

ÇİMENTO SÜSPANSİYONLARINDA Cr VI'nın FARKLI İNDİRGENLER KARŞISINDA İNDİRGENME ÖZELLİKLERİ

Bülent YILMAZ
Yard.Doç.Dr.
Dumlupınar
Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Kütahya / Türkiye

Tomris ERTÜN
Ar-Ge
Laboratuvarlar Müdürü
Türkiye Çimento
Müstahsilleri Birliği
Ankara / Türkiye

Fatih YALÇIN
Seramik Yük.Müh.
Dumlupınar Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Seramik Mühendisliği
Kütahya / Türkiye

Özet

Bu çalışmada, çimentodaki Cr VI miktarını 2 ppm'nin altına indirmek için seçilen demir (II) sülfat heptahidrat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), sodyum ditiyonit ($Na_2S_2O_4$), sodyum metabisülfid ($Na_2S_2O_5$) ve sodyum tiosülfat ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) indirgenlerinin indirgeme özellikleri, referans (Potasyum Kromat) çözeltisi ve yüksek (52 ppm)-düşük (12 ppm) Cr VI içeren çimento süspansiyonlarında araştırılmıştır.

Referans ve çimento süspansiyonlarında araştırılan indirgenlerin hepsi farklı indirgenme davranışları göstermişlerdir. Referans ve çimento süspansiyonlarındaki Cr VI'nın indirgenmesinde sodyum ditiyonit'in indirgeme özellikleri demir (II) sülfat heptahidrat dan daha uygun olduğu görülmüş ancak raf ömrü testlerinde ise tam tersi bir durum gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Çimento, krom (VI), indirgenme

GİRİŞ

Krom ve bileşikleri olan kromatlar; çeşitli endüstriler tarafından temel ve yan madde olarak kullanılırlar. Ancak bazı krom bileşikleri temas yolu ile kontakt dermatit oluşturmaları [1] ve uzun süre temas ile de kanser riski [2] taşımaları nedeniyle sağlık açısından potansiyel bir tehdit oluştururlar.

Yapı malzemeleri kimyasal yapıları gereğince içeriklerinde değişik oranlarda krom bileşikleri ve özellikle Cr VI içerirler. Almanya'da, 1990–1999 yılları arasında yapı sektörü çalışanlarında kontakt dermatit vakaları incelenmiş [3] ve malzemelerdeki krom içeriği ile dermatit oluşumu arasındaki ilişki belirlenmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Almanya'da mesleki deri hastalıklarının yapı sektörüne dağılımı [3]

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

Yapı endüstrisinin ana maddesi olan çimento su ile karıştırıldığında içeriğindeki Cr VI 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 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 [4] tarihinden itibaren yasaklanmıştır [5-8]

Çimentolardaki krom kaynakları; hammaddeler, refrakterler ve öğütme sistemleridir [9-12]. Refrakter ve öğütme sistemleri daha az krom bileşikleri içerenlerle değiştirilerek [13-14] çimentolardaki Cr VI miktarı düşürülebilir. Ancak hammaddelerden gelen düşük oranlardaki Cr VI mineral katkı kullanımı ile azaltılabilse de [14] yüksek oranlarda tek yol kimyasal indirgemedir. Kimyasal indirgemedir Cr VI organik (hidroksil amin-hidrazin) [15] veya inorganik (FeSO_4 ve SnSO_4) [6,16-17] indirgenler vasıtası ile Cr III'e indirgenebilmektedir [18].

Çimentolardaki hammadde kaynaklı Cr VI'nın kimyasal indirgenmesi ilk olarak Burchhardt tarafından bugün de kullanılan FeSO_4 ile indirgeme metotudur. Ancak bu metotta yüksek oranlarda indirgen kullanımı ve indirgenen Cr III'ün bir süre sonra tekrar Cr VI'ya dönüşümü problemleri nedeniyle araştırmacılar yeni indirgenler konusunda çalışmalarına hız vermişlerdir. Bunun sonucunda kalay sülfat [6] ve hidroksil amin-hidrazin [15] 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.

AMAÇ

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.

Malzeme ve Metot

Malzeme

Deneylerde kimyasal indirgenler, farklı oranlarda Cr VI içeren çimentolar, referans ($K_2Cr_2O_4$) 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 (Tablo 2).

Tablo 2. Kimyasal indirgenler ve özellikleri

Kimyasal indirgen	Formülü	Molekül ağırlığı	Safılık (%)
Demir (II) sülfat hepta hidrat	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278,02	99,5
Sodyum ditiyonit	$Na_2S_2O_4$	174,09	85
Sodyum metabisülfid	$Na_2S_2O_5$	190,09	98
Sodyum tiyosülfat	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248,19	99

Çimentolar Şanlıurfa ve Çimentaş Çimento Fabrikalarından temin edilen CEM-I42,5 çimentosudur. Çimentolar A_1 ve A_2 olarak adlandırılmıştır. Kimyasal analizleri ARL marka 8680+ model XRF cihazı ile yapılmış minerolojik yapısı ise Bogue formülünden hesaplanmıştır. Çimentoların Cr VI içerikleri Hach marka DR 2500 model UV spektrometre ile belirlenmiştir (Tablo 3).

Tablo 3. Çimentoların kimyasal, minerolojik analizleri ve Cr VI içerikleri

Madde	Çimentolar		Madde	Çimentolar	
	A_1	A_2		A_1	A_2
Kimyasal Bileşim (%)			Minerolojik Bileşim (%)		
SiO_2	20,50	19,51	C_3S	65,53	61,92
Al_2O_3	4,78	4,71	C_2S	9,36	9,24
Fe_2O_3	3,17	3,92	C_3A	7,30	5,85
CaO	65,86	64,11	C_4AF	9,60	11,93
MgO	1,60	1,09	F.CaO	1,10	1,30
P_2O_5	0,22	0,07	Cr içeriği (ppm)		
K_2O	0,60	0,80	Cr VI	52	12
Na_2O	0,08	0,24			
SO_3	1,97	2,88			
L.O.I	1,17	2,67			

Metot

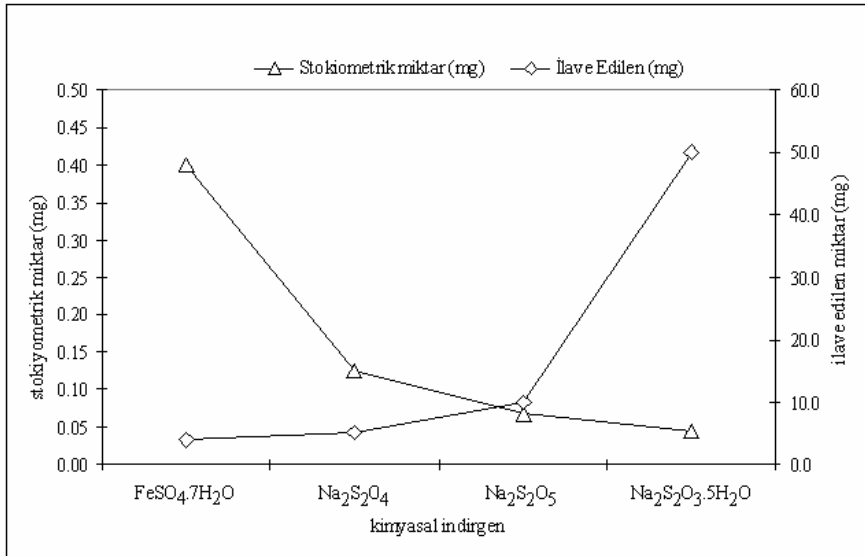
Kimyasal indirgenlerin referans ($K_2Cr_2O_4$) ve çimento süspansiyonlarındaki Cr VI'yı indirgeme kapasitelerinin belirlenmesi prEN 196-10:2004 [19] standardı ile 3 aşamada yapılmıştır. Bu aşamalar,

- Kimyasal indirgenlerin referans potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) karşısında indirgeme kapasitelerinin belirleme testleri
- Kimyasal indirgenlerin çimento süspansiyonlarında (pasta) Cr VI'yı indirgeme verimliliklerinin tespit testleri [20]
- Cr VI'yı indirgeyen kimyasal indirgenlerin etkinlik süresinin belirlendiği raf ömrü testleri.

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.

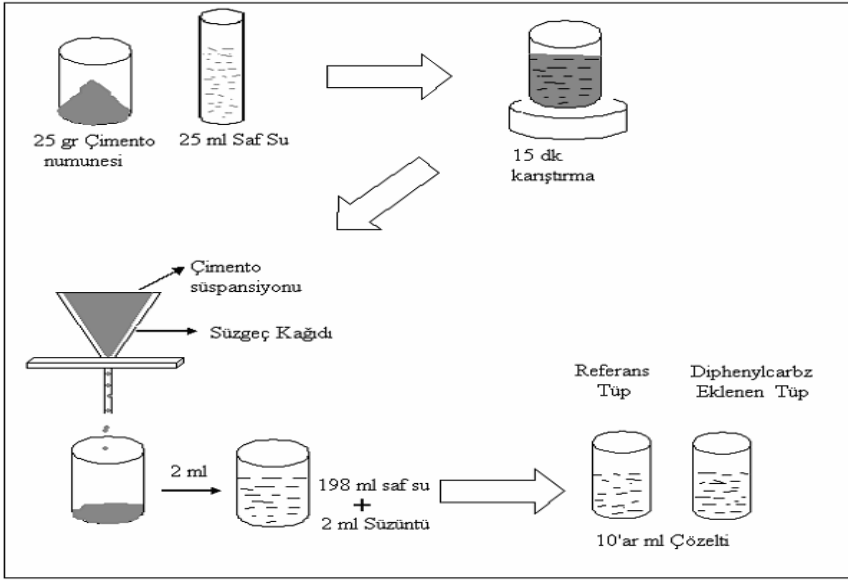
Deneye başlamadan önce referans çözeltisindeki 0,25 ppm Cr VI'yı 0,02 ppm'e indirgenmesi için gerekli kimyasal indirgenlerin miktarı reaksiyonlardan hesaplanmıştır (stokiyometrik miktar). Daha sonra balon jöjelere 0,02 ppm Cr VI miktarı okununcaya kadar kimyasal indirgen ilave edilerek 2-3 dakika karıştırılmış ve 15 dakika beklenerek ölçümler yapılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. Kimyasal indirgenlerin indirgeme kapasiteleri

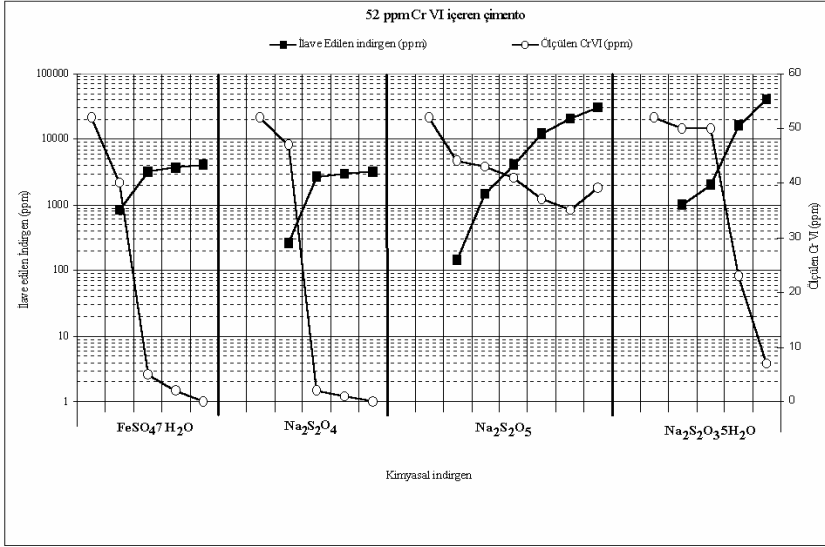
Çimento süspansiyonları ile yapılan deneyler

Bu deneylerde farklı oranlarda Cr VI içeren A₁ (52 ppm) ve A₂ (12 ppm) çimentoları kullanılarak Danimarka standardı DS1020 ye göre yapılmıştır [20]. 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 band süzgeç kağıdı ile vakum ortamında süzülmüştür. Süzüntüden 1 pipet ile 2 mL alınmış ve 198 mL saf su ilave edilerek 200 mL ye tamamlanmıştır ve bu şekilde süzüntü 1/100 oranında seyreltilmiştir (Şekil 2).

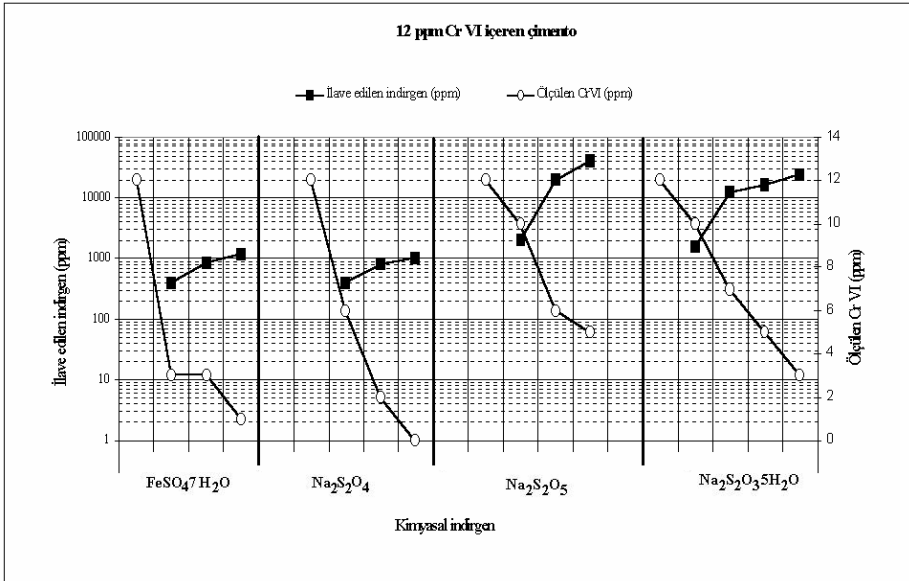


Şekil 2. Çimento süspansiyonlarında Cr VI ölçümü deneyleri

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 3-4).



Şekil 3. A₁ çimentosunda ilave edilen indirgen miktarına göre ölçülen Cr VI değerleri



Şekil 4. A₂ çimentosunda ilave edilen indirgen miktarına göre ölçülen Cr VI değerleri

Raf ömrü deneyleri

Bu deney 2003/53/EC direktifinde belirtildiği gibi pr EN 196-10:2004 [19] e göre indirgenlerin etkinliklerini korudukları stoklama sürelerini belirlemek amacıyla yapılmıştır

Deneylerde çimento süspansiyonlarında iyi indirgeme özelliği gösteren Demir (II) sülfat, Ditiyonit ve A_1 çimentosu kullanılmıştır. 25 g çimentoya 2 ppm e indirgemek için gerekli indirgenler ilave edilerek 20 dakika 100 °C lık bir etüvde bekletilmiş ve daha sonra havasız bir ortamda 22 °C sıcaklıkta 30, 60 ve 90 günde ölçülmek üzere bekletilmişlerdir (Tablo 4).

Tablo 4. Seçilen indirgenlerin raf ömrü testleri

Seçilen İndirgenler	İlave edilen indirgen		Cr(VI) Miktarı (ppm)			
	g	ppm	0 gün	30 gün	60 gün	90 gün
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0,1	4000	0	1	0	2
$Na_2S_2O_4$	0,08	3200	0	2	8	9

SONUÇLAR

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

$K_2Cr_2O_7$ çözeltisiyle yapılan deneylerde her bir indirgenin Cr(VI)'yı indirgeme kapasitesinin olduğu ancak demir (II) sülfat heptahidrat ve sodyum ditiyonit, diğer indirgenlere göre daha verimli oldukları anlaşılmıştır.

A_1 ve A_2 çimento numuneleriyle yapılan deneylerde, demir (II) sülfat heptahidrat, ve sodyum ditiyonitin Cr(VI)'yı 2 ppm altına indirdikleri 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 metabisülfat ve sodyum tiyosülfat'ın Cr VI'yı çok az miktarlarda indirgemesi onların çimentoda Cr VI giderilmesi için kullanılamayacağını göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] http://www.isnet.net.tr/channels/saglik/guncel/kontak_dermatit.asp, 2006
- [2] Sittig. M., Pollutant Removal Handbook, Noyes Data Corporation, England, pp 116-135, 1973
- [3] M.Bock, A. Schmidt, T. Bruckner and T.L. Diepgen., "Contact dermatitis and allergy occupational skin disease in the construction industry", British Journal of Dermatology, Vol 149, 2003, pp 1165-1171.
- [4] <http://www.cementindustry.co.uk/pdf> British Cement Association, 2005,
- [5] Chandelle. J.M., "Chromium VI in cement, Global Cement and Lime" Environment, 2003 pp 12-13.
- [6] European Cement Research Academy, Newsletter "Chromate reduction in cement and concrete", 2004, pp 3-4.
- [7] Eckenfelder. W.W, "Industrial Water Pollution Control", 2nd Edition McGraw-Hill, New York, 1989, pp 98-103.
- [8] International chromium development association, 2003, Chromium in cement, <http://www.chromium-asoc.com/chromium/chromium&cement.pdf>
- [9] Bergt. K., "On the chromium content of cements manufactured in the German Democratic Republic", Proceedings of the sixth conference on the silicate industry, Publishing house of the Hungarian academy of sciences, 1963, Budapest, pp 85-91.
- [10] Frias M. and Isabel Sa´nchez de Rojas M., "Total and soluble chromium, nickel and cobalt content in the main materials used in the manufacturing of Spanish commercial cements", Cement and Concrete Research, 2001, pp 435-440.
- [11] Klemmn. W.A., "Hexavalent chromium in Portland-cement", Cement Concrete and Aggregates, 1994, Vol 16, pp 43-47.
- [12] Puntke, S. and Wassing, W., "Technical relationships in the manufacture and analysis of lowchromate cements", Zkg International, 2002, pp 55-82.
- [13] Summer, M., Macklin, M., Jardine L. and Porteneuve C., "Cement additive application experience synchro for chromium (VI) reduction", Grace Construction Products, 2005, pp 1-5.

- [14] Goh C.L. and Gan S.L., “Change in cement manufacturing process, a cause for decline in chromate allergy”, *Contact Dermatitis*. 1996, Vol 34, pp 51-54.
- [15] Jardine. L.A., Cornman, C.A. and Jachimowicz, F., “Amine-based hexavalent chromium reducing agents for cement”, 2005, U.S. Patent No 6 872 247.
- [16] Fregert S., Gruvberger B., and Sandahl E., “Reduction of chromate in cement by iron sulfate”. *Contact Dermatitis*. 1979, Vol 5, pp 39-42.
- [17] Landy. J.A. “Chromate Removal at a Saudi Arabian Fertilizer Complex”, *J. Water Poll. Cont. Fed.* 1971, Vol 43 pp 2292–2253. (Patterson, 1975'den).
- [18] Lanouette. H.K., “Heavy Metal Removal, Chemical Engineering Deskbook Issue”, *Industrial Pollution Control Inc.* Oct. 1977, Vol 17, pp 73–80
- [19] prEN 196-10:2004 Methods of testing cement – Part 10: Determination of the water-soluble chromium (VI) content of cement
- [20] Danish Standard 1020:1984, “Measurement of water soluble chromium (VI) in cement.” 1984