

ÇİMENTO ve BETON DÜNYASI

CEMENT and CONCRETE WORLD

YIL : 2 • SAYI: 11
ŞUBAT 1998
BİLİMSEL • TEKNİK •
EKONOMİK
DERGİ

Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği
Yayın Organı

Sahibi: T.Ç.M.B adına
Ayduk ÇELENK

Yazı İşleri Müdürü
Yavuz BAYAR

Editör:
Mustafa TOKYAY

Editör Yardımcısı:
Sabit USLU

Yayın Kurulu :
Mustafa TOKYAY
Tülin TONAK
Çağlan BECAN
Gülderen GÖĞÜŞ
Z. Zerrin OGUZ
Sabit USLU
Korhan ERDOĞDU

Dağıtım:
Sabahat KURT

Yayın Aralığı :
2 ayda bir yayınlanır.

Yazışma Adresi :
PK.2, 06582
Bakanlıklar - ANKARA
Tel: 0 (312) 287 32 50
Fax : 0 (312) 287 92 72

Tasarım - Dizgi - Baskı
Bizim Büro Basımevi
Selanik Cad. 18/11, Ankara
Tel: (0312) 431 88 81 - 433 36 36

ISSN 1301 - 0859

İÇERİK

HABER

- Türkiye'nin ilk Çimento Fabrikası Lafarge Aslan Çimento, Çevre Sağlığına Verdiği Önemi Emisyon Belgesiyle Kanıtladı
- Çimento Sektörü Enerji Yöneticisi Kursu
- TS-EN-ISO 1400 Çevre Yönetim Sistemleri Eğitimi
- Türkiye Hazır Beton Birliği "Yeşil Nokta Çevre Ödülleri" Dağıtıldı.
- Basın Bildirisi

ARAŞTIRMA - GELİŞTİRME

- Beton Korozyonu
- Türkiye'de Çimento Sektörü ile İlgili 28 Laboratuvar İçin İncelik (Blaine) Ölçüm Sonuçlarının Değerlendirilmesi ve Öneriler
- Türkiye'deki Bazı Çimento Fabrikalarının Eser Element Emisyonları

TOPLANTILAR - DUYURULAR

YAYIN TARAMA

KAPAK RESMİ : İnce kesit betonda uçucu kül senosterlerinin görünümü

TÜRKİYE'DEKİ BAZI ÇİMENTO FABRİKALARININ ESER ELEMENT EMİSYONLARI

M. KORAL (*), N. ÖRS(*), F. İŞBİLİR(*), E. KALAFATOĞLU(*), İ. MUNLAFALIOĞLU(**), B.D. DEMİR(*)

Özet

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

Bu 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 fabrikaların eser element emisyonlarının H.K.K.Y. sınır değerlerinin altında ve hesaplanan eser element emisyon faktörlerinin literatürde verilen değerlerle uyum içinde olduğu bulunmuştur.

Abstract

Air pollution regulation of Turkey deals with the problem of trace element pollution by categorizing inorganic material in two groups and three different classes each and by issuing different emission limits for each class.

In the present study, dust samples obtained from main stacks of three cement plants located in three different geographical areas are analyzed for their trace elements including Be, Cd, Cr, Pb, Ni, Se, Te, Tl, V, Sb, Ba, Zn, Co, Sr, Cu, Bi, Ca, Mg and Mo by using sequential plasma type AtomScan 25 inductively coupled plasma spectrophotometer of Thermo Jarrell Ash Corporation. The trace element emission factors which have been calculated for the three cement plants located in different regions of Turkey agree to a great extent with the values given in literature. On the other hand, the trace element emissions of all the plants considered are well below the limits set in the Turkish Air Quality Protection Regulation.

1. Giriş

Çimento sanayii, oldukça büyük miktarlarda katı malzemeyi çok çeşitli ekipmanlarda işleyen ve Türkiye'de kurulu en eski endüstri kollarından biridir. Modern beton yollar, binalar, barajlar gibi yapılar, içinde bulunduğumuz ve bitirmekte olduğumuz yüzyılda bu endüstrinin büyüdüğüne ve geliştiğine işaret etmektedir. Çevre kirliliği de sektörün genişlemesiyle birlikte artmıştır. Bu

Türkiye'nin geçmişte en önemli çevre sorunlarından biri olmuştur. Sektörün son on yıldaki gayretli çabalarına rağmen fabrikaların kötü şöhreti hala silinememiştir. Sektör, hava kirliliğine katkısını minimuma indirebilmek için gönüllü olarak bir takım önlemler almıştır. Çevre Bakanlığı ile yapılan anlaşma sonucu Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği'nde (H.K.K.Y.) (1) belirtilen

sınır değerlerin bile altında sınırlar tespit edilmiştir. Çoğu kez verimli kontrol tekniklerinin uygulanması ile bu sınırların altında toz konsantrasyonları elde edildiği görülmüştür.

Klinker üretimi için kullanılan ham maddeler, kireç veya alçıtaşı ve kilden veya bunların doğal olarak bulunan karışımından veya kal-

(*) Marmara Araştırma Merkezi Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü

(**) Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, Kalite ve Çevre Kontrol Müdürlüğü

kerli marıldan oluşmaktadır. Klinker daha sonra değişik katkı maddeleriyle karıştırılarak farklı tiplerde çimento üretilmektedir. Ham maddelerin kimyasal bileşiminde genel olarak zararlı maddeler bulunmamaktadır. Ancak, özellikle kentsel alanlarda kurulu fabrikaların yüksek üretim kapasiteleri, yüksek emisyonları ve çok sayıda kaynakları olması sebebiyle eser elementler ciddi problemler yaratabilmektedir.

H.K.K.Y.'de inorganik maddeler, kanserojen ve kanserojen olmayan iki grup ve herbir grup üç sınıf olarak kategorize edilmiştir. Eser elementlerin sınır değerleri önceden belirlenmiş debi değerlerini aşarsa baca gazında konsantrasyon cinsinden belirlenmiştir (Çizelge 1). Eğer birden fazla eser element varsa, toplam emisyon için de ayrıca bir sınırlama getirilir ve mevcut sınıflardan en yüksek sınıra sahip olan sınıfın emisyon sınırı toplam emisyon sınırı olarak alınır. Çimento üretiminde kullanılan katı maddelerde yüksek konsantrasyona sahip olmalarına rağmen, kalsiyum ve magnezyum oksitler, III. sınıf kanserojen olmayan madde olarak alınır.

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.

2. Uygulanan Yöntemler

Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği Kalite ve Çevre Kontrol Müdürlüğü tarafından fabrikalardan

Çizelge 1. H.K.K.Y.'de eser element emisyon sınırları.

SINIF	TOPLAM DEBİ	KONSANTRASYON SINIRI
Kanserojen olmayan I	> 0.1 [kg/saat]	20 [mg/Nm ³]
Kanserojen olmayan II	>1.0 [kg/saat]	50 [mg/Nm ³]
Kanserojen olmayan III	> 3.0 [kg/saat]	75 [mg/Nm ³]
Kanserojen I	> 0.5 [g/saat]	0.1 [mg/Nm ³]
Kanserojen II	> 5.0 [g/saat]	1.0 [mg/Nm ³]

Çizelge 2. ICP emisyon ölçümlerinde kullanılan analitik dalgaboyları.

ELEMENT	SİMGE	DALGABOYLARI (nm)
Kadmiyum	Cd	228.802
Krom	Cr	267.716
Kurşun	Pb	220.353
Nikel	Ni	231.604.341.476
Selenyum	Se	196.090.203.985.206.279
Tellür	Te	238.578
Titanyum	Ti	351.921.377.572
Vanadyum	V	292.464.310.230
Antimon	Sb	206.833.217.582
Baryum	Ba	455.403.493.409
Çinko	Zn	206.200.213.856
Kobalt	Co	237.862.228.616
Stronyum	Sr	407.771.421.552
Bakır	Cu	324.754.327.396
Bizmut	Bi	190.241
Kalsiyum	Ca	317.933
Magnezyum	Mg	285.213.280.270.279.079
Molibden	Mo	204.598.203.844
Berilyum	Be	313.042
Arsenik	As	189.042.197.262

alınan döner fırın ana bacası farin tozu örneklerine Thermo Jarrell Ash firması portland çimentosu analiz yöntemi modifiye edilerek uygulanmıştır (2). Her örnekten 0.1-0.5 g 0.0001 g hassasiyetle tartılmış ve 100 ml'lik polietilen beherin içinde 5-25 ml konsantre HNO₃ ve 3-15 ml konsantre HCl eklenerek, 10 dakika kadar 90 °C'lik su banyosunda tutulmuştur. Daha sonra numuneler soğutulmuş ve polietilen balon jöjelere aktarılmıştır. 0.1-1.0 ml HF eklenmiştir. Balon jöjelerin ağzı kapatılarak, 90 °C'de 15 dakika su banyosunda ısıtılmış,

sonra tekrar soğutulup 0.5-1.5 g H₃BO₃ eklenerek 100 ml'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan örneklerde istenilen eser elementler Atomsca 25 sequential plazma tipi ICP (endüktif olarak eşleşmiş plazma) spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir.

Bu yöntem, kanserojen ve kanserojen olmayan Cr, Ni ve Co tuzlarını ayırt edemediğinden, bunların toplam konsantrasyonları kanserojen ve kanserojen olmayan bileşikler listesinin her ikisinde de yer almaktadırlar. Emisyonlar pek çok

dalgaboyunda okunabilirse de örneklerin yüksek Ca, Mg, Tl, Si, Fe ve Al içeriği güvenilir analizler yapma açısından çalışılacak dalgaboyu sayısını sınırlandırmıştır (Çizelge 2).

3. İncelenen Tesisler

Marmara, Ege ve Orta Anadolu bölgesinde üç farklı çimento fabrikası seçilmiştir. Farin tozu örnekleri fabrika döner fırın ana bacalarından alınmıştır. Çizelge 3'de bu fabrikaların toplam emisyonları, klinker üretim kapasiteleri ve ana bacanın emisyon değerleri verilmiştir (3-5).

4. Sonuç ve Değerlendirmeler

Marmara, Ege ve Orta Anadolu fabrikaları için ICP kullanılarak yapılan eser element analiz sonuçları, kanserojen olmayan maddeler için Çizelge 4-6'da, kanserojen olanlar için Çizelge 7-9'da sırasıyla verilmiştir.

Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği Kalite ve Çevre Kontrol Müdürlüğü tarafından fabrikalardan alınan döner fırın ana bacası farin tozu örneklerine Thermo Jarrell Ash firması portland çimentosu analiz yöntemi modifiye edilerek uygulanmıştır.

Çizelge 3. İncelenen çimento fabrikalarının toz emisyon parametreleri.

BÖLGE	Tesis KAYNAK SAYISI	EMİSYON [kg/saat]	KAYNAK SAYISI	Ana baca EMİSYON [kg/saat]	EMİSYON [%]	Klinker ÜRETİMİ [ton/saat]
Marmara	27	39.19	3	19.89	51	228
Ege	19	27.39	1	24.22	88	108
Orta Anadolu	17	3.16	1	2.99	95	48

Çizelge 4. Marmara Bölgesi çimento fabrikası ana baca tozundaki kanserojen olmayan eser element konsantrasyonları

Element	Sınıf I [ppm]	Element	Sınıf II [ppm]	Element	Sınıf III [ppm]
Kadmiyum	Cd <2	Antimon	Sb <30	Bakır	Cu <2
Krom	Cr 42*	Baryum	Ba 52	Bizmut	Bi <60
Kurşun	Pb <25	Çinko	Zn 33	Kalsiyum oksit	CaO % 27.9
Nikel	Ni <5*	Kobalt	Co <3*	Magnezyum oksit	MgO % 0.45
Selenyum	Se <30	Stronsiyum	Sr 124	Molibden	Mo <8
Tellür	Te <80				
Talyum	Tl <50				
Vanadyum	V 16				
Toplam	<250		<242		< % 28.4

* Kanserojen bileşikleri içerir.

Çizelge 5. Ege Bölgesi çimento fabrikası ana baca tozundaki kanserojen olmayan eser element konsantrasyonları

Element	Sınıf I [ppm]	Element	Sınıf II [ppm]	Element	Sınıf III [ppm]
Kadmiyum	Cd 5	Antimon	Sb <30	Bakır	Cu <2
Krom	Cr 122*	Baryum	Ba 87	Bizmut	Bi <60
Kurşun	Pb <25	Çinko	Zn 41	Kalsiyum oksit	CaO % 23.7
Nikel	Ni 87*	Kobalt	Co <3*	Magnezyum oksit	MgO % 0.85
Selenyum	Se <30	Stronsiyum	Sr 644	Molibden	Mo <8
Tellür	Te <80				
Talyum	Tl <50				
Vanadyum	V 27				
Toplam	<427		<805		< 24.6

* Kanserojen bileşikleri içerir.

Çizelge 6. Orta Anadolu Bölgesi çimento fabrikası ana baca tozundaki kanserojen olmayan eser element konsantrasyonları

Element	Sınıf I [ppm]	Element	Sınıf II [ppm]	Element	Sınıf III [ppm]
Kadmiyum	Cd <4	Antimon	Sb <60	Bakır	Cu <84
Krom	Cr 90*	Baryum	Ba 123	Bizmut	Bi <116
Kurşun	Pb <50	Çinko	Zn 724	Kalsiyum oksit	CaO % 40.6
Nikel	Ni 50*	Kobalt	Co <6*	Magnezyum oksit	MgO % 0.97
Selenyum	Se <60	Stronsiyum	Sr 160	Molibden	Mo <16
Tellür	Te <160				
Talyum	Tl <100				
Vanadyum	V 31				
Toplam	<545		<1073		< 41.6

* Kanserojen bileşikleri içerir.

Çimento fabrikalarından kaynaklanan eser element emisyonları için literatürde daha detaylı bilgiler bulunmamaktadır. Bulunabilen emisyon faktörleri Çizelge 10'da listelenmiştir.

Çalışmaları yapılan çimento fabrikalarının eser element emisyon faktörleri çimento üretimleri değil klinker üretimleri baz alınarak hesaplanmıştır (Çizelge 11). Bunun nedeni üretilen klinkerin tamamının fabrika içerisinde çimentoya çevrilmeyip diğer fabrikalara satılmasıdır.

Hesaplanan eser element emisyon faktörleri Orta Anadolu Bölgesi kaynaklı arsen trioksit emisyonu hariç literatürdekilerle uyuma göstermektedirler. Bu durum büyük olasılıkla kullanılan ham maddedeki ve/veya yakıttaki yüksek As_2O_3 içeriğinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 7. 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_2O_3	79
			Krom	Cr	42*
			Kobalt	Co	<3*
			Nikel	Ni	<5*
Toplam		<1			<129

* Kanserojen olmayan bileşikler içerir.

Çizelge 8. 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_2O_3	211
			Krom	Cr	122*
			Kobalt	Co	<3*
			Nikel	Ni	87*
Toplam		<1			<423

* Kanserojen olmayan bileşikler içerir.

Çizelge 9. 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_2O_3	153
			Krom	Cr	90*
			Kobalt	Co	<6*
			Nikel	Ni	50*
Toplam		<2			<299

* Kanserojen olmayan bileşikler içerir.

Çizelge 10. Bazı çimento fabrikalarındaki eser element emisyon faktörleri.

Element		I	II	III	IV	V	VI
Arsen trioksit	As_2O_3	0.000-0.004	-	-	-	0.016	-
Kurşun	Pb	0.000-0.033	0.006	0.012-0.2	1.1	0.216	≤ 0.033
Selenyum	Se	-	0.006-0.02	-	-	0.002	-
Krom	Cr	0.010-0.011	-	0.02-0.3	-	0.105	-
Nikel	Ni	0.003-0.020	-	-	-	-	-
Vanadyum	V	0.001-0.020	-	-	-	-	-
Çinko	Zn	0.003-0.047	-	-	11	0.293	0.003-0.4
Kadmiyum	Cd	0.000-0.001	-	-	0.04	0.008	≤ 0.001
Talyum	Tl	0.000-0.228	-	-	-	-	-

I mg element/kg klinker olarak (6)

II Kömür ve sıvı yakıtı, mg element/kg klinker olarak (7)

III Çıgünluğu atık yağ, mg element/kg klinker olarak (7)

IV Yakıt belirsiz, mg element/kg çimento olarak (8).

V mg element/kg çimento olarak (9).

VI mg element/kg çimento olarak (10).

Diğer taraftan, fabrikalardaki eser element emisyon değerlerinin çoğu H.K.K.Y.'de her element ve sınıf için belirlenen sınır değerlerin altında kalmıştır (Çizelge 12). 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 (Çizelge 1). Bu emisyonların konsantrasyonları sırasıyla 26 mg/Nm³ ve 0.04 mg/Nm³ (Ege Bölgesi için) ve 9 mg/Nm³ (Marmara bölgesi için) olup sınır değerlerin altındadır.

Kaynaklar

1. Hava Kalitesi Korunması Yönetmeliği, Resmi Gazete, No. 19269, 2 Kasım 1986.
2. Thermo Jarrel Ash Analysis of Portland Cement. Analytical Bulletin.
3. Kalafatoğlu E., Örs N., Gözmen T., İşbilir F., Koral M., Marmara Bölgesi Çimento Fabrikası Hava Kalitesi Modellemesi ve Toz Emisyonunda Özel Maddelerin Belirlenmesi, Teknik Rapor. TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, 1996.
4. Kalafatoğlu E., Örs N., Sain S., Gözmen T., İşbilir F., Koral M., Ege Bölgesi Çimento Fabrikası Hava Kalitesi Modellemesi ve Toz Emisyonunda Özel Maddelerin Belirlenmesi, Teknik Rapor. TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, 1996.
5. Kalafatoğlu E., Örs N., Sain S., Gözmen T., İşbilir F., Koral M., Orta Anadolu Bölgesi Çimento Fabrikası Hava Kalitesi Modellemesi ve Toz

Çizelge 11. Eser element emisyon faktörleri [mg element/kg klinker].

Element		Marmara	Ege	Orta	Değer aralığı
Kadmiyum	Cd	< 0.0002	0.001	< 0.0002	< 0.0002-0.001
Krom	Cr	0.004	0.027	0.006	0.004-0.006
Kurşun	Pb	< 0.002	< 0.006	< 0.003	< 0.002 < 0.006
Nikel	Ni	< 0.0004	0.020	0.003	< 0.0004-0.020
Selenyum	Se	< 0.003	< 0.007	< 0.004	< 0.003-< 0.007
Tellür	Te	< 0.007	< 0.018	< 0.010	< 0.007 - < 0.018
Talyum	Tl	< 0.004	< 0.011	< 0.006	< 0.004 - < 0.011
Vanadyum	V	0.001	0.006	0.002	0.001-0.006
Antimon	Sb	< 0.003	< 0.007	< 0.004	< 0.003 < 0.007
Baryum	Ba	0.005	0.020	0.008	0.005-0.020
Çinko	Zn	0.003	0.009	0.045	0.0003-0.045
Kobalt	Co	< 0.0003	< 0.0007	< 0.0004	0.001 - < 0.0007
Stronyum	Sr	0.001	0.144	0.010	0.001 - < 0.0007
Stronyum	Sr	0.001	0.144	0.010	0.001 - 0.144
Bakır	Cu	< 0.0002	< 0.0004	0.005	< 0.0002 - 0.005
Bizmut	Bi	< 0.005	< 0.013	< 0.007	< 0.005 < 0.013
Moldenyum	Mo	< 0.0007	< 0.002	< 0.001	< 0.0007 - < 0.002
Berilyum	Be	< 0.00009	< 0.0002	< 0.0001	< 0.00009 - < 0.0002
Arsen trioksit	As ₂ O ₃	< 0.007	0.047	< 0.010	< 0.007 - 0.047

Çizelge 12. Çimento fabrikalarındaki eser element emisyon debileri

Kanserojen olmayan elementler [kg/saat]				
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
Kanserojen elementler [kg/saat]				
I	0.020	0.084	0.00598	0.5
II	0.257	10.25	0.8934	5.0

6. Sprung S., Spurenelemente - Anreicherung und Minderungsmaßnahmen, Zement - Kalk - Gips, Heft 5, 251-256, 1988.
7. 9th. Mtg. Working Group Atm. Input of Poll. To Convention Waters, Compilation of the comments on the report emission factors for air pollutant emissions, Annex 3, London, 5-8 Nov. (ATMOS 9/10/2), 1991.
8. Pacyna J.M., Emission factors of atmospheric Cd, Pb, and Zn for major source categories in Europe in Europe in 1950 through 1985. NILU Report OR 30/91 (ATMOS 9/info 7), 1990.
9. Jockel W. and Hartje J., Detenerhebung über die Emissionen Umweltgefährdenden Schwermetalle, Forschungsbericht 91-104 02 588, TÜV reinland e.V. Köln, 1991.
10. Dombrowski E.M., Comments on draft report of the Emission Factors Manual, Umweltbundesamt, Berlin, September 4 th, 1992.