşımakla mevcut dermatit başka bölgelere yayılmaz veya başka kişilere bulaşmaz (Şener 2013).

Kontakt dermatite neden olan alerjik ve iritan malzemelere örnekler tablo 3.1’de verilmektedir (Dr. Uz 2013).

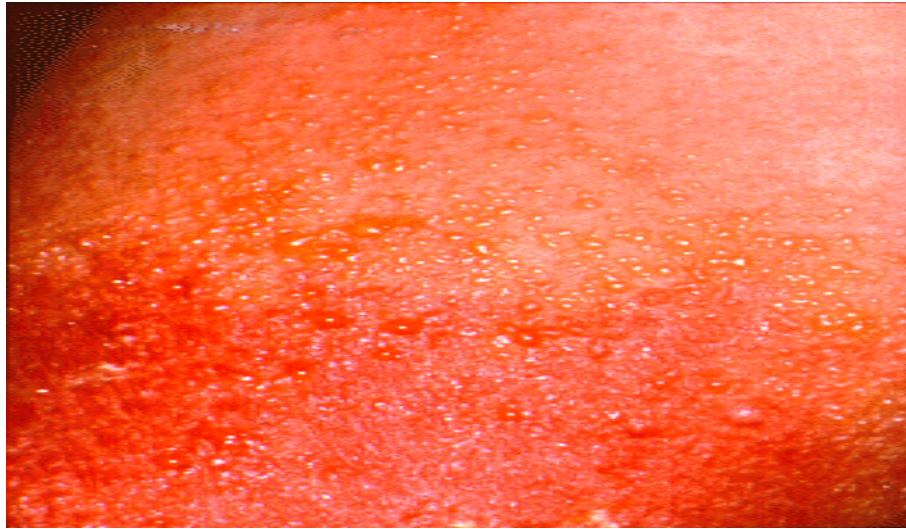
Tablo 3.1: Kontakt dermatite neden olan iritan ve alerjenler

İrritanlar	Alerjenler
Sabun/Deterjan	Kromat
Su	Epoksi resin
Asit/Alkali	Biosidler
Organik çözücüler	Metakrilat
Metal işlemede kullanılan sıvılar	Kauçuk kimyasalları

Şekil 3.1 de iritan etilen oksitin neden olduğu iritan kontakt dermatit, Şekil 3.2 de ise alerjen bir maddenin neden olduğu alerjik kontakt dermatit hastalığıyla ilgili örnekler verilmektedir (Dr. Uz 2013).



Şekil 3.1: Etilen oksit kaynaklı iritan kontakt dermatiti



Şekil 3.2: Alerjik kontakt dermatit

Çimentonun alkali ve aşındırıcı özellikleri nedeniyle deride genel irritasyonlara ve yanıklara neden olmasının yanında, yapılan son çalışmalar, Portland çimentosu içindeki eser elementlerin alerjik kontakt dermatite neden olabileceğini göstermektedir. Henüz 1950'ler öncesinde bile uzmanlar çimento alerjisinin nedeni olarak suda çözünen kromu öne sürmüşlerdir. Çimento içerisindeki toplam krom, çimento üretiminde kullanılan kil ve kalker gibi hammaddelerden gelmektedir. Toplam krom içerisindeki Cr(III) inert ve suda çözünmezken, klinkerizasyon süreci sırasında +3 değerlikli kromun bir kısmının oksidasyonu sonucu oluşan Cr(VI) suda çözünebilir ve alerjen özelliktedir. Cr(VI)'nın başta çimento kaynaklı dermatit olmak

üzere insan sağlığına olan zararlı etkileri üzerine birçok tıbbi araştırmalar yapılmıştır ve halen yapılmaktadır. Fregert ve Rosman yaptıkları çalışmalar sonucunda, metal hassasiyeti nedeniyle alerjik kontak dermatiti olan hastaların genellikle birden fazla metale karşı alerjisi olduğunu rapor etmişlerdir. O tarihten bu yana çalışmalar alerjik metallerden özellikle krom, nikel ve kobalt üzerinde yoğunlaşmıştır. Moises Frias ve M. Isabel Sanchez de Rojas, kontakt dermatit üzerine yapılan medikal araştırmaları incelemişler ve bu incelemeler sonrasında krom, nikel ve kobalt metallerine olan hassasiyet nedeniyle alerjik kontakt dermatiti olan hastalarda, ilk alerjik reaksiyona kromat hassasiyetinin neden olduğunu, bunu takip eden alerjik reaksiyonların ise nikel ve kobalt hassasiyeti nedeniyle gerçekleştiği sonucuna varmışlardır (Frias ve Rojas 2002). Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 te çimentonun yüksek alkali özellikte olması nedeniyle sahip olduğu yakıcı etkisi sonucu gelişen yanıklara ait örnekler görülmektedir (Dr. Uz 2013).



Şekil 3.3: Çimentonun alkali özelliğinin neden olduğu yanıklar

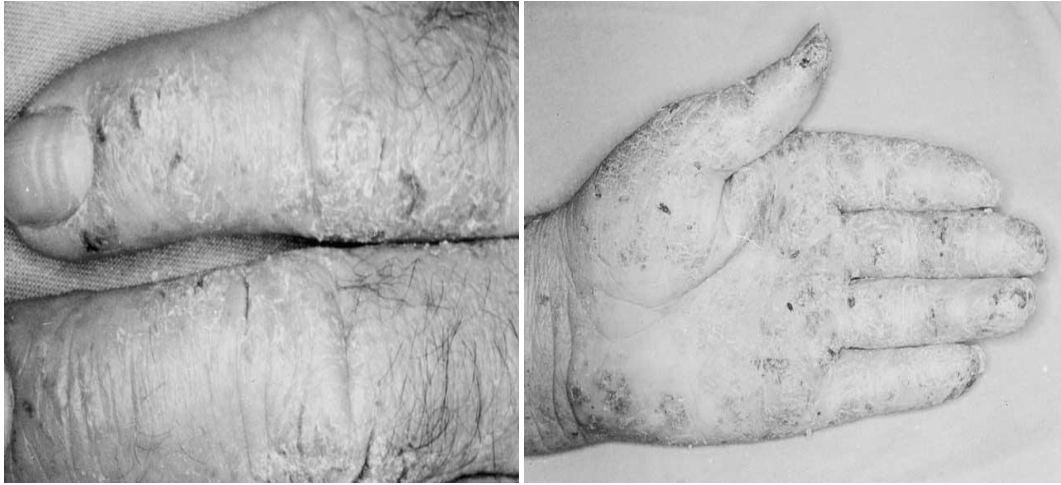


Şekil 3.4: Çimentonun alkali özelliğinin neden olduğu yanıklar

Şekil 3.5 (Avnstorp 1992) ve Şekil 3.6'da (Frias ve Rojas 2002) ise çimentodaki Cr(VI)'nın neden olduğu kontakt dermatit hastalığına ilişkin örnekler görülmektedir.



Şekil 3.5: Çimentodaki krom(VI)'nın neden olduğu kontakt dermatit



Şekil 3.6: Çimentodaki krom(VI)'nın neden olduğu kontakt dermatit

Krom kaynaklı alerjik kontakt dermatit hastalığında alerjik reaksiyonun ortaya çıkması için gerekli olan 6 değerlikli krom seviyesi insandan insana farklılık gösterir. Bazı bireyler 10 ppm civarlarında tepki gösterirken, tahriş edici solüsyon deriyle temas ettiğinde 1 ppm'de bile reaksiyon verebilir (Basketter ve diğ. 2001).

Alerjik kontakt dermatitin tedavisinde ilk yapılacak olan alerji yapan etkenden uzak durmaktır. Ancak alerjiye neden olan 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. Enfeksiyona açık olan derideki çatlaklar, hastanın kaşınması sonrasında daha da artış gösterebilir. Bu kaşıntıyı azaltmak için antihistaminik ilaçlar önerilir. Kaşıntı eğer dayanılmaz boyutlarda ise, soğutulmuş ve mümkün olduğunca 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 (Dr. Uz 2013).

3.2.2 Krom(VI)'nin Sağlık Üzerine Diğer Olumsuz Etkileri

3 değerlikli krom, canlıların bazı yaşam fonksiyonlarının düzgün çalışabilmesi için çok önemli bir elementken, 6 değerlikli krom ise biyolojik sistemler üzerinde toksik, karsinojenik ve mutajenik özelliği olan ve deri tarafından adsorblanan çok kuvvetli bir oksidandır. Cr(VI)'nin toksikolojik etkisi hem Cr(VI)'nin kendisinden hem de hücre içinde Cr(VI)'nin Cr(III)'e indirgenmesi sırasında oluşan serbest radikallerden kaynaklanmaktadır (Kotas ve Stasicka 2000). 6 değerlikli kromun insan sağlığı üzerindeki ciddi olumsuz etkileri nedeniyle bu konuda birçok araştırmalar yapılmaktadır. Kromun alerjik kontakt dermatit dışında, kanserojen etkileri hakkında araştırmalar sürmektedir. Düşük konsantrasyonlarda bile kroma uzun süre maruziyetin akciğer kanserine neden olabileceği belirtilmiş ve bu nedenle A.B.D. Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) tarafından içme sularındaki toplam krom seviyesi en fazla 100 µg/l olarak sınırlandırılmıştır (U.S. EPA 1998).

İçme sularındaki 6 değerlikli kromun kanserojen etkisini görmek üzere Nasyonel Toksikoloji Programı (NTP) tarafından yapılan bir çalışmada, 20 mg ve 80 mg Cr(VI) içeren içme sularına maruz bırakılan farelerde, oral boşluktaki ve kalın

bağırsaktaki tümörleşmenin arttığı gözlemlenmiştir (Gatto ve diğ. 2011). Bu sonuca dayanarak Cr(VI)'ya maruz kalan insanlarda da gastrointestinal bölgedeki doku ve organlarda kanserleşme riskinin artacağı öne sürülmektedir. İçme sularındaki Cr(VI)'nın olumsuz etkileri yanında solunum yoluyla vücuda alınan Cr(VI)'nın da astım, bronşit, pnömoni hastalıkları ile gırtlakta ve karaciğerde enflamasyon problemlerine ve akciğer kanseri görülme sıklığında artışlara neden olabileceği belirtilmektedir (Kotas ve Stasicka 2000).

3.3 Çimentodaki Krom(VI) Kaynakları ve Tayin Yöntemleri

3.3.1 Çimentoda Krom(VI) Kaynakları

Krom, çimento içerisinde ağırlıklı olarak Cr(III) ve Cr(VI) formlarında bulunur. Cr(III) çimentoda en fazla bulunan krom formudur. Krom çimentoda Cr(IV) ve Cr(V) formlarında da bulunabilmektedir. Fakat bu formlar çimentonun hidratasyonu sırasında Cr(III) ve Cr(VI)'ya dönüşürler. Klinker ve çimento içerisindeki Cr(VI)'nın muhtemel sebepleri olarak, hammadde ve yakıtla birlikte sisteme giren toplam kromun, klinkerin pişirilmesi sırasında fırındaki yükseltgen ortam nedeniyle oksitlenmesi, fırında refraktör olarak krom magnezit tuğlaların kullanılması, prosesteki kırıcılar ve değirmenlerde krom alaşım kullanılması, priz düzenleyici olarak kullanılan alçıtaşı ve katkı olarak puzolan ve yüksek fırın cürufu gibi krom içeren maddelerin kullanılması gibi nedenler sayılabilir. Çimento prosesi sırasındaki koşullar, özellikle fırın koşulları klinker üretimi sırasında ne kadar Cr(VI) oluşacağını etkiler. Fırındaki yükseltgen ortam Cr(VI) oluşumunda en büyük rolü oynar, şöyle ki, pişme bölgesinde oksijen ne kadar fazlaysa Cr(III)'ün yükseltgenmesiyle oluşan Cr(VI) miktarı da o oranda artar. Bunun dışında alkali konsantrasyonu da ne kadar Cr(VI) oluşacağını hususunda belirleyicidir çünkü klinkerdeki Cr(VI) çoğunlukla alkali kromat halinde bulunur. İlaveten çimento değirmenindeki yüksek hava akımı, alçıtaşının dehidratasyonu sonucunda açığa çıkan nem, sistemi soğutmak için su verilmesi, öğütme kolaylaştırıcılar ve çimentonun pH'ı gibi koşullar da metalik kromun Cr(VI) formuna yükseltgenmesine sebep olabilmektedir. Klinkerin yapısındaki 3 değerlikli krom içeren bileşiklere

örnek olarak krom(III) oksit, krom(III) sülfat, krom(III) klorür, krom(III) potasyum sülfat bileşikleri gösterilebilir. Klinker yapısında bulunan +6 değerlikli krom bileşiklerine örnek olarak ise krom(III) oksit, kromik asit, sodyum kromat, sodyum dikromat, potasyum dikromat, amonyum dikromat, çinko kromat, kalsiyum kromat, kurşun kromat bileşikleri verilebilir (Hills ve Johansen 2007).

3.3.2 Krom Analiz Yöntemleri

Krom analizi, analizin uygulanacağı maddeye göre, farklı sınırlar ve konsantrasyon aralıklarına göre değişik cihazlar ve yöntemlerle yapılabilmektedir. Analitik uygulama için metot seçimi yalnızca belirtme sınırı ve diğer tekniklerin performansına bağlı olmayıp, numunenin bağ yapısına ve analize hazırlanış şekline de bağlıdır. Krom tayini için kullanılan tekniklerden yaygın olarak kullanılanlar aşağıda anlatılmaktadır.

3.3.2.1 X-Işını Floresans Spektrometresi, XRF

Atomun yapısındaki elektronlar K, L, M, N gibi farklı enerji seviyelerine sahip yörüngelerde dolanırlar. Herhangi bir X-ray kaynağından (bu bir X-ray tüpü veya radyoaktif kaynak olabilir) salınan X ışınları malzemedeki elektronlara çarparak onları yerlerinden uzaklaştırırlar. Bu çarpışma sonunda boşalan yere bir üst veya daha üstteki yörüngelerden elektronlar doldurur. Bu doldurma esnasında da atoma özgü enerji seviyesine sahip ikincil bir X ışını salınır. Bu olaya X Işını Floresans kısaca XRF adı verilir. Boşluğu dolduran elektronun geldiği yere göre Ka, Kb, Kg, La, Lb, Ma olarak isimlendirilen farklı enerji seviyelerine sahip ışımlar oluşur.

Her element kendine özgü bir enerji seviyesi spektrumuna sahip olduğundan elementler birbirinden kolayca ayrılabilir. Malzemedeki elementin miktarı ne kadar fazla ise bu pikler o kadar yüksek olacaktır. Uygun bir detektör, malzemedeki gelen bu farklı ikincil X ışınlarını algılar ve sayısal işaret işlemcisine (DSP) gönderir. Merkezi işlem birimi (CPU) de bu işaretleri % veya ppm değeri olarak ekranda verir. X-Işını Floresans Spektrometresi ppm bazındaki ölçümler için çok hassas değildir ve bu nedenle krom tayini için çok tercih edilen bir teknik değildir. En önemli

dezavantajı da cihazda ölçülen kromun toplam krom olmasıdır. Fakat numunenin analiz için kolay hazırlanması hızlı sonuç alınması açısından avantajlıdır. Sonucun doğruluğu ve hassasiyeti, ilgili analit için oluşturulan kalibrasyonda kullanılan standart numunelerin sayısal açıdan ve konsantrasyon aralığı açısından yeterli olup olmamasına da bağlıdır. XRF cihazı genellikle katı malzemelerin analizinde kullanılmakla birlikte sıvı analizi yapılan modelleri de yaygınlaşmaya başlamıştır.

3.3.2.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, AAS

AAS, eser miktardaki metallerin (ppm ve ppb seviyesinde) kantitatif analizi için kullanılmaktadır. Öncelikle analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Standartlar hazırlanarak metalin absorpsiyon yaptığı dalga boyunda okuma yapılarak standart eğrisi hazırlanır. Analiz edilecek örnekte bulunan tayin edilecek elementlerin gözlenebilir sınırlarına (deteksiyon limitine) göre spektrometredeki atomlaştırıcı olarak; alev, grafit fırın veya hidrür oluşturma ünitelerinden biri kullanılmaktadır. Belirleme sınırı, ppb düzeyine kadar inebilmektedir.

3.3.2.2.1 Alev AAS

Gözlenebilir sınırlarının ppm düzeyinde olduğu örneklerde alev ile çalışılmaktadır. En yaygın kullanılan hava-asetilen alevinin yanı sıra, zor atomlaştırılan Si, Al, Ti gibi elementler için daha düşük gözlenebilir sınırlarına da ulaşılabilen Azotoksit – Asetilen ($N_2O-C_2H_2$) alevi kullanılmaktadır. Krom, hava-asetilen veya azotoksitül-asetilen kullanılarak alev AAS yöntemiyle tayin edilir. Matriks girişimleri krom tayininde çok büyüktür. Demir ve nikel den kaynaklanan girişimler meydana gelir. Bu girişimleri elimine edebilmek için amonyum klorür ve florür, hidroksumonyum klorür, sodyum sülfat gibi serbest bırakma ajanları kullanılmalıdır (Sezer 2002).

3.3.2.2 Elektrotermal Atomlaştırıcı AAS (Grafir Fırını)

Tayini yapılacak analit için gerekli gözlemlenebilme sınırları ppb düzeyinde ise 'grafir fırını' kullanılmaktadır. Ölçüm için çok küçük örnek hacimleri (5-50 µL) yeterlidir ve duyarlılık alev oranla çok daha fazladır. Bu atomlaştırıcıda numune önce kurutulur ve sonra kül edilir. Daha sonra yaklaşık 2000-3000 °C sıcaklığa yükselen grafir fırında atomlaşma gerçekleşir.

3.3.2.3 Atomik Emisyon Spektrofotometresi, AES

Oda sıcaklığındaki bir maddenin atomlarının çoğu temel haldedir. Temel haldeki atomlar bir kaynak ile uyarılarak, uyarılmış enerji düzeyine çıkarlar. Uyarılmış hal karasız haldir ve uyarılmış atomun ömrü kısadır. Emisyon spektrofotometresi, uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların daha düşük enerji düzeylerine geçişlerinde yaydıkları UV ve görünür bölge ışımalarının ölçülmesi ilkesine dayanır. Tabiatındaki bulunan elementleri atom numaraları ve elektron sayısı farklı olduğu için bunların enerji seviyeleri ve dolayısıyla yaydıkları ışının dalga boyu farklıdır. Atomik emisyon spektrofotometresi, uyarmayı sağlayan enerji kaynağının türüne göre isimlendirilir. Örneği atomlaştırmak ve uyarmak için alevin kullanıldığı yöntem alev emisyon spektroskopisi, elektriksel boşalım ve plazma gibi yüksek enerji kaynağı kullanılan yöntem ise atomik emisyon spektroskopisi veya optik emisyon spektroskopisi denir. Alev emisyon spektroskopisi yönteminde krom için gözlenebilme sınırı 5 µg/L olarak belirtilirken doğru akım arkı, kıvılcım ve ICP-emisyon spektroskopisi yöntemlerinde sırasıyla 10,50 ve 0,8 µg/L gözlenebilme sınırları görülmektedir.

3.3.2.4 UV-VIS Spektrofotometre

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-VIS) absorpsiyon spektroskopisi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Işığın şiddetinin azalması absorpsiyonun arttığını gösterir. Örneğin derişimi belirli bir dalga boyundaki absorpsiyonunu ölçerek bulunur. UV-VIS spektroskopisi genellikle çözeltideki moleküller veya inorganik iyon ve

komplekslerin ölçümünde kullanılır. Birçok molekül UV veya VIS dalga boylarını absorplar ve farklı moleküller farklı dalga boylarını absorplarlar. Bir absorpsiyon spektrumu molekülün yapısını gösteren birçok absorplama bantlarından oluşmaktadır. UV-VIS spektrometre metodunda Cr(VI) tayini, asidik ortamda 6 değerlikli krom ile 1,5 difenil karbazitin reaksiyonu sonucu oluşan kırmızı-menekşe renginde kompleks bileşiğin 540 nm'de spektrofotometrik ölçümüne dayanır. Kompleks formasyonuna dayandırılan tayinin diğer spektrofotometrik yöntemlere göre daha az seçici ve daha az duyarlı olduğu belirtilmiştir (Townshend 1995).

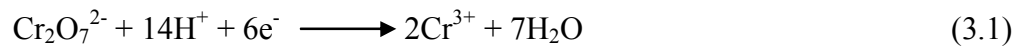
3.4 Çimentoda Krom(VI) Giderimi

Çimentoda Cr(VI) indirgemede kullanılan indirgen maddeler başlıca aşağıda özetlenmiştir.

3.4.1 Demir(II) Sülfat ile İndirgeme

Demir sülfat yeşil mavi renkli, kokusuz kristalimsi bir yapıya sahip kuru bir kimyasal maddedir. Demir sülfat içerisindeki su miktarına göre; anhidrat (susuz), monohidrat (1 - tek sulu), pentahidrat (5 - beş sulu) ve heptahidrat (7- yedi sulu) şeklinde çeşitlere ayrılır. Demir sülfat, kullanım alanının genişliği ile birçok sektöre hitap etmektedir. Atık su arıtma sistemlerinde, tarım sektöründe gübre ve yem sanayinde, yün boyamada ve su şartlandırma işlemlerinde demir sülfat kullanılır.

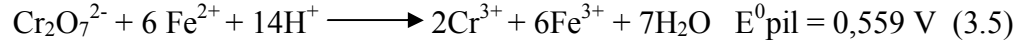
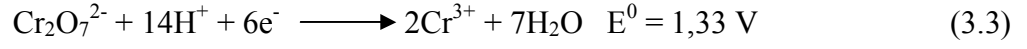
Cr(VI)'nın indirgenmesinde kullanılan demir(II) bileşiklerinden demir(II) sülfat, çimento endüstrisinde çok yaygın olarak kullanılan etkili bir bileşiktir. Heptahidrat ve monohidrat formlarında bulunur. Demir çelik üretimi ve işlemleriyle ilgili proseslerde, TiO₂ üretiminde yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır ve bu nedenle fiyat açısından uygun bir indirgen maddedir. Demir(II) iyonunun 6 değerlikli kromu 3 değerlikli kroma indirgemesi aşağıdaki tepkimelere göre gerçekleşmektedir.



yarı reaksiyonunun standart elektrot potansiyeli +1,33 V'dur.



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



E^0 pil değeri pozitif olduğu için, net reaksiyon kendiliğinden gerçekleşir yani Cr(VI), Fe^{2+} iyonu ile sulu çözeltide Cr(III)'e indirgenmektedir. Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi, ortamın pH seviyesine, reaksiyon süresine, Cr(VI) konsantrasyonuna ve indirgen madde miktarına bağlıdır. Demir(II) sülfat çimento içerisine değirmende öğütme sırasında ilave edilirse ve çimento üretimi sırasında oluşan sıcaklığa maruz kalırsa Fe^{2+} iyonlarının bir kısmı sıcaklığın ve rutubetin de etkisiyle oksitlenerek Fe^{3+} iyonlarına yükseltgenir ve Cr(VI) iyonlarını indirgeme özelliğini kaybeder. Ayrıca Cr(VI) miktarını istenilen seviyeye çekebilmek için, Fe^{2+} 'nin oksidasyonundan kaynaklanacak olan kaybı telafi etmek amacıyla gereken stokiometrik miktardan daha fazla kullanılması gerekmektedir. Fakat yüksek miktarlarda demir(II) sülfat kullanımının çimentonun su ihtiyacında artışlara ve priz sürelerinde uzamaya neden olabilmektedir. Bu dezavantajı bertaraf edebilmek için demir(II) sülfatın değirmen çıkışında ilave edilip sıcaklığa daha az maruz bırakılması daha yararlıdır. Bunlara ilaveten demir(II) sülfatın betondaki çelik donatılarda oluşan korozyonu hızlandırma eğiliminde olduğunu gösteren çalışmalar mevcuttur (Roskovic ve diğ. 2011).

Christina Laskowski, demir(II) sülfat ve farklı indirgen maddeler kullanarak yaptığı çalışmalarda, hem indirgeme yönünden hem de raf ömrü bakımından demir(II) sülfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) bileşiği ile demir(II) sülfat monohidrata göre ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) daha olumlu sonuçlar elde etmiştir. Heptahidrat ve monohidrat formlarındaki her iki demir(II) sülfat ürününü çimentoya eklenmiş halde, 20°C ve %65 bağıl neme sahip ortamda 3 ve 6 ay bekletmiş ve analizlerini yapmıştır. İndirgen maddeleri ise çimentoya ilave etmeden orijinal halde ve ağızları kapalı durumda 3 ay muhafaza ettikten sonra çimentoya ekleyerek analizlerini yapmıştır.

Analizler sonucunda demir(II) sülfat heptahidratın her iki şekilde de indirgeme özelliğini hemen hemen tamamen koruduğunu tespit etmiştir.

Demir(II) sülfat monohidrat ile yapılan testler sonucunda ise karışım halinde bekletilen ürünün Cr(VI) değeri 3 ve 6 aylık bekleme süreleri sonunda sınır değer olan 2 ppm değerinin üzerinde çıkmıştır (Laskowski 1996).

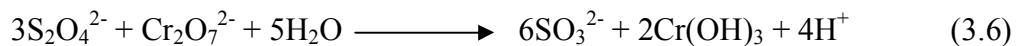
3.4.2 Kalay Sülfat ile İndirgeme

Kalay sülfat Cr(VI) indirgemedede toz halde ve sıvı olarak değirmendeki üretim aşamasında çimentoya eklenir. Dozajlamanın daha doğru yapılabilmesi açısından sıvı olarak kullanılması daha uygundur. Maliyet açısından demir sülfata göre çok daha pahalı bir yöntem olduğundan yaygın olarak kullanılmamaktadır. Grace firmasının bir ürünü olan Synchro 100 isimli kalay sülfat esaslı ürünle yapılan deneylerde, ağırlıkça 5 ppm Cr(VI) ihtiva eden çimentoya 120-200 ppm arasında ve ağırlıkça 10 ppm Cr(VI) içeren çimentoya 200-350 ppm arasında eklenmesinin çimentonun Cr(VI) değerini limit değer olan 2 ppm'nin altına düşürdüğü görülmüştür. Çimentoya ilave edildikten sonraki 140 günlük depolama süresi sonunda ise Cr(VI) değerlerinin hala 2 ppm'nin altında olduğu tespit edilmiştir (Summer ve diğ. 2000).

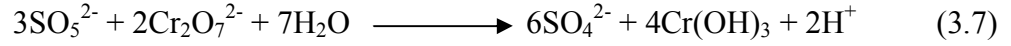
3.4.3 Kükürtlü Bileşikler ile İndirgeme

Sodyum ditiyonit, Na₂S₂O₄, Sodyum metabisülfıt, Na₂S₂O₅ ve Tiyosülfat iyonu, S₂O₃²⁻ bileşikleri önemli indirgeme maddeleridirler. Bu bileşiklerle Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgeme reaksiyonları aşağıdaki kimyasal denklemlere göre gerçekleşmektedir.

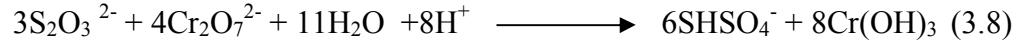
Sodyum ditiyonit ile;



Metabisülfıt ile;



Tiyosülfat ile;



Fatih Yalçın tarafından bu kimyasallarla yapılan ve referans olarakta demir (II)sülfat heptahidrat bileşiğinin kullanıldığı çalışmada; sodyum ditiyonit bileşiği, çimentodaki Cr(VI)'yı indirgemedem demir(II) sülfat heptahidrat'tan daha düşük miktarlarda kullanılarak aynı etkiyi göstermiştir. 52 ppm Cr(VI) ihtiva eden çimentoya, 3200 ppm sodyum ditiyonit ilavesinin 4000 ppm demir(II) sülfat heptahidrat ilavesindeki gibi Cr(VI)'yı tamamen indirgediği görülmüştür. Fakat raf ömrü testine tabi tutulduğunda, sodyum ditiyonit bileşiğinin indirgeme özelliğini önemli ölçüde kaybettiği ve test çimentosunun Cr(VI) miktarının 30 gün sonunda 2 pmm, 60 gün sonunda ise 8 ppm seviyelerine çıktığı tespit edilmiştir. Aynı dönemde demir(II) sülfat heptahidrat kullanılan çimentonun Cr(VI) miktarları ise 1 ve 0 ppm olarak bulunmuştur. Na₂S₂O₅ ve Na₂S₂O₃.5H₂O ile yapılan testlerde ise Na₂S₂O₅ bileşiğinin çimento içerisine 40000 ppm, Na₂S₂O₃.5H₂O bileşiğinin ise 24000 ppm eklenmesinde bile Cr(VI) miktarları sırasıyla 5 ve 3 ppm olarak bulunmuştur. Bu nedenle bu ikisinin çimentoda Cr(VI) giderilmesi için kullanılmasının pratik ve hesaplı olmadığı görülmüştür (Yalçın 2006).

3.4.4 Lignin ile İndirgeme

Lignin odunun yapısında selüloz yapısında olmayan esmerimsi ve amorf yapıda bir polimerdir. Kimyasal yapısı bitkinin türüne ve morfolojik özelliğine bağlı olarak farklılık gösterir ve yapısını fenil propan ünitesi oluşturur. Lignin, bir nevi çimento gibi polisakkarit liflerinin arasındaki boşlukları doldurarak onları birbirine bağlar ve odun dokusuna dayanıklılık ve sertlik verir. ışığa maruz kalması durumunda kağıtta renk atma gibi istenmeyen bir duruma sebep olacağından; kağıt hamuru üretimi sırasında ligninin uzaklaştırılması gerekmektedir (Üner 2003). Lignin likörü kağıt üretim prosesi sırasında açığa çıkan bir atıktır. Yapısında kağıt üretim prosesinde lignini pişirmek ve çözmek için kullanılan Na₂S, NaOH gibi kimyasallar, çözülmüş lignin ve karbonhidratlar bulunur. Üretilen her bir ton selüloz

için 10-20 m³ siyah likör açığa çıkar. Kimyasallarla pişirme işleminin sonunda selüloz eleğinde siyah likör selülozdan ayrılır, daha sonra siyah likörün suyu buharlaştırıcılarda alınarak konsantre hale getirilir ve elde edilen konsantre siyah likör soda kazanına püskürtülür. Konsantre siyah likörün yakılması ile kızgın buhar üretilir. Bu sayede üretilen kızgın buhar proseste ve elektrik üretiminde kullanılır. Ayrıca aktif olmayan pişirme kimyasalları kimyasal yöntemlerle aktif hale getirilir (Büyükberber 2003).

Turgay Tunç tarafından kağıt endüstrisi atığı olan siyah lignin likörü ile Cr(VI) indirgeme çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda siyah lignin likörü direkt olarak kullanıldığı gibi buharlaştırma yöntemiyle elde edilen katı ligninle de denemeler gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemelerde çimento içindeki Cr(VI) miktarını 2 ppm'in altına düşürebilmek için gerekli olan lignin likörü ve katı lignin miktarları, lignin likörü için çimentonun %2,6-2,8'i ve katı lignin için ise %0,40'ı olarak tespit edilmiştir. Fakat bu miktarlarda lignin kullanılarak yapılan standart metotlarla yapılan dayanım ve priz süresi testlerinden olumlu sonuçlar alınamamıştır. Lignin likörü ilave edildikten sonra yapılan test sonuçlarına göre çimentonun priz sürelerinin çok uzadığı ve dayanımlarının ise çok düştüğü görülmüştür. Katı lignin ilave edildikten sonra yapılan test sonuçlarına göre ise, çimento dayanımlarının katkısız çimentoya göre çok düşük fakat lignin likörü ilave edilmiş çimentoya göre ise biraz yüksek olduğu görülmüştür. Katı ligninin Ca(OH)₂ ile muamele edilerek ve su/çimento oranı düşürülerek yapılan dayanım testlerinde ise katkısız çimentoyla aynı dayanımlara ulaşıldığı tespit edilmiştir. Priz süresi testlerine bakıldığında ise sıvı ve katı halde lignin kullanımında priz sonunun standart süre olan maksimum 10 saati geçtiği tespit edilmiştir (Tunç 2007). S.B. Lalvani, A.Hübner ve T.S.Wiltowski tarafından ticari olarak bulunan lignin kullanılarak yapılan bir çalışmada ise, +6 değerlikli kromun ve 3 değerlikli kromun sulu çözeltiden lignin tarafından etkili bir şekilde adsorplandığı görülmüştür. Ligninin sulu çözeltiden +6 değerlikli kromun %63'ünü, +3 değerlikli kromun ise %100'ünü uzaklaştırabildiği tespit edilmiştir. +6 değerlikli kromun [CrO₄]²⁻ olarak anyonik formda, 3 değerlikli kromun ise katyonik formda olduğu göz önünde bulundurulduğunda ligninin yapısındaki negatif yüklerin daha çok olması nedeniyle Cr(III)'ün adsorblanması Cr(VI)'ya göre daha fazladır (Lalvani ve diğ. 2000).

3.4.5 Mangan Sülfat ile İndirgeme

Mangan(II) sülfat monohidrat, porselen sır, gübre katkısı ve katalizör olarak kullanılır. Toprağa bitki büyümesini sağlamak için özellikle turunçgil mahsülleri için eklenir. Boyaların ve vernik kurutucularının üretimi için iyi bir indirgeyici ajandır. Tekstil boyalarında, mantar gidericilerde, ilaçlar ve seramiklerde kullanılır. Gıdalarda bir besin ve diyet desteği olarak kullanılır. Ayrıca maden cevheri yüzdürmede viskos proseste ve sentetik mangandioksitte bir katalizör olarak kullanılır.

Klemm, 1994 yılında yaptığı bir çalışmada 19,70 ppm Cr(VI) içeren klinkere % 5,0 alçıtaşı ve %0,75 mangan sülfat ilave ederek laboratuvar değirmeninde ürettiği çimentonun Cr(VI) seviyesinin 0 ppm'e düştüğünü belirtmiştir (Hills ve Johansen 2007).

3.4.6 Antimon(III) Oksit ile İndirgeme

Sb₂O₃ (antimon(III) oksit) beyaz, toz halde bir kimyasaldır ve çoğunlukla metal kaplamada, seramik ve emayede, plastikte ve boya sanayisinde beyaz boya maddesi olarak kullanılmaktadır. Yangın geciktirici kimyasal maddelerde de kullanılır. Cr(VI) indirgemedede de sıvı ve katı olarak endüstriyel olarak kullanılmaya başlanmıştır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Materyal

Çimentodaki Cr(VI)'yı indirgemek için yapılan deneysel çalışmalarda, kimyasal indirgen madde olarak Merck marka antimon(III) oksit (Sb_2O_3), mangan(II) sülfat monohidrat ($MnSO_4 \cdot H_2O$), demir(II) sülfat monohidrat ($FeSO_4 \cdot H_2O$), potasyum antimon(III) tartarat ($K_2(SbO)_2C_8H_4O_{10} \cdot 3H_2O$) bileşikleri ve OYKA Çaycuma Kağıt Fabrikası'ndan tedarik edilen siyah lignin likörü kullanılmıştır. Siyah lignin likörü ağırlıkça %43,45 katı madde içermektedir. Katı kısmın % 64,47'si organik % 35,53'si ise anorganik maddelerdir. Anorganik kısmın % 14,35'i NaOH, % 1,79'i Na_2S ve % 18,84'ü Na_2CO_3 'dür. Denemelerde Denizli Çimento Fabrikası'ndan temin edilen CEM I 42,5R Portland çimentosu, harçla yapılan testlerde ise CEN standart kumu kullanıldı.

Denemelerde kullanılan çimentonun eritiş yöntemiyle numune hazırlandıktan sonra XRF cihazıyla elde edilen kimyasal analiz sonuçları ve Bogue formüllerine göre hesaplanan faz miktarları Tablo 4.1 de verilmektedir.

Tablo 4.1: Çimentonun kimyasal analizi ve mineralojik bileşenler, %

Kızdırma Kaybı	4,16
SiO_2	18,97
Al_2O_3	4,78
Fe_2O_3	3,26
CaO	63,04
MgO	1,85
SO_3	3,12
Na_2O	0,08
K_2O	0,74
Serbest Kireç	2,14
C_3S	61,94
C_2S	8,63
C_3A	7,15
C_4AF	9,92

4.2 Cihazlar

Çimento numunesinin kimyasal analizi Panalytical marka Axios Cement model XRF cihazıyla yapıldı (Şekil 4.1). Cr(VI) analizleri için Thermo Aquamate marka UV-VIS spektrofotometre cihazı kullanıldı. (Şekil 4.2). UV-VIS spektrofotometre cihazının kalibrasyonu için Merck potasyum dikromat kullanılmıştır. Cr(VI) tayininde yapılan karıştırma işlemleri Velp Scientifica marka magnetik karıştırıcıyla, süzme işlemleri ise, Edwards marka vakum pompasına bağlı Buchner hunisinin nuçe erlenine sabitlenmesiyle oluşturulmuş bir filtrasyon düzeneğiyle gerçekleştirildi (Şekil 4.3). Harç ve çimento pastası hazırlamada; TS EN 196-1 standartına uygun Atom Teknik marka harç karıştırma cihazı, kıvam suyu tayini için Atom Teknik marka standart manuel vicat aleti, priz süresi tayinleri için Toni Teknik marka otomatik priz süresi tayin cihazı kullanıldı (Şekil 4.4). Beton kütleme işlemleri bilgisayar kontrollü Atom Teknik marka kür dolabında gerçekleştirildi. Basınç dayanım testleri ise Atom Teknik marka standart basınç dayanım test cihazıyla gerçekleştirildi (Şekil 4.5).

Hacim genişmesi testleri Le Chatelier kalıpları (Şekil 4.6) ve Chatelier kalıpları kaynatma cihazıyla gerçekleştirildi. Harç numunelerinin hazırlanmasında TS EN 196-1'e uygun CEN Standart kumu, Cr(VI) analizlerinde ve vicat testlerinde analitik saflıkta su, harçla yapılan deneylerde ise şebeke suyu kullanıldı.



Şekil 4.1: XRF cihazı



Şekil 4.2: UV-VIS Spektrofotometre cihazı



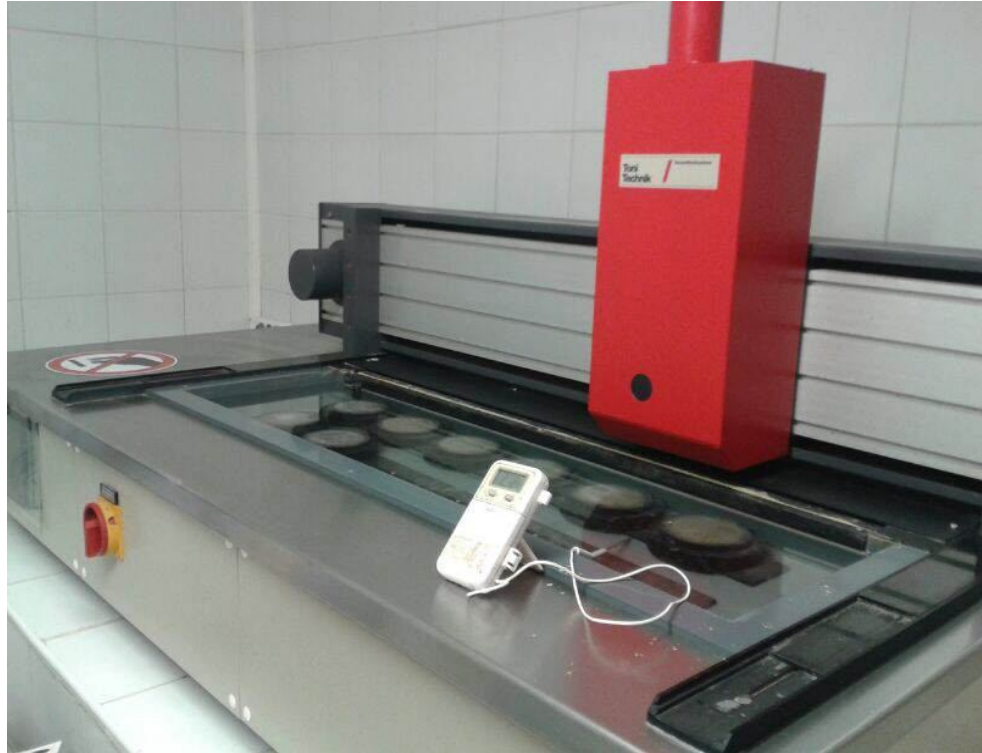
Şekil 4.3: Filtrasyon düzeneği



Şekil 4.4: Le Chatelier kalıbı



Şekil 4.5: Basınç dayanım test cihazı



Şekil 4.6: Otomatik priz süresi tayin cihazı

4.3 Yöntem

Cr(VI) tayinleri difenilkarbazit yöntemiyle gerçekleştirildi. Asidik ortamda Cr(VI) iyonları, 1,5 difenil karbazit ile reaksiyona girerek kırmızı-menekşe renkli bir

kompleks meydana getirirler. Cr(VI) tayini, bu kompleks bileşiminin 540 nm'de absorpsiyonunun spektrofotometrik ölçümüne dayanır.

İndirgen maddelerin etkinliğini ölçmek için hem çimento pastası hem de çimento harcıyla denemeler gerçekleştirildi. Cr(VI) tayinleri DS 1020 Danimarka standardına göre yapıldı (DS 1020 1984). UV-Spektrofotometre cihazının kalibrasyon grafikleri potasyum dikromat, $K_2Cr_2O_7$, kullanılarak hazırlandı. Kalibrasyon grafiklerinin oluşturulması ve analizler aşağıda belirtilen şekilde gerçekleştirildi. DS 1020 Danimarka Standardına göre suda çözünen Cr(VI) tayini aşağıda belirtildiği şekilde gerçekleştirildi.

4.3.1 İndikatör Çözeltisinin Hazırlanması

0,125 gr 1-5 difenilkarbazit 50 mL balon-jojede 25 mL etil alkolde çözüldü. Saf su ile 50 mL'ye tamamlandı. Bu indikatör çözeltisi buzdolabında 1 hafta muhafaza edildi.

4.3.2 Stok Kromat Çözeltisinin Hazırlanması

140 ± 5 °C'de sabit tartıma getirilmiş 0,1414 gr kuru potasyum dikromat 1000 mL'lik balon jojede saf su ile çözülerek 1000 mL'ye tamamlandı. Elde edilen bu çözelti litrede 50 mg Cr(VI) içermektedir.

4.3.3 Standart Kromat Çözeltisinin Hazırlanması

Stok çözeltiden 50 mL alınarak 500 mL balon-jojede saf su ile 500 mL'ye tamamlandı. Bu çözelti litrede 5 mg Cr(VI) içerir.

4.3.4 Kalibrasyon Grafiğinin Hazırlanması

Hazırlanan standart çözeltilerden 50 mL'lik balon jöjelere 1, 2, 5, 10, 15 ve 25 mL alındı ve bu çözeltilere 5'er mL 1,8 M H₂SO₄ ile 5 mL indikatör çözeltisi eklenerek saf su ile 50 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltilerin 15-30 dakika sonra UV-VIS spektrofotometre cihazında 540 nm dalga boyunda absorbansları ölçüldü ve absorbansa karşı Cr(VI) konsantrasyon grafiğı cihazda otomatik olarak çizdirildi. Grafiğın R² değeri 0,9998 olarak bulundu.

4.3.5 Krom(VI) Analizlerinin Yapılması

100 mL'lik behere 25 mL saf su alındı. İçine 25 g analizi yapılacak numunedan ilave edildi. Manyetik karıştırıcıda 15 dakika karıştırıldı. Orta gözenekli süzgeç kağıdı ile Buncher hunisinden süzüldü. Süzüntüden 5 mL pipet yardımıyla alınarak 50 mL'lik balon-jojeye aktarıldı ve üzerine 5 mL 1,8 M'lık sülfirik asit ve 5 ml hazırladığımız indikatör çözeltisi ilave edilip saf su ile 50 mL' ye tamamlandı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra absorbans değeri ölçülerek konsantrasyon değeri kalibrasyon grafiğinden otomatik olarak hesaplatıldı.

4.3.6 Krom(VI) Derişiminin Tayini ve Hesaplama

Suda çözünebilir Cr(VI) derişimi (C), kalibrasyon eğrisinden mg/L cinsinden otomatik olarak belirlendi.

Suda çözünen Cr(VI) miktarı (K), çimento numunesinin kütlesine oranla % olarak aşağıdaki denklemden hesaplandı.

$$K = C \times (V_3/V_2) \times (V_1/M) \times 10^{-4} \quad (4.1)$$

C: Kalibrasyon grafiğinden bulunan Cr(VI) konsantrasyonu, mg/L

V₁: Çimento harcı yapılırken kullanılan su hacmi, mL

V₂: Süzüntü hacmi, mL

V₃: Balon-joje hacmi, mL

M: Çimento harcı yapılırken kullanılan çimento numunesi ağırlığı, g

Sonuç ppm cinsinden göstermek için % (kuru) kütle 10.000 ile çarpıldı.

4.4 Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışma;

1) Suda çözünen Cr(VI)'yı 2 ppm seviyesinin altına düşürebilmek için gerekli olan optimum indirgen miktarının tespiti,

2) Optimum miktarda indirgen madde kullanarak hazırlanan çimento numuneleriyle yapılan raf ömrü testleri, sıcaklığa dayanıklılık ve beton testleri olmak üzere her bir indirgen için iki kısımda gerçekleştirildi.

4.4.1 İndirgen Maddelerin Verimliliklerinin Tespiti

Çimentodaki suda çözünen Cr(VI) miktarını 2 ppm'in altına düşürebilmek için gerekli olan optimum indirgen miktarının tespiti için öncelikle çalışmalarımızda kullandığımız CEM I 42,5 R tip çimentonun suda çözünen Cr(VI) miktarı tespit edilmiştir. Bunun için 50 kg CEM I 42,5R numunesi alınıp homojenize edildikten sonra, numunenin suda çözünen Cr⁺⁶ miktarı tespit edildi. Yapılan analiz sonucunda deney çimentosunun suda çözünen Cr⁺⁶ miktarının 17,19 ppm olduğu belirlendi.

4.4.1.1 Lignin Likörüyle Yapılan Denemeler

4.4.1.1.1 Lignin Liköründen Katı Lignin Elde Etme

a) Buharlaştırma Yöntemiyle Katı Lignin Elde Etme

Siyah lignin likörü, ağzı açık bir beherde kum ocağında 100 °C'yi aşmayan bir sıcaklıkta suyunun önemli bir kısmı buharlaştırılıp yoğun bir kıvama getirildikten sonra daha hızlı ve tamamen kuruması için küçük parçalara ayrılarak 2 saat boyunca

100 °C'lik etüvde kurumaya bırakıldı. Elde edilen katı lignin laboratuardaki halkalı değirmende öğütülerek toz haline getirildi. Toz halindeki katı lignin, oksijenle oksidasyona uğramaması için deneme yapılarına dek havaya karşı izole edilmiş bir plastik kaptaki muhafaza edildi.

Daha sonra indirgeme verimlerinin karşılaştırılması amacıyla daha düşük sıcaklıkta kurutma işlemi yapılarak katı lignin elde edildi. Bunun için siyah lignin likörü, geniş bir petri kabına konularak etüv içerisinde 72 saat süresince 55 °C sıcaklıkta buharlaştırıldıktan sonra elde edilen katı kısım öğütüldü. Ancak katı ligninin iç kısımları bu sıcaklıkta tam olarak kurumadığı ve rutubet içermesi nedeniyle öğütme sırasında değirmende yapışmalar meydana geldiği gözlemlendi. Bu nedenle katı malzeme küçük parçalara bölündü ve 4 saat süresince 55 °C'lik etüvde kurutuldu. Tamamen kurutulmuş katı kısım öğütülerek toz halinde katı lignin elde edildi. Toz halindeki katı lignin, oksijenle oksidasyona uğramaması için deneme yapılarına dek hava sızdırmaz bir kaptaki muhafaza edildi.

b) Kimyasal Çöktürmeyle Katı Lignin Elde Etme

Siyah lignin likörü üzerine %37'lik derişik hidroklorik asit ilavesiyle çöktürüldü, çöken kısım süzülerek ayrıldı. Daha sonra elde edilen çökelek önce doygun kireç çözeltisiyle sonra saf suyla yıkandıktan sonra 100°C'lik etüvde kurutulmuş öğütüldü.

4.4.1.1.2 Katı Ligninlerle Yapılan Denemeler

Elde edilen 3 farklı katı ligninle ayrı ayrı denemeler yapıldı. İlk olarak siyah lignin likörünün, 100 °C'yi aşmayan bir sıcaklıkta kurutulmasıyla elde edilen öğütülmüş haldeki katı lignin deney çimentosunun içine çimentonun % 0,5'i oranında katıldı. Yapılan analiz sonucunda Cr(VI) değeri 1,72 ppm olarak bulundu. Bu yöntemle elde edilen katı ligninin çimentonun Cr(VI) değerinin standart değer olan maksimum 2 ppm'in altına düşmesini sağladığı görüldü. Aynı şekilde siyah

lignin likörünün 55° C'yi aşmayan bir sıcaklıkta kurutulmasıyla elde edilen toz haldeki katı lignin deney çimentosunun içine çimentonun %0,5'i oranında katıldı. Bu karışımın Cr(VI) değeri ise 4,88 ppm olarak tespit edilerek bu oranda kullanıldığında istenilen sonucun alınamadığı görüldü. Son olarak kimyasal çöktürmeyle elde edilen toz haldeki katı lignin %0,5 ve %1,0 oranlarında deney çimentosunun içine ilave edildi ve bu karışımların Cr(VI) değerleri sırasıyla 15,54 ve 13,49 ppm olarak bulundu. Bulunan sonuçlara göre bu yöntemle elde edilen katı ligninin indirgeme özelliğinin çok yetersiz olduğu sonucuna varıldı.

Buharlaştırma yöntemiyle elde edilen katı ligninlerin indirgeme performanslarına bakacak olursak; 100 °C'de elde edilen katı ligninin 55°C de elde edilen katı ligninden daha etkili olduğu görülmektedir. Bunun sebebi olarak; 55°C de yapılan kurutma işleminin düşük sıcaklıktan dolayı daha uzun sürmesi nedeniyle havayla uzun süre temas ederek daha fazla oksidasyona uğramış olması düşünülebilir. Katı ligninlerle yapılan denemelerde Cr(VI) miktarını indirgemede en iyi sonuç veren ürün olan 100 °C'de buharlaştırma yöntemiyle elde edilen katı lignin ile raf ömrü testleri gerçekleştirildi. Bu testlere ilaveten, çimento üretimi esnasında çimento sıcaklığının yaklaşık 100°C gibi yüksek sıcaklıklara ulaşması nedeniyle katı ligninli çimentonun sıcaklığa karşı dayanıklılık testleri de gerçekleştirildi.

Raf ömrü için yapılan testlerin sonuçları aşağıdaki şekilde özetlenebilir;

- Deney çimentosunun Cr(VI) miktarı (ppm): 17,19
- %0,5 katı lignin ilaveli deney çimentosunun Cr(VI) Miktarı (ppm): 1,72
- %0,5 katı lignin ilaveli deney çimentosunun normal ortam koşullarında 7 gün bekletilmesinden sonra ölçülen Cr(VI) miktarı (ppm): 5,49
- Katı ligninin ağzı açık bir kaptaki normal ortam koşullarında 7 gün bekletilmesinden sonra % 0,5 oranında deney çimentosuna ilavesi sonrasında ölçülen Cr(VI) miktarı (ppm): 5,72
- Katı ligninin ağzı açık bir kaptaki normal ortam koşullarında 30 gün bekletilmesinden sonra % 0,5 oranında deney çimentosuna ilavesi sonrasında ölçülen Cr(VI) miktarı (ppm): 9,03

- Katı ligninin ağzı açık bir kaptaki normal ortam koşullarında 60 gün bekletilmesinden sonra %0,5 oranında deney çimentosuna ilavesi sonrasında ölçülen Cr(VI) miktarı (ppm): 10,77

Elde edilen bu sonuçlara göre katı ligninin gerek çimentonun içerisinde gerekse ayrı halde bekletilmesi sonrasında indirgeme özelliğini önemli oranda kaybettiği görülmektedir. Bu durumun sebebi olarak katı ligninin havadaki oksijenle oksitlenmesi ve bundan dolayı indirgeme özelliğini kaybetmesi gösterilebilir.

Sıcaklığa karşı dayanıklılıkla ilgili testlerin sonuçları ise aşağıda verilmiştir;

- %0,5 Katı Lignin ilaveli deney çimentosunun 105°C sıcaklıktaki etüvde 1 saat bekletilmesinden sonra ölçülen Cr(VI) miktarı (ppm): 3,64
- %0,5 Katı Lignin ilaveli deney çimentosunun 105°C sıcaklıktaki etüvde 1,5 saat bekletilmesinden sonra ölçülen Cr(VI) miktarı (ppm): 4,59
- %0,5 Katı Lignin ilaveli deney çimentosunun 105°C sıcaklıktaki etüvde 2 saat bekletilmesinden sonra ölçülen Cr(VI) miktarı (ppm): 5,59

Bu sonuçlara göre katı ligninin sıcaklığın etkisiyle daha hızlı bir şekilde oksidasyona uğrayarak indirgeme özelliğini kaybettiği anlaşılmaktadır. Katı ligninin sadece 2 saat boyunca sıcaklığa maruz kalması durumunda indirgeme verimliliğinin, normal ortam sıcaklığında 7 günlük bekleme süresi sonrasındaki seviyeye düştüğü görülmektedir. Katı lignin ile çimento üretimi aşamasında, çimento çıkış sıcaklığının etkisiyle katı ligninin indirgeme özelliğinin azalması ve Cr⁺⁶ değerinin standart değer olan 2 ppm'in üzerine çıkması kaçınılmazdır. Bu nedenle katı ligninin indirgeme özelliğinden maksimum şekilde yararlanılabilmesi için yüksek sıcaklığa maruz kalacak olan üretim esnasında değil de çimentonun siloda bekleyip soğumasından sonra veya kullanım aşamasında çimentoya ilave edilmesi gerekmektedir. Eğer üretim aşamasında çimentoya ilave edilme zorunluluğu varsa, silo seviyesi düşük tutularak, katı ligninle üretilen çimentonun hemen silo dışına alınıp paketlenerek sıcaklığının hızlı bir şekilde ortam sıcaklığına düşürülmesi sağlanır. Bu yöntemle çimento içindeki katı ligninin daha kısa süre yüksek sıcaklığa maruz kalması nedeniyle oksidasyon hızının azaltılması indirgeme etkinliğinin daha uzun sürdürülebilmesi açısından yararlı olacaktır. Fakat üretilen çimentonun rafta bekleme süresi uzadıkça atmosfer ortamındaki oksijenle sürekli olarak temas halinde

olması nedeniyle katı ligninin okside olup Cr(VI)'yı indirgeme özelliğini kaybedecek olması kaçınılmazdır.

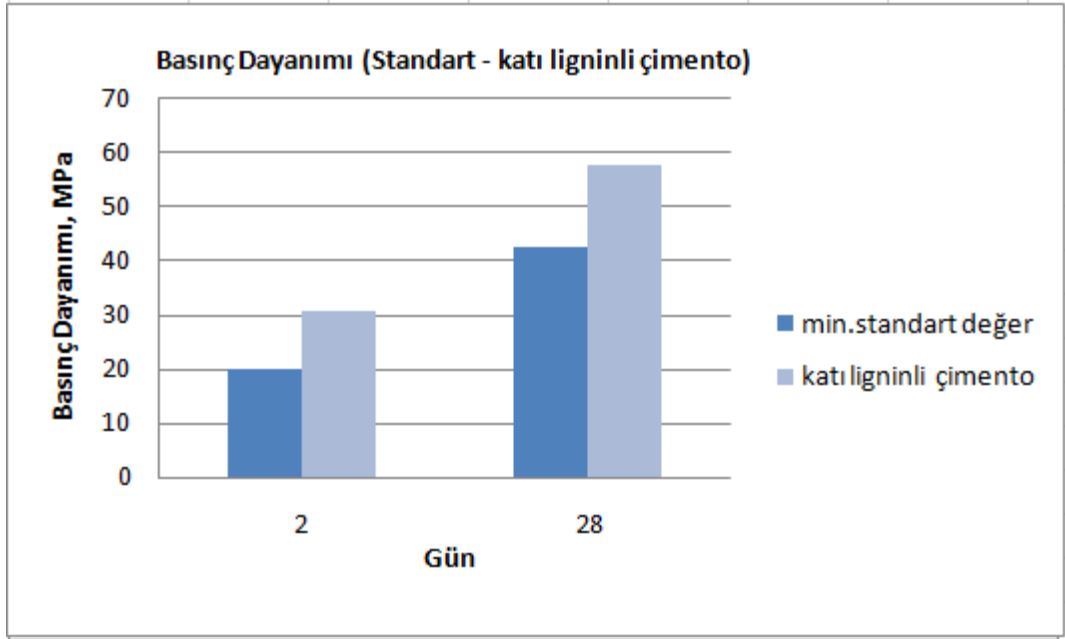
Son olarak elde edilen katı ligninlerden Cr(VI) miktarını indirgemedi en iyi sonuç veren ürün olan 100 °C'de buharlaştırma yöntemiyle elde edilen katı lignin ile beton testleri gerçekleştirildi. % 0,5 katı lignin ilave edilmiş çimento numunesi TS EN 196-1 dayanım tayini standartında belirtilen 225 gram su kullanılarak test edildiğinde beton aşırı akışkan hale geldiği ve priz almadığı için kalıptan çıkarılıp test edilememiştir (TS EN 196-1 2009). Katı lignin kullanımında ortaya çıkan bu durum ligninin süper akışkanlaştırıcı özelliğinden kaynaklanmaktadır. Katı lignin betonda akışkanlaştırıcı olarak kullanılan lignosülfonatların etkisine benzer etki göstermiştir. Lignosülfonat üretimi lignin likörünün SO₂ ile işlendiği sülfitleştirme prosesi sonucunda gerçekleştirilir. Üretilen bu lignosülfonatlar betonda akışkanlaştırıcı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Lignosülfonatlar yüzey gerilimini düşürücü özellikleri nedeniyle çimento taneleri üzerine kolayca adsorbe olabilirler. Böylece çimento tanecikleri aynı statik elektrik yüklerine sahip olduklarından birbirlerini iterler. Bu ise çimento tanelerinin beton içinde daha iyi dağılmalarını ve topak oluşturmamalarını sağlar. Ayrıca yüzey geriliminin düşmesinin bir başka etkisi hava sürüklenmesine yol açılmasıdır. Oluşan kararlı sayılabilecek hava kabarcıkları işlenebilme açısından yararlıdır ancak bu hava kabarcıkları nedeniyle bir miktar dayanım düşüklüğüne yol açabilirler. Bu duruma ilaveten lignosülfonatlar içerdikleri şeker nedeniyle aşırı ve kontrolü zor priz geciktirme özelliği gösterirler (Özkul ve diğ. 2014).

Katı ligninin sebep olduğu betonun aşırı derecede artan hava sürükleme özelliğini normale döndürmek için hava kesici olarak karışım suyuna çimento miktarının % 0,3'ü oranında TIBP (tribütil fosfat) ilave edildi ve ancak bu şekilde betonun priz alması sağlanıp test edilebildi. Deneme sonuçlarına ait özet Tablo 4.2'de gösterilmektedir.

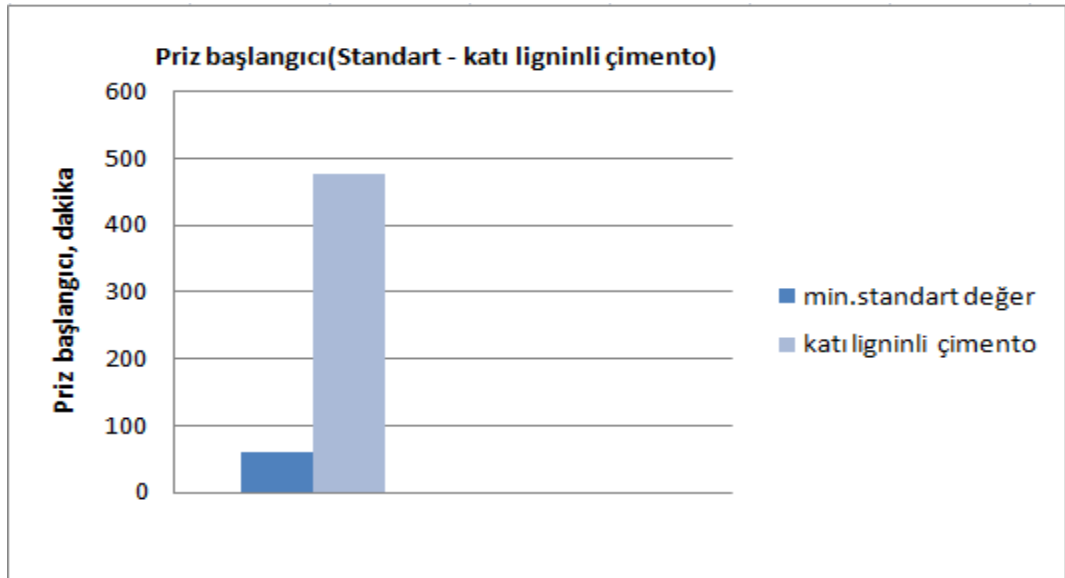
Tablo 4.2: Çimento içerisine katı lignin ilavesiyle yapılan test sonuçları

Numune	Kimyasal Testler							Fiziksel ve Mekanik Testler										
	Cr ⁶⁺ (ppm)							% Su	Priz Başlangıcı (dakika)	Priz Sonu (dakika)	H.Gen. (mm.)	2 GÜN (MPa)	7 GÜN (MPa)	28 GÜN (MPa)	90 GÜN (MPa)	180 GÜN (MPa)	360 GÜN (MPa)	
Blank CEM I 42,5R	17,19							28,0	165	213	0	29,0	40,2	52,3	62,4	65,9	66,7	
Numune	Kimyasal Testler							Fiziksel ve Mekanik Testler										
	% İndirgen Madde Miktarı	Blank Cr ⁶⁺ değeri (ppm)	İndirgen ilavesi sonrasında Cr ⁶⁺ (ppm)	105°C'de 2 saat beketildikten sonra Cr ⁶⁺ (ppm)	Oda sıcaklığında 7 gün beketildikten sonra Cr ⁶⁺ değeri (ppm)	Oda sıcaklığında 30 gün beketildikten sonra Cr ⁶⁺ değeri (ppm)	Oda sıcaklığında 60 gün beketildikten sonra Cr ⁶⁺ değeri (ppm)	% Su	Priz Başlangıcı (dakika)	Priz Sonu (dakika)	H.Gen. (mm.)	2 GÜN (MPa)	7 GÜN (MPa)	28 GÜN (MPa)	90 GÜN (MPa)	180 GÜN (MPa)	360 GÜN (MPa)	
Blank CEM I 42,5R + Katı lignin+% 0,3 Tribütül fosfat	0,50	17,19	1,72	5,59	5,49	9,03	10,77	İndirgen ilavesinden sonraki beton testleri	27,8	478	544	2	30,7	46,2	57,9	63,1	66,0	66,5

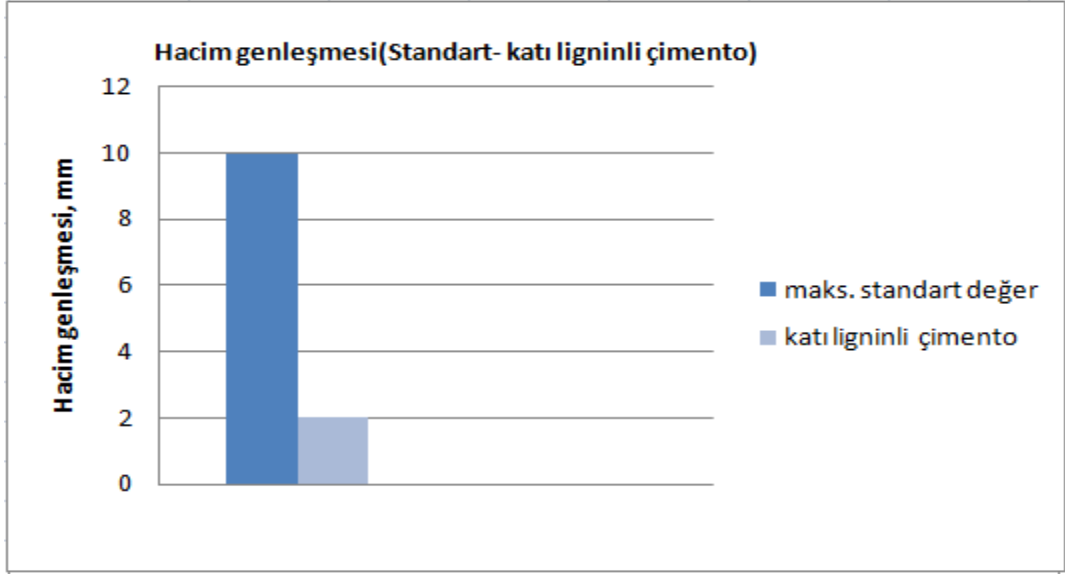
Bu şekilde yapılan testlerin sonuçlarına bakıldığında, çimentonun su ihtiyacında belirgin bir değişiklik görülmeyp sadece %0,2'lik küçük bir azalma tespit edildi. Katı lignin ilavesi basınç dayanımlarına olumlu etki etmiş olup 2,7 ve 28 günlük basınç dayanımlarına sırasıyla %5,9, %14,9 ve %10,7'lik artışlar sağladığı belirlenmiştir. Priz başlangıcı ve priz sonu değerlerinin ise referans çimentonunkinin yaklaşık 2,5-3 katına çıktığı görülmüştür. Katı lignin ilave edilmiş çimentonun dayanım, priz süresi ve hacim genleşmesi açısından TS EN 197-1 çimento standartında belirtilen standart değerlerle olan mukayeseleri ise Şekil 4.7,4.8 ve 4.9'daki grafiklerde gösterilmektedir ve katı lignin ilave edilmiş çimentonun, tribütül fosfat eklenmesi şartıyla standart gerekliliklerini karşıladığı görülmektedir.



Şekil 4.7: Katı ligninli çimentonun basınç dayanımları



Şekil 4.8: Katı ligninli çimentonun priz süresi



Şekil 4.9: Katı ligninli çimentonun hacim genişmesi

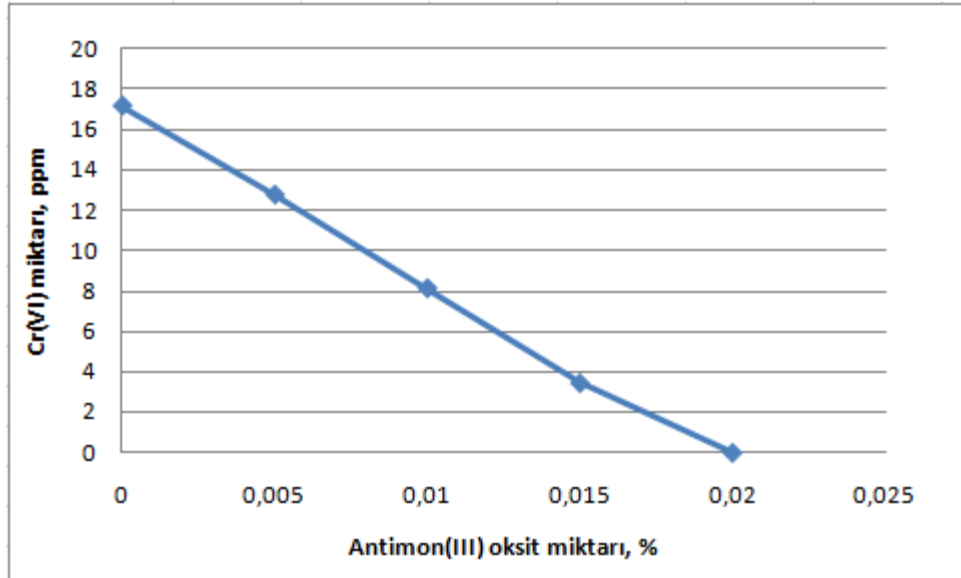
Katı lignin kullanmanın yüksek dayanım, işlenebilme kolaylığı ve işlenebilme süresi açısından olumlu getirileri olmakla beraber katı lignin ilavesinin bazı dezavantajları da vardır. Bunlardan birisi, % 0,5'lik katı lignin ilavesinin çimentonun eşdeğer alkali değerini 0,57'den 0,69'a yükseltmesi ve bundan dolayı çimentonun düşük alkali çimento sınıfından çıkmasına neden olmasıdır. Bunun dışında hem lignin likörünün hem de katı ligninin oksijenle oksidasyona uğrayıp indirgeme özelliğini çabuk kaybetmesi ve bakteri üremesi nedeniyle bozularak çok kötü bir kokuya sahip olması da karşılaşılan olumsuzluklar arasındadır. Diğer iki metotla elde edilen katı ligninlerle yapılan kimyasal denemelerde ise indirgeme konusunda olumlu sonuç alınmadığından bu numunelerle beton denemesi yapılmamıştır.

4.4.1.1.3 Sıvı Ligninle Yapılan Denemeler

Ligninle yapılan Cr(VI) indirgeme testlerinde son olarak siyah lignin likörü direkt olarak çimento içerisine ilave edilerek Cr⁺⁶ analizi yapıldı. Yapılan analizlerde Cr⁺⁶ değerini 2 ppm'in altına düşürebilmek için %5,0 gibi yüksek miktarda lignin likörü kullanılması gerektiği belirlendi. Bu miktarda lignin likörü ilave edilmiş çimento numunesi ile beton döküldüğünde ise beton aşırı akışkan hale geldiği ve priz almadığı için kalıptan çıkarılıp test edilememiştir.

4.4.1.2 Antimon(III) Oksit (Sb_2O_3) ile Yapılan Denemeler

Antimon(III)oksit denemeleri için ilk önce optimum indirgen miktarını tespit çalışmaları yapıldı. Optimum miktarı belirlemek için antimon(III)oksit toz halde aşağıda belirtilen oranlarda Cr(VI) içeriği bilinen çimento içerisine ilave edildi ve her bir karışımın Cr^{+6} miktarları tayin edildi. Bu testler neticesinde optimum miktar belirlendikten sonra bu orandaki antimon(III) oksit hem direkt olarak hazır çimento içerisine uygulanarak testler gerçekleştirildi (Tablo 4.3). Ayrıca klinker numunesine bir miktar alçıtaşıyla birlikte ilave edilip laboratuvar değirmeninde suni çimento üretimi yapılarak kimyasalın bu durumdaki performansı test edildi (Tablo 4.4). Optimum miktar tayini için yapılan testlere ait sonuçlar aşağıdaki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.10: Kullanılan antimon(III) oksit miktarı ve kalan Cr(VI) miktarı

Test sonuçlarına bakıldığında, antimon(III) oksitin çimento miktarının % 0,02'si gibi çok düşük bir oranda kullanılması halinde Cr(VI)'yı etkili bir şekilde indirgediği belirlendi (Şekil 4.10).

Laboratuvar değirmeninde üretilen çimento ile sıcaklığa karşı kararlılık ve raf ömrü testleri de gerçekleştirildi. Laboratuvar değirmenindeki denemeyi gerçekleştirirken öğütme sırasında tozuma nedeniyle madde kaybı olmaması için gerekli olan miktar suyla karıştırılıp süspansiyon haline getirilerek kullanıldı. Tüm testlere ait sonuçlar Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.3: Çimento içerisine antimon(III) oksit ilavesi sonrası yapılan test sonuçları

Numune	Kimyasal Testler				Fiziksel ve Mekanik Testler										
	Cr ⁶⁺ (ppm)				% Su	Priz Başlangıcı (dakika)	Priz Sonu (dakika)	Hacim Genleşmesi (mm.)	2 GÜN (MPa)	7 GÜN (MPa)	28 GÜN (MPa)	90 GÜN (MPa)	180 GÜN (MPa)	360 GÜN (MPa)	
Blank CEM I 42,5R	17,19				28,0	165	213	0	29,0	40,2	52,3	62,4	65,9	66,7	
Numune	Kimyasal Testler				Fiziksel ve Mekanik Testler										
	% İndirgen Madde Miktarı	Blank Cr ⁶⁺ değeri (ppm)	İndirgen ilavesi sonrası da Cr ⁶⁺ (ppm)	105°C'de 2 saat bekletildikten sonra Cr ⁶⁺ (ppm)	% Su	Priz Başlangıcı (dakika)	Priz Sonu (dakika)	Hacim Genleşmesi (mm)	2 GÜN (MPa)	7 GÜN (MPa)	28 GÜN (MPa)	90 GÜN (MPa)	180 GÜN (MPa)	360 GÜN (MPa)	
Blank CEM I 42,5R + Antimon(III) Oksit(Sb ₂ O ₃)	0,02	17,19	0,00	0,00	İndirgen ilave edildikten sonraki beton testleri	28,0	177	234	0	26,7	41,8	54,3	61,5	63,7	66,1
					İndirgen ilavesi sonrası 105°C'de 2 saat bekletildikten sonraki beton	28,0	175	242	1	25,3	40,6	51,5	60,9	62,4	65,7

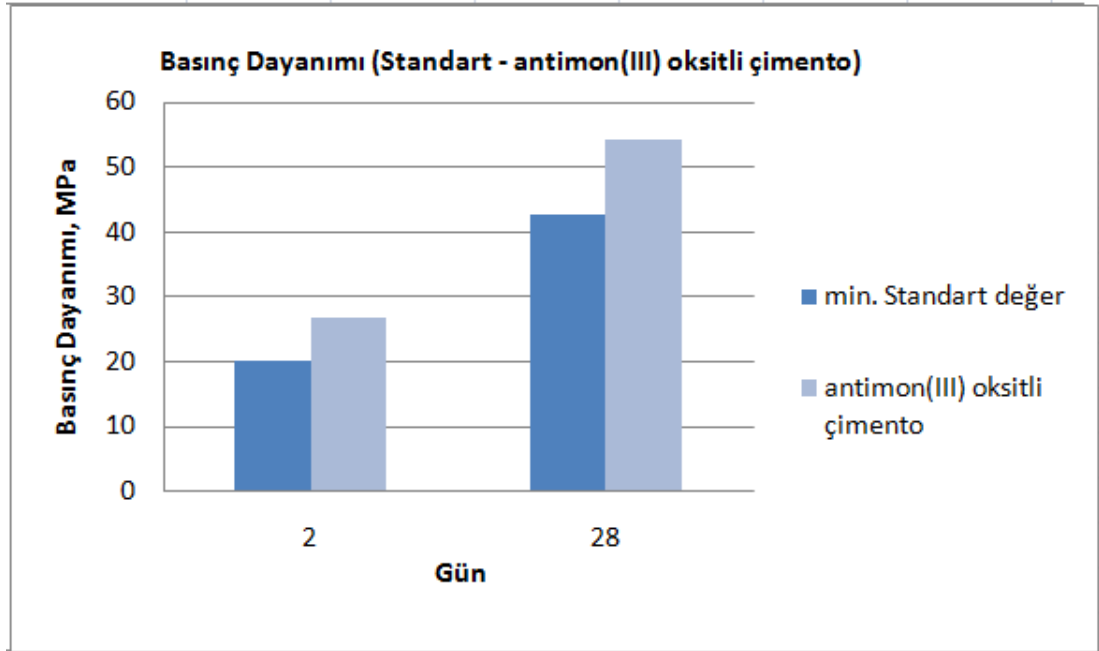
Tablo 4.4: Laboratuvar değirmeninde antimon(III) oksit ile üretilen çimento test sonuçları

Numune	Kimyasal Testler						Fiziksel ve Mekanik Testler										
	Cr ⁶⁺ (ppm)						% Su	Priz Başlangıcı (dakika)	Priz Sonu (dakika)	H.Gen. (mm.)	2 GÜN (MPa)	7 GÜN (MPa)	28 GÜN (MPa)	90 GÜN (MPa)	180 GÜN (MPa)	360 GÜN (MPa)	
Laboratuvar değirmeninde üretilen CEM I 42,5R	18,40						24,0	139	198	1	25,2	36,2	47,9	54,5	58,6	62,4	
Numune	Kimyasal Testler						Fiziksel ve Mekanik Testler										
	% İndirgen Madde Miktarı	Blank Cr ⁶⁺ değeri (ppm)	İndirgen ilavesi sonrasında Cr ⁶⁺ (ppm)	105°C'de 2 saat bekletildikten sonra Cr ⁶⁺ (ppm)	Oda sıcaklığında 30 gün bekletildikten sonra Cr ⁶⁺ değeri (ppm)	Numune odasında 30 gün bekletildikten sonra Cr ⁶⁺ değeri (ppm)	% Su	Priz Başlangıcı (dakika)	Priz Sonu (dakika)	H.Gen. (mm.)	2 GÜN (MPa)	7 GÜN (MPa)	28 GÜN (MPa)	90 GÜN (MPa)	180 GÜN (MPa)	360 GÜN (MPa)	
Laboratuvar değirmeninde Antimon(III)Oksit(Sb ₂ O ₃) ilavesiyle üretilen CEM I 42,5R Not:Antimon(III)Oksit(Sb ₂ O ₃) sıvı halde kullanıldı.(Süspansiyon)	0,02	18,40	0,23	0,39	0,18	0,27	İndirgen ilave edildikten sonraki beton testleri	24,4	158	208	1	25,8	38,2	48,4	56,0	56,8	59,8

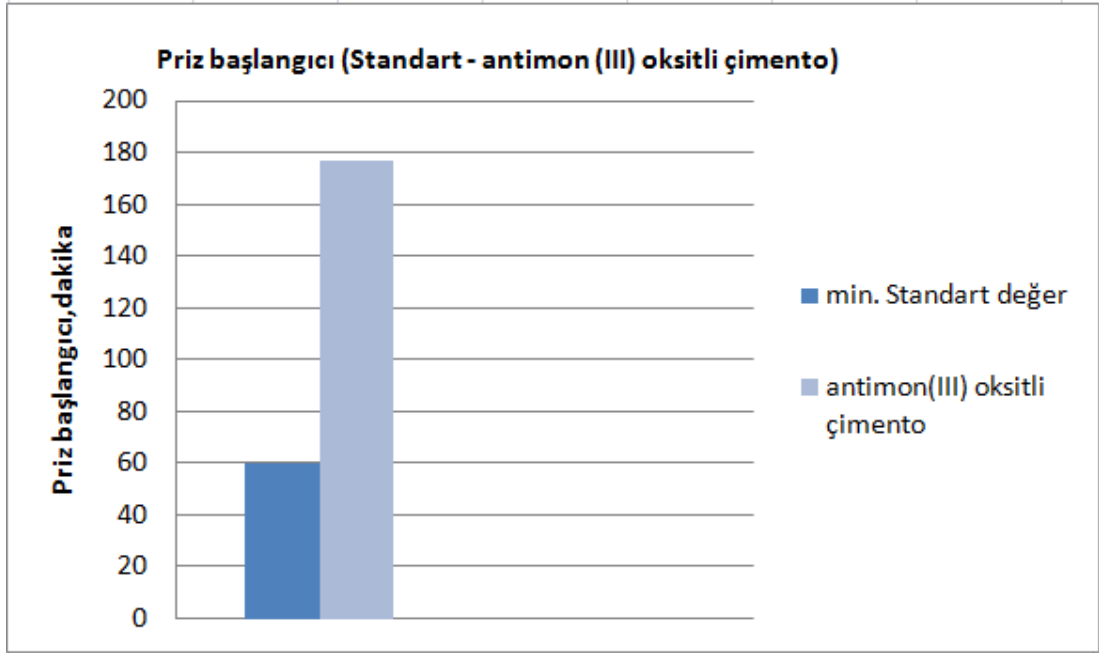
Cr(VI)'yı sıfırlamak için gereken miktarın çok düşük olması, bu maddenin kullanımını nedeniyle çimentonun mekaniksel özelliklerinde meydana gelebilecek olumsuz etkilerin ortaya çıkması ihtimalini de en aza indirmektedir. Ayrıca katı ligninde karşılaşılan durumun aksine çimento üretimi sırasında oluşan sıcaklığa maruz kaldığında ve rafta bekletildiğinde antimon(III) oksitin indirgeme verimliliğinde kayda değer herhangi bir azalma gerçekleşmediği tespit edilmiştir.

Beton testlerinin sonuçları incelendiğinde her iki şekilde yapılan denemede de priz sürelerinde ortalama %10'lar civarında bir artış kaydedilmiştir. Beton

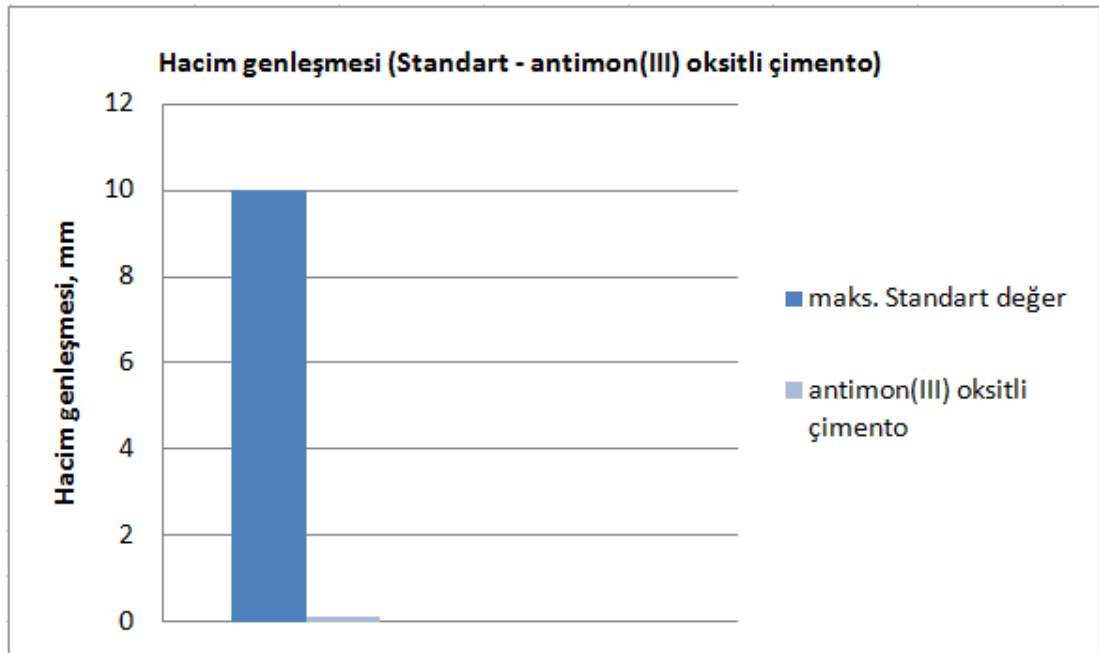
mukavemetleri karşılaştırıldığında ise, direkt çimentoya indirgen ilave edilerek yapılan denemede sadece 2 günlük basınç dayanımında yaklaşık %8'lik bir düşüş tespit edildi fakat diğer yaşlarda yapılan testlerde dayanımı azalttığını veya artırdığına dair kesin bir kanaat oluşturacak sonuca varılamadı. İlaveten, antimon(III) oksitli ilave edilmiş çimentonun dayanım, priz süresi ve hacim genişmesi açısından standart değerlerle olan mukayeseleri ise Şekil 4.11,4.12 ve 4.13'teki grafiklerde verilmektedir ve antimon(III)oksitli çimentonun TS EN 197-1 standart değerlerini çok rahatlıkla karşıladığı görülmüştür.



Şekil 4.11: Antimon(III) oksitli çimentonun basınç dayanımları



Şekil 4.12: Antimon(III) oksitli çimentonun priz süresi



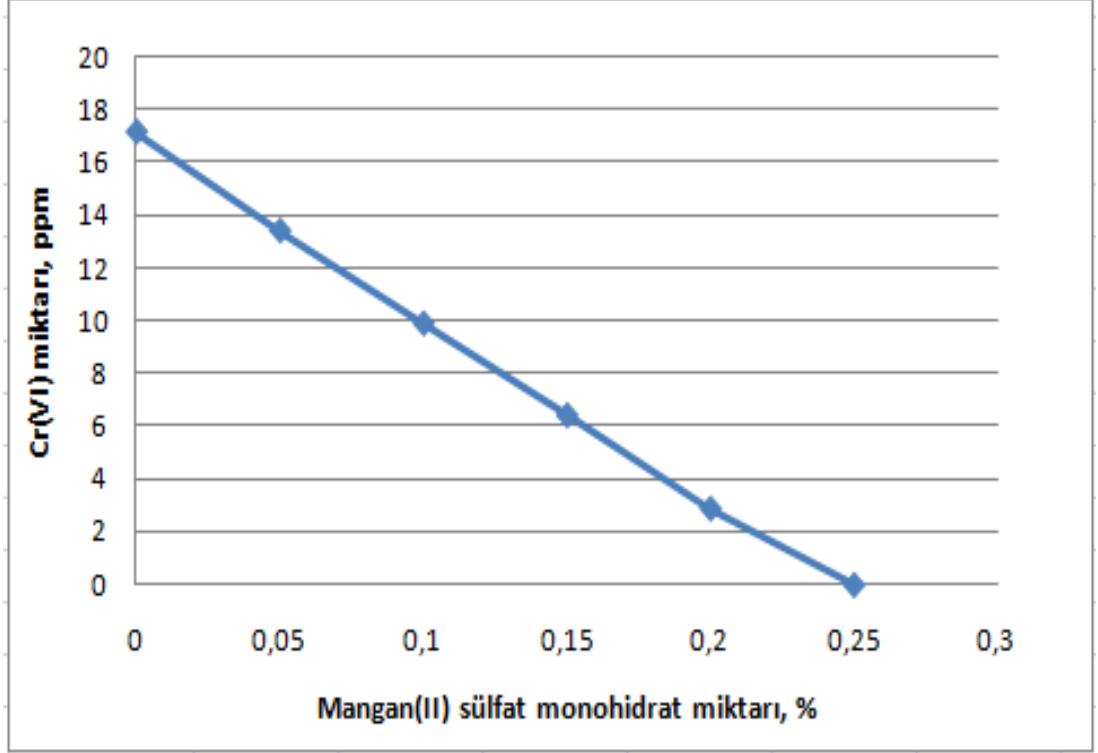
Şekil 4.13: Antimon(III) oksitli çimentonun hacim genişmesi

Laboratuvar değirmeninde üretilen numunelere ait test sonuçlarına bakıldığında ise 90 güne kadar olan yaşlarda antimon(III) oksit ilavesinin basınç dayanımlarını az miktarda artırdığı fakat 180 ve 360 günlük dayanımları ise aynı oranda azalttığı görülmüştür. Sonuç olarak gerek sıcaklık ve raf ömrü testlerinden

gerekse beton testlerinden elde edilen olumlu sonuçlar ışığında antimon(III) oksitin çimentodaki Cr(VI)'yı indirgemek için rahatlıkla kullanılabilceği görülmüştür.

4.4.1.3 Mangan(II) Sülfat Monohidrat (MnSO₄.H₂O) ile Yapılan Denemeler

Mangan(II) sülfat monohidrat ile yapılan denemelerde de aynen antimon(III) oksit denemelerinde izlenen yol takip edildi. İlk olarak optimum indirgen miktarını tespit çalışmaları yapıldı. Optimum miktarı belirlemek için mangan(II) sülfat monohidrat toz halde aşağıda belirtilen oranlarda Cr(VI) içeriği bilinen çimento içerisine ilave edildi ve her bir karışımın Cr(VI) miktarları tayin edildi. Bu testler neticesinde optimum miktar belirlendikten sonra bu orandaki mangan(II) sülfat monohidrat hem direkt olarak hazır çimento içerisine uygulanarak testler gerçekleştirildi hem de klinker numunesine bir miktar alçıtaşıyla birlikte ilave edilip laboratuvar değirmeninde suni çimento üretimi yapılarak bu durumdaki performansı test edildi. Optimum miktar tayini için yapılan testlere ait sonuçlar aşağıdaki grafikte gösterilmiştir. Bu testlerden Cr⁺⁶ miktarını standart değer olan maksimum 2 ppm'in altına düşürebilmek için gerekli olan indirgen miktarı % 0,25 olarak tespit edildi (Şekil 4.14).



Şekil 4.14: Kullanılan mangan(II) sülfat monohidrat miktarı ve kalan Cr(VI) miktarı

Antimon(III) oksitle yapılan denemedeki gibi mangan(II) sülfat monohidrat da laboratuvar değirmenindeki suni çimento içine ilave ederek sıcaklığa karşı kararlılık ve raf ömrü testleri gerçekleştirildi. Fakat antimon(III) oksitle laboratuvar ortamında yapılan denemede süspansiyon halinde de başarılı sonuçlar elde edilirken; mangan(II) sülfat monohidratın çözelti halinde kullanıldığında çimentodaki Cr(VI)'yı çok az indirmediği, Cr(VI) miktarının 18,40 ppm den sadece 13,70 seviyesine düştüğü belirlendi. Çözelti halinde indirgeme veriminin düşmesine neden olarak; mangan(II) sülfat monohidrat çözelti haline getirildiğinde çimentonun hidrasyonuna neden olarak mangan iyonlarının hidrate kısmın içine hapsolmesi, ve daha sonra çimentonun suyla karışması sırasında çözeltiye geçmemesi ve/veya çözelti ortamında mangan iyonlarının hava oksijeni veya diğer yükseltgenler yardımıyla yükseltendiği için inaktif hale gelmesi söylenebilir.

Bu nedenle mangan(II) sülfat monohidrat laboratuvar denemesinde toz halde kullanıldı.

Mangan(II) sülfat monohidrat ile gerçekleştirilen tüm testlerin sonuçları tablo 4.5 ve 4.6’da gösterilmektedir.

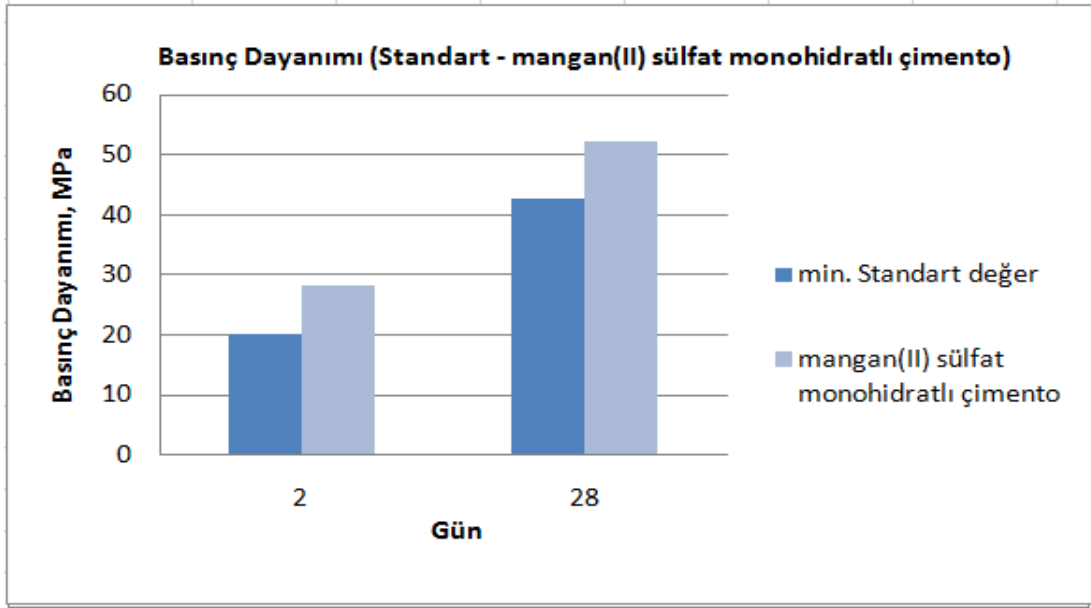
Tablo 4.5 Çimento içerisine mangan(II) sülfat monohidrat ilavesi sonrası yapılan test sonuçları

Numune	Kimyasal Testler				Fiziksel ve Mekanik Testler										
	Cr ⁶⁺ (ppm)				% Su	Priz Başlangıcı (dakika)	Priz Sonu (dakika)	Hacim Genleşmesi (mm.)	2 GÜN (MPa)	7 GÜN (MPa)	28 GÜN (MPa)	90 GÜN (MPa)	180 GÜN (MPa)	360 GÜN (MPa)	
Blank CEM I 42,5R	17,19				28,0	165	213	0	29,0	40,2	52,3	62,4	65,9	66,7	
Numune	Kimyasal Testler				Fiziksel ve Mekanik Testler										
	% İndirgen Madde Miktarı	Blank Cr ⁶⁺ değeri (ppm)	İndirgen ilavesi sonrası da Cr ⁶⁺ (ppm)	105°C’de 2 saat bekletildikten sonra Cr ⁶⁺ (ppm)	% Su	Priz Başlangıcı (dakika)	Priz Sonu (dakika)	Hacim Genleşmesi (mm)	2 GÜN (MPa)	7 GÜN (MPa)	28 GÜN (MPa)	90 GÜN (MPa)	180 GÜN (MPa)	360 GÜN (MPa)	
Blank CEM I 42,5R + Mangan (II) Sülfat monohidrat (MnSO ₄ .H ₂ O)	0,25	17,19	0,00	0,21	İndirgen ilave edildikten sonraki beton testleri	28,2	162	213	1	28,1	41	52,1	61,2	66,8	68,6
					İndirgen ilavesi sonrası 105°C’de 2 saat bekletildikten sonraki beton	28,2	159	214	1	27,6	41,4	53,6	57,5	64,7	65,0

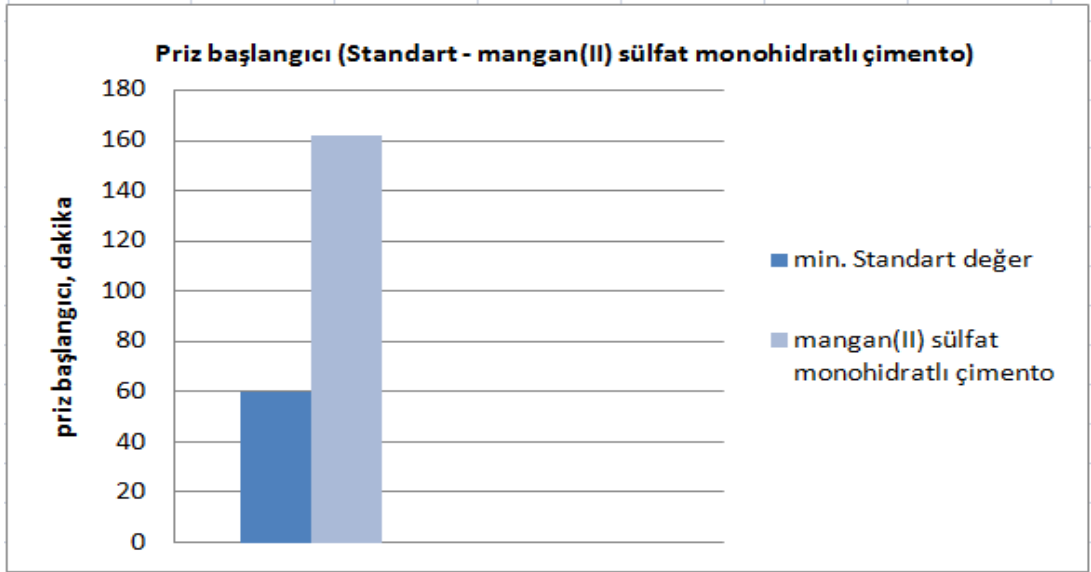
Tablo 4.6: Laboratuvar değirmeninde mangan(II) sülfat monohidrat ile üretilen çimento test sonuçları

Numune	Kimyasal Testler						Fiziksel ve Mekanik Testler										
	Cr ⁺ (ppm)						% Su	Priz Başlangıç 1 (dakika)	Priz Sonu (dakika)	H.Gen (mm.)	2 GÜN (MPa)	7 GÜN (MPa)	28 GÜN (MPa)	90 GÜN (MPa)	180 GÜN (MPa)	360 GÜN (MPa)	
Laboratuvar değirmeninde üretilen CEM142,5R	18,40						24,0	139	198	1	25,2	36,2	47,9	54,5	58,6	62,4	
Numune	Kimyasal Testler						Fiziksel ve Mekanik Testler										
	% İndirgen Madde Miktarı	Blank Cr ⁺ değeri (ppm)	İndirgen ilavesi sonrasında Cr ⁺ (ppm)	105°C'de 2 saat beklendikten sonra Cr ⁺ (ppm)	Oda sıcaklığında 30 gün beklendikten sonra Cr ⁺ değeri (ppm)	Numune odasında 30 gün beklendikten sonra Cr ⁺ değeri (ppm)	% Su	Priz Başlangıç 1 (dakika)	Priz Sonu (dakika)	H.Gen (mm.)	2 GÜN (MPa)	7 GÜN (MPa)	28 GÜN (MPa)	90 GÜN (MPa)	180 GÜN (MPa)	360 GÜN (MPa)	
Laboratuvar değirmeninde Mangan(II)sülfat monohidrat (MnSO ₄ ·H ₂ O) ilavesiyle üretilen CEM142,5R Not:Mangan (II) Sülfat monohidrat (MnSO ₄ ·H ₂ O) toz halde kullanılmıştır.	0,25	18,40	0,89	0,89	0,95	0,73	İndirgen ilave edildikten sonraki beton testleri	24,4	181	243	1	24,4	36,5	48,6	55,2	56,5	59,4

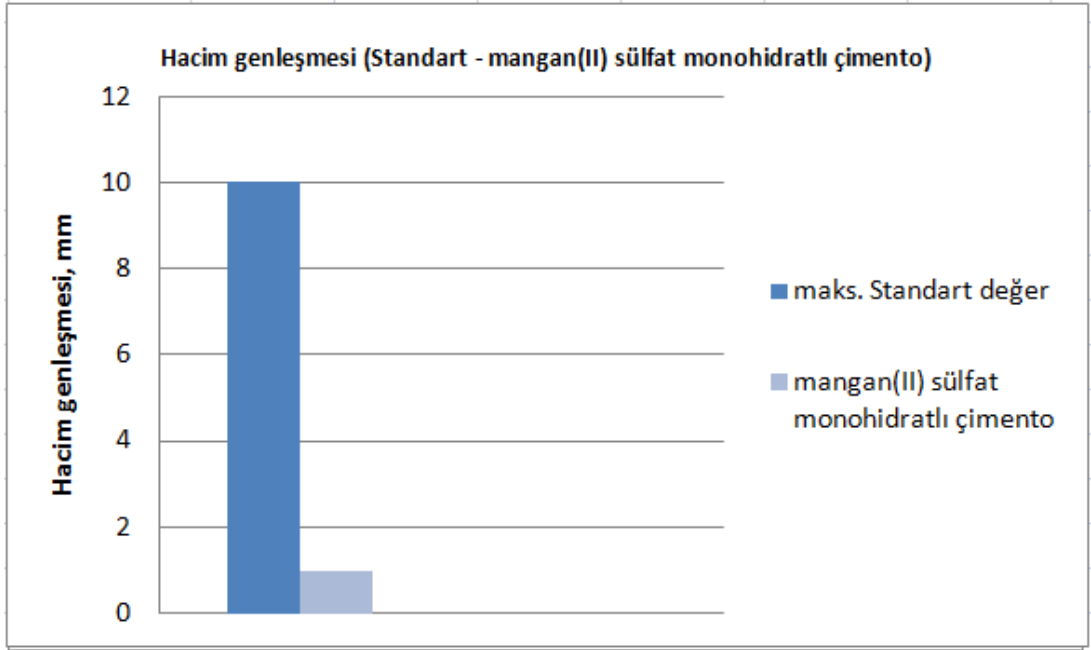
Test sonuçları incelendiğinde, antimon(III) oksitte olduğu gibi mangan(II) sülfat monohidrat bileşiği de çimento üretimi sırasında oluşan sıcaklığa maruz kalındığında ve rafta beklendiğinde indirgeme verimliliğinde kayda değer herhangi bir azalma gerçekleşmediği gözlemlendi. Beton testlerinin sonuçları incelendiğinde de her iki şekilde yapılan denemede de gerek priz süreleri ve su ihtiyacı gerekse beton dayanımları açısından referans çimentoların değerlerine çok yakın sonuçlar elde edildi. Mangan(II) sülfat monohidrat ilave edilmiş çimentonun dayanım, priz süresi ve hacim genişmesi açısından standart değerlerle olan karşılaştırmaları ise aşağıdaki grafiklerde gösterilmektedir ve mangan(II) sülfat monohidratlı çimentonun standart değerleri sağlaması açısından herhangi bir olumsuzluk görülmemektedir (Şekil 4.15-4.16-4.17).



Şekil 4.15: Mangan(II) sülfat monohidratlı çimentonun basınç dayanımları



Şekil 4.16: Mangan(II) sülfat monohidratlı çimentonun priz süresi

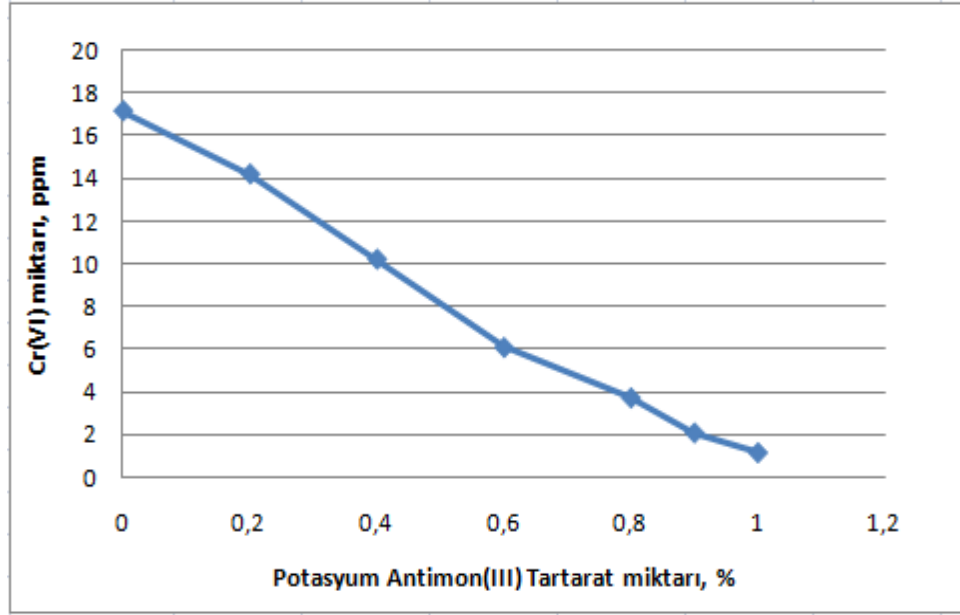


Şekil 4.17: Mangan(II) sülfat monohidratlı çimentonun hacim genişmesi

Tüm bu sonuçlardan hareketle mangan(II)sülfat monohidrat bileşiğinin çimentodaki Cr(VI)'yı indirgemek için rahatlıkla kullanılabilceği görüldü.

4.4.1.4 Potasyum Antimon(III) Tartarat ($K_2(SbO)_2C_8H_4O_{10}.3H_2O$) ile Yapılan Denemeler

Potasyum antimon(III) tartarat ile ilk önce optimum indirgen miktarını tespit çalışmaları yapıldı. Optimum miktarı belirlemek için kimyasal toz halde aşağıda belirtilen oranlarda Cr(VI) içeriği bilinen çimento içerisine ilave edildi ve her bir karışımın Cr⁺⁶ miktarları tayin edildi. Yapılan testler neticesinde çimentodaki Cr(VI)'yı 2 ppm'in altına indirgemek için gerekli olan indirgen miktarı çimento miktarının %1'i gibi oldukça yüksek bir oranda çıktığı tespit edildi (Şekil 4.18). Optimum miktar belirlendikten sonra bu orandaki potasyum antimon(III) tartarat deney çimentosuna ilave edilerek sıcaklığa karşı kararlılık ve beton testleri gerçekleştirildi.

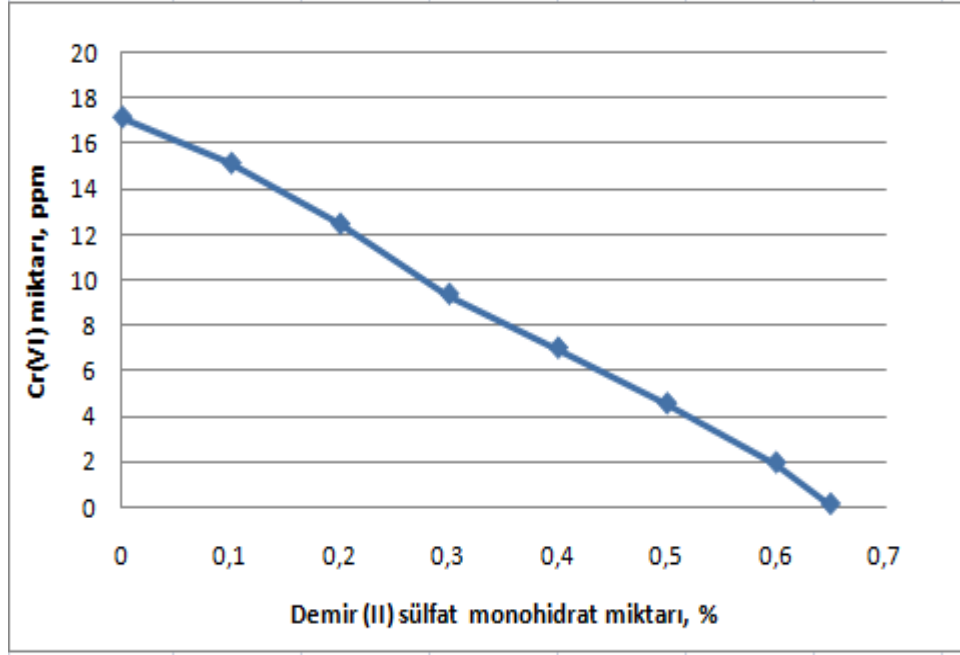


Şekil 4.18: Kullanılan potasyum antimon(III) tartarat miktarı ve kalan Cr(VI) miktarı

Potasyum antimon(III)tartarat, deney çimentosunun %1'i oranında çimentoya ilave edilerek ve 105 °C'de 2 saat bekletilerek Cr(VI) tayinleri yapıldı. Bu testlerin sonuçlarına göre Cr(VI) miktarı sıcaklık nedeniyle 1,15 ppm'den 1,33 ppm seviyesine çıktığı ve indirgeme verimliliğinde önemli bir kayıp gerçekleşmediği tespit edildi. Fakat kullanılan indirgen madde miktarı %1 gibi yüksek bir seviyede olduğundan, çimentoyla yapılan beton denemelerinde çimentonun beton özelliklerini olumsuz etkilediği gözlemlendi ve çimento priz almadığından beton mukavemet testleri gerçekleştirilemedi. Sonuç olarak potasyum antimon(III) tartarat, Cr(VI) miktarını istenilen şekilde indirgemesine rağmen beton özelliklerini çok olumsuz etkilemesi nedeniyle uygun bir alternatif olarak görünmemektedir.

4.4.1.5 Demir(II) Sülfat Monohidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ile Yapılan Denemeler

Denemelerimizde son olarak referans olması açısından demir(II) sülfat monohidrat kimyasalıyla da çalışmalar yapıldı. Bunun için toz haldeki demir(II) sülfat monohidrat referans çimentonun içerisine ilave edilerek Cr(VI) analizleri yapıldı. Yapılan analizler neticesinde Cr(VI) miktarını 2 ppm'in altına düşürebilmek için kullanılması gereken miktar çimento miktarının %0,65'i olarak tespit edildi. Bu miktarda kullanıldığında Cr(VI) seviyesi 0,12 ppm olarak tespit edildi (Şekil 4.19).



Şekil 4.19: Kullanılan demir (II) sülfat monohidrat miktarı ve kalan Cr(VI) miktarı

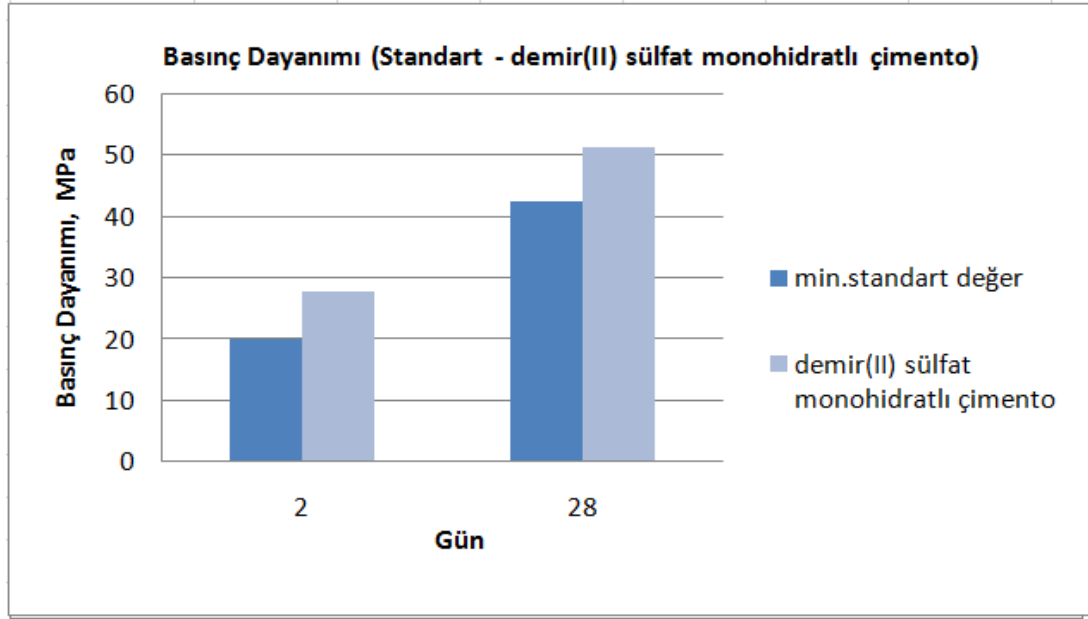
Deney çimentosunun %0,65'i oranında çimentoya ilave edilip 105°C'de 2 saat bekletilerek yapılan analiz sonucunda ise Cr(VI) miktarı 3,06 ppm olarak tespit edildi. Bu sonuca göre çimento üretimi esnasında oluşacak olan sıcaklığın, demir (II) sülfat monohidrat kimyasalının indirgeme verimliliğinde önemli bir düşüşe sebep olacağı sonucuna varılmıştır. Fakat etüvde bekletilmeden yapılan raf ömrü testlerinde ise 30 günün sonunda Cr(VI) miktarının 1,18 ppm, 60 gün sonunda ise 1,33 değerlerine çıktığı görüldü. Demir(II) sülfat monohidrat sadece 2 saat boyunca sıcaklığa maruz kalması durumunda Cr(VI) değerinin, normal ortam sıcaklığında 60 günlük bekleme süresi sonrasındaki seviyenin üzerine çıktığı ve standart değer olan 2 ppm seviyesini aştığı belirlendi (Tablo 2.7). Bu duruma Fe(II) iyonlarının bir kısmının atmosfer ortamındaki oksijenle birlikte sıcaklığın da etkisiyle hızlı bir şekilde oksidasyona uğrayarak Fe(III) iyonlarına dönüşmeleri sebep olmaktadır. Sonuç olarak, demir(II) sülfat monohidrat ile çimento üretiminde, çimento çıkış sıcaklığının etkisiyle demir(II) sülfat monohidratın indirgeme özelliğinin azalması ve çimentonun Cr(VI) değerinin standart değer olan 2 ppm'in üzerine çıkması kaçınılmazdır. Bu nedenle demir(II) sülfat monohidratın indirgeme özelliğinden maksimum şekilde yararlanılabilmesi için yüksek sıcaklığa maruz kalınacak olan üretim esnasında değil de çimentonun siloda bekleyip soğumasından sonra çimentoya ilave edilmesi daha faydalı olacaktır. Eğer üretim aşamasında ilave edilmesi zorunluluğu varsa, silo seviyesinin düşük tutularak, demir(II) sülfat

monohidratla üretilen çimentonun hemen silo dışına alınıp paketlenmesi sağlanmalıdır. Bu yöntemle sıcaklığının hızlı bir şekilde ortam sıcaklığına düşürülmesi ve çimento içindeki demir(II) sülfat monohidratın daha kısa süre yüksek sıcaklığa maruz kalması nedeniyle oksidasyon hızının azaltılması indirgeme özelliğinden maksimum şekilde yararlanılabileceği açısından faydalı olacaktır. Demir(II) sülfat monohidrat ile son olarak optimum miktar kullanılarak beton testleri gerçekleştirildi. Beton testlerinde demir(II) sülfat monohidrat kullanımı nedeniyle herhangi olumsuzlukla karşılaşılmamıştır.

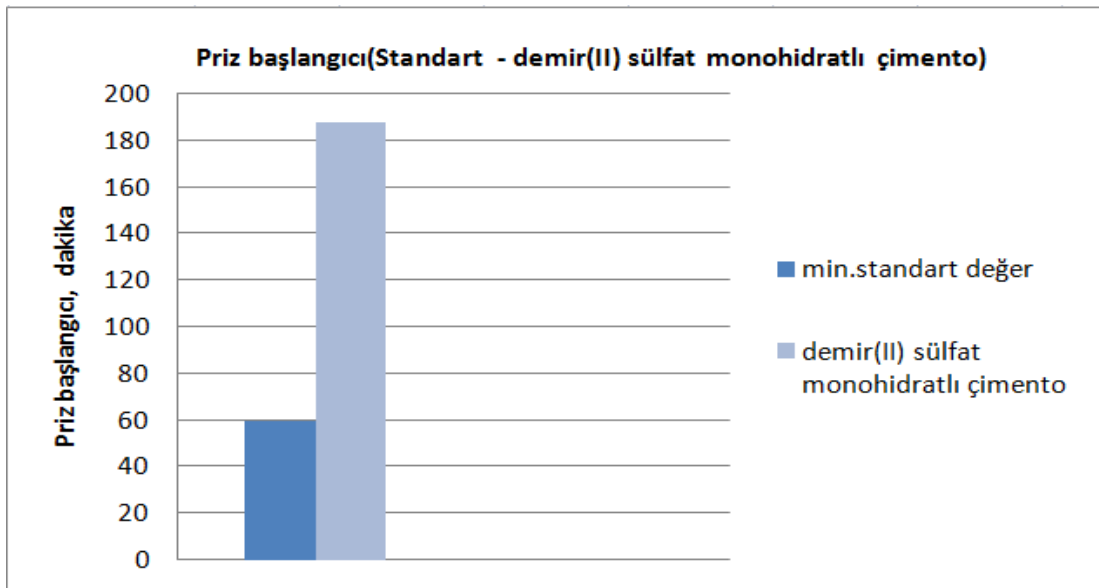
Tablo 4.7: Çimento içerisine demir(II) sülfat monohidrat ilavesi sonrası yapılan test sonuçları

Numune	Kimyasal Testler						Fiziksel ve Mekanik Testler										
	Cr ²⁺ (ppm)						% Su	Priz Başlangıcı (dakika)	Priz Sonu (dakika)	H.Gen. (mm)	2 GÜN (MPa)	7 GÜN (MPa)	28 GÜN (MPa)	90 GÜN (MPa)	180 GÜN (MPa)	360 GÜN (MPa)	
Blank CEM142,5R	17,19						28,0	165	213	0	29,0	40,2	52,3	62,4	65,9	66,7	
Numune	Kimyasal Testler						Fiziksel ve Mekanik Testler										
	% İndirgen Madde Miktarı	Blank Cr ²⁺ değeri (ppm)	İndirgen ilavesi sonrasında Cr ²⁺ (ppm)	105°C'de 2 saat bekletildikten sonra Cr ²⁺ (ppm)	Oda sıcaklığında 30 gün bekletildikten sonra Cr ²⁺ değeri (ppm)	Oda sıcaklığında 60 gün bekletildikten sonra Cr ²⁺ değeri (ppm)	% Su	Priz Başlangıcı (dakika)	Priz Sonu (dakika)	H.Gen. (mm)	2 GÜN (MPa)	7 GÜN (MPa)	28 GÜN (MPa)	90 GÜN (MPa)	180 GÜN (MPa)	360 GÜN (MPa)	
Blank CEM142,5R + demir(II)sülfat monohidrat	0,65	17,19	0,12	3,06	1,18	1,33	İndirgen ilave edildikten sonraki beton testleri	28,2	188	237	0	27,8	38,6	51,4	62,0	64,7	65,1

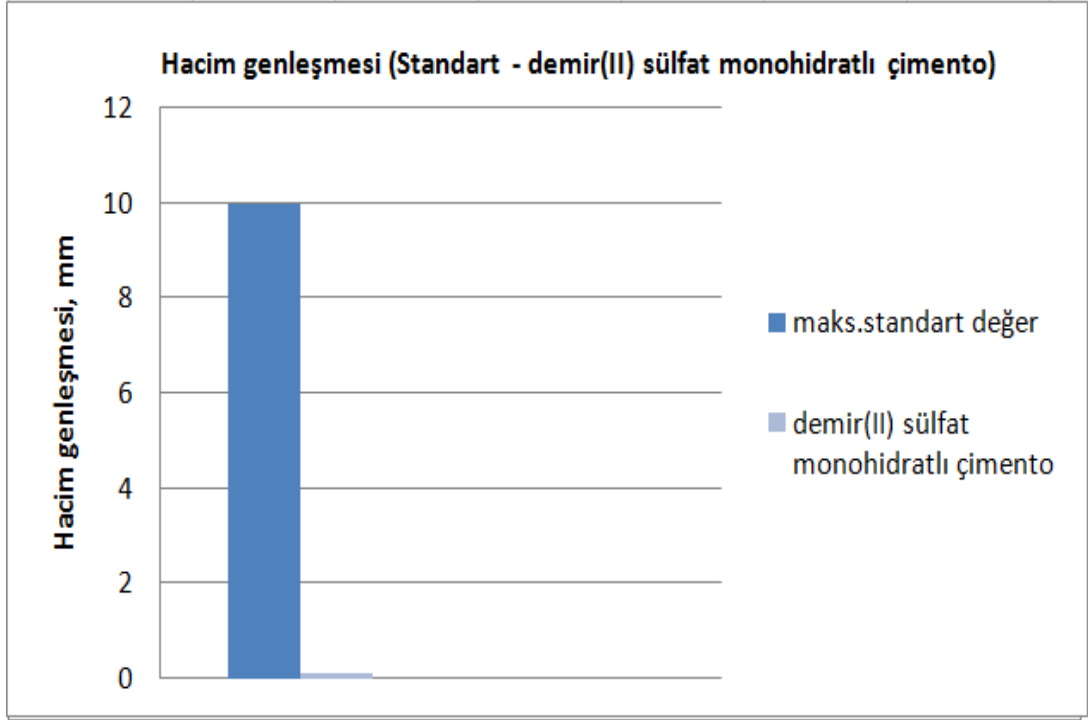
Demir(II) sülfat monohidrat ilave edilmiş çimentonun dayanım, priz süresi ve hacim genleşmesi açısından standart değerlerle olan mukayeseleri ise Şekil 4.20, 4.21 ve 4.22’de gösterilmektedir ve standart gerekliliklerinin karşılandığı görülmektedir.



Şekil 4.20: Demir(II) sülfat monohidratlı çimentonun basınç dayanımları



Şekil 4.21: Demir(II) sülfat monohidratlı çimentonun priz süresi



Şekil 4.22: Demir(II) sülfat monohidratlı çimentonun hacim genişmesi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Cr(VI) miktarı 17,19 ppm olan CEM I 42,5R tipi çimentoya farklı indirgenler ilave edilerek bu indirgenlerin Cr(VI)'yı indirgeme etkinlikleri belirlendi ve Cr(VI) miktarını 2 ppm değerinin altına düşürebilmek için gerekli olan minimum dozlarda kullanıldıklarında çimentonun mekanik özelliklerine etkileri incelendi. Ayrıca indirgen maddelerin Cr(VI)'yı indirgeme etkinliklerinin sıcaklık ve rafta bekleme sürelerinden nasıl etkilendikleri incelendi.

Çalışmada, en iyi sonuç antimon(III) oksit ve mangan(II) sülfat monohidrat bileşiklerinden elde edilmiştir. Cr(VI)'yı sıfırlamak için gereken antimon(III) oksit miktarının çimentonun % 0,02'si gibi çok düşük miktarda olması nedeniyle bu maddenin kullanımının çimentonun fiziksel özelliklerinde herhangi bir olumsuzluğa neden olmadığı tespit edildi. Ayrıca sıcaklık ve raf ömrü testlerinde de antimon(III) oksitin indirgeme verimliliğinde herhangi bir kayıp gerçekleşmemiştir. Benzer şekilde, mangan(II) sülfat monohidrat ile de çimento miktarının % 0,25'i oranında kullanıldığında Cr(VI) miktarı 2 ppm seviyesinin altına düşürüldü ve bu miktarda kullanıldığında çimentonun fiziksel özellikleri üzerinde olumsuz bir etki göstermedi. Sıcaklık ve raf ömrü testlerinde ise herhangi bir etkinlik kaybı yaşanmadığı gözlemlendi.

Kullanılan indirgenleri uygulamada ise antimon(III) oksit hem toz halinde hem de süspansiyon haline getirilip uygulandığında indirgeme etkinliklerinde fark gözlenmemiştir. Mangan(II) sülfat monohidrat ise toz halinde çimentonun % 0,25'i oranında uygulandığında başarılı şekilde indirgeme yaparken aynı miktarda mangan(II)sülfat monohidrat çözelti haline getirilip uygulandığında indirgeme etkinliğinde yaklaşık %75 oranında kayıp gözlenmiştir. Bu nedenle antimon(III) oksit hem miktar hem de uygulama avantajları yönünden mangan(II) sülfat monohidratın önüne çıkmaktadır.

Lignin ile yapılan çalışmalarda lignin likörü hem farklı sıcaklıklarda buharlaştırılarak hem de kimyasal çöktürme yöntemiyle katı hale getirilerek uygulandı. Bu katı ligninlerden Cr(VI) miktarını 2 ppm seviyesinin altına indirebilmek için 100 °C'de işlem görmüş olan lignin en etkilisi olarak belirlendi.

100 °C’de elde edilen katı lignin çimentonun %0,5’i oranında katıldığında çimentonun Cr(VI) miktarı 2 ppm seviyesinin altına düşerken diğer katı ligninler bu oranlarda kullanıldıklarında 2 ppm seviyesinin altına inmemiştir. 55°C de buharlaştırılarak elde edilen katı ligninin 100 °C’de buharlaştırılarak elde edilenden yetersiz olmasının nedeni olarak, buharlaştırma işleminin düşük sıcaklıktan dolayı daha uzun sürmesi nedeniyle katı ligninin havayla uzun süre temas ederek daha fazla oksidasyona uğramış olması düşünülmektedir.

Katı ligninlerle yapılan denemelerde Cr(VI) miktarını indirgemedede en iyi sonuç veren ürün olan 100 °C’de buharlaştırma yöntemiyle elde edilen katı lignin ile, raf ömrü testleri gerçekleştirildiğinde elde edilen sonuçlara göre katı ligninin indirgeme özelliğini önemli oranda kaybettiği sıcaklığa maruz kaldığında ise indirgeme etkinliğini daha hızlı şekilde kaybettiği belirlendi. Bu durumun sebebi olarak katı ligninin sıcaklığın etkisiyle havadaki oksijenle daha hızlı bir şekilde oksidasyona uğrayarak indirgeme özelliğini kaybettiği düşünülmektedir. Bu nedenlerden dolayı katı lignin ile çimento üretimi aşamasında, çimento çıkış sıcaklığının etkisiyle katı ligninin indirgeme özelliğinin azalması neticesinde ve sıcaklık sorunu bazı yöntemlerle aşılsa bile katı ligninin oksijenle temasının sonucu olarak etkinliğini kaybetmesi sonucunda Cr(VI) değerinin standart değer olan 2 ppm’in üzerine çıkması kaçınılmaz olacaktır. Bunu önlemek adına katı ligninin hava sızdırmaz bir kaptan muhafaza edilerek kullanım aşamasında çimentoya ilavesi faydalı olacaktır. Katı ligninin çimentonun mekaniksel özellikleri üzerine etkisini incelemek için % 0,5 katı lignin ilave edilmiş çimento numunesi ile TS EN 196-1 dayanım tayini standardında belirtilen su miktarıyla beton döküldü. Katı ligninin betonda akışkanlaştırıcı olarak kullanılan lignosülfonatların akışkanlaştırıcı etkisine benzer etki göstermesi nedeniyle kullanılan suyun gereken miktardan fazla gelmesi sonucunda beton aşırı akışkan hale geldiği ve priz almadığı için kalıptan çıkarılıp test edilemedi. Katı ligninin sebep olduğu betonun aşırı akışkanlığı ve aşırı derecede artan hava sürüklenme özelliğini normale döndürmek için hava kesici olarak karışım suyuna çimento miktarının % 0,3’ü oranında tribütil fosfat ilave edilmesiyle betonun priz alması sağlanıp test edilebildi ve test sonuçlarından bu bileşiğin eklenmesi şartıyla çimentonun standart gerekliliklerini karşıladığı tespit edilmiştir.

Lignin likörü direkt olarak çimento içerisine ilave edildiğinde ise Cr(VI) değerini 2 ppm'in altına düşürebilmek için çimentonun %5,0'i gibi yüksek miktarda lignin likörü kullanılması gerektiğinden ve bu miktarda lignin likörü ilave edilmiş çimento numunesi ile beton döküldüğünde ise beton aşırı akışkan hale geldiği ve priz almadığı için kalıptan çıkarılıp test edilemediği için olumlu sonuç elde edilememiştir. Bu sonuçlar ışığında katı ligninin sıcaklık ve oksijenle oksidasyona uğrayıp indirgeme özelliğini çabuk kaybetmesi ve betondaki uygulama zorluğu nedeniyle iyi bir alternatif olamayacağı düşünülmektedir.

Cr(VI) miktarını 2 ppm seviyesinin altına indirebilmek için gerekli olan minimum potasyum antimon(III) tartarat miktarı deney çimentosunun %1'i oranında belirlendi ve bu miktarda çimentoya ilave edilerek sıcaklık ve beton testleri gerçekleştirildi. Bu testlerin sonuçlarına göre Cr(VI) miktarı sıcaklık nedeniyle 1,15 ppm'den 1,33 ppm seviyesine çıktığı ve indirgeme verimliliğinde önemli bir kayıp gerçekleşmediği tespit edildi. Fakat kullanılan indirgen madde miktarı %1 gibi yüksek bir seviyede olduğundan çimentonun beton özelliklerini çok olumsuz etkilediği ve çimentonun priz almadığı görüldü. Bu nedenle beton mukavemet testleri gerçekleştirilememiştir. Sonuç olarak potasyum antimon(III) tartarat, Cr(VI) miktarını istenilen şekilde indirgemesine rağmen beton özelliklerini çok olumsuz etkilemesi nedeniyle uygun bir alternatif olarak görünmemektedir.

Cr(VI) miktarını 2ppm'in altına düşürebilmek için kullanılması gereken demir(II)sülfat monohidrat miktarı çimento miktarının %0,65'i olarak tespit edildi ve bu miktarda kullanıldığında Cr(VI) seviyesi 0,12 ppm olarak tespit edildi. Sıcaklık ve raf ömrü testleri gerçekleştirildiğinde elde edilen sonuçlara göre çimentonun indirgeme özelliğini önemli oranda kaybettiği, sıcaklığa maruz kaldığında ise indirgeme etkinliğini daha hızlı şekilde kaybettiği belirlendi. Bu duruma Fe(II) iyonlarının bir kısmının atmosfer ortamındaki oksijenle birlikte sıcaklığın da etkisiyle hızlı bir şekilde oksidasyona uğrayarak Fe(III) iyonlarına dönüşmeleri sebep olmaktadır. Sonuç olarak, demir(II) sülfat monohidrat ile çimento üretiminde, çimento çıkış sıcaklığının etkisiyle demir(II) sülfat monohidratın indirgeme özelliğinin azalması ve çimentonun Cr(VI) değerinin standart değer olan 2 ppm'in üzerine çıkması kaçınılmazdır. Beton testlerinde ise demir(II)sülfat monohidrat kullanımı nedeniyle kayda değer bir olumsuzlukla karşılaşılmamıştır. Sonuç olarak

demir(II) sülfat monohidratın Cr(VI) indirgemedede etkili fakat uygulamada sıcaklıkla indirgeme veriminin düşmesi ve düşük raf ömrü gibi bazı dezavantajları olduğu gözlenmiştir.

Tüm sonuçlar ışığında antimon(III) oksit hem indirgeme etkinliği hem de uygulama avantajları yönünden en iyi alternatif olarak öne çıkmaktadır.

6. KAYNAKLAR

Akçansa, Çimentonun hidrasyonu[online], (2 Şubat 2014), http://www.akcansa.com.tr/docs/20120216160047_teknik-notlar-3.pdf

Alizadeh R., Cement and Art[online], (20 Nisan 2014), <http://www.cementlab.com/cement-art.htm>, (2007).

Alsop, P.A., *The Cement Plant Operations Handbook*, Third Edition, Houston: Tradeship Publications Ltd., (2001).

Anupama, K., Dutt S., Bhattacharjee, C., Datta, S., "Adsorptive removal of chromium (VI) from aqueous solution over powdered activated carbon: Optimisation through response surface methodology", *Chemical Engineering Journal*, 173, 135-143, (2011).

Avnstorp, C., "Cement eczema;an epidemiological intervention study", *Acta Dermato Venerologica*, 179, (1992).

Basketter D., Horev L., Slodovnik D., Merimes S., Trattner A. and Ingber A., "Investigation of the threshold for allergic reactivity to chromium" *Contact Dermatitis*, 44, 70-74, (2001).

Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı Sanayi Genel Müdürlüğü, Çimento Sektörü Raporu (2013/1)[online], (2 Aralık 2013), <http://www.sanayi.gov.tr/Files/Documents/cimento-sektor-raporu-201-16042013164544.pdf>, (2013).

(Büyükberber M.N., Kağıt Üretim Süreci[online], (18 Aralık 2014), <https://www.yumpu.com/tr/document/view/12217070/kagt-uretim-sureci-aks-aritim-kimya>, (2003).

Çetin G., Çimento Üretimi Akış Şeması, (20 Aralık 2013), <http://www.guvencetin.com/Cimento/index2.htm>.

Çimento Araştırma ve Uygulama Merkezi, Çimento Özellikleri: Çimento Fazları ve Hidratasyonu [online], (21 Aralık 2013), <http://www.cimsa.com.tr/ca/docs/4FE58AA58E3A4B7B85FA9E4EE011A8/62FEA62DEC7C4A2C89AA8471BE110D2C.pdf>, (2013).

Dr. Uz İş Sağlığı Uzmanı , Mesleki Cilt Hastalıkları[online], (2 Mart 2013), www.druz.com.tr/upload/docs/12082012132556_m6It48W-j-132556_32-mesleki-cilt-hastaliklari.ppt

Dr. Uz İş Sağlığı Uzmanı, Mesleki Cilt Hastalıkları[online], (2 Mart 2013), <http://www.bing.com/search?q=www.egitim.druz.com.tr%2Findir%2F32-mesleki-cilt-hastaliklari&src=IE-TopResult&FORM=IE10TR>

Danish Standard 1020:1984, "Measurement of water soluble chromium (VI) in cement", Danish Standards Foundation, (1984).

Fidan, B., "A Comparative Analysis of the Recent Cement Grinding Systems with Particle-based Influences on Cement Properties", Master of Science Thesis, *The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University*, Ankara, (2011).

Fregert, S. and Gruvberger, B., "Factors decreasing the content of water soluble chromate in cement", *Acta Dermato Venereologica*, 53, 267-270, (1973).

Frias, M., Rojas, M.I.S., "Total and soluble chromium, nickel and cobalt content in the main materials used in the manufacturing of Spanish commercial cements", *Cement and Concrete Research*, 32, 435–440, (2002).

Gartner, E.M., Tang, F.J., Weiss, S.T., "Saturation factors for calcium hydroxide and calcium sulfates in fresh Portland cement pastes", *Journal of the American Society*, 68, 667-673, (1985).

Gatto, N.M., Kelsh, M.A., Mai, D.H., Suh M., Proctor, D.M., "Occupational exposure to hexavalent chromium and cancers of the gastrointestinal tract: A meta-analysis", *Cancer Epidemiology*, 34, 388–399, (2010).

Göçer, C., *Çimento Kimyası-I: Hammaddeler*, İstanbul: Nuh Çimento Eğitim ve Sağlık Vakfı Yayınları, 66-67, (2009).

Hills, L., Johansen, V.C., "Hexavalent Chromium in cement manufacturing", *Portland Cement Association PCA R&D*, 2983, (2007).

Idachaba, M.A., Nyavor K., Egiebor, N.O., "The leaching of chromium from cement-based waste form via a predominantly biological mechanism", *Advances in Environmental Research*, 8, 483-491, (2004).

Kohlhaas, B. (Ed.), *Cement Engineers' Handbook by Otto Labahn*, Fourth Edition, Berlin: Bauverlag, (1983).

Kotas, J., Stasicka, Z., "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation", *Environmental Pollution*, 107, 263-283, (2000).

Kuleli, Ö., *Çimento Mühendisliği El Kitabı*, Ankara: TÇMB / AR-GE Enstitüsü, 2-7, (2009).

Lalvani, S.B., Hübner, A., Wiltowski, T.S., "Chromium adsorption by lignin", *Energy Sources*, 22, 45-56, (2000).

Laskowski, C., "Iron (II) sulfate as concrete admixture for chromium (VI) reduction", *Annual Journal on Research and Testing Materials*, 7, 69-82, (1996).

Lawrence, C.D., "The Constitution and Specification of Portland Cements", Hewlett, P. (ed.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Fourth Edition, London: Elsevier Science & Technology Books, (2004).

Lothenbach, B., Winnefeld, F., "Thermodynamic modeling of the hydration of Portland cement", *Cement and Concrete Research*, 36, 209-226, (2006).

Möschner, G., "A Thermodynamic Approach to Cement Hydration: The Role of Retarding Admixtures and Fe-Minerals During The Hydration of Cements" , Doctor of Sciences, *University of Karlsruhe*, Zurich, 74, (2007).

Odler, I., "Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement", Hewlett, P. (ed.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Fourth Edition, London: Elsevier Science & Technology Books, 243-248, (2004).

Özkul, M.H., Şahin, Y.E., Sağlam, A.R., Parlak, N., Farklı kimyasal kökenli lignosülfonatların betonun dayanıklılık özelliklerine etkileri[online], (5 Nisan 2014), <http://www.e-kutuphane.imo.org.tr/pdf/10591.pdf>

Roskovic R., Stipanovic, Oslakovic, I.S., Radic, J., Serdar, M., "Effects of chromium(VI) reducing agents in cement on corrosion of reinforcing steel", *Cement & Concrete Composites*, 33, 1020–1025, (2011).

Sezer, H., "Kağıt Endüstrisi Atığı Ligninin Krom(VI) Adsorpsiyonunda kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Manisa, 72, (2002).

Şener, O., Kontakt Dermatitler[online], (27 Şubat 2013), <http://www.allerjimerkezi.com/kontakt.htm>

Summer, M., Macklin, M., Jardine L. and Porteneuve C., "Cement additive application experience synchro for chromium (VI) reduction", *Grace Construction Products*,1-5, (2000).

Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, Çimento Üretiminin Tarihçesi[online], (5 Kasım 2013), <http://www.tcma.org.tr/index.php?page=icerikgoster&menuID=50>

Townshend, A., *Encyclopedia of Analytical Science*, San Diego:Academic Press, (1995).

TS EN 196-1, Çimento Deney Metotları – Bölüm 1: Dayanım Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, (2009).

TS EN 197-1, Çimento - Bölüm 1: Genel Çimentolar - Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri, Türk Standartları Enstitüsü, (2012).

Tunç T., "Çimentolarda Çözünebilen Cr(VI) Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, 34-35, (2007).

U.S. EPA, "Toxicological review of hexavalent chromium", 18540-29-9, Washington: U.S. Environmental Protection Agency, (1998).

Üner B., "Kraft hamurundan kalıntı ligninin izole edilmesi ve yapısı", *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 2, 83-100, (2003).
<http://edergi.sdu.edu.tr/index.php/sduofd/article/viewFile/403/507>, (2003).

Yalçın, F., "Çimentolu sistemlerde Cr(VI)'nın farklı indirgenler kullanılarak indirgenmesinin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kütahya, (2006).

Ylmén, R., "Early Hydration of Portland Cement", Degree of Doctor Thesis, *Chalmers University of Technology*, Gothenburg, 2013.

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hakan GÜNGÖRMÜŞ
Doğum Yeri ve Tarihi : Çal / 1978
Lisans Üniversite : Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü
Elektronik posta : hgungormus@yahoo.com
İletişim Adresi : Selçukbey Mah. 739 Sokak No:1/B DENİZLİ