

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**YAĞLI GEMİ ATIKLARININ
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Mehmet SİVA

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Jale YANIK

Çevre Bilimleri Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 615.01.00

Sunuş Tarihi: 13.04.2012

Bornova-İZMİR

2012

Mehmet SİVA tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “**YAĞLI GEMİ ATIKLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ**” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 13/04/2012 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı	: Prof. Dr. Jale YANIK.....
Raportör Üye	: Prof. Dr. Ümit ERDEM
Üye	: Doç. Dr. Suat UÇAR

ÖZET**YAĞLI GEMİ ATIKLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ**

SİVA, Mehmet

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Jale YANIK

Nisan 2012, 51 sayfa

Bu çalışmanın amacı, tehlikeli atık sınıfına giren yağlı gemi atıklarından (sintine ve yağlı çamur) yakıt olarak kullanılacak sıvı ürün elde edilmesi ve bu atıkların ömrünü tamamlamış lastiklerle beraber işlenerek içeriğindeki ağır metal miktarının azaltılmasının incelenmesidir.

Yağlı gemi atıklarının (sintine ve yağlı çamur) ve ömrünü tamamlamış lastiklerin (ÖTL) tek başına ve ikili karışımlar halinde (1:1) 500°C'de azot atmosferinde ısıl ve katalitik parçalanması gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak bir ticari akışkan yatak parçalama katalizörü (FCC) ve endüstriyel atık ürünü olan kırmızı çamur (KÇ) kullanılmıştır. Isıl parçalama (piroliz) ürünleri gaz, yağ, sulu faz ve karbon bakiye olarak sınıflandırılmıştır. Çalışmada, sıcaklık ve katalizör kullanımının piroliz ürün dağılımlarına ve üretilen sıvı yakıt kalitesine etkisi incelenmiştir. Üretilen sıvı yakıtların yakıt karakteristikleri ile ağır metal içerikleri çeşitli fiziksel testler (vizkozite, su tayini), kromatografik (GC) ve spektroskopik (ICP-OES) analiz yöntemleri ile incelenmiştir.

Yağlı gemi atıklarının ve ömrünü tamamlamış lastiklerin piroliz işlemi ile kullanılabilir sıvı yakıtlara dönüştürülmesinin çevre dostu bir yol olduğu bulunmuştur.

Anahtar sözcükler: Sintine, yağlı çamur, ömrünü tamamlamış lastik, piroliz, ağır metal giderimi

ABSTRACT**EVALUATION OF OILY WASTES IN SHIPS**

SİVA, Mehmet

MSc in Environmental Sciences Department

Supervisor: Prof. Dr. Jale YANIK

April 2012, 51 pages

This study focuses on the liquid product that can be used as fuel produced by the hazardous oily ship wastes (Bilge water oil and sludge oil). The aim of this study is the investigation of the reducing of the heavy metal content in liquid fuels by processing of Bilge water oil or Sludge oil with scrap tires.

Thermal and catalytic decomposition of the oily ship wastes (Bilge water and sludge) and the scrap tire as alone and binary blend (1:1) at 500 °C in nitrogen atmosphere were occurred. As catalyst, a commercial fluid catalytic cracking (FCC) and an industrial waste product named as Red Mud (RM) were used. Pyrolysis products were classified as gas, oil, aqueous phase and coke. In this study, the effect of the temperature and using catalyst on the product distribution of pyrolysis and the quality of the produced liquid fuel were investigated. The fuel characteristics of the produced liquid fuel and the heavy metal contents were examined by various physical tests (i.e. viscosity and water content) and chromatographic (GC) and spectroscopic (ICP-OES) analysis methods.

Key Words: Bilge water oil, sludge oil, scrap tire, pyrolysis, elimination of heavy metal.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması süresince bana rehberlik eden başta Prof.Dr. Jale YANIK ve Doç.Dr. Suat UÇAR'a teşekkürlerimi sunarım. E.Ü. Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi öğretim elemanları ve çalışanlarına tez aşamasında ki yardımlarından dolayı teşekkür ederim. E.Ü.Bilimsel Araştırma Fon Saymanlığının 2010 ÇSUM 002 proje numaralı araştırma projesinin tezin tamamlanması süresince sağladığı finansal destekten dolayı teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmaları sırasında bana her türlü teknik destek veren Yüksek Kimyager Sermin ÖNENÇ, Yüksek Kimyager Gözde DUMAN ve Yüksek Kimyager Özge KILINÇLI'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim. Son olarak aileme ve yakın arkadaşlarıma bu tezin tamamlanması süresince bana gösterdikleri destek ve sabır için teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACTvii
TEŞEKKÜR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1.GİRİŞ	1
1.1.Yağlı Gemi Atıkları	2
1.1.1 Sintine	3
1.1.2. Yağlı çamur (slaç)	6
1.1.3. Petrol ile deniz kirlenmesini önleme sözleşmesi (MARPOL)	6
1.1.4. Yağlı gemi atıklarının geri kazanımı yöntemleri.....	10
1.2. Ömrünü Tamamlamış Lastikler	10
1.2.1. Lastiğin genel bileşimi.....	11
1.2.2. Ömrünü tamamlamış lastiklerin geri kazanım yöntemleri	12
1.3. Piroliz Yöntemi ve Uygulamaları	14

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
1.4. Kırmızı Çamur	16
1.5. Akışkan Yatak Katalizörü.....	18
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	20
2.1 Yağlı Gemi Atıklarının Pirolizi	20
2.2. Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Pirolizi	22
3. MATERYAL VE METOT	25
3.1. Kullanılan Materyaller	25
3.1.1 Yağlı gemi atıkları ve ÖTL	25
3.1.2. Katalizörler.....	26
3.2. Metotlar.....	28
3.2.1 Piroliz	28
3.2.2. Piroliz ürünleri analizleri	30

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
4.1. Piroliz Verimleri	33
4.1.1. Tekli piroliz verimleri	33
4.1.2. İkili piroliz verimleri	34
4.2. Piroliz Ürünleri Yakıt Karakteristikleri	36
4.2.1. Sıvı ürünlerin özellikleri	36
4.2.2. Gaz ürünlerin özellikleri	45
4.2.3. Katı ürünlerin özellikleri.....	46
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	50
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Gemideki atık toplama tankları.....	2
1.2 Sintinenin denize boşaltılması.....	3
1.3 Sintine tankının görünümü.....	4
1.4 Yağlı çamur örnekleri.....	6
1.5 MARPOL atık toplama gemileri.....	9
1.6 Atık lastik yığınları.....	11
1.7. Lastiğin yüzdesel bileşimi.....	12
1.8 Lastik çevrimi.....	14
1.9 Kırmızı çamur yataklarından görüntüler.....	17
1.10 Kırmızı çamur konusunda yapılan araştırmaların dağılımı (%).....	18
1.11 FCC katalizörü ile bir petrol fraksiyonunun çevrimi.....	19
3.1 Piroliz düzeneği.....	29
3.2. Piroliz ürünleri analiz yöntemleri.....	30
4.1 ÖTL, Sintine Yağı ve Yağlı Çamur'un 500 °C' de ısı ve katalitik pirolizlerinin ağırlıkça yüzde olarak ürün verimleri	34
4.2. Atıkların tek başına ısı ve katalitik parçalanması işleminden elde edilen yağlar ile ticari dizelin ASTM distilasyon eğrilerinin karşılaştırmalı gösterimi	39
4.3. İkili atık karışımlarının ısı ve katalitik parçalanması işleminden elde edilen yağlar ile ticari dizelin ASTM distilasyon eğrilerinin karşılaştırmalı gösterimi.....	43

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1 ÖTL'nin bileşimi.....	25
3.2 Yağlı gemi atıkları ve ÖTL'nin fizikokimyasal özellikleri.....	26
3.3 Kırmızı çamur katalizörünün özellikleri.....	27
3.4. FCC katalizörün özellikleri.....	28
4.1. ÖTL/sintine yağı ve ÖTL/yağlı çamur ısı ve katalitik parçalanmasının ağırlık % ürün dağılımı.....	35
4.2. ÖTL, sintine yağı ve yağlı çamur'un ısı ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların bazı özellikleri.....	37
4.3 Sintine yağı ve yağlı çamur hammaddeleri ile bunların tek başına ısı ve katalitik parçalanması sonucu elde edilen yağlarının ağır metal içerikleri.....	40
4.4. ÖTL/sintine yağı ve ÖTL/yağlı çamur ısı ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların bazı özellikleri.....	42
4.5 ÖTL/sintine yağı ve ÖTL/yağlı çamur ikili karışımlarının ısı parçalanması sonucu elde edilen yağlarının ağır metal içerikleri.....	44
4.6 ÖTL, sintine yağı, yağlı çamur, ÖTL/sintine yağı ve ÖTL/yağlı çamur ikili karışımlarının ısı parçalanması sonucu elde edilen yağlarının ağır metal içerikleri.....	45
4.7 ÖTL, ÖTL/Sintine Yağı ve ÖTL/yağlı çamur ikili karışımlarının ısı parçalanması sonucu elde edilen karbon bakiyelerinin bazı özellikleri.....	46

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
°C	Santigrat
µm	Mikrometre
ppm	Parts percent million (milyonda bir)
MJ	Mega Joule
kg	Kilogram
ağ.%	Ağırlıkça yüzde
GCV	Gross Calorifik Value
Rpm	Revolution Per million
K	Kelvin
ml	Mililitre
dak	Dakika
cc	Kübik centimetre
<u>Kısaltmalar</u>	
API	American Pollution Institute (Amerikan Kirlilik Enstitüsü)
APPS	Gemi Kaynaklı Kirliliği Engelleme Hareketi
BETX	Benzen, Etil benzen, Toluen, Ksilen içeren kimyasal grubu
BR	Bütadien Kauçuk
CBR	Cis Polibütadien Kauçuğu
FCC	Fluid Catalytic Cracking (Akışkan Yatak Katalizörü)
GC	Gaz Kromatografisi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
KÇ	Kırmızı Çamur
NR	Doğal Kauçuk
OWS	Oily Water Seperator-Sintine Suyu Ayrıştırıcısı
ÖTL	Ömrünü Tamamlamış Lastikler
TG	Termo Gravimetri

1. GİRİŞ

Günümüzün en önemli problemlerinden biriside atıkların değerlendirilmesidir. Katı ve sıvı atıkların değerlendirilmesinin gerek çevresel gerekse ekonomik açıdan çok büyük önemi vardır.

Yeniden değerlendirilme imkanı olan atıkların çeşitli fiziksel ve/veya kimyasal işlemlerden geçirilerek ikincil hammaddeye dönüştürülerek tekrar üretim sürecine dahil edilmesine geri dönüşüm denir. Diğer bir tanımlamayla herhangi bir şekilde kullanılarak kullanım dışı kalan geri dönüştürülebilir atık malzemelerin çeşitli geri dönüşüm yöntemleri ile hammadde olarak tekrar imalat süreçlerine kazandırılması olarak tanımlanabilir.

Taşımacılığın son yıllarda genelde gemilerle ve büyük kapasitede ki tankerlerle yapılması, deniz araçlarından kaynaklanan kirlilik probleminin daha da artmasına neden olmuştur. Gemilerden kontrolsüz bir şekilde denize bırakılan evsel, sintine ve slaç (yağlı çamur) suları denizler için her geçen gün bir tehdit oluşturmaktadır.

Büyük miktarlardaki kauçuk materyal araba ve uçak endüstrisinde tekerlek üretiminde kullanılmaktadır. Belli kullanımdan sonra atığa karışan bu materyallerin doğal bozunabilirliği uzun yıllar aldığıında önemli bir çevresel problem yaratmaktadır. Ayrıca termoset yapılarından dolayı diğer termoplastik polimerler gibi ısısal işlemlerle tekrar bir kauçuk materyaline dönüşümü de söz konusu değildir. Günümüz uygulamalarında atık plastiklerin %30'u yakılarak enerjiye dönüştürülürken, büyük bir yüzdesi deponiye gitmektedir. Deponinin artık kabul edilmediği, yakma işleminin de hava kirliliği problemini ortaya çıkarttığı göz önüne alınırsa bunların geri kazanımında yeni alternatiflerin aranması büyük önem taşımaktadır.

Ömrünü tamamlamış lastikler (ÖTL) ısı bozunmasında sıvı ve gaz hidrokarbonlar ve karbonca zengin bir bakiye kalır. Ele geçen sıvı ürünün motor yakıtı olarak kullanılması ikinci bir rafinasyon işlemini gerektirmektedir. ÖTL'nin bozundurulmasında parafince zengin bir petrol fraksiyonunun çözücü olarak kullanılmasının sinerjik bir etki yapacağı beklenebilir. Bunun için çalışmamızda parafince zengin petrol fraksiyonu olarak yağlı gemi atıkları kullanılacaktır.

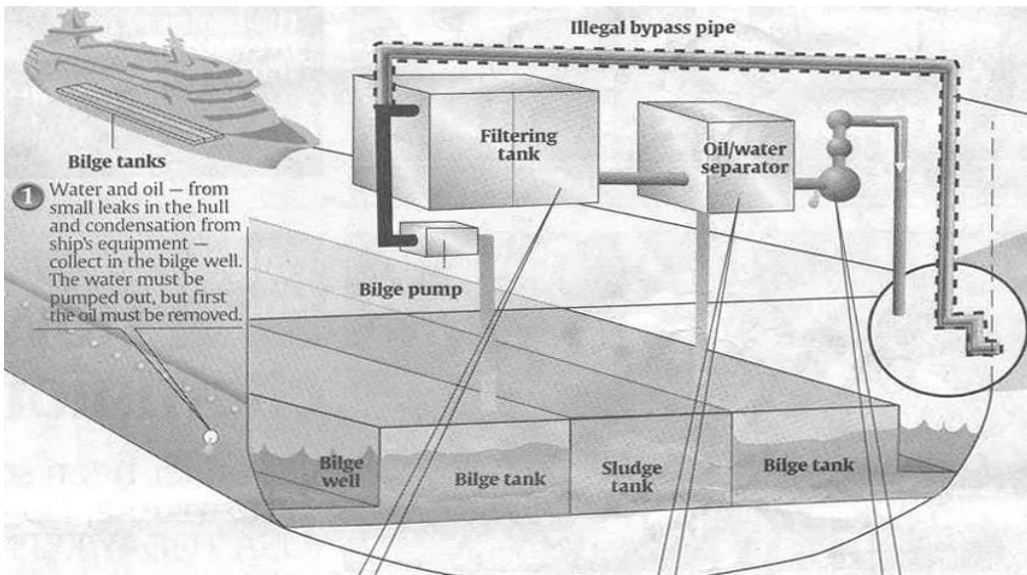
ÖTL'nin yağlı atıklarla beraber işlenmesi önemli bir atık problemine yol açan yağlı gemi atıklarının da değerlendirilmesi sağlayacaktır.

Bu tez çalışmasında, yağlı gemi atıkları-ÖTL'nin farklı oranlardaki karışımları, azot atmosferi altında 500°C de katalizörlü veya katalizörsüz ortamda ısıl bozundurmaya uğratılmıştır. Katalizör olarak Bayer prosesiyle alüminyum üretiminde bir yan ürün olan kırmızı çamur ve rafineride kullanılan FCC katalizörü kullanılmıştır. Isıl bozundurma sonucunda gaz, sıvı (yağ ve sulu faz) ve katı ürünler elde edilmiştir. Bu çalışmanın amacı, tehlikeli atık sınıfına giren yağlı gemi atıklarından (sintine ve yağlı çamur) yakıt olarak kullanılabilir sıvı ürün elde edilmesi ve bu atıkların ÖTL ile beraber işlenerek ağır metal içeriğinin azaltılmasının incelenmesidir. Atıkların beraber pirolizinde sinerjik etkinin incelenmesi için, aynı koşullarda ÖTL ve yağlı atıklar da ayrı ayrı pirolizlenmiştir.

Atık sorununa çevresel açıdan bir çözüm olacak olan ÖTL ve yağlı atıkların bir hidrokarbon kaynağı olarak değerlendirilmesi ayrıca ekonomik bir artı değere sahip olacaktır.

1.1 Yağlı Gemi Atıkları

Yağlı gemi atıkları uzun yol gemilerinde bulunan motor bölümü ve güverteden gelen atık sıvıların toplamıdır (Şekil 1.1). Bu sıvılar Sintine ve Slaç olarak ikiye ayrılır.



Şekil 1.1 Gemideki atık toplama tankları

1.1.1 Sintine

Gemilerin en alt bölümlerindeki alana sintine denir. Bu sintine kompartımanları aynı zamanda sintine kuyuları olarak da adlandırılırlar. Sintine kuyuları tüm motor dairesinin kalıntılarının toplandığı en önemli tanktır.

Gemide birçok işletmeden sızan sıvılar sintinede toplanır. Motor ve makine dairesinin altında bulunan sintine kuyusunda, makine tesisatında ve motor bakımı sırasında sızan yağlar da toplanır. Bu yağlı suya sintine suyu veya sintine çamuru denir.



Şekil 1.2 Sintinenin denize boşaltılması

Sintine Suyunun İçeriği;

Sintine suyunun içerisinde çok çeşitli maddeler bulunur. Bunlar:

- ✓ Su
- ✓ Yağlı sıvılar (örneğin gres)
- ✓ Yağlayıcılar
- ✓ Temizleme sıvıları
- ✓ Bez parçaları
- ✓ Metal parçaları
- ✓ Boya
- ✓ Cam parçaları

Ayrıca sintine suyunda;

- Birçok kolay oksitlenen madde
- Uçucu organik bileşikler
- Yarı-Uçucu organikler
- İnorganik tuzlar
- Metaller

gibi maddeler de bulunmaktadır. Bunların haricinde motor dairesini temizlemek amacıyla kullanılan sabunlar, deterjanlar, seyrelticiler ve yağ çözücüler de bulunabilir.



Şekil 1.3 Sintine tankının görünümü

Gemide bu maddelerin sızdığı yerler ise şu şekilde sıralanabilir:

- ❖ Ana ve yedek motor
- ❖ Kazanlar
- ❖ Buharlaştırıcılar
- ❖ Vidalar
- ❖ Contalar
- ❖ Bağlantılar
- ❖ Boru tesisatı
- ❖ Hava soğutucularda oluşan kondensatlar

Sayılan bu bölümler her ne kadar sızıntı yapmayacak şekilde dizayn edilmiş olsa da; bu parçaların bakım ve onarım eksikliğinde birçok sızıntı meydana gelir. Bu sızıntılar farklı miktarlarda; dakikada birkaç gram veya litre olabilir. Gemide biriken sintine suyunun miktarı bazı faktörlere bağlı olarak değişir. Bunlar; geminin büyüklüğü, motor dairesinin tasarımı, koruyucu bakım ve bileşenlerin yaşı gibi unsurlardır.

Geminin dengesinin sağlanması ve potansiyel tehlikelerden uzak durabilmek için oluşan sintine suyu bir biriktirme tankına pompalanmalıdır. Sintine suyu 2 şekilde işletilebilir:

- ✓ Deniz üzerindeyken bir toplama tankına koyulur ve karaya çıkıldığında alıcı bir tesise deşarj edilebilir.
- ✓ Seyir halindeyken bir OWS' (Oily Water Seperator-Sintine Suyu Ayırıştırıcı) de ayrıştırılabilir.

İşlenen sintine suyu daha sonra seyir halinde, fakat yönetmeliğe uygun şartlar altında denize boşaltılabilir. OWS'de ekstrakte edilen petrol ürünleri daha sonra kül haline getirilebilir veya bir tesise verilebilir. Sintine suyu OWS'de işlendikten sonra sintine alarmına geçer. Bunun diğer adı da Yağ içeriği göstergesidir. Bu göstergeç yağ derişiminin 15ppm'i geçip geçmediğini saptar. Sonra otomatik durdurucuyu tetikler; bu da sintinenin otomatik olarak tekrar toplama tankına geri dönmesini sağlar.

Geleneksel sintine suyu sistemlerinde yağlardan arındırarak deşarja hazır hale getirmek için OWS (Oily Water Seperator-Sintine Suyu Ayırıştırıcı) Sistemleri kullanılmaktadır. Bu sistemlerde;

- Santrifüj kuvveti
- Koalesens (Biriktirme)
- Yer çekimi

gibi yöntemler kullanılmaktadır. Gemilerde sintine suyunun işlenmesi belirli adımlarla gerçekleşmektedir. Öncelikle sintine suyu bir biriktirme tankına alınır. Bu tankın boyutları birkaç gün boyunca sintine suyunu içinde tutabilecek büyüklüktedir. Daha sonra Sintine Ayırıştırıcı yardımıyla sintinenin içindeki

yağlar ve petrol ürünleri ayrıştırılır. Farklı gemiler farklı sistemler kullanabilirler. Daha sonra ayrıştırılmış santine incelenir. Eğer içerdiği yağ miktarı 15 ppm'den düşük ise ve suyun yüzeyinde parlaklık bırakmayacak şekilde ise denize deşarj edilebilir. Bu belirtilen kurallara uymadığı için deşarj edilemeyen yağlar ve yağ kalıntıları bir biriktirme tankında yakılmak üzere veya bir tesise verilmek üzere biriktirilir.

1.1.2 Yağlı çamur (slaç)

Gemilerin normal seyirinden kaynaklanan atıklardan biride yağlı çamurdur.



Şekil 1.4 Yağlı çamur örnekleri

Yağlı çamur (Slaç); gemilerin makine dairelerinde, yakıt tanklarında veya petrol tankerlerinin kargo tanklarında tortu ve/veya yağ çökeltilerinden oluşan çamurdur (Şekil 1.4). Yağlı çamur içinde gemi kaynaklı bir miktar evsel atık sular da bulunmaktadır. Petrol ve türevi yakıt atıkları (slaç) yoğun kirletici özellikleri nedeniyle doğrudan tehlikeli atık yakma tesislerinde bertarafları öngörülmektedir.

1.1.3 Petrol ile deniz kirlenmesini önleme sözleşmesi (MARPOL)

Marpol sözleşmesinde ise;

- ✓ Genel olarak insan çevresinin ve özel olarak deniz çevresinin korunması gerektiğine inanarak,

- ✓ Gemilerden kasıtlı olarak, ihmal veya bir kaza neticesinde denize bırakılan petrol ve diğer zararlı maddelerin deniz kirlenmesinde önemli bir sebep olduğunu takdir ederek,
- ✓ Aynı zamanda, 1954 Uluslararası Petrol ile Deniz Kirlenmesini Önleme Sözleşmesinin çevrenin korunması maksadıyla yapılan ilk ve çok yanlı bir anlaşma olarak önemini göz önünde tutarak ve o sözleşmenin deniz ve sahillerin kirlenmeden korunmasında bulunduğu katkıyı takdir ederek,
- ✓ Petrol ve zararlı maddelerle deniz çevresinin kasıtlı olarak kirlenmesinin tamamen ortadan kaldırılmasını ve bu maddelerin bir kaza neticesinde denize boşaltımını en aza indirmeyi isteyerek,
- ✓ Sadece petrol kirlenmesi ile sınırlı olmayan dünya çapında kurallar konulması ile bu amaca en iyi bir şekilde ulaşabileceğini kabul ederek, taraflar anlaşmışlardır.

1973 yılında MARPOL adı verilen, denizlerin gemiler tarafından kirlenmesinin önlenmesine ait uluslararası sözleşme imzalanmıştır. Bu sözleşmeyi APPS adı verilen “Gemi Kaynaklı Kirliliği Engelleme Hareketi” destekler.

Amerika Birleşik Devletleri’nde MARPOL kurallarının uygulanmasında birinci dereceden sahil güvenlik sorumludur. Sahil güvenlik yönetmeliklerine göre, en yakın karaya en fazla 12 deniz mili uzaklık varsa, ancak sadece aşağıdaki tüm koşullar sağlandığında sintine suyu deşarj edilebilir:

- 1) Sintine suyu yük pompası kaynaklı değilse,
- 2) Sintine suyu kargo yağı kalıntısıyla karışmadıysa,
- 3) Sintine suyunun seyreltilmemiş halinin yağ içeriği 15ppm’den az ise,
- 4) Gemi OWS (Oily Water Separator- Sintine Suyu Ayırıştırıcı) sistemi, sintine monitörü, sintine alarmı ile işletiliyorsa,
- 5) OWS’ de 15ppm’e duyarlı sintine alarmı bulunuyorsa.

Yine sahil güvenlik yönetmeliğine göre, en yakın karaya 12 deniz milinden fazla varsa ancak şu koşullar sağlandığında deşarj yapılabilir:

- 1) Sintine suyu yük pompası kaynaklı değilse,
- 2) Sintine suyu kargo yağı artığıyla karışmadıysa,
- 3) Gemi özel bölgede değilse,
- 4) Gemi rotasında ilerliyorsa,
- 5) Sintine suyu yağ içeriği 15ppm'den fazla değilse,
- 6) OWS, sintine monitörü, sintine alarmı varsa.

Yukarıdaki esaslar dikkate alındığında, ülkemizin taraf olduğu uluslararası sözleşmeler gereğince gemilerin normal operasyonlarından kaynaklanan atıkların limanlarımızda kabullerinin yapılması gerekmekte olup buna ilişkin idari ve teknik esaslar Denizcilik Müsteşarlığınca uygulanmaktadır. Gemilerden toplanan atıklar, Çevre ve Orman Bakanlığınca lisans verilen tesislerde geri kazanılmakta veya nihai olarak bertaraf edilmektedir. Gemilerden Atık Alınması ve Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (Resmi Gazete, 2004) ve yönetmeliğin kapsadığı bazı maddeler şöyledir:

Çevre ve Orman Bakanlığı ile Ulaştırma Bakanlığından:

Amaç

Madde 1 — Bu Yönetmeliğin amacı; Türkiye'nin deniz yetki alanlarında gemilerin normal faaliyetlerinden kaynaklanan atıkların deniz ortamına verilmesinin önlenmesi amacıyla gemilerden; atıkların alınması, depolanması ve bertaraf tesislerine taşınması ile ilgili işlemlerin yapılması ve bu amaçla limanlarda kurulması ve işletilmesi gerekli olan atık kabul tesisleri ve atık alma gemilerine ilişkin usul ve esasları düzenlemektir.

Kapsam

Madde 2 — Bu Yönetmelik hükümleri; Türkiye'nin deniz yetki alanlarında bulunan gemileri, bu alanlarda bulunan limanlarda yapılması gerekli atık kabul tesislerini, atık alma gemilerini ve atıkların bertaraf tesislerine taşınmasını kapsar.

Dayanak

Madde 3 — Bu Yönetmelik, 9/8/1983 tarihli ve 2872 sayılı Çevre Kanunu, 1/5/2003 tarihli ve 4856 sayılı Çevre ve Orman Bakanlığının Teşkilat ve Görevleri Hakkında Kanunun 9 uncu maddesi, 10/8/1993 tarihli ve 491 sayılı Denizcilik Müsteşarlığının Kuruluş ve Görevleri Hakkında Kanun Hükmünde Kararnamenin 2 ve 7 nci maddeleri ile 24/6/1990 tarihli ve 20558 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanarak taraf olunan Denizlerin Gemiler Tarafından Kirlenmesinin Önlenmesi Hakkında Uluslar arası Sözleşmesi (MARPOL 73/78 Sözleşmesi) hükümlerine dayanılarak hazırlanmıştır.



Şekil 1.5 MARPOL atık toplama gemileri

Ülkemiz, MARPOL 73/78 Sözleşmesine, 24 Haziran 1990 tarihinde taraf olmuştur. Bu Sözleşmenin esas ismi; “Denizlerin Gemiler Tarafından Kirlenmesinin Önlenmesine Dair Uluslararası Sözleşme (MARPOL 73/78 Sözleşmesi)” olup, bu sözleşme altı adet Ek’ten oluşmaktadır. Ülkemiz söz konusu sözleşmeye taraf olmuştur ancak, bu sözleşmenin bütün eklerine taraf olmayıp, bu sözleşmenin;

“Denizlerin Gemilerden Kaynaklanan Petrol ve Petrol Türevi Maddelerle Kirlenmesinin Önlenmesine Dair Kuralları içeren I’nci Ek’ine,

“Denizlerin Gemilerden Kaynaklanan Zehirli Sıvı Madde Atıkları ile Kirlenmesinin Önlenmesine Dair Kuralları içeren II’nci Ek’ine,

“Denizlerin Gemilerden Kaynaklanan Çöplerle Kirlenmesinin Önlenmesine Dair Kuralları içeren V’inci Ek’ine taraf olmuştur.

Ancak, MARPOL 73/78 Sözleşmesinin III'üncü, IV'üncü ve VI'ncı Ek'ine ülkemiz henüz taraf olmamıştır. Fakat taraf olma çalışmaları sürdürülmektedir.

1.1.4 Yağlı gemi atıklarının geri kazanımı ve önemi

Yağlı gemi atıklarının geri kazanımı çevre ve denizlerimizin kirlenmesi önleyebilmek açısından büyük önem arz eder. Ülkemizde yağlı gemi atıklarının denizlerimiz açısından büyük bir tehlike arz etmesi ile ilgili resmi yönetmelik 26.12.2004 tarihinde kabul edilmiştir.

Gemilerden toplanan atıklar kabul edilen uluslararası sözleşmeler gereğince Çevre ve Orman Bakanlığınca lisans verilen tesislerde geri kazanılmakta veya nihai olarak bertaraf edilmektedir.

Lisanslı geri kazanım tesisleri yağlı gemi atıklarını evaporatör yöntemi ile hidrokarbonlu su, solvent ve yağ olarak ayırmaktadır. Sistemin ana prensibi kaynama noktası farkına bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda petrol ve petrol türevli gemi kaynaklı atıkların içerisindeki ürünlerin ayrımının sağlanmasıdır. Bu ayırım sonunda elde edilen dip ürün 2.kategori atık yağ olarak Çevre Bakanlığı lisanslı atık tesislerine gönderilir ve buralarda yakılır. Bu tesisler çimento ve kireç fabrikalarıdır.

Son zamanlarda denize kıyısı olan büyükşehir belediyelerince geliştirilen geri dönüşüm projelerince çevre kirliliğini önlemek ve ekonomiye katkı sağlamak amaçlanarak petrol türevli gemi kaynaklı atıkların asfalt üretiminde kullanılması planlanmaktadır. Bu proje ilk olarak İstanbul Büyükşehir Belediyesi' nin iştirak şirketleri tarafından uygulanmakta olup 2014 yılında tamamlanması hedeflenmektedir.

1.2 Ömrünü Tamamlamış Lastikler (ÖTL)

Kullanılmış lastikler, depolama sahasında (Şekil 1.6.) depolandığı zaman çeşitli çevresel ve toplum sağlığı ile problemler yaratır, yığınlarda meydana gelen şiddetli yangınlar ve yığınlarda rahatça çoğalma fırsatı bulan böcekler gibi.

Bütün lastikler arasında yangın başlamasına neden olabilecek yeterli oksijen bulunur. Lastiklerin içinin boşluklu olmasından dolayı başlayan yangının

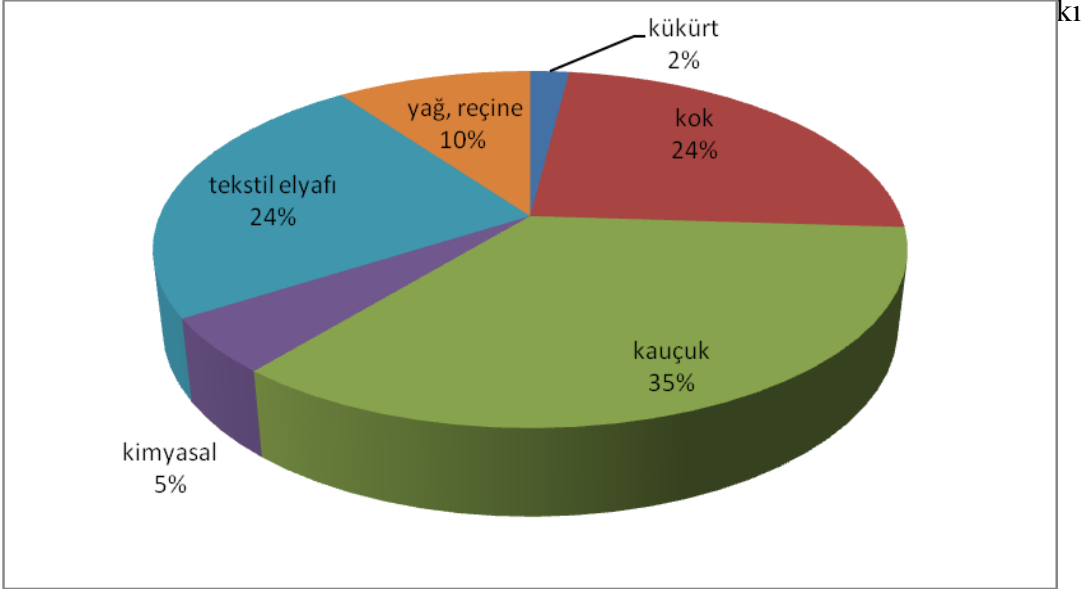
söndürülmesi çok uzun zaman alır. Örneğin; ABD, Winchester-Virginia’da meydana gelen bir yığın yangını yaklaşık 9 ay sürmüştür (Gönüllü, 2004).



Şekil 1.6 Atık lastik yığınları

Atık lastiklerin kontrollü olarak yakılmaları ise, oldukça büyük miktarda atık lastiğin hacimce azalmasına, büyük miktarda enerji üretimine ve zehirli organik bileşikler ile patojenlerin yok edilmesine katkı sağlar. Dezavantajı ise ; lastik yığınlarının yanmasıyla atmosfere tonlarca zararlı gazlar yayılmaktadır. Bunlar; karbon siyahı, uçucu organikler, yarı-uçucu organikler, çok halkalı hidrokarbonlar, yağlar, kükürt oksitleri, azot oksitleri, nitrozaminler, karbon oksitleri, uçucu partiküller ve As, Cd, Cr, Pb, Zn, Fe vb. gibi metaller bulunabilmektedir.

1.2.1 Lastiğin genel bileşimi



Şekil 1.7 Lastiğin yüzdesel bileşimi

Kauçuk kaynağına göre Doğal ve Sentetik kauçuk olarak ikiye ayrılır:

Doğal Kauçuk: Kauçuk ağacı deneni *Hevea Brasiliensis*' den oluşan sütümsü bir akışkan sıvıdan üretilir. Doğal kauçuk, % 30-40 lastik (cis-1,4 polyisoprene), %2 reçine, % 60-65 su ve % 2-5 lipid ve proteinden oluşmaktadır.

Sentetik Kauçuk: Üretiminde yaygın olarak aşağıdaki polimer tipleri kullanılır.

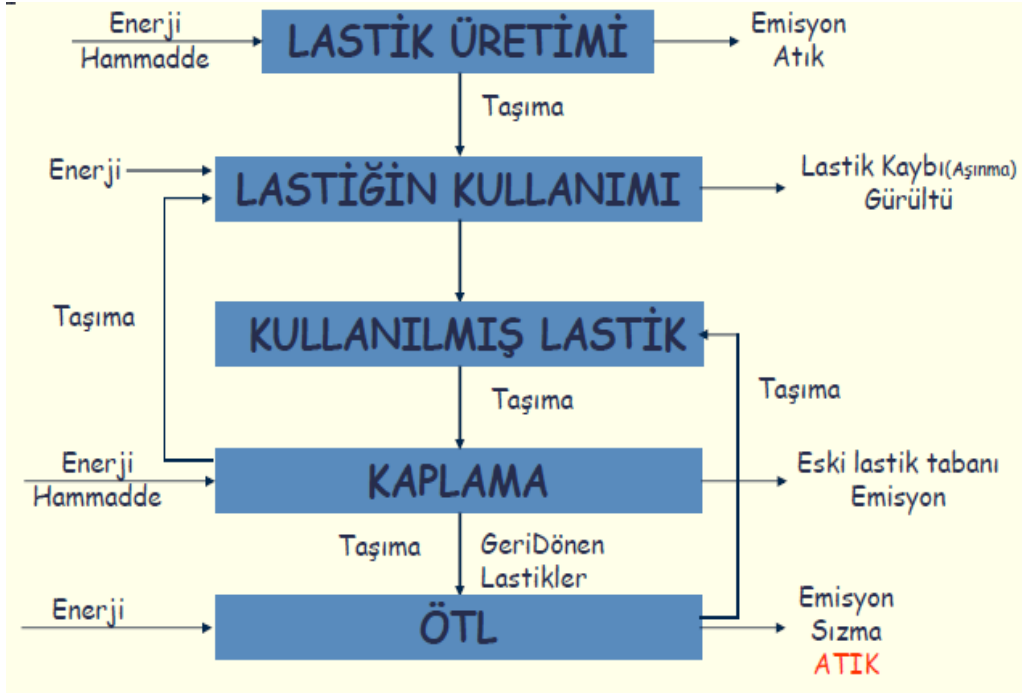
- ✓ Stiren Bütadien Kauçuğu (SBR)
- ✓ Cis Polibütadien Kauçuğu (CBR)
- ✓ Sentetik Lateks
- ✓ Diğer Sentetik Kauçuklar

1.2.2 Ömrünü tamamlamış lastiklerin geri kazanım yöntemleri

Günümüzde, Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin geri kazanımı için uygulanan yöntemler

- ❖ Yeniden Kullanma
- ❖ Geri Kazanım
 - Fiziksel Yöntemler
 - Mekanik Yöntem
 - Termomekanik Yöntem
 - Mikrodalga tekniği
 - Ultrasonik Yöntem
 - Kriyojenik Yöntem
 - Kimyasal Yöntemler
 - Piroliz
- ❖ Giderim
 - Yakma
 - Enerji Elde Etmek Üzere Yakma
 - İkincil Yakıt Olarak Yakma
 - Depolama

Malzeme Geri Kazanımı ve Enerji Geri Dönüşümü amaçlı yapılmaktadır (Şekil 1.8). Malzeme amaçlı geri dönüşümde, bütün halden toz hale kadar, çeşitli boyutlarda ÖTL kullanılmaktadır.



Şekil 1.8 Lastik çevrimi

Bütün haldeki hurda lastiklerin geri kazanılma uygulamaları:

- Oyun parkları
- Motorlu spor alanları
- Deniz kıyısında gemi yanaşma noktaları
- Toprak erozyonu önlemede
- Zeminin su oymasına karşı köprü ayaklarının kaplanması
- Araç park alanları
- Deniz kıyısında dalga kırıcı olarak
- Su ortamlarında canlı yaşamının gelişmesi için bentik alanda
- Şev stabilizasyonunda (çelik teller ile birbirine bağlanmış olarak)
- Yol stabilizasyonunda (çelik teller ile birbirine bağlanmış olarak)

İri parçalar haline getirilen hurda lastiklerin kullanıldığı alanlar:

- Çöp depo yerinde sızıntı suyu toplama tabakası teşkili
- Çimento fabrikalarında yakıt olarak
- Elektrik üretimi maksatlı termik santrallerde yakıt olarak
- Isı, buhar ihtiyacı için kağıt vb. endüstriyel sektörlerin kazanlarında yakma

Kırıntı ve toz haldeki kullanım alanları çok daha geniş olup, aşağıda sıralanmıştır:

- Otomobil Endüstrisinde
- Spor Alanları Yüzeylerinde
- İnşaatlarda ve İnşaat Malzemesi Üretiminde
- Zemin ve Asfalt Uygulamaları
- Termoplastik Elastomerik Ürünler

1.3 Piroliz Yöntemi ve Uygulamaları

Piroliz yöntemi, organik materyallerin oksijensiz atmosferde direk olarak ısıtıldığı bir termal parçalanma sürecidir. Bütün süreç piroliz reaktöründe gerçekleşen paralel ve birbirini izleyen reaksiyonlar serisinin toplamıdır. Ürünler reaktörde gerçekleşen reaksiyonlara göre gelişir ve etkileşir. Bu yüzden, bir reaktörün içinde gerçekleşen piroliz reaksiyonları aşağıdaki şekilde açıklanabilir:

- ✓ Organik Materyaller \longrightarrow uçucu madde + katı bakiye
- ✓ Piroliz reaktörüne konan organik materyal ısı parçalanma ile bir uçucu fraksiyona ve bir katı bakiyeye dönüştürülür.
- ✓ Uçucu fraksiyon soğutulabilir ve kısmen yoğunlaştırılabilir ve böylelikle iki fraksiyon elde edilir: sıvı fraksiyon ve yoğunlaştırılmayan gaz fraksiyonudur.

Normal olarak, piroliz ürünleri aşağıdaki gibidir:

- ✓ Temelde hidrojen, metan ve karbon oksitlerden oluşan bir gaz fraksiyonu.
- ✓ Su, katran ve yağlardan oluşan bir sıvı fraksiyonu.
- ✓ Sabit karbon ve külleri içeren (metaller, oksitler ve ağır madde) bir katı bakiye

Bu üç fraksiyonun verim ve bileşimleri, piroliz prosesi parametreleri değerlerine (sıcaklık, ısıtma oranı, basınç, bekleme süresi ve materyal tane boyutu) ve uçucu fraksiyon soğutma sıcaklığına bağlıdır.

Sıcaklık, bekleme süresi ve atık tipine bağlı olarak farklılaşan dört çeşit piroliz reaksiyonu vardır.

Yavaş Piroliz: Geleneksel ya da yavaş piroliz yavaş ısıtma oranı, düşük sıcaklıklar ve uzun gaz ve katı bekleme süreleri ile nitelendirilir. Sisteme bağlı olarak, ısıtma oranları yaklaşık olarak saniyede 0,1 ile 2°C arasında ve piroliz set sıcaklığı 500°C civarındadır.

Flaş Piroliz: Flaş piroliz 400-600°C sıcaklıklarında ve >2°C/s hızlı ısıtma oranlarında gerçekleştirilir. Buhar bekleme süresi genellikle iki saniyeden azdır. Bu nedenle hızlı pirolizden ayrılır.

Hızlı Piroliz: Flaş piroliz ile hızlı piroliz arasındaki tek fark termoliz, ısıtma oranları ve bu yüzden bekleme süresi ve ürünler olarak açıklanabilir. Isıtma hızı oranları saniyede 200 ve 10 °C arasındadır ve set sıcaklık genellikle 550 °C'den yüksektir. Kısa buhar bekleme süresi yüzünden, ürünler yüksek kalitededir ve oluşan etilen gazları sonradan alkol ve benzin üretiminde kullanılabilir. Kok ve katran üretimi bu proses de önemli ölçüde azdır.

Katalitik Piroliz: Piroliz yağı alifatik ve aromatik bileşikler ile oksijenli bileşiklerden oluşmaktadır. Katalitik piroliz işlemi ile katalizör kullanımı ile üretilen yağların yakıt karakteristikleri geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Katalitik pirolizde düşük piroliz sıcaklığında maksimum sıvı verimine ve yakıt karakteristiğine ulaşılmaya çalışılmaktadır.

1.4 Kırmızı Çamur

Bayar prosesi sonucunda, sodyum alüminat çözeltisinden ayrılan ve çözünemeyen sodyum alüminyum silikatlar yanında, demir ve titan oksitleri de içeren bir atık madde oluşmaktadır. Eğer bu madde kostik rejenerasyona tabi tutulmuşsa kahverengi çamur, tutulmamışsa kırmızı çamur adını almaktadır.

Kırmızı çamurun ortalama kimyasal analizi şu şekildedir:

- % 20,20 Al_2O_3
- % 35,04 Fe_2O_3
- % 13,50 SiO_2
- % 9,4 Na_2O
- % 5,30 CaO
- % 4 TiO_2
- % 0,39 K_2O
- % 0,33 MgO
- % 8,44 diğerleri.

Kırmızı çamurun tane boyutu 10 μm 'nin altındadır. Üretim sürecine giren boksitin yaklaşık % 35 – 40'ı kırmızı çamur halinde atılmaktadır. Kırmızı çamur, alüminyum üreten tesislerin en önemli atık problemidir. Bazı üretici kuruluşlar kırmızı çamuru olduğu gibi denize pompalarken bazıları da bunu yerleşim birimlerinden uzakta inşa edilen barajlara pompalamaktadırlar. Kırmızı çamur gerek kostik soda içermesi gerekse depolama nedeniyle önemli bir çevre sorunu oluşturmaktadır. Ayrıca, yazın kuruyan kırmızı çamurun havayı kirletmesi de ayrı bir çevresel problemdir (Şekil 11) Bugüne kadar Seydişehir bölgesinde biriken yaklaşık 3 milyon ton kırmızı çamurun ekonomik ve tesis ölçeğinde uygulanabilir bir kullanım alanı henüz yoktur.



Şekil 1.9 Kırmızı çamur yataklarından görüntüler

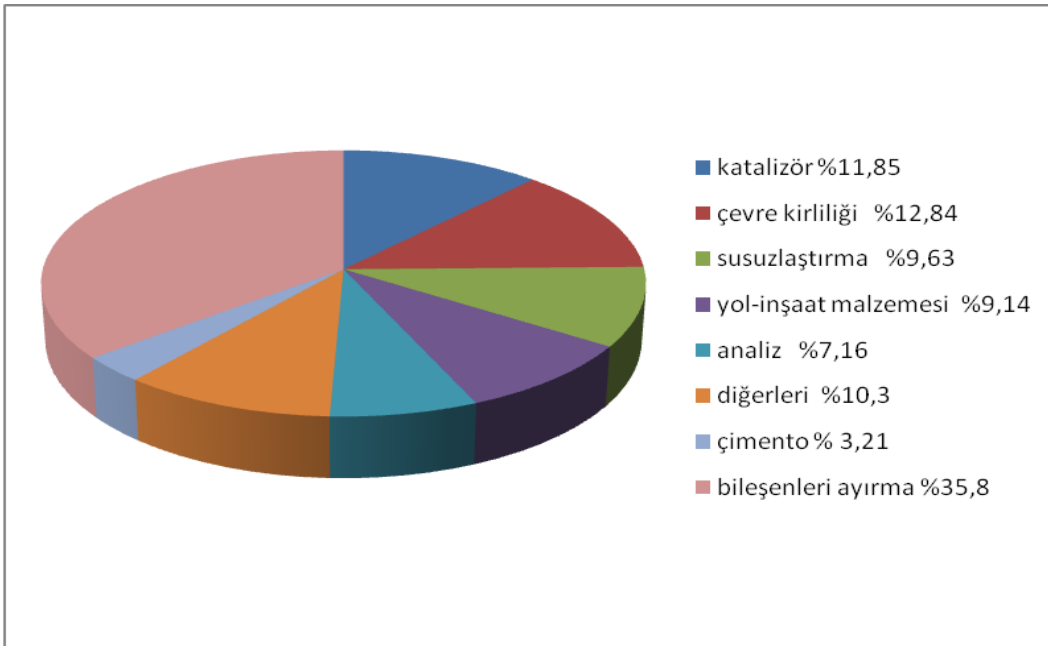
Kırmızı çamurun potansiyel kullanım alanları ise şöyle özetlenebilir:

A) Kırmızı çamurun inşaat sektöründe kullanılması:

- 1) Çimento üretimi
- 2) Tuğla ve seramik malzemesi yapımı
- 3) Hafif yapı malzemesi yapımı
- 4) Toprakların geliştirilmesi ve yol inşaatı

B) Kırmızı çamurun kimya sektöründe kullanılması:

- 1) Gazlardan ve sıvılardan SO_2 , H_2S giderilmesinde absorban olarak kullanılması
- 2) Kauçuk ve plastik endüstrisinde dolgu malzemesi olarak kullanılması
- 3) Renkli camlarda kullanımı
- 4) Pigment olarak kullanımı
- 5) Evsel atık suların temizlenmesinde flokulant olarak kullanımı
- 6) Katalizör olarak kullanımı



Şekil 1.10 Kırmızı çamur konusunda yapılan araştırmaların dağılımı (%)

1.5 Akışkan Yatak Katalizörü

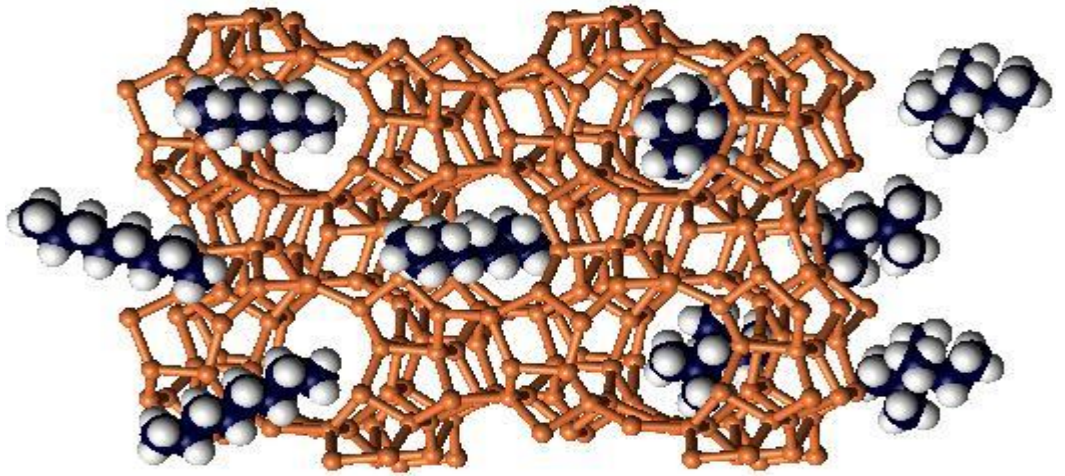
Akışkan yatak katalizörü (FCC-Fluid Catalytic Cracking) rafineride kullanılan ReUS – Y tipi ticari bir katalizördür.

Modern FCC katalizörleri yoğunluğu 0,80 ile 0,96 g/cc ve partikül boyutu 10 ile 150 μm arasında olan ince toz parçacıkları şeklindedir. FCC katalizöründe aranan özellikler şunlardır:

- Yüksek sıcaklık ve kararlılık
- Yüksek etkinlik
- Büyük gözenek boyutları
- Yıpranmaya karşı direnç
- Düşük kok eldesi

Modern FCC katalizör kristali 4 temel bileşenden oluşur; zeolit, matriks, bağlayıcı ve dolgu. Zeolit birincil aktif bileşendir ve katalizörün kütlece yaklaşık %15-50'lik kısmını oluşturmakla beraber matriks bileşeni ise katalitik aktivite sağlar. Bağlayıcı ve dolgu elemanları fiziksel güç ve katalizör bütünlüğünü sağlamak içindir. Bağlayıcı genellikle silika sol, dolgu maddesi ise kildir (kaolin).

FCC asidik bir katalizör olup, ağır petrol fraksiyonlarının akışkan yatak reaktörlerinde katalitik parçalamasında kullanılır.



Şekil 1.11 FCC katalizörü ile bir petrol fraksiyonunun çevrimi

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1 Yağlı Gemi Atıkları ile Yapılan Çalışmalar

Yağlı çamur kullanılarak yapılan araştırmalar incelendiğinde deney koşullarının ve kullanılan yöntemlerin farklı olması nedeniyle elde edilen sonuçlarında buna bağlı olarak farklılağığı gözlenmiştir.

Je-Lueng ve arkadaşlarının (Shie vd., 2002) petrol rafinerisi yağlı çamuru ile yaptıkları çalışmada Sodyum ve potasyum bileşiklerinin yağlı çamurun pirolizine etkileri incelenmiştir.

Yağlı çamurun tek başına pirolizinin ana gaz ürünleri CO₂ (% 50,88), hidrokarbonlar (%25,23), su (%17,78) ve CO (%6,11) olarak bulunmuştur. Sıvı ürünlerin düşük molekül kütleli parafinleri ve olefinlerin yanı sıra % 9,57 oranında vakum artığı içerdiği saptanmıştır. Sodyum ve potasyum bileşiklerinin kullanılması durumunda ağır fraksiyon oranı önemli ölçüde azalmıştır.. Sıvı ürün verimi açısından K₂CO₃ en iyi sonucu vermiştir.

Je-Lueng ve arkadaşlarının (Shie vd., 2004)diğer bir çalışması olan yağlı çamurun katalitik katı katkıları ile pirolizinde katı atıkların yeniden kullanımı için uçucu kül, yağlı çamur külü, atık DAY – zeoliti ve atık polimer olan polivinil alkolün katkı maddesi olarak yağlı çamurun pirolizine etkileri araştırılmıştır.

Yağlı çamuru katalitik bozunması termogravimetrik(TG) reaksiyon sistemi kullanılarak dakikada 5,2 K ısıtma hızındaki sıcaklık programlama ile nitrojen atmosferinde 378-740 K aralığında gerçekleştirilmiştir.

Bütün katkı maddelerinin piroliz yağlarının kalitesini artırıcı nitelikte olduğu gözlenmiştir. Fakat sıvı verimi dikkate alındığında en çok katkıyı % 10 ‘luk PVA katkı maddesinin yaptığı görülmüştür.

Ching-Yuan Chang ve arkadaşlarının (Chang vd., 2003) yaptığı çalışmada yağlı çamurun pirolizi sonucu elde edilen başlıca ürünler üzerinde durulmuştur.

Denemeler nitrojen atmosferinde, 450 -800 K arasında dakikada 5,2 K lik artış hızı ile gerçekleştirilmiştir. Farklı piroliz sıcaklıklarında kokun başlıca

elementlerinin karbon ve hidrojen olduğu gözlenmiştir. Sıvı yağların çoğu ise ilk toplama tüpünde toplanmıştır. Hidrokarbonlar, ana bileşen olarak düşük molekül ağırlıklı parafinleri ve olefinleri içermektedir. Bu da yaklaşık 713 K ' de gözlenir. En önemlisi de yağlı çamur piroliz ürünlerinin distilasyon karakteristiği incelendiğinde fuel oil ile dizel arasında dizele yakın özellikte olduğu tespit edilmiştir.

Prame Punnaruttanakun ve arkadaşlarının (Punnaruttanakun vd., 2003) çalışmasında API yağlı çamurunu Thailand'daki bir şirketten almışlardır. Denemeler 5,10 ve 20 °C artış gösteren farklı sıcaklık programları uygulanılarak termogravimetrik analiz adı altında gerçekleştirilmiştir. Kinetik analiz için ise kütle kaybındaki veriler incelenmiştir.

API yağlı çamurun genel karakteristik özelliklerine bakıldığında bu yağlı çamur örneği yaklaşık olarak % 50 katı ,% 41 su ve % 9 yağ içermektedir. Diğer bazı yağlı çamur örnekleri ile karşılaştırıldığında kütlece en düşük uçucu madde miktarı API yağlı çamurundadır. Buna karşılık kül içeriği diğerlerinden fazla, nem miktarı ise azdır.

Deney sonuçları göstermiştir ki genel olarak ısıtma hızının piroliz ve kül miktarı üzerinde çok büyük bir etkisi yoktur. Kütle spektroskopisinde elde edilen moleküler iyon profilinde termal dönüşüm davranışını doğrulamaktadır.

Teresa Rauckytea ve arkadaşlarının (Rauckyte, vd., 2006) yaptığı çalışmada toksik metaller içeren kullanılmış motor yağı ve çamur örneklerinin leaching testi sonucu elde edilen veriler incelenmiştir. Ayrıca benzen, etil benzen, toluen, ksileni içeren (BETX) grup ile naftalinin bu yağ ve çamur örneklerindeki toplam içeriği araştırılmıştır. Yağlı çamur ve kullanılmış yağda bulunan BETX bileşikleri toprak ya da suda bulunursa doğal çevrede ciddi zararlara yol açabildiği belirtilmiştir.

Çalışmada kullanılmış yağ ve çamur örneklerinin toplam uçucu organik bileşik içeriği GC-MS ile analizlenmiştir. Ve sonuçlar analizlenen örneklerin çoğunda bu bileşiklerin konsantrasyonunun 1 ppm in altında yani düşük konsantrasyonda olduğu görülmüştür.

Gözlenen kurşun konsantrasyonu ise önceki çalışmalara kıyasla daha düşük bulunması ve kurşunsuz benzin üretim,kullanım çabalarına rağmen hala önemli

bir sorundur. Bu gibi nedenlerle ağır metal ve uçucu aromatik bileşiklerin saptanması ve giderilmesi ile ilgili çalışmalar günümüzde büyük önem taşımaktadır.

2.2 Ömrünü Tamamlamış Lastikler ile Yapılan Çalışmalar

M .F. Laresgoiti ve arkadaşlarının (Laresgoiti, vd., 2003) yaptığı çalışmada atık araba lastiklerinin pirolizinden elde edilen sıvının karakterizasyonu incelenmiştir.

Araba lastikleri kesit örneklerinin 2-3 cm genişliğinde, azot gazı (N₂) altında, 3,5 dm³ otoklavda 300, 400, 500, 600 ve 700 °C'de pirolizi yapılmıştır. 300-500 °C arasında katı verimi azalırken gaz ve sıvı verimi artmıştır. Fakat 500-700 °C arasında böyle bir artış veya azalış söz konusu değildir.

Lastikteki ana bileşenlerin yüzdesi; kauçuk ve diğer organik bileşikler % 58,8, karbon siyahı %27,7, çelik %9,6, diğer organik bileşikler ise % 3,9 olarak bulunmuştur.

Elementel analiz ve GCV 'nin yüzde (%) değerleri; %74,2 C, %5,8 H, %0,3 N, %1,5 S , %4,7 O, %13,5 yanmayan madde ve GCV değeri ise %31,8 olarak bulunmuştur.

GC/MS analizinde; toluen, dimetilsiklohekzen, etilbenzen, stiren, metilketon, etilmetilbenzen, metiletenilbenzen ve limonen %1'den fazla olarak bulunmuştur. Bu bileşiklerin arasında en dikkat çekici limonendir. Elde edilen sıvı ürünün kalori değeri 31,8 MJ/kg olarak bulunmuştur.

Otomatik distilasyon testi sonucunda ise; 170 °C civarında %20 kadar hafif nafta, 160 - 200 °C arasında ise %10 kadar ağır nafta destillenmiştir.

Shen Boxiong ve arkadaşları (Boxiong vd., 2006), zeolit USY ve ZSM-5 katalizörleri ile atık lastiklerinin pirolizini incelemişlerdir.

Piroliz iki aşamalı yataklı reaktör ile gerçekleştirilmiştir. Atık lastikler öncelikle sabit yataklı reaktörde piroliz edilip türetilen gaz bir katalitik reaktör ile vakum altında katalizör (ZSM-5, USY) varlığında 350, 400, 450 ve 500 °C de incelenmiştir.

Atık lastik pirolizinde katalizörün ürün verimine etkisi katalitik sıcaklıkta incelenmiştir. Katalitik sıcaklık ile gaz verimi, yağ verimine göre artmıştır. Hafif fraksiyon (<220 °C) iki katalizör ile yağın destilasyonundan sonra GC/MS analizi yapılmıştır.

Elde edilen piroliz yağı değerli kimyasal konsantrasyonlarını içerir. Bunlar benzen, toluen, ksilendir ve kimya sanayiinde hammadde olarak kullanılabilirler. Yeterli konsantrasyona sahip olmadıklarından tek halkalı aromatik bileşikler üretmek için katalizör kullanılmıştır.

Toplam konsantrasyonların fraksiyonunun ağırlıkça % verimi alkenler için; katalizörsüz % 8,72 , ZSM-5 ile %5,80 , USY ile % 3.49 , sikloalkenler için ; katalizörsüz % 45,32 , ZSM-5 ile % 36,67 , USY ile % 2,02 , alkil benzenler için ; katalizörsüz % 24,99 , ZSM-5 ile % 46,10 ,USY ile % 83,28 , alkenil benzenler için ; katalizörsüz % 11,52 , ZSM-5 ile % 3.84 ,USY ile % 2,50 ve diğerleri ise katalizörsüz % 9,45 , ZSM-5 ile % 7,60 , % USY ile 8,65 'dir.

Katalizör kullanıldığında piroliz sıvısının veriminde azalma gözlenmiştir. Yağ verimi ZSM-5 de daha fazla, gaz verimi ise USY katalizöründe ZSM-5 den daha yüksektir.

350 °C den 500 °C 'ye geçince katı verimi ağırlıkça USY için %12, ZSM-5 için %6 olarak bulunmuştur.

J. Shah ve arkadaşları (Shah vd., 2008), atık lastiklerin katalitik pirolizinden değerli ürünlerin geri kazanımı ile ilgili çalışma yapmışlardır

Asidik (SiO₂), bazik (Al₂O₃) ve asidik –bazik (Al₂O₃.SiO₂) katalizörlerinin 300 , 350 ve 400 °C de lastik pirolizine etkileri incelenmiştir. Bu çalışmalarının amacı, katalitik olarak düşük sıcaklıkta yüksek değerlikli hidrokarbonlar elde etmektir. Elde edilen gaz, sıvı ve katı verimi sıcaklık, zaman ve katalizör miktarının koşullarına göre elde edilmiştir.

Gaz verimi sıcaklık arttıkça artmıştır. Gaz verimine Al₂O₃ daha etkili olmuştur. Yağ verimleri her üç katalizör için, 400 °C de maksimum değer almıştır. Katı veriminde ise her sıcaklıkta Al₂O₃.SiO₂ karışımı daha etkili olduğu saptanmıştır.

Piroliz yağındaki hidrokarbonlar farklı kaynama noktalarına sahip olduğu için 80-300°C arasında fraksiyonlu damıtma yapılmıştır. Kırılma indisi ve yoğunluğa bakılıp hidrokarbon türlerin belirlenmesi kolaylaştırılmış, yağ (petrol) fraksiyonlarının FTIR spektroskopisi ve alev iyonizasyon dedektörü (FID) ile gaz kromatografisi (GC) analizi yapılmıştır.

Sonuç olarak, SiO₂ ile %40 alifatik karbon ve %30 polar hidrokarbon yağdan elde edildiği saptanmıştır. Fakat Al₂O₃ ile daha yüksek konsantrasyonlu polar hidrokarbon (%40) ve düşük konsantrasyonlu alifatik hidrokarbon elde edilmiştir. Al₂O₃.SiO₂ karışımı ile eşit konsantrasyonlu %35 alifatik karbon ve %35 polar hidrokarbon elde edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Materyaller

3.1.1. Yağlı gemi atıkları ve ÖTL

Yağlı gemi atıkları Aliğa Liman Başkanlığı'na bağlı Lisanslı atık alım şirketi olan Batıçim Batı Anadolu Çimento Sanayi A.Ş. (Aliğa- İzmir)'den sağlanmıştır. Firmadan alınan yağlı atıklar, laboratuarda 5000 rpm'de 1 saat boyunca santrifüj işlemine tabi tutularak sulu faz yağlı kısımlardan ayrılmıştır.

Ömrünü tamamlamış lastik (ÖTL) bir lastik geri dönüşüm kuruluşu olan Akın Lastik (Samsun, Türkiye) firması tarafından sağlanmıştır. ÖTL örnekleri çelik kalıntısı ve tekstil artığı içermemektedir. ÖTL'nin tane boyutu 1.5 mm küçük olduğu tayin edilmiştir. Brisa Bridgestone Sabancı Lastik Sanayi ve Ticaret A.Ş. (İzmit-Türkiye)'de Curie Noktası Piroiliz-Gaz Kromatografi analizi (ASTM D3452-93, 1998) ile ÖTL'nin ağırlıkça elastomer bileşimi tespit edilmiştir. ÖTL'nin lastik bileşimi Tablo 3.1'de verilmiştir

Tablo 3.1 ÖTL'nin bileşimi

Elastomer Tipi, ağırlıkça%	
Doğal Kauçuk (NR)	51
Bütadien Kauçuk (BR)	39
Stiren Bütadien Kauçuk (SBR)	10

Çalışmada kullanılan Yağlı Gemi Atıkları ve ÖTL'nin yapı, bileşen ve elementel analizi gibi fizikokimyasal özellikleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2 Yağlı gemi atıkları ve ÖTL'nin fizikokimyasal özellikleri

Atık Tipi	Sintine Yağı	Yağlı Çamur	ÖTL
Yapı Analizi (% ađ.)			
Rutubet	9.6	1.3	1.5
Uçucu Madde	88.4	94.4	66.7
Sabit Karbon	1.9	3.6	27.4
Kül	0.1	0.7	4.4
Elementel Analizi (% ađ.)			
C	80.22	83.94	80.35
H	12.04	12.63	7.64
N	-	-	0.22
S	0.84	1.09	1.35
O*	6.90	2.34	10.44
Kalori Değeri, MJ kg ⁻¹	44.8	44.1	37.7

* farktan hesaplandı.

3.1.2. Katalizörler

3.1.2.1. Kırmızı çamur

Kırmızı Çamur Seydişehir Alüminyum Fabrikası (Türkiye) tarafından sağlanmıştır. Filtrelendikten ve 600°C'de kalsinasyon işlemine tabi tutulduktan sonra, X-Ray Floresans Spektrometresinde kimyasal bileşimi tayin edilmiştir. Kırmızı çamurun BET yüzey alanı (azot adsorpsiyonu) Belsorp 28SP yüzey analiz cihazı ile tayin edilmiştir. Kırmızı çamurun kimyasal bileşimi ve BET yüzey alanı Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3 Kırmızı çamur katalizörünün özellikleri

Bileşik	% Ağırlık (kuru bazda)
Fe ₂ O ₃	37,72
SiO ₂	17,10
Al ₂ O ₃	17,27
TiO ₂	4,81
CaO	4,54
MgO	0,40
K ₂ O	0,29
Na ₂ O	7,13
BET Yüzey Alanı (m ² g ⁻¹)	16

3.1.2.2 Akışkan yatak katalizörü (FCC)

FCC (Fluid Catalytic Cracking) katalizörü rafineride kullanılan ReUS – Y tipi ticari bir katalizördür. FCC katalizörü İzmir Rafinerisinden temin edilmiştir. FCC 600°C’de kalsinasyon işlemine tabi tutulduktan sonra, X-Ray Floresans Spektrometresinde (EDXRF Oxford cihazı) kimyasal bileşimi tayin edilmiştir. FCC’nin yüzey özellikleri BET yüzey alanı, gözenek hacmi Belsorp 28SP yüzey analiz cihazı ile tayin edilmiştir. FCC tane boyutu ve yoğunluğu elek analizi ve piknometre metodu ile tayin edilmiştir. FCC katalizörünün kimyasal ve yüzey analizleri Tablo 3.4’te verilmiştir.

Tablo 3.4. FCC katalizörün özellikleri

Kimyasal Analizi	% Ağırlık (kuru bazda)
SiO ₂	58.0
Al ₂ O ₃	38.0
Na ₂ O	0.3
Re ₂ O ₃	1.5
SO ₄ ⁻²	0.0
Fe ⁺³	0.5
Fiziksel Özellikler	
Yüzey Alanı, m ² /g	255
Gözenek Hacmi, cc/g	0.25
Parçacık Büyüklüğü	< 80
Yığın Yoğunluğu, g/cc	0.89

3.2. Metotlar

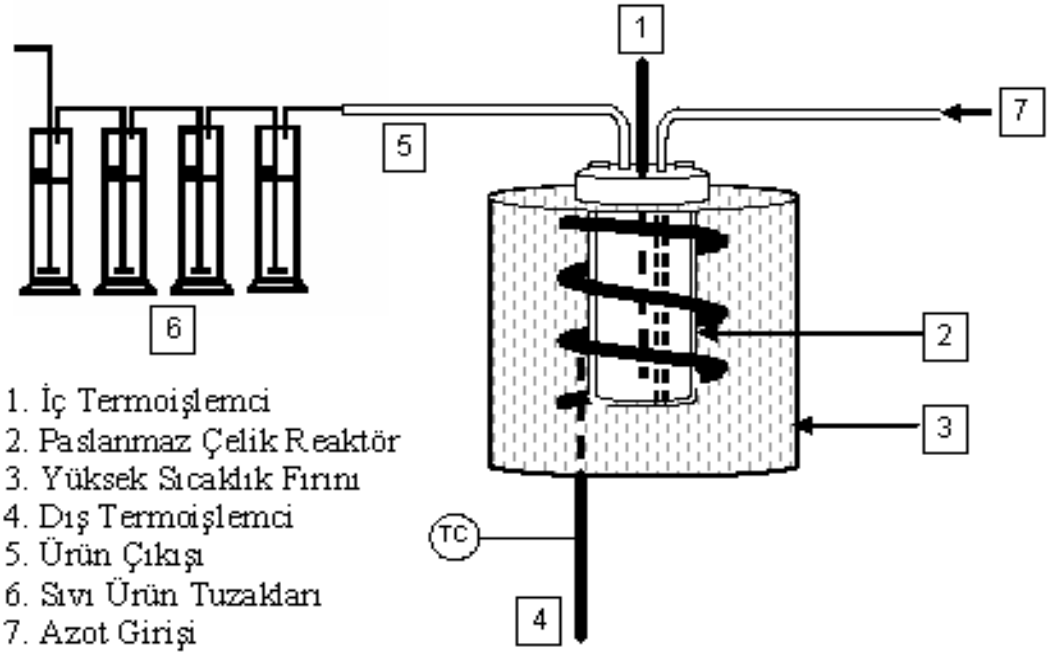
3.2.1 Piroliz

Piroliz (ısı parçalama) denemeleri 500 °C'de azot atmosferinde sabit yataklı yarı kesikli paslanmaz çelik bir reaktörde (6 cm çap, 21 cm yükseklik) gerçekleştirilmiştir. Piroliz reaktörü bir elektrik fırını ile kontrol sistemine bağlı olarak ısıtılmaktadır. Piroliz sıcaklığı reaktörün merkezinde bulunan NiCr-Ni bir iç termokupl ile ölçülmüş ve kontrol edilmiştir. Piroliz işleminde oluşan gaz ürün reaktör çıkışından çıktıktan sonra dört adet cam tuzaklardan geçirilmiştir. İlk iki cam tuzak su-buz banyosu ile soğutulurken, üçüncü ve dördüncü tuzak gaz ürünlerdeki hidrojen sülfür (H₂S) miktarı tayini (PbS çökeleği oluşumu ile) için %33'lük Pb(NO₃)₂ çözeltisi ile doldurulmuştur. Piroliz düzeneği Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

Her bir piroliz denemesi öncesinde reaktörden 30 ml dak⁻¹ akış hızında azot gazı 30 dakika süre ile geçirilmiştir. Besleme olarak 100 g alınan her bir atık örneği reaktöre konulmuş ve piroliz fırını 5 °C dak⁻¹ ısıtma hızında piroliz

sıcaklığına kadar çıkartılmış ve bu sıcaklıkta 60 dakika bekletilmiştir. Uçucu ürünler 30 ml dak^{-1} akış hızında azot gazı ile süpürülerek su-buz soğutmalı tuzaklarda toplanmıştır. Yoğunlaşan uçucu maddeler ilk iki tuzakta toplanırken, yoğunlaşmayan maddeler (gaz ürünler) %33'lük $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi içeren sonraki iki tuzaktan geçirilerek, bir teflon torbaya alınmıştır. Piroliz ürünleri, gaz ürünler, sıvı ürünler (yağ+sulu faz) ve katı ürünler (karbon bakiye) olmak üzere elde edilmiştir. Sıvı ve katı ürünler tartılarak miktarları bulunurken, gaz ürünler kütle denklığıne bağlı olarak farktan bulunmuştur. Piroliz denemeleri üç kez tekrar edilmiş ve standart sapma ağırlıkça % 1 olacak şekilde piroliz ürün dağılımı verilmiştir.

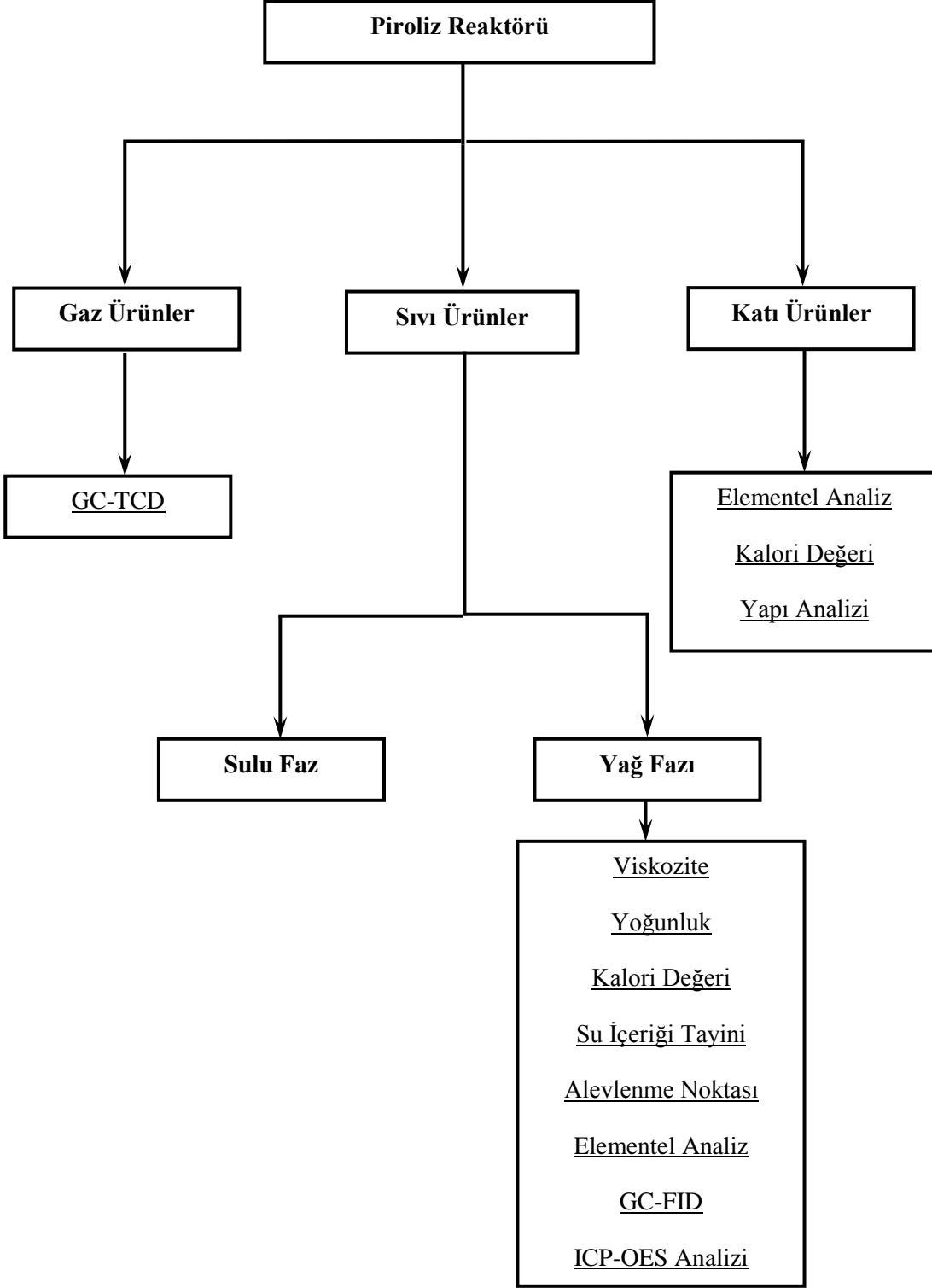
Piroliz denemeleri tekli ve 1:1 oranında ikili atık karışımları (Sintine /ÖTL ve Yağlı Çamur/ÖTL) şeklinde 500°C 'de ve azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Katalitik piroliz denemeleri ise toplam beslemenin %5'i katalizör olacak şekilde aynı koşullarda yapılmıştır.



Şekil 3.1 Piroliz düzeneği

3.2.2 Piroliz ürünleri analizleri

Piroliz ürünlerine uygulanan analiz yöntemleri Şekil 3. 2' de gösterilmiştir.



Şekil 3. 2. Piroliz ürünleri analiz yöntemleri

3.2.2.1 Gaz ürün analizi

Piroliz işleminden elde edilen gaz ürünler Agilent 7890A gaz kromatografisi cihazı ile analizlenmiştir. Kromatografi cihazı 5 valf ve 3 detektörden oluşmaktadır. İlk termal iletkenlik detektörü (TCD) kanalında CO₂, CO, O₂ ve N₂ gazları analizlenirken, ikinci TCD kanalında sadece Hidrojen gazı analizlenmiştir. Üçüncü detektör olarak kullanılan alev iyonizasyon detektörü (FID) ile gaz üründeki C₁'den C₅'e kadar olan hidrokarbonlar analizlenmiştir. Gaz ürünler içindeki hidrojen sülfür (H₂S) miktarı ise, % 33'lük kurşun nitrat çözeltisi ile hidrojen sülfür arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda oluşan kurşun sülfür çökeleğinin filtrasyonu, yıkanması ve kurutulması işlemleri ile gravimetrik olarak tayin edilmiştir.

3.2.2.2 Sıvı ürün analizi

Yakıt olarak değerlendirilecek olan piroliz sıvı ürünleri sulu fazı bir ayırma hunisinde ayrıldıktan sonra çeşitli fiziksel, kromatografik ve spektroskopik analizleri yapılmıştır.

Piroliz yağlarının bazı fiziksel analizleri, yoğunluk (ASTM 1298'e göre), kinematik viskozite (ASTM D445'e göre) ve alevlenme noktası (ASTM D93'e göre) tayinleri yapılmıştır. Piroliz yağlarının su içeriği ise Karl-Fischer kulometrik titrasyon metodu (ASTM D6304-04'e göre) tayin edilmiştir. Yağların toplam kalori değerleri ise IKA C2000 Basic model kalorimetre cihazı ile ASTM D240-02 standardına göre tayin edilmiştir.

Piroliz yağlarının elementel analizi LECO CHNS 932 elementel analiz test cihazı ile ASTM D5291-96 standardına göre yapılmıştır.

Sıvı ürünlerin içeriğindeki hidrokarbonları kaynama noktası dağılımı yapılabilmesi için HP 6890 GC-FID cihazı ile kromatografik analizi gerçekleştirilmiştir. GC-FID cihazında HP-5 tipi kapiler kolon (30 m uzunluğunda x 0.32 mm çapında x 0.25 mm kalınlığında %5 fenilmetilsiloksan film içeren) kullanılmıştır. Ayırma işleminde ısıtma programı olarak 40°C'den 280°C'ye 5°C/dak ısıtma hızında çıkılan ve bu sıcaklıkta 30 dak beklenen sıcaklık programı

kullanılmıştır. GC-FID cihazından elde edilen veriler kullanılarak her bir sıvı ürünün ASTM distilasyon eğrileri ASTM D2887 standardına göre çizilmiştir.

Piroliz sıvılarının ağır metal içeriği (21 element) Varian Vista MPX model İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) cihazı ile tayin edilmiştir.

3.2.2.3 Katı ürün analizi

Piroliz katı ürünlerin yapı analizleri, kül analizi için ASTM D3174-04 standart yöntemi, uçucu madde analizi için ise ASTM D3175-89a standart yöntemi kullanılarak bir kül fırınında gerçekleştirilmiştir. Benzer şekilde karbon bakiyelerin elementel analizi LECO CHNS 932 elementel analiz test cihazı ile ASTM D5291-96 standardına göre yapılmıştır. Karbon bakiyelerinin toplam kalori değerleri ise IKA C2000 Basic model kalorimetre cihazı ile ASTM D240-02 standardına göre tayin edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Piroliz Verimleri

4.1.1. Tekli piroliz verimleri

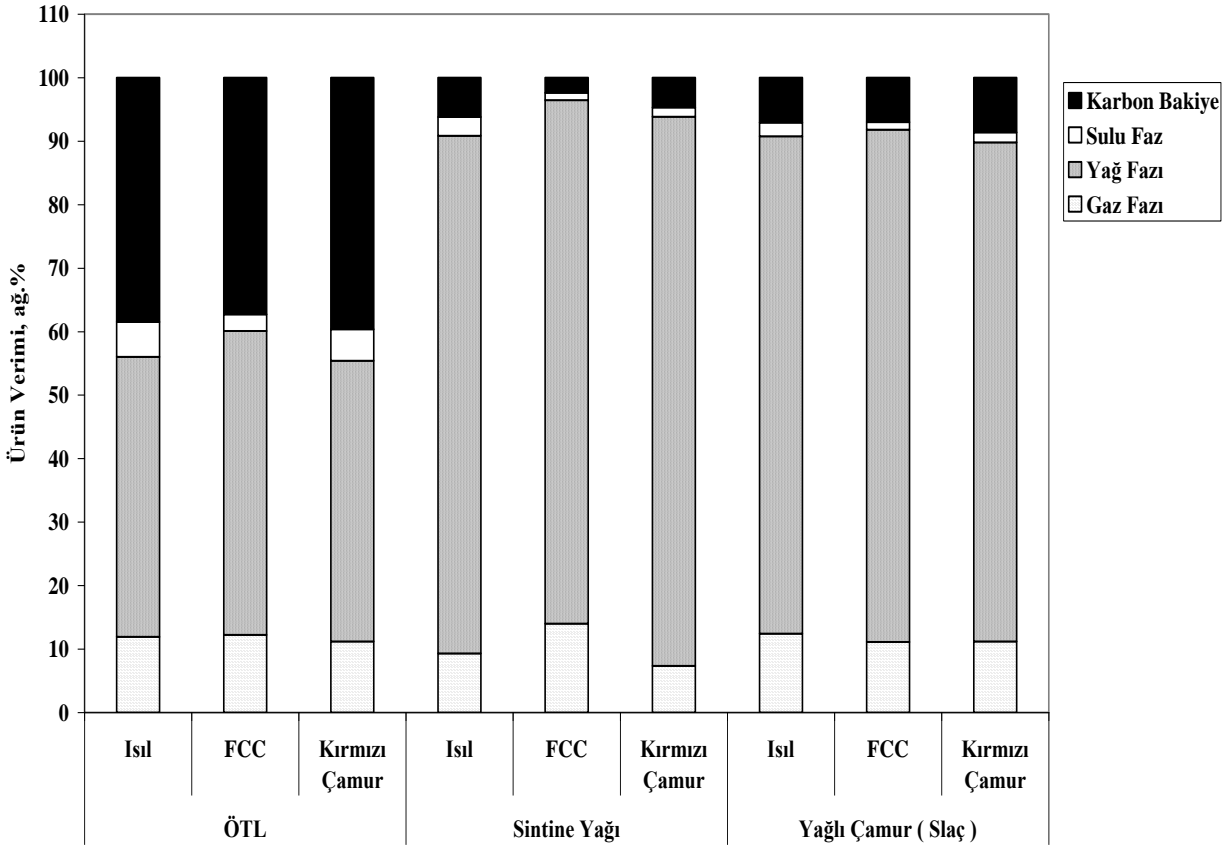
Çalışmada atık olarak değerlendirilecek olan ÖTL, Sintine Yağı ve Yağlı Çamurun tek başına 500°C'de azot atmosferinde ısıl ve katalizör varlığında parçalanması gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak akışkan yatak parçalama katalizörü (FCC) ve kırmızı çamur (KÇ) kullanılmıştır. ÖTL, Sintine Yağı ve Yağlı Çamurun ısıl ve katalitik olarak parçalanmasından elde edilen ürünlerin (gaz, yağ fazı, sulu faz ve katı bakiye) ağırlıkça yüzde dağılımı Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

ÖTL'nin ısıl ve katalitik parçalanmasından elde edilen ürünlerin dağılımları karşılaştırıldığında çok büyük bir farklılık gözlenmemiştir. ÖTL'nin ısıl ve katalitik parçalanmasından ağırlıkça % 11.19-11.91 aralığında gaz, ağırlıkça % 44.12-47.84 aralığında yağ, ağırlıkça % 2.63-5.48 aralığında su ve ağırlıkça % 37.29-39.64 aralığında karbon bakiye bulunmuştur.

Sintinen yağının ısıl ve katalitik parçalanmasından elde edilen ürünlerin dağılımına bakıldığında FCC katalizörü gazlaşmayı arttırırken karbon bakiyede azalmaya neden olmuştur. FCC kullanımını ısıl parçalamaya göre yağ faz miktarını çok fazla değiştirmemiştir. En fazla yağ miktarı kırmızı çamurla yapılan sintinenin katalitik pirolizinden elde edilmiştir.

Yağlı çamur (Slaç) ısıl ve katalitik parçalanmasında elde edilen ürün dağılımları incelendiğinde ise katalitik parçalamanın ısıl parçalamaya göre ürün dağılımına büyük bir etki yapmadığı görülmektedir.

Her üç atığın ısıl parçalanmasından elde edilen ürün dağılımlarına bakıldığında yağ ürün verimi en yüksek olarak sintine yağının parçalanmasından elde edilirken, en düşük yağ verimi ise ÖTL'nin parçalanmasından elde edilmiştir. Sintine yağı ve yağlı çamurun ısıl ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağ verimleri ÖTL'nin parçalanmasından elde edilen yağ verimlerinin yaklaşık iki katı olarak bulunmuştur. Lastik üretiminde karbon siyahı kullanılmasından dolayı ÖTL'nin ısıl parçalanmasından elde edilen katı bakiye, sintine yağı ve yağlı çamurun ısıl parçalanmasından elde edilen katı bakiyeye göre çok daha fazla bulunmuştur.



Şekil 4.1 ÖTL, sintine yağı ve yağlı çamur'un 500 °c' de ısıl ve katalitik pirolizlerinin ağırlıkça yüzde olarak ürün verimleri

4.1.2. İkili piroliz verimleri

Çalışmanın ana amacı olan yağlı gemi atıkları ile ömrünü tamamlamış lastiklerin beraber işlenmesinin gerçekleştirilebilmesi ve bu birlikte pirolizden ağır metal içeriği düşük kullanılabilir sıvı yakıt üretilmesi için ÖTL'nin Sintine Yağı ve Yağlı Çamur ile beraber 1:1 oranında karıştırılarak 500°C'de azot atmosferinde ısıl ve katalitik olarak parçalanması gerçekleştirilmiştir.

Sinerjik bir etkinin olup olmadığının görülebilmesi amacıyla her iki piroliz beslemesinin (ÖTL/Sintine Yağı ve ÖTL/Yağlı Çamur) teorik olarak beklenen ısıl ve katalitik parçalanma ürün dağılımı ile deneysel olarak bulunan parçalanma ürün dağılımları Tablo 4.1.'de gösterilmiştir.

500°C'de ÖTL/Sintine yağı karışımının ısıl ve kırmızı çamur varlığında parçalanmasından elde edilen ürün dağılımı teorik olarak beklenen ürün dağılımı ile benzerlik göstermiştir. FCC katalizörü kullanımı ile yapılan ÖTL/Sintine yağı karışımının parçalanmasında ise deneysel olarak elde edilen su fazı miktarı teorik olarak beklenen göre daha fazla bulunmuştur. Buna paralel olarak deneysel bulunan yağ miktarı ise teorik olarak beklenenden daha az bulunmuştur. Buradan ÖTL'nin sintine yağı ile beraber parçalanması reaksiyonunda su fazı oluşumunun ikincil reaksiyonlarla arttığı düşünülebilir. Çalışmada daha fazla sıvı yakıt özelliği

taşıyan yağ üretimi amaçlandığı için ÖTL/Sintine arasındaki bu etkileşim negatif bir sinerjik etki olarak değerlendirilebilir.

500°C'de ÖTL/Yağlı çamur karışımının ısıl ve katalizör varlığında parçalanmasından elde edilen ürün dağılımının ise teorik olarak beklenen ürün dağılımı ile benzerlik gösterdiği bulunmuştur. ÖTL/Yağlı çamur karışımının ısıl ve katalitik parçalanmasında elde edilen ürün dağılımlarına göre bir sinerjik etki gözlenmemiştir.

Tablo 4.1. ÖTL/sintine yağı ve ÖTL/yağlı çamur ısıl ve katalitik parçalanmasının ağırlık % ürün dağılımı

Katalizör	-		FCC		Kırmızı Çamur	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
ÖTL/Sintine Yağı						
Gaz*	10.5	10.6	10.9	13.1	9.6	9.3
Yağ	64.8	62.8	59.2	65.2	61.1	65.4
Sulu Faz	5.0	4.2	9.5	1.9	5.9	3.2
Karbon Siyahı	19.7	22.4	20.4	19.8	23.4	22.1
ÖTL/ Yağlı Çamur						
Gaz*	12.4	12.2	13.4	11.7	13.3	11.2
Yağ	62.4	61.2	62.5	64.3	61.3	61.4
Sulu Faz	2.6	3.8	3.6	1.9	4.3	3.3
Karbon Siyahı	22.6	22.8	20.5	22.1	21.1	24.1

* Kütle denkleğinden hesaplanmıştır.

4.2. Piroлиз Ürünleri Yakıt Karakteristikleri

4.2.1. Sıvı ürünlerin özellikleri

4.2.1.1 Tekli piroliz sıvı ürünleri yakıt özellikleri

Çalışmada piroliz beslemesi olarak kullanılan ÖTL, Sintine Yağı ve Yağlı Çamurun tek başına 500°C’de azot atmosferinde ısıl ve katalizör varlığında parçalanmasından elde edilen yağların yakıt karakteristikleri çeşitli fiziksel, kimyasal, kromatografik ve spektroskopik analiz yöntemleri ile incelenmiştir.

ÖTL, Sintine Yağı ve Yağlı Çamurun tek başına ısıl ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların yakıt karakteristikleri Tablo 4.2’de gösterilmiştir. Isıl ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların yoğunluk (830-880 kg m⁻³ aralığında), alevlenme noktası (<30°C) ve kalori değerlerinin (43.75-45.77 MJkg⁻¹ aralığında) benzer olduğu görülmüştür. Yağların viskozitelerine bakıldığında ise ÖTL’den elde edilen yağların viskozitelerinin en düşük değerlerde olduğu bulunmuştur. Sintine yağı ve yağlı çamurdan elde edilen yağların viskozitelerinin yakın olduğu bulunmuştur. Sadece FCC katalizörlüğünde sintine yağının parçalanmasından elde edilen yağların en yüksek viskozite değerine sahip olduğu bulunmuştur. ÖTL, sintine yağı ve yağlı çamurun ısıl ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların su içeriğine bakıldığında FCC katalizörü varlığında elde edilen yağlar hariç 0.02-0.51 ağırlık % aralığında bulunmuştur. FCC katalizörlüğünde elde edilen yağların en yüksek su içeriğine sahip olması FCC katalizörünün parçalama reaksiyonu sırasında su oluşumunu arttırmasına bağlanabilir. Üretilen yağların elementel analiz sonuçları incelendiğinde ise sintine yağı ve yağlı çamurdan ısıl ve katalitik parçalama ile elde edilen yağların C, H, S ve O içeriklerinin benzerlik gösterdiği görülmüştür. ÖTL’nin elementel analizinden elde edilen yağlarda N elementi içeriği gözlenmiş ve oksijen içeriği ise en yüksek bulunmuştur.

Çalışılan tüm atıkların ısıl ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların alevlenme noktalarının dizel fraksiyonundan çok düşük olduğu görülmüştür. Üretilen tüm yağların içeriğinde bulunan su miktarının dizel fraksiyonundan fazla yada eşit olduğu bulunmuştur. Yağların kalori değerlerinin dizel fraksiyonuna çok yakın olduğu bulunmuştur. Yoğunluk ve viskozite değerlerine bakıldığında elde edilen tüm yağların dizel fraksiyonunun yoğunluk ve viskozite aralığına yakın olduğu fakat bu aralığa girmediği görülmektedir. Isıl ve katalitik parçalama ile elde edilen yağlarının elementel analiz değerlerine bakıldığında ise oksijen içeriği hariç dizel fraksiyonuna benzerlik göstermektedir.

Tablo 4.2. ÖTL, sintine yağı ve yağlı çamur'un ısıl ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların bazı özellikleri

Katalizör	ÖTL			Sentine Yağı			Yağlı çamur			Dizel Fraksiyonu
	-	FCC	KÇ	-	FCC	KÇ	-	FCC	KÇ	
Yoğunluk, kg m ⁻³	875.4	883.5	860.6	854.5	866.6	854.4	874.2	846.4	833.8	820 – 860
Vizkozite 40°C, cSt	1.72	2.25	1.46	3.87	7.57	4.57	4.53	4.12	3.96	2.0 – 4.5
Alevlenme Noktası, °C	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	>55
Kalori Değeri ^a , MJ kg ⁻¹	43.75	43.25	43.55	45.54	45.46	45.89	45.41	45.68	45.77	45.1
Su Miktarı, ağırlık %	0.51	3.30	0.19	0.02	0.89	0.07	0.05	0.04	0.03	<0.02
Elementel Analiz, ağırlık %										
C	81.04	80.51	84.16	83.19	83.76	85.33	81.53	82.13	83.80	86.50
H	11.11	10.90	10.76	13.09	12.99	13.09	12.87	12.81	13.22	13.20
N	0.50	0.43	0.29	-	-	-	-	-	-	<1
S	0.59	0.57	0.97	0.24	0.64	0.21	0.17	0.72	0.46	<0.70
O ^b	6.76	7.59	3.82	3.48	2.61	1.37	5.43	4.34	2.52	-

^a Toplam Kalori değeri

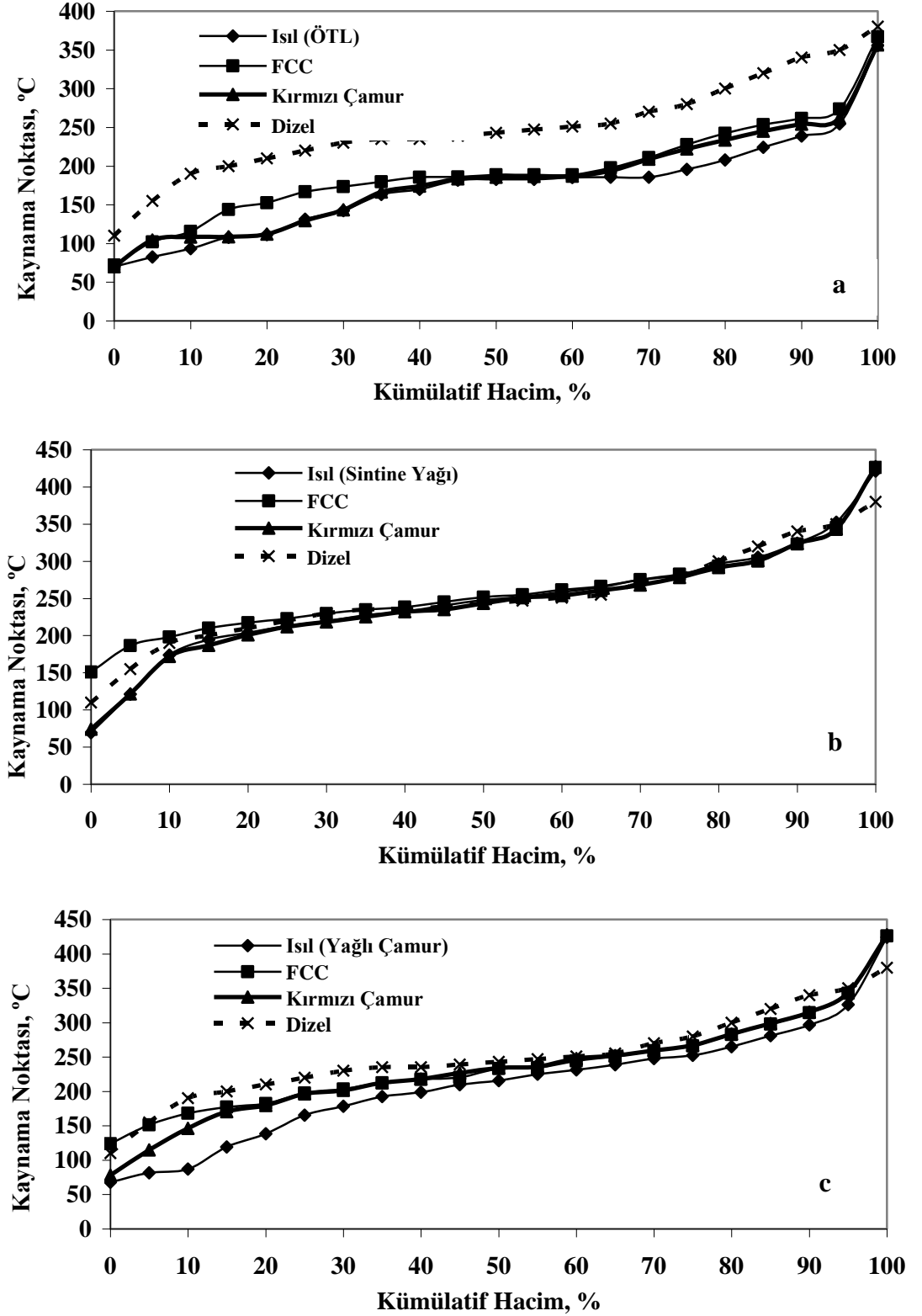
^b Farktan Hesaplanmıştır.

Çalışmada kullanılan ÖTL, Sintine Yağı ve Yağlı Çamurun tek başına 500°C'de azot atmosferinde ısıt ve katalizör varlığında parçalanmasından elde edilen yağların içeriğindeki hidrokarbonların kaynama noktası dağılımı GC-FID cihazı ile ASTM D2887 standardına göre bulunmuştur. ÖTL, Sintine Yağı ve Yağlı çamurun tek başına ısıt ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların içeriğindeki hidrokarbonların kaynama noktası dağılımları dizel fraksiyonu ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

ÖTL'nin tek başına ısıt ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların içeriğindeki hidrokarbonların kaynama noktası dağılımları Şekil 4.2.a'da görüldüğü gibi benzerlik göstermiştir. Katalizör kullanımının ürün fraksiyonun hafifletmediği görülmektedir. Dizel fraksiyonu ile karşılaştırıldığında ise üretilen tüm yağların dizel fraksiyonundan hafif bir fraksiyona sahip olduğu bulunmuştur.

Sintine Yağının tek başına ısıt ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların içeriğindeki hidrokarbonların kaynama noktası dağılımları Şekil 4.2.b'de görülmektedir. Hem ısıt ve katalitik denemelerden elde edilen yağlar ile hem de dizel fraksiyonunun kaynama noktası dağılımlarının ilk kaynama noktası hariç çok benzer olduğu bulunmuştur. Sintine yağının parçalanmasında çalışılan katalizörlerin ürün fraksiyonunu hafifletici etki yapmadığı görülmüştür.

Yağlı Çamurun tek başına ısıt ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların içeriğindeki hidrokarbonların kaynama noktası dağılımları Şekil 4.2.c'de görülmektedir. Yağlı çamurun FCC ve kırmızı çamur katalizörlüğünde parçalanmasından elde edilen yağların fraksiyonlarının ısıt olarak elde edilen yağlardan daha ağır olduğu bulunmuştur. Dizel fraksiyonu ile karşılaştırıldığında ise yağlı çamurun FCC ve kırmızı çamur katalizörlüğünde parçalanmasından üretilen yağların dizel fraksiyonu ile çok benzer olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2. Atıkların tek başına ısıl ve katalitik parçalanması işleminden elde edilen yağlar ile ticari dizelin ASTM distilasyon eğrilerinin karşılaştırmalı gösterimi

a) ÖTL'den elde edilen yağın, b) Sintine yağından elde edilen yağın, c) Yağlı çamurdan elde edilen yağın

4.2.1.2. İkili piroliz sıvı ürünleri yakıt özellikleri

Çalışmanın ikinci bölümünde piroliz beslemesi olarak ÖTL/Sintine Yağı ve ÖTL/Yağlı Çamur ikili karışımları (1:1) 500°C’de azot atmosferinde ısı ve katalizör varlığında parçalanmasından elde edilen yağların yakıt karakteristikleri çeşitli fiziksel, kimyasal, kromatografik ve spektroskopik analiz yöntemleri ile benzer şekilde incelenmiştir.

ÖTL/Sintine Yağı ve ÖTL/Yağlı Çamurun ikili karışım halinde ısı ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların yakıt karakteristikleri Tablo 4.4’de gösterilmiştir. Isıl ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların yoğunluk (858-873 kg m⁻³ aralığında), alevlenme noktası (<30°C) ve kalori değerlerinin (44.18-44.95 MJkg⁻¹ aralığında) benzer olduğu görülmüştür. İkili karışımlarından elde edilen yağların viskozitelerine bakıldığında ise ÖTL/Sintine Yağı karışımının ısı ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların viskoziteleri birbirine yakındır. Katalizör kullanımının çok büyük bir etki yaptığı gözlenmemiştir. ÖTL/Yağlı çamur karışımının kırmızı çamur varlığında parçalanmasından elde edilen yağın viskozitesinin en yüksek değerde olduğu bulunmuştur. ÖTL/Sintine Yağı ve ÖTL/Yağlı Çamurun ısı ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların su içeriklerinin benzer olduğu görülmektedir. İkili karışımlardan üretilen yağların elementel analiz sonuçları incelendiğinde ise ÖTL/Sintine Yağı ve ÖTL/Yağlı çamurdan kırmızı çamur ile katalitik parçalanması ile elde edilen yağların C içeriklerinin en yüksek olduğu görülmüştür. Kırmızı çamurun FCC katalizörüne göre daha fazla deoksijenasyon reaksiyonuna neden olduğu görülmektedir. İkili karışımların ısı ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların S içerikleri birbirlerine çok yakın olarak bulunmuştur.

Çalışılan ikili atık karışımlarının ısı ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların alevlenme noktalarının dizel fraksiyonundan çok düşük olduğu görülmüştür. İkili karışımlardan elde edilen tüm yağların içeriğinde bulunan su miktarının dizel fraksiyonundan fazla olduğu bulunmuştur. Üretilen tüm yağların kalori değerlerinin dizel fraksiyonuna çok yakın olduğu görülmektedir. Yoğunluk değerlerine bakıldığında elde edilen tüm yağların dizel fraksiyonunun üst sınırına yakın olduğu ve dizel yoğunluk aralığına girmediği görülmektedir. Üretilen yağların viskozite değerleri ise dizel yakıtı viskozite aralığına girdiği bulunmuştur. İkili karışımların ısı ve katalitik parçalanması ile elde edilen yağların elementel analiz değerlerine bakıldığında ise oksijen içeriği hariç dizel fraksiyonuna benzerlik gösterdiği bulunmuştur.

Tablo 4.4. ÖTL/sintine yağı ve ÖTL/yağlı çamur ısıl ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların bazı özellikleri

Katalizör	ÖTL / Sintine Yağı			ÖTL / Yağlı Çamur			Dizel
	-	FCC	KÇ	-	FCC	KÇ	
Yoğunluk, kg m ⁻³	858.8	873.1	859.7	853.3	863.4	866.7	820 – 860
Viskozite 40°C, cSt	2.52	2.77	2.47	2.23	2.55	3.02	2.0 – 4.5
Alevlenme Noktası, °C	<30	<30	<30	<30	<30	<30	> 55
Kalori Değeri ^a , MJ kg ⁻¹	44.79	44.85	44.18	44.87	44.63	44.95	45.1
Su Miktarı, ağı. %	0.76	0.05	0.32	0.35	0.39	0.46	< 0.02
Elementel Analizi, ağı. %							
C	79.76	77.63	83.08	86.10	80.22	83.22	86.50
H	11.77	10.67	12.24	12.55	11.75	12.27	13.20
N	0.21	0.05	0.15	0.19	0.06	0.12	< 1
S	0.48	0.45	0.75	0.39	1.24	0.96	< 0.70
O ^b	7.78	11.2	3.78	0.77	6.73	3.43	-

^a Toplam Kalori Değeri

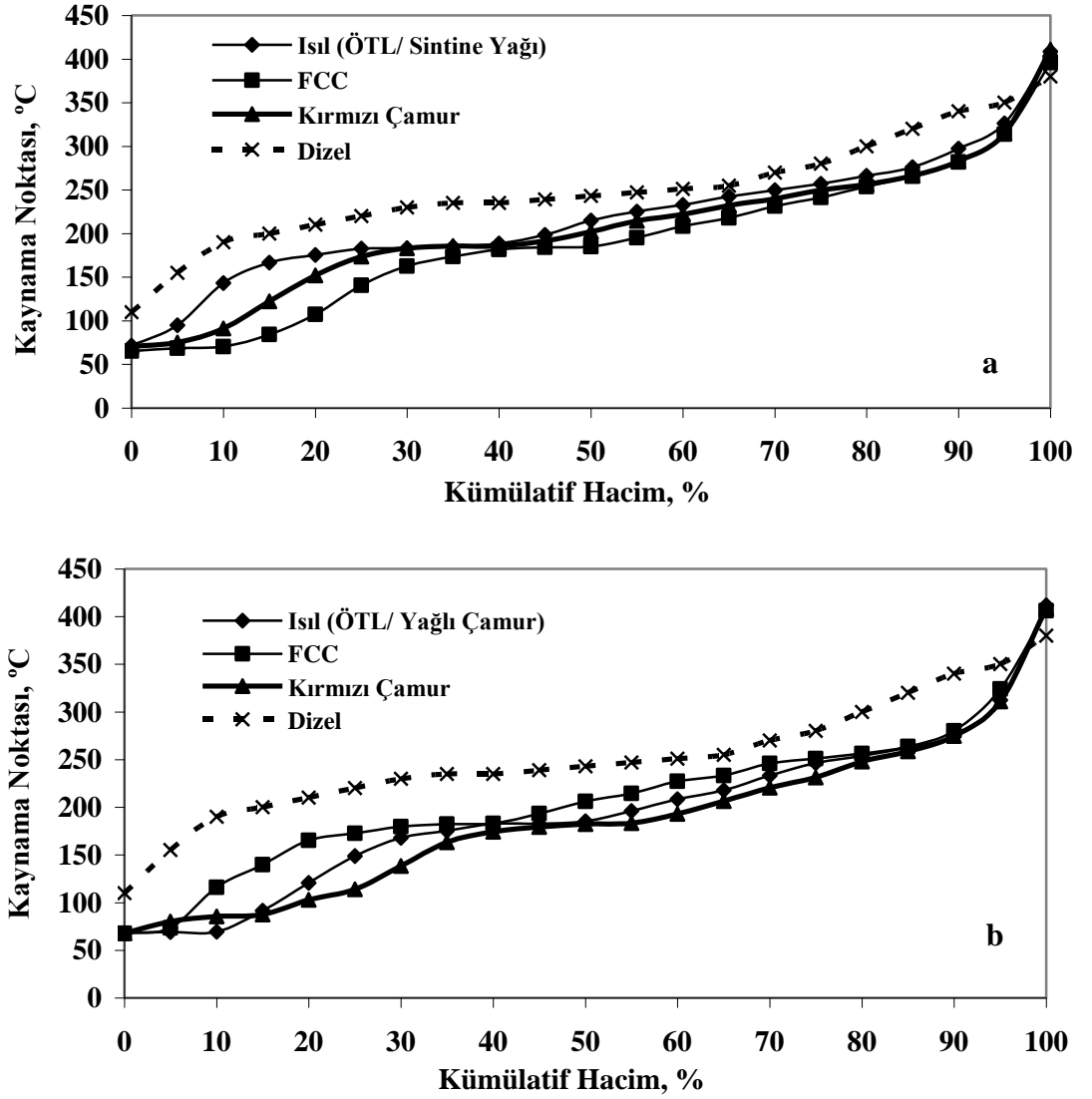
^b Farktan hesaplanmıştır

ÖTL/Sintine Yağı ve ÖTL/Yağlı Çamur ikili karışımının ısıl ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların içeriğindeki hidrokarbonların kaynama noktası dağılımları dizel fraksiyonu ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.3'de gösterilmiştir.

ÖTL/Sintine Yağı ikili karışımının ısıl ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların içeriğindeki hidrokarbonların kaynama noktası dağılımları Şekil 4.3.a'da görüldüğü gibi benzerlik göstermiştir. FCC ve Kırmızı Çamurun kullanımının üretilen yağ fraksiyonlarını hafiflettiği görülmüştür. Dizel fraksiyonu ile karşılaştırıldığında ise üretilen tüm yağların dizel fraksiyonundan daha hafif bir fraksiyona sahip olduğu bulunmuştur.

ÖTL/Yağlı Çamur ikili karışımının ısıl ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların içeriğindeki hidrokarbonların kaynama noktası dağılımları Şekil 4.3.b'de görülmektedir. Isıl olarak elde edilen yağlara göre kırmızı çamurun katalizör olarak kullanımı elde edilen yağların fraksiyonlarını hafifletirken, FCC kullanımı ise elde edilen yağların fraksiyonlarını ağırlaştırmıştır. Dizel fraksiyonu

ile karşılaştırıldığında ise ÖTL/Yağlı Çamur ikili karışımından elde edilen tüm yağların dizel fraksiyonundan daha hafif bir fraksiyona sahip olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.3. İkili atık karışımlarının ısıl ve katalitik parçalanması işleminden elde edilen yağlar ile ticari dizelin ASTM distilasyon eğrilerinin karşılaştırmalı gösterimi

a) ÖTL/sintineden elde edilen yağın, b) ÖTL/yağlı çamurdan elde edilen yağın

Piroliz işleminde hammadde olarak kullanılan Sintine Yağı ve Yağlı Çamur ile bu atıkların ÖTL ile ikili karışımlarının ısı parçalanmasından elde edilen yağların içeriğindeki ağır metallerin analizi ICP-OES cihazı ile tayin edilmiş ve sonuçlar Tablo 4.5’de verilmiştir. Hammaddelerde en çok bulunan ağır metallerin Al, Ca, Fe, Na, P, Sn, V ve Zn olduğu görülmektedir. ÖTL/Sintine yağı ve ÖTL/Yağlı çamur karışımlarının ısı parçalanma işleminden elde edilen yağların ağır metal içeriklerinin hammaddelerin içerdiği ağır metal miktarına göre önemli ölçüde (<3 ppm) azaldığı bulunmuştur. Bu sonuç tekli ısı parçalama denemeleri ile benzerlik göstermiştir. Hammaddelerde bulunan Al, Ca, Fe, Na, P, Sn, V ve Zn ağır metallerin ısı ve katalitik parçalama işlemi ile kendi uçucu bileşiklerinin formuna dönüşerek gaz fazda yada ağır metallerin çeşitli organik bileşikleri formunda sıvı fazda hammaddeden uzaklaşmaktadır.

Tablo 4.5 ÖTL/sintine yağı ve ÖTL/yağlı çamur ikili karışımlarının ısı parçalanması sonucu elde edilen yağlarının ağır metal içerikleri

Besleme	Sintine Yağı	Yağlı Çamur	ÖTL/Sintine Yağı	ÖTL/Yağlı Çamur
Ağır Metaller, ppm	Hammadde	Hammadde	Isıl	Isıl
Ag	<3	<3	<3	<3
Al	6.3	44	<3	<3
B	<3	<3	<3	<3
Ba	<3	<3	<3	<3
Ca	388	1800	<3	<3
Cd	<3	<3	<3	<3
Cr	<3	<3	<3	<3
Cu	<3	<3	<3	<3
Fe	62	170	<3	<3
Mg	<3	29.2	<3	<3
Mn	<3	<3	<3	<3
Mo	<3	<3	<3	<3
Na	15	33	<3	<3
Ni	<3	12	<3	<3
P	102	215	<3	<3
Pb	<3	<3	<3	<3
Sn	12	39	<3	<3
Ti	<3	<3	<3	<3
V	35	66	<3	<3
Zn	<3	54.6	<3	<3

4.2.2. Gaz ürünlerin özellikleri

Piroliz beslemesi olarak kullanılan ÖTL, Sintine Yağı, Yağlı Çamur, ÖTL/Sintine Yağı ve ÖTL/Yağlı Çamur ikili karışımlarının 500°C'de azot atmosferinde ısıl parçalanmasından elde edilen gaz ürünlerin içeriği Tablo 4.6'da gösterilmiştir. Besleme olarak kullanılan ÖTL, Sintine Yağı, Yağlı Çamurun yüksek C içeriğinden dolayı (Tablo 3.2.), tüm piroliz beslemelerinden elde edilen gaz ürünlerin ana bileşenlerini C₁, C₂, C₃, C₄ ve C₄ türevleri ile H₂ gazları oluşturmuştur. CO ve CO₂ gazları ise gaz üründe az bulunan bileşenler olarak göze çarpmaktadır. Ana gaz bileşenleri içeriği C₁, C₂, C₃, C₄ türevleri ile H₂ gazları olduğundan ısıl parçalama gaz ürünleri çeşitli gaz yakıtlar olarak değerlendirilebilir.

Tablo 4.6 ÖTL, sintine yağı, yağlı çamur, ÖTL/Sintine Yağı ve ÖTL/Yağlı çamur ikili karışımlarının ısıl parçalanması sonucu elde edilen yağlarının ağır metal içerikleri

	ÖTL	Sintine Yağı	Yağlı Çamur	ÖTL/ Sintine Yağı	ÖTL/ Yağlı Çamur
Gazlar, mol%					
C ₁	27.55	33.48	31.67	28.56	29.54
C ₂	8.87	13.72	12.05	9.82	9.92
C ₂₌	4.87	5.01	4.25	4.74	4.54
C ₃	4.76	8.53	7.45	5.30	5.45
C ₄	1.28	3.94	3.76	1.70	1.94
C ₄ Türevleri	16.68	17.60	17.81	14.82	15.02
CO ₂	6.08	3.39	5.53	5.40	5.21
CO	2.08	0.00	0.00	1.78	1.31
H ₂	27.84	14.33	17.48	27.88	27.06

4.2.3. Katı ürünlerin özellikleri

ÖTL, ÖTL/Sintine Yağı ve ÖTL/Yağlı Çamur ikili karışımlarının ısı parçalanması sonucunda elde edilen karbon bakiyelerinin bazı kimyasal özellikleri Tablo 4.7’de gösterilmiştir. Elde edilen karbonlar yüksek sabit karbon içeriğine sahiptirler. Buna karşın her üç beslemeden elde edilen karbon bakiyelerde yüksek kül ve kükürt içeriği görülmektedir. Bu yüksek kül miktarı lastik üretiminde kullanılan inorganik kimyasallardan kaynaklanmaktadır. Karbon bakiyelerinin kükürt içerikleri de lastik üretiminde kullanılan kükürt vulkanizasyonu işleminden ileri gelmektedir.

Karbon bakiyeler içeriğindeki kül miktarı asitle yıkama işlemi yapılarak azaltıldıktan sonra katı yakıt olarak yada aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılabilir.

Tablo 4.7 ÖTL, ÖTL/Sintine Yağı ve ÖTL/Yağlı çamur ikili karışımlarının ısı parçalanması sonucu elde edilen karbon bakiyelerinin bazı özellikleri

Besleme	ÖTL	ÖTL/Sintine Yağı	ÖTL/Yağlı Çamur
Yapı Analizi, ağırlık %			
Uçucu Madde	3.66	4.23	3.56
Sabit Karbon	86.41	85.70	86.27
Kül	9.93	10.07	10.17
Elementel Analizi, ağırlık %			
C	70.77	71.15	74.15
H	0.76	1.13	1.32
N	-	-	-
S	3.05	3.12	3.02
O ^a	25.42	24.60	21.51
Kalori Değeri ^b , MJ kg ⁻¹	31.25	31.29	31.32

^a Farktan hesaplanmıştır

^b Toplam Kalori Değeri

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, tehlikeli atık sınıfına giren yağlı gemi atıklarının (sintine ve yağlı çamur) ve ömrünü tamamlamış lastiklerin ısı ve katalitik parçalama işlemi ile kullanılabilir sıvı yakıtlara dönüştürülmesi araştırılmıştır. Bu doğrultuda ÖTL ve yağlı gemi atıklarının tek başına ve ikili karışımlar halinde 500°C’de azot atmosferinde ısı ve katalizör (FCC ve KÇ) varlığında parçalanarak değerlendirilebilir ürünlere dönüştürülmüş ve ürünlerin yakıt karakteristikleri incelenmiştir.

ÖTL ve yağlı gemi atıklarının tek başına ısı parçalanmasından elde edilen ürün dağılımlarına bakıldığında yağ ürün verimi en yüksek olarak (86.5 ağırlık %) sintine yağının parçalanmasından elde edilirken, en düşük yağ verimi (44.1 ağırlık %) ise ÖTL’nin parçalanmasından elde edilmiştir. Sintine yağı ve yağlı çamurun ısı ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağ verimleri ÖTL’nin parçalanmasından elde edilen yağ verimlerinin yaklaşık iki katı olarak bulunmuştur.

500°C’de ÖTL/Sintine yağı ve ÖTL/Yağlı Çamur karışımlarının ısı ve katalitik parçalanmasından elde edilen ürün dağılımı beklenen ürün dağılımı ile genel olarak benzerlik göstermiştir. Sadece ÖTL/Sintine yağı karışımının FCC katalizörü ile parçalanmasında yağ miktarını azaltırken sulu faz miktarı beklenene göre artmıştır. ÖTL/Sintine yağı ısı ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağ miktarı 59.2 ağırlık % ile 65.4 ağırlık % aralığında bulunurken, ÖTL/Yağlı çamur ısı ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağ miktarı 61.4 ağırlık % ile 62.5 ağırlık % aralığında bulunmuştur.

ÖTL ve yağlı gemi atıklarından tek başına ısı ve katalitik yolla parçalanmasından elde edilen yağların yakıt karakteristikleri incelendiğinde yağların alevlenme noktalarının dizel fraksiyonundan çok düşük olduğu (<30°C) görülmüştür. Üretilen tüm yağların içeriğinde bulunan su miktarının dizel fraksiyonundan fazla yada eşit olduğu bulunmuştur. Yağların kalori değerlerinin dizel fraksiyonuna çok yakın olduğu tayin edilmiştir. Yoğunluk ve viskozite değerlerine bakıldığında elde edilen tüm yağların dizel fraksiyonunun yoğunluk ve viskozite aralığına yakın olduğu fakat bu aralığa girmediği bulunmuştur. Isı ve katalitik parçalama ile elde edilen yağlarının elementel analiz değerlerine bakıldığında ise oksijen içeriği hariç dizel fraksiyonuna benzerlik göstermektedir.

ÖTL'den üretilen tüm yağların fraksiyonlarının (hidrokarbonların kaynama noktası dağılımı) dizel yakıtına göre daha hafif bir fraksiyona sahip olduğu bulunmuştur. Sintine Yağının parçalanmasından elde edilen yağların fraksiyonları ise ilk kaynama noktası hariç dizel fraksiyonuna çok benzer olduğu gözlenmiştir. Sintine yağının parçalanmasında çalışılan katalizörlerin ürün fraksiyonunu hafifletici etki yapmadığı görülmüştür. Yağlı çamurun FCC ve KÇ katalizörlüğünde parçalanmasından elde edilen yağların fraksiyonlarının ısı olarak elde edilen yağlardan daha ağır olduğu bulunmuştur. Dizel fraksiyonu ile karşılaştırıldığında ise yağlı çamurun FCC ve KÇ katalizörlüğünde parçalanmasından üretilen yağların dizel fraksiyonu ile çok benzer olduğu görülmüştür. Sintine yağı ve yağlı çamurun tek başına ısı ve katalitik parçalanma işleminden elde edilen yağların ağır metal içeriklerinin yağlı gemi atıklarının içerdiği ağır metal miktarına göre önemli ölçüde (<3 ppm) azaldığı bulunmuştur.

ÖTL/Sintine Yağı ve ÖTL/Yağlı Çamur karışımlarının ısı ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların yakıt karakteristikleri şu şekilde özetlenebilir. İkili karışımlardan üretilen yağların alevlenme noktalarının dizel fraksiyonundan çok düşük olduğu görülmüştür. Elde edilen yağların içeriğinde bulunan su miktarının dizel fraksiyonundan fazla olduğu bulunmuştur. Üretilen tüm yağların kalori değerlerinin dizel fraksiyonuna çok yakın olduğu, yoğunluk değerlerine bakıldığında ise dizel fraksiyonunun üst sınırına yakın olduğu ve dizel yoğunluk aralığına girmediği görülmüştür. Üretilen yağların viskozite değerleri ise dizel yakıtı viskozite aralığına girdiği bulunmuştur. Yağların elementel analiz değerlerine bakıldığında ise oksijen içeriği hariç dizel fraksiyonuna benzerlik gösterdiği bulunmuştur. İkili karışımların ısı ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağların fraksiyonlarının (hidrokarbonların kaynama noktası dağılımı) dizel yakıtına göre daha hafif bir fraksiyona sahip olduğu tayin edilmiştir. İkili karışımların ısı parçalanma işleminden elde edilen yağların ağır metal içeriklerinin de yağlı gemi atıkların içerdiği ağır metal miktarına göre önemli ölçüde azaldığı bulunmuştur.

Isıl parçalama işleminde besleme olarak kullanılan ÖTL, Sintine Yağı, Yağlı Çamur, ÖTL/Sintine Yağı ve ÖTL/Yağlı Çamur ikili karışımlarından elde edilen gaz ürünlerin içeriğini hidrokarbonlar oluşturmaktadır. Isıl denemelerden elde edilen gaz ürünlerin ana bileşenlerinin C₁, C₂, C₃, C₄ ve C₄ türevleri ile H₂ gazları olduğu tayin edilmiştir. CO ve CO₂ gazları ise gaz üründe az bulunan bileşenler olarak bulunmuştur.

ÖTL, ÖTL/Sintine Yağı ve ÖTL/Yağlı Çamur ikili karışımlarının ısı parçalanması sonucunda elde edilen karbon bakiyeleri yüksek sabit karbon içeriğine sahip olduğu bulunmuştur. Buna karşın her üç beslemeden elde edilen karbon bakiyelerde yüksek kül ve kükürt içeriği tespit edilmiştir.

Bu tez çalışmasının ana amacı yağlı gemi atıkları ile ömrünü tamamlamış lastiklerden kullanılabilir, çevre dostu alternatif yakıt üretmektir. Isıl yada katalitik parçalama yolu ile elde edilen tüm piroliz ürünleri aşağıda belirtilen şekillerde değerlendirilebilir.

- ✓ C₁, C₂, C₃, C₄ ve C₄ türevleri ile H₂ gazları ana gaz bileşenleri içeriği ile ÖTL, Sintine Yağı, Yağlı Çamur ve ikili karışımlarından ısıl parçalama ile elde edilen gaz ürünler gaz yakıt olarak değerlendirilebilir.
- ✓ Atıkların tek başına ve ikili atık karışımları halinde ısıl ve katalitik parçalanmasından elde edilen yağlar çeşitli endüstri kollarında ağır metal içeriği azaltılmış ve düşük kükürt içeriği ile çevre dostu bir yağ yakıt olarak değerlendirilebilir.
- ✓ ÖTL ve ÖTL/Yağlı Gemi atıklarının ısıl parçalanmasından elde edilen karbon bakiyeler, içeriğindeki kül miktarı demineralizasyon işlemi ile azaltıldıktan sonra katı yakıt olarak yada aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılabilir.

Yağlı gemi atıkları ile ömrünü tamamlamış lastiklerin beraber işlenerek kullanılabilir yakıtlara dönüştürülmesi çevre dostu bir yol olarak önerilebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Chang CY, Shie JL, Lin JP, Wu CH, Lee DJ, Chang CF , 2003, “Major products obtained from the pyrolysis of oil sludge”, Elsevier Science B.V., Sayfa: 83.

Eley, W. D., Alaska Cruise Ship Initiative Part I Final Report (Activities and Work Products up to June 1, 2000) Wastewater and Solid Waste Handling, Air Emissions, Oil Spill , Environmental Leadership

Gönüllü, M. T., “Atık lastiklerin yönetimi” M.T.Gönüllü: “Atık Lastiklerin Yönetimi”, Katı Atık Geri Dönüşüm Teknolojileri Semineri, 9 Haziran 2004, İstanbul Sanayi Odası <http://www.yildiz.edu.tr/~gonul/bildiriler/b85.pdf>, (Haziran 2011).

İlker SUGÖZÜ, İbrahim MUTLU “Atık taşıt lastikleri ve değerlendirme yöntemleri”,http://www.teknolojikarastirmalar.com/pdf/tr/07_010109_5_Sugozu.pdf, (Kasım 2010).

J. Shah , M.R. Jan, F. Mabood, 2008, “Recovery of value-added products from the catalytic pyrolysis of waste tyre”, Elsevier Science B.V., Sayfa: 112.

LASDER, Gemilerden Atık Alınması ve Atıkların Kontrolü Yönetmeliği Resmi Gazete: 26 Aralık 2004, Pazar Sayı: 25682.

M. F. Laresgoiti , B. M. Caballero, I. de Marco , A. Torres , M. A. Cabrero and M. J. Chomón, 2003, “Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis” ,Elsevier Science B.V., Sayfa: 72.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Punnaruttanakun P, Meeyoo V, Kalambaheti C, Rangsunvigit P, Rirksomboon T and Kitiyanan B, 2003, “Pyrolysis of API separator sludge”, Elsevier Science B.V., Sayfa: 56.

Rauckyte T, Hargreaves DJ and Pawlak Z, 2006, “Determination of heavy metals and volatile aromatic compounds in used engine oils and sludges”, Sayfa: 67.

Shen Boxiong , Wu Chunfei, Guo Binbin, Wang Rui, Liangcai, 2006, “Pyrolysis of waste tyres with zeolite USY and ZSM-5 catalysts”, Elsevier Science B.V., Sayfa:48.

Shie JL, Lin JP, Chang CY, Lee DJ, Wu CH, 2002, “ Pyrolysis of oil sludge with additives of sodium and potassium compounds” Elsevier Science B.V., Sayfa:123

Shie JL, Lin JP, Chang CY, Shih SM, Lee DJ, Wu CH, 2004, “Pyrolysis of oil sludge with additives of catalytic solid wastes” Elsevier Science B.V., Sayfa: 97

Snağ, A., Gülbay, S., Uskan, B., Uçar, S., and Özgürler, S. B., ‘Production and characterization of pyrolytic oils by pyrolysis of waste machinery oil’, Journal of Hazardous Materials, 173 (2010) 420–426.

ÖZGEÇMİŞ

03.11.1980 yılında Muğla'da doğan Mehmet Siva.1998 yılında Muğla Anadolu Lisesi'ni bitirdikten sonra Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm'ünde okumuştur ve 2007 yılında mezun olmuştur.