

ENDÜSTRİYEL YAKIT TÜRÜ PETROKOK'UN İNSAN SAĞLIĞI VE ÇEVREYE ETKİLERİ

Doç. Dr. F. Füsun UYSAL¹, Öğr. Gör. Selin BAHAR^{2*}

^{1*} Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Tekirdağ,
Tel : 0.282.250 23 00 / 2312 , e-posta : fuysal@nku.edu.tr,
ORCID No : <http://orcid.org/0000-0001-9763-2714>

^{2*}Namık Kemal Üniversitesi, Çerkezköy Meslek Yüksek Okulu, Yönetim ve Organizasyon Bölümü, Lojistik Programı,
Tekirdağ, Tel: 0.282.250 36 00/ 3661 , e-posta : sbahar@nku.edu.tr,
ORCID No : <https://orcid.org/0000-0003-3512-425X>

DOI : <http://dx.doi.org/10.31796/ogummf.373369>

Makale Geliş : 01.01.2018
Makale Kabul : 02.05.2018
Araştırma Makalesi

Article Received : 01.01.2018
Article Accepted: 02.05.2018
Research Article

Endüstriyel Yakıt Türü Petrokok'un İnsan Sağlığı ve Çevreye Etkileri

Özet

Petrokok başlıca karbondan oluşan siyah renkli katı bir yakıt olup, kükürt elementini, metallerin elementel şekillerini ve uçucu olmayan inorganik bileşiklerini içerir. İlk modern petrokok üretim tesisi 1930'larda A.B.D.'nde kuruldu. 2007 ile 2012 yılları arasında A.B.D.'nde kok üretimi %2, dünya üzerinde ise %35 arttı. 2013 yılı verilerine göre A.B.D., Çin, Hindistan, Venezualla, Brezilya önemli petrokok üreticileridir. Petrokok yüksek ısı değeri, düşük kül içeriği ve benzeri katı yakıtlar içerisinde fiyat avantajlarıyla özellikle son yıllarda alternatif bir yakıt olarak tercih edilmektedir. Petrokok en çok endüstriyel tesislerde ve elektrik santrallerinde yakıt olarak kullanılmaktadır. Çimento fabrikaları döner fırınlarında yakıt derecesindeki petrokoku tüketmektedirler. 2016 Çimento Sanayi Raporuna göre Türkiye'de çimento sanayinde %70 oranında yakıt olarak kullanılmıştır. Petrokok açısından Türkiye hem ihracatçı hem de ithalatçı konumundadır. Dünyada üretilen petrokokun %55'i çimento sanayinde kullanılmaktadır. Önümüzdeki yıllarda Çin, Hindistan ve Vietnam gibi ülkelerde elektrik üretimindeki artış petrokok kullanımında artışa neden olması beklenmektedir. Petrokok depolama ve elleçleme operasyonlarından oluşan kayda değer miktarda sağlık riski oluşturmaktadır. EPA (Environmental Protection Agency) bilhassa çapı 10 µm ve daha küçük olan taneciklerle ilgilenmektedir çünkü bunlar boğazdan ve burundan geçerek akciğerlere girmektedir. Bir kere solunduğunda, bu tanecikler akciğere girmekte ve ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Bu nedenle 10 µm ve daha küçük taneciklerin çalışma ortamındaki konsantrasyonları ölçülmelidir. Petrokok'un yüksek konsantrasyonlarına sonulum yoluyla maruziyet hem insanlarda hem de hayvanlarda solunum yolu iltihabı oluşturmaktadır. Tekrarlanan maruziyet ise akciğer fonksiyonlarında bozulmaya neden olabilmektedir. Yapılan çalışmalarda kanserojen ya da üremeye ilgili herhangi bir etkisi saptanmamıştır.

Anahtar Kelimeler : Petrokok, endüstriyel yakıt, çevresel etkileri, çimento sanayi,

Effects of Petrocoke as an Industrial Fuel Type on Human Health and Environment

Abstract

Petroleum coke is a black solid which primarily is made of carbon and it contains trace amounts of sulfur, elemental metals and volatile inorganic components. The first modern petroleum coke facility was found around 1930s in USA. Between 2007 and 2012, it's production rate increased by 2% in the USA and by 35% in the entire world. According to the 2013 data, USA, China, India, Venezuela and Brazil are important manufacturers. Petroleum coke, with it's high heating value, low ash content and relatively low price among it's competitors, is widely used as an alternative fuel especially in recent years. Petroleum coke is primarily and mainly used in power plants and industrial facilities as fuel. Cement factories also use petroleum coke as fuel in their rotary kilns. According to the Turkey Cement Industry report in 2016, it has been used 70% as fuel in these factories. Turkey acts both as an importer and exporter in point of petroleum coke. The 55% of the petroleum coke produced in the world is used in cement industry. In the coming years, it's been anticipated that the petroleum coke usage will rise as electricity production increases in countries like China, Vietnam and India. Petroleum coke poses an important health risk with it's handling and storage operations. EPA is especially concerned about the particles smaller than 10 µm because those can go into the lungs through mouth and throat easily. Breathing only once, these particles go into the lungs and cause severe issues. Thus, particle concentrations smaller than 10µm have to be measured in the working area. Exposure to highly concentrated petroleum coke causes inflammatory diseases in the respiratory tract. Repeated exposure can lead to functional failure in the lungs. In the studies, no effect on reproductive systems or any cancerogenic effects have been detected.

Keywords : Petroleum coke, industrial fuel, environmental effects, cement plants

1. Petrokok'un Özellikleri

Petrokok koyu gri veya siyah renkli bir katı yakıt olup ergime sıcaklığı yüksektir(1500°C). Üretimdeki işlem şartlarına bağlı olarak uçucu madde içeriği çok düşük değerlerden %15 değerine kadar değişebilir (Arın, 2011).

Petrokok, düşük miktarda kül bırakan ve ısıl değeri yüksek olan, bazı durumlarda doğalgaz veya yakıt yağı ile aynı derecede verim sağlayan, petrol rafinasyonu ürünü, katı bir yakıttır. Standart bir petrokok kuru bazda, % 85,5 karbon, %12,9 uçucu madde ve %1,6 kül içerir. Petrokok kükürt içeriği ortalama %1-6 değerleri arasında değişmekte, belli durumlarda ise %5'lere kadar çıkabilmektedir(Arın, 2011). Artan petrol üretimi nedeniyle ham petrolün kalitesindeki bozulma sonucu artan oranda daha fazla kükürt içermektedir. Aynı nedenlerle daha fazla vanadyum içermektedir(Lid vd., 2018). Petrokokun kül içeriği tipik olarak çok düşük olup genellikle %1-%2'den daha düşüktür. İçinde vanadyum ve nikel mevcuttur, bu maddelerin değerleri 500 ppm ile 3000 ppm arasında değişmektedir. Petrokokun doğal nem oranı düşük olup, içeriğindeki suyun büyük bir bölümü yüzey nemi olarak bulunmaktadır(Özçelik, 2016).

2. Petrokok Üretimi

İlk modern petrokok üretim tesisi 1930'larda A.B.D.'de kurulmuştur. 2007 ile 2012 arasında A.B.D.'nde üretimi %2, dünya üzerinde ise üretimi %35 arttı. 2013 yılı verilerine göre A.B.D., Çin, Hindistan, Venezuela, Brezilya, Kanada önemli petrokok üreticileridir. Petrokokun küresel üretimi yıllık 150 milyon tona ulaşmıştır. Kuzey Amerika toplam petrokok kapasitesinin %70'ini içermektedir(Manasrah vd., 2018). Kanada petrokokun başlıca üreticilerinden biridir. Kanada'da yıllık ortalama petrokok üretimi yaklaşık 7.3 milyon ton olarak verilmektedir(Francey vd., 2009).

Petrokok petrol rafinasyon prosesi sırasında üretilen birçok üründen biri olmaktadır. Ham petrol benzin, dizel yakıtı, jet yakıtı, yağlama yağları ve mumlar, genelde ilave prosese giren artıktan oluşur. Ham artığın koklaştırma diye bilinen bir proses ile rafinasyonu yapılmaktadır. Bir koklaştırıcı büyük hidrokarbon moleküllerini petrokok elde etmek üzere parçalar. Petrokok dünya üzerinde şu anda 140 rafineriden daha fazlasında üretilmektedir(Anonymous, 2016a).

3. Petrokokun Kullanımı

Ağırlıkça %2'den az kükürt içerenler, orta derecede kükürt içerenler (%2-%4 ağırlıkça) veya yüksek derecede (>%4 ağırlıkça) kükürt içeren petrokoklar bulunmaktadır. Düşük miktarda kükürt içeren petrokok

yüksek karbon verimliliğine sahiptir, fakat daha maliyetlidir. Çelik yapımında karbon anot yapımında, alüminyum ergitme, pil yapımında ve diğer ileri karbon malzemelerini üretmek üzere kalsinasyonu yapılmaktadır. Orta derecede kükürt içeren petrokok kalsinasyon öncesi toplam kükürt miktarını kontrol etmek üzere düşük miktarda kükürt içeren petrokoklara karıştırıldığında kullanılabilir. Etkili desülfürizasyon başarılmadıkça yüksek kükürt içeren petrokoklar yakıt olarak kullanılmaktadır. Petrokoktaki kükürt kalsinasyon vasıtasıyla kükürt verilmesini zorlaştıran tiyofenler şeklindedir(Zhong vd., 2018). Yakıt tipi küresel petrokok pazarında baskın bir duruma sahiptir. Yakıt tipi petrokok konvansiyonel kömür yakılan kazanlarda kömürle karıştırılmaktadır. Teknolojik olarak geliştirilmiş kazan dizaynları vasıtasıyla buhar kömürünün yerini almıştır (Anonymous, 2016b).

Petrokok yüksek ısıl değeri, düşük kül içeriği ve benzeri katı yakıtlar içerisinde fiyat avantajlarıyla özellikle son yıllarda alternatif bir yakıt olarak tercih edilmektedir. Petrokok endüstriyel tesislerde ve elektrik santrallerinde yakıt olarak kullanılmaktadır. Bu tesisler iki büyük tüketicidir. Çimento fabrikaları döner fırınlarında yakıt derecesindeki petrokoku tüketmektedirler. 2016 Çimento Sanayi Raporuna göre Türkiye'de çimento sanayinde %70 oranında yakıt olarak kullanılmıştır. Dünyada üretilen petrokok'un %55'i çimento sanayinde kullanılmaktadır(Anonim, 2017). Külün çimento bünyesinde kalması sonucunda çimentonun kimyasal özelliklerini etkilemektedir. Petrokokta külün az olması çimento kalitesini olumlu etkilemektedir (Gülen ve Yalap, 2013).

Petrokokun ısıl değeri 7500 kcal/kg, ithal taş kömürün ısıl değeri 6000-6300 kcal/kg, yerli linyitin ısıl değeri 3500-4500 kcal/kg ve yerli taşkömürünün ısıl değeri ise 6000 kcal/kg'dır. Fiyatının düşük olmasının yanı sıra, kül içeriğinin az olması, öğütülebilirliğinin kolay olması, kalorisinin yüksek olması gibi avantajlarının sektördeki kullanımının arttırdığı ifade edilmektedir(Gülen ve Yalap, 2013). Petrokokun uçuculuğunun az olması ve yüksek kükürt miktarı belirli problemler ortaya çıkarmaktadır. Uçucu maddelerden yoksun olması nedeniyle petrokokun tamamen yanabilmesi için çok iyi öğütülmesi gerekir. Böylelikle yüksek kalorifik değerinin avantajı elde edilebilir(Eswairiah, 2016).

Bu yakıt 1996 yılına kadar ülkemizde ısınma amaçlı olarak kullanılmıştır. Petrokokun yakılmasında uygun olmayan düzenek kullanıldığında Polisiklik Aromatik Hidrokarbon'ların (PAH) parçalanmadığı ileri sürülerek 1996'dan itibaren ülkemizde petrokokun ısıtma amaçlı evlerde kullanımı yasaklanmıştır(Arın, 2011).

Önümüzdeki yıllarda Çin, Hindistan ve Vietnam gibi ülkelerde elektrik üretimindeki artış petrokok kullanımında artışa neden olması beklenmektedir(Anonymous, 2015). Petrokokun %80'i çeşitli endüstrilerde yakıt olarak kullanılmaktadır.

Türkiye’de henüz petrokoku yakıt olarak yakan termik santral bulunmamaktadır. Dünya’da ise ABD, Tayvan ve Meksika gibi ülkelerde %100 petrokok yakan santrallerin yanı sıra ABD, Hindistan, Tayvan, Çin gibi ülkelerde petrokok-kömür karışımı yakan termik santraller de bulunmaktadır. Bulgaristan’da %80 petrokok, %20 antrasit kömürü ve biokütle karışımı yakan santral de bulunmaktadır(Özçelik, 2016).

Petrokok başlıca çimento endüstrisinde yakıt olarak kullanılıyor olmasına rağmen petrokokun gazlaştırılmasıyla sentez gazı, hidrojen ve metanol üretimi için umut verici bir hammadde olabilir(İhsanmarkit, 2013 ; Netzer ve Wallsgrove, 2011).

Yüksek karbon içeriği nedeniyle petrokoku aktif karbon üretiminde kullanmak için araştırmalar yapılmıştır. Birçok çalışma bir maddenin mevcudiyetinde petrokokun fiziksel, termal ve kimyasal olarak aktive edilebileceğini ve 500-1500 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbon üretmek üzere kullanılabilirliğini göstermiştir. Fiziksel veya kimyasal aktivasyon prosesleriyle aktif karbon oluşturma maliyetleri oldukça yüksek görünmektedir. Bu özellikle ürün verimliliği masraflarının karşılanmadığı durum için önemlidir. Kimyasal aktivasyon için kullanılan kimyasal maddelerin korozif yapıları negatif çevresel etkilere sahiptir ve uygulanmasını kısıtlamaktadır(Manasrah A.D vd., 2018). Rambabu vd. (2013) yaptıkları çalışmada oluşturdukları aktif karbonu sıvı fazda amonyum iyonun adsorpsiyonunda adsorban olarak ve gaz fazında H₂S’ün direkt oksidasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır.

Petrokoktan karbon nanotüplerin üretimi ve su saflaştırılması, katalizör desteği ve çevresel uygulamalarda kullanması için artan çabalar gösterilmektedir. Petrokok yüksek karbon miktarı (%80) ve oldukça düşük kül miktarı olan karbon tüplere çevrilebilmektedir. Karbon nanotüplerin imalatında en önemli faktörlerden biri uygulanan katalizördür. Karbon kaynağı olarak petrokok ve katalizör olarak NiFe₂O₄ kullanılarak Venezuela petrokokundan hidrotermal metot ile karbon nanofiberler başarıyla sentezlenmiştir(Briceno vd., 2015).

Petrokokun düşük seviyedeki reaktifliği ve kül miktarı gazlaştırma için uygulanabilirliğini sınırlandırmıştır. Gazlaştırma sıcaklığının artırılması petrokokun gazlaştırma reaktifliğini arttırmak üzere en fazla etkili metotlardan biri olduğu görülmüştür. Petrokokun CO₂ gazlaştırma hızının sıcaklık 1200°C’den 1600°C’ye çıkarıldığında arttığı gözlemlenmiştir(Ren vd., 2017). Petrokokun gazlaştırma hızının hem CO₂ hem de buhar atmosferinde kömürden birkaç kez daha düşük olduğu bulunmuştur. Yüksek karbon dönüşümünü sağlamak üzere daha yüksek bir sıcaklık veya alıkonma süresi gerekmektedir. Bu da, gazlaştırma verimini düşürmekte ve aynı zamanda ekonomik olmaktan çıkmaktadır. Petrokok ve düşük kalitedeki kömürün karakteristiği

düşünüldüğünde, birlikte gazlaştırmanın petrokokun düşük reaktifliğini geliştirmede ve büyük miktarda düşük kalitedeki kömürün kullanımında etkin bir rolü olması beklendiğinden birlikte denenmiştir. Özellikle büyük miktardaki düşük kalitedeki kömür yığınlarının kullanılması ciddi bir problem olarak gözükmektedir(Ren vd., 2017). Ren vd. (2017) tarafından yapılan çalışmalar petrokokun gazlaştırma reaktifliğinin külün erime sıcaklığından daha yukarı sıcaklıklarda kömürleri ve külleri birlikte gazlaştırarak artırılabilirliğini göstermiştir. Sinerjetik etkinin kömürdeki minerallerin bileşimiyle ilişkili olduğu, kömürün sınıfı ile ilişkili olmadığı gösterilmiştir. Kömürde ve külde Ca ve Fe gibi yüksek miktarda aktif bileşenlerin birlikte gazlaştırma için gerekli olduğu gösterilmiştir. Bazı kömürler bu aktif bileşenlerden yoksundurlar ve fazla miktardaki Si ve Al bileşenlerinin gazlaştırma hızını etkilediği belirlenmiştir Jayaraman ve Gökalp (2015) petrokok boyutunu, kömürle karıştırılmış petrokok ve gaz oluşum hızının gazlaştırmaya etkisini araştırmışlardır. Ham petrokokun kömürle birlikte gazlaştırma prosesinin kayda değer sinerjistik etki yaratmadığını belirtmektedirler. Yaptıkları çalışmada partikül boyutu ve sıcaklığın gazlaştırma hızı ve nihai ürünlere büyük etkisi olduğunu belirlemişlerdir. Partikül boyutları arttığında yanmamış karbonun uzun süreli alıkonma süresinde numunede kaldığı gözükmektedir. Reaksiyon sıcaklığındaki artışla birlikte H₂ ve CO üretiminde kayda değer bir artış gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalar buharı kullanarak 950°C yukarısında ve küçük partiküller kullanıldığında verimli bir karbon dönüşümünün olduğunu göstermiştir.

Alternatif yeni enerjilerin kullanımı artan sera gazı emisyonları nedeniyle olan artan iklim değişikliğiyle bağlantılıdır. Nüfus artışı ve sosyo-ekonomik gelişme büyük miktarda enerji gerektirmektedir. Biyokütleyi dönüştürmek sürdürülebilir bir gelecek için hayati önemi olan seçeneklerden biri olmaktadır. Bütün biyokütle seçenekleri içinde, zeytinyağı pirinası önemli bir yere sahip olup, dünya zeytinyağı üretiminin yaklaşık %45’ini oluşturmaktadır. 1ha zeytin ağacından 2500 kg zeytin ve 875 kg pirina üretilmektedir. Artan ham petrol talebi nedeniyle 1ton ham petrolden 31 kg petrokok üretilmektedir(Puig-Camero vd., 2018). Petrokokun düşük reaktifliği yüksek sıcaklıklarda, daha uzun süren ve katalizör gerektiren pahalı gazlaştırma proseslerini gerektirmektedir. Puig-Camero vd. (2018) tarafından zeytinyağı pirinası, kömür ve petrokokun ikili ve üçlü karışımlarının gazlaştırılması denenmiştir.. Zeytinyağı pirinası düşük miktarda kül miktarına, yüksek miktarda uçucu bileşene ve düşük nemliliğe sahiptir. Zeytinyağı pirinası en fazla reaktiflik göstermektedir. Zeytinyağı pirinası en yüksek H₂, CO, CO₂, CH₄ ve NO emisyonları gösterirken en yüksek SO₂ emisyonu petrokok ile gözlemlendiği belirtilmektedir. Kömürün gazlaştırmasından gelen çıktı akımı en yüksek

H₂/CO oranını göstermiştir. Karışımlarda bulunan zeytinyağı prinası hem reaktiflik oranını geliştirmiştir. H₂ verilmesini ve H₂/CO oranını arttırdı ve CO verimini azaltmıştır. Zeytinyağı prinası ve petrokokun çifte karışımında gazifikasyonunda sinerjistik bir etki gözlenmiştir. Tersine, zeytinyağı ve kömür antagonistik etki göstermiştir. Üçlü karışımlarda, sinerjistik veya antagonistik etkiler beslemedeki hammadde oranlarına bağlı olduğu gözlenmektedir.

Linyit gibi yüksek reaktiflikteki kömürlerle karıştırıldığında petrokokun düşük gazlaştırma aktivitesi bazı gazlaştırıcıların kullanımını sınırlamaktadır. Üç adet gazlaştırma teknolojisi olup sabit yatak, akışkan yatak ve sürükleyici akışlı gazlaştırıcılar bulunmaktadır. Düşük işletme sıcaklıklarından dolayı sabit ve akışkan yataklı gazlaştırıcılar uygun olmadığı belirtilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda işletilen sürükleyici akışlı gazlaştırıcı yüksek çıktı, yüksek termal ve yüksek karbon dönüşüm verimliliği nedeniyle gelecek vaat eden bir teknoloji olmaktadır. Linyit gibi yüksek reaktiflikteki kömürlerle karıştırıldığında petrokokun düşük gazlaştırma aktivitesi bazı gazlaştırıcıların kullanımını sınırlamaktadır. Üç adet gazlaştırma teknolojisi bulunmaktadır, bunlar sabit yatak, akışkan yatak ve sürükleyici akışlı gazlaştırıcılardır. Düşük işletme sıcaklıklarından dolayı sabit ve akışkan yataklı gazlaştırıcılar uygun olmamaktadır. Yüksek sıcaklıklarda işletilen sürükleyici akışlı gazlaştırıcı yüksek çıktı, yüksek termal ve yüksek karbon dönüşüm verimliliği nedeniyle gelecek vaat eden bir teknoloji olacaktır(Lid vd., 2018).

Avcı (2015) yaptığı çalışmada, yan ürün olarak üretilen ve ticari açıdan bitüme oranla oldukça düşük olan koku bitüme karıştırarak yüksek nitelikli bitüm üretiminin gerçekleştirilmesini amaçlamıştır. Yüzey alanı arttırılmış kok alüminyum sektöründe yan ürün olarak ortaya çıkan kırmızı çamur ile muamele edilmiş ve kırmızı çamur üzerindeki metalleri adsorplamış kok bitüme ilave edilmiştir. H₂S'in bitümde tutunma kapasitesi araştırılmıştır. Yaptıkları çalışma sonucu H₂S'ün tutma kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir.

4. Petrokok Depolama

Petrokokun elleçleme işlemlerinde kontrol edilmesi gereklidir; yanabilir, toz patlaması oluşturması veya tutuşup parlaması olasıdır. Petrol kokunun derhal yanabilir malzeme olan ince taneli toz bulutu oluşturma olasılığı da vardır(Baker, 2012).

Petrokok yükleme, boşaltma, transfer noktaları ve yollarda taşınması için ıslatma etkili olabilmektedir. Petrokokun buldozer, vinçlerle transfer edildiği noktalarda toz bastırma sistemi yükleme ve nakliye öncesi düşünülmelidir(API, 2014). Depolanan petrokok ve kömür yığınlarında tozumu engellemenin amacıyla

toz indirgeme sistemi kurularak sulama/spreyleme çalışmaları gerçekleştirilmelidir. Depolama esnasında bu nedenle yığınların bakımı önemlidir. Petrokok yığınlarının uygun şekilde bakımı, yanabilir toz emisyonlarının azaltılması ile olabilir. Bu ya ıslatma yapılarak veya toza karşı kimyasal maddeler kullanılarak yapılmaktadır. Bazı durumlarda su sprej sistemleri yüzey aktif maddeler veya humectantlar (nemlendiriciler) gibi toza karşı kimyasal maddelerle birleştirilebilir(API, 2014). Rüzgârdan oluşacak tozumu önlemek için toz tutma perdeleri yapılmalıdır.

Depolama esnasında minimum fiziksel temasta bulunulmalıdır. Toz oluşturan koşullarda sakınılmalıdır. Kompresörlü hava ile tozlu yüzeyler temizlenmesinde olduğu gibi havanın içine kok tozunun girmesinden sakınılmalıdır. Tutuşturucu kaynaklar ve ısıdan uzak tutulmalıdır. Malzemenin depolandığı yerin yakınında sigara içilmemelidir. Uzun süre ciltle temas edildiği durumlarda çalışma eldivenleri giyilmelidir. Kuru tozlar transfer ve karıştırma işlemleri sürtünmeye maruz kaldıklarında statik elektrik yükleri oluşturabilir ve elektrik kıvılcımına neden olabilirler. Bu amaçla kıvılcım çıkarmayan araçlar kullanılmalıdır(Anonymous, 2014).

Donmanın olmadığı durumlarda, kamyonlar petrokok yükledikten sonra alanı terk etmeden önce otomatik bir kamyon yıkayıcısı veya manuel bir yıkama kullanılabilir. Boşaltma işleminden sonra kamyonların/römorkların tesisden ayrılmasından önce su püskürtülmesi veya yıkanması gerekmektedir. Kamyonların yıkanmasından sonra oluşan suyun toplanması için alanda bir sistem olmalıdır(API, 2014). Petrokok tesislerinde yağmur suyu ve/veya proses suyu deşarj edilmelidir. Çöktürme havuzlarına gönderilerek toplam askıda katı madde çöktürülmelidir. Bu amaçla katıların çöktürülmesinde daha iyi bir çöktürme sağlamak amacıyla floklaştırıcı maddeler de kullanılabilir (API, 2014).

5. Petrokok'un Çevresel Etkileri

Petrokok'un çoğu kimyasal analizleri, EPA tarafından referans verilen çevre koşullarında oldukça kararlı ve reaktif olmadığını göstermektedir. Petrokok depolama ve elleçleme operasyonlarından oluşan kayda değer miktarda sağlık riski oluşturmaktadır. EPA bilhassa çapı 10 µm ve daha küçük olan taneciklerle ilgilenmektedir çünkü bunlar boğazdan ve burundan geçerek akciğerlere girmektedir. Bir kere solunduğunda, bu partiküller akciğere girmekte ve ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Bu nedenle 10 µm ve daha küçük taneciklerin konsantrasyonları ölçülmelidir. Tozuma olan bölgenin etrafına hava kalitesi izleme ekipmanları monte edilerek sürekli olarak 10 µm ve daha küçük olan tanecikler izlenmelidir. Petrokokun yüksek konsantrasyonlarına sonulum yoluyla maruziyet hem insanlarda hem de hayvanlarda sonulum yolu iltihabı oluşturabilmektedir. Tekrarlanan maruziyet ise akciğer

fonksiyonlarında bozulmaya neden olabilmektedir. Yapılan çalışmalarda kanserojen ya da üremeyle ilgili herhangi bir etkisi saptanmamıştır(EPA, 2011). Petrokokun çevresel etkileri maruziyet seviyeleri ve süreleri EPA ve OECD ile uyumlu olarak çeşitli şekillerde test edilmiştir. Bu çalışmalarda petrokokun karasal bitkiler ve hayvanlara toksik olmadığı belirlenmiştir. Aynı şekilde sucul hayvanlara da toksik olmadığı belirlenmiştir. (hem omurgalılara ve hem omurgasızlara). Yalnız test edilen maruziyet seviyesinde sucul bitkilerde hafif etkiler görülmüştür (örnek tatlı su yosunlarında büyümede yavaşlama). Petrokok'un solunum yoluyla alındığında kanserojen olmadığı tespit edilmiştir. Fazladan hem deri hem de iç organlarda kanserleri ilgilendiren, yaşam süresini içeren boya testlerinde kanserojen etki bulunmadığı rapor edilmiştir. (Andrews ve Lattanzie, 2013).

Kömürde ve petrokokta bulunan kükürt zararlı elementlerden biridir. Her ikisi de yıkandığında, yağmurla temas ettiğinde su asidik hale gelir ve asidik hale gelen su çevresini etkiler, toprağı asidik yapmaktadır(Guijian vd., 2001).

PAH'lar sadece petrokokta bulunmayıp, tüm petrol ve petrol türevleriyle öteki kömürlerde de mevcuttur. Tam yanma sağlanmadığı her durumda ortama PAH'lar karışarak çevrede uzun süre etkili olarak kalabilirler. PAH'ların biyolojik olarak parçalanmaları mikroorganizmalar tarafından mümkün olmakla beraber uzun süre PAH etkisinde kalınmasında sakıncalar bulunmaktadır(Karakaya, 2003). PAH'ların bazılarının kanserojen etki gösterdiği bilinmektedir. Petrokok yakılmasıyla ayrıca karbonmonoksit, kükürtdioksit, azot oksitleri ve partiküler maddeleri havaya vermektedir.

Son yıllarda petrokok kullanımı önemli boyutlarda artmıştır. Yüksek kükürtlü petrol koku elektrot karbon çubukları veya metalürji endüstrisi için kullanıldığında ciddi çevresel problemlere yol açmaktadır. Konvansiyonel kömür yakılan kazanlarda yakılması tercih edilmemektedir. Bu durumda tesisin baca gazı için desülfürizasyon ünitesi olması ve kabul edilebilir kükürt emisyonlarını başarmak için kömürle karıştırma yapılması gerekmektedir. Devri daimli akışkan yatak teknolojisinde kükürt tutulması için bir sorbent malzemesi kullanılmalıdır. Akışkan yataklı kazanlarda bir miktar kireç taşı gereklidir. Kireç taşı sadece SO₂ ve NO_x emisyonlarını azaltmamaktadır aynı zamanda ısıtılan yüzeylerdeki SO₂'in ciddi erozyonunu da engellemektedir. Kömürün bileşimi genelde Si, Al, Ca, Fe, K ve Na'dan, petrokokun ise V, Ni, Si, Al ve Ca'dan oluştuğıu belirtilmektedir. Petrokok külündeki V'un ağırlıkça yüzdesi %20'ye vardığı ve bazen de daha fazlasını gösterdiği açıklanmaktadır(Lid vd., 2018). Yatak malzemesi içindeki yüksek miktardaki CaO bileşeni vanadyumun tutulmasını, potansiyel kalıntı problemlerinin en aza indirgenmesine veya

kaldırılmasına olanak sağlamaktadır(Özçelik, 2016). Vanadyumun külde tutulması sağlanarak vanadyum, nikel gibi metallerin neden olduğu yüksek sıcaklık erozyonunu azaltılmaktadır. Oluşan emisyonlarda çok düşük miktarda ağır metal gözlenmektedir. Petrokokta bulunan vanadyumun tümü külde kalmakta ve taban külü ile uçucu külde eşdeğer miktarda dağılmaktadır. Petrokoktaki klor ve flor seviyeleri düşük olduğundan oluşan gazdaki CO, klorürler, florürler ve dioksin miktarları limitlerin çok altındadır (Chen ve Lu, 2007).

Petrokokun yapılan çalışmalarda kansere neden olmadığı gösterilmiş olmasına rağmen kullanımı sırasında neden olacağı çevresel kaygılardan endişe edilmektedir. Normalde, petrokok pazarda satılması uygun olana kadar toplanmaktaydı. Yıllarca yığınlar oldukça küçüktü, rafineriler bu maddeden büyük miktarda üretmiyordu. Şirketler çeşitli satıcılar bularak petrokoku uzun bir zaman için depolamamışlardır. Değişen A.B.D. ekonomisi ile birlikte petrokok için talep son zamanlarda düşmüş ve artan çevre yasaları ile birlikte dalgalanan pazar güçleri Chicago'nun güney kısmında kapatılmamış yığınlarla sonuçlanmıştır. Artan sorunlardan biri de petrokok yığınları olup, rüzgâr ve değişen hava koşulları dolayısıyla etrafa saçılmaktadır. Toz evlere zarar vermekte, şahsi eşyaları tahrip etmekte ve çeşitli problemlere neden olmaktadır. Petrokok fabrikalarının yakınında ikamet edenler, rüzgârlı günlerde korkudan pencerelerini açamadıklarından yakınmaktadır(Desmond, 2014).

Petrokokun CAS numarası 64741-79-3 olup, bu ürün tayin edilebilir seviyede kanserojen nikel/nikel bileşikleri, krom, hekzakrom bileşikleri, kurşun, kanserojen olan polisiklik aromatik hidrokarbonlardan Benzo(a) piren, Indeno (1,2,3-cd) piren içerebilir(Anonymous, 2014).

6.Sonuçlar

Petrokok kullanımının çevreye etkileri konusunda çalışmalar sürdürülmektedir. Petrokokun bazı ürünlerinin çevreye zararlı etkileri olabilir. Bu da gelecek yıllarda petrokok üretiminin sınırlanmasına yol açabilir.

Petrokok yüksek kalorifik değeri, ucuz enerji kaynağı olmasının yanı sıra endüstride yakıt ve diğer amaçlarla kullanımının fazla olması nedeniyle dünyada önümüzdeki yıllarda kullanımında artış beklemektedir.

Bilhassa kamuoyu baskısı A.B.D. petrokok endüstrisi için artan bir baskı faktörü haline gelmiştir. Yüksek hacimlerde üretilen bir ürünle karşı karşıya gelince, A.B.D. petrol firmaları enerji açlığı çeken ülkelere satmaya başlamışlardır. Çin, Hindistan gibi gelişen ülkelerin petrokok gereksinimleri hızla artışı satışı kolaylaştırmaktadır.

Petrokok yüksek kükürt miktarı nedeniyle her bir ton

yakılan petrokok başına kömürden daha fazla kükürt dioksit oluşturmaktadır. Yüksek karbon nedeniyle de yüksek miktarda sera gazı emisyonu oluşturmaktadır.

Kirli yakıtların çevresel maliyetlerinin içselleştirilmesi (emisyon ücretleri veya karbon fiyatlandırması yolu ile) iyi bir yöntem olabilir. Kirlenmeyi azaltmanın maliyeti nihai ürünlere yansıtılabilir. Kirlenmenin artması daha çok savaşmayı gerektirdiğinden ekonomik olarak uygun olmamaktadır(Tao, 2015).

Temiz üretim teknolojilerinin kullanımını sağlamak amacıyla akışkan yataklı kazanlar kullanmak kükürt dioksit emisyonlarını azaltmak için etkili olabilir. Yüksek kükürt içeren petrokok kullanan tesislerde desülfürizasyon ekipmanları kullanılmalıdır.

Kaynaklar

- API, (2014). American Petroleum Institute, Guidance Document for Storage and Handling of Petroleum Coke, API Publications.
- Andrews, A. ve Lattanzie, R.K. (2013). Petroleum Coke: Industry and its environmental issues, *Congresional Reserch Service Report*
- Anonim, 2017. *Petrokok-ithalat-artisi-nasil-durur* <http://www.enerjigunlugu.net/icerik/10006/petrokok-ithalat-artisi-nasil-durur.html>. Erişim Tarihi: 11 Haziran 2017.
- Anonymous, 2014. *Safety Data Sheet, Petroleum Coke* <https://tsocorpsite.files.wordpress.com/2014/08/petrocoke.pdf>. Erişim Tarihi:08 Şubat 2018.
- Anonymous 2015. *Petroleum Coke Market Analysis, Market Size, Application Analysis, Regional Outlook, Competitive Strategies and Forecasts, 2015 to 2022, Market Research Report.* <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/petroleum-coke-market>. Erişim Tarihi:08 Şubat 2017.
- Anonymous 2016a. *Petroleum Coke Market. Global Industry Analysis and Forecast. 2016-2026.* www.persistencemarketresearch.com. Erişim Tarihi:12 Mayıs 2017.
- Anonymous 2016b. *Petroleum Coke Market Size, Industry Analysis Report, Regional Outlook, Application Growth Potential, Competitive Market Growth&Forecast, 2016-2024.* <https://www.gminsights.com>. Erişim Tarihi:09 Mayıs 2017.
- Arın, S. (2011). Modifiye Edilmiş Klasik Eberhart Tipi Fırınlarda Kireç Üretiminin İncelenmesi: Yılkale'de Örnek Uygulama. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Adana
- Avcı, B. (2015). Rafienri ürünü Petrol Koku ve Kükürtten Modifiye Bitüm Üretimi, *İstanbul Ünivrsitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul.
- Baker, J. (2012). Handling Petroleum Coke in a Safe and Healthful Manner. <https://www.totalsafety.com/handling-petroleum-coke-in-a-safe-and-healthful-manner/> Erişim Tarihi:1 Ekim 2017.
- Briceño, S., Silva, P., Molina, W., Brämer-Escamilla, W., ve Cañizeles, E. (2015). *Magnetic properties of Ni₂Fe₂O₄/carbon nanofibers from Venezuelan petcoke*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 381, 10-13.
- Chen, J., ve Lu, X. (2007). *Progress of petroleum coke combusting in a circulating fluidized bed boilers-A review and future perspetives*, Resources, Conservation and Recycling, 49, 203-216.
- Desmond, C., (2014). Chicago's Pet Coke Problem:A Dusty Conandrum, *Public Interest Law Reporter*, Volume 19, Issue 2, Article 9.
- EPA. (2011). Screening-Level Hazard Characterization. Petroleum Coke Category. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/kcbx-screening-level-hazard-characterization-petroleum-coke-201106-20pp.pdf>. Erişim Tarihi:12 Mayıs 2017.
- Eswaraiah, C. (2016). Grinding Characteristics of Coal and Petroleum Coke/Coal Blendes on Utilization for Combustion, *Particulate Science and Technology*, Vol.34, 223-228.
- Francey, S., Tran, H., Jones, A. (2009). Current Status of Alternative Fuel Use in Killns, Tappi J,8,32-38
- Guijian, L., Zichang, P., Pingyue, Y., ve Guilang, W. (2001). Sulfur in coal and its environmental impact from Yanzhou Mining District, China. *Chinese Journal of Geochemistry*, 20:273.
- Gülen, Ş. ve Yalap, H. (2013). Çimento Sektörüne Genel Bir Bakış, http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/31b1ac54cc8db48_ek.pdf Erişim Tarihi:14 Mayıs 2017.
- Jayaraman, K. ve Gökalp, İ. (2015). Gasification Characteristics of Petrocoke and Coal Blended Petcoke Using Thermogravimetry and Mass Spectrometry Analysis, 2015, *Applied Thermel Engineering*, 80, 10-19.
- İhsmarkit, (2013). Synthesis Gas Production from Coal and Petroleum Coke Gasification, *Process Economics Program Report 148C*, Published September 2013 <https://ihsmarkit.com/products/chemical-technology-pep-synthesis-petroleum-coke-gasification-2013.html>. Erişim Tarihi:28 Mart 2018

- Lid, J., Xong, Q., Shan, Jio., Zhao, J., ve Fang, Y. (2018). Investigating a High Vanadium Petrocoke Ash Fusibility and its modification, *Fuel* 211,764-774.
- Karakaya, A., (2003). Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlara Maruz Klan Bir Grup İşçide İmmün Fonksiyonlarının İncelenmesi, *BAP Kesin Raporu, Ankara Üniversitesi, Kömür İthalatçıları Raporu*, Ankara.
- Manasrah, A.D., Nassar, N.N., Ortega L.C. (2018). Conversion of Petroleum Coke into Valuable Products Using Oxy-Cracking Technique, *Fuel* 215, 865-878.
- Netzer, D. ve Wallsgrove C. (2011). Petcoke & Methanol — 1 Flow Scheme Envisions Producing Methanol For Gasoline blending https://www.researchgate.net/publication/267976750_PETCOKE_METHANOL_-_1_Flow_scheme_envisions_producing_methanol_for_gasoline_blending . Erişim Tarihi:28 Mart 2018.
- Özçelik, Ö. (2016). Petrokok Yakıtlı bir Santralin Konvansiyonel Santrallerle Karşılaştırılması, *Gazi Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi*, Ankara.
- Puig-Gamero, M., Lara-Diaz, J., Valverde, J.L., ve Sánchez-Silva, L. (2018). Synergistic Effect in Steam Co-gasification of Oil Pomace,Coal anPetrocoke: *Thermogravimetric-Mass Spectrometric Analysis, Energy Conversion and Mangement*, 159, 140-150.
- Rambabu, N., Azargohar, R., Dalai, A.K., ve Adjaye J. (2013). Evaluation and Comparison of enrichment efficiency of physical/chemical activations and functionalized activated carbons derived from fluid from petroleum coke for environmental applications. *Fuel Processing Technology*, 106, 501-510.
- Ren, L, Wei, R., ve Gao, Y. (2017). Co-gasification Reactivity of Petrocoke and Coal at High Temperature, *Fuel* 190, 245-252.
- Tao, W. (2015). Managing Cihana's Petrocoke Problem, <https://carnegieendowment.org/files/petcoke.pdf> Erişim Tarihi:01 Mayıs 2017.
- Zhong, Q., Mao, Q., Xiao, J., Duin, A.W., ve Mathews, J.P. (2018). Sulfur Removal from Petroleum Coke during High-Temperature Pyrolysis. *Analysis form TGS-MS Data and ReaxFF Simulations,Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*,<http://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.03.007>