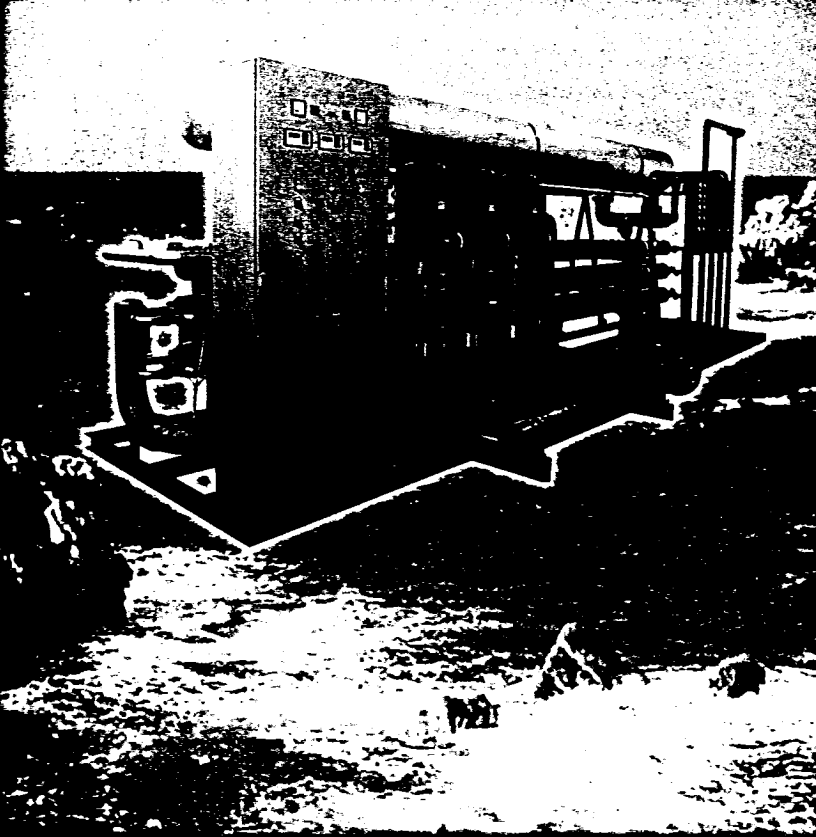


Aritım Dünyası

İÇME - KULLANIM, ATIK SU, ATIK GAZ ARITIMI VE ÇEVRE

SÜRELİ TEKNİK DERGİ MAYIS / HAZİRAN 2000 SAYI: 20



The world's source
for better water

Culligan®

Culligan TRC

Aritım Teknolojileri Sanayi ve Ticaret A.Ş.
Ankara Cad. No: 126, 41400 Gebze-KOCAELİ

Tel: (0262) 643 72 18 (pbx) Faks: (0262) 643 72 19 E-mail: culligan@culligantrc.com

- **Türkiye'deki Bazı Çimento Fabrikalarının Eser Element Emisyonları**
M. Koral, N. Örs, F. İşbirir, E. Kalafatoğlu, İ. Muntafaloğlu, B. D. Emir
- **Geleceğin Silahı Su**
Prof. Dr. Orhan Kural
- **Dezenfeksiyon**
Doç. Dr. İsmail Peker, K. Ayşe Afşar
- **Atıksu Arıtımında Flotasyon Yönteminin Kullanılması**
Yrd. Doç. Dr. Mustafa Kavaklı
- **Akdeniz'de Ekolojik Felakete Yol Açan Katil Yosun "Caulerpa Taxifolia" ile Mücadelede Birleşmiş Milletler Kesin Kararlı**
Dr. Mustafa Tolay
- **Anaerobik Ön Arıtmada Biotron Sabit Yatak Prosesinin Kullanılması**
Atakan Öngen

Makale

M.KORAL*, N.ÖRS*, F.İŞBİLİR*, E.KALAFATOĞLU*

İ. MUNLAFALIOĞLU**, B.D.EMİR***

Türkiye'deki Bazı Çimento Fabrikalarının Eser Element Emisyonları

ÖZET

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

Bu çalışmada Türkiye'de değişik yerlerde bulunan on 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) spektrometresi 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.

Anahtar Kelimeler: Çimento, eser element, emisyon, ICP

GİRİŞ

Çimento sanayii, oldukça büyük miktarlarda katı malzeme 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 artmıştır. Sektörün Çevre Bakanlığı ile yaptığı anlaşma sonucu Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği'nde (H.K.Y.Y.) [1] belirtilen sınır değerlerinden daha düşük özel sınırlar tespit edilmiştir. Çoğu kez verimli kontrol tekniklerinin uygulanması ile bu özel sınırların altında toz konsantrasyonlarına ulaşabildiği görülmüştür...

Klinker üretimi için kullanılan ham maddeler, kireç veya alçıtaşı ve kilden veya bunların doğal olarak bulunan karışımından veya kalkerli 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 nedeniyle eser elementler ciddi problemler yaratabilmektedir.

* Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme ve Kimya teknolojileri Araştırma Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü, PK. 21, Gebze, 41470 Kocaeli

** Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, Eskişehir Yolu 9. km, Ankara

*** Kocaeli Üniversitesi, Kimya Bölümü, Atatürk Bulvarı, 41300 Kocaeli

Makale

H.K.K.Y.'de inorganik maddeler, kanserojen ve kanserojen olmayan iki grup ve herbir grup üçer sınıf olarak kategorize edilmiştir. Eser elementlerin sınır değerleri, önceden belirlenmiş debi değerlerini aşarsa baca gazında konsantrasyon cinsinden belirlenmiştir. (Tablo 1). Eğer birden fazla eser element varsa, toplam

emiyon için de ayrıca bir sınırlama getirilir ve mevcut sınıflardan en yüksek sınıra sahip olan sınıfın emiyon sınırı toplam emiyon sınırı olarak alınır. Bu çalışmada, Türkiye'nin değişik yerlerinde bulunan çimento fabrikalarının farin tozlarında eser element analizleri yapılmış ve sonuçlar H.K.K.Y.'de belirtilen sınır değerlerle ve ayrıca hesaplanan emiyon faktörleri literatür değerleriyle karşılaştırılmıştır.

Tablo 1. H.K.K.Y.'de Eser Element Emiyon Sınırları

Sınıf	Toplam debi	Konsantrasyon sınırı
Kanserojen olmayan I	>0.1 [kg/saat]	20 [mg/Nm ³]
Kanserojen olmayan II	>1.0 [kg/saat]	50 [mg/Nm ³]
Kanserojen olmayan II	>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]

UYGULANAN YÖNTEMLER

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 [2]. Hazırlanan örneklerde istenilen eser elementler Atomscan 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. Emiyonlar pek çok dalga boyunda okunabilirse de örneklerin yüksek Ca, Mg, Ti, Si, Fe ve Al içeriği güvenilir analizler yapma açısından çalışılacak dalgaboyu sayısını sınırlandırmıştır.

Analizleri yapılan eser elementler, kanserojen olmayan maddeler için Tablo 2'de, kanserojen olanlar için Tablo 3'de verilmiştir. Çimento üretiminde kullanılan katı maddelerde yüksek konsantrasyonda bulunan kalsiyum ve magnezyum oksitler H.K.K.Y.'nde, III. sınıf kanserojen olmayan madde olarak alınmıştır (Tablo 2).

Makale

Tablo 2. Kanserojen Olmayan Eser Elementler (* Kanserojen bileşikleri içerir.)

Sınıf I Element	Sınıf II Element	Sınıf III Element
Cıva Hg	Antimon Sb	Bakır Cu
Kadmiyum Cd	Baryum Ba	Bizmut Bi
Krom* Cr	Çinko Zn	Kalsiyum oksit CaO
Kurşun Pb	Kobalt* Co	Magnezyum oksit MgO
Nikel* Ni	Stronsiyum Sr	Molibden Mo
Selenyum Se		
Tellür Te		
Talyum Tl		
Vanadyum V		

Farin tozu örnekleri on farklı çimento fabrikasının döner fırın ana bacalarından alınmıştır. Tablo 4'de bu fabrikaların toplam emisyonları, klinker üretim kapasiteleri ve ana bacanın emisyon değerleri verilmiştir [3].

Tablo 3. Kanserojen Eser Elementler (* Kanserojen bileşikleri içerir.)

Sınıf I Element	Sınıf II Element
Berilyum Be	Arsenik trioksit As ₂ O ₃
	Krom* Cr
	Kobalt* Co
	Nikel* Ni

Tablo 4. İncelenen Çimento Fabrikalarının Toz Emisyon Parametreleri

Tesis No	Tesis Kaynak Sayısı	Emisyon [kg/saat]	Kaynak sayısı	Ana baca Emisyon [kg/saat]	Emisyon [%]	Klinker üretimi [ton/saat]
1	27	39.19	3	19.89	51	228
2	19	27.39	1	24.22	88	108
3	17	3.16	1	2.99	95	48
4	18	10.84	1	8.33	77	63
5	12	12.72	2	10.32	81	75
6	39	27.53	2	17.97	65	168
7	43	14.47	2	6.16	43	425
8	26	12.48	1	7.85	63	94
9	22	27.77	2	25.13	91	72
10	33	168.05	1	8.28	5	98

Makale

SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER

Çimento fabrikalarından kaynaklanan eser element emisyonları için literatürde ayrıntılı bilgiler bulunmamaktadır. Bulunabilen emisyon faktörleri Tablo 5’de listelenmiştir. Türkiye için yapılan ilk çalışma sadece 3 tesisi kapsamaktadır [4]. İncelenen çimento fabrikaları için bulunan eser element emisyonları sınıflarına göre Tablo 6’da, emisyon debileri ise Tablo 7’de özetlenmiştir.

Çalışmaları yapılan çimento fabrikalarının eser element emisyon faktörleri çimento üretimleri değil klinker üretimleri baz alınarak ve toplam emisyonun büyük bir kısmını oluşturan ana baca toz (farin) bileşiminin tüm tesis toz bileşimi ile aynı olduğu kabul edilerek hesaplanmıştır (Tablo 8). Bunun nedeni üretilen klinke-

rin bazı tesislerde tamamının fabrika içerisinde çimentoya çevrilmeyip diğer fabrikalara satılmasıdır.

Hesaplanan eser element emisyon faktörleri Tesis 2 kaynaklı arsenik trioksit ve Tesis 5 kaynaklı vanadyum emisyonu hariç literatürdekilerle uyuma göstermektedirler. Bu durum büyük olasılıkla kullanılan ham maddedeki ve/veya yakıttaki yüksek arsenik ve vanadyum içeriğinden kaynaklanmaktadır.

Diğer taraftan, fabrikalardaki eser element emisyon değerlerinin çoğu H.K.K.Y.’de her element ve sınıf için belirlenen sınır değerlerin altında kalmıştır (Tablo 1 ve 7). Kanserojen olmayan elementlerden III. sınıf toplam emisyon debileri 4 tesiste sınırın üstünde, 4 tesiste de sınırın çok az üstünde bulunmuştur. Ancak tamamında konsantrasyonlar sınır değerinin altındadır (Tablo 7). Kanserojen elementlerde ise bir tek tesiste (Tesis 2) II. sınıf emisyon sınır değeri aşılmaktadır. Ancak konsantrasyon değeri 0.04 mg/Nm³ sınır değerinin altındadır (Tablo 1).

Tablo 5. Bazı Çimento Fabrikalarındaki Eser Element Emisyon Faktörleri

Element	I	II	III	IV	V	VI	VII
Hg	0,017-0,0018	-	-	-	-	-	-
Co	0,039-0,045	-	-	-	-	-	-
Be	0,0011	-	-	-	-	-	-
As ₂ O ₃	0,0042-0,0083	0,000-0,004	-	-	-	0,016	-
Pb	0,020-0,049	0,000-0,033	0,006	0,012-0,	1,1	0,216	≤ 0,033
Se	0,00025-0,00026	-	0,006-0,02	-	-	0,002	-
Cr	0,0067-0,013	0,010-0,011	-	0,02-0,3	-	0,105	-
Ni	0,0032-0,0095	0,003-0,020	-	-	-	0,111	-
V	0,026-0,031	0,001-0,020	-	-	-	-	-
Zn	0,135-0,171	0,003-0,047	-	-	11	0,293	0,003-0,47
Cd	0,0076-0,014	0,000-0,001	-	-	0,04	0,008	≤0,001
Tl	0,0084-0,013	0,000-0,228	-	-	-	-	-
Mn	0,063-0,066	-	-	-	-	-	-

- I mg element/kg klinker olarak [5].
II mg element/kg klinker olarak [6].
III Kömür ve sıvı yakıtlı, mg element/kg klinker olarak [7].
IV Çoğunluğu atık yakıt yağ, mg element/kg klinker olarak [7].
V Yakıt belirsiz, mg element/kg çimento olarak [8].
VI mg element/kg çimento olarak [9].
VII mg element/kg çimento olarak [10].

Tablo 6. Çimento Fabrikalarındaki Ana Baca Tozlarında Sınıflarına Göre Eser Element Konsantrasyonları.

Sınıf	Kanserojen olmayan elementler [ppm]									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	<251	<427	<545	<320	<766	<209	<244	<245	<281	<153
II	<242	<805	<1073	<670	<1673	<224	<2037	<742	<565	<636
III	<%28.4	<%24.6	<%41.6	<%38.5	<%31.6	<%38.3	<%37.1	<%41.0	<%33.7	<%43.4
Toplam	<%28.4	<%24.7	<%41.8	<%38.6	<%31.8	<%38.3	<%37.3	<%41.1	<%33.8	<%43.5
Kanserojen elementler [ppm]										
I	<1	<1	<2	<0.5	<2	<1	<1	<1	<3	<1
II	<129	<423	<299	<172	<211	<97	<118	<141	<191	<88
Toplam	<130	<424	<301	<173	<213	<98	<119	<142	<194	<89

Tablo 7. Çimento Fabrikalarındaki Eser Element Emisyon Değerleri.

Sınıf	Kanserojen olmayan elementler [kg/saat]									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	0.00499	0.0103	0.00163	0.00266	0.0079	0.00376	0.00150	0.00192	0.00706	0.00127
II	0.00480	0.0195	0.00321	0.00558	0.01726	0.00403	0.01255	0.00582	0.01420	0.00527
III	5.65	6.00	1.243	3.215	3.261	6.883	2.2854	3.2185	8.4688	3.5968
III [mg/Nm ³]	8.6	26.0	7.5	17.3	17.3	38.3	5.3	19.2	35.4	13.9
Kanserojen elementler [g/saat]										
I	0.020	0.024	0.00598	0.00417	0.02064	0.0180	0.00616	0.00785	0.07539	0.00828
II	2.567	10.25	0.8934	1.4327	2.1775	1.7431	0.72688	1.10685	4.7998	0.72864
III										
Toplam										
Sınır										

Tablo 8. Esas Element Emisyon Faktörleri [mg element /kg klinker]

Element	Tesis No*									Ortalama	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
Hg	<0.0004	<0.0004	<0.0002	<0.0009	0.00611	0.002	<0.00014	<0.0006	<0.0011	0.0006-0.00611	0.0018
Cd	0.008	0.001	<0.0002	<0.0001	0.0122	0.0052	0.0009	<0.0002	<0.0026	0.0002-0.0122	0.0025
Cr	<0.004	0.031	0.006	0.0074	0.0163	0.0094	0.0026	<0.0168	0.0525	0.006-0.0525	0.0167
Pb	<0.0008	<0.007	<0.003	<0.0016	<0.0019	<0.0020	<0.0002	0.0017	<0.0026	0.0002-0.007	0.0027
Ni	<0.005	0.023	0.003	0.0127	0.0148	<0.0003	<0.0007	<0.0003	<0.0069	0.0007-0.023	0.0069
Se	<0.014	<0.008	<0.004	0.0144	<0.0020	<0.0017	<0.0005	<0.0021	<0.0034	0.0005-0.0144	0.0046
Te	<0.008	<0.020	<0.011	<0.0069	<0.0096	<0.0046	<0.0009	<0.0054	<0.0115	0.0009-0.020	0.0093
Tl	0.002	<0.013	<0.006	<0.0043	<0.0036	<0.0028	<0.0019	<0.0102	<0.0199	0.0019-0.0199	0.0077
V	<0.006	0.007	0.002	0.0068	0.0343	0.0069	0.0012	0.0052	0.0069	0.0012-0.0343	0.0080
Sb	0.010	0.023	0.008	0.0074	<0.0022	0.0007	0.0019	<0.0021	<0.0034	0.0007-0.008	0.0040
Ba	0.006	0.010	0.047	<0.0029	0.0244	0.0074	0.0351	0.0483	0.0149	0.0074-0.0483	0.0215
Zn	<0.0006	<0.0008	<0.0004	<0.0004	0.0293	<0.0038	0.0060	0.0203	0.0878	0.0038-0.0878	0.0237
Co	0.002	0.159	0.011	0.0271	<0.0004	<0.0003	<0.00002	<0.0002	<0.0054	0.00002-0.0054	0.00095
Sr	<0.0004	<0.0005	0.005	0.0043	0.0990	0.02485	0.0253	0.0579	0.1051	0.002-0.159	0.0568
Bi	<0.0014	<0.002	<0.007	<0.0036	<0.0044	<0.0032	<0.0007	<0.0040	0.1534	0.0004-0.1534	0.0210
Mo	<0.00018	<0.0002	<0.001	<0.0005	<0.0026	<0.0005	<0.0009	<0.0005	<0.0088	0.0007-0.015	0.0060
Be	<0.014	0.053	<0.011	<0.0009	0.0004	<0.0002	<0.00002	<0.0002	<0.0011	0.00002-0.0011	0.0019
As ₂ O ₃				<0.0091	<0.0044	<0.0058	<0.0012	<0.0071	<0.0085	0.012-0.053	0.0127

* Tesis 10'da ana baca emisyonu mevcut durumda toplam emisyonun çok az bir kısmını oluşturduğundan bu değerlendirilmeye alınmamıştır.