

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

**ÇİMENTODA Cr (VI) MUHTEVİYATI**

**Dinçer ORUÇ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı  
Prof.Dr. Hacali NECEFOĞLU**

**MAYIS-2009**

**KARS**

Dinçer ORUÇ'un Yüksek Lisans Tezi olarak hazırladığı “Çimentoda Cr (VI) Muhteviyatı” adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı jüri tarafından lisansüstü eğitim yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

05.06.2009

	Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	: Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU	.....
Üye	: Doç. Dr. Refig ABDULLAYEV	.....
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Ali ARSLANTAŞ	.....

Bu tezin kabulü Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun ...../...../2009 gün ve ...../..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

## ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında tamamlanmıştır.

Bu çalışmada çimento, çimentoda mevcut olan ve temas yolu ile kontakt dermatit oluşturan ve uzun süreli temas halinde kanser riski potansiyeli taşıyan  $Cr^{+6}$ , bunun sağlığa zararları ve çimentodan bertaraf yöntemleri ele alınmıştır.

Tez çalışmamda yardım ve desteklerini esirgemeyen danışman hocalarım sayın Prof. Dr. Vahit ALİŞOĞLU ve Sayın Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU'na, tez çalışmamdaki yardımlarından ötürü Çimentoş İzmir Çimento Fabrikası Kalite Kontrol Birimi çalışanlarına, desteklerinden dolayı Çimentoş Kars Çimento Fabrikası Şirket Müdürü Sayın Ajlan KÖKÜUSLU'ya ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kars- 2009

Dinçer ORUÇ

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET.....</b>	<b>ii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>iii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....</b>	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>v</b>
<b>RESİMLER DİZİNİ.....</b>	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>	<b>viii</b>
<b>1. GENEL BİLGİLER.....</b>	<b>1</b>
1.1 Giriş.....	1
1.2 Çimento.....	2
1.2.1 Torbalanmış Çimento .....	2
1.2.2 Çimento Türleri .....	3
1.2.3 Diğer Çimento Türleri.....	4
1.2.4 Çimento Hammaddeleri .....	4
1.2.4.1 Kalker .....	5
1.2.4.2 Tebeşir .....	5
1.2.4.3 Marn .....	5
1.2.4.4 Kil.....	6
1.2.4.5 Düzeltici Hammaddeler .....	6
1.2.5 Hammaddelerin İhtiva Ettiği İstenmeyen Bileşenler .....	6
1.2.5.1 Magnezyum Oksit .....	6
1.2.5.2 Kükürt.....	7
1.2.5.3 Klorür.....	8
1.2.6 Katkı Maddeleri.....	8
1.2.6.1 Kalsiyum Sülfat.....	8
1.2.6.2 Puzolanlar.....	9
1.2.6.3 Uçucu Küller .....	10
1.2.6.4 Granüle Yüksek Fırın Cürufu.....	11
1.2.6.5 Silika Füme.....	11
1.2.7 Yakıtlar.....	11
1.3 Çimentoda Eser Elementler.....	13
1.4 Çimento Sanayinde Sektörel Hastalıklar.....	17
1.4.1 Solunum Yolları Hastalıkları.....	17
1.4.2 Cilt Hastalıkları.....	18
1.4.2.1 Dermatit Hastalığı .....	20
1.5 Avrupa Ülkelerinde Durum.....	22
1.6 İlgili AB Direktifi.....	26
1.7 Çimentoda Kromat Miktarını Düşüren Faktörler.....	26
1.8 Cr <sup>+6</sup> Tayin ve Bertaraf Çalışmaları.....	29
1.8.1 Su Ekstraktında Kromun Tayini.....	29
1.8.2 Katkı Maddesiyle Seyreltme.....	30
1.8.3 Çökeltme.....	30
1.8.4 İndirgeme.....	30
1.9 Muhtemel Cr <sup>+6</sup> İndirgeyiciler.....	32

1.9.1	Kimyasal İndirgenlerin Referans Karşısında İndirgeme Kapasiteleri...	34
1.9.2	Çimento Süspansiyonları İle Yapılan Deneyler.....	35
1.9.3	Raf Ömrü Deneyleri.....	37
1.10	İndirgeme Reaksiyonları.....	38
<b>2.</b>	<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>39</b>
2.1	Cr <sup>+6</sup> Tayini.....	39
2.1.1	Deneyde Kullanılan Madde ve Cihazlar.....	39
2.1.2	Deneyin Yapılışı.....	40
2.1.3	Analiz Sonuçları.....	43
2.2	FeSO <sub>4</sub> İle İndirgeme.....	44
2.2.1	Farklı Demir Cevherleri İle İndirgeme.....	44
2.2.2	Dozaj Etkisi.....	45
2.2.3	Sıcaklık Etkisi.....	46
2.2.4	Raf Ömrü Etkisi.....	48
<b>3.</b>	<b>TARTIŞMALAR ve SONUÇLAR.....</b>	<b>50</b>
<b>4.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>52</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>53</b>

## ÖZET

Suda hızlı çözünen Cr VI, alkali ortamda deriye nüfuz ederek ekzama oluşumuna yol açar. Avrupa’da ilk olarak 1908 yılında rapor edilen bu hastalık “Çimento ekzaması, krom ekzaması” gibi adlarla anıldı.

Sağlık ve güvenlik kuruluşlarının katkısıyla hazırlanan 2003/53/EC direktifinde hidrate olmuş çimentoda Cr VI içeriği üst limiti 2 ppm ile sınırlandırılmış ve bu limitin üzerindeki Cr VI içeren çimento ve çimento bazlı malzemelerin AB satışı 17 Ocak 2005 tarihinden itibaren yasaklanmıştır.

Günümüzde birçok çimento kuruluşu Cr VI’nın bertarafı için çalışmakta ve en ekonomik çözümler üzerinde yoğunlaşmaktadırlar.

Bu tezde, çimento ve hammaddeleri ile birlikte Cr VI ile ilgili literatür çalışmalarına da yer verilmiştir.

Konu ile ilgili yapılan deney ve endüstriyel çalışmalarda ise çeşitli klinker ve çimento analizleri, farklı doğal kaynaklardan elde edilen demir cevherleri kıyaslaması, Cr VI’yı Cr III’e indirgemekte kullanılan demir sülfatın dozaj etkisi, indirgeme sonrası depolama durumunda farklı sıcaklıklarda Cr VI miktarındaki değişimler ve raf ömrü etkileri incelenmiş ve rapor edilmiştir.

Laboratuar çalışmaları, Çimentaş İzmir Çimento Fabrikası Türk A.Ş. Laboratuarlarında yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Çimento, Cr VI, ekzama

## ABSTRACT

The water soluble Cr VI causes eczema by penetrate to skin under alkalie condition. It was firstly reported this disease in Europe in 1908 that is named as “Cement eczema or chromate dermatitis”.

According to directive of 2003/53/EC which was prepared with contribution of healty and security institutions, Cr VI content limited to 2 ppm in hydrated cement and cement based materials which includes Cr VI content higher than that are forbidden in EU since 17<sup>th</sup> January of 2005.

Recently, many cement companies have been concentrating on economical solution to eleminate Cr VI.

In this thesis, it is presented literature studies about cement, cement raw materials and Cr VI.

By laboratuary tests and industrial applications, it was reported that various cement and clinker analyses, comparing iron ores from different naturel sources, dosing effect of iron sulphate what is utilized to reduce Cr VI to Cr III, variations of Cr VI content of cement in storage fallowing the reducing in various temperatures and shelf life effect.

It was performed laboratuary tests in laboratuaries of Çimentaş İzmir Cement Plant.

**Keywords :** Cement, Cr VI, dermatitis

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### 1.Simgeler

C <sub>3</sub> S	Alit (Trikalsiyum silikat, 3CaO.SiO <sub>2</sub> )
C <sub>2</sub> S	Belit (Dikalsiyum silikat, 2CaO.SiO <sub>2</sub> )
C <sub>3</sub> A	Selit (Trikalsiyum aluminat, 3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
C <sub>4</sub> AF	Brown Millerit (Tetra kalsiyum alumina ferrit, 4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

### 2.Kısaltmalar

LSF	Kireç Doygunluk Faktörü, $CaO / (2,8xSiO_2 + 1,65xAl_2O_3 + 0,35xFe_2O_3 )$
HKKY	Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği
EC	European Community
EEC	European Economic Community
AB	Avrupa Birliği
ppm	Part per million (Milyonda bir)



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Şekil 1.1	Finlandiya’da dermatit vakası görülme sayısının yıllara göre değişimi tablosu..... 22
Şekil 1.2	Belçika’da dermatit vakası görülme sayısının yıllara göre değişimi tablosu..... 23
Şekil 1.3	Fransa’da Dermatit vakası görülme sayısının yıllara göre değişimi tablosu..... 23
Şekil 1.4	Almanya’da dermatit vakası görülme sayısının yıllara göre değişimi tablosu..... 24
Şekil 1.5	Norveç’te Dermatit vakası görülme sayısının yıllara göre değişimi tablosu..... 24
Şekil 1.6	Yunanistan’da Dermatit vakası görülme sayısının yıllara göre değişimi tablosu..... 25
Şekil 1.7	Bazı Avrupa Ülkelerinde görülen dermatit vakası sayısının satılan çimento miktarına oranı..... 25
Şekil 1.8	Kimyasal indirgenlerin indirgeme kapasiteleri..... 34
Şekil 1.9	Çimento süspansiyonlarında Cr VI ölçümü deneyleri..... 35
Şekil 1.10	A1 çimentosunda ilave edilen indirgen miktarına göre ölçülen Cr VI değerleri..... 36
Şekil 1.11	A2 çimentosunda ilave edilen indirgen miktarına göre ölçülen Cr VI değerleri..... 36
Şekil 1.12	Demir Sülfat dozajının Cr <sup>+6</sup> miktarına etkisi..... 46
Şekil 1.13	80 <sup>0</sup> C’de Cr <sup>+6</sup> miktarındaki değişim tablosu..... 47
Şekil 1.14	100 <sup>0</sup> C’de Cr <sup>+6</sup> miktarındaki değişim tablosu..... 47
Şekil 1.15	1 Aylık süre sonunda Cr <sup>+6</sup> miktarındaki değişim tablosu..... 48
Şekil 1.16	2 Aylık süre sonunda Cr <sup>+6</sup> miktarındaki değişim tablosu..... 49

## RESİMLER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Resim 1.1	Torbalı çimento..... 3
Resim 1.2	Torbalı çimento..... 3
Resim 1.3	Dermatit hastalığı 1..... 21
Resim 1.4	Dermatit hastalığı 2..... 21
Resim 1.5	Dermatit hastalığı 3..... 21
Resim 1.6	Dermatit hastalığı 4..... 20
Resim 1.7	Dermatit hastalığı 5..... 21
Resim 1.8	Dermatit hastalığı 6..... 21
Resim 2.1	İndikarör, Diphenil Carbazid..... 39
Resim 2.2	25 g çimento numunesi..... 41
Resim 2.3	25 ml saf su..... 41
Resim 2.4	15 dk karıştırılır..... 41
Resim 2.5	Süzülür..... 41
Resim 2.6	2 ml süzüntü + 198 ml saf su..... 42
Resim 2.7	Referans ve indikatörlü çözelti ..... 42
Resim 2.8	Spektrofotometreye yerleştirilir..... 42
Resim 2.9	Değer okunur..... 42
Resim 2.10	Ticari Demir Sülfat ..... 44
Resim 2.11	Demir Sülfat ..... 44

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 1.1	Marmara Bölgesi çimento fabrikası ana baca tozundaki kanserojen eser element konsantrasyonları..... 14
Çizelge 1.2	Ege Bölgesi çimento fabrikası ana baca tozundaki kanserojen eser element konsantrasyonları..... 15
Çizelge 1.3	Orta Anadolu Bölgesi çimento fabrikası ana baca tozundaki kanserojen eser element konsantrasyonları..... 15
Çizelge 1.4	H.K.K.Y.'de eser element emisyon sınırları..... 16
Çizelge 1.5	Çimento fabrikalarındaki eser element emisyon debileri..... 16
Çizelge 1.6	Bazı Avrupa Ülkelerinin Cr <sup>+6</sup> miktarına getirdikleri sınır ve tarihleri..... 22
Çizelge 1.7	Çimentodaki Cr <sup>+6</sup> 'yı tamamen indirgemek için gerekli demir sülfat miktarı (Örnek)..... 31
Çizelge 1.8	Kimyasal indirgenler ve özellikleri..... 32
Çizelge 1.9	Çimentoların kimyasal, mineralojik analizleri ve Cr VI içerikleri... 33
Çizelge 1.10	Seçilen indirgenlerin raf ömrü testleri..... 37
Çizelge 2.1	Klinker ve Çimento Analizleri..... 43
Çizelge 2.2	A Firması'nın demir cevheri ile üretilen klinker..... 44
Çizelge 2.3	B Firması'nın demir cevheri ile üretilen klinker..... 45
Çizelge 2.4	İlave edilen demir sülfat hepta hidrat miktarlarına göre Cr <sup>+6</sup> miktarları..... 45
Çizelge 2.5	Farklı sıcaklıklarda Cr <sup>+6</sup> miktarındaki değişimler..... 46
Çizelge 2.6	1 ve 2 aylık sürelerin sonunda Cr <sup>+6</sup> miktarındaki değişimler..... 48

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Krom ve bileşikleri olan kromatlar; çeşitli endüstriler tarafından temel ve yan madde olarak kullanılırlar. Krom içeren kromatlar sıklıkla alerjik kontakt dermatite neden olur [1] ve uzun süre teması sağlık açısından potansiyel bir tehdittir.

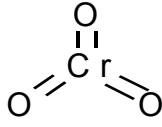
Tıp dilinde irritant dermatit diye adlandırılan bu gibi tahrişlere sadece ıslak çimento değil, solvent, sabun, cam yünü v.b. gibi ürünler de sebep olmaktadır.

Suda çözünen  $Cr^{+6}$ , korunmamış deri vasıtasıyla insan vücuduna girmekte, 3 değerlikli kroma dönüşmektedir.  $Cr^{+3}$  ise, epidermal proteinlerle birleşerek alerjen (alerji yapıcı) oluşturmaktadır. Bu husus, bazı insanlarda alerjik dermatit denilen hassasiyete sebebiyet vermektedir.

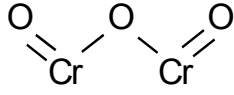
Yapı endüstrisinin ana maddesi olan çimento su ile karıştırıldığında içeriğindeki  $Cr^{+6}$  suda çözünmekte ve deri ile temas sonucunda dermatit problemlerine neden olmaktadır. Mesleki sağlık ve güvenlik kuruluşlarının katkısı ile hazırlanan 2003/53/EC direktifinde hidrate olmuş çimentoda  $Cr^{+6}$  içeriği üst limiti 2 ppm ile sınırlandırılmış ve bu limitin üzerindeki  $Cr^{+6}$  içeren çimento ve çimento bazlı malzemelerin AB satışı 17 Ocak 2005 tarihinden itibaren yasaklanmıştır

Çimentolardaki krom kaynakları; hammaddeler, refrakterler ve öğütme sistemleridir. Refrakter ve öğütme sistemleri daha az krom bileşikleri içerenlerle değiştirilerek çimentolardaki  $Cr^{+6}$  miktarı düşürülebilir. Ancak hammaddelerden gelen düşük oranlardaki  $Cr^{+6}$  mineral katkı kullanımını ile azaltılabilse de yüksek oranlarda tek yol kimyasal indirgemedir. Kimyasal indirgemedede  $Cr^{+6}$  organik (hidroksil amin-hidrazin) veya inorganik ( $FeSO_4$  ve  $SnSO_4$ ) indirgenler vasıtası ile  $Cr^{+3}$ 'e indirgenebilmektedir.

Çimentolardaki hammadde kaynaklı  $Cr^{+6}$ 'nın kimyasal indirgenmesi ilk olarak Burchhardt tarafından bugün de kullanılan  $FeSO_4$  ile indirgeme metodudur. Ancak bu metotta yüksek oranlarda indirgen kullanımı ve indirgenen  $Cr^{+3}$ 'ün bir süre sonra tekrar  $Cr^{+6}$ 'ya dönüşümü problemleri nedeniyle araştırmacılar yeni indirgenler konusunda çalışmalarına hız vermişlerdir. Bunun sonucunda kalay sülfat ve hidroksil amin-hidrazin bileşiklerinin etkili olabileceği görülmüştür. Fakat kalay sülfat yöntemi teknik olarak başarılı olmasına rağmen fiyatının yüksekliği, hidroksil amin-hidrazinin ise hem toksik hem de yüksek maliyetleri bu yöntemlerin çimentolarda kullanımını sınırlamaktadır.



Cr (VI) : 6 bağ, suda çözünebilir



Cr (III) : 3 bağ, suda çözünmez [2]

## 1.2. Çimento

Çimento, esas olarak, doğal kalker taşları ve kil karışımının yüksek sıcaklıkta ısıtıldıktan sonra öğütülmesi ile elde edilen hidrolik bir bağlayıcı malzeme olarak tanımlanır.

### 1.2.1. Torbalanmış Çimento

Diğer bağlayıcı maddeler gibi çimentolar da,  $CaO$ ,  $MgO$  gibi alkalin öğeler ve  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  ve  $Fe_2O_3$  gibi hidrolik öğelerden oluşur. Çimento bağlayıcılık görevini su ile tepkimeye girdikten sonra kazandığı için hidrolik bağlayıcı olarak adlandırılır. Alkalin ve hidrolik öğelerin oranları bağlayıcı maddenin niteliğini belirler.

Çimento, su ile karıştırılıp plastik hamur durumuna geldikten bir süre sonra havada ya da su içinde yavaş yavaş katılaşır. bu katılaşma olayına piriz adı verilir. Normal şartlar altında bu katılaşma olayı bir saat civarında gerçekleşir. Ancak bu olay içinde bulunulan koşullara bağlı olarak değişiklik gösterebilir ve en fazla on saat içinde tamamlanır.



**Resim 1.1.** Torbalı çimento



**Resim 1.2.** Torbalı çimento

### 1.2.2. Çimento Türleri

Portland Çimentosu: Betonarme yapılarda kullanımı en yaygın çimento türüdür. Portland Çimentosu belirli oranda kalker taşı ( $\text{CaCO}_3$ ) ve kilin ( $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) karıştırılıp klinkerde pişirilmesinden sonra bilyalı değirmende öğütülmesiyle elde edilir. Çimentonun sertleşmesini geciktirmek üzere klinkere bir miktar alçı taşı da eklenir.

Yüksek Fırın Cüruf Çimentosu: Granüle yakın fırın cürufu ile Portland çimentosu klinkeri karışımının az miktarda alçıtaşı ile öğütülmesi ile elde edilir. Genelde, bu tür çimentolar deniz suyu ve diğer sülfatlı ortamlarda portland çimento suna kıyasla daha yavaş dayanım kazanırlar ve daha yüksek bir dayanıma sahip olurlar. Ancak geçirimsizlikleri daha düşüktür.

Traslı Çimentolar: Traslar silisli ve alüminli maddeler içeren volkanik tüflerdir. Kendi başlarına bağlayıcılık özellikleri olmamasına rağmen, çimentoda mevcut kireçle bu özelliği kazanırlar. Bu tür çimentolar imalat aşamasında portland çimentosu klinkerine aktif volkanik tüfler veya benzeri traslar katılarak, bunların öğütülmesiyle elde edilir. Karışımda ki tras oranı %20-%40 düzeyinde tutulur. Bu tür çimentoların geçirimsizliği az hidrasyon ısıları düşük olduğundan genellikle su yapılarında kullanılırlar.

Katkılı Çimentolar: Portland çimentosu klinkerinin ağırlıkça en fazla %19'unun puzolanik malzeme ile değiştirilmesi ve alçı taşı eklenmesiyle elde edilir. Katkılı çimento, traslı çimento için belirtilen özelliklere sahiptir fakat traslı çimentodan farkı puzolan oranının daha fazla olmasıdır.

### 1.2.3. Diğer Çimento Türleri:

- Uçucu Küllü Çimento
- Süper Sülfat Çimentosu
- Sülfata Dayanıklı Çimento
- Erken Dayanımı Yüksek Çimento

Düşük hidrasyon ısı çimento: 28% (C<sub>3</sub>S), 49% (C<sub>2</sub>S), 4% (C<sub>3</sub>A), 12% (C<sub>4</sub>AF), 1,8% MgO, 1,9% (SO<sub>3</sub>) birleşiminden oluşur. (C<sub>2</sub>S) ve (C<sub>4</sub>AF) oranları yüksek (C<sub>3</sub>S) ve (C<sub>3</sub>A) oranları oldukça düşüktür.

C<sub>3</sub>A için üst sınır %7 ve C<sub>3</sub>S için üst sınır 35%'tir. Düşük hidrasyon ısısının sağladığı avantajlar sayesinde baraj inşaatlarında kullanılır. Yazın yüksek sıcaklıklı günlerde karışım sıcaklığını düşürmekte önemli bir katkısı yoktur. Günümüzde yerini puzolan (granüle yakın fırın cürufu) katkısı ile sunulan normal çimentoya bırakmaktadır. Son dayanım değeri açısından normal çimentodan güçlüdür [3].

#### **1.2.4. Çimento Hammaddeleri**

Ana hammaddeler kalker, kil, marn olmakla beraber, ana hammaddelerdeki bazı eksikliklerin giderilmesi için demir cevheri, kuvars kumu gibi düzeltici maddelerde kullanılabilir.

##### **1.2.4.1. Kalker**

Çimentonun ana hammaddesi olan kalker doğada,  $\text{CaCO}_3$  ihtiva eden jeolojik formlarda bulunur. En saf yapıda olanları kalsit ve aragonit şeklinde bulunur. Kalsitin özgül ağırlığı 2,7'dir ve hekzagonal kristal yapıda, aragonitin özgül ağırlığı 2.95'tir ve rombik kristal yapıdadır. Kalsit en stabil  $\text{CaCO}_3$  minerali olarak bilinir. Kalkerin saf olanı mermerdir. Kalkerin jeolojik yaşı fazlalaştıkça sertliği artar, 1.8-3.0 Mohs sertliği arasındadır. Kalker ana minerali olan ( $\text{CaCO}_3$ ) kalsiyum karbonatla beraber, sıklıkla karbonatlar ve silikatlar halinde magnezyum, alüminyum ve demir; ve kuvars formunda silis ( $\text{SiO}_2$ ) ihtiva eder.

##### **1.2.4.2. Tebeşir**

$\text{CaCO}_3$  ihtiva eden, yumuşak ve topraksı yapıda olup, istihracı esnasında patlatma ve kırma operasyonlarını gerektirmeme avantajı vardır.

##### **1.2.4.3. Marn**

Marnlar kil ile kalker arasında geçiş elementleridir. Marnlar çimento üretimi için çok iyi hammaddeler olup kalsiyum karbonatlarla killerin aynı anda sedimentasyonu ile oluşan sedimenter kayaçlardır. Bundan dolayı sertlikleri kalkere göre daha düşüktür. Kil ve kalkerin doğal olarak homojene edilmiş bir karışımını oluşturduklarından, genellikle iyi pişme özelliğine sahiptirler.



#### **1.2.4.4. Kil**

Killer klastik sedimentler olup, önceleri kayaç halinde iken havalandırma ve/veya erozyon sonrası parçalanma sonucu oluşmuşlardır. Kil mineralleri çok küçük partiküller halinde (<0.002 mm) olup, genellikle su içinde depozitleri vardır. Killer çoğunlukla, değişik kil minerallerini (illit, montmorillonit, kaolinit, hallosit gibi) bir arada ihtiva edebilirler.

#### **1.2.4.5. Düzeltici Hammaddeler**

Eğer çimento hammaddesinde olması gereken kimyasal bir bileşen yeterince ihtiva edilmiyor ise, düzeltici maddeler katılır. Silis muhtevasını artırmak için kum, yüksek silisli kil, diatomit, demir eksikliğini gidermek için pirit külü, demir oksit gibi düzelticiler ilave edilir.

#### **1.2.5. Hammaddelerin İhtiva Ettiği İstenmeyen Bileşenler**

Çimento hammaddelerinde bulunan ve standartlarda verilen spesifikasyonlarda veya proses tecrübesi ile limitlenmesi gereken bileşenler tespit edilmiştir.

##### **1.2.5.1. Magnezyum Oksit**

MgO genellikle dolomit (CaCO<sub>3</sub>.MgCO<sub>3</sub>) olarak kalkerde görülür. Bu bileşen %2 oranına kadar klinker fazları ile bağlanabilir. Bu miktarından fazlası ise periklas halinde serbest MgO olarak kalır. Periklas, çimentonun hidratasyonu esnasında su ile birleşir.



Oluşan Mg(OH)<sub>2</sub> hacimce daha fazla yer işgal eder ve magnezyum genişmesi olarak bilinen ve betonda çatlamalara neden olan hacimsel genişmeyi meydana getirir. Bu reaksiyonun hızı çok yavaştır. Betonun diğer sertleşme reaksiyonları bittikten sonra

devam ederek, bazen yıllar sonra ortaya çıkan sinsi bir gelişme gösterir. MgO kalkerden başka, yüksek fırın cürufunda da bazen görülebilir. Bu tehlikesinden dolayı, MgO standartlarda limitlenmiştir. (Klinkerde max.%5) Buna rağmen, unutulmaması gereken önemli bir nokta da MgO'nun klinker yapısındaki her artışı CaO oranını azaltarak hedeflenen kalitenin (LSF, C<sub>3</sub>S gibi) düşmesine neden olmasıdır.

Magnezyumlu çimentolar gri-yeşilimsi bir renk gösterirler. Magnezyum ihtiva etmeyenler genellikle kahverengimsidir.

#### **1.2.5.2. Kükürt**

Hammaddede kükürt, sülfid halinde (pirit, markazit FeS<sub>2</sub>) bulunabilir. Kükürt daha ziyade yakıtta bulunur. Yanma sonucunda hammadde veya yakıttan gelen kükürt, SO<sub>2</sub> meydana getirerek, fırın atmosferindeki alkali ve oksijenle, alkali sülfat buharları oluştururlar. Bunlar ise fırının daha soğuk bölgelerinde ve ön ısıtıcıda farin partikülleri üzerinde yoğuşurlar. Fırın tozu ile taşınan küçük bir kısım ise(uçuculuğunun düşük olması dolayısıyla) tekrar fırına beslenen farin ile tekrar pişme bölgesine gelerek, klinkerle beraber fırını terk eder. Eğer SO<sub>2</sub> oranı tüm alkalilerle birleşmeye yeterli değilse, fazla uçucu olmayan alkali karbonatlar veya çok uçucu olan alkali klorürler fırında sirküle eder. Alkali karbonatlar klinker fazları ile birleşmezler, yanma bölgesinde tekrar buharlaşırlar.

Ön ısıtıcı da ise, SO<sub>2</sub>'nin fazlası CaCO<sub>3</sub> ile reaksiyona girer ve fırına CaSO<sub>4</sub> olarak intikal eder. Pişme bölgesinde tekrar bozularak fırında SO<sub>2</sub> sirkülasyonunu artırır. Bir kısım SO<sub>2</sub> ise klinkerde CaSO<sub>4</sub> olarak görünür.

Alkalilerin hammaddedeki mevcudiyeti, yüksek kükürtlü yakıt kullanımına imkan verebilir. Fakat fırın gazında fazla SO<sub>2</sub> emisyonuna neden olmaması gerekir. Klinkerle birleşen alkali sülfatlar çimentonun erken dayanımına katkıda bulunurlar. Diğer taraftan, yüksek kükürt çıkan gazda fazla SO<sub>2</sub> oluşturduğu takdirde, baca gazında yüksek SO<sub>2</sub> emisyonuna ve ön ısıtıcıda tıkanmalara, fırında ring oluşumuna sebebiyet verirler.

### 1.2.5.3. Klorür

Klorürler fırında alkalilerle reaksiyona girerek uçucu alkali klorürleri meydana getirerek döner fırından gazlarla çıkarlar ve ön ısıtıcıda yoğuşurlar. Tekrar farin ile fırına girerler. Böylece fırın ile ön ısıtıcı arasında giderek konsantrasyonu artan bir sirkülasyon meydana getirirler. Sonuçta oluşan kemeri yıkmak için fırın duruşunu gerektirirler. Bu olayı önlemek için, eğer hammadde karışımında %0,015 'ten fazla Cl bulunuyorsa, fırın gazlarının %10-25'lik bir kısmının by-pass edilerek ön ısıtıcıya girmemesi sağlanır.

Klorürlerin çimento erken mukavemetini artırıcı etkileri bulunması nedeniyle önceleri  $\text{CaCl}_2$  ilavesi düşünülmüş ise de, günümüzde betondaki çelik donatıyı ve ön gerilmeli betondaki gergi tellerini korozyona uğratması nedeniyle zararlı etkilerinden dolayı standartlarda limitlenmiştir.

### 1.2.6. Katkı Maddeleri

Çimento üretiminde kullanılan yardımcı maddeler Kalsiyum Sülfat, Puzolanlar, Uçucu küller, Granüle Yüksek Fırın Cürufu ve Silika Füme'dir.

#### 1.2.6.1. Kalsiyum Sülfat

Kalsiyum Sülfat, çimento üretimi esnasında priz süresinin düzenlenmesi için katılır. Kalsiyum Sülfat; Jips (alçı taşı)  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; hemihidrat  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  veya anhidrit (susuz kalsiyum sülfat)  $\text{CaSO}_4$  yapısında veya bunların karışımları halinde olabilir.

Doğal halde alçı taşı ve anhidrit olarak bulunur. Kalsiyum Sülfat aynı zamanda bazı endüstriyel proseslerin yan ürünü olarak da mevcuttur. Kalsiyum sülfat en yaygın olarak jips (alçı taşı)  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  şekli ile kullanılırlar. Eğer alçı taşı ilavesi belli bir limit değerinin üzerine çıkarsa, sülfat genişlemesine neden olur ki, serbest kireç ve MgO genişlemelerinden sonra çimentoda oluşan üçüncü bir genişleme şeklidir.

Klinker ana bileşenleri olan  $C_3S$  ve  $C_2S$  'ün su ile reaksiyon hızları yavaş olmalarına rağmen  $C_3A$  ile reaksiyonu çok hızlıdır.  $C_3A$  su ile tipik bir "ani priz" meydana getirir ve beraberinde yüksek bir ısı açığa çıkar.  $C_3A$  çimentoda oldukça az miktarda bulunmasına rağmen, tüm çimento kütlelerinin ani prizine neden olabilir. Alçı taşı hızlı bir reaksiyon ile  $C_3A$  ile birleşerek iğne-şekilli bir bileşen oluşturur. Bu bileşen, kalsiyum sülfat alüminat olup,  $(3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O)$  yapısındadır. Bu bileşen özgül yoğunluğu (1,7) düşük olması nedeniyle, büyük bir hacmi işgal eder. Bu hacimsel genleşmeyi önlemek için ilave edilecek alçı taşı miktarına çok dikkat edilmesi gerekir. Bundan dolayı çimentodaki  $SO_3$  miktarı standartlarda %3-4 civarında limitlenmiştir.

#### **1.2.6.2. Puzolanlar**

Puzolanik maddeler, silisli veya alüminyum silikatlı veya bunların bileşiminden oluşan doğal maddeler veya endüstriyel puzolanlardır. Puzolanlar su ile karıştırıldıklarında kendi kendilerine sertleşmezler, fakat ince öğütüldüklerinde ve suyun mevcudiyetinde, normal çevre sıcaklığında çözünmüş kalsiyum hidroksitle ( $Ca(OH)_2$ ) dayanımı geliştiren kalsiyum silikat ve kalsiyum alüminat bileşiklerini oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Bu bileşikler hidrolik maddelerin sertleşmesinde oluşan bileşiklerle benzerdir. Puzolanlar esasen reaktif  $SiO_2$  ve  $Al_2O_3$ 'den oluşmuştur. Geri kalan kısım  $Fe_2O_3$  ve diğer oksitleri ihtiva eder. Sertleşme için reaktif  $CaO$  miktarı ihmal edilebilir. Reaktif  $SiO_2$  miktarı kütlece %25,0'den az olmamalıdır.

Puzolanlar doğal ve endüstriyel puzolanlar olmak üzere iki grupta toplanırlar:

##### **a) Doğal Puzolanlar**

Genellikle uygun kimyasal ve mineralojik bileşimli volkanik orijinli maddeler veya tortul kayalardır. Bizde en yaygın örneği tras olarak bilinir. Türkiye tras depozitleri açısından çok zengindir.

## b) Endüstriyel Puzolanlar

Endüstriyel puzolanlar, ısı muameleye tabi tutulmuş ve aktifleştirilmiş killer ve şistlerdir.

### 1.2.6.3. Uçucu Küller

Uçucu Küller kimyasal yapı olarak ihtiva ettikleri kalsiyum oksit ve silisyum dioksit miktarına göre silissi ve kalkersi yapıda olmak üzere iki grupta mütalaa edilebilir. Silissi uçucu külün puzolanik özellikleri vardır. Kalkersi uçucu kül ise hidrolik özellik gösterir. Buna ilaveten puzolanik özellikte gösterebilir. Uçucu kül, pulverize kömür yakılan fırınlardan atılan baca gazından, toz partiküllerinin elektrostatik veya mekanik olarak çöktürülmesi ile elde edilir. Standartlara uygun çimentoda, diğer metotlarla elde edilen kül kullanılmaz.

#### a) Silissi Uçucu Kül

Silissi uçucu kül, puzolanik özelliklere sahip, esas olarak küresel partiküllerden ibaret ince bir tozdur. Esas olarak  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  'den oluşur. Geri kalan kısmı  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve diğer bileşikler ihtiva eder. Reaktif CaO oranı kütlece %5'den fazla olmamalı, reaktif  $\text{SiO}_2$  oranı ise kütlece %25'den az olmamalıdır.

#### b) Kalkersi Uçucu Kül

Kalkersi uçucu kül, hidrolik ve/veya puzolanik özellikleri olan ince bir toz olup esas olarak reaktif CaO, reaktif  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'den oluşur. Geri kalanı  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve diğer bileşikler ihtiva eder. Reaktif CaO oranı %5-15 arasında olan kalkersi uçucu kül aynı zamanda %25'ten fazla reaktif  $\text{SiO}_2$  ihtiva etmelidir. Eğer uçucu küllerde  $\text{SO}_3$  miktarı, çimento için müsaade edilebilen üst limiti aşarsa bu kalsiyum sülfat ihtiva eden bileşenleri uygun şekilde azaltmak suretiyle karşılanmalıdır.

#### **1.2.6.4. Granüle Yüksek Fırın Cürufu**

Granüle Yüksek Fırın Cürufu uygun şekilde aktifleştirildiğinde gizli hidrolik özellik gösteren bir maddedir. Kütlece en az 2/3 oranında camsı cüruf ihtiva etmelidir. Granüle yüksek fırın cürufunun kütlece en az 2/3'ü CaO, MgO ve SiO<sub>2</sub>'den ibaret olmalıdır. Geri kalan kısmı az miktarda diğer bileşiklerle birlikte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ihtiva etmelidir. (CaO+MgO)/(SiO<sub>2</sub>) oranı kütlece 1,0'den fazla olmalıdır.

Granüle yüksek fırın cürufu demir cevheri yüksek fırınlarda eritilip artırılırken elde edilen uygun bileşimdeki cürufun hızla soğuması ile elde edilir.

#### **1.2.6.5. Silika Füme**

Silika Füme, silisyum ve ferrosilikon alaşımları üretimi sırasında yüksek saflıktaki kuvarsın kömürle birlikte elektrik ark fırınlarında, indirgenmesinden oluşur. Silika füme yüksek miktarda amorf silisyum dioksit (SiO<sub>2</sub>) ihtiva eden çok ince küresel partiküllerden ibarettir. Silika fümenin amorf SiO<sub>2</sub> miktarı kütlece en az %85 olmalıdır.

Klinker ve Alçı taşı ile birlikte öğütülmesi için silika füme, kendi orijinal halinde veya sıkıştırılmış veya suyla peletlenmiş halde bulunabilir.

#### **1.2.7. Yakıtlar**

Çimento üretiminde katı, sıvı ve gaz yakıtlar kullanılabilir. Aralarında yapılacak tercih kalite - fiyat karşılaştırması ile belirlenecektir. Belirli dönemlerde oluşan fiyat farklılaşması o dönemler için çimento endüstrisinin yakıt sistemini belirlemiştir.

Türkiye çimento endüstrisinde son dönemlerde tercih edilen yakıt kömür olmuştur. Kömür yapısında organik ve mineral bileşenler mevcuttur. Organik bileşenler karbon (C) , Hidrojen (H), Oksijen (O) ve Azot (N)'tur. Kükürt (S) ve kül ise mineral bileşenlerdir. Kömür külünün muhtevası yaklaşık olarak:

- %10-35 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- %40-70 SiO<sub>2</sub>
- % 3-20 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- % 2-9 CaO
- %0.1-1 MgO
- %0.5-6 SO<sub>3</sub>

Kömürün yanıcı bileşenleri Karbon, Hidrojen ve kükürttür. Yanma sırasında havanın oksijeni ile birleşerek ısı meydana getirirler. Yanıcı bileşenlerin oranı ne kadar yüksekse, kömürün ısıl değeri o kadar yüksektir. Kömür kalitesini değerlendirirken sadece karbon ve hidrojen miktarının yüksekliği tercih edilir. Kükürt; yanıcı olmasına rağmen, yanma sonucunda oluşturduğu SO<sub>2</sub> gazı nedeniyle limitlenmesi gereken kömür bileşenidir. SO<sub>2</sub> su ile reaksiyona girdiğinde oluşturduğu sülfüroz asidi (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) fırının metalik kısımlarında korozyona neden olur. SO<sub>2</sub>'nin baca gazından atılması da çevre açısından zararlıdır. Ayrıca kömür külünde kalan kükürt de yanma esnasında klinker yapısına girerek kalitesini düşürür. Bazı durumlarda bir miktar kükürdün mevcudiyeti hammadde karışımındaki alkali oksitlerle alkali sülfat oluşturması için istenir. Bu şekilde olan alkali sülfatlar, en dengeli kükürt bileşikleridir ve klinkerin yapısına girerek fırındaki alkali sirkülasyonunu azaltırlar. Sadece çok fazla miktardaki kükürt fırın bacasından SO<sub>2</sub> emisyonuna neden olur. Kömürdeki kükürttten başka rutubet ve kül de istenmeyen bileşenlerdir ve inert maddeler olarak tanımlanabilirler. Pişme sürecinde kül hemen hemen tamamen klinker tarafından absorblanır; bundan dolayı külün kimyasal yapısı, hammadde kompozisyonu hesaplanırken dikkate alınmalıdır.

Kömür kurutma sırasında dikkat edilmesi gereken bir husus tamamıyla kurutulan kömürün yanma güçlüğüdür. Bilindiği gibi karbon direkt olarak atmosfer oksijeni ile reaksiyona girmez. Karbon önce çok daha aktif olan OH - radikali ile reaksiyona girer ve bilahare CO ve CO<sub>2</sub> oluşturan zincir reaksiyonları meydana gelir. Az miktarda su buharı kömürün yanması için gereklidir. Bundan dolayı kömür kurutma operasyonu sırasında yaklaşık %1-1,5 oranında bırakılan rutubet, kömürün yanmasına yardımcı olacaktır.

Kömürün uçucu maddesi, kömür kalitesinin yargılanmasında önemli bir faktördür. Uçucu madde havasız ortamda kömürün karbonizasyon esnasındaki ağırlık kaybından tespit edilir. Jeolojik formasyon olarak daha genç olan kömürler daha fazla oksijen, hidrojen ve azot ihtiva ettiklerinden uçucu maddeleri yaşlı kömürlere nazaran daha yüksektir. Uçucu maddesi yüksek olan kömürler ızgara üzerinde daha uzun bir alevle yanarlar. Bundan dolayı uzun alevli kömürler olarak bilinirler. Az miktarda uçucu ihtiva edenler ise kısa alevle yandıklarından kısa alevli kömürler olarak bilinirler. Fakat pulverize kömürün döner fırında yanması esnasında kömürler farklı davranış sergilerler.

Uzun alevli olarak bilinen, yüksek uçuculu kömürler, pulverize olarak sıcak döner fırına verildiğinde, yüksek bir hızla bozunmaya uğrarlar. Gazlaşan uçucu madde derhal yanarak uzaklaşır ve geride ayrışarak kalan kok partikülleri yüksek poroziteli bir yapı gösterirler. Böyle aktif bir yapı kazanan kok partikülleri oksijen ile çok hızla reaksiyona girerek çabuk bir yanma meydana getirirler. Bu koşullarda fırının kısa bir bölgesinde kısa bir alev oluşturarak hızlı bir yanma meydana gelir.

Az uçucu ihtiva eden kısa alevli kömürler ise döner fırına pulverize kömür şeklinde verdiklerinde yavaş yavaş bozunmaya uğrarlar. Uçucu miktarının düşüldüğü uzun bir fırın bölgesinde yavaş yanma meydana getirir ve yoğunluğu daha yüksek olan kok daha düşük bir hız ile yanar. Sonuçta kısa alevli kömürler pulverize kömür olarak yandıklarında, uzun bir alev meydana getirirler. Döner fırında da kullanılan kömürün uçucu maddesinin %18'den yüksek olması tercih edilir. Bununla beraber daha ince bir öğütme ile düşük uçuculu kömürlerde kullanılabilir [4].

### **1.3. Çimentoda Eser Elementler**

Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği'nde (H.K.K.Y.) [5], toz emisyonundaki eser inorganik maddeler çevre etkileri açısından iki gruba, her bir grup üç farklı sınıfa ayrılmış ve her sınıf için debi sınırlamasına da bağlı olarak emisyon sınırları getirilmiştir.



“Türkiye’deki Bazı Çimento Fabrikalarının Eser Element Emisyonları” adlı çalışmada Türkiye’de ayrı coğrafi bölgelerde bulunan üç çimento fabrikasının ana bacalarından alınan toz örneklerinin eser element (Be, Cd, Cr, Pb, Ni, Se, Te, Tl, V, Sb, Ba, Zn,Co, Sr, Cu, Bi, Ca, Mg ve Mo) içerikleri ICP (endüktif olarak eşleşmiş plazma) spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada, Türkiye’nin üç değişik coğrafi bölgesinde bulunan çimento fabrikalarının farin tozlarında eser element analizleri yapılmış ve sonuçlar H.K.K.Y.’de belirtilen sınır değerlerle ve ayrıca hesaplanan emisyon faktörleri literatür değerleriyle karşılaştırılmıştır.

**Çizelge 1.1.** Marmara Bölgesi çimento fabrikası ana baca tozundaki kanserojen eser element konsantrasyonları.

Sınıf I			Sınıf II		
Element		[ppm]	Element		[ppm]
Berilyum	Be	<1	Arsen trioksit	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	79
			Krom	Cr	42*
			Kobalt	Co	<3*
			Nikel	Ni	<5*
<b>Toplam</b>		<b>&lt;1</b>	<b>Toplam</b>		<b>&lt;129</b>

\* Kanserojen olmayan bileşikler içerir.

**Çizelge 1.2.** Ege Bölgesi çimento fabrikası ana baca tozundaki kanserojen eser element konsantrasyonları.

Sınıf I			Sınıf II		
Element		[ppm]	Element		[ppm]
Berilyum	Be	<1	Arsen trioksit	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	211
			Krom	Cr	122*
			Kobalt	Co	<3*
			Nikel	Ni	<87*
<b>Toplam</b>		<b>&lt;1</b>	<b>Toplam</b>		<b>&lt;423</b>

\* Kanserojen olmayan bileşikleri içerir.

**Çizelge 1.3.** Orta Anadolu Bölgesi çimento fabrikası ana baca tozundaki kanserojen eser element konsantrasyonları.

Sınıf I			Sınıf II		
Element		[ppm]	Element		[ppm]
Berilyum	Be	<2	Arsen trioksit	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	153
			Krom	Cr	90*
			Kobalt	Co	<6*
			Nikel	Ni	<50*
<b>Toplam</b>		<b>&lt;2</b>	<b>Toplam</b>		<b>&lt;299</b>

\* Kanserojen olmayan bileşikleri içerir.

**Çizelge 1.4.** H.K.K.Y.'de eser element emisyon sınırları.

<b>Sınıf</b>	<b>Toplam debi</b>	<b>Konsantrasyon sınırı</b>
Kanserojen olmayan I	>0,1 [kg/saat]	20 [mg/Nm <sup>3</sup> ]
Kanserojen olmayan II	>1,0 [kg/saat]	50 [mg/Nm <sup>3</sup> ]
Kanserojen olmayan III	>3,0 [kg/saat]	75 [mg/Nm <sup>3</sup> ]
Kanserojen I	>0,5 [g/saat]	0.1 [mg/Nm <sup>3</sup> ]
Kanserojen II	>5,0 [g/saat]	1.0 [mg/Nm <sup>3</sup> ]

**Çizelge 1.5.** Çimento fabrikalarındaki eser element emisyon debileri.

<b>Kanserojen olmayan elementler [kg/saat]</b>				
Sınıf	Marmara Bölgesi	Ege Bölgesi	Orta Anadolu Bölgesi	Sınır
I	0,00499	0,0163	0,00163	0,1
II	0,00480	0,0195	0,00321	1,0
III	5,65	6,00	1,243	3,0
<b>Kanserojen elementler [kg/saat]</b>				
I	0.020	0,084	0,00598	0,5
II	0,257	10,25	0,8934	5,0

Diğer taraftan, fabrikalardaki eser element emisyon değerlerinin çoğu H.K.K.Y.'de her element ve sınıf için belirlenen sınır değerlerin altında kalmıştır (Çizelge 1.5). Ege Bölgesi'nde, kanserojen olmayan elementlerin III. sınıf toplam emisyonları ile kanserojen elementlerin II. Sınıf toplam emisyonları ve Marmara Bölgesi'nde kanserojen olmayan elementlerin III. sınıf toplam emisyonları H.K.K.Y.'de verilen debi değerlerinin üzerindedir.

Toplam Cr konsantrasyonu da (kanserojen ve kanserojen olmayan) yüksektir [6].

## **1.4. Çimento Sanayinde Sektörel Hastalıklar**

### **1.4.1. Solunum Yolları Hastalıkları**

Çimento işkolunda, en çok solunum yolları ile ilgili meslek hastalıklarına rastlanır. Havada bulunan tozlar ile birlikte, mikro-makro iklimik işyeri ortamı bunların en önemli nedenlerini teşkil etmektedir. Genellikle episemi ile birlikte görülen kronik bronşit, bu işkolunda en sık görülen solunum yolu rahatsızlığıdır.

Normal Portland çimentosu, serbest silis tanecikleri(kristal kuvars) içermediği için silikoz hastalığa sebep olmaz. Ancak asitlere karşı dayanıklı olan çimento türleri serbest silis tanecikleri içerdiğinden, sunuk kalındığında kesinlikle silikoz hastalığına yakalanma riskini beraberinde getirir.

Kristal kuvars (silis tanecikleri), taş ocaklarında çalışanların en çok karşı karşıya kaldıkları tozdur. İçinde silis bulunan taşlar kırıldığında, parçalandığında ve ufalandığında solunabilir silis tozları ortaya çıkar. Bu işlemler yapılırken, dibe doğru derin çukurlar açılır ve bunun için ister elle olsun ister büyük makinalar yardımıyla olsun, toprak kazılır. Bu sırada ortaya bol miktarda silis tozu çıkar. Bunun solunması gerçekten çok tehlikelidir.

Belirli bir süre(miktarına bağlı olarak aylar ya da yıllar) boyunca bu toza sunuk kalınırsa, silikoz adı verilen bir tip pnömokonyoz gelişir. Tüberküloz, akciğer kanseri ile artrit gibi otoimmün hastalıklara da neden olmaktadır. Silis tozu, toprak yeni kazıldığında çok daha tehlikelidir. Daha önce ortaya çıkmış ve bir yerde kalmış silis tozunun yeniden solunması yeni kazılarak taşlardan ortaya çıkan taze tozun solunması kadar tehlikeli değildir.

Bazı çimento çeşitleri, diatoma toprağı (beyaz pekmez toprağı) ve süngertaşı içerir. Diatoma toprağı ısıtıldığında amorf silis, kristobalite dönüştüğü için tehlikeli olma ihtimali vardır. Kristobalit, kuvarstan daha patojenik (hastalık yapıcı) bir kristaldir. Bu kristal konkomitant tüberküloz hastalığına neden olabilir.

### 1.4.2. Cilt Hastalıkları

1940'lı yıllarda bile hegzavalent kromun (krom solüsyon testi ile ortaya çıkartılabilen) çimento egzamasına neden olduğu düşünülüyordu. Krom tuzları deride bulunan proteinlerle birleşerek alerjik bir durum ortaya çıkarmaktadır. Bunlarla birlikte çimentonun alkali bir toz olması dermatite neden olmaktadır.

Akciğer kanseri, yapısal olarak normal akciğer dokusundan olan hücrelerin gereksinim ve kontrol dışı çoğalarak akciğer içinde bir kitle (tümör) oluşturmasıdır. Burada oluşan kitle öncelikle bulunduğu ortamda büyür; daha ileriki aşamalarda ise çevre dokulara veya dolaşım yoluyla uzak organlara yayılarak (karaciğer, kemik, beyin vb. gibi) hasara yol açarlar. Bu yayılmaya metastaz adı verilir.

Artrit, eklemlerin iç yüzlerini etkileyen iltihabi bir hastalıktır. Uzun süreli ve tekrarlayıcı bir hastalık olan romatoid artrit zamanla ilerleyerek kötüleşme gösterebilir. Artrit yalnız eklemleri değil bütün vücudu da etkileyebilir. Şekil bozukluğuna neden olabildiği için çeşitli sakatlıklara yol açabilir. Hastalık bütün eklemleri etkileyebilir, ancak en çok el ve ayak bileklerinin küçük eklemlerinde gözlenmektedir. Artrit tek bir hastalık değildir, 100'den fazla farklı hastalık artrit ile ilişkilidir. Dirsek ekleminde zorlanmaya bağlı kas liflerinde yırtık (tenisçi dirseği = lateral epikondilit) gibi basit romatizmal hastalıklardan, romatoid artrit (RA) gibi tüm vücudu etkileyen ağır hastalıklara kadar farklı hastalık formları bu grupta yer almaktadır. Sistemik lupus eritematosus gibi artrit ile ilişkili ancak vücudun akciğer, kalp ve böbrekler gibi hayati organlarını etkileyebilen romatizmal hastalıklar da artrit ile olan ilişkileri nedeniyle bu grupta yer almaktadır. Hastalar arasında bilinen adıyla kireçlenme (artroz) bu grubun en bilinen hastalığıdır ve pek çok hasta tarafından romatizma denince akla yalnızca bu hastalık gelmektedir. Bu hastalıkların temel ve ortak belirtisi kas eklem ağrıları olduğundan artrit ya da romatizmal hastalıklar olarak adlandırılmaktadırlar. Genellikle eklem ağrısının nedeni eklem yüzlerini kaplayan zarların (sinovya) mikrobik olmayan iltihabıdır (inflamasyon).

Bronşit, akciğerlere giden havayollarının iç yüzündeki zarın iltihaplanmasıdır. Akut ve kronik olarak iki gruba ayrılır.

1- Akut Bronşit: Genellikle grip, kızamık, boğmaca veya tifo gibi hastalıklar sırasında görülür.

2- Kronik Bronşit: Bu çeşit bronşitte; havayollarını yağlayan bezler büyümüş, iç yüzlerinde bulunan tüyler görevini yapamaz olmuştur.

Egzama (dermatit) derinin iltihabıdır ve çoğu zaman kaşıntılı seyreder. Genellikle alerji nedeniyle oluşur; ama duygusal sıkıntı da egzamaya yol açabilmektedir. Bazen de egzama görünür hiçbir neden yokken çıkmaktadır. En sık görülen egzama tipi, alerjik kökenlidir. Tıp dilindeki adı "atopik dermatit" olan bu hastalık çoğunlukla astımlılarda ve saman nezlelilerde görülür. Saman nezlesi, çiçek tozlarının neden olduğu alerjik bir hastalıktır.

Otoimmün hastalıklarda, bağışıklık sistemi vücudun kendine ait olan bazı dokuları yabancı gibi algılayarak bunlara karşı antikor üretir ve bu, dokulara zarar verir.

Pnömokonyoz, genellikle bazı özel iş koşullarında çalışan kişilerde inorganik toz ya da zerrecikli maddenin akciğerlerde depolanması ve buna bağlı olarak gelişen doku reaksiyonu ile ilgili durumdur. Asbestos ve silikoz bu gruba giren hastalıklardandır.

Silikoz, serbest silis taneciklerinin (Kristal kuvars) solunum yoluyla alınması sonucu meydana çıkan, sanayi parçacıklarının yol açtığı ağır bir hastalıktır. Madencilik, taş kesme, taşocağı çalışmaları (özellikle granit), yol ve bina inşaatı, dinamitle kayaları patlatma ve çiftçilik, serbest silise sunuk bırakan mesleklerdir. Belirtilerin meydana gelmesi için genellikle 15-20 yıl bu parçacıklara sunuk kalmak gerekir. Fakat silise yoğun şekilde sunuk kalınan kapalı alanlarda patlatma, yüksek kuvars içeren kayaları delerek tünel açmak ve temizleme tozu imalatı gibi işlerde çalışan korumasız işçiler bir yıldan kısa bir sürede silikoza tutulabilirler.

Verem, (Tüberküloz) olarak da adlandırılan verem hastalığı insanlık tarihinin ilk çağlarından itibaren görülen en eski hastalıklardan birisidir. Verem esas olarak akciğerleri tutan ve bunun yanı sıra diğer birçok organda da yerleşebilen Mycobacterium Tuberculosis (Koch basili) mikrobunun oluşturduğu bir hastalıktır. Bağışıklık sistemi hücreleri savaşmalarına karşın mikropların tamamını genellikle öldüremez. Basiller akciğerlerde yuvalar oluşturmasına neden olur. Verem en çok

omurga, kalça kemikleri, lenf bezleri, böbrekleri etkiler. Hastalığı, yalnızca akciğer veremi olan kişiler yayabilir. Bu kişilerin öksürmesi, konuşması ve hapşırması sonucu mikroplar damlacık şeklinde havaya atılırlar. Ortamda bulunan diğer sağlıklı kişiler havada asılı kalan bu mikropları soluk alırken akciğerlerine alırlar. Kaşık, çatal, bardak gibi eşyalardan hastalık bulaşmaz. Verem mikrobu vücuda girdikten sonra uzun süre hastalık yapmadan kalabilirler. Bu dönemde vücut tarafından oluşturulan verem mikrobu bulaştığını genellikle bilmez [7].

#### **1.4.2.1 Dermatit Hastalığı**

Dermatit hastalığı ile ilgili birkaç tarihsel gelişim

- 1900-1905 Yılları arasında, Paris metrosunun yapımı sırasında işçilerin %30-50'sinin özellikle ellerinde egzama gözlemlendi. Bu yeni egzama türüne “gale du ciment”: “çimento menşeli uyuz hastalığı” ismi verildi.
- 1925'te Londra metrosunun yapımı sırasında bir çok işçi egzamaya maruz kaldı.
- 1940'lı yıllarda heksavalent kromun (krom solüsyon testi ile ortaya çıkartılabilen) çimento egzamasına neden olduğu düşünülüyordu. Krom tuzları deride bulunan proteinlerle birleşerek alerjik bir durum ortaya çıkarmaktadır. Bunlarla birlikte çimentonun alkali bir toz olması dermatite neden olmaktadır.
- 1950'de, Dermatologica, 1950:100 p:207-15'te yayınladıkları “test épicutanes aux bichromates positifs dans l'eczéma au ciment” adlı makalelerinde, H.Jaeger ve Pelloni, ilk defa suda çözünen kromat varlığından bahsettiler ve bunun çimentodan kaynaklanan egzamayla bağlantısını gösterdiler.



**Resim 1.3.** Dermatit hastalığı 1



**Resim 1.4.** Dermatit hastalığı 2



**Resim 1.5.** Dermatit hastalığı 3



**Resim 1.6.** Dermatit hastalığı 4



**Resim 1.7.** Dermatit hastalığı 5



**Resim 1.8.** Dermatit hastalığı 6



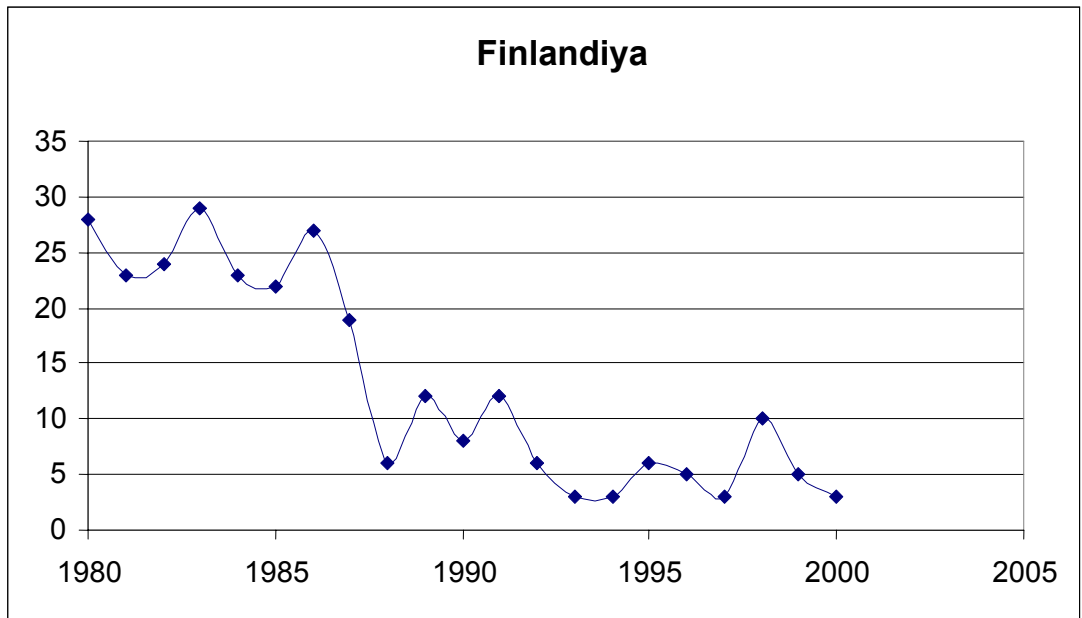
### 1.5. Avrupa Ülkelerinde Durum

Takip eden bilimsel çalışmalar sonucunda, bazı ülkeler çimentoların içerdiği suda çözünen  $Cr^{+6}$  miktarına sınırlama getirdiler.

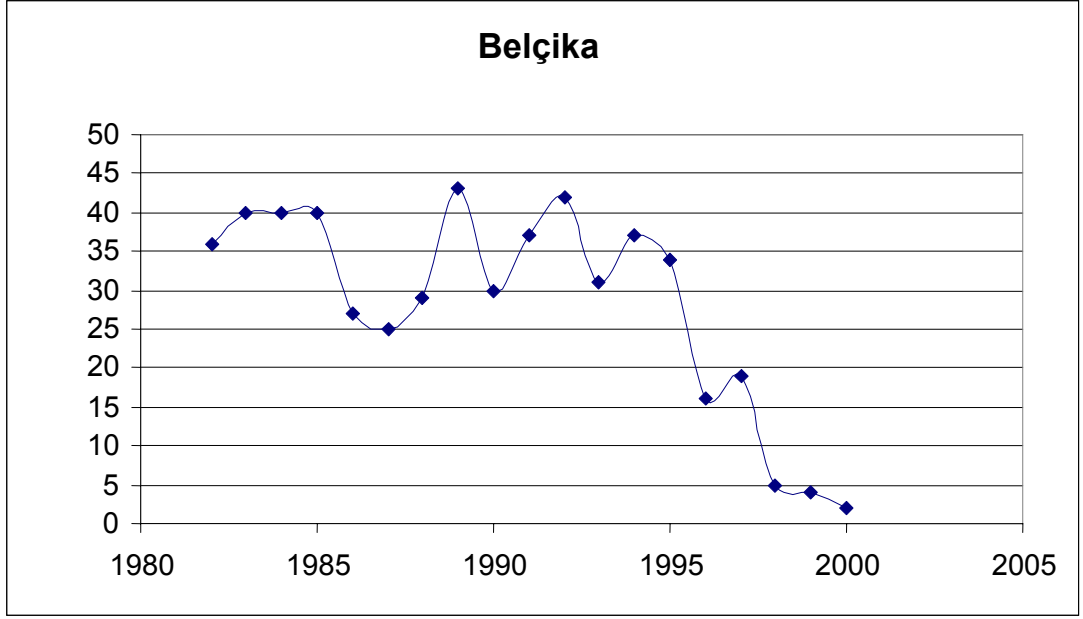
**Çizelge 1.6.** Bazı Avrupa Ülkelerinin  $Cr^{+6}$  miktarına getirdikleri sınır ve tarihleri

Danimarka	Kasım 81	max: 2 ppm
Norveç	Ekim 87	max: 2 ppm
İsveç	Mart 89	max: 2 ppm
Finlandiya	Haziran 86	max: 2 ppm
İzlanda	Ocak 91	max: 2 ppm
Almanya	Haziran 99	max: 2 ppm

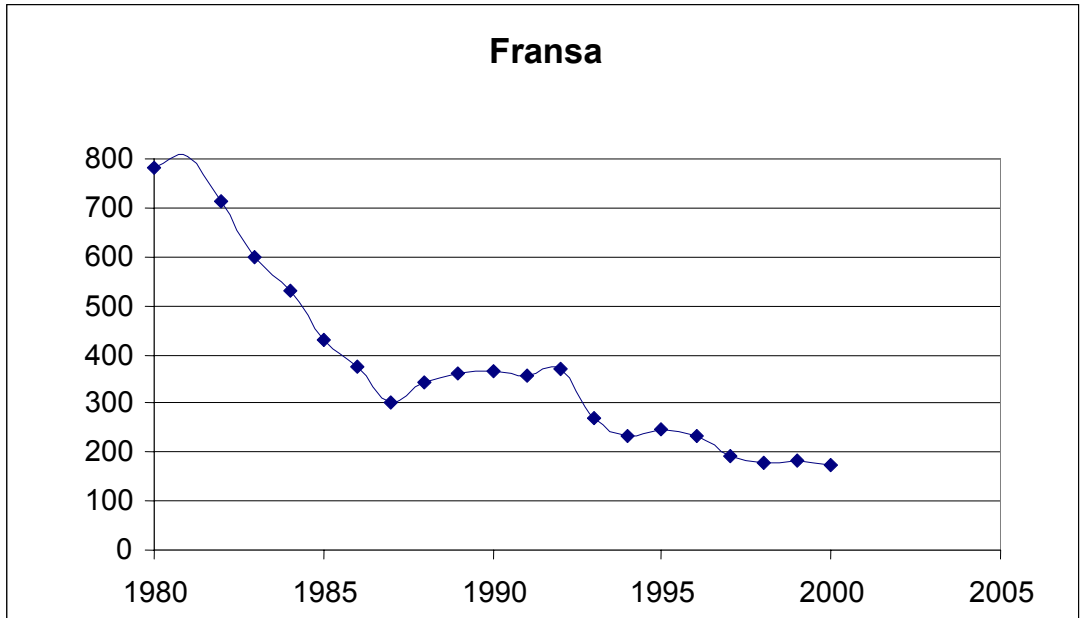
Bazı Avrupa Ülkelerinde yıllara göre dermatit vaka sayısının yıllara göre değişim tabloları aşağıda gösterilmiştir.



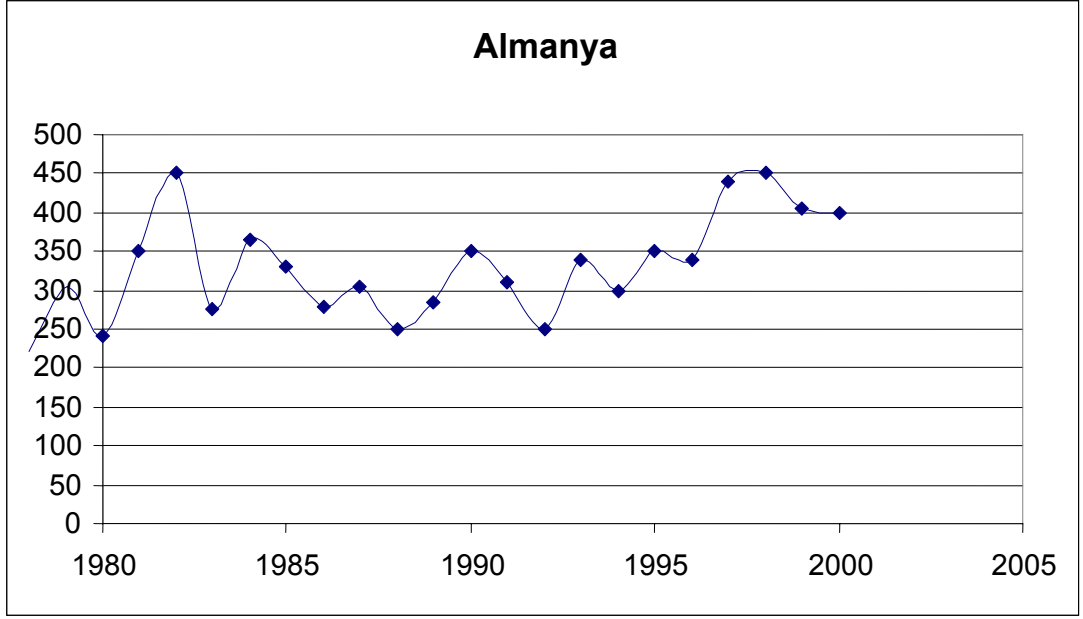
**Şekil 1.1.** Finlandiya’da dermatit vakası görülme sayısının yıllara göre değişimi tablosu



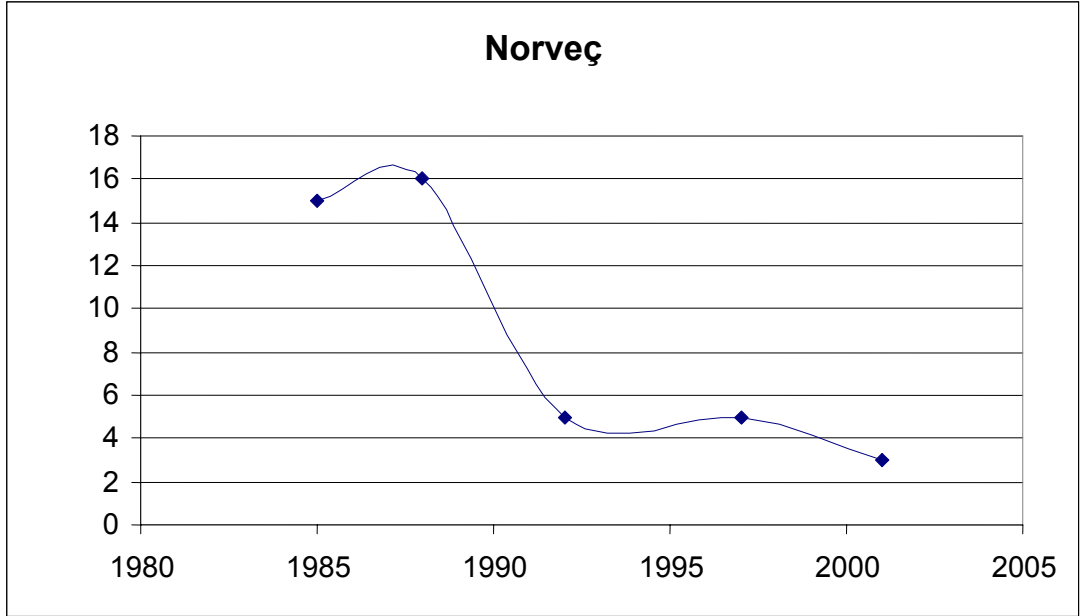
**Şekil 1.2.** Belçika’da dermatit vakası görülme sayısının yıllara göre değişimi tablosu



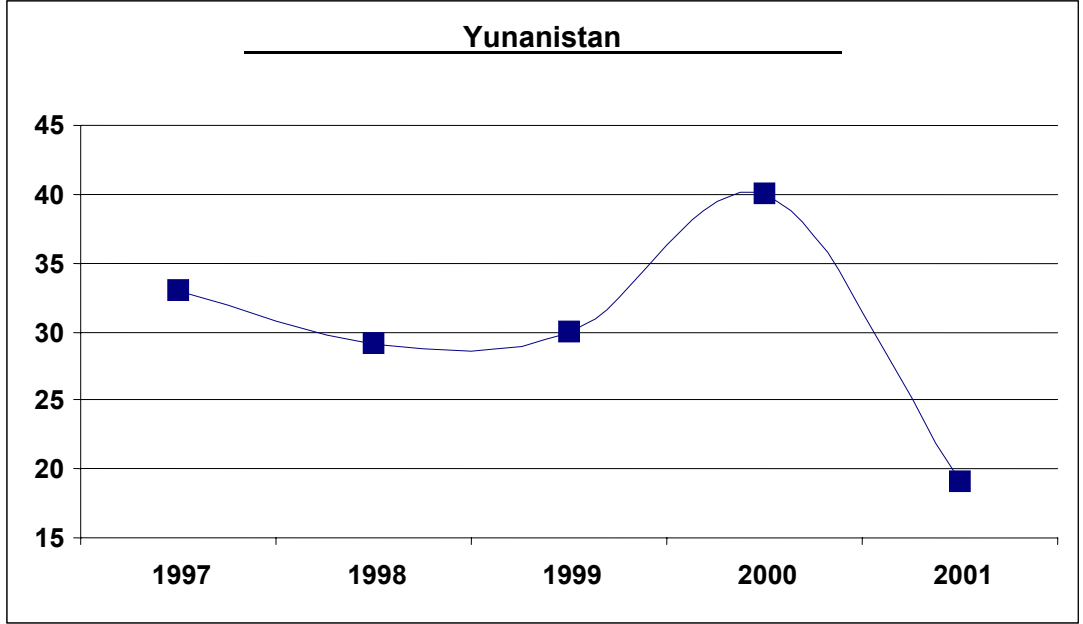
**Şekil 1.3.** Fransa’da dermatit vakası görülme sayısının yıllara göre değişimi tablosu



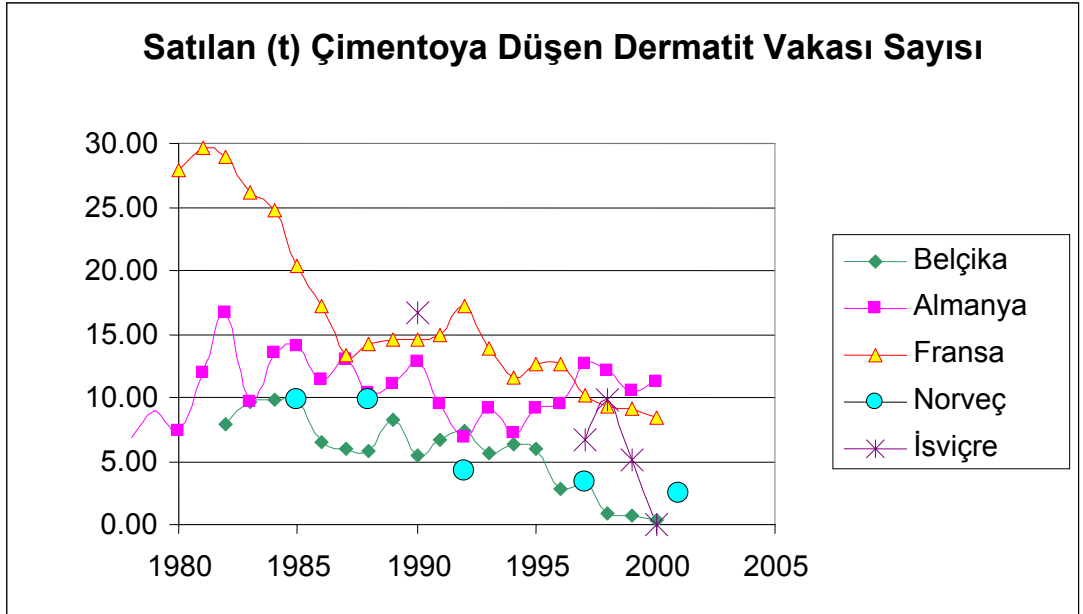
**Şekil 1.4.** Almanya’da dermatit vakası görülme sayısının yıllara göre değişimi tablosu



**Şekil 1.5.** Norveç’te dermatit vakası görülme sayısının yıllara göre değişimi tablosu



**Şekil 1.6.** Yunanistan’da dermatit vakası görülme sayısının yıllara göre değişimi tablosu



**Şekil 1.7.** Bazı Avrupa Ülkelerinde görülen dermatit vakası sayısının satılan çimento miktarına oranı

## 1.6. İlgili AB Direktifi

76/769/EEC no'lu direktifi tadil eden 2003/53/CE no'lu ve 18 Haziran 2003 tarihli AB direktifi, 17.07.2003 tarihli AB Resmi Gazetesinde yayınlanmış ve 17 Ocak 2005 tarihinde tüm AB ülkelerinde mecburi olarak yürürlüğe girmiştir.

Bu direktifte, diğer konulara ilaveten, piyasaya arz olunan satış çimentolarının içerdiği suda çözünen  $Cr^{+6}$  miktarıyla ilgili bir sınırlama yer almaktadır.

Direktifte: “Çimento hidrate olduğunda, eğer çözünebilir  $Cr +6$  seviyesi çimentonun toplam kuru ağırlığından % 0,0002 (2 ppm) fazla olursa, çimento ve çimento içerikli malzemeler piyasada kullanılamaz veya yer alamaz.” denmektedir.

Bu direktife göre 17 Ocak 2005 tarihinden beri suda çözünen  $Cr^{+6}$  miktarı 2 ppm'den fazla olan çimentolar AB pazarına sunulamamaktadır.

Bununla birlikte, çimentonun kullanımında deriyle temas yoksa, yani proseste her şey makinalar vasıtasıyla gerçekleştiriliyorsa, bu gibi durumlarda direktif hükümleri uygulanmayabilecektir.

Diğer taraftan, söz konusu direktife göre, çimento üretiminde,  $Cr^{+6}$  miktarını 2 ppm'in altına düşürmek amacıyla indirgeyiciler kullanılmışsa, paketleme tarihi, stoklama koşulları ve uygun stoklama süresi ambalaj üzerinde açıkça belirtilmelidir. Uygun stoklama süresinden, indirgeyici unsurun aktif kalma süresi ifade edilmektedir [8].

## 1.7. Çimentoda Kromat Miktarını Düşüren Faktörler

Portland çimentosunda bulunan suda çözünen kromat miktarı, teorik olarak, hammadde kompozisyonunun değiştirilmesi, üretim prosesinin değiştirilmesi, krom içermeyen maddelerle çimentonun seyreltilmesi, çökeltme veya indirgeme gibi yöntemlerle azaltılabilir veya ortadan kaldırılabilir. Şu anda, işe yarar tek yöntem, demir sülfat katılmasıyla indirgeme gibi gözükmektedir. Binde 2 düzeyinde demir sülfat beslemesiyle tüm suda çözünen kromat indirgenip, çökeltip, 15  $\mu g$  Cr/g

çimento seviyelerine düşürülebilmektedir. Çalışmalar, bu yöntemin pratik uygulamalarının geliştirilmesi üzerine sürmektedir.

Krom bileşiklerine hassas insanlarda alerji ve cilt hastalıklarına, çimentoda sadece, suda çözünen kromat bileşiklerinin yol açtığı saptanmıştır. Çimentonun alkalinitesine bağlı olarak sadece +6 değerlikli krom (yani kromat) çözünebilir. Buna rağmen, +3 değerlikli krom da alerjiktir ve insan derisinin normal şartlarda çimentoyu +3 değerlikli kromun çözünebilecek hale gelmesine yetecek şekilde nötralize edip edemeyeceği kesin değildir.

Çimentodaki krom miktarını azaltmak veya ortadan kaldırmak için teorik olarak aşağıdaki metotlar tavsiye edilmektedir:

1. Hammaddeden, fırın tuğlalarından veya öğütmeden gelen kromatın eliminasyonu:

Hammaddedeki +3 değerlikli krom miktarı çok değişken seviyelerde olabilir. Pratikte, özellikle büyük miktarlar söz konusu olduğunda, krom muhteviyatı düşük malzeme seçimi çok zor olmaktadır.

Döner fırınlarda kullanılan iki cins tuğla çeşidi vardır. Biri yüksek miktarda +3 değerlikli krom katkılı magnezit tuğla, diğeri de çok az veya sıfır krom içeren dolomit tuğladır. Fakat çok yeni örülmüş olması dışında, döner fırın tuğlaları ortama kayda değer miktarlarda krom yaymazlar. Belli bir süre sonra zaten tuğlaların üzeri kalıcı bir klinker tabakasıyla örtülmüş olacaktır.

Hammaddenin öğütümü esnasında, değirmen içindeki krom-nikel bilyalardan az miktarda kromun malzemeye karışması olağandır. Bu krom, fırında pişme esnasında oksitlenebilir, fakat klinker öğütümü esnasında bilyalardan gelen krom için böyle bir olay söz konusu olamaz. Bazı tesislerde, çıkma tuğlalar hammaddeyle birlikte öğütülüp, yüksek miktarlarda kromun çimentoya nüfuzuna yol açmaktadır. Doğal olarak, bu yöntemden kaçınılmalıdır.

## 2. Döner fırında oksidasyonun azaltılması:

Önceleri, dik fırınlarda fazla hava olmadan portland çimentosu üretiminde kullanılan ve hala kalsiyum alüminatlı çimento üretiminde kullanılan proseste, yok denebilecek kadar az krom oksidasyonu söz konusudur. Buna rağmen, teknik nedenlerden dolayı çimento üretiminde, modern döner fırınlarda, mutlaka fazla hava kullanımı gereklidir.

## 3. Uzun süreli pişirme:

Yüksek sıcaklıklarda, kalsiyum kromat kararlı bir yapıya sahip değildir. Klinkerin, 1400°C'de 3 saat pişirilmesi esnasında krom muhteviyatının 10 dan 1 µg Cr/g seviyelerine düştüğü görülmüştür. Teknik açıdan, böyle bir pişirme prosesi, rutin bir proseste mümkün değildir; çünkü bu, klinker kalitesinde başka değişikliklere de yol açacaktır.

## 4. Az miktarda suda çözünen sülfat kullanımı:

Klinkerde suda çözünen sülfat miktarının azaltılmasıyla (ör: alçısız çimento), suda çözünen kromat miktarı da, oldukça düşük alkali içerikli hammaddenin kullanımıyla azaltılacaktır. Fakat bu, pratik ve ekonomik zorluklara yol açacaktır.

Alçı, yani kalsiyum sülfat, teknik nedenlerle her zaman klinkere katılmalıdır; bu şekilde de çimento içinde her zaman çözgün sülfat bulunacaktır. Eğer, çimento sadece alçıdan gelen çözgün sülfat içeriyorsa, krom muhteviyatı da genelde 5 µg Cr/g'dan az olur.

## 5. İlave katkı maddeleriyle seyreltme:

Puzolanik maddeler ve izabe fırınlarından gelen cüruf gibi +6 değerlikli krom içermeyen maddelerin katılmasının krom muhteviyatı üzerindeki etkisi, yapılan çalışmalarda gözlenmiştir.

## 6. Çökeltme:

Kromatın, baryum ve kurşun gibi maddelerle çökeltilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada, söz konusu yöntem de yapılan araştırmalar dâhilindedir.

## 7. İndirgeme:

Askorbik asit ve kükürt içeren bileşiklerle krom indirgenmesi yöntemi, yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir.

Demir sülfatın, teknik ve dermatolojik nedenlerle indirgeme kapasitesi daha önceki çalışmalarda göz önünde bulundurulmuştur.

## 8. Bağlama:

İyon değiştiricilerin (iyon eşanjörü) reçinelerinin, kromatı bağlayıcı özelliği olduğu tespit edilmiştir. EDTA da (etilen diamin tetra asetik asit) aynı şekilde kullanılmıştır.

### **1.8. Cr<sup>+6</sup> tayin ve bertaraf çalışmaları**

#### **1.8.1. Su ekstraktında kromun tayini**

5 gram çimento 50 ml saf su ile 15 dakika karıştırılıp süzildükten sonra, çözelti 100 ml su ile yıkanıp, ekstrakt, krom miktarının belirlenmesi için Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (Perkin-Elmer 303) tarafından emilir. 6 değerlikli kromun 3 değerlikli kromdan ayrı tayini için krom, atomik absorpsiyon spektrofotometresinde analiz edilmeden önce 8,0 pH'da amonyum-pirolidin-dikarbonat ile metil-iso-bütülketon ile çözüldükten ekstrakte edilir.

Tüm analizler birden fazla kez tekrarlanıp sonuçlar  $\mu\text{g Cr/gr}$  çimento cinsinden belirlenir.



### **1.8.2. Katkı maddesiyle seyreltme**

1 birim izabe fırını cürufu veya herhangi bir puzolanik madde, 1 gramında 15 µg suda çözünen kromat içeren 2 birim çimento ile karıştırılır. Her iki karışımda da 10 µg Cr/g bulunmuştur. Sonuç olarak, herhangi bir indirgenme olmadığı, fakat malzemenin seyreltilmiş olmasından dolayı krom miktarında azalma meydana geldiği görülmüştür. Bazı cüruf örnekleri, di-fenil-karbasit ve sülfürik asit kullanılarak kolorimetrik metotlar uygulandığında hatalı değerlerin bulunmasına yol açan ve asidik ortamda kromu indirgeyen sülfidleri içermektedir. Bu yüzden, hali hazırda yapılan araştırmalarda krom, alkalik ortamlarda tayin edilmeye çalışılmaktadır.

### **1.8.3. Çökeltme**

1 gramında 10 µg Cr içeren Portland Çimentosu'na %5 oranında baryum hidroksit katılmıştır. Karışımda suda çözünen kroma rastlanmamıştır. Sonuç olarak tam çökeltme üzerine hazırlanan rapor onaylanmıştır.

Aynı şekilde, 1 gramında 10 µg Cr içeren Portland Çimentosu'nun üzerine %5 oranında kurşun asetat eklendiğinde, karışımda suda çözünen kromat kalmadığı tespit edilmiştir. Bu rapor da, çökeltmenin tam anlamıyla gerçekleştiği sonucuna varılarak onaylanmıştır.

### **1.8.4. İndirgeme**

- a. 13 µg/g suda çözünen krom içeren çimentoya %5 seviyesinde askorbik asit katılmasıyla kromat miktarı 6 µg Cr/g'a düşürülmüştür.
- b. 13 µg/g suda çözünen krom içeren çimentoya %5 seviyesinde sodyum-thio-sülfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) katılmasıyla kromat miktarı 9 µg Cr/g'a düşürülmüştür.

- c. 13 µg/g suda çözünen krom içeren çimentoya %5 seviyesinde sodyum-meta-bisülfid ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) katılmasıyla kromat miktarı 6 µg Cr/g'a düşürülmüştür.
- d. 10 µg/g suda çözünen krom içeren çimentoya değişik derişimlerde %0,2 seviyesinde sodyum-dithionit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) katılmasıyla mevcut kromat tamamıyla indirgenmiş ve çökeltilmiştir.
- e. Çizelge 1.7'de belirtilen değerlerde suda çözünen krom içeren çimentoya, yine aynı tabloda belirtilen oranlarda ve değişik derişimlerde yedi sulu demir sülfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ve demir-amonyum-sülfat -Mohr tuzu- ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) katılmasıyla mevcut kromat tamamıyla indirgenmiştir. Filtre edilmiş çözeltide, tamamıyla +3 değerlikli hale indirgenmiş krom alkalitik ortamda çökeltilmiş olduğundan, hiç bir kromat muhteviyatına rastlanmamıştır [9].

**Çizelge 1.7.** Çimentodaki  $\text{Cr}^{+6}$ 'yı tamamen indirgemek için gerekli demir sülfat miktarı (Örnek)

Çimento Numunesi	Çimentoda bulunan suda çözünen $\text{Cr}^{+6}$ miktarı (µg /g)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (% besleme)	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (% besleme)
No	(µg /g)	(% besleme)	(% besleme)
1	2	0,10	0,25
2	15	0,20	0,50
3	13	0,20	0,50
4	40	0,25	

## 1.9. Muhtemel Cr<sup>+6</sup> İndirgeyiciler

Bu çalışma, Demir II sülfatla birlikte fiyatları ve temin edilebilirlikleri oldukça uygun olan, sodyum ditiyonit, sodyum metabisülfid ve sodyum tiyosülfat indirgenlerinin çimentolardaki Cr (VI) indirgenmesindeki koşullarını ve verimlerini araştırmak amacıyla yapılmıştır.

### a. Malzeme

Deneyleerde kimyasal indirgenler, farklı oranlarda Cr VI içeren çimentolar, referans (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ve Kromat indikatörü kullanılmıştır. Kimyasal indirgen olarak analitik kalitede demir (II) sülfat heptahidrat, sodyum ditiyonit, sodyum metabisülfid ve sodyum tiyosülfat kullanılmıştır. Kimyasal indirgenlerin özellikleri ise etiket bilgilerinden alınmıştır (Çizelge 1.8).

**Çizelge 1.8.** Kimyasal indirgenler ve özellikleri

Kimyasal indirgen	Formülü	Molekül ağırlığı	Saflık (%)
Demir (II) sülfat hepta hidrat	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	278,02	99,5
Sodyum ditiyonit	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	174,09	85
Sodyum metabisülfid	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	190,09	98
Sodyum tiyosülfat	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	248,19	99

Çimentolar Şanlıurfa ve Çimentaş Çimento Fabrikalarından temin edilen CEM I 42,5 çimentosudur. Çimentolar A1 ve A2 olarak adlandırılmıştır. Kimyasal analizleri ARL marka 8680+ model XRF cihazı ile yapılmış mineralojik yapısı ise Bogue formülünden hesaplanmıştır. Çimentoların Cr VI içerikleri Hach marka DR 2500 model UV spektrometre ile belirlenmiştir.

**Çizelge 1.9.** Çimentoların kimyasal, mineralojik analizleri ve Cr VI içerikleri

Madde	A1 Çimentosu	A2 Çimentosu
<b>Kimyasal Bileşim (%)</b>		
SiO <sub>2</sub>	20,5	19,51
AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,78	4,71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,17	3,92
CaO	65,86	64,11
MgO	1,6	1,09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,22	0,07
K <sub>2</sub> O	0,6	0,8
Na <sub>2</sub> O	0,08	0,24
SO <sub>3</sub>	1,97	2,88
L.O.I.	1,17	2,67
C <sub>3</sub> S	65,53	61,92
C <sub>2</sub> S	9,36	9,24
C <sub>3</sub> A	7,3	5,85
C <sub>4</sub> AF	9,6	11,93
F.CaO	1,1	1,3
<b>Cr(VI) Muhteviyatı (ppm)</b>		
Cr(VI)	52	12

**b. Metot**

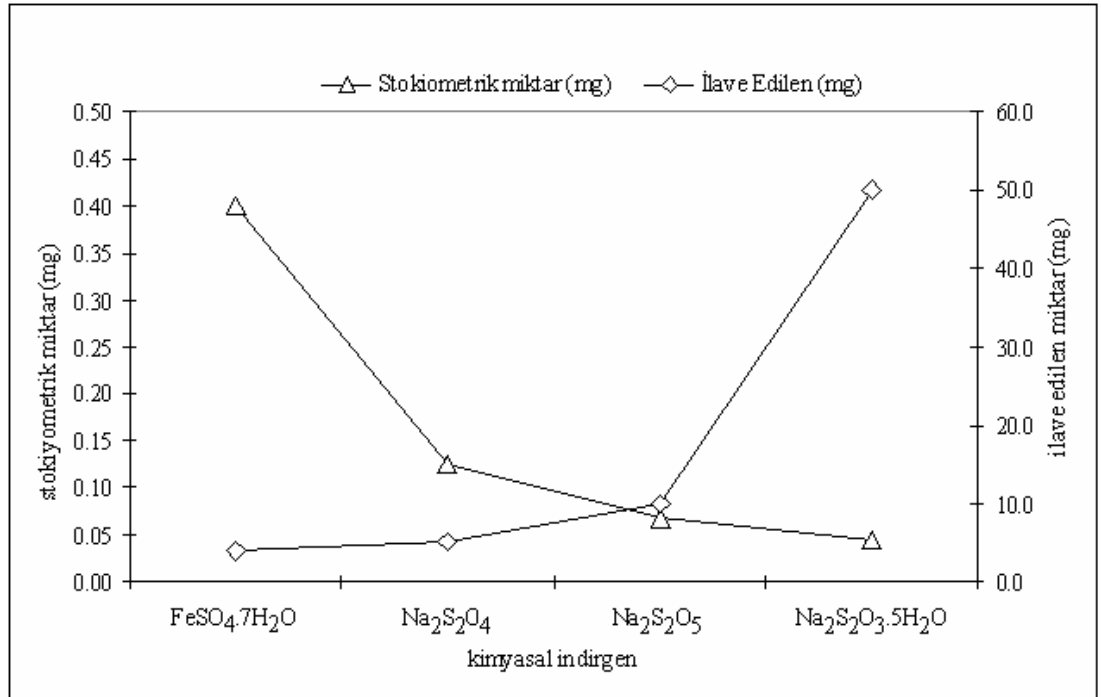
Kimyasal indirgenlerin referans (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ve çimento süspansiyonlarındaki Cr VI'yı indirgeme kapasitelerinin belirlenmesi prEN 196-10:2004 [10] standardı ile 3 aşamada yapılmıştır. Bu aşamalar,

- a) Kimyasal indirgenlerin referans potasyum dikromat (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) karşısında indirgeme kapasitelerinin belirleme testleri

- b) Kimyasal indirgenlerin çimento süspansiyonlarında (pasta) Cr VI'yı indirgeme verimliliklerinin tespit testleri
- c) Cr VI'yı indirgeyen kimyasal indirgenlerin etkinlik süresinin belirlendiği raf ömrü testleri.

### 1.9.1. Kimyasal indirgenlerin referans karşısında indirgeme kapasitesi

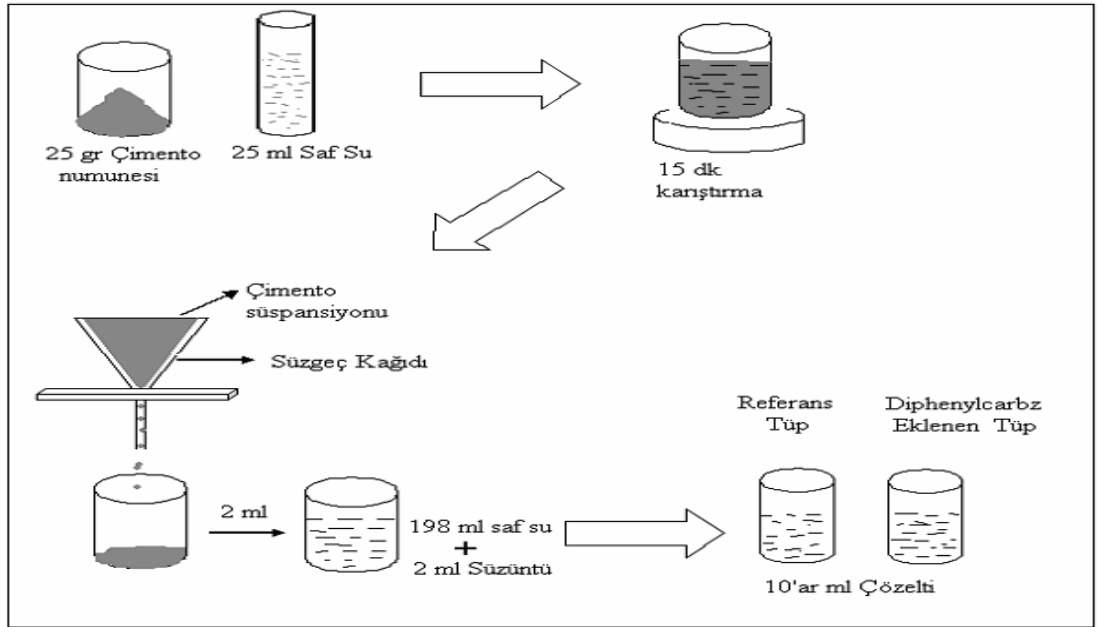
Kimyasal indirgenlerin Cr VI'yı indirgeme kapasitesini belirlemek için 0,25 ppm (mg/L) Cr VI içeren referans çözeltisinden ( $K_2Cr_2O_4$ ) ayrı ayrı 4 tane 100 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. Deneye başlamadan önce referans çözeltisindeki 0,25 ppm Cr VI'yı 0,02 ppm'e indirgenmesi için gerekli kimyasal indirgenlerin miktarı reaksiyonlardan hesaplanmıştır (stokiyometrik miktar). Daha sonra balon jojelere 0,02 ppm Cr VI miktarı okununcaya kadar kimyasal indirgen ilave edilerek 2-3 dakika karıştırılmış ve 15 dakika beklenerek ölçümler yapılmıştır (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. Kimyasal indirgenlerin indirgeme kapasiteleri

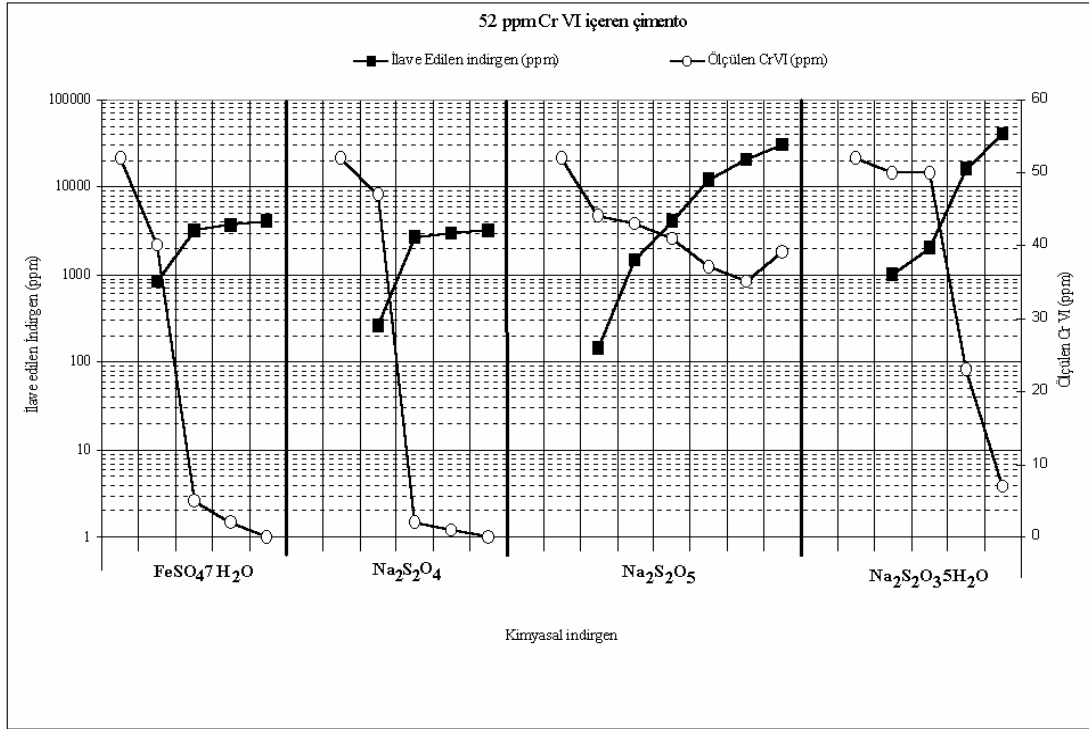
### 1.9.2. Çimento süspansiyonları ile yapılan deneyler

Bu deneylerde farklı oranlarda Cr VI içeren A1 (52 ppm) ve A2 (12 ppm) çimentoları kullanılarak Danimarka standardı DS1020 ye göre yapılmıştır. Deneyde 25 g çimento ve 25 mL saf su 100 mL'lik behere koyularak manyetik karıştırıcıda 15 dakika karıştırılmıştır. Hazırlanan bu karışım Buncher hunisinde beyaz bant süzgeç kağıdı ile vakum ortamında süzölmüştür. Süzütüden 1 pipet ile 2 mL alınmış ve 198 mL saf su ilave edilerek 200 mL ye tamamlanmıştır ve bu şekilde süzütü 1/100 oranında seyreltilmiştir (Şekil 1.9).

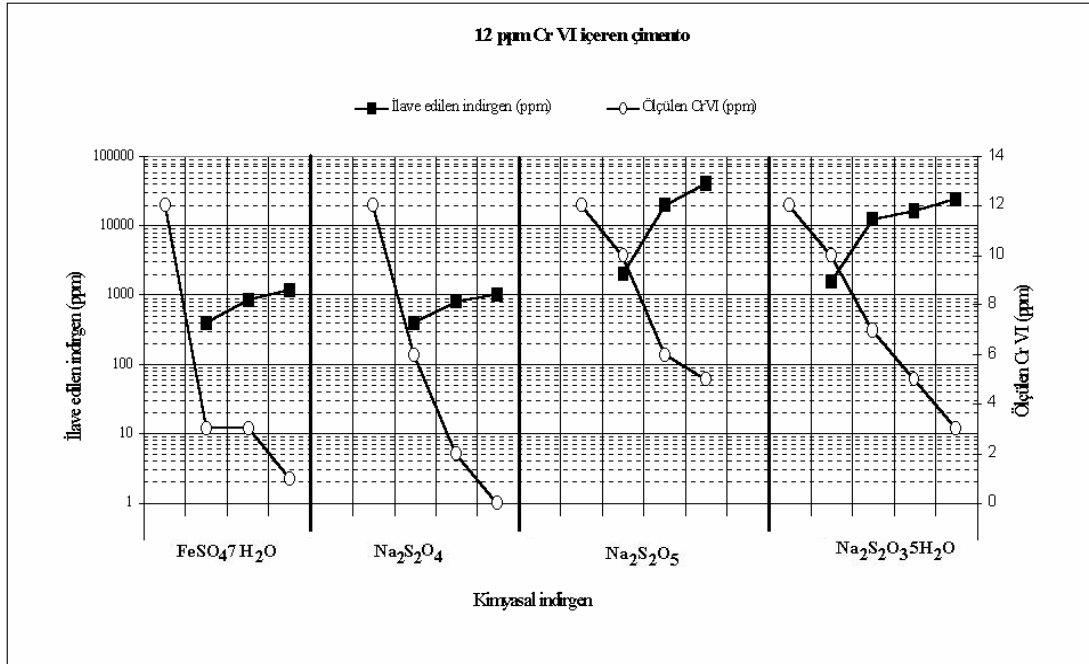


Şekil 1.9. Çimento süspansiyonlarında Cr VI ölçümü deneyleri

A1 ve A2 çimentolarında kimyasal indirgenler başlangıçtaki 25 g çimento içine ilave edilerek (ilave edilen indirgen) ve spektrometreden okunan değerler (ölçülen Cr VI) olarak her iki çimento süspansiyonu için belirlenmiştir (Şekil 1.10-1.11).



**Şekil 1.10.** A1 çimentosunda ilave edilen indirgen miktarına göre ölçülen Cr VI değerleri



**Şekil 1.11.** A2 çimentosunda ilave edilen indirgen miktarına göre ölçülen Cr VI değerleri

### 1.9.3. Raf ömrü deneyleri

Bu deney 2003/53/EC direktifinde belirtildiği gibi pr EN 196-10:2004'e göre indirgenlerin etkinliklerini korudukları stoklama sürelerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Deneylerde çimento süspansiyonlarında iyi indirgeme özelliği gösteren Demir (II) sülfat, Ditiyonit ve A1 çimentosu kullanılmıştır. 25 g çimentoya 2 ppm e indirgemek için gerekli indirgenler ilave edilerek 20 dakika 100 °C'lik bir etüvde bekletilmiş ve daha sonra havasız bir ortamda 22 °C sıcaklıkta 30, 60 ve 90 günde ölçülmek üzere bekletilmişlerdir (Çizelge 1.10).

**Çizelge 1.10.** Seçilen indirgenlerin raf ömrü testleri

Seçilen İndirgenler	İlave edilen indirgen		Cr(VI) Miktarı (ppm)			
	g	ppm	0 gün	30 gün	60 gün	90 gün
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,1	4000	0	1	0	2
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,08	3200	0	2	8	9

Sonuç olarak;

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

K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> çözeltisiyle yapılan deneylerde her bir indirgenin Cr VI'yı indirgeme kapasitelerinin olduğu ancak demir (II) sülfat heptahidrat ve sodyum ditiyonit, diğer indirgenlere göre daha verimli oldukları anlaşılmıştır.

A1 ve A2 çimento numuneleriyle yapılan deneylerde, demir (II) sülfat heptahidrat, ve sodyum ditiyonitin Cr VI'yı 2 ppm altına indirgedikleri görülmüştür. Sodyum ditiyonitin demir (II) sülfat heptahidrat göre daha düşük oranlarda Cr VI'yı indirgemesi onun daha verimli bir indirgen olabileceğini göstermiştir. Her iki çimento numunesinde de sodyum metabisülfat ve sodyum tiyosülfat'ın Cr VI'yı çok

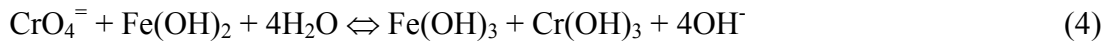


az miktarlarda indirgemesi, onların çimentoda Cr VI giderilmesi için kullanılamayacağını göstermiştir.

Raf ömrü deneylerinde Cr VI giderilmesi için kullanılan indirgenlerden demir (II) sülfat heptahidrat'ın sodyum ditiyonite göre daha kararlı olduğu görülmüştür. Sodyum ditiyonit stoklama için geçen sürede çabuk etkilenip indirgeme verimliliğini yitirdiği gözlenmiştir.

Sonuç olarak; çimentolu sistemlerde Cr VI'nın indirgenmesi için kullanılan indirgenlerden demir (II) sülfat heptahidrat diğer indirgenlere göre daha verimli ve daha kararlı olduğu görülmüştür. sodyum ditiyonit az miktarlarda kullanılarak Cr VI giderilmesinde verimli gözükse de raf ömrü süresinde indirgeme verimini kaybettiğinden kullanımı uygun görülmemektedir. Sodyum metabisülfite ve sodyum tiyosülfat'ın Cr VI'yı çok az miktarlarda indirgemesi onların çimentoda Cr VI giderilmesi için kullanılamayacağını göstermiştir [11].

### 1.10. İndirgeme Reaksiyonları



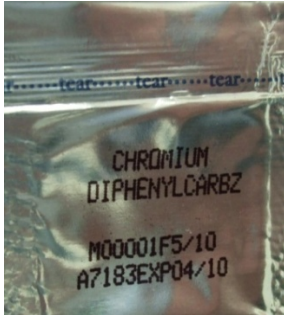
## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Cr<sup>+6</sup> Tayini

Çimentoş İzmir Çimento Fabrikası Laboratuvarlarında yapılan deneylerde Cr<sup>+6</sup> içeren klinker ve bu klinker ile yapılan yurt içi satış CEM I 42,5 R ve FeSO4 ilavesi ile Cr<sup>+6</sup>'sı bertaraf edilmiş ihracat CEM I 42,5 R çimentolarının X-Ray analizleri ve Cr<sup>+6</sup> tayinleri yapılmıştır.

#### 2.1.1. Deneyde Kullanılan Madde ve Cihazlar

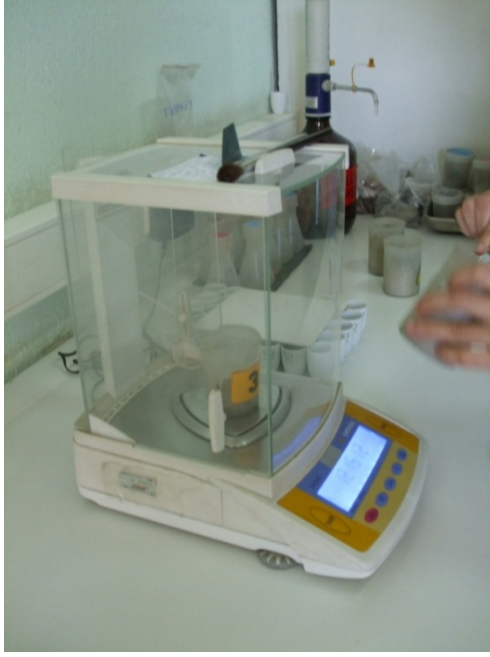
- Hassas terazi (Sartorius Marka, 0,0001g hassasiyetli)
- Beher (250 ml'lik)
- Manyetik karıştırıcı
- Buncher hunisi
- Klinker
- Çimento (CEM I 42,5 R)
- Saf su (Analitik saflıkta)
- İndikatör (HACH Marka, Diphenil Carbz)
- Spektrofotometre (HACH Marka, Lange DR2800 Model)



**Rsim 2.1.** İndikatör, Diphenil Carbazid

### **2.1.2.Deneyin yapılışı**

Deney, Danimarka standardı DS1020 [12]'ye göre yapılmıştır. Deneyde 25 g çimento ve 25 mL saf su 100 mL'lik behere koyularak manyetik karıştırıcıda 15 dakika karıştırılmıştır. Hazırlanan bu karışım Buncher hunisinde beyaz bant süzgeç kağıdı ile vakum ortamında süzölmüştür. Süzöntüden 1 pipet ile 2 mL alınmış ve 198 mL saf su ilave edilerek 200 mL ye tamamlanmıştır ve bu şekilde süzöntü 1/100 oranında seyreltilmiştir. Daha sonra bu çözelti iki tüpe alınıp, birisi referans çözelti olarak diğeri de indikatör ilavesi ile spektrofotometreye yerleştirilerek Cr+6 değerleri okunmuştur. İndikatör olarak Diphenilcarbuz kullanılmıştır.



**Resim 2.2.** 25 g imento numunesi



**Resim2.3.** 25 ml saf su



**Resim 2.4.** 15 dk karıştırılır.



**Resim 2.5.** Süzülür.



**Resim 2.6.** 2 ml süzüntü + 198 ml saf su çözelti



**Resim 2.7.** Referans ve indikatörlü



**Resim 2.8.** Spektrofotometreye yerleştirilir.



**Resim 2.9.** Değer okunur.

### 2.1.3. Analiz Sonuçları

Çizelge 2.1. Klinker ve Çimento Analizleri

	<b>Klinker</b>	<b>CEM I 42,5 R (Cr<sup>+6</sup> mevcut)</b>	<b>CEM I 42,5 R (Cr<sup>+6</sup> bertaraf edilmiş)</b>
AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,67	5,08	4,92
CaO	66,43	64,24	64,22
Cl	0,003	0,006	0,006
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,78	3,39	3,43
K <sub>2</sub> O	0,85	0,8	0,76
MgO	0,14	0	0
Na <sub>2</sub> O	0,34	0	0
SO <sub>3</sub>	0,53	2,72	3,16
SiO <sub>2</sub>	20,9	18,52	18,46
S.M.	2,21	2,19	2,21
A.M.	1,5	1,5	1,43
K.S.T.	98,16	103,79	103,82
C <sub>3</sub> S	62,76	67,19	74,16
C <sub>2</sub> S	12,58	2,41	3,01
C <sub>3</sub> A	8,64	7,71	7,24
C <sub>4</sub> AF	11,5	10,31	10,44
F.CaO	1,3	1,68	0
Blaine	2900	3500	3400
<b>İlave Edilen (%) FeSO<sub>4</sub></b>			
FeSO <sub>4</sub>	0	0	3,89
<b>Cr<sup>+6</sup> Muhteviyatı (ppm)</b>			
Cr(VI)	23,9	11,2	0,6

## 2.2. FeSO<sub>4</sub> ile İndirgeme



**Resim 2.10.** Ticari Demir Sülfat



**Resim 2.11.** Demir Sülfat

### 2.2.1. Farklı Demir Cevherleri İle İndirgeme

Aşağıda Çimentaş İzmir Çimento Fabrikası'nda, A ve B firmalarına ait iki tip Demir Sülfatın aktivite kıyaslamaları gösterilmiştir. Deneme çalışmaları katkı miktarının en az olduğu CEM I 42,5 tip çimento ile yapılmıştır.

**Çizelge 2.2.** A Firması'nın demir cevheri ile üretilen klinker

Çalışma Saati	Değirmen Tonajı	FeSO <sub>4</sub> miktarı (t/h)	FeSO <sub>4</sub> kullanımı (%)	Cr <sup>+6</sup> (ppm)
00:00 – 01:00	168	1,5	0,86	96
01:00 – 02:00	176	3,5	1,90	42
02:00 – 03:00	177	4,0	2,26	7
03:00 – 04:00	177	5,0	2,54	0

- Çimento üretiminde FeSO<sub>4</sub> maksimum %6 oranında kullanılabilir. Nedeni, FeSO<sub>4</sub>'ün bu yüzde üzerinde Cr<sup>+6</sup> ile aynı etkiyi göstermesidir.

- Bu durumda A Firmasının temin ettiği FeSO<sub>4</sub>, Cr<sup>+6</sup>'nın 2 ppm'in altına düşürülmesi için uygun değildir.

**Çizelge 2.3.** B Firması'nın demir cevheri ile üretilen klinker

Çalışma Saati	Değirmen Tonajı	FeSO <sub>4</sub> miktarı (t/h)	FeSO <sub>4</sub> kullanımı (%)	Cr <sup>+6</sup> (ppm)
00:00 – 01:00	161	0,825	0,51	0
01:00 – 02:00	160	0,250	0,15	0
02:00 – 03:00	160	0,800	0,50	0
03:00 – 04:00	161	0,500	0,31	0

- B Firmasının temin ettiği FeSO<sub>4</sub> ile üretilen klinkerle yapılan çimentoda Cr<sup>+6</sup> değeri (0) olarak gerçekleşmiş olup, kullanımı uygun olarak değerlendirilmiştir.

### 2.2.2. Dozaj etkisi

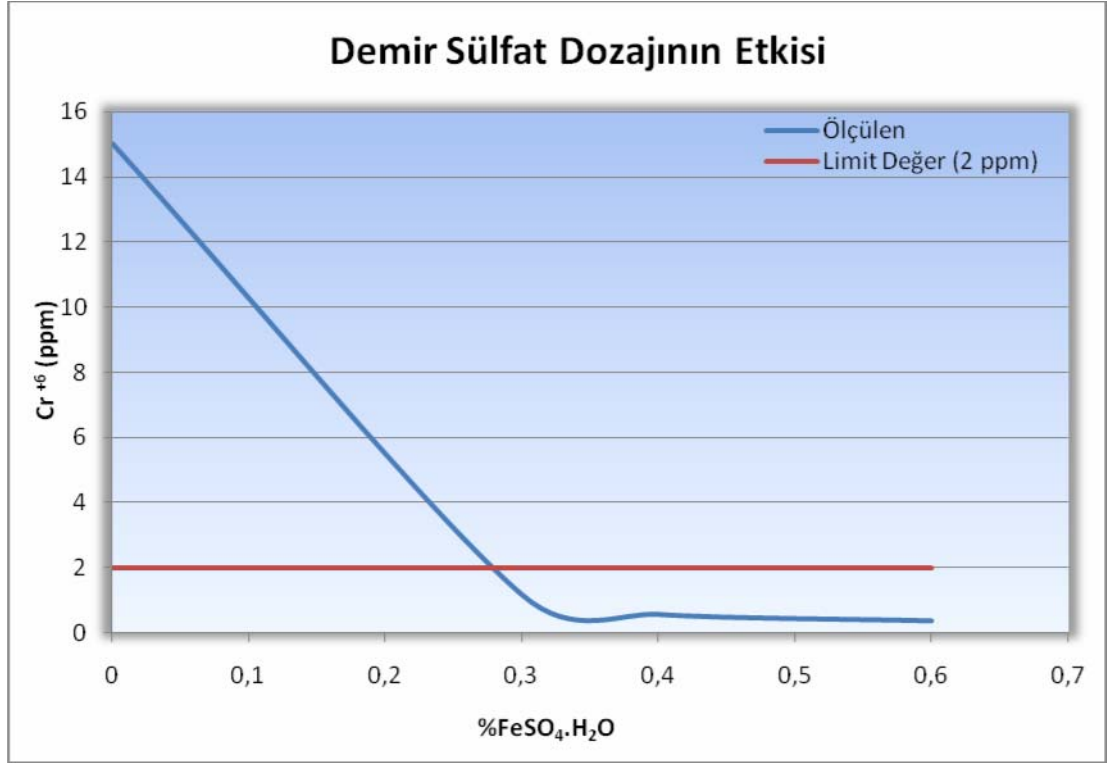
Klinkere %3 SO<sub>3</sub> ilave edilerek laboratuvar tipi bilyalı değirmende ortalama 3400 blaine değerinde 70 dakika öğütüldü.

Ortak koşullarda sırasıyla %0,3, %0,4 ve %0,6 FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ilave edilerek 3 farklı çimento elde edildi ve Cr<sup>+6</sup> ölçümleri yapıldı. İlave edilen demir sülfat hepta hidrat miktarlarına göre Cr<sup>+6</sup> miktarları tablodaki gibidir.

**Çizelge 2.4.** İlave edilen demir sülfat hepta hidrat miktarlarına göre Cr<sup>+6</sup> miktarları

% FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O ilavesi	Blaine	Cr <sup>+6</sup> (ppm)
0,0	3410	15,0
0,3	3320	1,2
0,4	3370	0,6
0,6	3390	0,4





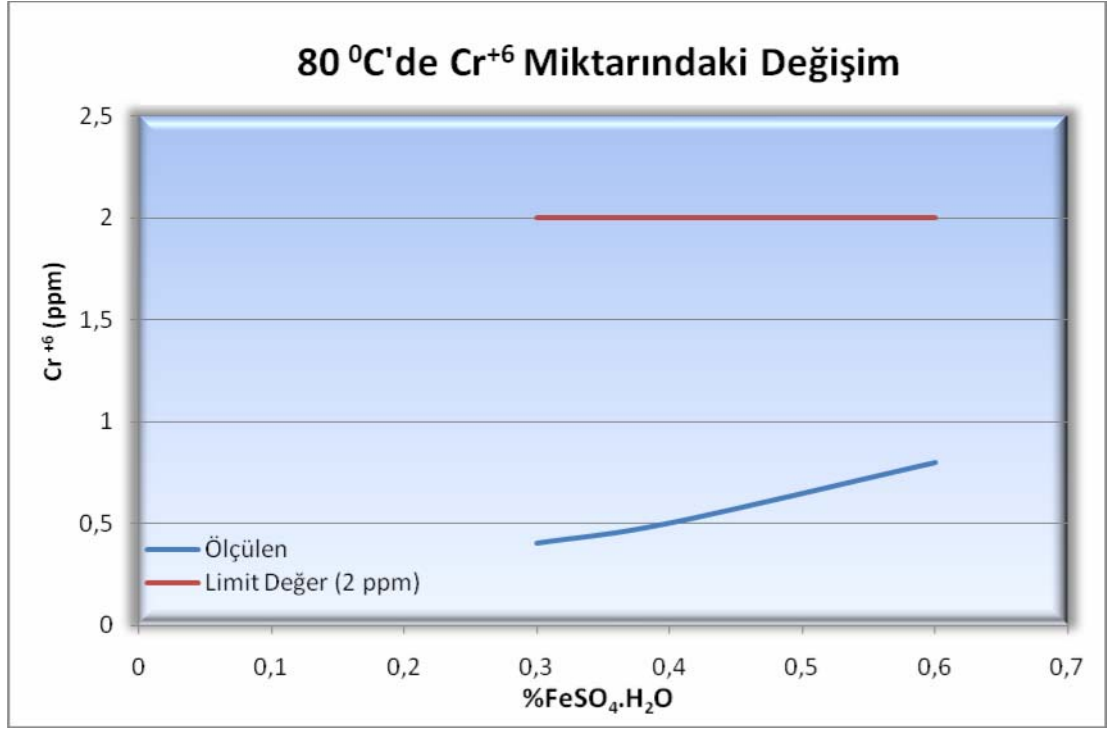
**Şekil 1.12.** Demir Sülfat dozajının Cr<sup>+6</sup> miktarına etkisi

### 2.2.3. Sıcaklık Etkisi

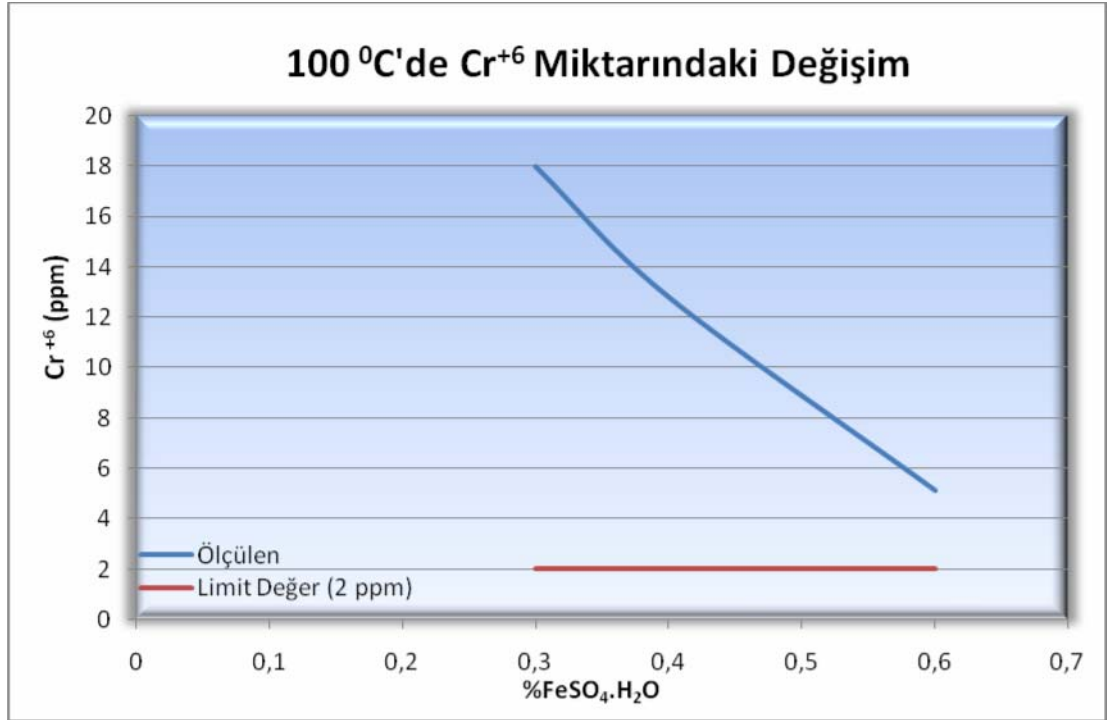
Hazırlanan çimentolar 80<sup>0</sup>C ve 100<sup>0</sup>C'lik etüvde 24 saat bekletilerek Cr<sup>+6</sup> miktarları yeniden tespit edildi.

**Çizelge 2.5.** Farklı sıcaklıklarda Cr<sup>+6</sup> miktarındaki değişimler

% FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O ilavesi	Bekleme Koşulları		Cr <sup>+6</sup> (ppm)
	Süre (h)	Sıcaklık ( <sup>0</sup> C)	
0,3	24	80	0,4
0,4	24	80	0,5
0,6	24	80	0,8
0,3	24	100	18,0
0,4	24	100	12,8
0,6	24	100	5,1



**Şekil 1.13.** 80<sup>0</sup>C'de Cr<sup>+6</sup> miktarındaki değişim tablosu



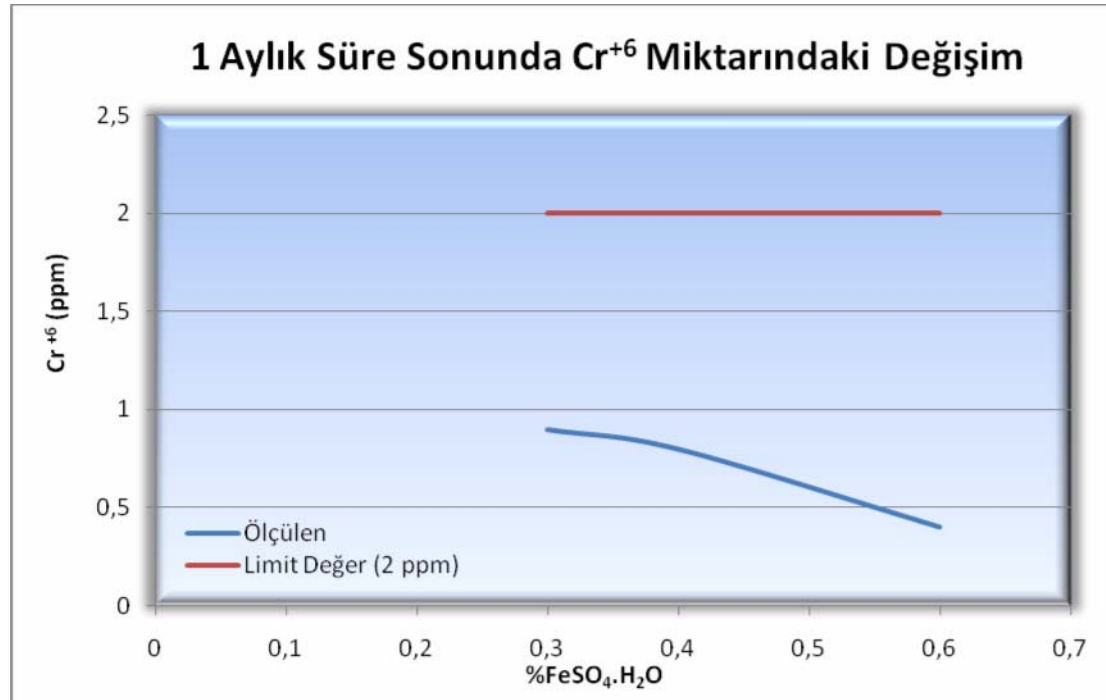
**Şekil 1.14.** 100<sup>0</sup>C'de Cr<sup>+6</sup> miktarındaki değişim tablosu

#### 2.2.4. Raf Ömrü Etkisi

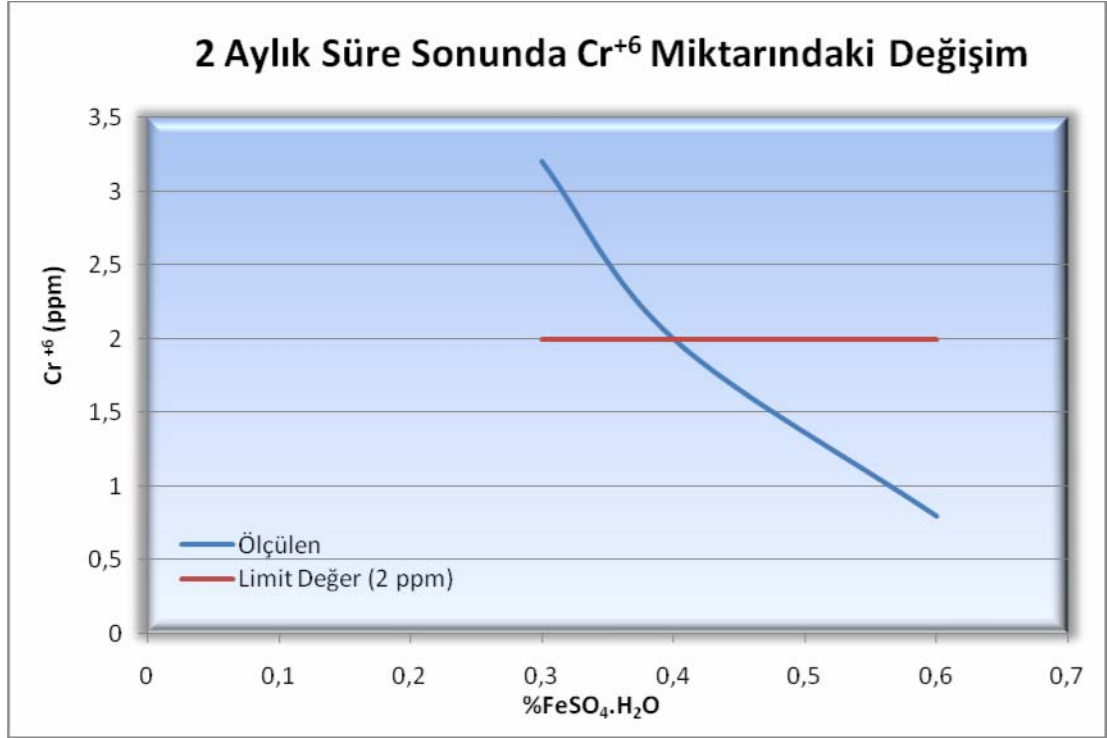
Numuneler aynı şartlarda, hava sızdırmaz ortamda bekletilerek 1. ve 2. Ayın sonunda analize tabi tutuldu.

**Çizelge 2.6.** 1 ve 2 aylık sürelerin sonunda Cr<sup>+6</sup> miktarındaki değişimler

% FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O ilavesi	Bekleme Süresi (Ay)	Cr+6 (ppm)
0,3	1	0,9
0,4	1	0,8
0,6	1	0,4
0,3	2	3,2
0,4	2	2,0
0,6	2	0,8



**Şekil 1.15.** 1 Aylık süre sonunda Cr<sup>+6</sup> miktarındaki değişim tablosu



**Şekil 1.16.** 2 Aylık süre sonunda Cr<sup>+6</sup> miktarındaki değişim tablosu

Bir aylık süre sonunda tüm çimentolarda (%0,3, %0,4 ve %0,6 FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ilaveli) Cr<sup>+6</sup>, sınır değer olan 2 ppm'in altında kalırken, 2. Ayın sonunda yalnızca %0,6 FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ilaveli çimentoda Cr<sup>+6</sup> miktarı 2 ppm'in altında kaldı.

### 3. TARTIŞMALAR ve SONUÇLAR

Teknik ve ekonomik nedenlerden dolayı çimentonun içindeki suda çözünen krom miktarının hammadde kompozisyonunun ya da prosesin değiştirilmesiyle yeterli derecelerde azaltılması mümkün görünmemektedir. Daha önce de belirtildiği gibi, suda çözünen sülfat muhteviyatı düşük de olsa suda çözünen kromatın ortaya çıkması sonucunu doğurur. Hammaddede yapılabilecek bir modifikasyonla sülfat içeriğinin azaltılması akla uygun bir yöntem gibi gözükse de, bu, kolayca uygulanabilecek bir metot değildir.

Her ne kadar kroma duyarlılık riskini tamamıyla ortadan kaldırmasa da, çimentoda puzolanik maddeler veya cüruf katkısının kullanımıyla suda çözünen krom miktarını azaltma yönteminden faydalanılabilir.

Baryum ve kurşun içeren maddelerle çökeltme işlemi çok pratik bir yöntem değildir. Ortama katılma miktarı son çimento ürününün yaklaşık %5'i civarında olacağından yöntemin ekonomik olarak kabul edilebilirliği çok azdır. Bunun yanında asıl önemli konu, baryum ve kurşunun kullanımına; biyolojik ve fizyolojik olarak zehirli ve toksik olabileceğinden ve insan sağlığı üzerinde yapabileceği ters etkiler göz önüne alınarak, müsaade edilmeyebilir.

Bu arada, bağlayıcı özelliği olan iyon değiştirici reçinelerinin, bir takım indirgen malzemelerin (ör: kükürt içeren malzemeler, askorbik asit) veya demir sülfatın kullanımı esnasında önemli tıbbi sorunlara yol açıp açmadığı kesinlik kazanmamıştır. Göz önünde bulundurulması gereken bir konu da, reaktif maddelerin herhangi bir soruna yol açmadan deri üzerinde kalma sürelerinin çok kısa olması ve bu yüzden günde birçok defa temizlenmesi gerektiğidir. Fakat bu, yıllarca sürecek bir proses için sıkça tekrarlanması teknik açıdan oldukça zor bir işlemdir.

Çimentoya, % 5 gibi yüksek oranlarda katılmasına rağmen sodyum-thio-sülfat ve sodyum-meta-bisülfat, kromun tam anlamıyla indirgenmesini sağlamazlar. Buna karşı, % 0.2 gibi düşük bir seviyede çimentoya katılan sodyum-dithionit kromu tamamıyla indirgemektedir. Ancak, bu madde nemli ortamlarda saklandığında

indirgeme özelliğini önemli miktarda kaybetmekte ve bu yüzden de kullanımı çok pratik olmamaktadır.

Yapılan araştırma ve çalışmalar dâhilinde, başından beri sözü edilen krom probleminin en iyi çözümü şüphesiz çimentoya demir sülfatlı bileşiklerin katılmasıdır. Tüm kromatın indirgenmesi için gerekli demir sülfat maliyeti, %0,1-0,2 seviyelerinde olan miktarı gibi oldukça düşüktür. Teknik açıdan, verilen demir sülfat katkısı %5 seviyelerine kadar çimentoda herhangi bir eksi etki yaratmaz.

Hali hazırda çalışmalar, demir sülfatın, çimento üretiminde klinker ve alçının öğütümü aşamasında mı; yoksa hazır çimentonun kullanımı esnasında suyla karıştırılırken mi ortama verilmesinin uygunluğu üzerine yapılmaktadır.

#### 4. KAYNAKLAR

- [1] İnternet: “*Allerjik Kontak Dermatit, Kromatlar*”  
[http://www.cilthastaliklari.com/yaygin\\_cilt\\_hastaliklari/allerjik\\_kontak\\_dermatit.asp](http://www.cilthastaliklari.com/yaygin_cilt_hastaliklari/allerjik_kontak_dermatit.asp) (Erişim tarihi: Nisan 2009)
- [2] “*A Brief Introduction to Chromate in Cement*”, Thecnical Briefing, Aalborg/Denmark, 21.10.2004
- [3] İnternet: “*Çimento*”, Vikipedi, özgür ansiklopedi  
<http://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87imento> (Erişim tarihi: Şubat 2009)
- [4] Ertün, T., “*Kalite ve Laboratuvar Yönetimi*”, 2-7, Seminer Notları, Çimento Sanayinde Oryantasyon Semineri, Ankara, 2003
- [5] “*Hava Kalitesi Korunması Yönetmeliği*”, Resmi Gazete, No. 19269, 1986
- [6] Koral, M., Örs, N., İşbilir, F., Kalafatoğlu, E., Munlafalıoğlu, İ., Emir, B. D. “*Türkiye’deki Bazı Çimento Fabrikalarının Eser Element Emisyonları*”, Arıtım Dünyası, 20, 45-51, 2000
- [7] İnternet, “*Çimento İşkolunda İş Sağlığı ve Güvenliği*”,  
[http://www.isguvenligi.net/index.php?option=com\\_content&task=view&id=1020&Itemid=52](http://www.isguvenligi.net/index.php?option=com_content&task=view&id=1020&Itemid=52) (Erişim tarihi: 2008)
- [8] Bayoğlu, A.S., “*Krom +6 Direktifi ve Sonuçları*”, Kalite ve Çevre Kurulu 2004/2 Olağan Toplantısı, Çanakkale, 2004
- [9] Freger, S. ve Gruvberger, B., “*Factors Decreasing the Content of Water-Soluble Chromate in Cement*” Acta Derm Vener, Sweden, 1973
- [10] prEN 196-10:2004 “*Methods of Testing Cement – Part 10: Determination of water soluble chromium (VI) content of cement*”
- [11] Yılmaz, B., Ertün, T., Yalçın, F., “*Çimento Süspansiyonlarında Cr VI’nun Farklı İndirgenler Karşısında İndirgenme Özellikleri*”, 2. Yapılarda Kimyasal Katkılar Sempozyumu, Ankara, 2007
- [12] Danish Standard 1020:1984, “*Measurement of water soluble chromium (VI) in cement.*” 1984

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı:** Dinçer Oruç

**Doğum Yeri:** Aşkale

**Doğum Tarihi:** 01.07.1980

**Medeni Hali:** Evli

**Yabancı Dili:** İngilizce

### **Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)**

**Lise:** Özel Altınbaşak Koleji, 1996

**Lisans:** Atatürk Üniversitesi Müh. Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü, 2001

**Lisans 2:** Anadolu Üniversitesi İşletme Fak. İşletme (Devam)

**Yüksek Lisans:** Kafkas Üniversitesi F.B.E. Kimya A.B.D., 2009

### **Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl**

Çimentoş Kars Çimento San. Tic. A.Ş., Üretim Mühendisliği (2002-2009)

Çimentoş Elazığ Altınova Çim. San. Tic. A.Ş. Kalite Kont. Şefliği (2009-....)