YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ARAÇLARDAN KAYNAKLANAN ATIK MOTOR YAĞLARININ GERİ KAZANIMI VE KATEGORİLERİNİN BELİRLENMESİ

Çevre Mühendisi Volkan PELİTLİ

FBE Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği Programında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet DEMİR

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

KISALTMA LİSTESİ vi
ŞEKİL LİSTESİ vii
ÇİZELGE LİSTESİ x
ÖNSÖZ xii
ÖZET xiii
ABSTRACT xiv
1. GİRİŞ 1
2. BAZ YAĞLAR VE KATKI MADDELERİ 6
2.1 Mineral Baz Yağlar 7
2.1.1 Mineral Baz Yağların Kimyasal Özellikleri 7
2.1.1.1 Kimyasal Özelliklerin Belirlenmesi 7
2.1.1.1.1 Viskozite – Gravite Sabiti (VGC) 7
2.1.1.1.2 Anilin Noktası 7
2.1.1.2 Karbon Dağılımı 7
2.1.1.3 Hidrokarbon Kompozisyonu 7
2.1.1.4 Polisiklik Aromatikler 8
2.1.1.4.1 Beyaz Yağlarda Bulunan Aromatikler 9
2.1.2 Madeni (Mineral) Baz Yağların Rafinasyonu 9
2.1.2.1 Vakum Distilasyonu 10
2.1.2.2 Propan ile Asfalttan Arıtma 10
2.1.2.3 Solvent Rafinasyonu 10
2.1.2.3.1 Furfurol Rafinasyonu 10
2.1.2.3.2 Edeleanu Rafinasyonu 11
2.1.2.4 Mumdan Arıtma 11
2.1.2.4.1 Solvent ile Arıtma 11
2.1.2.4.2 Santrifüj ile Arıtma 11
2.1.2.4.3 Kompleks Metodu ile Arıtma 11
2.1.2.5 Muamele Yöntemleri 12
2.1.2.5.1 Asit ile Muamele 12
2.1.2.5.2 Hidrojen ile Muamele 12
2.1.2.6 Kil ile Filtrasyon 12
2.1.2.6.1 Süzme (Perkolasyon) Filtrasyonu 12
2.1.2.6.2 Kontakt Filtrasyonu 13
2.2 Sentetik Baz Yağlar 13
2.2.1 Sentetik Hidrokarbonlar 13
2.2.1.1 Polialfaolefinler 14
2.2.1.2 Poliinternalolefinler 15
2.2.1.3 Polibütenler 15
2.2.1.4 Alkali Aromatikler 15
2.2.1.5 Diğer Hidrokarbonlar 15
2.2.2 Halojenli Hidrokarbonlar 15
2.2.3 Sentetik Esterler 16
2.2.3.1 Karboksilik Asit Esterleri 16
2.2.3.1.1 Dikarboksilik Asit Esterleri 16

2.2.3.1.2 Polyol Esterler 17
2.2.3.1.3 Diğer Karboksilik Esterler 17
2.2.3.1.4 Kompleks Esterler 17
2.2.3.1.5 Florlu Karboksilik Asit Esterler 17
2.2.3.2 Fosfat Esterleri 18
2.2.4 Polialkilen Glikoller 18
2.2.5 Diğer Polieterler 18
2.2.5.1. Perfloro Polieterler 18
2.2.5.2 Polifenil Eterler 19
2.2.5.3 Polisiloksanlar (Silikon Yağları) 19
2.2.6 Diğer Sentetik Baz Yağlar 19
2.2.7 Sentetik Baz Yağların Karşılaştırılması 20
2.2.8 Sentetik Yağ Karışımları 21
2.3 Katkı Maddeleri 21
2.3.1 Antioksidantlar 22
2.3.1.1 Oksidasyon Mekanizması ve Antioksidantlar 22
2.3.1.2 Bileşikler 25
2.3.1.2.1 Fenolik Antioksidantlar 25
2.3.1.2.2 Aromatik Aminler 25
2.3.1.2.3 Kükürt ve Fenol İçeren Bileşikler 25
2.3.1.2.4 Organosülfür Bileşikleri 25
2.3.1.2.5 Organofosfor Bileşikleri 26
2.3.1.2.6 Diğer Bileşikler 26
2.3.1.2.7 Sinerjistik Karışımlar 26
2.3.1.3 Oksidasyon Stabilitesinin Ölçümü 26
2.3.2 Viskozite Değiştiriciler 27
2.3.2.1 Viskozite İndeksinin Fiziksel Tanımı 27
2.3.2.2 Viskozite İndeks Geliştirme Mekanizmaları 27
2.3.2.3 Viskozite Değiştiricilerinin Yapı ve Kimyası 28
2.3.3 Depresanlar (PPD) 28
2.3.4 Deterjanlar ve Dispersantlar 28
2.3.4.1 DD Katkılarının Mekanizması 29
2.3.4.2 Metal İçerikli Bileşikler (Deterjanlar) 29
2.3.4.2.1 Fenatlar 29
2.3.4.2.2 Salisilatlar 30
2.3.4.2.3 Tiofosfonatlar 30
2.3.4.2.4 Sülfonatlar 30
2.3.4.3 Külsüz Dispersantlar (AD) 31
2.3.5 Köpük Önleyici Ajanlar 31
2.3.5.1 Silikon Köpük Önleyiciler 32
2.3.5.2 Silikonsuz Köpük Önleyiciler 32
2.3.6 Demülsifiyerler 32
2.3.7 Boyalar 32
2.3.8 Aşınma (AW) ve Aşırı Basınç (EP) Katıkları 33
2.3.8.1 AW/EP Katıklarının Fonksiyonları 33
2.3.8.2 Bileşikler 33
2.3.8.2.1 Fosfor Bileşikleri 33
2.3.8.2.2 Kükürt ve Fosfor İçeren Bileşikler 34
2.3.8.2.3 Kükürt ve Azot İçeren Bileşikler 34
2.3.8.2.4 Kükürt Bileşikleri 34
2.3.8.2.5 Pasif Aşırı Basıç Katkıları (PEP) 35

2.3.8.2.6 Klorlu Bileşikler 35
2.3.8.2.7 Katı Bileşikler 36
2.3.9 Sürtünme Değiştiriciler (FM) 36
2.3.10 Korozyon İnhibitörleri 36
2.3.10.1 Korozyon İnhibitörlerinin Mekanizması 36
2.3.10.2 Paslanma Önleyici Katkılar (Demirli Metaller) 37
2.3.10.2.1 Sülfonatlar 37
2.3.10.2.2 Karboksilik Asit Türevleri 38
2.3.10.2.3 Diğer Korozyon İnhibitörleri 38
2.3.10.3 Metal Pasivatörler 38
3. ATIK YAĞLAR 40
3.1 Atık Yağların Tanımı ve Özellikleri 40
3.1.1 AB Mevzuatınca Tanımlama 40
3.1.2 Ülkemiz Mevzuatına Göre Tanımlama 41
3.1.3 Avrupa Atık Listesine (ELW) Göre Tanımlamalar 44
3.1.3.1 Tüm Atık Yağlar ve Yağ İçeren Atıkların Listesi 44
3.2 Atık Yağların Kaynakları 48
3.3 Atık Yağların Çevreye Etkileri 50
3.3.1 Sulara Etkisi 50
3.3.2 Toprağa Etkisi 50
3.3.3 Havaya Etkisi 51
3.3.4 Yanma Tehlikesi 51
3.3.5 Kaza ve Yayılmalarda Çevre Koruması 51
3.3.5.1 Az Miktardaki Döküntüler 51
3.3.5.2 Çok Miktardaki Döküntüler 51
4. AVRUPA' DA MEVCUT DURUM 53
4.1 Yağ Üretim ve Tüketim Miktarları 53
4.2 Avrupa Birliğinde Atık Yağ Mevzuatı 60
4.3 Uygulanan Mevcut Atık Yağ Bertaraf Seçenekleri 63
4.3.1 Temizleme 63
4.3.2 İyileştirme 63
4.3.3 Doğrudan Yakma 63
4.3.3.1 Kullanılmış Yağların Çimento Üretiminde Yakılması 63
4.3.3.2 Kullanılmış Yağların Isıtıcılarda Yakılması 63
4.3.3.3 Atık Yakma Fırınları 63
4.3.4 Hafif Temizleme İşlemlerinden Sonra Yakma 64
4.3.4.1 Fuel Oil'e Karıştırarak Yakma 64
4.3.4.2 Kaldırım Taşı Üretim Tesislerinde Yakma 64
4.3.4.3 Enerji İstasyonları 64
4.3.5 Ciddi Temizleme İşlemlerinden Sonra Yakma 64
4.3.6 Kullanılmış Yağların Yeniden Rafinasyonu 65
5. TÜRKİYE' DEKİ DURUM 66
5.1 Baz Yağ Üretimi 66
5.2 Madeni Yağ Üretimi 68
5.3 Yağ İthalat ve İhracatı 70
5.4 Yağ Tüketimi 72
5.5 Atık Yağlar 72
5.5.1 Geri Kazanım Tesisleri 76
5.5.2 Atık Yağları Ek Yakıt Olarak Kullanan Tesisler 80

6. ATIK MOTOR YAĞ REJENERASYON TEKNOLOJİLERİ 82
6.1 Baz Yağ Üretim Teknolojileri 82
6.1.1 En Gelişmiş Endüstriyel Teknolojiler 82
6.1.1.1 Revivoil Prosesi 82
6.1.1.2 Mohawk Prosesi 84
6.1.2 Diğer Endüstriyel Teknolojiler 86
6.1.2.1 Atomik Vakum Distilasyon Prosesi 86
6.1.2.2 Blowdec Prosesi 88
6.1.2.3 Cyclon Prosesi 89
6.1.2.4 Dunwell WFE Prosesi 91
6.1.2.5 Garap Prosesi 93
6.1.2.6 Interline Prosesi 94
6.1.2.7 Relube Prosesi 96
6.1.2.8 Meinken Prosesi 97
6.1.2.9 Prop Prosesi 99
6.1.2.10 Asit/Kil Prosesi 101
6.1.2.11 Rti Prosesi 103
6.1.2.12 Snamprogetti Prosesi 104
6.1.2.13 Sotulub Prosesi 106
6.1.2.14 Vaxon Prosesi 107
6.1.3 Prototipler ve Pilot Tesisler 109
6.1.3.1 Bechtel MP Refining Prosesi 109
6.1.3.2 Entra Prosesi 111
6.1.3.3 Exxon Prosesi 113
6.1.3.4 Mrd-Kernsolvat-Extraktions-Verfahren Prosesi 114
6.1.3.5 Rose Prosesi 116
6.1.3.6 Ultrafiltrasyon Prosesi 117
6.1.4 Çalışmalar ve Patentler 119
6.1.4.1 Berc Prosesi 119
6.1.4.2 Jake Oil Prosesi 120
6.1.4.3 Proterra Prosesi 121
6.1.4.4 Recyclon Prosesi 122
6.1.4.5 Regelub Prosesi 123
6.1.4.6 Rwe-Entsorgung Aktiengesssellschaft (patent) Prosesi 125
6.1.4.7 Stp Prosesi 127
6.1.4.8 Tiqsons Prosesi 128
6.1.4.9 Hylube Prosesi 129
6.2 Yakıt Üretim Teknolojileri 130
6.2.1 Endüstriyel Teknolojiler 130
6.2.1.1 Propak Prosesi 130
6.2.1.2 Trailbalzer Prosesi 132
6.2.1.3 Zimmark Prosesi 133
6.2.1.4 Soc Prosesi 134
6.2.2 Prototipler ve Pilot Tesisler 136
6.2.2.1 Eopt Prosesi 136
6.2.2.2 L.O.M.S. Prosesi 137
6.2.2.3 Lubriclear Prosesi 138
6.2.2.4 Miniraff Prosesi 139
6.2.2.5 Polimer Membran Filtrasyon Prosesi 140
6.2.2.6 Fileas Prosesi 141

6.2.2.7 Vsep Prosesi 142
6.2.3 Çalışmalar ve Patentler 143
6.2.3.1 Elektriklenme Prosesi 143
7. DENEYSEL ÇALIŞMA 145
7.1 Numune Alma ve Analizler 145
7.1.1 Numune Alma 145
7.1.2 Analizler 153
7.1.2.1 Ağır Metal Analizleri 153
7.1.2.2 Toplam Halojen ve Klorür Analizi 153
7.1.2.3 PCB (Poliklorlubifeniller) 154
7.1.2.4 Parlama Noktası 154
7.2 Sonuçlar 155
7.2.1 Binek Araçlar 155
7.2.2 Hafif Ticari Araçlar 159
7.2.3 Kamyonlar 162
7.2.4 Minibüsler 166
7.2.5 İş Makineleri 170
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 175
KAYNAKLAR 177
ÖZGEÇMİŞ 178

KISALTMA LİSTESİ

SAE	Society of Automobile Engineers
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
ISO	International Organization for Standardization
NLGI	National Lubricating Grease Institute
CCMC	Comite Des Constructeurs du Marrche Commun
ACEA	European Automobile Manufacturers' Association
AGMA	American Gear Manufacturers Association
DIN	Deutsches Institut für Normung
OEM	Original Equipment Manu-facturer
JASO	Japanese Automobile Standards Organisation
EPA	United States Environmental Production Agency
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
IP	Internet Protocol
İZAYDAŞ	İzmit Atık ve Artıkları Arıtma, Yakma ve Değerlendirme A.Ş.
PETDER	Petrol Sanayi Derneği
TÜPRAŞ	Türkiye Petrol Rafinerileri A.Ş.
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 PETDER üyesi firmalar tarafından satışı yapılan motor yağı miktarları 2
Şekil 2.1 Petrol ürünlerinin sahip olduğu PAH içeriği ile kanserojenlik arasındaki ilişki. Cilt boyama testi ve farklı PAH analizlerinin istatistiksel sınıflandırması 8
Şekil 2.2 Etilen'den üretilen baz yağlar 13
Şekil 2.3 Polialfaolefin üretiminin üç aşaması 14
Şekil 2.4 Oksidasyon mekanizması 23
Şekil 2.5 Dispersantların fonksiyonları – peptidleşme prosesi 29
Şekil 2.6 Sülfonatların yapısı 30
Şekil 2.7 Aşırı basınç koşullarında kükürt taşıyıcılarının mekanizması 35
Şekil 2.8 Pas önleyicilerin fonsiyonu 37
Şekil 5.1 Yıllara göre İzmir Rafinerisi'nde üretilen ve satışı yapılan baz yağ miktarları 66
Şekil 5.2 Madeni yağ üretim tesislerinin bölgelere göre dağılımı 70
Şekil 5.3 Ülkemiz tarafından yıllara göre ithal edilen yağ miktarları 71
Şekil 5.4 Ülkemizin yıllara göre gerçekleştirdiği yağ ihracat miktarları 71
Şekil 5.5 Ülkemizde yıllara göre gerçekleşen yağ üretim, ithalat, ihracat ve tüketimi 72
Şekil 5.6 2007 yılında kayıt altına alınabilen atık yağların işlemlere göre dağılımı 76
Şekil 5.7 Lisanslı geri kazanım firmalarının bölgelere göre dağılımı 77
Şekil 5.8 Geri kazanım firmaları tarafından toplanan atık yağ ve üretilen ürün miktarları 78
Şekil 5.9 Atık yağları ilave yakıt olarak kullanan tesislerin bölgelere göre dağılımı 81
Şekil 6.1 Revivoil teknolojisi akım şeması 84
Şekil 6.2 Mohawk teknolojisi akım şeması 86
Şekil 6.3 Atomik vakum distilasyon teknolojisi akım şeması 88
Şekil 6.4 Blowdec teknolojisi akım şeması 89
Şekil 6.5 Cyclon teknolojisi akım şeması 91
Şekil 6.6 Dunwell WFE teknolojisi akım şeması 92
Şekil 6.7 Garap teknolojisi akım şeması 94
Şekil 6.8 Interline teknolojisi akım şeması 96
Şekil 6.9 Relube teknolojisi akım şeması 97
Şekil 6.10 Meinken teknolojisi akım şeması 99
Şekil 6.11 Prop teknolojisi akım şeması 101
Şekil 6.12 Asit/Kil teknolojisi akım şeması 102
Şekil 6.13 Rti teknolojisi akım şeması 104
Şekil 6.14 Snamprogetti teknolojisi akım şeması 105
Şekil 6.15 Sotulub teknolojisi akım şeması 107
Şekil 6.16 Vaxon teknolojisi akım şeması 109
Şekil 6.17 Bechtel MP Refining teknolojisi akım şeması 111
Şekil 6.18 Entra teknolojisi akım şeması 113
Şekil 6.19 Exxon teknolojisi akım şeması 114
Şekil 6.20 Mrd-Kernsolvat-Extraktions-Verfahren teknolojisi akım şeması 116
Şekil 6.21 Rose teknolojisi akım şeması 117
Şekil 6.22 Ultrafiltrasyon teknolojisi akım şeması 118
Şekil 6.23 Berc teknolojisi akım şeması 120
Şekil 6.24 Jake Oil teknolojisi akım şeması 121
Şekil 6.25 Proterra teknolojisi akım şeması 122
Şekil 6.26 Recyclon teknolojisi akım şeması 123
Şekil 6.27 Regelub teknolojisi akım şeması 125
Şekil 6.28 Rwe-Entsorgung Aktiengesssellschaft teknolojisi akım şeması 126
Şekil 6.29 Stp teknolojisi akım şeması 127
Şekil 6.30 Tiqsons teknolojisi akım şeması 129

Şekil 6.31 Hylube teknolojisi akım şeması 130
Şekil 6.32 Propak teknolojisi akım şeması 132
Şekil 6.33 Trailbalzer teknolojisi akım şeması 133
Şekil 6.34 Zimmark teknolojisi akım şeması 134
Şekil 6.35 Soc teknolojisi akım şeması 136
Şekil 6.36 Eopt teknolojisi akım şeması 137
Şekil 6.37 L.O.M.S. teknolojisi akım şeması 138
Şekil 6.38 Lubriclear teknolojisi akım şeması 139
Şekil 6.39 Miniraff teknolojisi akım şeması 140
Şekil 6.40 Polimer membran teknolojisi akım şeması 141
Şekil 6.41 Fileas teknolojisi akım şeması 142
Şekil 6.42 Vsep teknolojisi akım şeması 143
Şekil 6.43 Elektriklenme prosesi akım şeması 144
Şekil 7.1 Miktar tayinlerinde kullanılan ölçüm kaplarının temizlenmesi 146
Şekil 7.2 Binek araçlara ait atık motor yağlarının örneklenmesi 156
Şekil 7.3 Binek araçlara ait arsenik (As) konsantrasyonları 156
Şekil 7.4 Binek araçlara ait kadmiyum (Cd) konsantrasyonları 157
Şekil 7.5 Binek araçlara ait krom (Cr) konsantrasyonları 157
Şekil 7.6 Binek araçlara ait kurşun (Pb) konsantrasyonları 157
Şekil 7.7 Binek araçlara ait klorür (Cl^-) konsantrasyonları 158
Şekil 7.8 Binek araçlara ait toplam halojen konsantrasyonları 158
Şekil 7.9 Binek araçlara ait PCB konsantrasyonları 158
Şekil 7.10 Binek araçlara ait parlama noktaları 159
Şekil 7.11 Hafif ticari araçlara ait arsenik (As) konsantrasyonları 160
Şekil 7.12 Hafif ticari araçlara ait kadmiyum (Cd) konsantrasyonları 160
Şekil 7.13 Hafif ticari araçlara ait krom (Cr) konsantrasyonları 160
Şekil 7.14 Hafif ticari araçlara ait kurşun (Pb) konsantrasyonları 161
Şekil 7.15 Hafif ticari araçlara ait klorür (Cl^-) konsantrasyonları 161
Şekil 7.16 Hafif ticari araçlara ait toplam halojen konsantrasyonları 161
Şekil 7.17 Hafif ticari araçlara ait PCB konsantrasyonları 162
Şekil 7.18 Hafif ticari araçlara ait parlama noktaları 162
Şekil 7.19 Kamyonlara ait atık motor yağlarının örneklenmesi 163
Şekil 7.20 Kamyonlara ait arsenik (As) konsantrasyonları 163
Şekil 7.21 Kamyonlara ait kadmiyum (Cd) konsantrasyonları 164
Şekil 7.22 Kamyonlara ait krom (Cr) konsantrasyonları 164
Şekil 7.23 Kamyonlara ait kurşun (Pb) konsantrasyonları 164
Şekil 7.24 Kamyonlara ait klorür (Cl^-) konsantrasyonları 165
Şekil 7.25 Kamyonlara ait toplam halojen konsantrasyonları 165
Şekil 7.26 Kamyonlara ait PCB konsantrasyonları 165
Şekil 7.27 Kamyonlara ait parlama noktaları 166
Şekil 7.28 Minibüslere ait atık motor yağlarının örneklenmesi 167
Şekil 7.29 Minibüslere ait arsenik (As) konsantrasyonları 167
Şekil 7.30 Minibüslere ait kadmiyum (Cd) konsantrasyonları 168
Şekil 7.31 Minibüslere ait krom (Cr) konsantrasyonları 168
Şekil 7.32 Minibüslere ait kurşun (Pb) konsantrasyonları 168
Şekil 7.33 Minibüslere ait klorür (Cl^-) konsantrasyonları 169
Şekil 7.34 Minibüslere ait toplam halojen konsantrasyonları 169
Şekil 7.35 Minibüslere ait PCB konsantrasyonları 169
Şekil 7.36 Minibüslere ait parlama noktaları 170
Şekil 7.37 İş makinelerine ait atık motor yağlarının örneklenmesi 171
Şekil 7.38 İş makinelerine ait arsenik (As) konsantrasyonları 172

Şekil 7.39 İş makinelerine ait kadmiyum (Cd) konsantrasyonları 172
Şekil 7.40 İş makinelerine ait krom (Cr) konsantrasyonları 172
Şekil 7.41 İş makinelerine ait kurşun (Pb) konsantrasyonları 173
Şekil 7.42 İş makinelerine ait klorür (Cl^-) konsantrasyonları 173
Şekil 7.43 İş makinelerine ait toplam halojen konsantrasyonları 173
Şekil 7.44 İş makinelerine ait PCB konsantrasyonları 174
Şekil 7.45 İş makinelerine ait parlama noktaları 174

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 Yıllara göre toplam yağlama ürünleri içerisinde motor yağlarının oranı 3
Çizelge 2.1 Baz yağların performans sıralaması 21
Çizelge 3.1 Yönetmeliğe göre atık yağ kategorileri ve uygulamaları 43
Çizelge 4.1 Avrupa Birliğinde yıllara göre yağlama yağı tüketimi ve ihracat dağılımı 53
Çizelge 4.2 Yıllara göre tüketilen madeni yağ ve kişi başına düşen kullanım miktarları 54
Çizelge 4.3 Avrupa' da ki yağ ve gres üreticileri 55
Çizelge 4.4 Avrupa' da ki katkı maddesi üretim tesisleri 55
Çizelge 4.5 Avrupa ülkelerindeki yıllık baz yağ üretim kapasiteleri 56
Çizelge 4.6 Atık yağ rafinasyon kapasiteleri 57
Çizelge 4.7 14 Avrupa ülkesinde yıllara göre gerçekleşen yağ tüketimleri 58
Çizelge 4.8 A.B.D.'de yıllara göre gerçekleşen yağ tüketimleri 58
Çizelge 4.9 Dünya genelinde yıllara göre yağ tüketimleri 59
Çizelge 5.1 Ülkelerin sahip olduğu baz yağ üretim kapasitelerine göre sıralaması 67
Çizelge 5.2 Madeni yağ üretim tesislerinin sayıları ve üretim kapasiteleri 68
Çizelge 5.3 İl bazında madeni yağ üretim tesislerinin sayıları 69
Çizelge 5.4 İllere göre lisanslı geri kazanım firmalarının sayıları 77
Çizelge 5.5 Atık yağları ilave yakıt olarak kullanan tesislerin illere göre dağılımı 81
Çizelge 6.1 Revivoil teknolojisinin özellikleri 83
Çizelge 6.2 Mohawk teknolojisinin özellikleri 85
Çizelge 6.3 Atomik vakum distilasyon teknolojisinin özellikleri 87
Çizelge 6.4 Blowdec teknolojisinin özellikleri 89
Çizelge 6.5 Cyclon teknolojisinin özellikleri 90
Çizelge 6.6 Dunwell Wfe teknolojisinin özellikleri 92
Çizelge 6.7 Garap teknolojisinin özellikleri 93
Çizelge 6.8 Interline teknolojisinin özellikleri 95
Çizelge 6.9 Relube teknolojisinin özellikleri 97
Çizelge 6.10 Meinken teknolojisinin özellikleri 98
Çizelge 6.11 Prop teknolojisinin özellikleri 100
Çizelge 6.12 Asit/Kil teknolojisinin özellikleri 102
Çizelge 6.13 Rti teknolojisinin özellikleri 103
Çizelge 6.14 Snamprogetti teknolojisinin özellikleri 105
Çizelge 6.15 Sotulub teknolojisinin özellikleri 106
Çizelge 6.16 Vaxon teknolojisinin özellikleri 108
Çizelge 6.17 Bechtel Mp rafinasyon teknolojisinin özellikleri 110
Çizelge 6.18 Entra teknolojisinin özellikleri 112
Çizelge 6.19 Exxon teknolojisinin özellikleri 114
Çizelge 6.20 Mrd-Kernsolvat-Extraktions-Verfahren teknolojisinin özellikleri 115
Çizelge 6.21 Rose teknolojisinin özellikleri 117
Çizelge 6.22 Ultrafilrasyon teknolojisinin özellikleri 118
Çizelge 6.23 Berc teknolojisinin özellikleri 119
Çizelge 6.24 Jake Oil teknolojisinin özellikleri 121
Çizelge 6.25 Proterra teknolojisinin özellikleri 122
Çizelge 6.26 Recyclon teknolojisinin özellikleri 123
Çizelge 6.27 Regelub teknolojisinin özellikleri 124
Çizelge 6.28 Rwe teknolojisinin özellikleri 126
Çizelge 6.29 Stp teknolojisinin özellikleri 127
Çizelge 6.30 Tiqsons teknolojisinin özellikleri 128
Çizelge 6.31 Hylube teknolojisinin özellikleri 130
Çizelge 6.32 Propak teknolojisinin özellikleri 131

Çizelge 6.33 Trailbalzer teknolojisinin özellikleri 133
Çizelge 6.34 Zimmark teknolojisinin özellikleri 134
Çizelge 6.35 Soc teknolojisinin özellikleri 135
Çizelge 6.36 Eopt teknolojisinin özellikleri 137
Çizelge 6.37 L.O.M.S. teknolojisinin değerlendirilmesi 138
Çizelge 6.38 Lubriclear teknolojisinin özellikleri 139
Çizelge 6.39 Miniraff teknolojisinin özellikleri 140
Çizelge 6.40 Polimer membran filtrasyon teknolojisinin özellikleri 141
Çizelge 6.41 Fileas teknolojisinin özellikleri 142
Çizelge 6.42 Vsep teknolojisinin özellikleri 143
Çizelge 6.43 Elektriklenme prosesinin özellikleri 144
Çizelge 7.1 Numune alınan binek araçlara ait bilgiler 148
Çizelge 7.1 (devamı) Numune alınan binek araçlara ait bilgiler 149
Çizelge 7.2 Numune alınan hafif ticari araçlara ait bilgiler 150
Çizelge 7.3 Numune alınan kamyonlara ait bilgiler 151
Çizelge 7.4 Numune alınan minibüslere ait bilgiler 152
Çizelge 7.5 Numune alınan iş makinelerine ait bilgiler 171

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Prof. Dr. Ahmet Demir'e;

Her zaman daha iyisinin yapılması hususunda bizleri sürekli olarak destekleyen TÜBİTAK MAM Çevre Enstitüsü Müdürü Doç. Dr. Mustafa Tırıs ve Müdür Yardımcısı Dr. Ahmet Baban'a;

"Atık Madeni Yağların Kontrol ve İzleme Sistemin Oluşturulması" projesi kapsamında birlikte çalıştığım ve kıymetli tecrübelerinden faydalandığım Dr. H. Jülide Köroğlu, Özgür Doğan, P. Hande Öz, Baki Kalay, Cengiz Babayiğit, Yemliha Yıldırım ve tüm çalışma arkadaşlarıma;

Manevi desteğiyle beni yalnız bırakmayan çok değerli arkadaşım Zeynep Boynak'a;

Bu tez için her türlü derdimi paylaşan, büyük destekleri ve özellikle bana karşı olan sabırlarından ötürü beni bu ülkeye faydalı bir insan yapmak için çalışmış annem Nevin Pelitli, babam Vedat Pelitli ve ablam Tuğba Ertürk'e, ayrıca beni her zaman şaşırtan ve neşelendiren yeğenim Bengüsu'ya sonsuz şükranlarımı sunarım.

Mayıs 2009

Volkan Pelitli

ÖZET

Ülkemizde araçlardan kaynaklanan atık motor yağlarının yıllık miktarının 140,000 ton olduğu tahmin edilmektedir ve bu yağlar toplam miktarın %60'nı oluşturmaktadır.

Atık yağların kontrolü yönetmeliğine göre atık motor yağları rejenerasyon, enerji geri kazanımı veya bertaraf amacıyla herhangi bir işleme maruz bırakılmadan önce tehlikeli maddelerle ve atıklarla kirlenip kirlenmediğinin belirlenmesi amacıyla analiz edilmelidir. Bugün itibariyle analizlerin maliyeti yaklaşık olarak 1400 TL civarında olduğundan, her düşük miktardaki atık yağ için analizlerin yapılması mali bir yük getirmektedir. Bu durum ise atık motor yağlarının kayıt dışına çıkması, analizi daha önce yapılmış farklı kategorilerdeki atık yağların birbiri ile karıştırılması ve ilave yakıt olarak kullanımda emisyon sorunlarının yaşanması, illegal kullanım gibi sonuçlar doğurmaktadır.

Çalışmanın amacı araçlardan kaynaklanan atık motor yağları için kategori genellemesi yaparak kategori analizlerine olan ihtiyacın ortadan kaldırılmasıdır. Böylece yönetmeliğin uygulanması için gerekli olan zaman ve kaynak ihtiyaçları azaltılırken, illegal uygulamalarda engellenecektir.

Sonuç olarak yapılan deneysel çalışmalar atık motor yağlarının I. kategori atık yağlar olduğunu göstermiştir. Buna göre araçlardan kaynaklanan tüm atık motor yağları kategori analizlerine gerek olmaksızın geri kazanılabilir niteliktedir.

Anahtar kelimeler: atık motor yağı kategorisi, atık motor yağı geri kazanımı

ABSTRACT

In our country is estimated to occur approximately 140,000 tonnes of waste engine oils in one year and this is % 60 of all waste oils.

According to Control of Waste Oil Regulation, prior to sending waste engine oils to any installation for the purpose of regeneration, co-incineration or disposal each party must be analysed to detect whether it is contaminated with hazardous materials and wastes and to determine PCB content according to the By-law on Control of Waste Oils. The recent cost of the analyses is about 1400 Turkish Lira. Analyses even for small amounts of waste oil results in significant financial burden. This lead to unsuitable uses and treatments of the waste engine oils such as mixing the different types or use of waste oil as fuel etc.

The purpose of this study is making category generalizations for waste engine oils from vehicles and eliminate the need for analysis of category. This will decrease time and financial requirements for the implementation of the regulations and prevent the illegal practice.

As a result the experimental studies has shown that waste motor oils are I. category waste oils. According to this category of waste motor oil can be recovered without need to analyze the nature of the oil.

Keywords: waste engine oil category, regeneration of waste engine oil

1. GİRİŞ

Yağ, sanayi ve günlük yaşamımızın değişilmez bir parçasıdır. Bu nedenle yağlar kullanılırken çevreye zarar verilmeden uygun yönetim sistemlerinin oluşturularak çevreyle uyumlu olarak yönetilmesi esastır.

Günümüzde herhangi bir alıcı ortama dökülen yağların temizlenmesi oldukça pahalıdır. Dökülen yerin durumuna ve yağların özelliklerine bağlı olarak bir litre yağı temizleme maliyeti 20-2000 USD arasında değişmektedir. Özellikle sahilleri temizleme maliyeti ise çok daha pahalıdır. Özellikle su ortamlarındaki yağ kirlilikleri telafi edilemez sonuçlara neden olabilmekte, bu atıklarla kirlenen yer altı suları, nehir, göl ve denizler gibi her ülke için kıymeti tartışılmaz olan doğal kaynaklar elden çıkmaktadır.

Yağların ve ilgili maddelerin kalite kriterleri ve test yöntemleri standartlar (SAE, API, ASTM, ISO, NLGI, CCMC, ACEA, AGMA, DIN, OEM, JASO, EPA, TSE, IP) ile belirlenmiştir. Yağın özellikleri ve kalitesi, baz yağın kaynağı ve viskozitesi, üretim yöntemi ve kullanılan katkılar tarafından belirlenir.

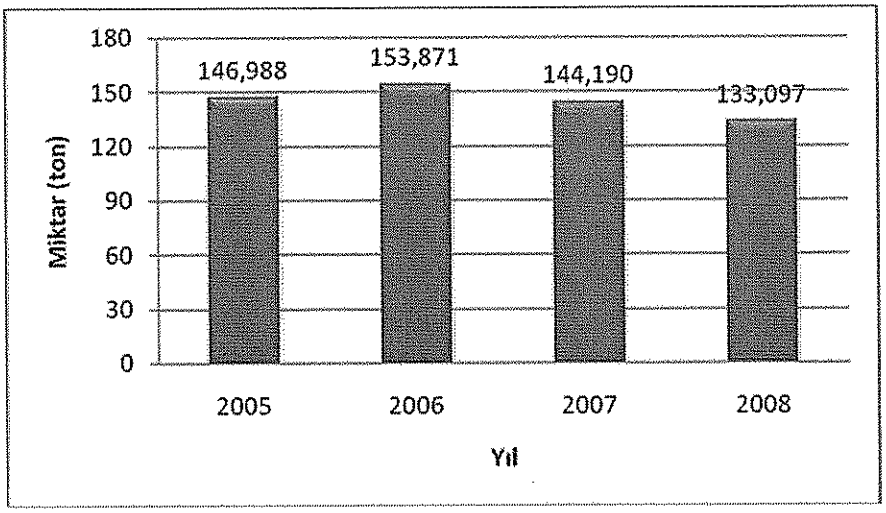
Petrol bazlı yağlar (mineral yağlar); genellikle damıtma, rafinasyon, asfalt giderme, parafin giderme ve karıştıma (parçalama) işlemleri izlenerek üretilir. Yağ içindeki kirlenmelere ve siyahlaşmalara neden olan viskozitenin artması ve çamur oluşumuna sebebiyet verecek bileşenlerin elimine edilmesi için farklı rafinasyon yöntemleri kullanılır. Bu yöntemler, asit rafinasyonu, çözücü ile rafinasyon ve hidrotreating'dir. Bu işlemler ile yağın yaşlanması geciktirilir, kararlılığı ve sıcaklık-viskozite özellikleri iyileştirilir ve kükürt içeren bileşenler uzaklaştırılır.

Bazı durumlarda mineral yağlar ve katkıları tek başlarına olmamaktadır. Bu durum sentetik yağların geliştirilmesinde önemli bir itici güç olmuştur. Geniş bir sıcaklık aralığında, istenilen viskozite ve yağlama özelliklerini koruyabilen değişik kimyasallar ve karışımları ile elde edilen sentetik yağlar sentezlenmiş ve kendilerine özel katkılar geliştirilmiştir. Sentetik yağlayıcılar; sentetik hidrokarbonlar, polieter yağları, karboksilik asitlerin esterleri, fosforik asit esterleri, silikon içeren yağlar, hidrojenlenmiş hidrokarbonlar ve halokarbonlar olarak sayılabilir.

Mineral yağlar tek başlarına modern yağlama ihtiyaçlarını karşılayamadıkları için yağların içine çeşitli katkılar katılır. Bu katkıların bir kısmı baz yağların fiziksel özelliklerini (viskozite-sıcaklık özelliği, kristallenme eğilimi vb.) bir kısmı ise kimyasal özelliklerini iyileştirmek için kullanılır. Burada en önemli nokta ise sadece iyi kalitede baz yağdan iyi

kalitede yağlayıcı malzeme elde edilebilecek olmasıdır. Katkıların bir kısmı yağı koruyan (oksidasyon önleyiciler, köpük gidericiler vb.), bir kısmı ise ekipmanı koruyan katkılar olmak üzere tanımlanabilir. Yağlara eklenen katkılar şu şekilde sınıflandırılabilir; oksidasyon inhibitörleri (anti-oksidantlar, metal deaktivatörleri), viskozite indeksi iyileştiricileri, kristal ve aglomerasyon önleyiciler, deterjanlar ve dispersantlar, yüksek basınç katkıları, sürtünme azaltıcıları (polar yağda çözünebilen bileşikler), köpük önleyiciler, akma noktası düşürücüler, emisyon önleyiciler/yapıcılar, korozyon inhibitörleri, boyalar, diğer katkılar (koruyucular, koku, yapışkanlık vb. katkılar).

Motor yağları; genellikle rafine edilmiş, parafinik, içinde %5-25 oranında katkılar içeren mineral (petrol bazlı) yağlardır. Ülkemizde madeni yağ faaliyetleri kapsamında doğrudan bilgi akışı sağlanan PETDER üyesi (Akpet, Alpet, Bp, Castrol, Exxonmobil, Opet, Poaş, Shell ve Total) firmalar toplam yağlama yağları pazarının %80'lik bölümünü temsil etmektedir. [5] Bu firmalar tarafından satışı yapılan motor yağlarının yıllar bazında miktarları Şekil 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1 PETDER üyesi firmalar tarafından satışı yapılan motor yağı miktarları [5]

Kümülatif değerler göz önüne alındığında toplam yağlama ürünleri (motor, transmisyon, endüstriyel, deniz yağları ve gresler) içerisinde motor yağlarının oranları yıllara göre Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1 Yıllara göre toplam yağlama ürünleri içerisinde motor yağlarının oranı [5]

Yıl	2005	2006	2007	2008
Oran %	47,7	48,4	46,2	39

Motor yağları yüksek sıcaklıklarda, motorda soruna neden olmayacak şekilde yağlanmayı sağlayacak kadar yüksek viskoziteye, düşük sıcaklıklarda ise motorun ilk çalışmasına izin verecek derecede düşük viskoziteye sahip olmalıdır. Buradan da anlaşılacağı gibi yağın viskozitesi en önemli kriterlerden biridir.

Ham petrolden damıtılarak elde edilen veya sentetik olarak üretilmiş yağların kullanımı sonucunda fiziksel veya kimyasal safsızlıklar ile ortaya çıkan yağlar kullanılmış (atık) yağlar olarak isimlendirilmektedir. Tanımından da anlaşılacağı gibi, normal kullanım süresince kir, metal tozları, su ve çeşitli kimyasallar yağ içine karışarak yağı kullanılmaz hale getirirler. Kullanılmaz duruma gelen yağlar yenisi ile değiştirilir.

Kullanılmış yağların doğrudan çevreye atılması ekoloji açısından son derece zararlıdır. Bu yağlar uygun şekilde toplanmalı ve imha edilmeli veya enerji olarak veya rafine edilmek sureti ile geri kazanılmalıdır. Dünyada bu amaçla pek çok tesis faaliyet göstermektedir. Kullanılmış endüstriyel/motor yağlarının geri kazanılması için genellikle karmaşık prosesler kullanılmaktadır. Farklı kullanımlar için üretilmiş yağlar, değişik baz yağlardan üretilmekte ve farklı katkı maddeleri içermektedir. Bu nedenle kullanılmış yağların geri kazanılmasında benzer içeriklere sahip olacak şekilde sınıflandırılması geri kazanma prosesi öncesinde önem kazanmaktadır. Yağ geri kazanılmasında farklı prosesler kullanılmasına rağmen genellikle çeşitli işlemlerin birkaçının kullanıldığı entegre tesisler kurulmuştur.

Kullanılmış yağlar kimyasal ve fiziksel yöntemler uygulanarak geri kazanılabilir. Geri kazanma prosesleri genel olarak; çöktürme (yabancı katı maddelerin uzaklaştırılması), en yüksek 250 °C' de atmosferik damıtma (düşük kaynama noktasına sahip bileşenlerin ve varsa kalan suyun uzaklaştırılması), sülfürik asit ile işleme, nötralizasyon, çöktürme ve filtrasyon, vakum damıtma, çözücü ekstraksiyonu, elde edilen fraksiyonların ağartma toprağı ile işlenmesi (adsorpsiyon), hidrejenasyon ile rafinasyon olarak sıralanabilir.

Geri kazanım prosesleri sayesinde farklı özelliklere sahip baz yağların elde edilmesi mümkün olmaktadır. Rejenere edilmiş olan yağlar ilgili standartlara göre test edilmeli ve kullanım alanlarına göre gerekli katkılar eklenmelidir.

Atık motor yağlarının geri kazanımı, ilk olarak 1930'larda ortaya çıkmış, II. Dünya Savaşı sırasında önemli gelişmeler göstererek, 1970' lerin sonunda zirveye ulaşmıştır. 2. petrol krizi sonucunda yakma ile yeniden kazanma arasında büyük bir yarış başlamıştır. Kullanılmış yağlar ucuz fuel-oil ikamesi sağlamış, ancak çevreye olan etkileri her zaman dikkate alınmamıştır. Bunun yanı sıra atık yağlar temel motor yağlarının üretiminde alternatif hammadde kaynağı olmuştur. Gelişen çevre bilincinin 1980'lerde önem kazanması ile ABD'de birçok asit/kil tesisinin hem ekonomik hem de çevresel nedenlerle kapatılması, atık yağların yakılmasıyla oluşabilecek potansiyel kirliliğin azaltılması amacıyla geliştirilmiş ekipman ve buluşların kullanılması, çevresel nedenler ve ürün kalitesi kaygısıyla ileri geri kazanma teknolojilerinin geliştirilmesi konusu gündeme gelmiştir.

Bugün dünyada toplam kapasitesi 1800 kt/yıl olan irili ufaklı yaklaşık 400 tesis vardır. Bu tesislerin çoğu Doğu Asya'da (Hindistan, Çin, Pakistan) bulunmaktadır. Doğu Asya'da bulunan tesislerin ortalama kapasitesi, 2kt/yıl gibi düşük seviyelerde olup çoğu asit/kil prosesini kullanmakta ve pek azı çevre duyarlılığı açısından kabul edilebilir sınırlar içinde kaliteli ürünler üretebilmektedir.

1920-1960 yılları arasında çok viskoziteli yağlar henüz üretilmediği için, içinde çok fazla katkı maddesi bulunmayan bu yağlar basit kazanlarda damıtılarak geri kazanılıyordu. 1970'li yılların sonrasında yağ geri kazanım endüstrisi kirlenmiş yağ içindeki okside olmuş bileşiklerin uzaklaştırılması konusu üzerine yoğunlaşmıştır. Modern tekrar rafinasyon teknikleri ile yağ içinde oluşan bu bileşenler uzaklaştırılabilmektedir. Bu tekniklerin en önemli bileşeni damıtma ve fraksiyonlamadır. Damıtma proseslerinde ayrılan ağır yağ fazı nedeni ile çeşitli sorunlar yaşanmıştır.

Son 30 yılda damıtma prosesinde yaşanan sorunlara çözümler üretilmiş ve iki yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan ilki çözücü ekstraksiyonudur. Bu yöntemde yağ ikinci bir çözücü içinde çözülerek bu çözücüde çözünmeyen bileşenlerin çöktürülmesi sağlanır. İkinci yöntem de ise yağ içindeki istenmeyen kirlilikler yağ fazından suda çözünebilir hale getirilir ve suda çözünebilir faza aktarılır. Bu işlem sonrasında su fazına alınan kirleticiler çöktürülerek uzaklaştırılır.

Tüm bu prosesler sonunda son bir rafinasyon işleminin uygulanması gerekir. Renk açma, koku giderme ve asitlik giderme işlemleri için son adım olarak ağartma toprağı kullanımı bilinen en eski yöntemlerden biridir. Modern tesisler de ise hidrojenasyonla son rafinasyon işlemi ağartma toprağı kullanımı yönteminin yerini almıştır. Bu işlemlerden birkaçı kullanılarak kurulacak olan geri kazanım prosesleri entegre edilirken çok dikkatli olunması

gereklidir. Örneğin daha etkili ön işlem veya damıtma ile son aşamalarda kullanılacak olan katalizörlerin ömrü önemli sürelerde uzatılabilir.

Ülkemizde atık yağlarla ilgili olan tüm işlemler Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından oluşturulan "Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği" ile düzenlenmektedir. Bu yönetmelikte atık yağlar üç kategoriye ayrılmış ve uygulanacak işlemler buna göre düzenlenmiştir. Buna göre atık yağlar, üreticileri tarafından kategori analizi yapılarak kategorilerine göre Yönetmelikle belirlenen işleme tabi tutulacak lisanslı tesislere gönderilmelidir. Bu gün itibariyle bir numunenin kategori analizinin maliyeti 1400 TL'dir. Bu durumda, her atık yağ için kategori analizi yapılması hem kaynak hem de zaman kaybına neden olmaktadır. Bu durum ise atık yağların kayıt dışına çıkması, analizi daha önce yapılmış farklı kategorilerdeki atık yağların birbiri ile karıştırılması ve ilave yakıt olarak kullanımda emisyon problemlerinin yaşanması, illegal kullanımı gibi sonuçlara neden olmaktadır.

TBMM "Akaryakıt Kaçakçılığının Ekonomiye, İnsan ve Çevre Sağlığına Verdiği Zararın Araştırılarak Alınması Gereken Önlemlerin Belirlenmesi Amacıyla Kurulan (10/238) Esas Numaralı Meclis Araştırması Komisyon Raporu" ile akaryakıt kaçakçılığı konusunda madeni yağların önemli bir bölümü oluşturduğu, akaryakıta madeni yağların eklenerek devletin vergi kaybına uğradığı, hava kirliliğine yol açtığı, araçlarda arızaların meydana gelmesine neden olduğu gibi tespitlere yer verilmiştir. Raporun Çevre ve Orman Bakanlığı başlıklı c3-e bölümünde "Ülkemizin madeni yağ üretiminin yaklaşık %60'ını motor yağları oluşturmaktadır. Atık hale dönüşen motor yağları ısınmada, inşaat sanayinde, yakıtlara karıştırılarak çevre kirliliğine yol açacak şekilde pek çok sahada doğrudan kullanılmaktadır. Atık motor yağlarının kullanımını engellemek ve bunların çevreye uyumlu yönetiminin sağlanması amacıyla etkili bir atık motor yağı toplama ağının oluşturulmasının zorunlu olduğu görülmektedir" denmektedir.

Bu gibi sebeplerden ötürü atık motor yağları ülkemizde oluşan atık yağ sınıflarından en önemlisidir ve doğru biçimde yönetilmeleri gerekir. Bu çalışmayla atık motor yağı numuneleri analiz edilerek mevcut yönetmeliğe göre kategorileri belirlenecek ve kategori genellemesi ile yönetmeliğin daha etkili uygulanmasına katkı sağlanacaktır.

2. BAZ YAĞLAR VE KATKI MADDELERİ

Yağlar genellikle, baz yağ ile çok çeşitli katık paketlerinin kompleks karışımlarıdır. Hacimsel anlamda baz yağlar yağlayıcıların en önemli bileşenleridir. Baz yağlar ham petrollerin rafine edilmesiyle, kimyasal sentez yöntemleriyle veya atık yağların tekrar rafine edilmesiyle elde edilebilir ve petrol endüstrisinin katı kalite standartlarına tabidirler. Bu nedenle, baz yağlar ister ham petrolden üretilsin, ister atık yağdan tekrar rafine edilsin genel olarak "baz yağ" terimi kullanılır. Ve bu ürün seçkin bir kalite standardıyla ve özellikleriyle nitelendirilir.

Yağların çeşitli alanlarda kullanılabilmesi için son yağ ürününün buna uygun olması gerekir. Gerekli olan özellikler, baz yağın gerekli katkı maddeleriyle belirli miktarlarda karıştırılmasıyla elde edilir.

Genel olarak yağlayıcı formüllerinin ağırlıksal olarak %95' in den fazlası baz yağdır. Bazı yağlayıcılarda özellikle hidrolik ve kompresör yağlarında kimyasal katkılar %1 olup, baz yağ oranı %99' dur. Diğer taraftan metal işleme sıvıları, gresler ve şanzuman yağlarında ise katkı oranı %30' a kadar çıkabilmektedir.

Baz yağlar katkı maddeleriyle karıştırılarak aşağıdaki kategorilerdeki son yağ ürünlerine dönüştürülebilir:

- Motor yağı/makine yağı,
- Şanzuman yağı,
- Hidrolik yağ,
- Türbin yağı,
- Isı transformatör yağı,
- Kompresör yağı,
- Diğer endüstriyel yağlar,
- İşleme yağı,
- Metal şekillendirici yağ (Schwetje vd., 2007).

2.1 Mineral Baz Yağlar

2.1.1 Mineral Baz Yağların Kimyasal Özellikleri

Ham petroller genellikle binlerce bileşikten oluşmaktadır. Bu nedenle mineral yağ fraksiyonlarının tam olarak özelliklerinin belirlenebilmesi normal kimyasal uygulamalarla mümkün olmadığından rutin testler için günümüzde gelişmiş fizikokimyasal metotlar kullanılmaktadır.

2.1.1.1 Kimyasal Özelliklerin Belirlenmesi

2.1.1.1.1 Viskozite – Gravite Sabiti (VGC)

Bu değer mineral yağların kabaca kimyasal özelliklerinin belirlenmesini sağlar. Değer 0.800'e yakınsa yağın parafinik özelliğinin baskın olduğunu ve 1.000'e yakınsa aromatik özelliğinin baskın olduğunu gösterir (ASTM D 2501-91).

2.1.1.1.2 Anilin Noktası

Anilin noktası mineral yağların hidrokarbon yapısının belirlenmesinde yardımcı olur. Yağ ve anilin'nin tam olarak karıştığı sıcaklık, anilin noktasıdır ve bu değer yüksek aromatik yapı için düşüktür.

2.1.1.2 Karbon Dağılımı

Fizikokimyasal veri elde edilmesi için kullanılmaktadır. Bu analiz için refraktif indeks, yoğunluk ve moleküler ağırlıktan faydalanılmaktadır. Moleküler ağırlık viskozitenin değişik sıcaklıklarda ölçülmesiyle elde edilir (ASTM D 2502-92). Karbon dağılımı $\%C_A$ (aromatik), $\%C_N$ (naftenik) ve $\%C_P$ (parafinik) olarak verilir.

Aromatik karbon içeriğinin tam olarak belirlenebilmesi için NMR testi (ASTM D 5292-91) kullanılabilir.

2.1.1.3 Hidrokarbon Kompozisyonu

İlk aşamada bileşenlerin ayrılması için kromatografi kullanılır ve daha sonra fraksiyonların tanımlanabilmesi için gelişmiş analitik işlemlerin uygulanması gerekir.

Kaynama aralığı 200 ile 550 °C arasında olan mineral yağları ayırabilmek için kütle spektometresi kullanılmaktadır. Doygun fraksiyonlar alkanlar (0-halkalı), 1-halkalı, 2-halkalı, 3-halkalı, 4-halkalı ve 5-halkalı naftenlere ayrılır. Aromatik fraksiyonlar ise yedi sınıfa ayrılır:

monoaromatikler, diaromatikler, triaromatikler, tetraaromatikler, pentaaromatikler, tiofen aromatikler ve tanımlanamayan aromatikler.

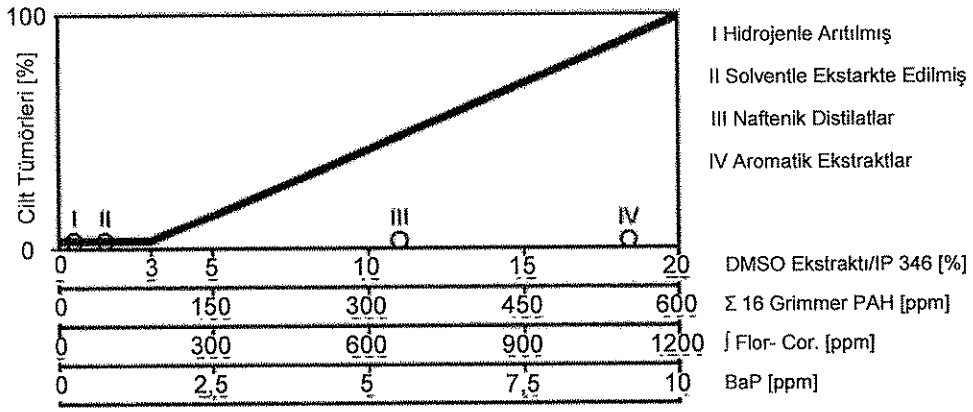
2.1.1.4 Polisiklik Aromatikler

Ham petrol içerisinde bulunan polisiklik aromatikler (PAH, polisiklik aromatik hidrokarbonlar veya genellikle PCA, polisiklik aromatikler) kanserojenik olup, çevresel açıdan zararlı maddelerdir. PAH'lar benzinli motorlarda yanma sonucunda oluşur.

Geleneksel solvent rafinasyon prosesinde PAH'ların büyük çoğunluğu ekstrakt içerisinde kalır. Solventle ekstrakte edilmeyen distilatlar ise kaynama noktalarıyla uyumlu olarak PAH'ları bünyelerinde bulundurur.

Petrol endüstrisinde solvent ekstraksiyonundan geçmemiş distilatların kanserojenik özellikleri 1983 yılında Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) tarafından yayınlanmıştır. Bu durum naftenik baz yağların üretimi ve kullanımına önemli kısıtlamalar getirmiş ve aromatik ekstraktların baz yağ olarak kullanımını yasaklamıştır.

PAH'lar uygun numune hazırlama işlemlerinden sonra antrasen veya diğer aromatiklerin marker olarak kullanıldığı HPLC (High performance liquid chromatography) veya GC-MS (Gas chromatography – mass spectrometry) ile belirlenebilir. Şekil 2.1'de petrol ürünlerinin sahip olduğu PAH içeriği ile kanserojenlik arasındaki ilişki verilmiştir.



Şekil 2.1 Petrol ürünlerinin sahip olduğu PAH içeriği ile kanserojenlik arasındaki ilişki. Cilt boyama testi ve farklı PAH analizlerinin istatistiksel sınıflandırması (Mang ve Dresel, 2007)

2.1.1.4.1 Beyaz Yağlarda Bulunan Aromatikler

Beyaz yağlar ilaç ve besin endüstrilerinde kullanıldığından tercihen aromatiklerin bulunması istenmez. 260–350 nm'deki ultraviyole absorpsiyonu miktar tayini için kullanılır. ASTM D 2296-99 PAH analizi için dimetil sülfoksit ekstraksiyonunu açıklamaktadır (Mang ve Dresel, 2007).

2.1.2 Madeni (Mineral) Baz Yağların Rafinasyonu

Madeni yağların ham petrollerden üretim prosesleri aşağıdaki bölümleri kapsar;

1. Vakum distilasyonu
2. Propan ile asfalttan arıtma
3. Solvent rafinasyonu
    a) Furfurol ile
    b) Sülfür dioksit ile (Edeleanu)
4. Mumdan arıtma
    a) Solvent ile
    b) Santrifüj ile
    c) Kompleks metodu ile
5. Muamele Yöntemleri
    a) Sülfürik asit ile
    b) Hidrojen ile
6. Kil ile filtrasyon
    a) Süzme (perkolasyon)
    b) Temas (kontakt)

Madeni yağların üretiminde yer alan ve yukarıda belirtilen proseslerin sıralanması yağın sahip olması gereken özelliklere göre değişiklik gösterir. Ayrıca bir madeni yağ üretimi için, söz konusu proseslerin tamamı birden uygulanmaz. Mesala, üretilecek yağın özelliklerine bağlı olarak, mumdan arıtma işleminde solvent, santrifüj ya da kompleks metotlarından sadece birisi kullanılır.

2.1.2.1 Vakum Distilasyonu

Madeni yağların ham petrollerden üretimi, yakıtlarda ki gibi rafineri sistemlerinde başlar. Yakıtlar atmosferik kulede distile edilirken, kulenin alt kısmından çekilen indirgenmiş ham petrol vakum kulesine gönderilir. Vakum kulesinde, yüksek vakum altında gerçekleştirilen distilasyon sonucunda, ham petrolün yağları ihtiva eden kısmı parçalanma noktası altındaki bir sıcaklıkta buharlaştırılır. Ve bu buharların yoğunlaştırılmasıyla ham yağ destilatları elde edilir. Ham petrolün buharlaşmayan kısımları yani dip bakiye, kulenin alt kısmından bakiye olarak alınır ve bakiye yağlama yağları üretiminde hammadde olarak kullanılır.

2.1.2.2 Propan ile Asfalttan Arıtma

Ham petroller bünyelerinde binlerce bileşenle birlikte asfaltda bulundurur. Asfaltı oluşturan maddeler madeni yağlarda yüksek viskoziteye, renk kararmasına ve yüksek karbon bakiyesine neden oldukları için istenmeyen maddelerdir. Asfalt, vakum distilasyon kulesinin alt kısmından alınan bakiyede yoğun olarak bulunur. Bakiye kısımında ayrıca, kullanılabilir yüksek viskoziteli yağ stokları da mevcuttur (bright stok, ağır sirkülasyon yağları, silindir yağları, uçak makine yağları vs.).

Propan ile asfaltsızlaştırma prosesi, bakiyede bulunan asfalt maddelerini ayırarak, yüksek viskoziteli yağ stoklarının elde edilmesini sağlar. Bu işlem sıvı/sıvı ekstraksiyon prosesi olup, solvent olarak propan kullanılır. Proses, propanın yüksek viskoziteli maddeleri çözmeme, düşük viskoziteli maddeleri ise çözme esasına dayanmaktadır. Asfalt ham petrolün en yüksek viskoziteli elemanı olduğundan, ekstraksiyon esnasında propan içerisinde çözünmeyerek çökelek oluşturup ortamdan ayrılır. Prosesin etkinliği sıcaklığa ve propan dozajıyla doğrudan ilişkilidir.

2.1.2.3 Solvent Rafinasyonu

2.1.2.3.1 Furfurol Rafinasyonu

Vakum distilasyon kulesinin altından alınan ham yağlar ile asfalttan arındırılmış bakiye yağ stokları, aromatik ve doymamış maddeleri ihtiva etmektedir. Bu maddeler kararsız olup, yağın kullanıldığı ekipmanlarda tortu bırakmasına neden olurlar. Bundan dolayı ham yağlar ile asfalttan arındırılmış bakiye yağ stokları içerisindeki; istenmeyen, kararsız maddeleri, furfurolün solvent olarak kullanıldığı bir ekstraksiyon prosesi ile ayrıştırma metodu geliştirilmiştir. Furfurol ekstraksiyonu ile yağın viskozite indeksi ve oksidasyon stabilitesi artırılır. Söz konusu rafinasyon prosesi üstün vasıflı yağların üretiminde kullanılır.

2.1.2.3.2 Edeleanu Rafinasyonu

Yağlarda bulunması istenmeyen termal olarak kararsız, aromatik maddelerin SO_2 ile ayrıştırılarak yağın kalitesinin artırıldığı bir ekstraksiyon prosesidir. Sıvı kükürtdioksidin kaynama noktası –10 °C'dir. Bu nedenle söz konusu proses özellikle uçak hidrolik yağları ve hafif soğutma yağları gibi düşük viskoziteli ve düşük parlama noktalı yağların rafinasyonu için etkilidir.

2.1.2.4 Mumdan Arıtma

2.1.2.4.1 Solvent ile Arıtma

Ham parafin destilatları ile bakiye yağlarda bulunan mumlar, yağların atmosferik sıcaklıklarda katılaşmasına sebep olmaktadır. Daha önce bahsedilen rafinasyon prosesleri ile yağlardaki istenmeyen düşük viskozite indeksli maddeler ayrıştırılır. Ancak bu işlemler yağlarda bulunan mum konsantrasyonun artmasına sebep olur. Solvent ile mumdan arıtma yöntemi, yağın uygun bir solvent ile karıştırılarak hafifçe soğutulması ve böylece oluşan mum kristallerinin filtre edilerek uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır. Söz konusu proses tüm yağ çeşitleri için kullanılabilir özelliktedir. Proseste solvent olarak, metil etil keton (MEK) ile toluenin bir karışımı kullanılmaktadır. Toluen, hem yağ hem de mum için iyi bir çözücü, MEK ise mum için bir antisolventtir. Toluen düşük sıcaklıklarda karışımın viskozitesini azaltırken, MEK ise mumun kristalleşerek solüsyondan ayrışmasını sağlar. Yağlardan ayrıştırılacak mum miktarı ise mumdan arındırılmış yağın akma noktasına göre tayin edilir.

2.1.2.4.2 Santrifüj ile Arıtma

Prosesin uygulanabilmesi için arıtılacak yağların mikrokristalli mum ihtiva etmesi gerekmektedir. Proses, yağların nafta ile karıştırılması, karışımın soğutularak mum kristallerinin oluşturulması ve bu kristallerin santrifüj yoluyla ortamdan ayrıştırılması esasına dayanmaktadır. Nafta sadece yağı seyreltmek için kullanılır ve böylece yağ ile mum arasındaki gravite farkı korunur. Prosesin çalışma sıcaklığı solvent ile arıtma prosesi sıcaklığından daha düşük olup elde edilen ürün miktarlarıda daha azdır. Prosesin işletme masrafları ise oldukça yüksektir.

2.1.2.4.3 Kompleks Metodu ile Arıtma

Soğutma yağları gibi bazı özel yağlarda bulunan mumların tamamının giderilmesi gereklidir. Bundan dolayı naftenik yağ ile kompleks yapıcı bir madde reaktöre birlikte koyulur ve

metanol/isopropanol gibi hızlandırıcı maddenin etkisi altında bir kompleks oluştururlar. Bu kompleks madde reaktörün alt kısmına çökelirken, mumdan arındırılmış yağ filtre edilir ve sonrada içerisindeki solventten ayrılır.

2.1.2.5 Muamele Yöntemleri

Arıtma işlemleri tamamlanan yağları kullanıma hazır hale getirebilmek için son olarak muamele yöntemleri gerekir. Muamele yöntemleri esnasında yağların sülfürik asit veya hidrojen ile muamele edilmesiyle, renk stabiliteleri ve oksidasyon mukavemetleri arttırılır, kükürt içerikleri ise azaltılır.

2.1.2.5.1 Asit ile Muamele

Genel olarak asit ile muamele yönteminde sülfürik asit kullanılmaktadır. Sülfürik asit yağlarda bulunan asfaltik maddeler ile kararsız bileşenleri gidermede oldukça etkilidir. Proses sonucunda yağların renkleri geliştirilirken, oksidasyon mukavemetleride artırılır.

2.1.2.5.2 Hidrojen ile Muamele

Hidrojen varlığında gerçekleştirilen bir prosesdir. Proses ile yağlarda bulunan kararsız maddeler kararlı hale dönüştürülür.

2.1.2.6 Kil ile Filtrasyon

Bazı hallerde yağlarda bulunan katı maddelerin giderilebilmesi için son bir temizleme işlemi gerekir. Genellikle bu işlem kil filtrasyon proseslerinden birinin uygulanması ile gerçekleştirilir.

2.1.2.6.1 Süzme (Perkolasyon) Filtrasyonu

Proses, rafine edilmiş yağların boksitten oluşan bir yataktan süzülmesi esasına dayanır. Proses sonucunda, yağın renk ve oksidasyon kararlılığı, sudan ayrılma ve koku özellikleri geliştirilir. Proseste kirlenen kil yatak uygun temizleme yöntemlerinin uygulanmasıyla geri kazanılarak tekrar kullanılabilir. Filtrasyonun verimi boksit miktarına, kontakt süresine ve sıcaklığa bağlıdır.

Bu işlem türbin, soğutma ve trafo yağları gibi yağların ve mumların üretiminde gerekli bir aşamadır.

2.1.2.6.2 Kontakt Filtrasyonu

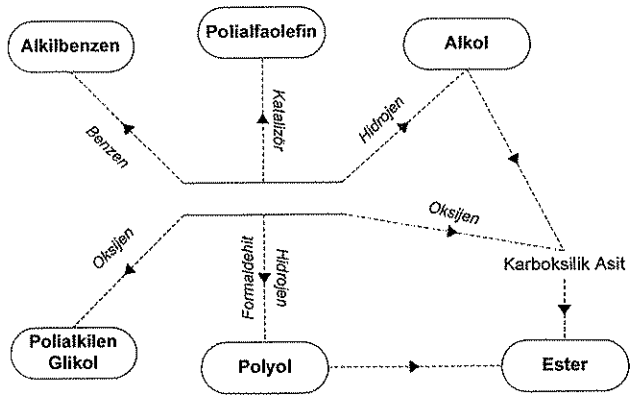
Proses, yağın ağartıcı kil (tonsil) ile yüksek sıcaklıkta, belirli bir süre için karıştırılması ve daha sonra kirlenen kilden ayrıştırılması esasına dayanır. Kil ile temasın etkinliği, kullanılan kilin miktarına, sıcaklığa ve temas süresine bağlıdır. Bir önceki proseste olduğu gibi yağın oksidasyon ve renk kararlılığı, koku ve sudan ayrılabilme özellikleri bu prosesle geliştirilir. Motor yağları, hidrojenle muamele edilemediği zaman bu prosese tabi tutulurlar (*Yakıtlar ve Yağlar*, 1980).

2.2 Sentetik Baz Yağlar

Sentetik baz yağlar, mineral baz yağlardan farklı olarak sadece belirli birkaç kimyasal bileşiğin reaksiyonu sonucunda üretilir. Sentetik baz yağlar hem üretim proseslerine hem de kimyasal kompozisyonlarına göre sınıflandırılabilir. Kimyasal açıdan ise genellikle ikinci sınıflandırma şekli kullanılmaktadır.

2.2.1 Sentetik Hidrokarbonlar

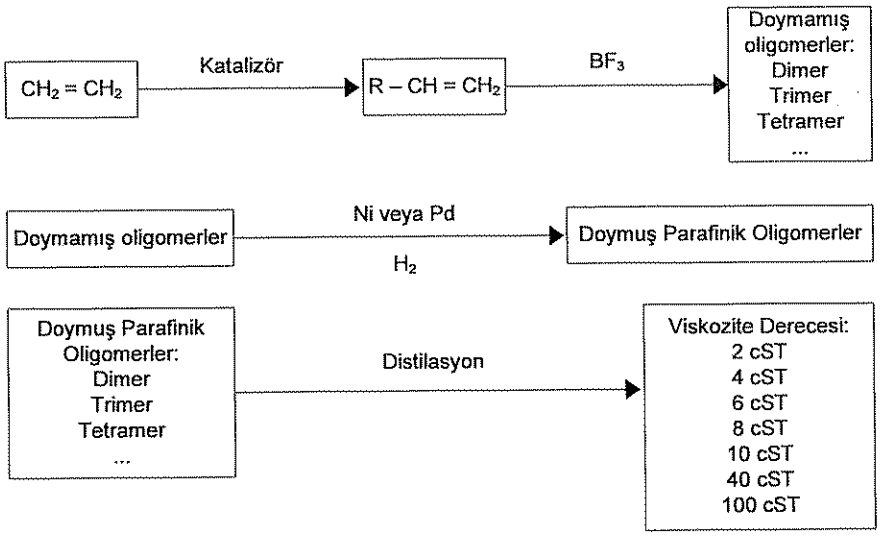
Sentetik hidrokarbonlar, Almanya ve A.B.D.'de geliştirilmiştir. Almanya'da düşük sıcaklık performansı ve petrol hammadde sıkıntısı bu çalışmaların yapılmasına neden olmuştur. Günümüzde bütün sentetik hidrokarbonlar ve ekonomik sentetik yağlayıcılar etilenden üretilmektedir. Şekil 2.2'de etilenden üretilen baz yağ sınıfları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Etilen'den üretilen baz yağlar (Mang ve Dresel, 2007)

2.2.1.1 Polialfaolefinler

Minimum altı (6) ve maksimum oniki (12) karbonlu bileşiklerdir. α-olefinlerin serbest radikal veya termal oligomerizasyonu mümkündür. Alüminyum trietiltitanyum tetraklorit'in Ziegler-Natta katalizörü ile oligomerizasyonu birçok oligomer oluşturmakta olup alkalialüminyum tuzu-zirkonyum tuzuyla kontrolü oldukça basittir. Düşük viskoziteli (2-10 $mm^2 s^{-1}$) ürünlerin üretimi için bor triflorit metodu tercih edilmektedir. Yüksek viskoziteli ürünlerin üretimi için ise (40–100 $mm^2 s^{-1}$) farklı katalizörler kullanılmalıdır. Üretim prosesinin bir sonraki adımı doymamış olefinlerin katatilik hidrojenasyonudur. Üçüncü ve son aşama ise doymuş oligomerlerin distilasyonudur. Şekil 2.3'de polialfaolefinler üretiminin üç aşaması gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Polialfaolefin üretiminin üç aşaması (Mang ve Dresel, 2007)

Polialfaolefinlerin akma noktası oldukça düşüktür, viskozite indeksleri (VI) > 135 ve kinematik viskoziteleri (100 °C'de) > 4 $mm^{-2} s^{-1}$'dir. Az miktarda polisiklik aromatik bileşikler, azot, kükürt ve diğer safsızlıkları içerirler.

Polialfaolefinler genel anlamda uzay uygulamalarında kullanılmaktadır ve otomotiv yağlarındaki kullanımları gün geçtikçe artmaktadır.

2.2.1.2 Poliinternalolefinler

Poliinternalolefinler (PIO) polialfaolefinler'e oldukça benzemektedir. Her iki hidrokarbonda düz olefinlerin oligomerizasyonuyla üretilir. Tek fark poliinternalolefinlerin parçalanmış parafinik baz stoktan üretilmesidir.

2.2.1.3 Polibütenler

Polibütenler (PB) izobütenden oluşmaktadır ve bundan dolayı poliizobüten (PIB) olarak bilinirler. Genel olarak hidrokarbon akımının polimerizasyonu sonucunda üretilirler. Polialfaolefinler, poliinternalolefinler ve alkali aromatikler kadar oksidasyona dayanıklı değildirler. 200 ^{o}C'nin üzerinde depolimerize olarak, gaz ürünlere dönüşürler.

Moleküler ağırlıkları 300 ile 6000 arasında değişen polibütenler oldukça önemli viskozite indeks geliştiricileridir. Genel olarak iki zamanlı motorlar, dişli ve hidrolik yağları, metal işleme sıvıları, gresler ve kompresör yağlarında kullanılırlar.

2.2.1.4 Alkali Aromatikler

Alkalinaftalenler 1930 yılından beri Almanya'da yağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Dialkilbenzenler, lineer ve dallı monoalkil benzenlerin üretimi sırasında yan ürün olarak üretilirler. Aşırı miktarda benzen, uygun bir olefin (örneğin propen) ve katalizörle alkil benzenler üretilebilmektedir. Tipik bir alkilbenzen altı adet propenden oluşur. Sentetik alkilbenzenlerin özellikleri oldukça değişik olup, genelleme yapılması oldukça zordur. Dialkilbenzenler; transformatör ve buzdolabı yağı olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır.

2.2.1.5 Diğer Hidrokarbonlar

Tri (*n*-alkil) metilmetanlar ve tetra (*n*-alkil) metanlar yüksek sıcaklık-oksidatif stabiliteye sahiptirler. Ayrıca yüksek sıcaklık yağlayıcıları olarak alkali bifeniller ve difenilmetanlarda önerilmektedir. Adamantan bazlı sentetik yağlayıcılar ise elektrik izolasyon sıvısı olarak kullanılabilirler.

2.2.2 Halojenli Hidrokarbonlar

Klorlu hidrokarbonlar oldukça stabil olup, yanıcı değildirler. Geçmişte izolasyon yağları, ısı transfer ve hidrolik sıvıları olarak kullanılmışlardır ancak günümüzde çevresel problemler nedeniyle kullanılmamaktadırlar.

Sıvı ticari kloroflorokarbonlar ve klorotrifloroetilenlerin tüm oligomerleri iki (2) ile oniki (12) atomdan oluşmaktadır. Sahip oldukları üstün kimyasal stabilite nedeniyle yağ üretimi için uygundurlar. Kloroflorokarbonların sahip olduğu özellikler klor ve flor atomlarının bir sonucudur. Yoğunlukları kısmen yüksektir (40 °C'de, 1.7–2 g mL^{-1}). Oksijen kompresörlerinde, pompalarda, öğütücülerde, roket motorlarındaki türbin pompalarında ve mikserlerde yağlayıcı olarak kullanılabilirler.

2.2.3 Sentetik Esterler

2.2.3.1 Karboksilik Asit Esterleri

Sentetik ester yağlayıcıları İkinci Dünya Savaşı sırasında Almanya'da geliştirilmiştir. Bunun sebebi hidrokarbon yağlarının uçak motor yağları için yeterli olmamasıdır. Karboksilik grup güçlü dipol momentleri nedeniyle yağların uçuculuğunu azaltır ve parlama noktalarını yükseltir.

Prensip açısından bütün karboksilik asit esterleri aynı yöntemle üretilir:

1. Karboksilik asit katalizör varlığında alkolle reaksiyona girer;
2. Proses sırasında dengeyi ürün yönüne değiştirmek için su giderilir ve
3. Reaksiyona girmemiş asitler sodyum karbonat veya kalsiyum hidroksitle nötralize edilerek filtrasyonla uzaklaştırılır ve ester distile edilir.

2.2.3.1.1 Dikarboksilik Asit Esterleri

İki tip ester molekülü ve bunların kombinasyonları yağ üretimi için oldukça uygundur:

1. Dikarboksilik asitlerin bulunduğu dallı alkol esterleri,
2. Dallı dikarboksilik asitlerin bulunduğu alkol esterleri.

Dikarboksilik asit ester yağlarının üretimi için alkol gereklidir. Alkol sentetik olarak üretilebilir.

Düz zincirli dikarboksilik asit esterleri yüksek viskozite indeks değerlerine sahiptirler. Dallı yapıların artmasıyla bu değer azalır ancak düşük sıcaklık özellikleri artar. Az sayıda dallı yapı bulunduran esterler en uygun özelliklere sahiptir ancak üçüncü hidrojen atomu bulundurmaları oksidasyon stabilitelerini geliştirmez. Esterler, gres ve polialfaolefin katkısı olarak gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

2.2.3.1.2 Polyol Esterler

2.2-dimetil-1.3-propanediol, 1.1.1-tri (hidroksimetil) etan ve propan, 2.2-bis (hidroksimetil)-1.3-propanediol esterlerin alkollü bileşikleri olarak bilinmektedir. Esterler mükemmel termal ve oksidasyon stabilitesine sahiptirler.

Polyolesterlerinin benzotriazol türevi yağ üretiminde multifonksiyonel katkı maddesi olarak tavsiye edilmektedir. Yüksek sıcaklık uygulamaları için polyol esterlerin önemi gün geçtikçe artmaktadır.

2.2.3.1.3 Diğer Karboksilik Esterler

Bazı aromatik polikarboksilik asit esterleri polyol esterleri ile benzer kimyasal yapıya sahiptirler ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı yağların üretimi için uygundurlar.

Metal işlemlerinde kullanılan monoesterler, yağ asitleri ile monofonksiyonel alkollerin reaksiyonu sonucunda oluşurlar. Kükürtlü esterler ise bütün yağlar için mükemmel bir aşırı basınç (EP) katığıdır. Oleik veya yağ asitlerinden üretilen dimerik asit esterler motor yağı ve kalınlaştırıcı bileşen olarak kullanılabilir.

2.2.3.1.4 Kompleks Esterler

Esterler, düz-dallı dioller veya polialkilen glikol, düz-dallı dikarboksilik asitler ve monofonsiyonel alkoller içerirler. Genellikle ilk önce diol, dikarboksilik asitle esterleştirilir daha sonra istenilen ürüne bağlı olarak karboksilik asit veya monoalkol reaksiyona ilave edilir. İki tip kompleks ester oldukça önemlidir:

ROH ... HOOCrCOOH ... HORrROH ... HOOCrCOOH ... HOR (1)

RCOOH ... HORrROH ... HOOCrCOOH ... HORrROH ... HOOCR (2)

Bu kompleks esterlerin viskoziteleri ve moleküler ağırlıkları normal esterlere göre daha yüksektir. Parlama noktası, akma noktası ve düşük sıcaklık viskozite özellikleri açısından 2 no'lu ester tipi 1 no'lu ester tipinden daha üstündür.

Yüksek moleküler ağırlığa sahip kompleks esterler, polimer esterleri olarak da adlandırılmaktadır.

2.2.3.1.5 Florlu Karboksilik Asit Esterler

Sadece florlu alkol esterleri yağlayıcı olarak kullanılabilir. Florlu esterlerin termal stabiliteleri florlu olmayan analoglara göre daha iyidir. Ayrıca oksijen stabiliteleri de daha yüksektir.

2.2.3.2 Fosfat Esterleri

Alkol veya fenollerin bulunduğu fosforik asit esterleri ateşe dayanıklı hidrolik sıvıları, kompresör yağları ve sentetik yağlayıcılar olarak gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Fosfat esterleri, fosforil klorid ile fenol veya alkollerin reaksiyonu sonucunda oluşur.

Fosforik asit esterleri karboksilik asit esterleri kadar dayanıklı değildir ancak stabiliteleri epoksi ile geliştirilebilir. Genel olarak fosforik asit esterleri korozif değildir. Termal parçalanmalar söz konusu olduğunda ise oluşan fosforik asitler korozyona neden olabilir.

Fosforik asit esterlerinin yağlama özellikleri oldukça iyidir. Hemen hemen bütün katkı maddeleri ve yağlarla karıştırılabilirler.

2.2.4 Polialkilen Glikoller

Polialkilen glikoller genellikle etilen ve propilen oksitlerin, alkol (veya su) ve sodyum hidroksitle (veya potasyum hidroksitle) reaksiyona girmesi sonucunda üretilir. Katalizör ve epoksi miktarlarındaki değişiklikler ise reaksiyon sonucunda farklı ürünlerin oluşmasını sağlar.

Polialkilen glikollerin 40 °C'deki kinematik viskoziteleri 8 ile 100 000 $mm^2 s^{-1}$ arasında değişmektedir. Viskozite indeksleri genellikle 200 civarındadır. Yüksek moleküler ağırlıklı polietilen glikollerin viskozite indeksleri ise 400'e kadar çıkmaktadır.

Polialkilen glikollerin 150 °C'de uzun süre ısıtılması depolimerizasyona neden olur ve aldehitlerin reaksiyona girmesiyle çeşitli asitler oluşur. Ortamda alkali metallerin bulunması ise parçalanmayı hızlandırır. Aminik oksidantlar eklenerek parçalanmalar 250 °C'e kadar engellenebilir.

2.2.5 Diğer Polieterler

Alkali aril eterler, alkanlara kıyasla daha düşük viskozite, viskozite indeks, akma noktası ve kaynama noktasına sahiptirler. Düşük viskoziteye sahip olmalarına rağmen yağlarda kullanılırlar.

2.2.5.1. Perfloro Polieterler

Perfloropolieterler (PFPE)'in yoğunluğu yaklaşık olarak hidrokarbonların iki katıdır. Birçok baz yağ ile karıştırılamazlar ve kullanıldıkları koşullarda yanıcı değildirler. Genel tipler A ve B'nin akma noktaları oldukça düşüktür. PFPE'ler kimyasal olarak inert maddelerdir ve stabiliteleri mükemmeldir.

Perfloropoliailkil eterler 260 °C'nin üzerinde gerçekleşebilecek termal ve oksidatif etkenlere karşı dayanıklıdırlar ve uçaklarda yağlayıcı ve hidrolik sıvı olarak kullanılabilirler. Ayrıca transformatör ve jeneratörlerde inert ve yalıtkan madde olarak kullanımları da mevcuttur.

2.2.5.2 Polifenil Eterler

Polifenil eterler, fenoller ile halojenli aromatik bileşiklerin reaksiyonu sonucunda oluşurlar. Aromatik gruplar polieterlerin stabilitesini arttırır, alkil grupları ise erime noktasını düşürür. Polifenil eterlerin oksidasyon stabilitesi polifeniller ve tetraarilsilanlardan bir miktar daha yüksektir. Ancak radyasyon dirençleri son derece iyidir. 200 ile 300 °C arasındaki yağlayıcı özellikleri mineral yağlar ve ester yağlarıyla kıyaslanabilir. Yüksek sıcaklık veya radyasyon dirençleri sayesinde hidrolik sıvı ve yağlayıcı olarak kullanılabilirler.

2.2.5.3 Polisiloksanlar (Silikon Yağları)

Polisiloksanlar sıvı veya katı formda olabilirler. Düz zincirli dimetilsiloksan polimerleri ve fenilmetilsiloksan serileri günümüzde yağlama yağı olarak kullanılmaktadır.

Silikon yağları inert maddelerdir ve birçok organik sıvıyla karışmazlar. Molleküllerinin sahip olduğu asimetrinin arttırılmasıyla oldukça düşük akma noktası ve yüksek viskozite değerlerine sahip yağlar elde edilebilir. Yoğunlukları hemen hemen suyla aynıdır, yüzey gerilimleri ve köpük oluşumları ise mineral yağlara oranla daha düşüktür. Silikon yağlarının termal dekompozisyonu yaklaşık olarak 300 °C'de başlamaktadır. Dekompozisyon ürünleri korozif değildir ancak yağın vizkozitesini azaltırlar. 200 °C'ye kadar silikon yağlarının oksidasyon stabilitesi hidrokarbonlar, esterler ve polialkilen glikollerden daha iyidir.

Silikon yağlarının üretimi sırasında bazı demir ve seryum bileşikleri oksidasyon inhibitörü olarak kullanılabilir. Ancak yüksek sıcaklıklarda bu maddeler jel oluşumuna neden olurlar. Silikon yağları gres üretiminde, dişli, rulman ve transformatörlerin yağlanmasında kullanılabilir.

2.2.6 Diğer Sentetik Baz Yağlar

Yeni sentetik yağların üretilmesi için her zaman iki sebep bulunmaktadır. Bunlardan birincisi fiziksel özelliklerin sıcaklıkla olan ilişkisinin azaltılması, ikincisi ise inert özelliklerin geliştirilmesidir. Günümüzde ortaya çıkan yeni bir sebep ise sentetik yağların sahip olması gereken ekolojik karakterlerdir.

Aşağıdaki hidrolik sıvılar sahip oldukları özellikler nedeniyle yağlama yağlarının üretiminde baz yağ olarak önerilmektedir:

1) Asetallar, alkalin ortamlarda oldukça stabillerdir. Bununla birlikte asidik hidrolize karşı hassastırlar.
2) Adamantan türevlerinin oksidatif stabiliteleri oldukça yüksektir ve dikarboksilik asit esterlerinden daha üstündürler.
3) Alkali karbosilanların viskoziteleri ve termal stabiliteleri oldukça yüksektir.
4) Aromatik aminler özellikle trialkilsil bağlı bileşikleri sıcaklığa karşı oldukça dayanıklıdır.
5) Melamin gibi triazin türevleri de sıcaklığa karşı oldukça dayanıklıdır.
6) Polikarboransiloksanlar, silikon yağlarıyla kıyaslanabilir özelliklerde olup, sıcaklığın 220 °C'nin üzerinde olduğu ortamlarda kullanılabilirler. Karbon atomu, azot-bor veya azot-fosfor ile yer değiştirebilir.
7) Flor içerikli fosfozane türevleri yüksek sıcaklıklara dayanıklı hidrolik sıvıları için geliştirilmiştir ve perflorlu polieterlerde yağ katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar.
8) Polialkilensülfidlerin oksidasyon stabiliteleri ve viskoziteleri oldukça yüksektir. Bütün C-O-C bağları C-S-C bağlarıyla yer değiştirmiştir.
9) Polifenilsülfidler veya C-eterlerdeki bütün C-O-C bağları, C-S-C bağlarıyla yer değiştirmesi ile elde edilirler. Böylece oksidatif ve termal stabiliteleri azalır.
10) Silikat veya silisik asit esterleri düşük akma noktası ve yüksek termal stabilite gibi özelliklerinden dolayı hidrolik, ısı-transfer ve soğutma sıvısı olarak kullanılmaktadır.

2.2.7 Sentetik Baz Yağların Karşılaştırılması

Bu yağlar çok özel uygulamalar için üretilmişlerdir ve bu nedenle maliyetleri oldukça farklılık göstermektedir. Çizelge 2.1'de baz yağların performans sıralaması verilmektedir.

Çizelge 2.1 Baz yağların performans sıralaması (Mang ve Dresel, 2007)

	A	B	C	D	E	F	Σ
Alkilbenzenler	2.5	1.0	2.5	3.0	2.0	3.0	2.3
Naftenik mineral yağlar	2.5	2.0	2.0	2.5	2.0	2.5	2.2
Parafinik mineral yağlar	2.0	3.0	2.0	2.5	2.0	2.0	2.3
Parçalanmış mineral yağlar	1.5	3.0	2.0	2.0	2.0	1.5	2.0
Polialfaolefinler	1.0	1.0	1.0	2.0	1.5	1.5	1.3
Polyolesterler	1.5	1.5	2.0	1.0	1.5	1.5	1.5
Poli(alkilen gikol)ler	2.0	1.5	2.0	1.5	1.5	1.5	1.7
Silikonlar	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	1.0	1.1
Perfloro polieterler	1.0	1.5	1.0	1.5	1.5	1.5	1.3
Bitkisel yağlar	3.0	2.0	3.0	1.0	1.0	2.0	2.0

1.0 = mükemmel, 2.0 = iyi, 3.0 = kötü

A = Yüksek sıcaklık, B = Düşük sıcaklık, C = Eskime, D = Buharlaşma kaybı, E = Toksisite F = Hacim – Sıcaklık Davranışı

2.2.8 Sentetik Yağ Karışımları

Günümüzde sadece bazı yağlayıcı ürünler tek bir baz yağdan oluşmaktadır. Bunun sebebi, iki veya daha fazla sayıda baz yağın karıştırılmasıyla elde edilecek özelliklerinin daha üstün olmasıdır. Ayrıca oldukça polar olan birçok sentetik baz yağ, polarlığı düşük olan baz yağlarda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle geliştirilen yeni sistemlerle birbiriyle karışmayan hidrokarbonlar, kompleks esterler, perfloroeterler ve polialkilen glikoller dahi birleştirilebilmektedir (Mang ve Dresel, 2007).

2.3 Katkı Maddeleri

Baz sıvılar, mineral yağlar ve sentetik ürünler modern katkı maddeleri kullanılmadan yüksek performans yağları için gerekli olan koşulları tek başlarına sağlayamazlar. Sentetik kimyasal

maddeler olan katkılar, yağların bu yetersiz özelliklerini geliştirirken, istenmeyen özellikleri de azaltır ve yağlara yeni özellikler kazandırır.

Katkılar farklı şekillerde sınıflandırılabilmektedir. Ancak katkılardan en çok etkilenen tribo sistemleri göz önüne alındığında aşağıdaki gibi bir sınıflandırma yapılabilir:

1) Baz sıvıların fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyenler;
   - Fiziksel etkiler: hacim-sıcaklık karakterleri, düşük sıcaklık özellikleri gibi.
   - Kimyasal etkiler: oksidasyon stabilitesi gibi.
2) Metal yüzeylerinin fizikokimyasal özelliklerini etkileyenler; örneğin sürtünme azaltıcılar, aşınma önleyiciler, korozyon inhibitörleri...

Katkılar ppm miktarlarından başlayarak, ağırlıkça %20 hatta daha büyük oranlarda dahi kullanılabilmektedir. Bu maddeler birbirlerinin özelliklerini artırabilecekleri gibi azaltabilirlerde, bu nedenle multifonksiyonel katkılar kullanılarak oluşabilecek negatif etkenler engellenmeye çalışılır.

Katkılar, yağların performansları üzerinde oldukça etkilidir. Ancak uçuculuk, termal stabilite, termal iletkenlik, sıkıştırılabilirlik ve kaynama noktası gibi özellikler katkılardan etkilenmezler.

Yüksek performans yağları optimize edilmiş ve dengelenmiş katkı formülleri dışında yüksek kaliteli baz yağlar gerektirmektedir. Bu nedenle günümüzdeki eğilim parçalanmış ve hidrojenleme işlemine maruz bırakılmış mineral yağlar, sentetik esterler ve PAO'ların kullanılması yönündedir.

2.3.1 Antioksidantlar

Endüstriyel yağlar güç iletimi ve aşınma engelleyici olarak birçok farklı görevi yerine getirmek zorundadır. Bu görevlerin birçoğu yağ baz stoğunun eskimesiyle sınırlanmaktadır. Eskimiş yağların en büyük özelliği renklerindeki solma ve karakteristik yanık kokusudur. İlerleyen sürelerde viskozite oldukça yükselir; asidik oksidasyon ürünleri oluşur ve bu maddeler korozyon ve yağlama problemlerine neden olurlar. Bu yüzden yağların eskimesi eklenen antioksidant katkılarla oldukça azaltılır.

2.3.1.1 Oksidasyon Mekanizması ve Antioksidantlar

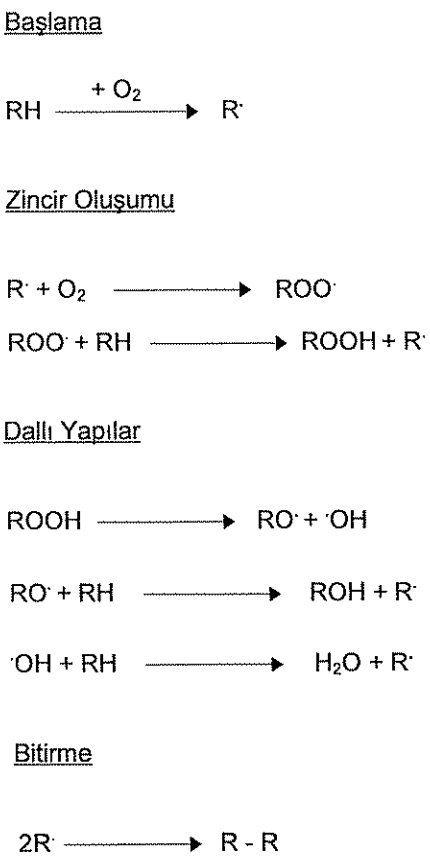
Yağların eskimesi iki prosese ayrılabilir:

1) Yağ moleküllerinin oksijenle reaksiyonu,

2) Yüksek sıcaklıklarda termal parçalanma.

Hidrokarbonların oksidasyonu oldukça iyi bilinen alkali ve peroksi radikalleriyle gerçekleşen serbest radikal mekanizmasıyla anlatılabilir. Temel reaksiyon adımları Şekil 2.4'de gösterilmiştir.

Reaksiyonun ilk aşmasında hidrokarbon moleküllerinde bulunan hidrojen atomları oksijen molekülleri tarafından kopartılır ve böylece alkali radikaller oluşur. Alkali radikaller oksijenle reaksiyona girerek alkali peroksi radikallerini oluşturur. Reaksiyondaki bir sonraki adım peroksi radikalleri tarafından farklı hidrokarbon moleküllerinde bulunan hidrojen atomlarının kopartılmasıdır ve bu reaksiyonlar sonucunda hidroperoksitler ve alkil radikaller oluşur. Bu maddeler yukarıda belirtildiği gibi tekrar oksijen molekülleriyle reaksiyona girer.



Şekil 2.4 Oksidasyon mekanizması (Mang ve Dresel, 2007)

İlerleyen adımlar dallı yapıların oluşması ve iki radikalin yeniden düzenlenmesiyle reaktif ve radikal olmayan türlerin üretilmesidir.

Bu oksidasyon prosesleriyle oluşan tipik oksidasyon ürünleri alkalihidroperoksitler (ROOH), dialkil peroksitler (ROOR'), alkoller (ROH), aldehitler (RCHO), ketonlar (RR'C=O), karboksilik asitler (RCOOH) ve esterler (RCOOR')'dir. Ayrıca polikondansasyon prosesiyle molekül ağırlığı yüksek oksidasyon ürünleri oluşur. Bu ürünler eskimiş yağlardaki viskozitenin yükselmesinden sorumludurlar. İleri derecede polikondansasyon ve polimerizasyon ile yağda çözünür oksidasyon ürünleri yağda çözünmeyen polimerlere dönüşür. Bu polimerler yağlarda gözle görülür çamur ve çökelti olşumuna neden olurlar.

Oluşan oksidasyon ürünlerinin birçoğunun sahip olduğu asidik karakter nedeniyle korozyon tehlikesi artar. Ayrıca alkaliperoksi radikallarinin metal yüzeylerine olan hücumları korozyon aşınmalarına sebep olabilir. Buna ilave olarak çözünmüş metaller, tuz oluşturarak çamur olarak çökelebilir.

Hidrokarbon olmayan baz yağlar tamamiyle farklı davranabilir. Örneğin polialkilen glikollerde bulunan polimerik yapılar eskimeyle parçalanarak viskozitenin azalmasına neden olabilir.

Normal şartlarda rafine edilmiş mineral baz yağlar merkaptanlar (RSH), tioeterler (RSR) ve disülfitler (RSSR) gibi az miktarlarda azot-, kükürt- ve oksijen- içeren bileşikler bulundururlar. Bu bileşikler doğal antioksidantlar olabileceği gibi oksidasyonu hızlandırabilme özelliğine de sahiptirler. Genel olarak bu baz yağlarda antioksidantlar çoğunluktadır. Diğer taraftan parçalanmış baz yağlar (API grup II ve III) özellikle PAO (Apı Grup IV)'lar gibi sentetik yağlar iyi biçimde formülize edilmiş antioksidantlara ihtiyaç gösterir.

Antioksidantlar, birincil ve ikincil olarak ayrılabilir. Birincil antioksidantlar yağ molekülleri ile reaktif redikallerle reaksiyona girmek için mücadele eder. Tercihen radikal oksidasyon ürünleriyle reaksiyona girerek reaktif olmayan radikaller oluştururlar. İkincil antioksidantlar ise hidroperoksitleri radikal olmayan ürünlere dönüştürerek eskime reaksiyonlarını durdururlar.

2.3.1.2 Bileşikler

2.3.1.2.1 Fenolik Antioksidantlar

Mono-, di- ve polinükleer fenol türevleri oldukça etkili antioksidantlar olup, birçok uygulamada kullanılmaktadır. En basit türevleri 2,6 DTB (2,6-di-ter-bütilfenol) ve BHT (2,6-di-ter-bütil-4-metilfenol)'dir. Polinükleer fenol türevleri yüksek sıcaklık uygulamaları için yağları uygun hale getirmektedir. Fenolik antioksidantlar ayrıca yağlarda oldukça sarı veya kırmızı renkli parçalanma yan ürünleri oluşturabilmektedir.

2.3.1.2.2 Aromatik Aminler

Yağda çözünen aromatik aminler diğer önemli antioksidantlardır. Tipik ürünleri alkalidifenilaminler, N-fenil-1-naftilamin (PANA) ve polimerik 2.2.4-trimetildihidrokuinolin (TMQ)'dir.

120 °C'nin altındaki sıcaklıklarda bir difenilamin molekülü 4 peroksi radikalini elimine edebilirken, monofenol sadece 2 peroksi radikalini elimine edebilir. Yüksek sıcaklık koşularında yine aminik antioksidantlar fenolik eşdeğerlerinden etkilidir. Aminik antioksidantlar karakteristik olarak koyu renkli parçalanma ürünleri oluşturma eğilimindedirler. Aminik oksidantlar, özellikle PANA fenolik oksidantlardan daha fazla çamur oluşturma eğilimindedir.

2.3.1.2.3 Kükürt ve Fenol İçeren Bileşikler

Bu grubun en önemli üyesi çinko ditiofosfatlardır. Çinko ditiofosfatlar yağlarda antioksidant, aşınma engelleyici katık, korozyon inhibitörü ve aşırı basınç katığı olarak kullanılmaktadır.

Metal ditiofosfat grupu dışında çok sayıda külsüz ditiofosforik asit türevi bulunmaktadır. Bu bileşikler ditiofosforik asidin olefinler, siklopentadien, α-pinen, polibüten, doymamış esterler ve aktif çift bağı bulunan diğer kimyasallarla reaksiyonu sonucunda oluşur. Bütün bu katkılar aşınma ve antioksidant özellikleri gösterir ancak antioksidant özellikleri metal ditiofosfatlar kadar iyi değildir.

2.3.1.2.4 Organosülfür Bileşikleri

Bu ürünler tipik peroksit parçalayıcılardır. Çok sayıda organosülfür bileşiği antioksidant olarak önerilmektedir; dialkil sülfitler, diaril sülfitler, polisülfitler, tiofen türevleri, ksantat, tioaldehitler, kükürtlü karboksilik asitler, heterosiklik kükürt azot bileşikleri ve diğerleri.

Çinko ve dialkilditiokarbamatların verimi oldukça yüksektir.

2.3.1.2.5 Organofosfor Bileşikleri

Triaril ve trialkilfosfitler en genel tipleridir. Sadece peroksitleri parçalamazlar aynı zamanda fotodegradasyonuda engellerler.

2.3.1.2.6 Diğer Bileşikler

Yüksek sıcaklıklarda magnezyum ve kalsiyum fenatlar ve salisilatlar antioksidant gibi davranmaktadır. Birçok bileşik antioksidant olarak günümüzde önerilmektedir ancak bunların çoğu geçerlilik kazanmamıştır.

2.3.1.2.7 Sinerjistik Karışımlar

Genellikle antioksidantlar belirli kombinasyonlar şeklinde kullanılmaktadır. Buna örnek olarak aminik ve fenolik antioksidantların karışımları verilebilir. Birincil ve ikincil antioksidantların karışımları ise heterosinerjizim olarak adlandırılmaktadır. Fenolik antioksidantların fosfit karışımları parçalanmış baz yağlar için oldukça etkilidir.

2.3.1.3 Oksidasyon Stabilitesinin Ölçümü

Antioksidantların değerlendirilmesi için birçok test geliştirilmiştir: türbin yağları oksidasyon stabilite testleri (TOST) (DIN 51587, ASTM-D 943, ASTM-D4310), döner bomba testi (ASTM-D 2272) ve IP 48 bu testlerden sadece bazılarıdır.

Bütün testlerde, katalizör (demir, bakır) ve oksijen varlığında sıcaklık arttırılarak yağın parçalanması için gereken süre azaltılır. Oksidasyon şartlarına bağlı olarak antioksidantlar farklı testlerde farklı performanslar sergiler.

Yağların oksidasyon stabilitesini yani antioksidanların performanslarını belirleyebilmek için bir çok test gerekmektedir. Temel olarak oksidasyon testleri ikiye ayrılabilir: bu testlerden birincisi eskime göstergesi olarak asit sayısı, viskozite değişimi ve çamur oluşumunu ölçerek test periyodundan sonraki yağ davranışını ortaya koyar. İkinci test ise indüksiyon zamanını ölçer ve oksijen basıncındaki azalma yağdaki eskimeyi gösterir.

2.3.2 Viskozite Değiştiriciler

2.3.2.1 Viskozite İndeksinin Fiziksel Tanımı

Viskozite her sıvının sahip olduğu temel bir özelliktir. Bir sıvının kinematik viskozitesi basınç ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Bir çok uygulamada optimum pompa verimi için belirli bir sıcaklıkta gerekli olan viskozite değeri mutlaka belirtilir.

Viskozite indeksi moleküler yapıları tarif etmektedir. Kaynağına bağlı olarak rafine edilmiş baz yağların viskozite indeksleri 80 ile 120 arasında değişmektedir ve bu tip baz yağlar günümüzde ticari yağların büyük bir kısmını oluşturmaktadır.

2.3.2.2 Viskozite İndeks Geliştirme Mekanizmaları

Modern yağların sahip olması gereken viskozite değerleri sadece viskozite değiştiriciler (VM) yani viskozite indeks gelişticilerinin (VII) eklenmesiyle sağlanabilir.

Düşük molekül ağırlıklı baz yağlarda kullanılanlar hariç viskozite değiştiriciler polimer yapısına sahiptirler ve bu moleküllerin çözünürlüğü zincir uzunluğuna, yapısına ve kimyasal kompozisyonuna bağlıdır.

Genel olarak bu polimer zincirlerinin baz yağlardaki çözünürlükleri sıcaklıkla doğru orantılı olarak değişmektedir. Viskozitede meydana gelen artışlar ise viskozite değiştiricilerinin viskozite indeksini artırmasının bir sonucudur.

Viskozite ve viskozite indeksinde meydana gelen artışlar doğrudan viskozite değiştiricilerinin tipine, molekül ağırlıklarına ve konsantrasyonlarına bağlıdır. Konsantrasyonlar genellikle ağırlıkça %3 ile 30 arasında değişmektedir. Viskozite değiştiricilerinin kalınlaştırma etkisi dışında eğer polimer konsantrasyonu sabit kalıyorsa artan moleküler ağırlığı kesme stabilitesini de azaltır. Bu etkinin sebebi mekanik veya termal nedenlerle bağ zincirlerinde meydana gelen parçalanmalardır.

Nivtonyan sıvılarda ise viskozite, kesme oranı ve hız derecesinden bağımsızdır. Kalıcı Kesme Stabilite İndeksi (PSSI), polimerlerin viskoziteye yaptıkları katkılardaki yüzdesel azalmayı tarif eder.

Yüksek kesme stresi altındaki polimer zincirlerinin gevşeme süresi 10^{-6} saniyenin altında ise yüksek moleküler ağırlıklı moleküller bu geçici etkiye uyum gösterir. Selby'nin modeline göre polimer bobinleri kesme kuvveti yönünde deformasyona uğrar ve viskoziteye yaptıkları

orijinal katkı azalır. Viskozitedeki bu değiştirilebilir azalma ise "geçici kesme stabilite indeksi (TSSI)" ile tarif edilir.

Her iki değerde otomotiv uygulamaları özellikle motor, dişli ve hidrolik yağlar için oldukça önemlidir. Çünkü yağların bir sonraki yağ değişimine kadar özelliklerini koruması gerekir.

2.3.2.3 Viskozite Değiştiricilerinin Yapı ve Kimyası

Kalınlaştırma etkisi ve kesme stabilitesi gibi temel tanımlar dışında uzmanlar viskozite değiştiricileri moleküler yapılarına, kompozisyonlarına ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırmaktadır. Ayrıca düz ve dallı zincirler olarak da sınıflandırma yapılabilmektedir.

Viskozite değiştiriciler için en önemli monomerler homo ve kopolimerlerdir.

2.3.3 Depresanlar (PPD)

Bu polimerlerdeki en büyük farklılık uygulama konsantrasyonları ve monomer yapı bloğunun seçimiyle ilgilidir. Kalınlaştırma verimleri esas görevleri değildir ancak bu etki çözünürlükleriyle sınırlanmaktadır.

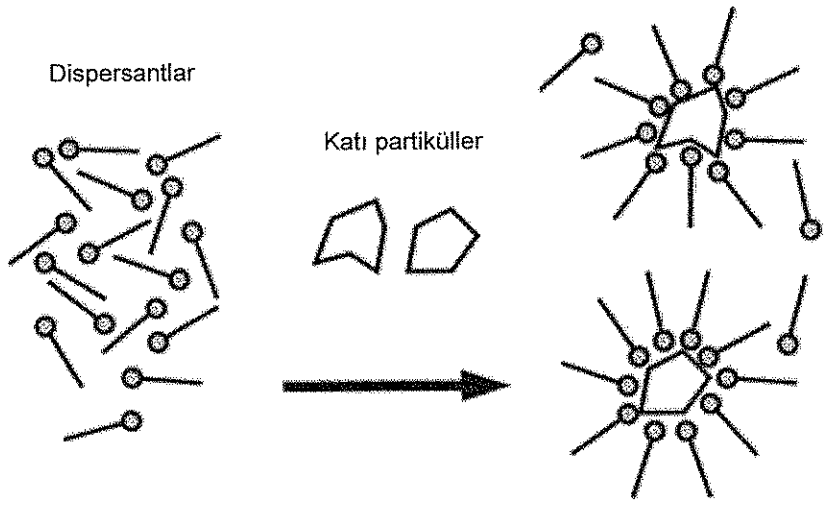
Akım geliştiricilerle parafin kristallerinin morfolojisi büyük oranda değiştirilebilmektedir. Bu nedenle ham petrol ve petrol ürünleri için poliakrilat ve etilen vinil asetat kopolimerleri kullanılırken, mineral baz yağlar için polialkil metilakrilatlar kullanılmaktadır. Buradaki temel mantık baz yağ ve polimer zincirlerinde bulunan parafinik bileşiklerin kristalizasyonudur. Buradaki etkileşim sonucunda kristallerin morfolojileri değiştirilir.

Baz yağda bulunan parafinik bileşiklerin kristalizasyonu ve polimer çözünürlüğünün belirlenebilmesi için her bir baz yağda optimum PPD karışımı ve konsantrasyonu bulunmalıdır.

2.3.4 Deterjanlar ve Dispersantlar

DD veya HD (ağır vazife) katıkları olarak isimlendirilen deterjanlar ve dispersantlar, benzin ve dizel yanmalı motorlarda kullanılan modern motor yağları için vazgeçilmez elemanlardır. Bu yağlar yüksek sıcaklık ve yanma proseslerinden kaynaklanan gazlar nedeniyle oldukça baskı altındadır. DD katıkları yağlarda çözünmeyen bileşikleri askıda tutarken reçine oluşumu ve katı oksidasyon ürünlerinin birleşmesinide önlerler. Metal içerikli bileşikler ayrıca asidik yanma ürünlerinide nötralize edebilir. DD katıkları bunun gibi sahip oldukları özellikler sayesinde yağların kalınlaşmasını, metal yüzeylerinde cila ve çamur oluşmasını engeller.

Modern yüksek performans motor yağlarının ihtiyaçlarını karşılayabilmek için yeni külsüz dispersant özellikleri gelişmiş ürünler üretilmiştir. Bu külsüz bileşiklerin sahip olduğu temizleme özellikleri deterjan ve dispersantlardan farksızdır. Şekil 2.5'de dispersantların fonksiyonları – peptidleşme prosesi verilmiştir.



Şekil 2.5 Dispersantların fonksiyonları – peptidleşme prosesi (Mang ve Dresel, 2007)

2.3.4.1 DD Katkılarının Mekanizması

Deterjanlar ve dispersantlar büyük oleofilik hidrokarbonlar (kuyruk kısmı) ve polar hidrofilik gruplardan (baş kısmı) oluşmaktadır. Kuyruk kısmı yağlarda çözücü gibi davranırken, polar gruplar kirleticilere bağlanmaktadır. Birçok dispersant molekülü katı kirleticileri sarmalayarak misel oluşturur, polar olmayan kuyruk ise kurum partiküllerinin birleşmesini engeller. Şekil 2.5' de gösterilen bu proses genellikle peptidleşme olarak bilinir.

2.3.4.2 Metal İçerikli Bileşikler (Deterjanlar)

2.3.4.2.1 Fenatlar

Alkali fenollerin elementel sülfür veya sülfür kloritle reaksiyona sokulması ve kalsiyum, magnezyum, baryum oksitler veya hidroksitlerle nötralizasyonu sonucunda oluşan fenatlar deterjanların en önemli sınıfıdır. Günümüzde kalsiyum fenatlar en çok kullanılan tiptir. İyi dispersant özellikleri yanında asit nötralizasyon kapasiteleride oldukça yüksektir.

2.3.4.2.2 Salisilatlar

Salisilatlar genellikle alkali fenollere karboksil grubunun eklenmesiyle üretilir. Salisilatlar ilave antioksidant özellikleri gösterir ve etkileri dizel motor yağ formülasyonlarında kanıtlanmıştır.

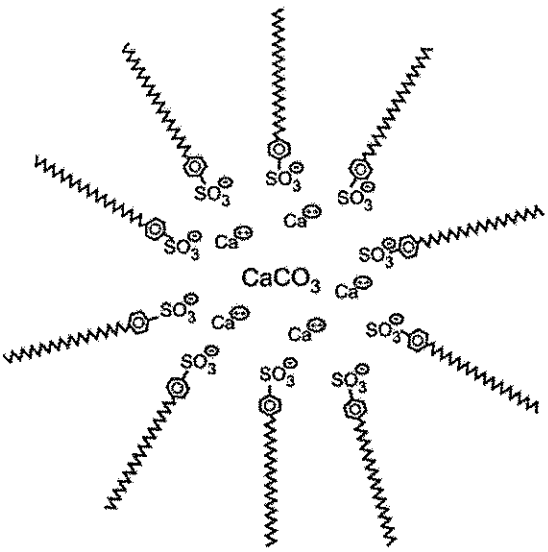
2.3.4.2.3 Tiofosfonatlar

Polibütenin fosforpentasülfitle reaksiyonunu hidroliz ve metal (baryum, kalsiyum) tuzlarının oluşumu izler. Reaksiyon ürünleri tiopirofosfonatlar, tiofosfonatlar ve fosfonatlardır. Diğer ürünler günümüzde kullanılmamaktadır.

2.3.4.2.4 Sülfonatlar

Sülfonatlar, alkilarilsülfonik asitlerin uzun zincirli metal tuzlarıdır. Mükemmel antikorozyon ve deterjan özellikleri dışında nötralizasyon potansiyelleri son derece yüksektir. Bu özellikler sayesinde sülfonatlar motor yağları için oldukça ekonomik multifonsiyonel DD katıklarıdır.

Genel performansları iyi olan kalsiyum sülfonatlar kısmen ucuz maddelerdir. Magnezyum bileşiklerinin antikorozyon özellikleri son derece iyidir ancak termal parçalanmadan sonra bu maddeler oldukça sert küller oluştururlar. Baryum sülfonatlar ise toksikolojik kaygılar nedeniyle günümüzde kullanılmamaktadır. Şekil 2.6'da sülfonatların yapısı verilmiştir.



Şekil 2.6 Sülfonatların yapısı (Mang ve Dresel, 2007)

2.3.4.3 Külsüz Dispersantlar (AD)

Metal içeren deterjanlardan farklı olarak, külsüz dispersantlarda metaller bulunmaz. Genellikle hidrokarbon polimerlerinden üretilirler. En ekonomik hammadde grubu moleküler ağırlıkları 500 ile 3000 g mol^{-1} arasında değişen polibütenler (PIB)'dir.

C_4'ün katyonik polimerizasyonu sonucunda çift bağlı PIB'ler oluşur. PIB'ler termal olarak maleik anhidritle (MA) reaksiyona girerek poliizobütan süksinik asit anhidrit (PIBSA)'leri oluştururlar. PIBSA'lar günümüzde termal sentez dışında klor katalizörü varlığında da üretilmektedir. Bir sonraki reaksiyon adımı oligomerik aminoalkilenlerin anhidrite eklenmesiyle imit oluşumudur. Uygun hammaddelerin kullanılması ve reaksiyon kontrolü sonucunda bu reaksiyonlarla birçok ürün üretilebilir.

Günümüzde alkilfenolaminler önemlerini kaybetmişlerdir. Bunun sebebi florokarbon elastomerlerine karşı oldukça agresif olmalarıdır.

2.3.5 Köpük Önleyici Ajanlar

Köpük oluşumu ekipmanların yetersiz yağlanmasına ve yağlarda oksidasyon artışına neden olduğundan istenmemektedir. Köpük oluşumu baz yağların yüzey gerilimi ve sahip olduğu korozyon inhibitörleri, deterjanlar ve diğer anyonik bileşiklerle doğrudan ilişkilidir.

Köpük oluşumunun neden olduğu etkilerin iyi bir biçimde anlaşılabilmesi için yüzey köpükleri ve iç köpükler arasındaki farkların bilinmesinde yarar vardır.

Yüzey köpükleri; köpük önleyici ajanlarla kontrol edilebilmektedir. Köpük önleyici ajanlar baz yağların içerisinde çözünmez ve yüzey gerilimleri baz yağlara oranla daha düşüktür. Baz yağların içerisinde dağılan ajanların boyutları 100 μm'den hatta 10 μm'den daha düşük olmalıdır.

İç köpükler; yağların içerisinde dağılan oldukça küçük hava kabarcıklarını ifade etmektedir. Maalesef köpük önleyici ajanların birçoğu yüzey köpüklerini stabilize etmek için iç köpüklere dönüştürmektedir. Genellikle yağlardaki hava çıkışı katkı maddeleriyle düzeltilemez hatta katkı maddelerinin ilavesiyle bu durum daha kötüleştirilir. Türbin yağları gibi hava çıkışının oldukça önemli olduğu yağlarda ise hava çıkışının mümkün olması için özel baz yağlar ve katkı maddeleri kullanılır.

Hava yağların içerisinde sadece dispersiyon halinde bulunmaz ve fiziksel olarak hacimce %9 oranına kadar çözünebilir. Bunun sonucunda kavitasyon gibi katkı maddeleriyle engellenemeyecek problemler oluşabilir.

2.3.5.1 Silikon Köpük Önleyiciler

Sıvı silikonlar özellikle lineer ve siklik polidimetilsiloksanlar düşük konsantrasyonlarda (1–100 mg kg^{-1}) dahi oldukça etkilidir. Silikonlar stabil bir dispersiyon için ilk aşmada aromatik solventlerin içerisinde çözülürler.

Diğer silikon köpük önleyiciler sahip oldukları çözünürlük ve afinite özellikleri nedeniyle yağlardan kolayca uzaklaşırlar.

2.3.5.2 Silikonsuz Köpük Önleyiciler

Günümüzde silikonsuz köpük önleyiciler birçok uygulamada kullanılmaktadır. Özellikle metal işlem proseslerinde kesme yağı olarak silikonsuz yağlar kullanılır. Çünkü bu uygulamalarda silikonlar birçok problemlere neden olur.

Silikonsuz köpük önleyicilere örnek olarak poli(etilen glikoller) (polieterler), polimetakrilatlar ve organik kopolimerler verilebilir. Ayrıca tribütilfosfatlarda köpük önleyici ajan olarak önerilmektedir.

2.3.6 Demülsifiyerler

Demülsifiyerler olmaksızın yağlama yağları suyla stabil bir emülsiyon oluşturur. Bu nedenle birçok endüstriyel yağ sirkülasyon sistemi (hidrolik, dişli, türbin ve kompresör yağları) yağlama sisteminde bulunabilecek su kontaminasyonunu ayırabilmek için mükemmel derecede demülsifiye özelliği gerektirir.

Temelde bütün yüzey aktif maddeleri uygun birer demülsifiyerdir. Günümüzde özellikle poli etilen glikoller ve diğer etoksil bileşikleri yüksek verimlerinden dolayı birçok katık paketinde bulunmaktadır.

2.3.7 Boyalar

Tanımlama veya olabilecek kaçakların belirlenmesi amacıyla bazı yağlar Uluslararası Renk İndeksine göre sınıflandırılan boyaları içermektedir ve bu maddelerin büyük çoğunluğu katıdır.

Genellikle yağlarda azo boyaları kullanılmaktadır. Ancak yakın gelecekte bu ürünler sahip oldukları kanserojenik özellikler nedeniyle kullanımdan kaldırılabilir.

Floresan boyaları ise yağların boyanmasının uygun olmadığı durumlarda UV ışığı altında kaçakların tespit edilmesi için kullanılmaktadır.

2.3.8 Aşınma (AW) ve Aşırı Basınç (EP) Katıkları

Hareket eden parçaların kaynamasını önlemek ve aşınmaları azaltmak amacıyla metal işleme sıvıları, motor yağları, hidrolik sıvılar ve greslerde aşınma ve aşırı basınç katıklarının bulunması bir zorunluluktur.

2.3.8.1 AW/EP Katıklarının Fonksiyonları

Bu katkı maddeleri sahip oldukları polar yapıları sayesinde adsorpsiyon veya kemisorpsiyonla metal yüzeylerde tabakalar oluştururlar. Sistemde başlangıçta hidrodinamik yağ filmi oluşmadığından sıcaklık artar ve AW/EP katıkları metal yüzeylerle reaksiyona girerek tribokimyasal reaksiyon tabakalarını oluştururlar. Böylece hareket eden metallerin birbirleriyle doğrudan temasları engellenmiş olur.

Tabakalar sadece fiziksel olarak adsorbe olabilen yağ asitleri gibi polar bileşiklerce oluşturulabilir. Bu tip katkılar aşınma değiştiriciler olarak isimlendirilir. Oldukça etkili ve stabil olan kimyasal ürünler (AW ve EP katıkları) ise tribokimyasal reaksiyon tabakalarını oluştururlar.

Aşınma katıkları esas olarak orta derecede strese maruz kalan sistemlerdeki aşınmaları azaltmak için dizayn edilmişlerdir. Aşırı basınç katıkları ise oldukça reaktiftir ve yüksek derecede strese maruz kalan sistemlerde oluşabilecek ciddi zararları önlemek amacıyla kullanılırlar. Tipik EP katıkları yüksek derecede reaktifliklerinden dolayı sistemlerde meydana gelen aşınmaları arttırırlar.

İki katkı grubu arasında ayrım yapmak oldukça zordur ve birçok katkı maddesi her iki grupla da ilişkilidir.

2.3.8.2 Bileşikler

2.3.8.2.1 Fosfor Bileşikleri

Orta dereceli stres koşullarında organik fosfor bileşikleri mükemmel birer aşınma katığıdır. Bu katkıların çoğu nötral veya asidik fosforik asit ester türevleri, bunların metal veya amin tuzlarıdır.

Trialkil- ve triarilfosfatlar nötral fosforik asit triesterleridir ve en çok bilinen türü trikresilfosfat (TCP)'dır. Toksikolojik nedenlerden dolayı TCP'de *o*-krezol bulunmamalıdır. Etoksil mono- ve dialkilfosforik asitler hidrofilik yapılarından dolayı polar maddeler

olduğundan oldukça etkilidirler. Triarilfosfitler ve uzun zincirli trialkilfosfitlerde bazı uygulamalarda kullanılmaktadır.

2.3.8.2.2 Kükürt ve Fosfor İçeren Bileşikler

Kükürt-fosfor bileşiklerinin en önemli ve ünlü katkı grubu çinko dialkilditiofosfatlar (ZnDTP)'dır. Alkil gruplarının yapısı ZnDTP'lerin termal, hidrolitik stabilite ve reaktivitelerini (AW/EP performansı) etkilemektedir.

ZnDTP'ler mükemmel aşınma ve aşırı basınç özellikleri dışında ayrıca etkili antioksidant ve metal pasivatörleridir. Bu multifonksiyonel özelliklerinden dolayı ZnDTP'ler oldukça etkili katık gruplarıdır. ZnDTP'nin dışında amonyum, antimon, molibden ve kurşun dialkilditiofosfatlar da bilinmektedir ancak bu bileşikler toksikolojik ve ekotoksikolojik nedenlerle günümüzde kullanılmamaktadır. MoDTP'ler sahip oldukları sürtünme azaltıcı özellikler sayesinde etkili aşınma katıklarıdır ve antioksidant özellikleri mükemmeldir.

Külsüz dialkilditiofosforik asit-O,O,S-triesterler sahip oldukları gelişmiş hidrolitik stabiliteleri sayesinde ditiofosforik asitlerin metal tuzlarından ayrılırlar. Diğer taraftan antioksidant özellikleri düşüktür. ZnDTP'e benzer olarak reaktiviteleri sahip oldukları organik içeriğe göre değişir.

Trifenilfosforotinat sahip olduğu olağan üstü termal stabilite sayesinde yüksek sıcaklık yağları için son derece uygundur.

2.3.8.2.3 Kükürt ve Azot İçeren Bileşikler

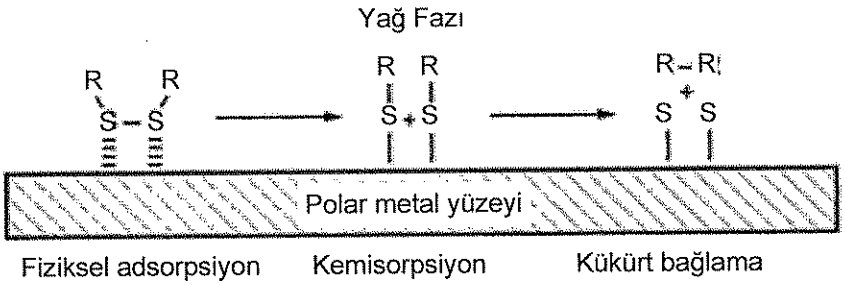
Çinko-bis(diamilditiokarbamat) ve külsüz metilen-bis(di-n-butilditiokarbamat) oldukça etkili aşırı basınç katıkları ve mükemmel antioksidantlardır. Bu temel türler dışında antimon ve tungsten türevleride kullanılmaktadır. Ditiokarbamatlar ise genellikle greslerde ve dişli yağlarında kullanılır.

Dialkil-2,5-dimerkapto-1,3,4-tidiyazol (DMTD) türevleri metal pasivatör olarak bilinmektedir ancak aşırı basınç özellikleride son derece iyidir. Tidiyazol ve ditiokarbamatların kullanımları ise yüksek fiyatları nedenyli oldukça sınırlıdır.

2.3.8.2.4 Kükürt Bileşikleri

Günümüzde elementel kükürt, mineral yağlardan imal edilen metal işleme sıvılarının aşırı basınç özelliklerini iyileştirmek için doğrudan eklenmektedir. Yağda çözünür organik kükürt bileşiklerinin genel formülü $R\text{-}S_x\text{-}R$'dir.

Temel olarak inaktif ve aktif kükürt taşıyıcıları arasında bir ayrım yapılabilir. Baskın olarak disülfit köprülerinden oluşan inaktif tipler kısmen stabil C-S bağlarına sahiptir. Pentasülfitler gibi aktif formlar ise oldukça reaktiftir. Aşırı basınç koşullarında kükürt taşıyıcılarının mekanizması fiziksel adsorpsiyonla başlar ve bunu kemisorpsiyon izler. Ardından kükürt ayrılarak metal yüzeyleriyle reaksiyona girer. Genellikle bu reaksiyon 600 °C'nin üzerinde gerçekleşir. Aşırı baınç koşullarında aşınma önleyici tabakalar yok olduğunda bu reaksiyon tabakası kaynamayı engeller. Şekil 2.7'de aşırı basınç koşullarında kükürt taşıyıcılarının mekanizması görülmektedir.



Şekil 2.7 Aşırı basınç koşullarında kükürt taşıyıcılarının mekanizması (Mang ve Dresel, 2007)

Kükürtlü hidrokarbonlar, olefinlerin elemental kükürtle H_2S varlığında sülfürizasyonu, diklorodisülfitle raksiyonu veya merkaptanların disülfitlere oksidasyonu sonucunda oluşurlar. İlk metotla kükürt içeriği %45'e kadar varan ürünler elde edilebilir. Diğer metotlar ise dişli yağları ve kesme sıvılarında kullanılan inaktif kükürt taşıyıcılarını oluşturur.

2.3.8.2.5 Pasif Aşırı Basıç Katkıları (PEP)

Sülfonatlar, özellikle kalsiyum ve sodyum tuzları aktif kükürt taşıyıcılarla birlikte oldukça yüksek taşıma kapasitesine sahip metal işlem sıvılarının üretilmesi için kullanılır.

2.3.8.2.6 Klorlu Bileşikler

Klor bileşikleri metal yüzeyleri nem ve yüksek basınç altında dahi metal klorid filmiyle kaplayabilmektedir. Bu nedenle aşınma ve aşırı basınç özellikleri son derece iyidir.

Klorlu kullanılmış sıvıların bertarafındaki çevresel ve toksikolojik kaygılar nedeniyle metal işleme sıvılarındaki klorlu bileşikler yerlerini başka bileşiklere bırakmaktadır. Çünkü

kullanılmış yağların bertarafında yanma sıcaklıkları yeteri kadar yüksek olmadığında hidrojen kloritler oldukça toksik dioksinlerin oluşumuna neden olur.

Tipik katkılar %35–70 klor içerikli klorlu parafinler ve 10–20 karbon atomunun bulunduğu hidrokarbon bazlı klorlu kükürt taşıyıcılarıdır.

2.3.8.2.7 Katı Bileşikler

Grafit ve molibden disulfit tozları yüksek termal stabiliteleri nedeniyle oldukça yüksek sıcaklıklarda kullanılan yağlara eklenirler. Diğer bileşikler greslerde kullanılan politetrafloroeten, kalsiyum hidroksit ve çinko sülfittir.

2.3.9 Sürtünme Değiştiriciler (FM)

Hidrodinamik sürtünme sadece düşük sürtünme katsayısı ve viskozite değerine sahip baz yağlarla azaltılabilir. Titreme ve gürültüye neden olan sürtünme kuvvetlerini azaltmak için mutlaka sürtünme değiştiriciler kullanılmalıdır. Bu bileşikler aşınma ve aşırı basınç katıklarının aktif olmadığı sıcaklıklarda ince monomoleküler tabaka oluşturarak sürtünmeleri azaltır.

Sürtünme değiştiriciler sahip oldukları fonksiyonlara göre sınıflandırılabilir: mekanik olarak çalışanlar (molibden disülfit, grafit, PTFE, poliamid, florlu grafitler), adsorpsiyon tabakası oluşturanlar (uzun zincirli karboksilik asitler, yağ asit esterleri, eterler, alkoller, aminler, amidler, imitler), tribokimyasal reaksiyon tabakası oluşturanlar (doymuş yağ asitleri, fosforik ve tiofosforik asit esterler, kükürtlü yağ asitleri) ve organometalik bileşikler (molibden ditiofosfatlar, molibden ditiokarbamatlar, ZnDTP ile molibdenin sinerjistik karışımları, bakır içeren organik bileşikler).

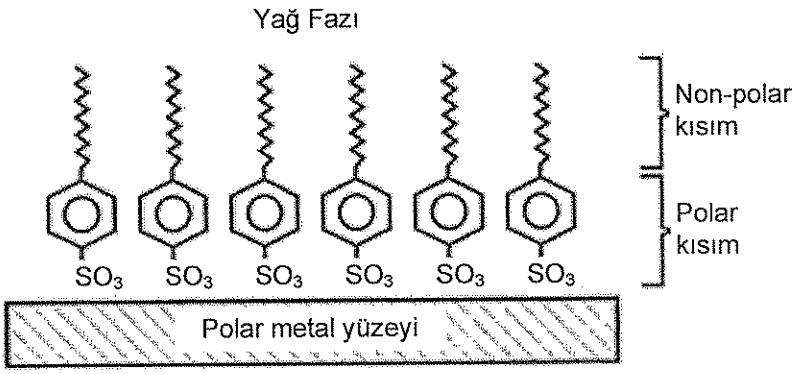
2.3.10 Korozyon İnhibitörleri

Korozyon inhibitörleri metal yüzeyleri oksijen, nem ve agresif ürünlerden korumak için bütün yağlarda kullanılmaktadır. Baz yağın kendisi metal yüzeylerin üzerinde bir çeşit koruyucu tabaka oluşturur ancak bu yeterli değildir. Bundan dolayı oldukça etkili antikorozyon katkılarının yağlarda kullanılması gerekir.

2.3.10.1 Korozyon İnhibitörlerinin Mekanizması

Antikorozyon katkılarının mekanizması oldukça basittir. Uzun alkil zincirli ve polar gruplu moleküller metal yüzeylere adsorbe olarak hidrofobik bir tabaka oluşturur. Adsorpsiyon

mekanizması polar antikorozyon katkılarıyla metal yüzeyleri arasındaki fiziksel veya kimyasal etkileşimin bir sonucudur. Şekil 2.8'de pas önleyicilerin fonksiyonu gösterilmektedir.



Şekil 2.8 Pas önleyicilerin fonsiyonu (Mang ve Dresel, 2007)

Yüksek yüzey aktivitesi nedeniyle, antikorozyon katkıları aşınma ve aşırı basınç katkıları gibi diğer polar gruplarla rekabet halindedir ve bu durum verimlerini bir miktar azaltabilir.

Korozyon inhibitörleri pas önleyici katkılar ve metal pasivatörleri olarak iki ana gruba ayrılabilir.

2.3.10.2 Paslanma Önleyici Katkılar (Demirli Metaller)

2.3.10.2.1 Sülfonatlar

Petrol sülfonatları beyaz yağların üretimi sırasında yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Düşük ağırlıklı sodyum sülfonatlar su bazlı metal işleme sıvılarında, motor yağlarında ve pas önleyicilerde emülsifiyer ve deterjan olarak kullanılmaktadır. Yüksek moleküler ağırlıklı sülfonatlar ise oldukça etkili korozyon inhibitörleridir.

Günümüzde yüksek maliyetlerine rağmen tercihen sentetik alkilbenzen sülfonatlar kullanılmaktadır. Bu ürünler monoalkilbenzensülfonik asitlerin dialkilbenzensülfonik asitlerle metal hidroksitlerin varlığında reaksiyona girmesiyle oluşur.

Nötral veya hafif bazik (100–400 mg KOH g^{-1}) özellikteki sülfonatlar motor yağı formülasyonlarında önemli bir role sahiptir. Hem deterjan özelliği gösterirler hem de asidik

oksidasyon ürünlerini nötralize ederler. Bunlara ilave olarak ayrıca metal işleme sıvılarında pasif aşırı basınç katığı görevi görürler.

2.3.10.2.2 Karboksilik Asit Türevleri

Günümüzde birçok farklı uzun zincirli karboksilik asit türevleri korozyon inhibitörü olarak tavsiye edilmektedir. Bunun sebebi karboksilik grupların polar parçalar gibi davranarak metal yüzeylere kolayca adsorbe olabilmesidir.

Ayrıca lanolin, lanolin yağ asitleri tuzlarının sülfonatlarla karışımları ve okside parafinler pas koruyucu olarak kullanılmaktadır.

Çinko naftenatlar özellikle greslerde kullanılmaktadır. Kurşun naftenatlar ise toksikolojik kaygılar nedeniyle günümüzde artık kullanılmamaktadır.

Alkali süksinik asitler, bunların esterleri ve amidleri oldukça etkilidir. Bu nedenle tercihen türbin yağlarında ve hidrolik sıvılarda kullanılırlar.

Yaygın olarak kullanılan diğer gruplar ise doymuş ve doymamış yağ asitlerinin alkilaminler ile reaksiyonu sonucunda oluşan amidler ve imitlerdir. Bu tipin en tanınmış ürünü olan N-açilsarkosin ise imidazol türevleriyle güçlü bir sinerjistik etki gösterir.

2.3.10.2.3 Diğer Korozyon İnhibitörleri

Bu gruptaki inhibitörlerin metal yüzeylere karşı olan afinitesi oldukça fazladır ve buhar basınçları kısmen yüksektir. Bu uygulama için en çok kullanılan grup aminlerdir. Diğer grup ise düşük moleküler ağırlıklı karbonik asitler ($n\text{-}C_8 - n\text{-}C_{10}$) dir.

2.3.10.3 Metal Pasivatörler

Metal pasivatörleri üç gruba ayrılmaktadır; film oluşturan bileşikler, kompleks oluşturan ajanlar ve kükürt gidericiler.

Film oluşturan bileşiklerin temel fonksiyonu demir olmayan metal yüzeylerde koruyucu bir tabaka oluşturmaktır. Kompleks oluşturan ajanlar ise katalitik aktiviteyi oldukça azaltarak yağda çözünür kompleksler meydana getirirler. Ve kükürt gidericilerde korozif kükürtlerle reaksiyona girerek moleküler yapılarına alırlar.

Metal pasivatörler antioksidantlarla birlikte güçlü sinerjistik etkiler göstermektedir. Bu nedenle bu katkı maddeleri hemen hemen bütün modern yağ formüllerinde kullanılmaktadır. En çok kullanılan metal pasivatörleri benzotriazol ve tolütriazol'dir.

2-merkaptobenzotiyazol ise oldukça etkili film oluşturan bir pasivatör olup, kükürt giderici gibi de davranarak alkil-kükürt-tidiazol bağlarını meydana getirmektedir. Çinko dialkilditiofosfatlar ve dialkilditiokarbamatlar aşırı basınç ve aşınma özellikleri dışında metal pasivatör özelliklerine de sahiptirler (Mang ve Dresel, 2007).

3. ATIK YAĞLAR

Yağlama yağlarının nitelikleri kullanımla ve zaman içindeki eskime süreciyle değişmektedir. Ayrıca yağlar kullanımları sırasında dış maddelercede kontamine edilir. Bu kontaminasyon, yağların kalitesindeki değişimin bir nedenidir ve nihayet kullanılan yağların değiştirilmesine sebep olur ve daha sonra da bu dış maddeleri içeren atık yağların oluşumuna yol açar.

Yağların değiştirilmesine sebep olan olaylar aşağıdaki gibidir:

- Oksidasyon,
- Termal parçalanma,
- Kimyasal reaksiyonlar.

Bu olaylar baz yağ ve katkı maddelerini etkileyerek, yağlama performansını değiştirirler ve bu nedenle yağların değiştirilmeleri gerekir. Atık yağlar metalik safsızlıklar, metalik olmayan safsızlıklar, su ve nem, karbonlu partiküller, yakıtlar, bozulmuş katkılar ve yan ürünler, kimyasal kirleticiler ve PAH'ları içerebilir.

Sektörlere ve yağların kullanım alanlarına bağlı olarak oluşan atık yağların miktarları da değişiklik gösterir. Örneğin benzinli ve dizel motorlarda kullanılan motor yağlarının yaklaşık olarak %55–65'i atık motor yağı olarak ortaya çıkarken, geri kalanı kullanım sırasında tüketilir. Denizcilik sektöründe gemilerde kullanılan motor yağlarının çoğunluğu ise yakıtla birlikte yanmaktadır. Dolayısıyla, bu sektördeki toplama kapasitesi oldukça düşüktür.

3.1 Atık Yağların Tanımı ve Özellikleri

3.1.1 AB Mevzuatınca Tanımlama

Tehlikeli atıklar hakkındaki Direktif 91/689/EWG uyarınca atık, örneğin şu durumlarda ise tehlikeli olarak tanımlanır.

- Çabuk tutuşabilir özellikte ise,
- Zararlı ise,
- Toksik ise,
- Kanserojen ise,
- Korozif ise vs.

Bu tanımlamalar şu kaynaklardan gelen atıkları içerir:

- Endüstriyel kimyasal işlemler,
- Yağ rafinerisi,
- Metal işlemleri,
- Çözücüler,
- Atık yağlar, vs.

Dolayısıyla, bütün atık yağlar aslında tehlikeli atıkdırlar. Atık Yağların Bertarafı hakkındaki AB Direktifi 75/439/EEC amaçları için aşağıdaki tanımlamaları kullanmaktadır:

Atık Yağlar; amaçlanan orijinal kullanımına uygunsuz hale gelen herhangi bir mineral-içerikli katı yağ veya endüstriyel yağ, özellikle kullanılmış yakma motor yağları, şanzıman yağları, yağlayıcı mineral katı yağlar, türbin yağları ve hidrolik yağlardır.

Dolayısıyla taşıma tankında atık içeren yağlar, depolama tankı ve fıçı temizleme emülsiyonları ve su–yağ karışımlarını kapsamaz.

50 ppm'den fazla PCB/PCT içeren atık yağlar PCB/PCT direktiflerine tabidir.

3.1.2 Ülkemiz Mevzuatına Göre Tanımlama

Atık yağ; kullanılmış benzinli motor, dizel motor, şanzuman ve diferansiyel, transmisyon, gres ve diğer özel taşıt yağları ile hidrolik sistem, türbin ve kompresör, kızak, açık-kapalı dişli, sirkülasyon, metal kesme ve işleme, metal çekme, tekstil, ısıl işlem, ısı transfer, izolasyon ve koruyucu, izolasyon, trafo, kalıp, buhar silindir, pnömatik sistem koruyucu, gıda ve ilaç endüstrisi, kağıt makinesi, yatak ve diğer özel endüstriyel yağlar ve endüstriyel gresler, kullanılmış kalınlaştırıcı, koruyucu, temizleyici ve benzeri özel müstahzarlar ve kullanıma uygun olmayan yağ ürünleridir.

"Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği"nde atık yağ tanımı içinde yer alırken yeni düzenlenen yönetmelikte atık yağ tanımı içinde yer almayan atıklar: hidrolik fren, antifiriz, gres ve diğer özel taşıt yağlarıdır.

Atık yağlar sahip oldukları kirletici parametrelerinin miktarlarına göre kategorilere ayrılmıştır. Kategorisi belirlenen atık yağlar ise yönetmelikte belirtilen uygulamalara göre işlenir.

I. Kategori Atık Yağ; bu kategoride yer alan atık yağlardaki PCB, toplam halojen ve ağır metal gibi kirleticiler Çizelge 3.1'de verilen sınır değerlerin altındadır. Bu kategorideki atık yağların öncelikle rejenerasyon ve rafinasyon yolu ile geri kazanımlarının sağlanması gerekmektedir. Bu kategorideki yağlar 21. maddede belirtilen koşullar nedeniyle enerji geri kazanımı amacıyla kullanılabilir (**MADDE 21** – II. kategori atık yağlar ile I. kategori atık yağların geri kazanım işlemleri sonucunda ürün kalitesi tutturulamayan atık yağlar, enerji geri kazanımı amacıyla mevcut yakıta ilave edilerek kullanılabilir).

II. Kategori Atık Yağ; bu kategorideki atık yağlar T.C. Çevre ve Orman Bakanlığından lisans almış tesislerde enerji geri kazanımı amacıyla kullanıma uygun atık yağlardır. Ancak klorür, toplam halojen ve PCB parametreleri aşılmayan endüstriyel atık yağların rejenerasyon ve rafinasyon yoluyla geri kazanımı mümkündür.

III. Kategori Atık Yağ; bu kategoride yer alan atık yağlardaki ağır metaller Çizelge 3.1'de verilen sınır değerlerin üzerindedir. Klorür ile toplam halojenler 2000 ppm'in, PCB ise 50 ppm'in üzerindedir. Rejenerasyon ve rafinasyona uygun olmayan, yakıt olarak kullanılması insan ve çevre sağlığı açısından risk yaratan ve lisanslı tehlikeli atık yakma tesislerinde yakılarak zararsız hale getirilmesi gereken atık yağlardır.

Çizelge 3.1 Yönetmeliğe göre atık yağ kategorileri ve uygulamaları (Schwetje vd., 2007)

Kirleticiler	Müsade edilen sınır değerleri (I. Kategori Atık Yağ)	Müsade edilen sınır değerleri (II. Kategori Atık Yağ)	Müsade edilen sınır değerleri (III. Kategori Atık Yağ)
Arsenik	< 5 ppm	Max. 5 ppm	> 5 ppm
Kadmiyum	< 2 ppm	Max. 2 ppm	> 2 ppm
Krom	< 10 ppm	Max. 10 ppm	> 10 ppm
Klorür	Max. 200 ppm	Max. 2000 ppm	> 2000 ppm
Kurşun	< 100 ppm	Max. 100 ppm	> 100 ppm
Toplam halojenler	Max. 200 ppm	Max. 2000	> 2000 ppm
Poliklorlubifeniller (PCB)(1)	Max. 10 ppm	Max. 50 ppm	> 50 ppm
Parlama noktası	Min. 38 °C	Min. 38 °C	-
Uygulama	Yeniden rafine etme ve arıtma yoluyla yağ elde etme veya Bakanlık tarafından belgelendirilen tesislerde ek yakıt olarak kullanılma.	Bakanlık tarafından belgelendirilen tesislerde ek yakıt olarak kullanılma veya gerekli koşulları sağlaması halinde tekrar rafine etme.	Tehlikeli atık bertaraf tesislerinde bertaraf.

(1) Atık yağlarda PCB analizi TS EN 12766-1, TS EN 12766-2, TS EN 12766-3, izolasyon sıvılarında ise TS EN 61619'a göre yapılacaktır. PCB ölçümleri Bakanlığın uygun bulması halinde sektörel bazda yapılabilir.

3.1.3 Avrupa Atık Listesine (ELW) Göre Tanımlamalar

Avrupa Atık Listesi olarak adlandırılan Komisyon Kararı 2000/532/EC, tehlikeli madde olarak atık yağları ve yağ içeren atıkları kapsar ve dolayısıyla yıldız işaretiyle işaretlidir. Avrupa ve Ülkemiz mevzuatına göre, yağ içeren atıklar atık yağ olarak tanımlanmaz.

3.1.3.1 Tüm Atık Yağlar ve Yağ İçeren Atıkların Listesi

1) Sondaj Çamurları ve Diğer Sondaj Atıkları:

01 05 04 İçme suyu sondaj çamurları ve atıkları

01 05 05* Yağ içeren sondaj çamurları ve atıkları

2) Petrol Rafine Atıkları:

05 01 05* Yağ tabakaları

05 01 06* İşletme ya da ekipman bakım çalışmalarında oluşan yağlı çamur

05 01 12* Yağ içeren asitler

3) Matbaacılık İşlemlerinden Kaynaklanan Atıklar:

08 03 19* Dağıtıcı Yağ

4) Alüminyum Isıl Metalurjisinden Kaynaklanan Atıklar:

10 03 27* Soğutma suyundan kaynaklanan yağ içerikli atıklar

5) Kurşun Isıl Metalurjisinden Kaynaklanan Atıklar:

10 04 09* Yağ içerikli soğutma suyu arıtma atıkları

6) Çinko Isıl Metalurjisinden Kaynaklanan Atıklar:

10 05 08* Yağ içerikli soğutma suyu arıtma atıkları

7) Bakır Isıl Metalurjisinden Kaynaklanan Atıklar:

10 06 09* Yağ içeren soğutma suyu arıtma atıkları

8) Gümüş, Altın ve Platin Isıl Metalurjisinden Kaynaklanan Atıklar:

10 07 07* Yağ içeren soğutma suyu arıtma atıkları

9) Diğer Demir Olmayan Isıl Metalurjisinden Kaynaklanan Atıklar:

10 08 19* Yağ içeren soğutma suyu arıtma atıkları

10) Metallerin ve Plastiklerin Mekanik Olarak Biçimlenmesi ve Fiziki ve Mekanik Olarak Yüzey İşlenmesinden Kaynaklanan Atıklar:

12 01 06* Halojen içeren madeni bazlı talaşlı imalat yağları (emülsiyon ve solüsyonlar hariç)

12 01 07* Halojen içermeyen madeni bazlı talaşlı imalat yağları (emülsiyon ve solüsyonlar hariç)

12 01 08* Halojen içeren talaşlı imalat emülsiyon ve solüsyonları

12 01 09* Halojen içermeyen talaşlı imalat emülsiyon ve solüsyonları

12 01 10* Sentetik talaşlı imalat yağları

12 01 19* Biyolojik olarak kolay bozunur talaşlı imalat yağı

11) Yağ Ve Sıvı Yakıt Atıkları

13 01 01* PCB' ler içeren hidrolik yağlar

13 01 04* Klor içeren emülsiyonlar

13 01 05* Klor içermeyen emülsiyonlar

13 01 09* Mineral esaslı klor içeren hidrolik yağlar

13 01 10* Mineral esaslı klor içermeyen hidrolik yağlar

13 01 11* Sentetik hidrolik yağlar

13 01 12* Kolayca biyolojik olarak bozunabilir hidrolik yağlar

13 01 13* Diğer hidrolik yağlar

12) Atık makine, Şanzuman ve Yağlama Yağları

13 02 04* Mineral esaslı klor içeren motor, şanzuman ve yağlama yağları

13 02 05* Mineral esaslı klor içermeyen motor, şanzuman ve yağlama yağları

13 02 06* Sentetik motor, şanzuman ve yağlama yağları

13 02 07* Kolayca biyolojik olarak bozunabilir motor, şanzuman ve yağlama yağları

13 02 08* Diğer motor, şanzuman ve yağlama yapları

13) Atık Yalıtım ve Isı İletim Yağları

13 03 01* PCB' ler içeren yalıtım ya da ısı iletim yağları

13 03 06* 13 03 01 dışındaki mineral esaslı klor içeren yalıtım ve ısı iletim yağları

13 03 07* Mineral esaslı klor içermeyen yalıtım ve ısı iletim yağları

13 03 08* Sentetik yalıtım ve ısı iletim yağları

13 03 09* Kolayca biyolojik olarak bozunabilir yalıtım ve ısı iletim yağları

13 03 10* Diğer yalıtım ve ısı iletim yağları

14) Sintine Yağları

13 04 01* İç su yolu denizciliğinden kaynaklanan sintine yağları

13 04 02* İskele kanalizasyonlarından kaynaklanan sintine yağları

13 04 03* Diğer denizcilik seferlerinden kaynaklanan sintine yağları

15) Yağ/Su Separatörü İçerikleri

13 05 01* Kum odacığı ve yağ/su ayırıcısından çıkan katı maddeler

13 05 02* Yağ/su ayırıcısından çıkan çamurlar

13 05 03* Yağ tutucu çamurları

13 05 06* Yağ/su ayırıcılarından çıkan yağ

13 05 07* Yağ/su ayırıcılarından çıkan yağlı su

13 05 08* Kum odacığından ve yağ/su ayırıcılarından çıkan karışık atıklar

16) Sıvı Yakıtların Atıkları

13 07 01* Fuel-oil ve mazot

13 07 02* Benzin (petrol)

13 07 03* Diğer yakıtlar (karışımlar dahil)

17) Başka bir şekilde tanımlanmamış yağ atıkları

13 08 01* Tuz arıtma çamurları ya da emülsiyonları

13 08 02* Diğer emülsiyonları

13 08 99* Başka bir şekilde tanımlanmamış atıklar

18) Nakliye Tankı, Depolama Tankı ve Varil Temizleme' den Kaynaklanan Atıklar

16 07 08* Yağ içeren atıklar

19) Atıkların Fiziki/Kimyasal İşlenmesinden Kaynaklanan Atıklar:

19 02 07* Ayrışmadan oluşan yağ ve konsantrasyonlar

19 02 08* Tehlikeli maddeler içeren sıvı patlayabilir atıklar

19 02 10 19 02 08 ve 19 02 09' un haricindeki yanıcı maddeler

20) Belediye Atıkları (Evsel Atıklar ve Benzer Ticari, Endüstriyel ve Kurumsal Atıklar) Ayrı Toplanmış Fraksiyonlar Dahil

20 01 26* 20 01 25 dışındaki sıvı ve katı yağlar

Geri kazanıma uygun olan atık yağlar ve kodları aşağıdaki gibidir:

13 01 10* Mineral esaslı klor içermeyen hidrolik yağlar

13 02 05* Mineral esaslı klor içermeyen motor, şanzıman ve yağlama yağları

13 02 06* Sentetik motor, şanzıman ve yağlama yağları

13 02 08* Diğer motor, şanzıman ve yağlama yağları

13 03 07* Mineral esaslı klor içermeyen yalıtım ve ısı iletim yağları

Atık yağ geri kazanımının ekonomik açıdan uygulanabilirliğinin sağlanması ve iyi kalitede baz yağ elde edilebilmesi için atık yağların cinslerine göre ayrı olarak toplanması gerekir. Dünya genelinde uygulanan atık yağ toplama sistemleri ise bu yöndedir.

Geri kazanıma uygun olmayan atık yağlar ve kodları aşağıdaki gibidir:

12 01 19* Biyolojik olarak kolay bozunur talaşlı imalat yağı

13 01 12* Kolayca biyolojik olarak bozunabilir hidrolik yağlar

13 02 07* Kolayca biyolojik olarak bozunabilir motor, şanzıman ve yağlama yağları

13 03 09* Kolayca biyolojik olarak bozunabilir yalıtım ve ısı iletim yağları

Biyolojik olarak kolay çözünebilir yağlar stabil değildirler ve bu nedenle baz yağın kalitesini etkilerler.

12 01 06* Halojen içeren madeni bazlı talaşlı imalat yağları (emülsiyon ve solüsyonlar hariç)

12 01 07* Halojen içermeyen madeni bazlı talaşlı imalat yağları (emülsiyon ve solüsyonlar hariç)

12 01 10* Sentetik talaşlı imalat yağları

Metaller ve plastiklerin işlenmesinden kaynaklanan atık yağlar içerdikleri kirleticilerden dolayı genellikle stabil değildirler ve baz yağların kalitesini etkileyebilirler. Bu tip yağlar ve kodlar aşağıdaki gibidir.

13 03 08* Sentetik yalıtım ve ısı iletim yağları

13 03 10* Diğer yalıtım ve ısı iletim yağları

3.2 Atık Yağların Kaynakları

Atık yağ üreten sektörler dört ana bölüme ayrılabilir.

Bunlar;

- Taşıma ve lojistik,
- Enerji,
- Endüstriyel üretim:
    - Otomotiv endüstrisi,
    - İnşaat projeleri,
    - Madencilik endüstrisi,
    - Kimya endüstrisi,
    - Makina imalat endüstrisi.
- İmalat sanayi, vs.

Analiz yapılmaksızın atık yağların geri kazanım veya bertaraf işlemlerini belirleyebilmek için, atık yağ kaynaklarının bilinmesi oldukça önemlidir. Atık yağ grupları kullanıldıkları yerlere göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

Hidrolik yağlar ve transformatör yağları:

- Kimya endüstrisi
- İmalat sanayi
- Madencilik endüstrisi ve elektrik kaynağı

- Transformatörler ve trafolar
  - Yoğunlukları sıvıdan viskoza değişmektedir.
  - Ateş alabilir özelliktedirler.

Makine yağları, türbin yağları ve motor yağları:

- İmalat sanayi,
- Otomobil atölyeleri,
- Petrol istasyonları,
- Elektrik kaynakları,
  - Yoğunlukları düşüktür.
  - Çeşitli kirleticileri bulundurma ihtimalleri yüksektir.

İzolasyon ve ısı iletim yağları:

- Kimya endüstrisi,
- İmalat sanayi,
- Madencilik endüstrisi ve elektrik kaynakları,
- Transformatör istasyonları ve trafolar,
  - Sentetik veya mineral içerikli yağlardır.
  - Kısmen biyolojik olarak parçalanabilirler.
  - Yoğunlukları sıvıdan viskoza değişmektedir.

Klorlu veya klorsuz makine yağları:

- Metal şekillendirme endüstrisi ve atölyeler,
- Metallerin yüzey işlemleri,
  - Aşınma ve metal parçacıkları içerebilirler.
  - Yoğunlukları sıvıdan yarı sıvıya değişmektedir.

3.3 Atık Yağların Çevreye Etkileri

Atık yağlar sahip oldukları organik kirleticiler, zamanla bozunan katkı maddeleri, yağın temas ettiği ekipmanlarda zamanla meydana gelen aşınmalar, pas vb. etkenler nedeniyle tehlikeli özelliklere sahip olmaktadır. Atık yağlar deterjanlar, fosfatlar ve bunun yanında kurşun, çinko, baryum, kadmiyum, civa, krom, arsenik ve vanadyum gibi ağır metaller içerirler.

3.3.1 Sulara Etkisi

Su kaynaklarının atık yağlarla kirlenmesi durumunda, yağlar yüzeye çıkarak güneş ışığını engelleyen bir tabaka oluştururlar. Bu durum fotosentezi azaltırken, oksijen dengesinide bozar. Bunun sonucunda su ortamındaki besin zincirinde yer alan balıkların, kabukluların ve diğer canlı organizmaların ihtiyacı olan oksijen tüketilir. 30–50 ppm. yağlı su balıkları öldürebilecek kadar toksiktir. Ayrıca larva fazındaki su canlıları atık yağların içerdiği toksik maddelere karşı oldukça hassastır. Toksinler, besin zincirinde yer alarak insanlara kadar ulaşabilir.

Atık yağlar çöplerle karıştırılırsa, çöp depolama alanlarında oluşan sızıntı sularında yoğun bir kirlilik yükü oluşur, sızıntı suyunun arıtımı daha da güçleşir. Kanalizasyon sistemine dökülmesi durumunda ise kanalizasyon borularını ve fosseptik çukurlarını tahrip eder.

Kuşlar sulardaki yağ kirliliğinden çok etkilenirler. Göç esnasında göçmen kuşları sakin sular ararlar ve yağ kaplı sular da sakin sular olarak görünür. Bu durum kuşların suya konmasıyla ölümlerine neden olur. Kuşlar gagaları ile tüyleri üzerindeki yağları temizlerken yüksek oranda zararlı maddeleri de alırlar ve birkaç gün içinde ölürler.

Atık yağlar ile kirlenmiş suların insanlar tarafından içilmesi ise ciddi sağlık problemlerine neden olabilir.

3.3.2 Toprağa Etkisi

Toprağa dökülen kullanılmış yağlar, bitkileri tahrip eder, toprak ürünlerinin azalmasına neden olur. Kullanılmış yağlar yüksek miktarda kurşun, arsenik, kadmiyum ve krom gibi ağır metaller içerebilir ve toprakta birikebilir. Bitkiler, yüksek konsantrasyondaki ağır metalleri absorbe ederler. Topraktaki besin zincirinde birikerek insanların zehirlenmesine dahi neden olurlar.

3.3.3 Havaya Etkisi

Atık yağların yakılması sonucunda, yağlarda bulunan Pb, Ca, Mg, Zn, Al, Cr, Cu, Fe, K, sülfür, azot, fosfor, klor ve brom gibi maddelerden dolayı NO_X, N_2O, SO_2, P_2O_5 ve bazı halojenli asitler oluşmaktadır.

Kullanılmış atık yağların yakılması neticesinde tüm ağır fosil yakıtlarında olduğu gibi polisiklik aromatik bileşikler de oluşur.

3.3.4 Yanma Tehlikesi

Güvenlik açısından atık yağlar parlayıcı maddeler sınıfında olmamakla birlikte yanıcı özelliğe sahiptirler. Yangın söndürme araçları olarak köpük ve kuru kimyasal tozlar kullanılmalıdır. Karbondioksitli yangın söndürücülerle kum ve toprak ise sadece küçük yangınlar için uygundur. Basınçlı su kullanımı uygun değildir ve halon gazlı söndürücüler çevre kirliliğine yol açtıkları için tavsiye edilmezler.

Kapalı alanlarda yangınla mücadele ederken koruyucu giysiler ve basınçlı hava ile beslenen soluma cihazları kullanılmalıdır.

3.3.5 Kaza ve Yayılmalarda Çevre Koruması

Atık yağların toplanması, taşınması veya depolanması esnasında olabilecek herhangi bir kaza veya yayılmaya karşılık çevrenin korunması açısından yağın kanalizasyona, kanallara ve nehirlere karışması kum, toprak veya uygun bir bariyerle engellenmelidir. Bunun mümkün olmadığı hallerde acilen yerel yönetimlere haber verilmesi gerekmektedir.

3.3.5.1 Az Miktardaki Döküntüler

Atık yağlar absorban malzemeye (talaş, perlit, kum, toprak veya özel emici malzeme) emdirilerek, Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği kapsamında bertaraf edilmek üzere ikaz etiketli kaplara doldurulmalı ve yönetmelik gereğince bertaraf edilmelidir.

3.3.5.2 Çok Miktardaki Döküntüler

Atık yağların çevreye karışması; kum, toprak, talaş veya benzeri malzemelerle engellenmelidir. Atık yağlar doğrudan veya uygun emiciler kullanılarak dökülen alandan geri alınmalıdır. Eğer toprak zemin üzerine de bulaşma varsa mevcut sahada kontamine olmuş kısım sıyrılarak temizlenmelidir. Ve az miktardaki döküntülerde olduğu gibi Teklikeli

Atıkların Kontrolü Yönetmeliği kapsamında bertaraf edilmek üzere ikaz etiketli kaplara doldurulmalı ve yönetmelik gereğince bertaraf edilmelidir (Schwetje vd., 2007).

4. AVRUPA' DA MEVCUT DURUM

4.1 Yağ Üretim ve Tüketim Miktarları

Mineral veya sentetik baz yağlardan imal edilen yağlama yağları teknolojik açıdan gelişmiş ekonomilerde kendilerine değişik uygulama alanları bulmaktadır. Bu yağlar genel kullanım alanlarından özel uygulamalara kadar birçok alanda vazife görmektedir.

Günümüzde her yıl Avrupa'da ortalama olarak 7.4 milyon ton yağlama yağı üretilmektedir. Üretilen bu yağların %72'si iç piyasada tüketilirken, %28'i dış ülkelere ihraç edilmektedir.

Avrupa'da kişi başına düşen ortalama yağ kullanım miktarı 12 kg'dır. Toplam tüketimin en fazla olduğu ülke ise 1.1 milyon ton ile Almanya'dır.

Almanya, Avrupa'da ki en büyük nüfusa sahip ülkedir ve gayri safi yurtiçi hasılası 2 241.0 milyar euro'dur. Ülkedeki çelik üretimi 44.5 milyon ton olup, taşıt sayısı 5.5 milyon civarındadır. Nüfus yoğunluğu, taşıt sayısı ve endüstrileşmenin getirdiği sebepler yağ tüketiminin artmasına sebep olmuştur.

Çizelge 4.1 Avrupa Birliğinde yıllara göre yağlama yağı tüketimi ve ihracat dağılımı (*Europalub*, 2006)

Yıl	Tüketim		İhracat		Toplam
	1 000 ton	%	1 000 ton	%	1 000 ton
1993	5 076	71.9	1 988	28.1	7 064
1994	5 195	70.8	2 147	29.2	7 342
1995	5 362	72.0	2 085	28.0	7 447
1996	5 233	71.9	2 047	28.1	7 280
1997	5 298	70.5	2 222	29.5	7 520
1998	5 297	74.0	1 857	26.0	7 154
1999	5 302	72.4	2 023	27.6	7 325
2000	5 316	76.2	1 659	23.8	6 975
2001	5 136	70.4	2 157	29.6	7 293
2002	5 091	69.9	2 196	30.1	7 287
2003	5 777	74.9	1 935	25.1	7 712
2004	5 661	72.7	2 126	27.3	7 787
2005	5 641	72.9	2 098	27.1	7 739

Çizelge 4.2 Yıllara göre tüketilen madeni yağ ve kişi başına düşen kullanım miktarları

Ülke	2005 Yağ miktarı (ton)	2006 Yağ miktarı (ton)	Nüfus (1000 kişi)	Kişi başına düşen yağ kullanım miktarı (kg yağ/kişi)
Avusturya	80 005	78 586	8 233	9,5
Belçika	138 781	141 709	10 473	13,5
Danimarka	67 625	69 745	5 419	12,9
Finlandiya	79 105	79 242	5 245	15,1
Fransa	752 016	733 253	62 702	11,7
Almanya	997 723	1 116 641	82 464	13,5
İtalya	585 905	577 740	58 530	9,9
Hollanda	130 126	123 160	16 316	7,6
Portekiz	88 134	81 173	10 549	7,7
İspanya	515 600	503 200	43 398	11,6
İsveç	149 917	148 498	9 030	16,5
İngiltere	848 900	865 800	60 218	14,4
Diğer Avrupa Birliği Ülkeleri (Yunanistan, İrlanda ve Lüksemburg)	132 230	134 390	17 149	7,8
İsviçre	72 388	67 665	7 501	9

Avrupa'da yağlama yağları tüketiminin %80'ni Almanya, Fransa, İngiltere, İtalya ve İspanya'da gerçekleşmektedir. Bu ülkeler sahip oldukları endüstriyel prosesler dışında Avrupa nüfusunun %63'ne sahiptirler.

Avrupa genelinde toplam 352 adet yağ ve 82 adet gres fabrikası bulunmaktadır. Bu tesislerle Avrupa'nın yağ ihtiyacının tamamı karşılanabilmektedir. Bu tesislerin % 82'si Almanya, Fransa, İngiltere, İtalya ve İspanya'da bulunmaktadır. Çizelge 4.3'de Avrupa'daki yağ ve gres üreticilerinin ülkelere göre sayıları verilmiştir.

Çizelge 4.3 Avrupa' da ki yağ ve gres üreticileri (*Europalub*, 2006)

	Yağlama Yağı Üreticileri (adet)	Gres Üreticileri (adet)
Avusturya	6	3
Belçika	16	4
Danimarka	5	1
Finlandiya	4	0
Fransa	84	11
Almanya	70	26
Yunanistan	12	3
İrlanda	2	0
İtalya	53	14
Hollanda	9	2
Portekiz	6	1
İspanya	26	8
İsveç	5	1
İngiltere	54	8
Toplam	**352**	**82**

Fransa, Avrupa'daki en büyük katkı maddesi ve baz yağ üreticisidir. Avrupa'da ki katkı maddesi üretim tesislerinin yarısı Fransa'da bulunmaktadır. Avrupa'nın sahip olduğu 8,81 milyon ton'luk baz yağ üretim potansiyelinin ise % 25'ni tek başına gerçekleştirebilmektedir. Çizelge 4.4'de Avrupa'daki katkı maddesi üretim tesisleri ülkelere göre verilmiştir.

Çizelge 4.4 Avrupa' da ki katkı maddesi üretim tesisleri (*Europalub*, 2006)

Ülke/Firma	Şehir	Ülke/Firma	Şehir
Belçika		Almanya	
Afton Chemical	Feluy	Ciba S.C.	Lampertheim
Fransa		Infineum	Köln
Arkema	Marseille	Rohmax Additives	Darmstadt/Weiterstadt
Chevron Oronite	Gonfreville	Rhein Chemie	Mannheim
Ciba S.C.	Huningue	İtalya	
Infineum	Gravenchon	Agip Petroli	Robassomero
Infineum	Berre	Infineum	Vado Ligure
Lubrizol	Le Havre	Hollanda	
Lubrizol	Rouen	Chemtura	Amsterdam
P.C.A.S.	Couterne	İsviçre	

Avrupa'daki en büyük baz yağ üreticileri sırasıyla Fransa, İtalya, Almanya ve İngiltere'dir. Bu ülkeler toplam baz yağ üretim miktarının %64'ni gerçekleştirmektedir. Çizelge 4.5'te ülkelerin sahip olduğu baz yağ üretim kapasiteleri verilmiştir.

Çizelge 4.5 Avrupa ülkelerindeki yıllık baz yağ üretim kapasiteleri (*Europalub*, 2006)

Ülke/Firma	Şehir	Miktar (1 000 ton)
Çek Cumhuriyeti		
Koramo Kolin	Kolin	130
Paramo	Pardubice	20
Finlandiya		
Neste Oil	Porvoo	210
Fransa		
Exxonmobil –Total France	Dunkerque	330
Exxonmobil	Port-Jerome NDG	910
Petroles Shell	Petit-Couronne	360
Total France	Gonfreville	500
Almanya		
H. & R. Oelwerke Schindler	Hamburg	240
Deutsche Shell	Harburg	580
H. & R. Chemisch	Salzbergen	200
Yunanistan		
Motor Oil Hellas	Aghii Theodori	180
Macaristan		
Mol Hungarian Oil Gas	Szazhalombatta	320
İtalya		
Agip Petroli	Livorno	520
Exxonmobil	Augusta	930
Hollanda		
Kuwait Petroleum	Rotterdam	230
Shell Nederland	Pernis	370
Polonya		
Pkn Orlen	Plock	430
Grupa Lotos	Gdansk	200
Portekiz		
Petrogal	Porto	190
Slovakya		
Slovnaft Joint Stock	Bratislava	100
İspanya		
Cepsa	Algeciras	230
Repsol YPF	Cartagena	140
Repsol YPF	Puertollano	110
İsveç		
AB Nynas Petroleum	Nynashamm	450
İngiltere		
Exxonmobil	Fawley	680
Shell U.K.	Stanlow	250

Avrupa'da tüketilen yıllık 5.4 milyon ton yağlama yağının 2.5 milyon tonu atık yağ olarak ortaya çıkmakta ve bu yağların sadece 1.7 milyon tonu geri toplanabilmektedir. Toplanan atık yağların ise %30'u rafinasyon işlemlerinde değerlendirilirken, %70'i ek yakıt olarak kullanılmakta veya diğer yöntemlerle bertaraf edilmektedir.

Avrupa' da bulunan rafinasyon tesislerinin toplam kapasitesi 1.1 milyon tondur. Almanya ve İtalya en büyük kapasitelere sahip iki ülkedir. Çizelge 4.6'da ülkelerin sahip olduğu atık yağ rafinasyon kapasiteleri verilmiştir.

Çizelge 4.6 Atık yağ rafinasyon kapasiteleri (*Europalub*, 2006)

Ülke/Firma	Şehir	Miktar (1 000 ton)
Danimarka		
Dansk Olie Genbrug	Kalundborg	50
Fransa		
Eco Huile	Lillebonne	120
Yunanistan		
Cyclon Hellas	Maroussi	30
Almanya		
Baufeld	Chemnitz	40
Baufeld	Duisburg	60
KS-Recycling	Sonsbeck	30
M.R.D.	Dollbergen	160
Puralube	Tröglitz/Zeitz	85
Südöel	Eislingen	15
İtalya		
R.A.M. Oil	Casalnuovo	35
Viscolube	Pieve Fissiraga	130
Viscolube	Ceccano	85
Polonya		
Rafiner Nafty Jedlicze	Jedlicze	80
İspanya		
Cator	Barcelona	42
Ecolube	Fuenlabrada	27
Santoil	Murcia	15
Tracemar	Huelva	20
Tracemar	Cartagena	20
İngiltere		
Whelan Refining	Stoke-on-Trent	50

Avrupa'da tüketilen yağlama yağlarının %50'si otomobillerde ve %40'ı endüstrilerde kullanılmaktadır. Geriye kalan %10'luk kısım ise çeşitli proses yağlarıdır. Avusturya, Belçika, Danimarka, Finlandiya, Fransa, Almanya, Yunanistan, İrlanda, İtalya, Hollanda, Portekiz, İspanya, İsveç ve İngiltere' nin yer aldığı 14 Avrupa ülkesi ile A.B.D.'de yıllara göre gerçekleşen yağ tüketimleri ise Çizelge 4.7 ve 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.7 14 Avrupa ülkesinde yıllara göre gerçekleşen yağ tüketimleri (1000 ton) (*Europalub*, 2006)

	2003	2004	2005	2006	% değişim	
					05/04	06/05
Motor Yağları	1 848	1 803	1 768	1 701	- 1.9	- 3.8
Şanzıman Yağları	1 087	1 123	1 131	1 142	+ 0.7	+ 1.0
Gresler	132	128	131	123	+ 2.3	- 6.1
Metalişlem Yağları	314	307	312	287	+ 1.6	- 8.0
Kaliteli rafine yağlar	123	131	135	138	+ 3.1	+ 2.2
Diğer Yağlar	389	373	388	424	+ 4.0	+ 9.3
Proses Yağları	803	761	701	838	- 7.9	+ 19.5
Toplam	**4 696**	**4 626**	**4 566**	**4 653**	**- 1.3**	**+ 1.9**

Çizelge 4.8 A.B.D.'de yıllara göre gerçekleşen yağ tüketimleri (1000 ton) (*Europalub*, 2006)

	2002	2003	2004	2005	% değişim	
					04/03	05/04
Motor Yağları	4 575	4 410	4 395	4 322	- 0.3	- 1.7
Şanzıman Yağları	1 844	1 769	1 933	1 897	+ 9.3	- 1.9
Gresler	166	159	171	175	+ 7.5	+ 2.3
Metalişlem Yağları	248	247	233	235	- 5.7	+ 0.9
Kaliteli rafine yağlar	431	399	356	374	- 10.8	+ 5.1
Diğer Yağlar	226	251	256	259	+ 2.0	+ 1.2
Proses Yağları	1 229	1 169	1 290	1 165	+ 10.4	- 9.7
Toplam	**8 719**	**8 404**	**8 634**	**8 427**	**+ 2.7**	**- 2.4**

Dünya genelinde yıllık yağlama yağı üretim kapasitesi 44.7 milyon tondur. Ortalama tüketim ise 40 milyon ton'dur. Buna göre toplam yağlama yağı tüketiminin %32'si Asya Ülkelerinde,

%20'si A.B.D.' de, %14'ü AB' de ve %5'i Afrika'da gerçekleşmektedir. Çizelge 4.9'da Dünya genelinde ülkelere göre gerçekleşen yağ tüketimleri verilmiştir.

Çizelge 4.9 Dünya genelinde yıllara göre yağ tüketimleri (1000 ton) (*Europalub*, 2006)

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	% değişim	
							04/03	05/04
A.B.	5 316	5 136	5 091	5 777	5 661	5 641	- 2.0	- 0.4
Baltık Ülkeleri (1)	3 071	3 045	3 053	3 109	3 201	3 172	+ 3.0	- 0.9
Diğer Avrupa Ülkeleri	1 835	1 703	1 634	887	929	936	+ 4.7	+ 0.8
A.B.D.	8 881	8 416	8 719	8 404	8 634	8 427	+ 2.7	- 2.4
Kanada	978	916	1 069	1 095	1 064	1 095	- 2.8	+ 2.9
Diğer Amerika Ülkeleri	3 427	3 557	3 496	3 473	3 555	3 666	+ 2.4	+ 3.1
Japonya	2 003	1 883	1 882	1 871	1 850	1 839	- 1.1	- 0.6
Diğer Asya Ülkeleri	11 765	11 721	12 350	12 711	14 161	14 504	+ 11.4	+ 2.4
Afrika	2 034	2 045	2 078	2 130	2 200	2 234	+ 3.3	+ 1.5
Okyanus Ülkeleri (2)	540	569	570	612	633	634	+ 3.4	+ 0.2
Dünya Toplam	**39 850**	**38 991**	**39 942**	**40 069**	**41 888**	**42 148**	**+ 4.5**	**+ 0.6**

(1) Rusya, Ukranya, Kazakistan, Belarus, Azerbaycan, Özbekistan, Türkmenistan, Ermenistan, Tacikistan, Kırgızistan, Moldova, Gürcistan.

(2) Avustralya, Fiji, Kiribati, Marshall Adaları, Micronesia, Nauru, Yezi Zelanda, Palau, Papua Yeni Gine, Samoa, Solomon Adaları, Tonga, Tuvalu, Vanuatu, Guam, Niue, Wake Adası, Ryukyu Adaları, Cook Adaları.

4.2 Avrupa Birliğinde Atık Yağ Mevzuatı

Atık yağların bertaraf edilmesi hakkındaki AB Direktifi 75/429/EEC, atık yağların bir tanımını verir ve bu tanımlamada atığı yağ arıtımına dahil etmez.

Direktifle yasaklananlar:

- Atık yağların suya ve drenaj sistemine boşaltılması,
- Toprağa zarar verecek herhangi bir atılma ve/veya boşaltma,
- Atık yağların PCB/PCT veya toksik ve tehlikeli atıklarla karıştırılmasıdır.

Direktif, atık yağ üretenlerden genel kullanıcıya/atık yağ ortaya çıkaranlardan toplayanlarına ve taşıyıcılarına kadar bütün ilgililere hitap eder.

Arıtma ve bertaraf etme tesisleri ve bu tesisleri belgelendiren ve kontrol eden yetkili merciler için aşağıdaki noktalar özellikle önemlidir:

Direktifle yasaklananlar:

- Atık yağ işlenmesi sırasında kontrolsüz olarak herhangi bir atık atılması,
- Sınır değerleri aşacak şekilde atık yağ işlenmesiyle hava kirliliğine yol açmadır.

Arıtma ve yakma tesisleri için izinler, maliyetinin aşırı olmaması koşuluyla eldeki en son teknolojinin kullanıldığından ve uygun olan bütün çevre ve sağlık koruma önlemlerinin alındığından emin olunması durumunda, yalnızca yetkili merciler tarafından verilebilir.

Arıtma tesislerinin yarattığı kalıntıların/atıkların oluşturduğu riskler en düşük düzeyde olmalı ve bu atıkların bertarafı, tehlikeli atık düzenlemelerine göre yapılmalıdır. Atık yağların yakılmasından çıkan emisyonlar üye devletler tarafından belirlenmeli ve kontrol edilmelidir. PCB/PCT içeren atık yağların arıtılmasına, eğer arıtma işlemleri PCB/PCT'nin imha edilmesini veya azaltılmasını olası kılıyor ve arıtılmış yağlar hiçbir durumda 50 ppm'lik maksimum sınırı aşmayacak kadar PCB/PCT içeriyorsa izin verilir.

Denetimler yetkili merciler tarafından periyodik olarak yapılmalıdır. AB Direktifi, teknik, ekonomik ve organizasyon kısıtlamalarının elverdiği ölçüde, atık yağ arıtılması ve bertarafı konusunda atık yağların arıtılması/tekrar rafine edilmesine öncelik verir. Bertaraf etmeden önce çevresel bakımdan uygun koşullar altında yakma işlemi, en iyi ikinci seçenektir.

Üye Devletler, atık yağların insanlara ve çevreye karşı kaçınılabilir her hangi bir tehlikeye yol açmadan emniyetli bir şekilde toplandığından ve bertaraf edildiğinden emin olmalıdır (Schwetje vd., 2007).

Avrupa Birliğinde atık yağların bertarafı 87/101/EEC ve 75/439/EEC direktifleriyle yönetilmektedir. Bu direktiflerin esas amacı çevrenin korunmasıdır.

Aşağıdaki direktifler 75/439/EEC ve 87/101/EEC direktifleriyle doğrudan ilişkilidir:

- Direktif 96/59/EC: PCB ve PCT'lerin bertarafı
  - 50 ppm'den fazla PCB içeren atık yağlar bertaraf edilmelidir.
  - 2001/69/EC komisyon kararı petrol ürünleri ve atık yağlar içerisindeki PCB' lerin ölçümü için EN 12766 standardını kabul etmiştir.
- Direktif 200/76/EC: Atıkların yakılması
  - Direktif 2000 yılında kabul edilmiş ve 2003 yılında yürürlüğü konmuştur.
  - Atık yağların yakılabilmesi için belirlenen emisyon sınır değerleri yeni direktifle 5 ile 10 kat arasında azaltılmıştır. Böylece birçok küçük işletmenin atık yağları yakması engellenmiştir.
- Direktif 92/81/EEC: Mineral yağlarla ilgili kesintilerin düzenlenmesi
  - Üye ülkeler mineral yağların üzerindeki vergi oranlarını azaltabilir, kısmen veya tamamıyla serbest bırakabilir.
  - Üye ülkeler özel amaçlar için kullanılan mineral yağları tüketim vergisinden muaf tutabilir.
  - Tüketim vergisinde indirim uygulayan ülkeler: Almanya, İspanya, Fransa, İrlanda, Portekiz, İngiltere, Belçika, İtalya, Lüksemburg, Avusturya ve Finlandiya' dır.
- Direktif 91/689/EC: Tehlikeli atıklar

Atık yağların bertarafıyla ilgili olan esas Direktif 75/439/EEC, 87/101/EEC direktifiyle aşağıdaki maddelerle modifiye edilmiştir.

Madde 2: Atık yağlar çevreye herhangi bir zarar verilmeden toplanmalı ve bertaraf edilmelidir.

Madde 3: Eğer teknik ve ekonomik sınırlamalar izin veriyorsa atık yağların rejenerasyonuna öncelik verilmelidir.

Madde 4: Üye ülkeler;

- Yüzeysel sulara, yer altı sularına, denizlere ve drenaj sistemlerine herhangi bir deşarj yapılmadığından,
- Toprağa zararlı olan herhangi bir biriktirme ve deşarjın olmadığından veya proseslerden kaynaklanan kalıntıların kontrolsüz biçimde deşarj edilmediğinden,
- Herhangi bir atık yağ işleme prosesinin hava kirliliğine neden olmadığından,

emin olmak için gerekli ölçümleri ve kontrolleri yapmak zorundadır.

Madde 5 ve 6: Atık yağların toplanması ve bertaraf edilebilmesi için bir kayıt altına alma ve izin sistemi belirlenmelidir.

Madde 7: Üye ülkeler rejenerasyon tesisleri üzerinde kontrol ölçümleri uygulamalıdır.

Madde 8: Atık yağların yakılması için limit değerler belirlenmelidir.

Madde 10 ve 11: Raporların tutulması ve bildirimiyle ilgili zorunluluklar yürürlüğe konmalıdır.

Madde 14: Üye ülkeler toplama ve/veya bertaraf işlemleri için ödenek imkanı vermelidir.

Madde 17 ve 18: Üye ülkeler düzenli biçimde rapor verecek komisyonlar oluşturmalıdır.

Çevreyle ilgili direktiflerin uygulanmasıyla alakalı olan raporların hazırlanması için:

- Üye ülkeler her üç yılda bir Direktif 75/439/EEC'nin uygulanmasıyla ilgili bilgileri komisyona bildirmelidir.
- Rapor soruşturma bazında hazırlanmalıdır.
- İlk rapor 1995–1997 periyodunuda kapsamalıdır.
- Direktifin uygulanmasıyla ilgili olan Birlik Raporu komisyon tarafından yayınlanmalıdır.

4.3 Uygulanan Mevcut Atık Yağ Bertaraf Seçenekleri

4.3.1 Temizleme

Kompozisyonu ve kaynağı bilinen atık yağlar (hidrolik ve kesme yağları) çeşitli işlemlerden geçirildikten sonra kullanıcılarına geri verilir. Temizleme prosesi ısıtma, filtrasyon, vakum altında susuzlaştırma ve katkı ilavesi adımlarını içermektedir. Bu işlemler yağı orijinal formuna geri getirir ve yağ yeniden kullanım için uygundur.

4.3.2 İyileştirme

İyileştirme işlemi endüstriyel yağların, özellikle hidrolik yağların geri kazanımı için uygun bir yoldur. Bu yağlar santrifüj veya filtre işlemlerinden geçirilerek:

- Kalıp yağları veya
- Zincir yağı üretiminde baz yağ olarak kullanılabilir.

4.3.3 Doğrudan Yakma

Farklı metotlar içerisinde kullanılmış yağların arıtılmadan yakılması bir bertaraf tercihidir. Bu durum Avrupa'da yerel ekonomik ve yasal koşullara göre değişiklik göstermektedir.

4.3.3.1 Kullanılmış Yağların Çimento Üretiminde Yakılması

Enerji girdisi amacıyla kullanılmış yağlar tek başlarına veya boya, solvent ve temizleme ajanları gibi diğer organik bileşenlerle birlikte fırınlarda yakılabilir. Avrupa'da 400 bin ton kullanılmış yağın çimento üretiminde kullanıldığı tahmin edilmektedir.

4.3.3.2 Kullanılmış Yağların Isıtıcılarda Yakılması

Bu bertaraf yolu İngiltere dışında genellikle küçük ölçekli olarak kullanılmaktadır. Kullanılmış yağlar garaj, dükkan ve seralardaki ısıtıcılarda yakılmaktadır. Bu bertaraf metodu ekonomik ısınma kaynağı sağlarken, havayı oldukça kirletmektedir.

4.3.3.3 Atık Yakma Fırınları

Rafinasyon, temizleme ve enerji geri kazanımı için oldukça kirli olan kullanılmış yağlar kimyasal atık yakma fırınlarında yakılmaktadır. Bazı evsel atık yakma fırınları güç üretimi veya ısınma amaçlı enerji geri kazanımı yapabilmektedir.

4.3.4 Hafif Temizleme İşlemlerinden Sonra Yakma

Kullanılmış yağların fuel oil'e karıştırılmadan veya kaldırım taşı yapımından önce temizlenmesi yeterli olmaktadır.

Bundan dolayı kullanılmış yağların içerisinde bulunan su ve sedimentler çöktürme havuzunda ayrılır. Bu işlemi hızlandırmak için tanklar 70–80 °C'e kadar ısıtılabilir. Eğer gerekliyse temiz yağ çöktürme havuzundan alınarak bir seri filtre içerisinden geçirilebilir.

4.3.4.1 Fuel Oil'e Karıştırarak Yakma

İşlenen yağlar fuel oil ile karıştırılabilir. Karıştırılabilecek maksimum kullanılmış yağ miktarı sağlanması gereken kül içeriği (genellikle maksimum %0.1) ve viskozite aralığıyla sınırlıdır. Elde edilen ürün gemilerde, kaldırım taşı üretiminde ve güç istasyonlarında kullanılabilecek niteliktedir.

4.3.4.2 Kaldırım Taşı Üretim Tesislerinde Yakma

İşlenmiş yağlar yol kaplama materyalleri üretiminde kireç taşı ve kayaları kurutmak için brülörlerde yakıt olarak kullanılabilir. Ancak kireç taşları kurutulurken bazı asidik kirleticilerde cips içerisinde kalabilir.

Yıllardır kullanılmış yağlar düşük işletme maliyetleri nedeniyle kaldırım taşı endüstrisinde hafif gaz yağlar yerine kullanılmıştır. İngiltere'de bu proses yaygın olarak kullanılırken, İtalya'da yasaklanmıştır.

4.3.4.3 Enerji İstasyonları

Kullanılmış yağlar pulverize kömürle çalışan enerji istasyonlarında kullanılabilmektedir. Genelde fırınların ateşlenmesinde kullanılırlar ancak ihtiyaç olması halinde ek yakıt olarak da kullanılabilirler.

4.3.5 Ciddi Temizleme İşlemlerinden Sonra Yakma

Bu temizleme işlemlerinde kullanılmış yağlar gerekli işlemlerin gerçekleştirilmesiyle çeşitli yakıtlara dönüştürülmektedir. Kullanılmış yağlar;

- Su giderimi için flaş kolonlarda,
- Hafif kalıntılar ve gaz yağını gidermek için vakum altında işletilen distilasyon kolonlarında,

- Aşağıdaki bileşenleri üretmek için yüksek vakum distilasyon kolonlarında;
  - Distilatlar
  - Tortu, ağır metaller ve katkıları içeren vakum kalıntıları arıtılmaktadır.

Vakum kolonlarının verimi üretilen distilatların içerisinde bulunan metal içeriğinin 1 ppm'den daha az olmasını sağlayabilir. Ancak organik kloritler distilatların içerisinde bulunabilir.

4.3.6 Kullanılmış Yağların Yeniden Rafinasyonu

Kullanılmış yağların yeniden rafinasyonu 1930'lı yıllarda başlamıştır ve ikinci dünya savaşı sırasında önemli bir artış göstermiştir. İkinci petrol krizi yeniden rafinasyon ile yakma alternatifleri arasında ciddi bir rekabet yaratmıştır.

Kullanılmış yağlar düşük fiyatlı yakıt alternatifleridir ancak çevresel etkileri her zaman düşünülmemektedir. Aynı zamanda kullanılmış yağlar baz yağlama yağları üretimi için alternatif ham madde kaynaklarıdır.

Sonuç olarak 1980'li yıllarda artan çevresel bilinç birçok sonuç doğurmuştur:

- Ekonomik ve çevresel nedenlerle özellikle A.B.D.'de bulunan birçok asit/kil tesisi kapatılmıştır.
- Kullanılmış yağların yakılması sonucunda oluşan çevresel kirliliklerin giderimin de gelişmiş cihaz ve ekipmanların kullanılmasına başlanmıştır.
- Hem çevresel hem de ürün kalitesi açısından ileri rafinasyon teknolojileri geliştirilmiştir.

Günümüzde dünya çapında kapasiteleri toplamı 1800 kt/yıl olan yaklaşık 400 rafinasyon tesisi bulunmaktadır. Bu tesislerin bireysel kapasiteleri ortalama 2 kt/yıl'dan az olup, çoğunluğu Doğu Asya (Hindistan, Çin ve Pakistan)'da bulunmaktadır.

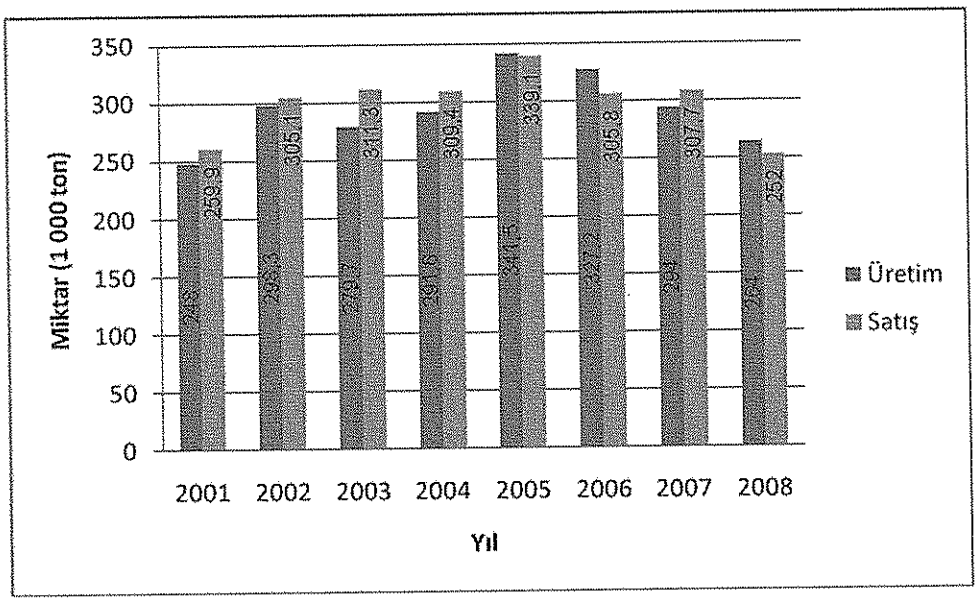
Avrupa'da rafine edilen kullanılmış yağlar ise Avrupa'nın baz yağ ihtiyacının sadece %10'nunu karşılayabilmektedir (Giovanna vd., 2003).

5. TÜRKİYE' DEKİ DURUM

5.1 Baz Yağ Üretimi

İzmir Aliağa'da kurulu bulunan Tüpraş İzmir Rafinerisi ülkemizde baz yağ üretimi yapılan tek tesistir. Tesis 1972 yılında Türkiye'nin artan petrol ürünleri talebini karşılamak amacıyla 3 milyon ton/yıl ham petrol işleme kapasitesi ile üretime başlamış ve o tarihten bu yana, kapasite artırımları ve ünite modernizasyonlarıyla 1987 yılı itibariyle kapasitesini 10 milyon ton/yıl'a yükselmiştir. Destilasyon kapasitesindeki revizyonlar sonucunda artan ham petrol işleme kapasitesi ile günümüzdeki kapasitesi 11 milyon ton petrol/yıl'dır.

İzmir Rafinerisi'nde ana ürünler olarak LPG, nafta, kurşunsuz benzin, jet yakıtı, motorin, baz yağ, kalorifer yakıtı, fuel oil ve asfalt üretilmektedir. İzmir Rafinerisi'nin spindle oil, hafif neutral, ağır neutral ve bright stok ürünlerinden oluşan baz yağ üretim kapasitesi yıllık 330 bin ton'dur. [1] Rafineri sahip olduğu bu kapasite ile Avrupa'daki en büyük 11. tesistir. Şekil 5.1'de yıllara göre İzmir Rafinerisi'nde üretilen ve satışı yapılan baz yağ miktarları görülmektedir.



Şekil 5.1 Yıllara göre İzmir Rafinerisi'nde üretilen ve satışı yapılan baz yağ miktarları [1]

Türkiye baz yağ üretim kapasitesi açısından Avrupa Birliği ülkeleriyle kıyaslandığında 9. sırada yer almaktadır. İlk üç sırada ise Fransa, İtalya ve Almanya bulunmaktadır. Çizelge 5.1'de ülkelerin sahip olduğu baz yağ üretim kapasitelerine göre sıralaması görülmektedir.

Çizelge 5.1 Ülkelerin sahip olduğu baz yağ üretim kapasitelerine göre sıralaması (*Europalub*, 2006)

Sıra	**Ülke**	**Miktar (1 000 ton)**
1	Fransa	2 100
2	İtalya	1 450
3	Almanya	1 020
4	İngiltere	930
5	Polonya	630
6	Hollanda	600
7	İspanya	480
8	İsveç	400
9	Türkiye	330
10	Macaristan	320
11	Finlandiya	210
12	Portekiz	190
13	Yunanistan	180
14	Çek Cumhuriyeti	150
15	Slovakya	100

İzmir Rafinerisi'nde üretilen baz yağlar özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla renk, yoğunluk, karbon kalıntısı, parlama noktası, akma noktası, kinematik viskozite, viskozite indeksi, nötralizasyon sayısı, tortu, su, kükürt ve bakır korozyonu analizleri yapıldıktan sonra piyasaya sürülmektedir.

5.2 Madeni Yağ Üretimi

5015 Sayılı Petrol Piyasası Kanunu uyarınca madeni yağ, baz yağına veya kimyasal sentez yöntemi ile işlenen maddelere, bazı katkıların ilâvesi sonucu, hareketli ve temas halinde olan iki yüzey arasındaki sürtünme ve/veya aşınmayı azaltma veya soğutma özelliğine sahip mamul haline getirilen doğal veya yapay maddeleri ifade etmektedir.

Ülkemizde Nisan 2009 itibariyle Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu (EPDK)'dan madeni yağ lisansı almış 207 adet firma bulunmaktadır. Madeni yağ lisansı sahipleri piyasada; lisansı kapsamındaki madeni yağ üretimi tesislerinde madeni yağ üretimi ve/veya madeni yağ ithalatı yapabilmektedir. Bununla birlikte rafinerici ve dağıtıcılar lisanslarına işlenmesi halinde madeni yağ üretimi işlemleri yapabilmektedir. Madeni yağ üreten firmalar, hammadde temini, üretim yeri, üretim koşulları, ürün gerçekleştirme koşulları, ruhsatlı olma, TSE'ye uygunluk, ilgili tüm standartlar vb. gibi tüm unsurlarda Kanunun, EPDK'nın belirttiği tüm usul ve yönetmelikleri uygulamak, ilgili kontrol ve denetlemelere girmek, ÖTV Kanunu kapsamında ve diğer tüm vergi yükümlülükleri, ilgili Kanun ve yönetmeliklere uygunluk içerisinde faaliyette bulunmak zorundadır (EPDK, 2005 - 2006).

Madeni yağ üretim lisansı sahibi tesislerin sayıları ve toplam üretim kapasitelerinin yıllara göre dağılımı Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Madeni yağ üretim tesislerinin sayıları ve üretim kapasiteleri (EPDK, 2007)

	2005	**2006**	**2007**
Kapasite (ton/yıl)	1 552 231	2 042 649	2 736 445
Lisans sayısı	123	146	152

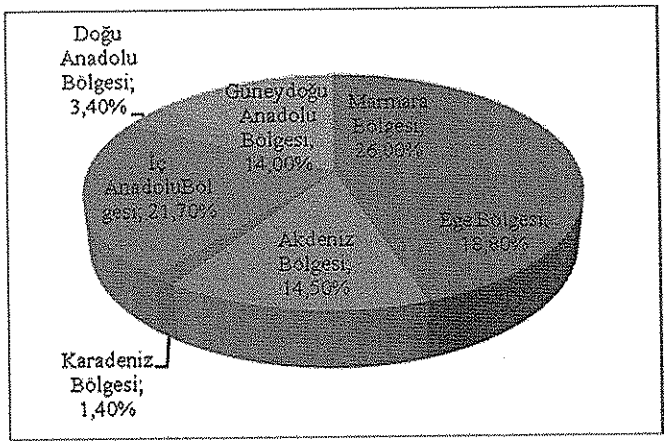
2007 yılında 152 olan lisanslı firma sayısı günümüzde 207'ye ulaşmıştır. Çizelgede ki değerlerin incelenmesiyle, madeni yağ üretim tesislerinin üretim kapasitelerinin yıllar bazında sürekli artış eğiliminde olduğu görülmektedir.

Madeni yağ üretim lisansına sahip firmaların il bazında sayısal bilgileri Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.3 İl bazında madeni yağ üretim tesislerinin sayıları [2]

İl	Tesis Sayısı	İl	Tesis Sayısı
Adana	9	Kırşehir	1
Afyonkarahisar	3	Kilis	1
Ağrı	1	Kocaeli	18
Ankara	25	Konya	10
Antalya	1	Kütahya	4
Balıkesir	2	Malatya	4
Batman	2	Manisa	3
Bilecik	1	Mardin	7
Bursa	2	Mersin	10
Diyarbakır	1	Osmaniye	6
Düzce	1	Sakarya	1
Gaziantep	16	Samsun	1
Hatay	2	Sivas	1
İstanbul	28	Şanlıurfa	2
İzmir	25	Tekirdağ	2
Kahramanmaraş	2	Tokat	1
Kayseri	4	Uşak	4
Kırıkkale	2	Van	2
		Yozgat	2

Buna göre madeni yağ üretim tesislerinin en fazla olduğu iller İstanbul, Ankara ve İzmir'dir. Bu üç il Türkiye'de ki tesislerin %38'ne sahiptirler. Şekil 5.2'de madeni yağ üretim tesislerinin bölgelere göre dağılımı verilmiştir.



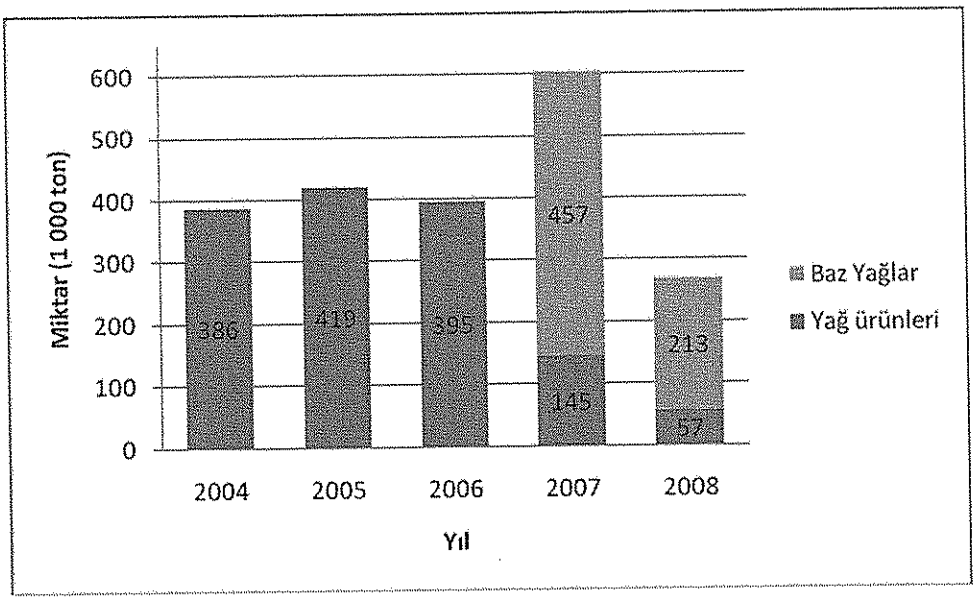
Şekil 5.2 Madeni yağ üretim tesislerinin bölgelere göre dağılımı

Şekil 5.2'de görüldüğü gibi madeni yağ üretiminin en yoğun olduğu bölgeler Marmara, İç Anadolu ve Ege' dir.

5.3 Yağ İthalat ve İhracatı

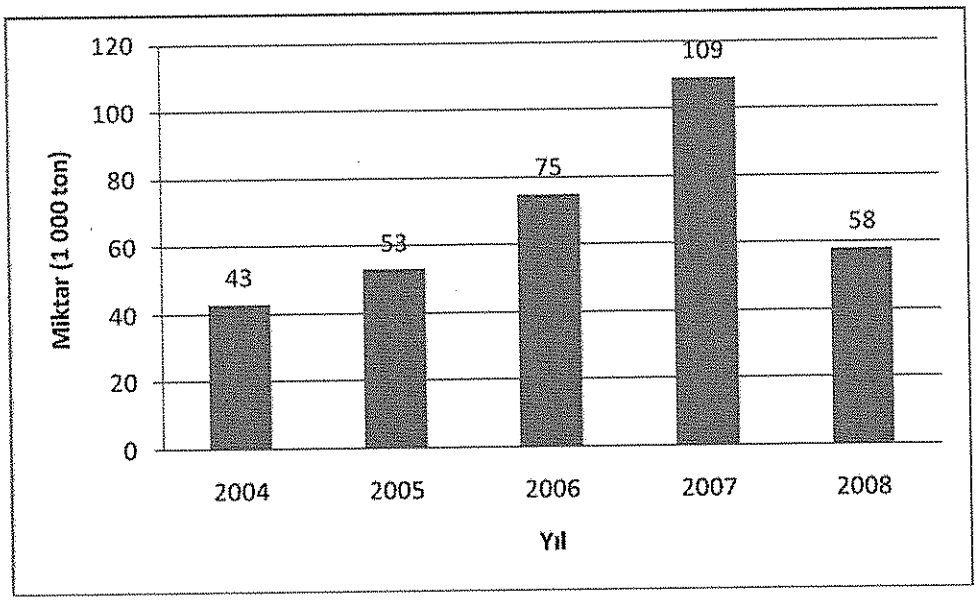
Ülkemiz her yıl yurt dışından ortalama olarak 470 bin ton yağ ithal etmekte ve bunun maliyeti 500 milyon ABD doları olmaktadır. İthal edilen yağlar genel olarak motor, kompresör, türbin, dişli, redüktör, metal işleme, kızak, soğutma, şanzıman ve diferansiyel yağları ile paslanma ve aşınmayı önleyici, kesici alet ve cihazlarda kullanılan, elektrik izolasyonuna, tel çekme haddelerine, döküm kalıplarına ve dokumaya elverişli maddelerin işlenmesine özel yağlardır. İthalatı en çok yapılan yağlar ise elektrik izolasyonuna ve dokumaya elverişli maddelerin işlenmesine özel yağlar ile motor yağlarıdır.

Genel yağlama yağlarına ilave olarak 2007 yılında 457 bin ton ve 2008'in ilk 6 ayında 213 bin ton spindle oil, hafif neutral ve ağır neutral'den oluşan baz yağlar da ülkemizce ithal edilmiştir. Şekil 5.3'de Ülkemizin yıllara göre ithal ettiği yağ miktarları görülmektedir. 2008 miktarları sadece ilk 6 aylık ithalatı yansıtmaktadır.



Şekil 5.3 Ülkemiz tarafından yıllara göre ithal edilen yağ miktarları (Köroğlu vd., 2009)

Ülkemizin gerçekleştirdiği yıllık ortalama yağ ihracatı ise 80 bin ton'dur ve bunun büyük bir kısmını motor yağları oluşturmaktadır. Yurt dışına yapılan yağ ihracatı sonucunda ülkemize kazandırılan döviz miktarı yıllık ortalama 125 milyon ABD dolarıdır. Şekil 5.4'de Ülkemizin yıllara göre gerçekleştiridiği yağ ihracat miktarları görülmektedir. 2008 miktarları sadece ilk 6 aylık ihracatı yansıtmaktadır.

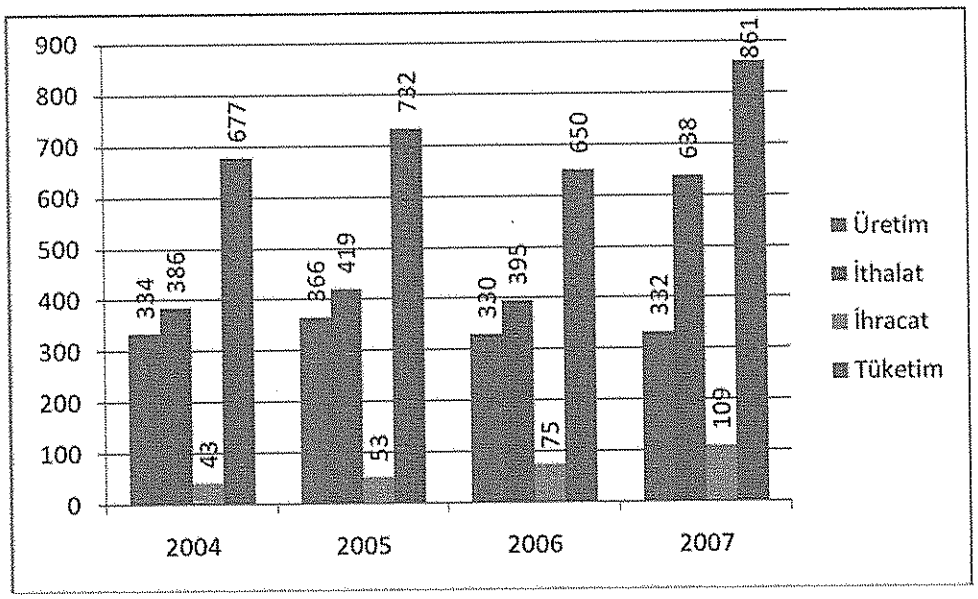


Şekil 5.4 Ülkemizin yıllara göre gerçekleştirdiği yağ ihracat miktarları (Köroğlu vd., 2009)

5.4 Yağ Tüketimi

Ülkemizde yıllara göre gerçekleşen toplam yağ tüketiminin belirlenebilmesi için baz yağ üretim ve ithalat miktarları ile yağ ürünlerinin ithalat ve ihracat miktarları birlikte değerlendirilmelidir. Bunun için İzmir Rafinerisi'nde üretilen ve ithal edilen baz yağlara %8 oranında katkı maddesi ilave edilerek yağlama yağı ürünlerinin üretildiği kabul edilmiştir.

Şekil 5.5'de Ülkemizde yıllara göre gerçekleşen yağ üretim, ithalat, ihracat ve tüketim miktarları görülmektedir.



Şekil 5.5 Ülkemizde yıllara göre gerçekleşen yağ üretim, ithalat, ihracat ve tüketimi (Köroğlu vd., 2009)

Buna göre ülkemizde yılda ortalama olarak 730 bin ton yağ ürünü kullanılmakta ve kişi başına düşen kullanım miktarı 10 kg olmaktadır.

5.5 Atık Yağlar

Ülkemizde atık yağlarla ilgili olan tüm işlemler "Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği" ile düzenlenmektedir. Yönetmelik yağ üreticilerinden atık yağ üreticilerine, toplayanlardan taşıyanlara ve geri kazanımcılara kadar bütün ilgililere hitap etmektedir.

21.01.2004 tarih ve 25353 sayılı Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği, yayınlandıktan sonra uygulamaya dair olarak karşılaşılan sorunların çözümü, 75/439 EC sayılı Atık Yağ Direktifine

tam uyum sağlanması ve daha etkin bir atık yağ yönetiminin gerçekleştirilmesi amacıyla revize edilmiş ve yeni Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği 30.07.2008 tarih ve 26952 sayılı Resmi Gazetede yayımlanarak yürürlüğe girmiştir.

Yeni Yönetmelik ile atık yağlara ilişkin tanımlar, genel ilkeler, görev, yetki ve yükümlülükler, atık yağların toplanması ve analizi, atık yağların taşınması, atık yağların geçici depolanması, işleme ve bertaraf tesislerine ilişkin özel şartlar ile lisans işlemleri ve geri kazanım ürünlerinin pazarlanması konularında değişiklikler yapılmıştır.

Yönetmelik Madde 4 Tanımlar Bölümüne "Yetkilendirilmiş Kuruluş" tanımı eklenmiş ve piyasa payları toplamı en az %30 olan motor yağı üreticileri tarafından kurulan atık motor yağı toplama organizasyonlarının Bakanlıkça yetkilendirilmesi hüküm altına alınmıştır. Aynı bölüme "Yağ Beyan Formu" tanımı eklenmiş ve rafineriler hariç tüm yağ üreticileri tarafından bir önceki yıl piyasaya sürülen yağ miktarlarının her yıl Şubat ayı sonuna kadar Bakanlığa bildirilmesi yükümlülüğü getirilmiştir.

Yönetmelik Madde 7 (e) bendi ve Madde 8 (c) bendi gereğince; İl Çevre ve Orman Müdürlükleri ile Belediyelerin işbirliği içinde hareket ederek atık yağ taşıyacak araçların şehir içi hareketlerini kolaylaştırıcı tedbirleri alması hükme bağlanmıştır.

Yeni Yönetmelik ile atık motor yağları için geçerli olan kota uygulaması kaldırılmış, atık motor yağlarının daha geniş bir alanda ve daha etkin bir şekilde toplanmasının sağlanması amacıyla Yönetmeliğin 13. Maddesi gereğince, motor yağı üreticileri tarafından ülkenin her yanından atık motor yağlarını toplayacak sistemlerin kurulması yükümlülüğü getirilmiştir. Bu maddeye göre, atık motor yağlarının, yalnızca motor yağı üreticileri veya bunların yukarıda tanımlanan yetkilendirilmiş kuruluşları tarafından toplanması hükme bağlanmış olup, motor yağı üreticileri veya bunların yetkilendirilmiş kuruluşları dışındaki (atık yağ geri kazanım tesisleri, atık yağları ilave yakıt olarak kullanan tesisler, bertaraf tesisleri ve atık yağ taşıma firmaları vs.) kişi ve kuruluşlar tarafından atık motor yağları toplanmayacaktır. Ancak, atık motor yağı toplama hizmetinin motor yağı üreticileri tarafından başka kişi ve kuruluşlar ile bunların araçlarına yaptırılması durumunda, anlaşma yapılan kişi veya kuruluşun Yönetmeliğin 4. maddesinde tanımlanan "Yetkilendirilmiş Kuruluş" özellikleri taşıması ve Bakanlıktan Yetkilendirilmiş Kuruluş İzni alması gerekmektedir.

Yönetmeliğin 15. maddesi ile atık yağ analizleri hususunda düzenlemeler yapılmıştır. Buna göre, kullanılan yağ türünde değişiklik olmaması durumunda, atık yağ kategori analizlerinin atık üreticisi tarafından bir kez yaptırılması yeterli olacaktır. Öte yandan, analizlerin,

yetkilendirilmiş kuruluşlar, işleme veya bertaraf tesisleri tarafından yaptırılmış olması durumunda ise, atık yağ üreticileri, tekrar bir analiz yaptırmaya gerek olmadan bu analizleri kullanabilecektir.

Atık yağların taşınması, Yönetmeliğin 16. maddesine istinaden Tehlikeli Maddelerin Karayoluyla Taşınması Hakkındaki Yönetmelik kapsamına alınmıştır. Öte yandan atık yağ taşıyan araçların lisanslandırılması ve bu araçlarda bulunması gereken ekipmanlar tanımlanmış ve atık yağ taşıyacak araçların 10 yaş sınırını aşmaması zorunluluğu getirilmiştir. Atık yağ taşıyan mevcut lisanslı araçların 1 yıl içinde Yönetmelikte belirlenen teknik şartlara uyum sağlaması gerekmektedir. Buna göre, İl Çevre ve Orman Müdürlükleri tarafından, lisans verilen atık yağ taşıma firması ve araçlarının lisans belgelerinin belirtilen hükümler doğrultusunda yenilenmesi gerekmektedir.

Yönetmeliğin Madde 20 (a) bendi gereğince, atık yağ rafinasyon ve rejenerasyon tesislerinde Yönetmelik' de yer alan Atık Yağ Kategorileri ve Müsaade Edilen Kirletici Parametre Sınır Değerlerinde belirtilen özellikteki atık yağlar işlenecektir. Bu hükme göre, atık yağ geri kazanım tesislerinde I. kategori atık sanayi ve atık motor yağları ile PCB, klor ve toplam halojen parametreleri I. kategori için belirlenen sınır değerler arasında kalmak koşuluyla II. kategori atık sanayi yağlarının rafinasyon veya rejenerasyon yöntemiyle geri kazanımı yapılacaktır.

Yönetmeliğin 21. maddesinde, I. ve II. kategori atık yağların geri kazanım işlemleri sonucunda ürün kalitesi tutturulamayan atık yağlar ile geri kazanıma uygun olmayan II. kategori atık yağların enerji geri kazanımı amacıyla mevcut yakıta ilave edilerek kullanılması hükme bağlanmıştır.

Madde 20 (k) bendi gereğince, atık yağ rafinasyon ve rejenerasyon (geri kazanım) tesislerinin ISO 14001 veya eşdeğeri çevre yönetim sistemine sahip olma zorunluluğu getirilmiştir. Yönetmeliğin yayınlanmasından önce Bakanlıktan lisans almış olan mevcut tesisler ise, Yönetmeliğin yayın tarihinden itibaren 1 yıl içinde çevre yönetim sistemini kurmak ve buna ilişkin belgeyi Bakanlığa göndermekle yükümlüdür.

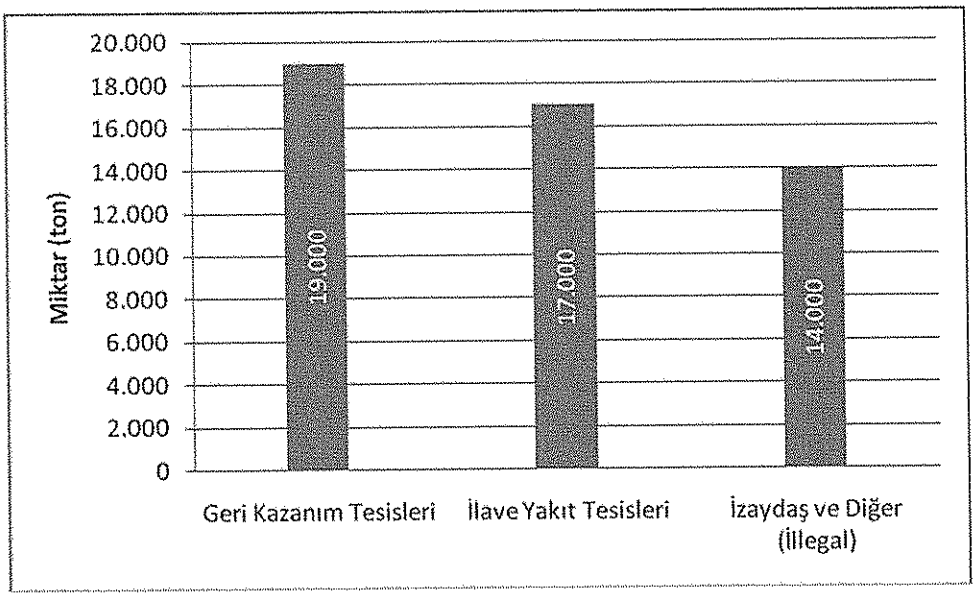
Atık yağ rafinasyon ve rejenerasyon tesislerinin lisans prosedürü içinde yer alan ön lisans uygulaması kaldırılmıştır. Atık yağ rafinasyon ve rejenerasyon tesisi kurmak ve/veya işletmek isteyen gerçek ve tüzel kişiler Yönetmelik' de yer alan bilgi ve belgelerle Bakanlığa lisans müracaatında bulunmak zorundadır.

Yönetmeliğin 25. maddesi kapsamında, atık yağların geri kazanımı sonucu elde edilen ürünlerin satışına ilişkin düzenlemeler yapılmıştır. Bu maddeye göre, geri kazanım sonucu elde edilen ürünlerdeki PCB parametresi I. kategori atık yağ için belirlenen sınır değeri aşmayacaktır. Öte yandan, geri kazanım ürünlerinin ambalajları üzerine okunacak şekilde "atık yağdan üretilmiştir" ifadesinin konulması zorunludur.

Yönetmeliğin 26. maddesine istinaden atık yağ üreticileri, yetkilendirilmiş kuruluşlar, yağ üreticileri ve işleme ve bertaraf tesisleri tarafından atık yağlara ilişkin işlemler hakkında ve atık kodları esas alınarak düzenlenen belgeler 5 yıl süreyle muhafaza edilmek zorundadır. Kayıt altına alınacak belgeler yönetmeliğin 26. maddesinde belirtilmiş olup, söz konusu belgelerde kullanılması gereken atık yağ kod numaralarının Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmeliğin EK-IV listesinden alınması gerekmektedir. [7]

Ülkemizde tahminlere göre yaklaşık 200.000 atık yağ üreticisi bulunmaktadır. 2007 yılında atık yağ üreticileri tarafından doldurularak Çevre ve Orman Bakanlığı' na gönderilen atık yağ beyan formu sayısı ise sadece 2200 adettir (ÇOB, 2008). Yani mevcut beyan sistemiyle beyan formlarında istenilen kayıt seviyesine ulaşılamamaktadır. Bu nedenle yeni yönetmelikle birlikte beyan sayısının arttırılabilmesi için online beyan sistemine geçilecektir. Online beyan sisteminde firma bilgileri ve açığa çıkan atık yağ miktarları kodlarıyla birlikte firmalar tarafından girilecek ve online olarak Bakanlığın veri tabanına aktarılacaktır. Bu sayede atık yağ beyan sayısının arttırılması ve raporlama programlarıyla verilere daha çabuk ulaşılması hedeflenmektedir.

Türkiye genelinde yılda yaklaşık olarak 242.000 ton atık yağın oluştuğu tahmin edilmektedir. [6] 2007 yılında Bakanlık tarafından kayıt altına alınabilen atık yağ miktarı ise yaklaşık 50.000 ton'dur (ÇOB, 2008). Yani yaklaşık olarak 190.000 ton atık yağ kayıt dışıdır. Kayıt altına alınabilen atık yağların uygulanan işlemlere göre dağılımı Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6 2007'de kayıt altına alınabilen atık yağların işlemlere göre dağılımı (ÇOB, 2008)

Kayıt altına alınamayan yağlar; ısınma ve enerji amacıyla yakılmakta veya lisansız tesislerde basit işlemlerle temizlenerek doğrudan akaryakıta karıştırılmaktadır. Ülke genelinde etkin bir atık yağ yönetimi sağlanabilmesi için;

- Daha çok sayıda atık yağ üreticisine ulaşılması ve üreticilerin atık yağlarını doğru tanımlamaları ve yönetmeliğe uygun olarak bertaraf etmelerinin sağlanması gerekmektedir.
- En büyük atık yağ üreticisi durumundaki Kamu Kurum ve Kuruluşları atık yağlarını mevzuata uygun olarak bertaraf ettirmelidir.
- Atık yağların kanunsuz kullanımlarına olan talebin yasal yaptırımlarla engellenmesi ayrıca önem taşımaktadır (Hamarat, 2008).

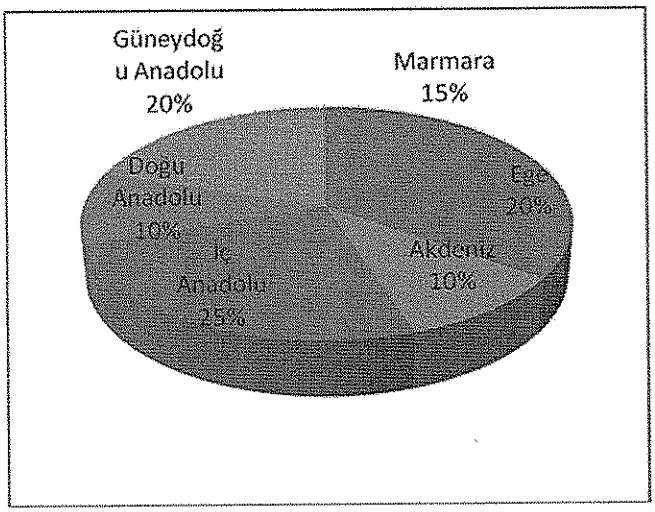
5.5.1 Geri Kazanım Tesisleri

Ülkemizde Nisan 2009 itibariyle Çevre ve Orman Bakanlığı'ndan lisans almış 20 adet atık madeni yağ geri kazanım firması bulunmaktadır. Geri kazanım firmaları Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği'nin EK-1'inde belirtilen I. kategori atık yağlar ile klorür, toplam halojen ve PCB parametreleri açısından I. kategori değerlerini aşmayan II. kategori atık endüstriyel yağları işleyebilmektedir. Geri kazanım sonucunda kalıp, harman, dişli, motor, tezgah ve makine yağları ile gres ve astar malzemesi üretilmektedir. Çizelge 5.4'de illere göre lisanslı geri kazanım tesislerinin dağılımı verilmiştir.

Çizelge 5.4 İllere göre lisanslı geri kazanım firmalarının sayıları [3]

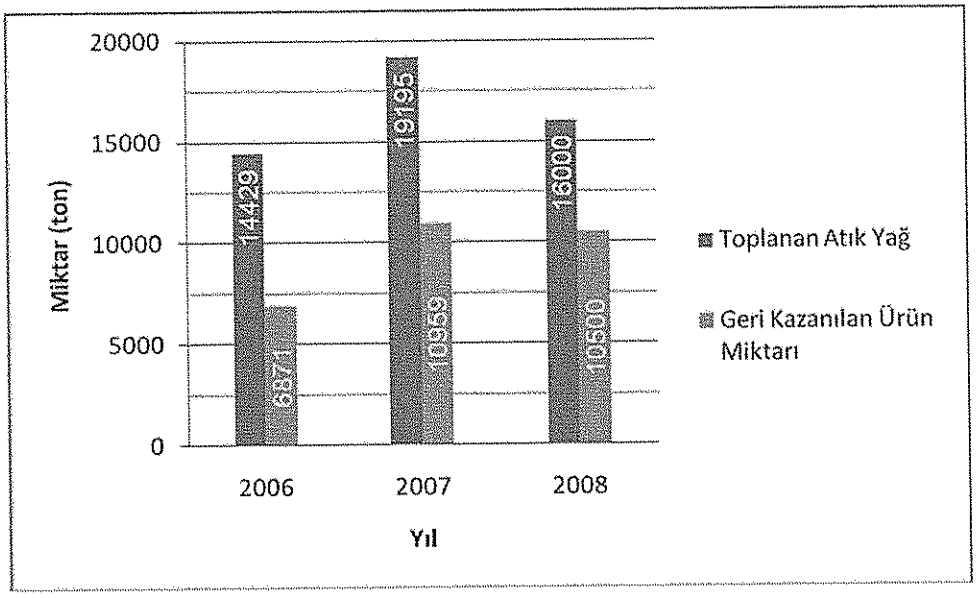
Ankara	4	İstanbul	1	Konya	1	Osmaniye	1
Adana	1	İzmir	4	Malatya	1	Tekirdağ	1
Gaziantep	2	Kocaeli	1	Mardin	2	Van	1

Lisanslı geri kazanım firmalarının bölgelere göre dağılımı ise Şekil 5.7'de ki gibidir.



Şekil 5.7 Lisanslı geri kazanım firmalarının bölgelere göre dağılımı

Yıllara göre geri kazanım firmaları tarafından toplanan ve üretilen ürün miktarları Şekil 5.8'de görülmektedir.



Şekil 5.8 Geri kazanım firmaları tarafından toplanan atık yağ ve üretilen ürün miktarları (ÇOB, 2008)

Ülkemizde kullanılan geri kazanım prosesleri hemen hemen benzer özellikler taşımaktadır. Lisanslı taşıma araçları veya varillerle gelen atık yağlar ilk aşamada kaba ızgaralardan geçirilerek veya doğrudan atık yağ depolama tanklarına aktarılır. Atık yağ depolama tankları yüzeyde olabileceği gibi yer altında da olabilmektedir. Daha sonra atık yağlar depolama tanklarından alınarak susuzlaştırılır. Ardından atık yağlar ısıtma kazanlarına gönderilir. Isıtma kazanlarında sıcaklığın artmasıyla birlikte susuzlaştırma işlemiyle alınamayan ve yağ içerisinde kalan sularda uzaklaştırılmış olur. Vakum altında ısıtmaya devam edilmesiyle, belirli sıcaklık aralığında buharlaşan yağlar yoğunlaştırılarak ara ürün depolama tanklarına alınır. Ara ürün depolama tanklarında bulunan yağlar doğrudan veya filtre pres işleminden sonra katkı maddeleriyle karıştırılarak nihai ürünlere dönüştürülür. Gerekli görülmesi halinde filtrasyon işleminden önce yağlar ısıtma kazanlarında belirli oranlarda kille karıştırılabilir. Proses sırasında açığa çıkan atıksular arıtma sistemlerine gönderilirken, katı atıklar tehlikeli atık olarak işlem görür.

Atık yağların geri kazanımı sonucu elde edilen ürünlerin piyasaya satışının yapılabilmesi için Türk Standartları Enstitüsünden "Uygunluk Belgesi" ve "İmalata Yeterlilik Belgesi" alınması gerekmektedir (Schwteje vd., 2007). Atık yağların geri kazanımı sonucu elde edilen ürünlere Türk Standartları Enstitüsü tarafından verilen standart numaraları aşağıda belirtilmiştir:

TS 12153: Bu standart, kalıp yağlarını kapsamaktadır. TSE tarafından ilk olarak 1997 yılında kabul edilmiş ve 2008'de revize edilmiştir.

Kalıp yağı, metal ve ahşap esaslı beton kalıpları ve seramik kalıplarında kullanılan, kalıp içinde ince bir film tabakası oluşturarak malzemenin kalıplara yapışmasını önleyen, kolayca ayrılmasını sağlayan ve kalıp temizleme işlemini ortadan kaldıran yağdır.

TS 11874: Bu standart, yağlama yağı olarak tekstil sanayinde kullanılan harman yağını kapsamaktadır. TSE tarafından 1995 yılında kabul edilmiştir.

Harman yağı, tekstil sanayinde kullanılan, suyla karıştırılarak elyafların kolayca yıkanıp taranmasını sağlayan, iplik bükme makinalarının yağlanmasında kullanılan, deterjan gerektirmeden su ile yıkanabilen ve leke bırakmayan, katkılı mineral yağdır.

TS 103: Bu standart, asfaltı çatı örtülerinde kullanılan asfaltlı astar malzemesini kapsamaktadır. TSE tarafından 1964 yılında kabul edilmiştir.

Astar, asfalt çimentosu ile uygun bir çözücünün belirli miktarda karışımıdır.

TS 11485: Bu standart, motorlu kara taşıt dişlilerinde kullanılan yağlama yağlarını kapsamaktadır. Sanayide açık ve kapalı sistem dişlilerinde kullanılan dişli yağlarını kapsamaz. TSE tarafından 1994 yılında kabul edilmiştir.

Yağlama yağları, motorlu kara taşıt dişlilerinde kullanılan rafine edilmiş, su ve tortu ihtiva etmeyen katkılı mineral yağlardır.

TS 12330: Bu standart, otomobil, otobüs, kamyon, vb. gibi karayolu ile karayolu taşıtları dışındaki gibi diğer taşıtlardaki içten yanmalı benzinli ve dizel motorların karterlerinde kullanılan tek veya çok dereceli yaz, kış veya dört mevsim yağlama yağlarını kapsar.

Bu standart, ayrıca jeneratör, kompresör ve pompa gibi sabit sistemlerdeki içten yanmalı benzinli ve dizel motorların karterlerinde kullanılan yağlama yağlarını da kapsar.

Bu standart, iki zamanlı içten yanmalı motorlarda kullanılan ve dizel deniz motorlarında kullanılan yağlama yağlarını kapsamaz. TSE tarafından 1997 yılında kabul edilmiştir.

Yağlama yağları, baz yağlara, belirli katkı maddelerinin uygun oranlarda katılmaları ile elde edilen yağlardır.

TS ISO/TR 10481: Bu standart, takım tezgahlarının yağlanması amacıyla TS 4729'da tavsiye edilen yağlayıcıların temel ve ilgili özelliklerini kapsar. TSE tarafından 1987 yılında kabul edilmiştir.

TS 5452: Bu standart, yağlama yağları ve greslerin tarifini kapsamaktadır. TSE tarafından 1996 yılında kabul edilmiştir.

Yağlama yağı, baz yağların ve katkı maddelerinin uygun oranlarda karıştırılmaları ile elde edilen yağlardır.

Gres, akışkan bir yağ ile kalınlaştırıcı bir maddenin, katı ile yarı akışkan arasında yapı değişikliği gösteren ve akışkan yağların kullanılmadığı yerde yağlama maddesi olarak kullanılan maddedir.

TS 11207: Bu standart, tam dağıtmalı yağlama sistemleri olan makinalarda kullanılan yağlama yağlarını kapsamaktadır. TSE tarafından 1994 yılında kabul edilmiştir.

Tam dağıtmalı yağlama sistemleri olan makinalarda kullanılan yağlama yağları; rafine edilmiş, su ve tortu ihtiva etmeyen mineral yağlardır.

5.5.2 Atık Yağları Ek Yakıt Olarak Kullanan Tesisler

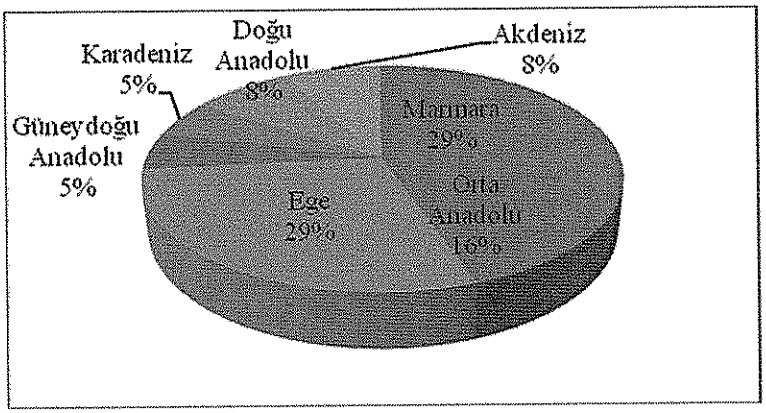
Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği'nin 21. maddesine göre; II. kategori atık yağlar ile I. ve II. kategori atık yağların geri kazanım işlemleri sonucunda ürün kalitesi tutturulamayan atık yağlar, çimento fabrikaları, alçı fabrikaları, kireç fabrikaları, kil kurutma fırınları, demir-çelik yüksek fırınları, enerji santralleri ile atık yakma tesislerinde mevcut yakıta ilave yakıt olarak kullanılabilir. Bu amaçla Bakanlıktan lisans alınması zorunludur. Buna ilişkin idari ve teknik esaslar Bakanlıkça belirlenir.

Mart 2009 itibariyle, Çevre ve Orman Bakanlığı'ndan tehlikeli ve özel atıkları ilave yakıt olarak kullanmak üzere lisans alan firmaların sayısı 38'dir. Bu firmaların % 74'ü çimento, % 18'i kireç ve % 8'i demir-çelik ürünleri üretmektedir. Çimento fabrikalarında ek yakıt olarak kullanılabilecek atıklar: kullanılmış lastikler, I. ve II. kategori atık yağlar, boya çamurları, solventler, plastik atıklar ve Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından uygun görülecek diğer atıklardır. Çizelge 5.5'de atık yağları ilave yakıt olarak kullanan tesislerin illere göre dağılımı verilmiştir.

Çizelge 5.5 Atık yağları ilave yakıt olarak kullanan tesislerin illere göre dağılımı [3]

Adana	1	İstanbul	1
Adıyaman	1	İzmir	5
Ankara	2	Kars	1
Aydın	1	Kayseri	1
Balıkesir	1	Kırklareli	3
Bolu	1	Kocaeli	3
Bursa	1	Konya	1
Çanakkale	1	Mardin	1
Denizli	2	Mersin	1
Edirne	1	Muğla	3
Elazığ	1	Niğde	1
Eskişehir	1	Ordu	1
Hatay	1	Siirt	1

Şekil 5.9'de atık yağları ilave yakıt olarak kullanan tesislerin bölgelere göre dağılımı görülmektedir.



Şekil 5.9 Atık yağları ilave yakıt olarak kullanan tesislerin bölgelere göre dağılımı

2007 yılında 17.000 ton atık yağ lisanslı tesislerde ilave yakıt olarak kullanılmıştır (ÇOB, 2008). Atık yağların ilave yakıt olarak kullanılmasında kalorifik değer ve su içeriği oldukça önemlidir.

6. ATIK MOTOR YAĞ REJENERASYON TEKNOLOJİLERİ

6.1 Baz Yağ Üretim Teknolojileri

Motor yağları kullanımları sırasında çeşitli fiziksel ve kimyasal değişimlere uğrarlar. Bunun sonucunda orijinal fonksiyonlarını yerine getiremezler ve değiştirilmeleri gerekir. Bu yağlar çevre kirliliğinin önlenmesi ve doğal kaynakların korunması açısından toplanmalı ve geri kazanılmalıdır.

Son yıllarda atık motor yağlarının geri kazanımıyla ilgili olan teknik, ekonomik ve çevresel problemleri çözebilecek birçok rafinasyon teknolojisi geliştirilmiştir. Bu rafinasyon teknolojileri kimyasal ön arıtma, vakum distilasyonu, ekstraksiyon ve hidrojenleme gibi birçok komplike işlemleri içermektedir.

Enerji açısından değerlendirildiğinde atık yağlardan baz yağ üretimi, atık yağların yakıt olarak kullanılabilmesi için işlenmesine oranla daha fazla miktarda enerjiyi korumaktadır. Atık yağlar baz yağ üretimi için ham petrole kıyasla %67 oranında daha az enerji gerektirmektedir. Ayrıca atık yağların kaynakları farklı olsa bile tamamı tekrar kullanılabilir niteliktedir. Özellikle atık yağlar rafinasyon proseslerinde kullanılacaksa, 1.5 kg atık yağdan benzin, katran ve fuel oil gibi ürünler dışında 1 kg yüksek kalitede baz yağ elde edilebilir. Düşük miktarlarda ortaya çıkan kirleticiler ise çevresel yönetmeliklere göre bertaraf edilir.

Bundan dolayı doğal kaynakların korunması, atıkların minimize edilmesi ve çevreye olan zararların azaltılması anlamında atık yağların rafinasyonu en çok tercih edilmesi gereken seçenek olarak düşünülebilir.

6.1.1 En Gelişmiş Endüstriyel Teknolojiler

6.1.1.1 Revivoil Prosesi

Filtre edilmiş atık motor yağları depolama tanklarından alınarak ısıtılır ve tıkanmayı azaltıcı katkı maddeleri ile karıştırılır. Sıcaklığın 140 °C'e çıkması için karışım ön flaş kolonuna gönderilir. Böylece ayırma kolonunun üstünden su ve hafif hidrokarbon karışımları ayrılır.

Ön flaş ünitesinde suyu alınan yağlar, termal asfaltsızlaştırma (TDA) ünitesine gönderilir. Yağlar TDA distilasyon kolonunda 15 torr vakum altında 350 °C'e ısıtılarak fraksiyonlarına ayrılır. Dizel fraksiyonu kolonu üstten, asfalt fraksiyonu ise alttan terk eder. Fraksiyonlama ile viskoziteleri farklı 3 tip yağ elde edilir. Bu yağlar ayırma kolonunda ayrılır ve soğutulur.

Ürün kalitesini arttırmak için TDA işleminden sonra yağlar katalizör varlığında hidrojenle muamele edilir. Bu işlem metallerin, organik asitlerin, kükürt ve azot içeren bileşiklerin giderimini sağlarken, renk ve sıcaklık stabilitesini de geliştirir.

Hidrojenle bitirme işleminin işletme parametrelerine bağlı olarak ürün kalitesi API Grup II tanımlarını sağlayabilecek biçimde arttırılabilir.

Ürün miktarının arttırılması isteniyorsa TDA prosesinden kaynaklanan asfaltik kalıntılar Propan Asfaltsızlaştırma Ünitesinde (PDA) işlenebilir. Bu proses ile %80 oranında bright stok geri kazanılır ve ürün miktarı %72–79 arttırılır. Bu proseste TDA ünitesinden alınan asfaltik kısımlar propan ile karıştırılır ve bright stoğun ayrılması için ekstaktöre gönderilir. Karışımda bulunan propan geri kazanılarak sisteme geri beslenirken, elde edilen bright stok tesiste üretilen baz yağlarla karıştırılır.

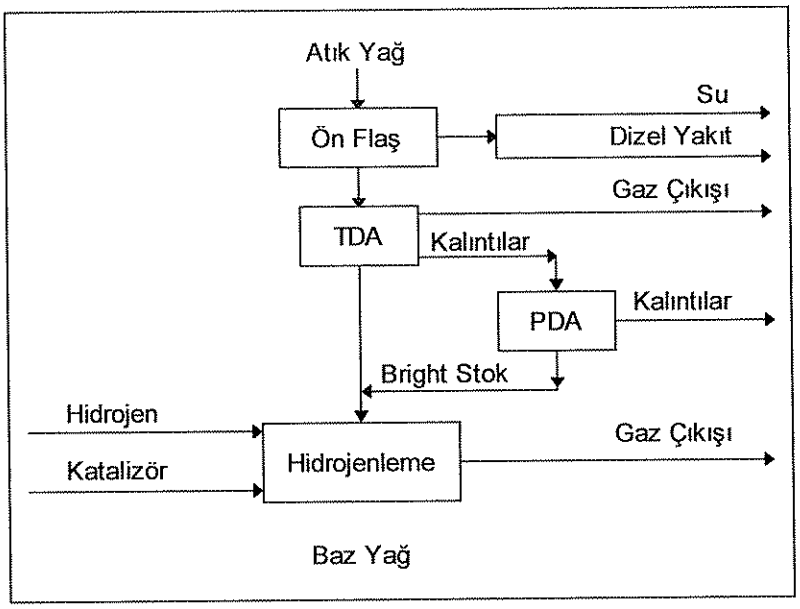
TDA ve PDA işlemlerinden çıkan asfaltik malzemeler asfalt ve bitümlü membran üretiminde kullanılabilir.

Günümüzde İtalya Pieve Fissiraga'da (100.000 ton/yıl), Polonya Jedlizce'de (80.000 ton/yıl) ve Endonezya Surabaya'da (40.000 ton/yıl) bu teknoloji kullanılmaktadır. İspanya'da ise 20.000 ton/yıl kapasiteli iki tesis inşaa halindedir.

Bu teknoloji ile üretilen ürün miktarları oldukça yüksektir. Hammadde olarak bütün kullanılmış mineral motor yağları kullanılabilir. Üretilen baz yağ kalitesi ise API, ACEA ve Mercedes-Benz tarafından onaylanmıştır. Çizelge 6.1'de Revivoil teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.1'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.1 Revivoil teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Asfalt Giderme/Hidrojenleme
Lisans Sahibi	Viscolube S.p.A./Axens
Ürün Kalitesi	Çok Yüksek
Ürün Verimi	Yüksek
Tahmini Yatırım Maliyeti	Yüksek
İşletme Maliyeti	Orta
Katı Atık Miktarı	Düşük
PCB Giderimi	Var
Yan Ürün Miktarı	Çok Yüksek



Şekil 6.1 Revivoil teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.1.2 Mohawk Prosesi

Ekipmanların tıkanmasına ve korozyonuna neden olan kirleticilerin çökelti oluşturmasını engellemek amacıyla motor yağları ilk önce kimyasal olarak arıtılır. Bundan sonra ön arıtımı tamamlanan motor yağları, su ve hafif hidrokarbonların ayrımı için distile edilir. Açığa çıkan sular, atıksu arıtma tesisine gönderilir. Hafif hidrokarbonlar ise tesiste yakıt olarak kullanılır veya ürün olarak satılır.

Ardından yağ içerisindeki dizel yakıtlar, kalıntılar, metaller ve katkıların parçalanma ürünleri gibi ağır materyaller ayrılır. Dizel yakıtlar tesis bünyesinde kullanılır veya ürün olarak satılır. Ağır materyaller ise ağır asfalt akımına geçer. Açığa çıkan distilatlar yüksek sıcaklık ve basınç altında katalizör varlığında saflaştırılır. Bu işlemle azot, kükürt, klorür ve oksijenli organik bileşikler giderilir.

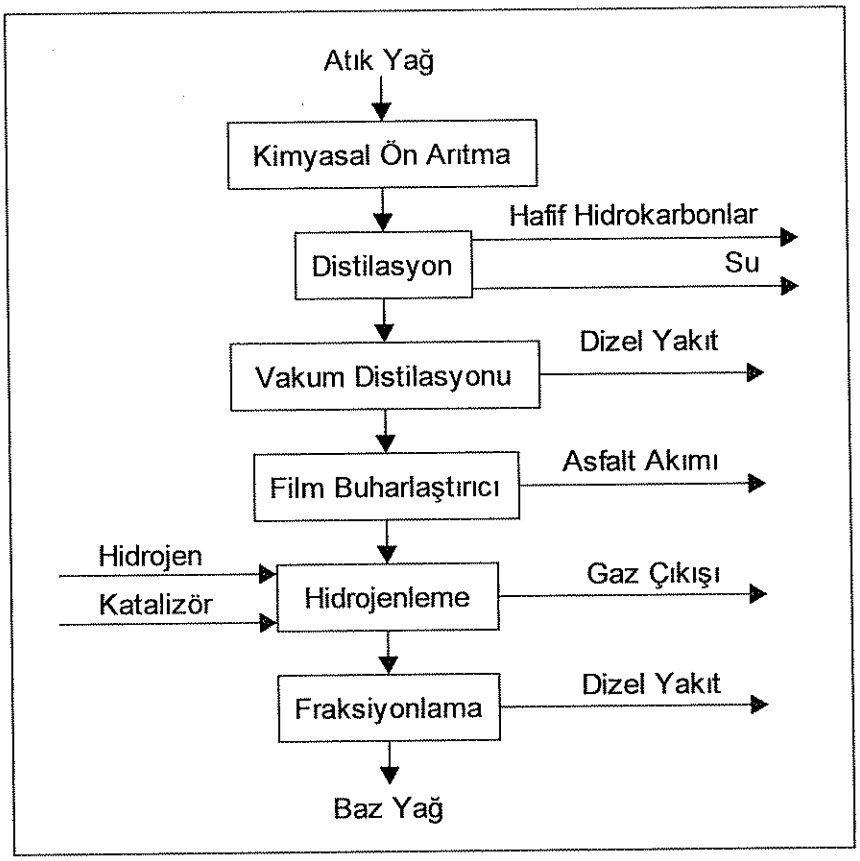
Sonuç olarak istenilen fraksiyonlara ayrılan ürünler motor yağları, hidrolik veya endüstriyel yağlar olarak kullanılabilir. Vakum distilasyon kalıntıları ise yol ve çatı katranı üretiminde kullanılır.

Günümüzde Kanada'da North Vancouver (600 varil/gün), A.B.D.'de Evergreen (50.000 ton/yıl) ve Avustralya'da Southern Oil Refineries (20.000 ton/yıl) bu teknolojiyi kullanmaktadır. Bu teknolojiyle üretilen ürünlerin kalitesi yüksektir. Transmisyon sıvıları, dişli yağları, gresler, hidrolik yağlar, metal işleme ve motor yağları hammadde olarak

kullanılabilir. Çizelge 6.2'de Mohawk teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.2'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.2 Mohawk teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Vakum Distilasyonu/Film Buharlaştırıcı/ Hidrojenleme
Lisans Sahibi	Chemical Engineering Partners (CEP) – San Francisco
Ürün Kalitesi	Yüksek
Ürün Verimi	Orta
Tahmini Yatırım Maliyeti	Orta
İşletme Maliyeti	Orta
Katı Atık Miktarı	Düşük
PCB Giderimi	Yok
Yan Ürün Miktarı	Yüksek



Şekil 6.2 Mohawk teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.2 Diğer Endüstriyel Teknolojiler

6.1.2.1 Atomik Vakum Distilasyon Prosesi

Bu proseste atık motor yağlarının içerisinde bulunan karbon tortularının giderimi için polimerler kullanılmaktadır. Bu tortuların karışımdan ayrılması ise santrifüj ve filtrasyonla sağlanır. Flokülasyon işlemi ile ön arıtımı yapılan motor yağları daha sonra vakum altında TFE içerisinden geçirilerek dizel yakıt, su ve hafif hidrokarbonlardan ayrılır.

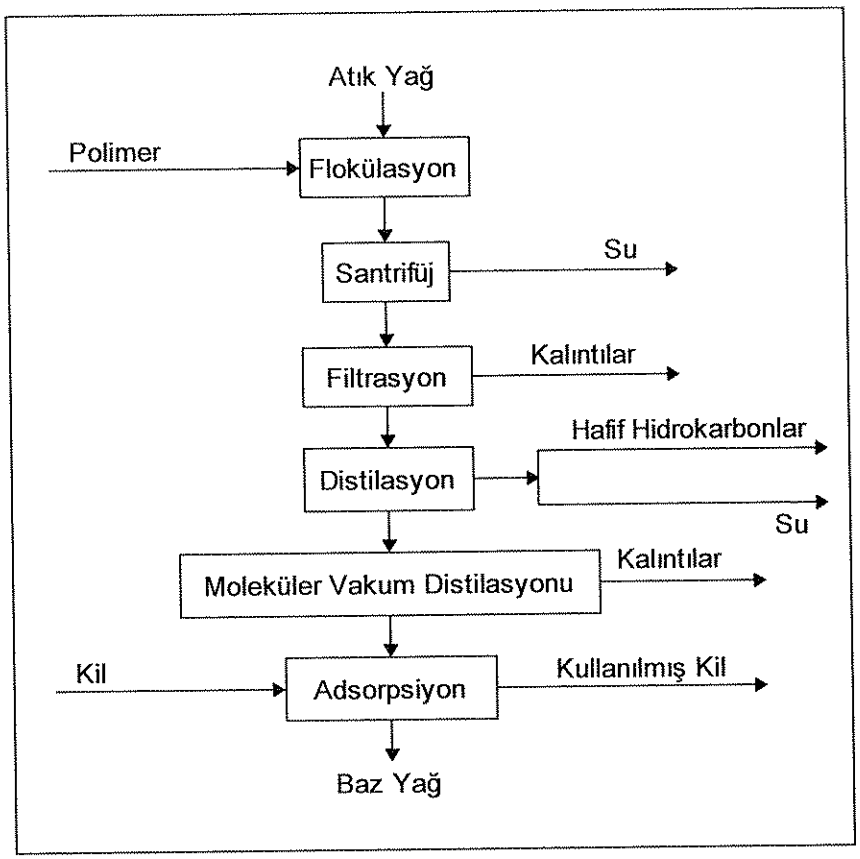
Bu işlemlerden sonra hafif yağ fraksiyonu moleküler distilasyonla ayrılır. Distilasyon işleminde basınç 0.13 Pa olup, sıcaklık 350 ^{o}C'nin üzerine çıkmaktadır. Distile edilen yağlar ardından metallerin giderimi ve istenilen özellikteki baz yağların üretimi için son aşamada kille muamele edilir.

Yüksek vakum distilasyonundan çıkan dip ürünler ve filtrasyon kalıntıları yumuşak asfalt, fuel oil ve briket yapımında kullanılabilir.

Bu proseste kullanılmış killerin geri kazanımı ve bertarafı bir zorunluluktur. Bu nedenle kullanılmış killer solvent ekstraksiyonu ve yüksek sıcaklık aktivasyonuyla geri kazanılarak proseste 3–4 kez daha kullanılabilir. Günümüzde Hindistan'da bu teknolojiyi kullanan 3 adet tesis bulunmaktadır. Çizelge 6.3'de atomik vakum distilasyon teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.3'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.3 Atomik vakum distilasyon teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Vakum Distilasyonu/Kil ile Arıtma
Lisans Sahibi	Atomic Vacuum Company
Ürün Kalitesi	Düşük
Ürün Verimi	Orta
Tahmini Yatırım Maliyeti	Düşük
İşletme Maliyeti	Orta
Katı Atık Miktarı	Orta
PCB Giderimi	Var
Yan Ürün Miktarı	Orta



Şekil 6.3 Atomik vakum distilasyon teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.2.2 Blowdec Prosesi

Prosesin temeli reaktör içerisinde bulunan katı partiküllerin (genellikle kum) oluşturduğu sürtünme ve hidrodinamik kuvvetler ile üretilen ısının motor yağlarındaki hidrokarbonların ayrılmasında kullanılmasıdır. Katı inorganik materyaller kimyasal ve fiziksel reaksiyonların meydana gelebilmesi için akışkan bir yatak oluşturur. Reaktörde bulunan vantilatör çark ise şiddetli bir karışım sağlar ve yağ/su/katı karışımı ezilir.

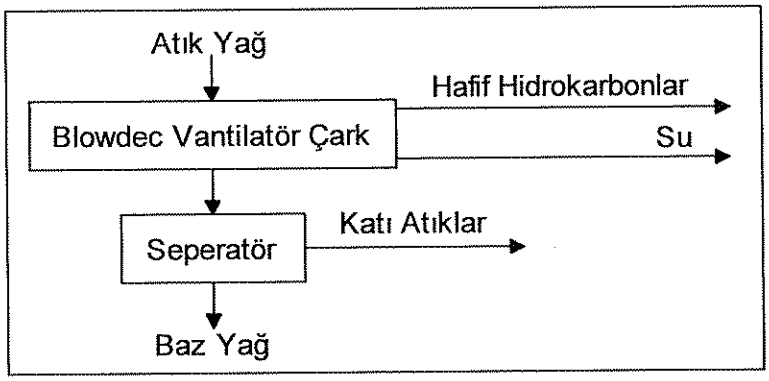
Hidrokarbonların ayrılmasıyla eş zamanlı olarak termal parçalanmalarda reaktör içerisinde meydana gelir. Ağır hidrokarbonların çoğu hafif bileşenlere parçalanır ve bütün organik bileşikler buharlaştırılır. Prosese giren organik materyallerin kompozisyonundan bağımsız olarak üretilen ürünler; hidrokarbon gazları, düşük sülfit ve aromatik hidrokarbonlu baz yağlardır.

Bu prosesin başlıca dezavantajları reaktörde kullanılan katı partiküllerin oluşturduğu mekanik korozyonlar ve düşük ürün kalitesidir. Ürün kalitesinin geliştirilebilmesi için prosesin ilave arıtma adımlarına ihtiyacı vardır.

Günümüzde Slovakya Markusovce'de 3500 ton/yıl kapasiteli bir tesis atık yağların geri kazanımı için bu teknolojiyi kullanmaktadır. Çizelge 6.4'de Blowdec teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.4'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.4 Blowdec teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Parçalama/Ayırma
Lisans Sahibi	Konzeko Ltd. - Slovakya
Ürün Kalitesi	Düşük
Ürün Verimi	Düşük
Tahmini Yatırım Maliyeti	Düşük
İşletme Maliyeti	Orta
Katı Atık Miktarı	Orta
PCB Giderimi	Yok
Yan Ürün Miktarı	Düşük



Şekil 6.4 Blowdec teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.2.3 Cyclon Prosesi

Depolama tanklarından alınan motor yağlarındaki suların bir kısmı ön arıtmayla giderilir. Ardından vakum distilasyon ünitesiyle yağların içerisinde bulunan hafif hidrokarbonlar ve geri kalan suyun tamamı buharlaştırılır. Distilasyon sonucunda oluşan ağır fraksiyonlar

yüksek vakum distilasyonuna gönderilir ve burada dip üründen bir çok baz yağ bileşeni buharlaştırılır.

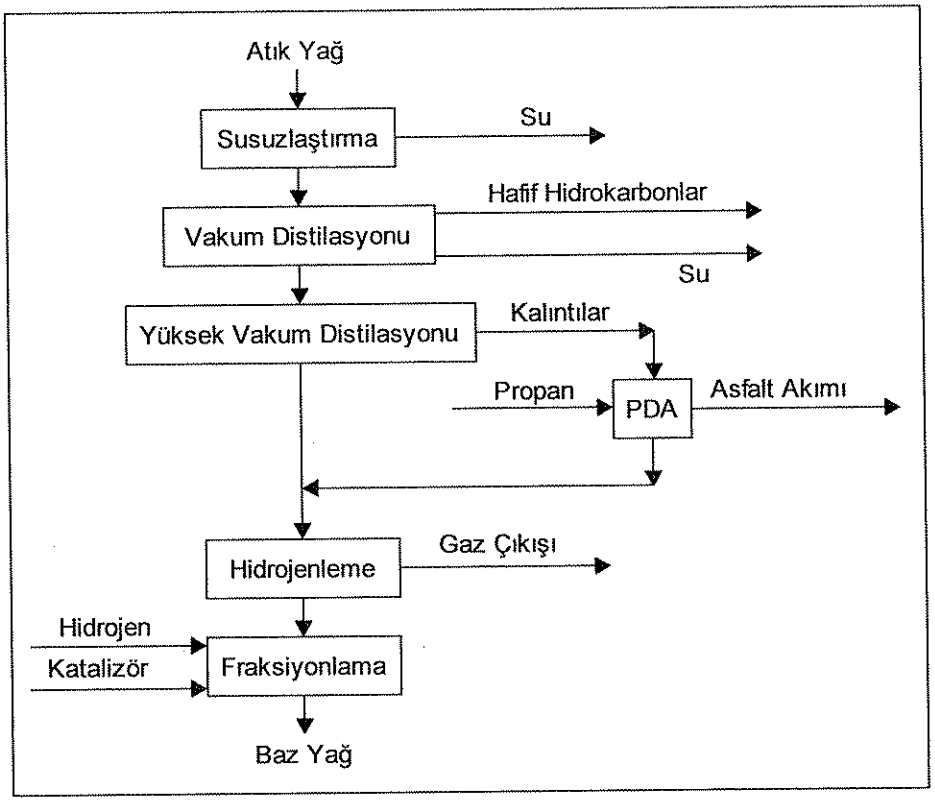
Yüksek vakum distilasyon ünitesinde açığa çıkan kalıntılar ise propan asfaltsızlaştırma ünitesinde arıtılır ve oluşan ürünler hidrojenle reaksiyona sokularak hafif ürünler elde edilir. Hidrojenle muamele edilen yağlar istenilen baz yağ özelliklerine göre fraksiyonlandırıldıktan sonra katkı maddeleriyle karıştırılarak satışa hazır hale getirilir.

Geri kazanım sırasında açığa çıkan atıksular seramik membranlarda filtre edildikten sonra havayla sıyrılır ve biyolojik arıtmaya gönderilir. Hafif hidrokarbon fraksiyonları tesisteki yağ ısıtıcıları veya su kazanlarında yakıt olarak kullanılabilir.

Yunanistan'da 34 kt/yıl kapasiteli baz yağ üretimi yapan bir tesis Cyclon Hellas tarafından kullanılmaktadır. Çizelge 6.5'de Cyclon teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.5'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.5 Cyclon teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	İnce Film Buharlaştırıcı/Asfalt Giderme/Hidrojenleme
Lisans Sahibi	KTI/IFP Axens
Ürün Kalitesi	Yüksek
Ürün Verimi	Yüksek
Tahmini Yatırım Maliyeti	Orta – Yüksek
İşletme Maliyeti	Orta
Katı Atık Miktarı	Düşük
PCB Giderimi	Var
Yan Ürün Miktarı	Yüksek



Şekil 6.5 Cyclon teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.2.4 Dunwell WFE Prosesi

Kollektörden alınan motor yağları santrifüj ile su ve katı partiküllerinden ayrılır. Daha sonra yağlar 150 °C'e kadar ısıtılıp, hafif hidrokarbonların ve arta kalan suyun giderimi için flaş buharlaştırıcıya gönderilirler. Bu aşamalarda açığa çıkan sular atıksu arıtma tesisine gönderilir ve hafif hidrokarbonlar da depolama tanklarına alınır.

Suyu alınmış yağlar vakum altında distile edilerek (232 °C ve 40 mm Hg) ısıtma kazanlarında kullanılabilecek yakıt fraksiyonlarından ayrılır. İçerisindeki su ve hafif hidrokarbonlardan ayrılan yağlar film buharlaştırıcıya gönderilerek 0.5 mmHg basınç ve 343 °C'e varan sıcaklıklarda distile edilirler. Buharlaştırılan yağlar yoğunlaştırıldıktan sonra katkı maddeleriyle karıştırılarak yağlama yağı olarak kullanılır.

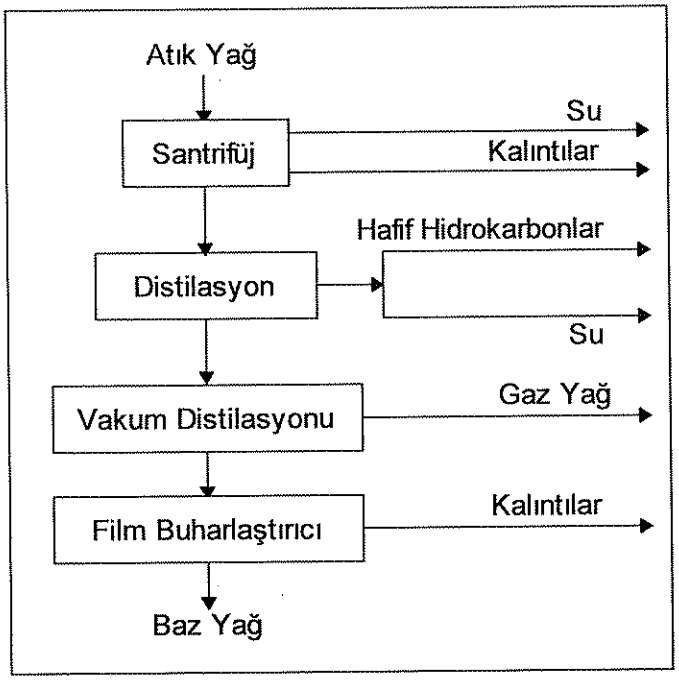
Film buharlaştırıcıdan çıkan ağır kalıntılarla birlikte santrifüj kalıntılarıda zift tamamlayıcı olarak kullanılabilir.

Bu prosesle üretilen yağların kalitesi oldukça düşüktür. Kalitenin geliştirilebilmesi için kille muamele veya diğer bitirme adımları kullanılmalıdır.

Hong Kong Yuen Long Endüstri Bölgesinde 1993'den beri bu teknolojiyi kullanan bir tesis bulunmaktadır. Çizelge 6.6'da Dunwell Wfe teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.6'da ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.6 Dunwell Wfe teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Film Buharlaştırıcı
Lisans Sahibi	Dunwell Enviro – Tech.
Ürün Kalitesi	Düşük
Ürün Verimi	Orta
Tahmini Yatırım Maliyeti	Orta
İşletme Maliyeti	Çok Yüksek
Katı Atık Miktarı	Orta
PCB Giderimi	Yok
Yan Ürün Miktarı	Düşük



Şekil 6.6 Dunwell WFE teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.2.5 Garap Prosesi

Prosesin geleneksel asit/kil işleminden farkı ön flaş ünitesinden sonra yağların vakum distilasyonuna maruz bırakılmasıdır. Proses kısaca aşağıdaki gibi yürütülür:

Atık motor yağları büyük katı partiküllerin ayrılması için 80 °C'de santrifüj edilir. Ardından 180° C'nin altında flaş distilasyon ile yağ içerisindeki su, solvent ve hafif hidrokarbonlar alınır. Bunun yanında bazı katkı maddeleride tortu oluşumunu azaltmak ve ekipmanlardaki korozyonları önlemek için ön flaş ünitesine beslenir.

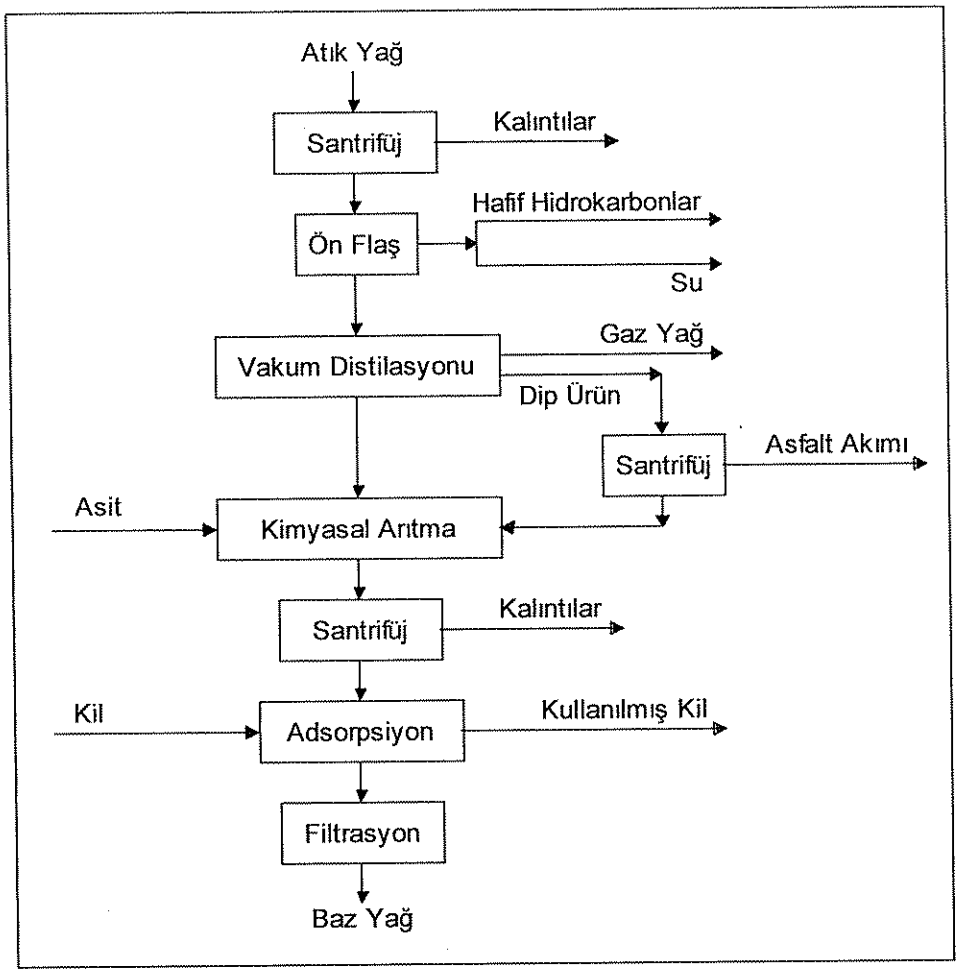
Ön arıtımı yapılan motor yağları daha sonra yağ, gaz yağ ve ağır fraksiyonların ayrılması için vakum distilasyon kolonunda 360 °C'e kadar distile edilir. Ağır kalıntılar santrifüj ile metal giderimiden sonra asfalt üretimi için kullanılabilir. Yağlar ise soğutulduktan sonra asitle karıştırılarak arıtılır. Bu kimyasal reaksiyon sonucunda oluşan asit katranları santrifüj işlemi ile karışımdan uzaklaştırılır. Asidik pH'daki yağlar ise nötralize ediltikten sonra kille muamele edilir ve filtre edilip baz yağ özelliği kazandırılır.

Geleneksel asit/kil prosesine kıyasla Garap prosesi vakum distilasyon kolonundaki termal şokla katkı maddelerinin parçalanmasına imkan sağlar. Proses sırasında oluşan asit katranları çevre açısından oldukça zararlıdır. Bu nedenle geri kazanımları veya bertarafları uygun biçimde yapılmalıdır. Yüksek viskoziteli motor yağlarının yüksek devirlerde santrifüj edilmesi ise hassas ekipmanlarda istenmeyen zararlara neden olabilir. Bu nedenle yağların santrifüj işlemleri sırasında dikkatli olunmalıdır.

Günümüzde Fransa (Paris ve Lile)'da bu teknelojiyi kullanan iki tesis bulunmaktadır. Çizelge 6.7'de Garap teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.7'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.7 Garap teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Santrifüj/Vakum Distilasyonu/Asit-Kil ile Arıtma
Lisans Sahibi	Matthys



Şekil 6.7 Garap teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.2.6 Interline Prosesi

Atık motor yağları ilk aşamada istenmeyen bileşiklerin nötralizasyonu için amonyum hidroksit ve/veya potasyum hidroksit içeren bazik solüsyonlarla muamele edilir. Ön arıtımı bu yolla gerçekleştirilen yağlar ardından propanla karıştırılır. Propan hidrokarbonlar için oldukça seçici bir solvent olup, metalleri ve diğer kirleticileri reddetmektedir. Karışım daha sonra ekstraksiyon ünitesine gönderilir ve patentli Interline prosesine maruz bırakılır. Katkı maddeleri ve katı partiküllerin çoğu asfalt kalıntısı içerisinde hapsolur. Propan/yağ karışımı ise propanın ayrılabilmesi için bir seri ısı değiştirici içerisinde ilerler. Buharlaştırılan propanlar yoğunlaştırıldıktan sonra proseste tekrar kullanılmak üzere depo edilir. İçerisinde solvent bulunmayan yağ fraksiyonları, hafif hidrokarbonlar ve geri kalan kısımlar ise propanın giderimi için havayla sıyrılır. Daha sonra yağ vakum altında distile edilir.

Bu proseste işlenmemiş baz yağlar üretilmektedir. Eğer gerekirse proses distilasyon kolonu, kil ile muamele veya hidrojenleme gibi ilave adımlarla geliştirilebilir.

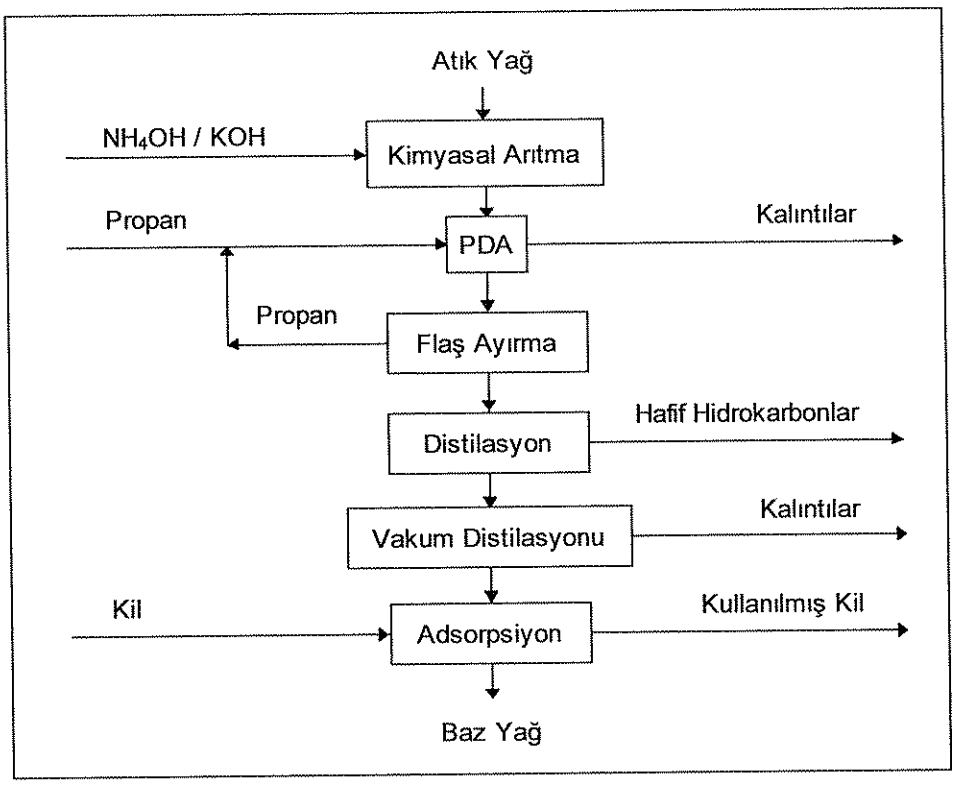
Vakum distilasyonu sonucunda oluşan dip ürünler ve ekstraksiyon aşamasında açığa çıkan katı partiküller asfalt üretiminde kullanılabilir.

Prosesin en büyük avantajı düşük yatırım ve işletme maliyetleridir. Ancak üretilen baz yağların kalitesi düşüktür.

İngiltere, A.B.D., Güney Kore ve İspanya'da bazı tesisler bu teknolojiyi kullanmaktadır. Ancak İspanya dışındaki tesislerin çoğu çevresel kaygılar ve düşük ürün kalitesi nadenleriyle kapatılmak üzeredir. Çizelge 6.8'de Interline teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.8'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.8 Interline teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Asfalt Giderme/Distilasyon/Kil İle Arıtma
Lisans Sahibi	Interline Resources Corporation
Ürün Kalitesi	Düşük
Ürün Verimi	Orta
Tahmini Yatırım Maliyeti	Düşük
İşletme Maliyeti	Orta
Katı Atık Miktarı	Yüksek
PCB Giderimi	Yok
Yan Ürün Miktarı	Düşük



Şekil 6.8 Interline teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.2.7 Relube Prosesi

Atmosferik distilasyon kolonuyla atık motor yağlarında bulunan su ve hafif hidrokarbonlar giderilir. Gaz yağlar ise sıyırma kolonuyla ayrılır. Vakum distilasyon ünitesi çeşitli safsızlıkları içeren ağır kalıntıları ve diğer istenmeyen bileşenleri yağ fraksiyonundan ayırır. Vakum distilasyonu 320 °C'nin altında termal stresin önlenmesi için İnce Film Buharlaştırıcı da gerçekleştirilir.

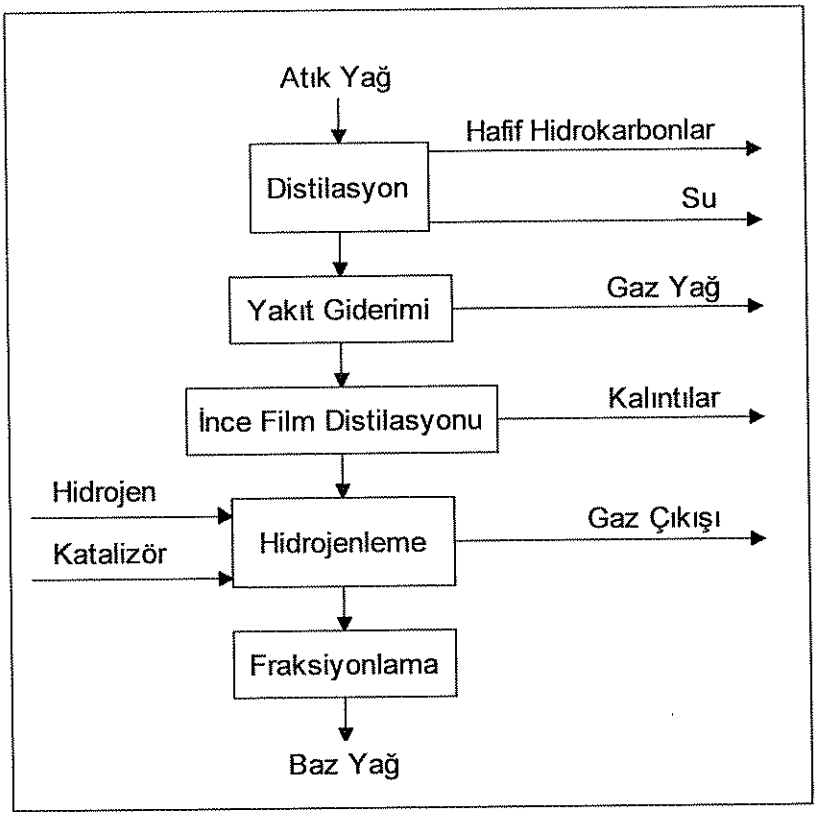
Vakum distilasyonuyla arıtılan yağlar daha sonra hidrojenle karıştırılarak katalizör varlığında kükürt, oksijen ve azot içeren bileşiklerden ayrılır. Bu sırada yağın renk özelliği de geliştirilir.

Vakum distilasyonunda açığa çıkan kalıntılar ise asfalt üretiminde kullanılabilir. Üretilen baz yağların kalitesi yüksektir.

A.B.D., Yunanistan ve Tunus'da bu teknolojiyi kullanan geri kazanım tesisleri bulunmaktadır. Çizelge 6.9'da Relube teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.9'da ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.9 Relube teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Distilasyon/İnce Film Buharlaştırıcı/Hidrojenleme
Lisans Sahibi	KTI
Ürün Kalitesi	Yüksek
Ürün Verimi	Orta – Yüksek
Tahmini Yatırım Maliyeti	Orta - Yüksek
İşletme Maliyeti	Orta
Katı Atık Miktarı	Düşük
PCB Giderimi	Var
Yan Ürün Miktarı	Orta



Şekil 6.9 Relube teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.2.8 Meinken Prosesi

İlk aşamada motor yağları büyük katı partiküllerin giderimi için kaba filtrelerden geçirilir. İkinci aşama ise yağların içerisinde bulunan suların giderilmesi ve ön distilasyon işlemleridir. Distilasyon işlemi su ve hafif hidrokarbonların giderimi için atmosferik basınçta

gerçekleştirilir. Kolonun üst sıcaklığı 150 °C ve alt sıcaklığı 350 °C'dir. Yağ distilasyon kolonuna üst seviyeden girer böylece alt seviyeye ulaşmadan içerisindeki sudan ayrılır. Kolonun alt seviyesine ulaşan yağların %85'i 50 kPa basınç altında buharlaştırılır ve ileri arıtma ünitelerine gönderilir. Buharlaştırılamayan %15'lik kısım ise ağır yağlar ve katı kirleticilerden oluşmaktadır.

Susuzlaştırılan yağlar film buharlaştırıcıya gönderilmeden önce %4–5 oranında aktif kil ile karıştırılır. Film buharlaştırıcı yaklaşık olarak 290 °C ve 10–15 kPa basınçta işletilir. Bu proseste %15 oranındaki gaz yağ fraksiyonu yağdan ayrılır ve sonra renk özelliğinin geliştirilmesi için aktif kille karıştırılır. Kil filtre preste ayrılır, rejenerasyon ünitesine gönderilir veya bertaraf edilir.

Sonuç olarak üretilen baz yağlara katkı maddeleri ilave edilerek yağlama yağı olarak kullanılabilirler.

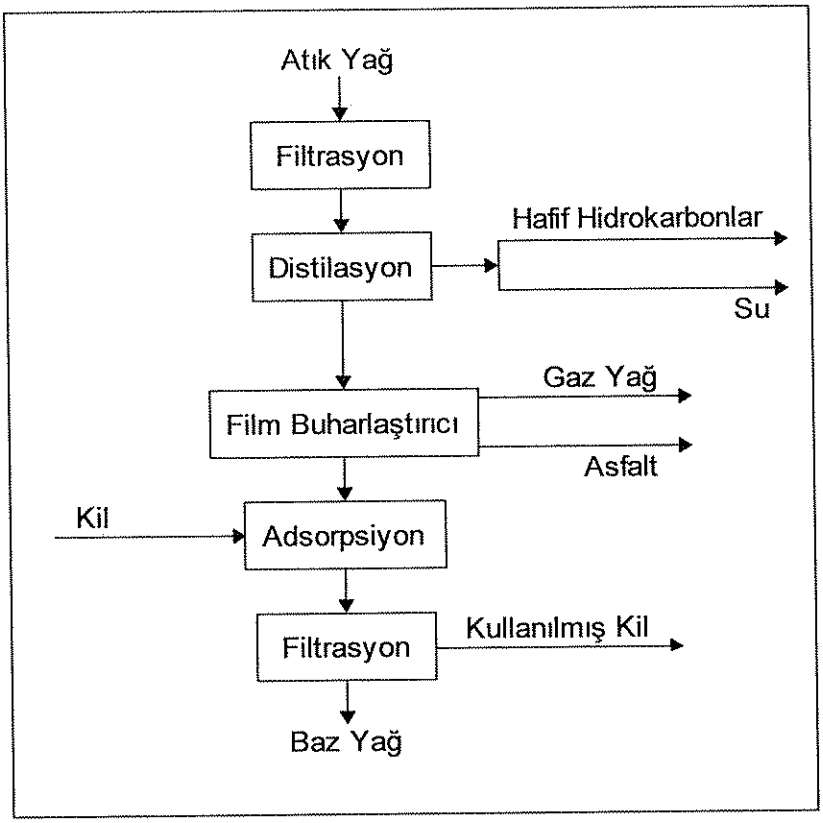
Distilasyon kolonundaki kalıntılar bekletilerek açığa çıkan yağlar tekrar prosese gönderilir. Geri kalan kısımlar ise asfalt üretiminde kullanılabilir.

Proses kullanılmış yağlarda bulunan kükürtlü bileşikleri ve PAH' ları gidermede başarısızdır. Son ürün kalitesi ise hammadde cinsiyle doğrudan ilişkilidir.

Günümüzde Almanya'da 3, A.B.D., Tayvan ve Brezilya'da ise 1'er adet geri kazanım tesisi bu teknolojiyi kullanmaktadır. Çizelge 6.10'da Meinken teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.10'da ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.10 Meinken teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Distilasyon/Kil ile Arıtma
Lisans Sahibi	Meinken Engineering
Ürün Kalitesi	Orta
Ürün Verimi	Orta
Tahmini Yatırım Maliyeti	Orta
İşletme Maliyeti	Orta
Katı Atık Miktarı	Orta
PCB Giderimi	Yok
Yan Ürün Miktarı	Düşük



Şekil 6.10 Meinken teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.2.9 Prop Prosesi

Bu proseste, motor yağlarında bulunan metaller ve kül oluşturan bileşikler diamonyum fosfat çözeltisiyle arıtılmaktadır. Bu amaçla kullanılmış yağlar ilk önce ısıtılır ve diamonyum fosfat çözeltisiyle karıştırılır. Meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan metalik fosfatlar filtrasyonla uzaklaştırılır. Nötral olan bu fosfat çamurları bertaraf açısından bir problem teşkil etmez. Oluşan filtre kekleri ise genellikle yakılır veya geri kazanılır.

Filtrasyon işleminden geçen yağlar ikinci aşamada su ve hafif hidrokarbonların giderimi için havayla sıyırma işlemine maruz bırakılır. Sıyırma işleminden sonra yağlar hidrojenle karıştırılır ve katalizörü bozabilecek iz kirleticilerin giderimi için kil bulunan filtrelerden geçirilir. Kullanılmış killer geri kazanılabilir veya bertaraf edilir.

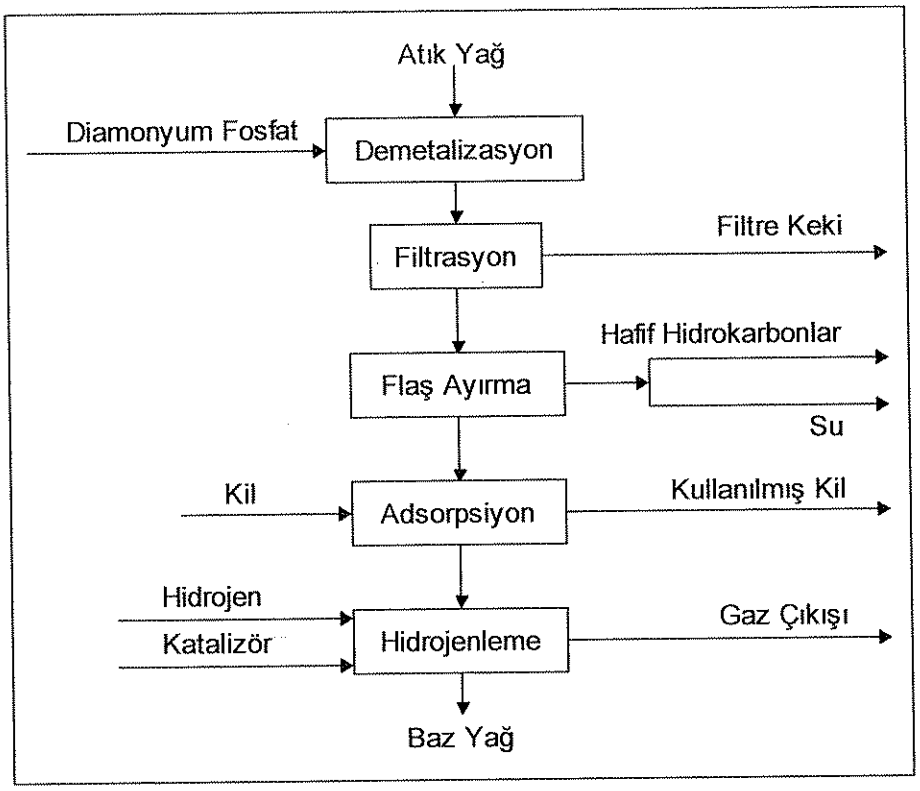
Son aşamada yağlar hidrojenleme reaktöründe Ni/Mo katalizörlerinden geçerler. Böylece yağ içerisindeki kükürt, oksijen, klorür ve azot içeren bileşikler giderilir. Aynı zamanda yağın rengi de geliştirilir.

Bu prosesle üretilen baz yağlar oldukça kalitelidir ve metal konsantrasyonları 10 ppm'den düşüktür. Proseste hidrojenleme ve adsorbentle arıtma adımlarının her ikisine de ihtiyaç olduğundan pahalı bir prosestir. Ayrıca kullanılmış killerin bertaraf problemleri de vardır.

Günümüzde bu teknolojiyi kullanan bazı tesisler inşaa edilmiştir. Ancak ekonomik sebeplerle işletilememektedirler. Çizelge 6.11'de Prop teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.11'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.11 Prop teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Kimyasal Arıtma/Distilasyon/Kil ile Arıtma/Hidrojenleme
Lisans Sahibi	Phillips Petroleum Company
Ürün Kalitesi	Orta
Ürün Verimi	Yüksek
Tahmini Yatırım Maliyeti	Yüksek
İşletme Maliyeti	Yüksek
Katı Atık Miktarı	Yüksek
PCB Giderimi	Var
Yan Ürün Miktarı	Düşük



Şekil 6.11 Prop teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.2.10 Asit/Kil Prosesi

Motor yağları ilk aşamada su ve hafif hidrokarbonların giderimi için ön flaş veya vakum distilasyon ünitesine gönderilirler. Su alma işleminden sonra yağlarda bulunan kükürt, azot ve fosfor içerikli bileşikler ağırlıkça %10–15 sülfürik asit ilavesiyle parçalanır. Oluşan asit çamurları ortamdan çökelerek ayrılır ve ağır metaller gibi istenmeyen bileşenleri içerir. Sülfürik asitle arıtmadan sonra yağlar mutlaka nötralize edilmelidir. Nötralizasyon işleminden sonraki adım, kalıntıların giderimi ve renk gelişimi için kille filtrasyondur. Filtre edilen yağlar daha sonra baz yağ ve çeşitli ürünlerin üretimi için distile edilirler.

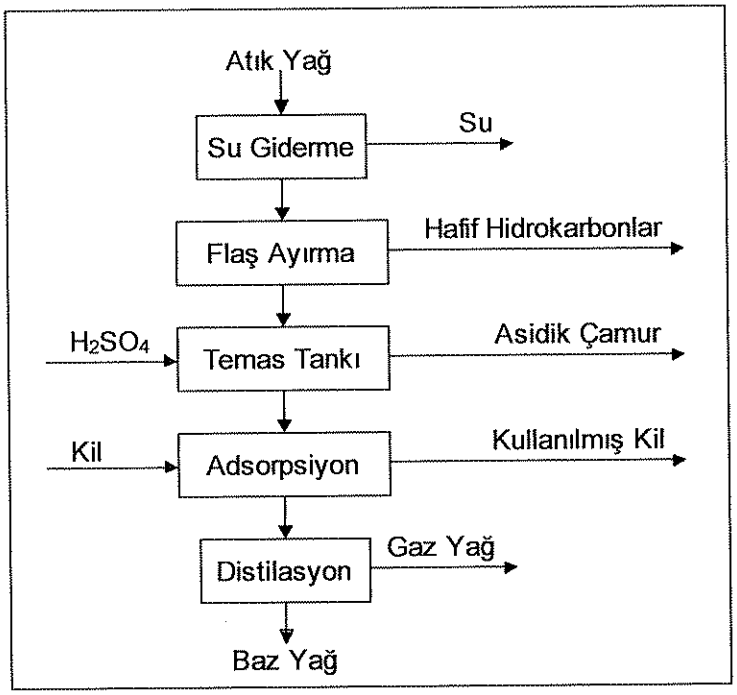
Asit/Kil yöntemiyle yağların geri kazanımı oldukça basit bir prosesdir ve ilk yatırım maliyetleri düşüktür. Ancak proses büyük miktarlardaki atık yağları işleyememektedir ve üretilen baz yağların kalitesi düşüktür. Ayrıca proses çevresel açılardan güvenilir değildir. Kullanılmış kil ve yan ürünlerin bertarafı ise oldukça pahalıdır.

Asit/Kil prosesi yağların geri kazanımında kullanılan ilk ve en yaygın yöntemdir. Ancak çevresel kaygılar nedeniyle günümüzde bu proseslerin kullanımından giderek

vazgeçilmektedir. Çizelge 6.12'de asit/kil teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.12'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.12 Asit/Kil teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Asit/kil ile Arıtma
Lisans Sahibi	Meinken + Diğerleri
Ürün Kalitesi	Düşük
Ürün Verimi	Orta
Tahmini Yatırım Maliyeti	Düşük
İşletme Maliyeti	Düşük
Katı Atık Miktarı	Çok Yüksek
PCB Giderimi	Yok
Yan Ürün Miktarı	Düşük



Şekil 6.12 Asit/Kil teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.2.11 Rti Prosesi

Su giderimi için atık motor yağları önce susuzlaştırma daha sonrada ön flaş ünitelerine gönderilir. Ardından hafif hidrokarbonlar ve ilave su giderimi için atık yağlar distile edilirler.

Ön arıtımı yukarıdaki proseslerle gerçekleştirilen motor yağları daha sonra ağır fraksiyonların giderilebilmesi için vakum distilasyon (13 kPa) ünitesine gönderilir. Bu yağlar kille arıtıldıktan sonra harman yağı (100N) olarak satılır veya 2.6 kPa basınçta işletilen siklonik vakum distilasyon kolonuna gönderilirler.

Yağlar siklonik kolona yüksek hızda verilerek büyük bir santrifüj kuvvetinin oluşması sağlanır. Böylece katkı maddeleri ve kirleticiler kullanılmış yağlardan kolayca uzaklaştırılır. Bu dizayn sayesinde oluşabilecek kok miktarları da minimize edilmiş olur. Kolona beslenen yağların % 80'nin den fazlası buharlaştırılır ve kondansatörlerde yoğunlaştırılır. Soğutulan yağlar kille karıştırıldıktan sonra filtre edilirler. Elde edilen ürünler 220N baz harman yağlarıdır.

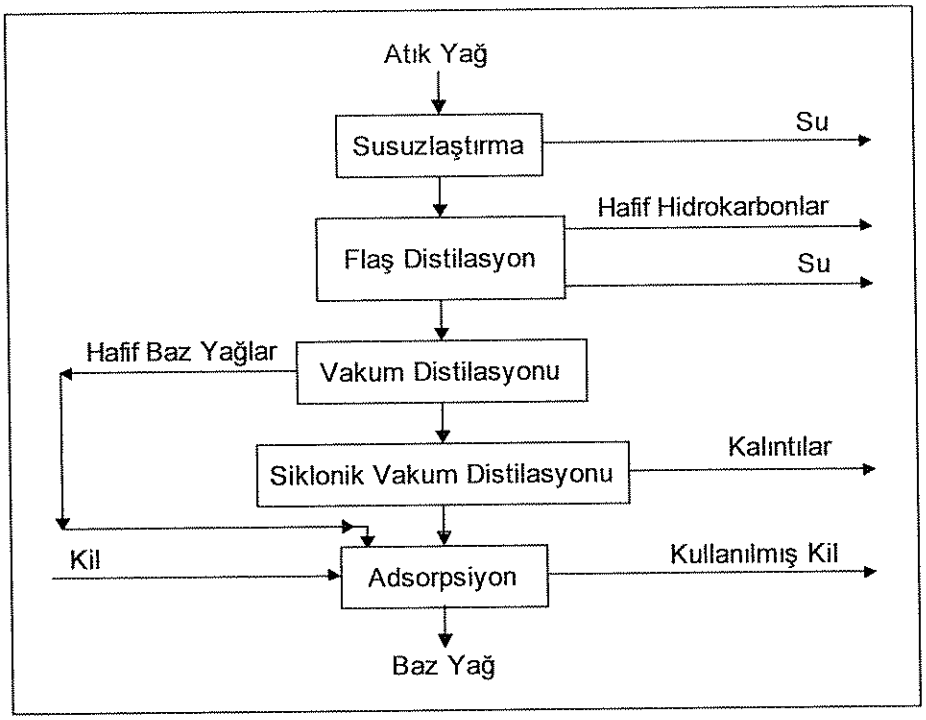
Proses sonucunda üretilen ürünlerin kaliteleri yüksek değildir. Bunun sebebi proseste hidrojenleme yerine kille muamele işleminin kullanılmasıdır. Ancak siklonik distilasyon prosesi kok oluşumunu azalttığından ekipmanlardaki tıkanmalar azalırken aynı zamanda buhar faktörü de artar.

Proses sırasında açığa çıkan yağlı filtre kekleri ise düzenli depo sahalarında bertaraf edilmelidir. Vakum kulesi kalıntıları ilave işlemlere gerek duyulmaksızın asfalt endüstrisinde kullanılabilir.

Günümüzde A.B.D.'de bulunan bazı asit/kil prosesleri RTI teknolojisine dönüştürülmüştür. Çizelge 6.13'de Rti teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.13'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.13 Rti teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Vakum Siklon Distilasyonu/Kil ile Arıtma
Lisans Sahibi	-



Şekil 6.13 Rti teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.2.12 Snamprogetti Prosesi

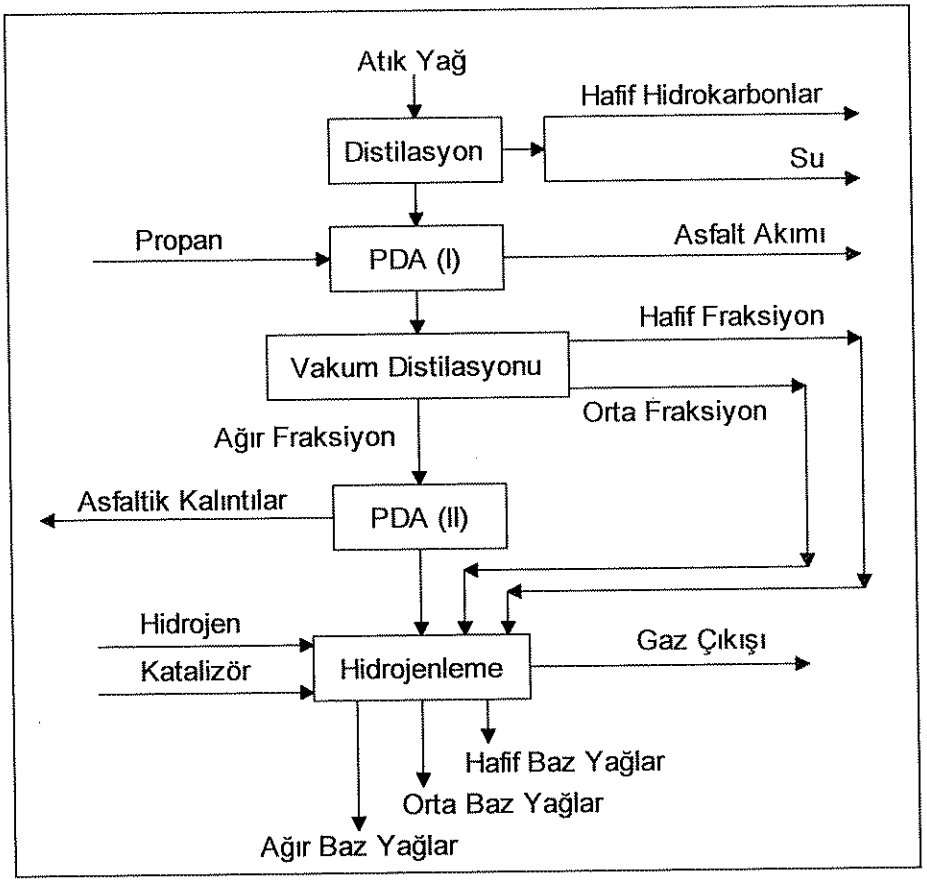
Motor yağları ilk aşamada ısıtılarak su ve hafif hidrokarbonların giderimi için distilasyon kolonuna gönderilir. Su ve hafif hidrokarbonları giderilen yağlar daha sonra Propanla Asfaltsızlaştırma ünitesinde (PDA) sıvı propanla 75–95 °C'de arıtılır. Böylece asfaltik bileşikler, oksitlenmiş hidrokarbonlar ve askıda katılar gibi safsızlık oluşturan maddelerin büyük çoğunluğu yağlardan ayrılarak kolon tabanına çökelir. Propanın sıyrılmasından sonra yağlar tekrar ısıtılır ve 300 °C sıcaklık ve vakum altında distile edilir. Bu safhada baz yağların viskoziteleri düşüktür.

Vakum distilasyon kolonunun tabanındaki dip ürünler ise adiabatik koşullarda tekrar 300 – 450 °C'e ısıtılır. Dip ürünler PDA ünitesine gönderilir. Ekstraksiyondan sonra propan sıyrılır ve prosese geri beslenir. Prosesteki propan kayıpları ortalama %5–10'dır. Üretilen baz yağlar ise ayrı olarak hidrojenleme ünitesine gönderilir. PDA kolonlarının tabanındaki dip ürünler ise asfalt üretiminde kullanılabilir.

Bu prosesle çeşitli karakterlerde baz yağların üretimi mümkündür. Günümüzde İtalya'da 55.000 ton/yıl kapasiteli bir tesis bu teknolojiyle çalışmaktadır. Çizelge 6.14'de Snamprogetti teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.14'de ise akım şeması verilmektedir.

Çizelge 6.14 Snamprogetti teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Asfalt Giderme/Vakum Distilasyonu/Hidrojenleme
Lisans Sahibi	Snamprogetti
Ürün Kalitesi	Yüksek
Ürün Verimi	Yüksek
Tahmini Yatırım Maliyeti	Orta
İşletme Maliyeti	Yüksek
Katı Atık Miktarı	Düşük
PCB Giderimi	Var
Yan Ürün Miktarı	Yüksek



Şekil 6.14 Snamprogetti teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.2.13 Sotulub Prosesi

Prosesin temeli motor yağlarının yüksek vakum distilasyonunda *Antipall* adı verilen alkali katkı maddesiyle arıtılmasıdır.

Bu amaçla yağlar önce 160 °C'e kadar ısıtılır ve bir miktar *Antipall* katkısıyla karıştırılır. Böylece ekipmanlardaki tıkanmalar azaltılmış olur. Bir sonraki adım ise su ve hafif hidrokarbonların giderimi için yağların vakum distilasyonuna gönderilmesidir.

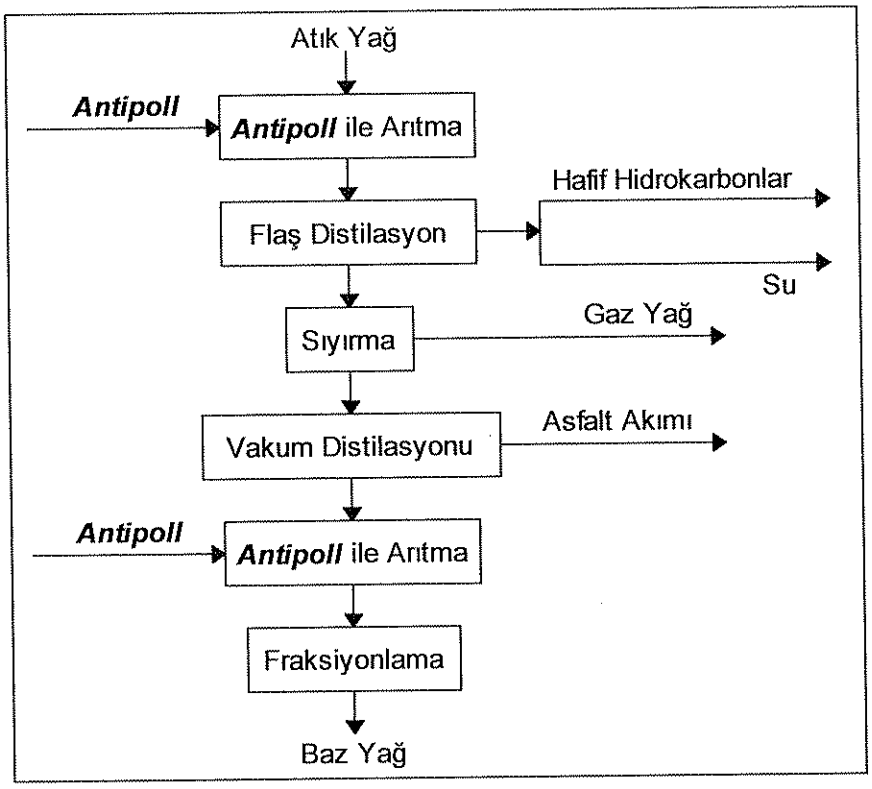
Ardından suyu alınmış yağlar 280 °C'e kadar ısıtılır ve vakum altında gaz yağ giderimi için sıyırma işlemine maruz bırakılır. Daha sonra yağlar yüksek vakumlu ince film buharlaştırıcıda distile edilir. Böylece yağlarda bulunan ağır metaller, katkı maddeleri, polimerler ve parçalanmış ürünleri içeren asfaltik kalıntılar çökelti olarak kolon tabanından alınır.

İnce Film Buharlaştırıcı'dan çıkan yağlar soğutulur ve bütün istenmeyen bileşiklerin giderimi için bir miktar *Antipoll* ile tekrar karıştırılır. Böylece ilave prosesler gerekmeden istenilen kalitede baz yağlar üretilmiş olur. Ürün kalitesini arttırmak için mutlaka ilave arıtma adımları gereklidir. Yağlar ayrıca isteğe bağlı olarak çeşitli yağların elde edilmesi için fraksiyonlarına da ayrılabilir.

Günümüzde, Tunus'da 16.000 ton/yıl ve Kuveyt'de 20.000 ton/yıl kapasiteli iki tesis bu teknolojiyi kullanmaktadır. Çizelge 6.15'de Sotulub teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.15'de ise akım şeması verilmektedir.

Çizelge 6.15 Sotulub teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Kimyasal Arıtma/vakum Distilasyonu
Lisans Sahibi	Sotulub
Ürün Kalitesi	Düşük
Ürün Verimi	Orta
Tahmini Yatırım Maliyeti	Düşük – Orta
İşletme Maliyeti	Orta
Katı Atık Miktarı	Yüksek
PCB Giderimi	Yok
Yan Ürün Miktarı	Düşük



Şekil 6.15 Sotulub teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.2.14 Vaxon Prosesi

Depolama tanklarından alınan motor yağları ilk aşamada şartlandırma için ısıtılmaktadır. Bu amaçla yağlar filtre edilir, böylece boyutları 100 mikrona kadar olan büyük partiküller santrifüjle ayrılır ve sonraki arıtma adımları için yağlar ısıtılır.

Ön arıtımı filtrasyonla gerçekleştirilen yağlar daha sonra 160–180 °C sıcaklık ve 40 kPa vakum altında işletilen siklonik vakum buharlaştırıcıya beslenir. Bu ünitede çalışma prensibi sayesinde yağların buharlaşması ve ayrımı oldukça hızlıdır. Buharlaştırılan hafif kısım, hafif hidrokarbonlar (gaz yağı, dizel yakıt) ve sudan oluşmaktadır. Ağır kısım ise tabanda ısıtılır ve sirküle edilir böylece ısı transferi artar ve kok oluşumunu azaltılır.

Ardından yağlar değişik sıcaklık ve basınçlarda işletilen (160–345 °C ve 0.5 – 40 kPa) çeşitli buharlaştırıcılara gönderilir. Bunun sonucunda farklı özelliklerdeki yağların elde edilmesi mümkün olur.

Distilasyondan çıkan yağlar bazı istenmeyen bileşenler içerebilir (kükürtlü bileşikler ve katkı parçalanma ürünleri). Bu nedenle kalitenin geliştirilebilmesi için mutlaka kimyasal arıtma

adımları gereklidir. Son aşamada ise arıtılan yağlar farklı özellikteki baz yağların üretimi için ilave olarak distile edilir.

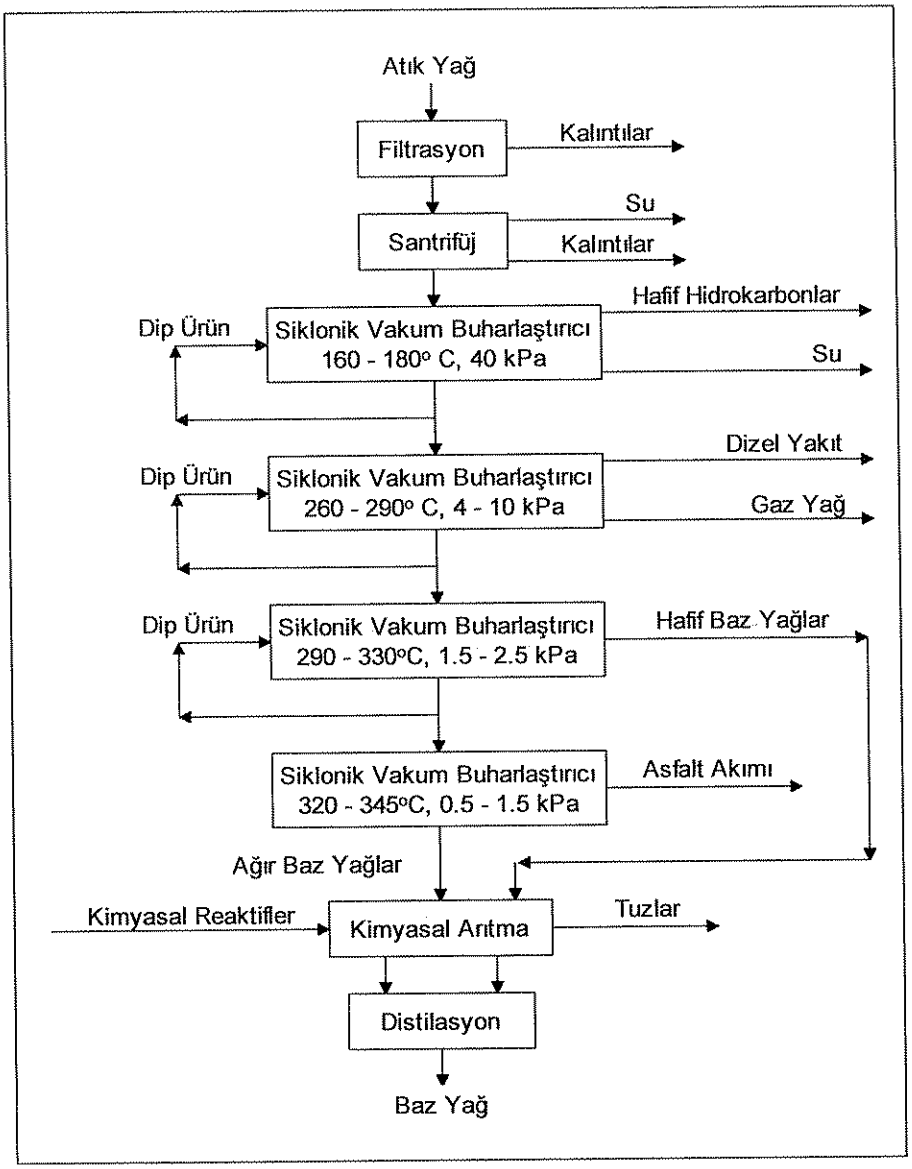
Bu prosesle orta kalitede baz yağlar üretilmektedir. Son aşamadaki kimyasal arıtma adımı iyi kalitede baz yağ üretimi için yeterli değildir ancak İspanya Catalonia rafinerisinde üretilen baz yağların kalitesi OEM tarafından kabul edilmiştir.

Prosesten çıkan atıksular fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak arıtılır. Sonra filtre edilerek tesiste soğutma suyu olarak kullanılır. Son arıtma adımında açığa çıkan tuzlar ise gübre üretimi için uygundur. Ağır fraksiyonlar ve kalıntılar da asfalt üretiminde kullanılabilir.

Avista firması (A.B.D.) bu teknolojinin lisansını Enprotec Vaxon (Danimarka)'dan 2000 yılında satın almıştır. Günümüzde Danimarka'da 28.000 ton/yıl ve İspanya'da 42.000 ton/yıl baz yağ üretim kapasiteli iki tesis bu teknolojiyi kullanmaktadır. Çizelge 6.16'da Vaxon teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.16'da ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.16 Vaxon teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Siklonik Vakum Distilasyonu/Kimyasal Arıtma
Lisans Sahibi	Avista – A. B. D.
Ürün Kalitesi	Orta
Ürün Verimi	Orta
Tahmini Yatırım Maliyeti	Orta
İşletme Maliyeti	Orta
Katı Atık Miktarı	Orta
PCB Giderimi	Yok
Yan Ürün Miktarı	Orta



Şekil 6.16 Vaxon teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.3 Prototipler ve Pilot Tesisler

6.1.3.1 Bechtel MP Refining Prosesi

Proses istenmeyen aromatik (PCB) ve hetero bileşiklerin (oksijenli, azotlu ve kükürtlü maddeler) seçici giderimi için solvent olarak n-metil-2-pirolidon (MP) kullanmaktadır.

Motor yağları ve solvent uygun sıcaklık ve basınçta ekstraksiyon kulesinde temas ettirilir. Bunun sonucunda buharlaşan rafinat ve solventin büyük bir kısmı kolonun üstünden alınır ve

solvent geri kazanım kısmına gönderilir. Ekstrakte edilen kısım ise kulenin altından alınarak yine solvent geri kazanım kısmına gönderilir.

Solvent geri kazanım kısmında MP çeşitli basınçlarda gerçekleştirilen buharlaşmayla alt fraksiyondan (ekstrakte edilen yağ) ayrılır. Bunu flaş ayırma ve vakum altında buharla sıyırma izler. Rafinat içerisinde bulunan MP ise yine vakum altında buharla sıyrılarak uzaklaştırılır.

Geri kazanılan MP ekstraksiyon kısmına beslenmeden önce içerisindeki suyun uzaklaştırılması için düşük basınçta distile edilir. MP'nin sudan ayrılması tek kolonla sağlanabilir.

Proses sırasında açığa çıkan atıksular az miktarda biyolojik olarak parçalanabilir MP içermektedir. Aromatik içeriği son derece fazla olan ekstraktlar ise karbon siyahı hammaddesi veya kauçuk katkısı olarak kullanılabilir.

Fenol ve Furfural ekstraksiyonuna kıyasla:

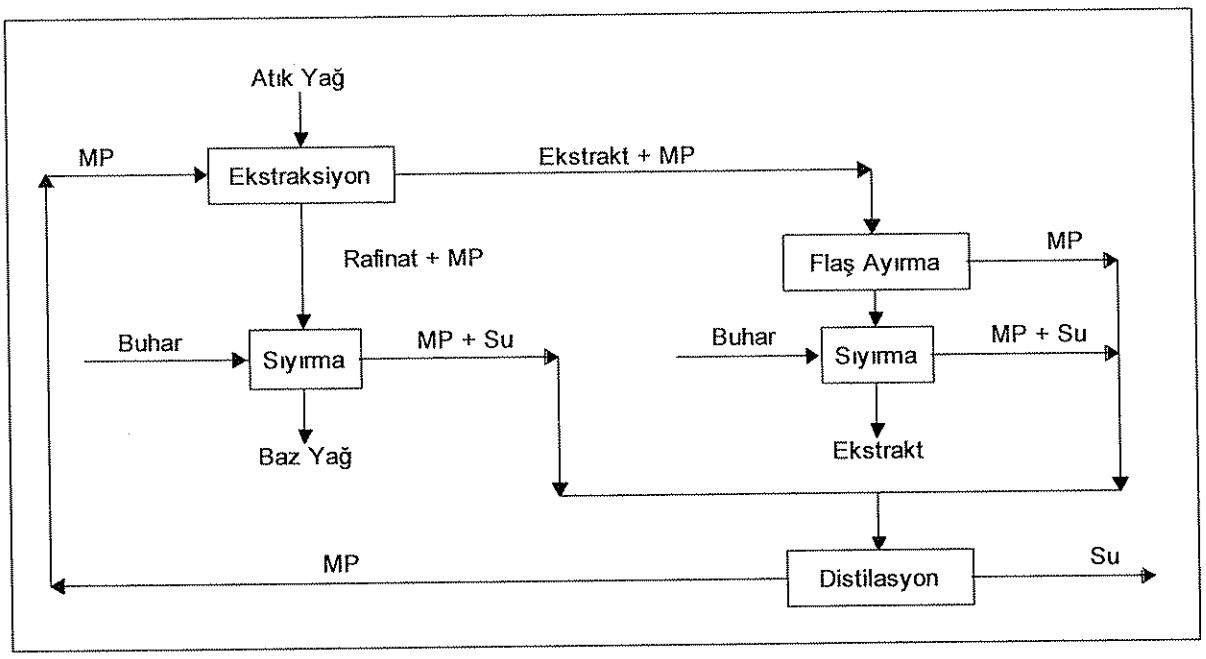
- MP oldukça seçici bir solventtir. Solvent sirkülasyonunu %25–50 ve enerji tüketimini %20–40 azaltmaktadır.
- Fenolden farklı olarak MP toksik değildir.

Proses sonucunda üretilen ürünlerin viskozite indeksleri, termal ve oksidasyon stabiliteleri yüksektir ve renkleri açıktır.

Atık yağ arıtma teknolojisi olarak bu prosesi kullanan bir pilot tesis Almanya'da test edilmektedir. Çizelge 6.17'de Bechtel Mp rafinasyon teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.17'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.17 Bechtel Mp rafinasyon teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	MP Ekstraksiyonu
Lisans Sahibi	Bechtel



Şekil 6.17 Bechtel MP Refining teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.3.2 Entra Prosesi

Proses hidrokarbon molekülleri ve karbon atomları ile heteroatomlar arasındaki bağ enerjilerinin farklılığına dayanmaktadır. Bu nedenle moleküller oldukça hassas koşullarda gerçekleştirilen termal parçalanmadan (300 + 1 °C) önce heteroatomlarını bırakmaya zorlanır.

Proses tubular reaktör içerisinde gerçekleştirilir ve yağ beslemesi süreklidir. Buharlaşma prosesi ve/veya kimyasal reaksiyonlar tubular reaktörün sıcak bölgesinde gerçekleşir. Parçalanma işleminden sonra yağlar %1 sülfürik asit ve %1 kille arıtılmalıdır. Çevresel açıdan tehlikeli bileşikler Na ve doğal absorbentlerle giderilir.

Bazı yardımcı kimyasallar değişik kalitelerde ürün elde etmek için kullanılabilir. Örneğin:

- Yardımcı kimyasallar kullanılmadan elde edilecek ürünler; ısı transfer yağları ve tarım makinaları için düşük kalitede yağlama yağlarıdır.
- Kalsiyum oksit kullanılmasıyla; ısı transfer yağları, dizel motor yağları, dişli yağları ve hidrolik sıvılar
- % 0.4 sodyum kullanılmasıyla: yüksek kalitede türbin ve motor yağları

elde edilir.

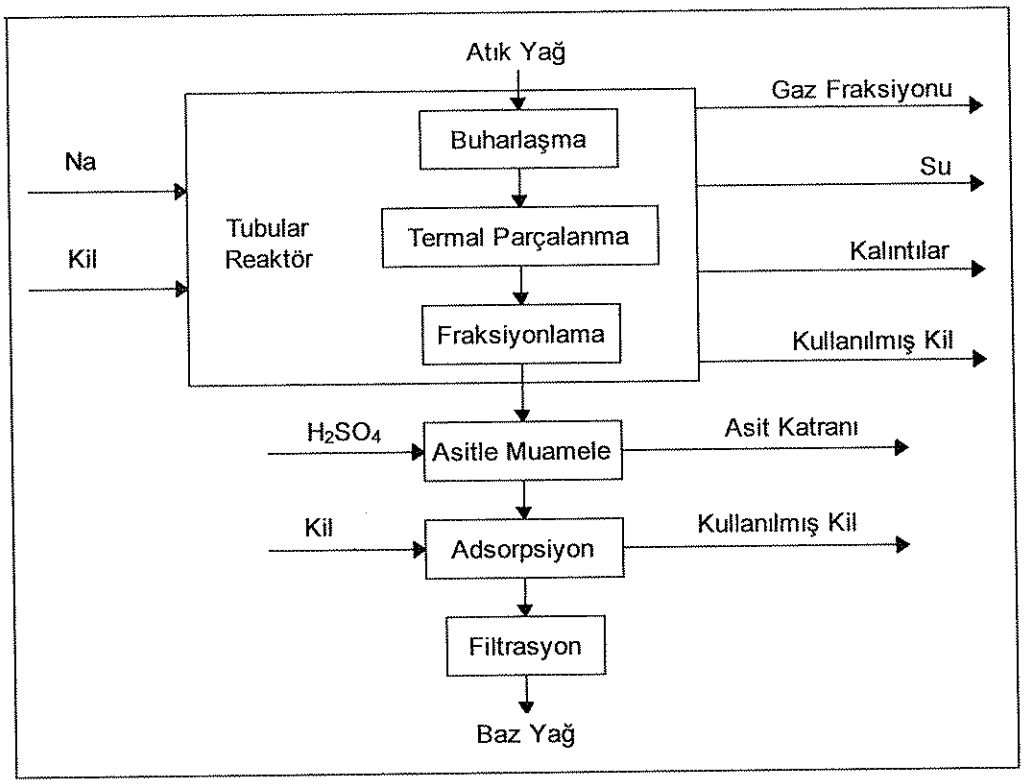
Proses sırasında açığa çıkan kalıntılar ağır metaller ve katkı maddeleri içerir ancak bunlar kimyasal olarak bağlandıklarından çevre açısından bir tehlike arz etmezler. Bazı bitirme adımlarının sisteme ilave edilmesiyle PAH'ların giderimide mümkün olur. Eklenen kimyasallar sayesinde kullanılmış yağların Cl^- içeriği %2'den fazla olsa bile ekipmanlarda korozyona neden olmadan arıtılabilirler.

Termal parçalanmalar sırasında yararlı bileşiklerin parçalanmasını engellemek amacıyla sıcaklıklara özellikle dikkat edilmelidir. Ayrıca bu teknolojinin uygulanabilmesi için ham maddelerin seçilmesi ve ayrılması gereklidir.

ENTRA prototip tesisi 1988 yılından beri Almanya'da denenmektedir. Çizelge 6.18'de Entra teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.18'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.18 Entra teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Tübüler Reaktör
Lisans Sahibi	Entra – Almanya
Ürün Kalitesi	Düşük
Ürün Verimi	Orta
Tahmini Yatırım Maliyeti	Düşük
İşletme Maliyeti	Düşük
Katı Atık Miktarı	Orta
PCB Giderimi	Yok
Yan Ürün Miktarı	Düşük



Şekil 6.18 Entra teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.3.3 Exxon Prosesi

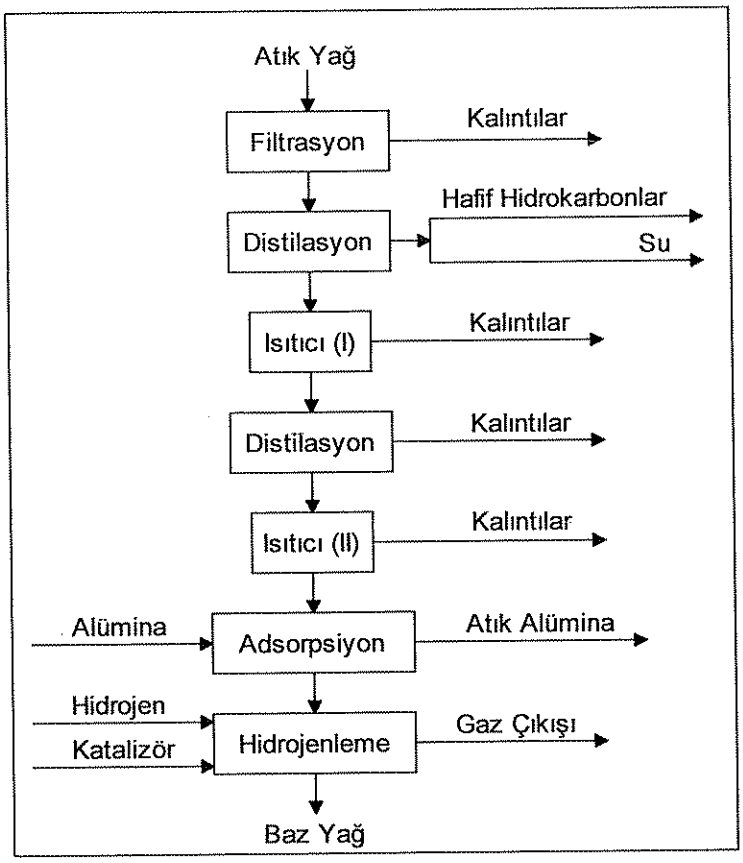
Bu proseste ilk aşama filtrasyonla motor yağlarında bulunabilecek katı maddeler ile metal parçalarının ayrılmasıdır. Filtrasyon işleminden sonra yağlar su alma ünitesine gönderilerek içerisindeki su ve yakıt fraksiyonundan ayrılır. Bu proses ekonomik ve çevresel faktörlere bağlı olarak atmosferik veya vakum distilasyonuyla yapılabilir. Su ve yakıt fraksiyonu alınmış yağlar ısıtıcıdan geçerek distilasyon ünitesine gönderilir (seçilen distilasyon koşulları yağ içerisinde kok oluşumuna mani olur). Oluşan distilatlar tekrar ısıtıcıdan geçerek adsorpsiyon ünitesine gönderilir. Bu ünitede bir çok adsorbent kullanılabilir ancak en etkilisi alüminadır. Adsorpsiyon ünitesinden çıkan yağlar baz yağ üretimi için hidrojenle muamele edilir. Hidrojenleme işleminden sonra elde edilen baz yağlar yağlama, trafo ve türbin yağları üretimi için uygundur.

Proses gelişmiş bir teknoloji kullanmaktadır bu nedenle bütün kullanılmış yağ tiplerini işleyebilecek kapasitededir. Isıtıcılardan kaynaklanan kalıntılar ise asfalt üretiminde kullanılabilir.

Günümüzde bu prosesin ticari olarak kurulabilmesi için gerekli olan yatırım ve işletme maliyetleri belirlenememiştir. Çizelge 6.19'da Exxon teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.19'da ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.19 Exxon teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Distilasyon/Hidrojenleme
Lisans Sahibi	Exxon Research and Engineering



Şekil 6.19 Exxon teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.3.4 Mrd-Kernsolvat-Extraktions-Verfahren Prosesi

Proseste ilk aşama yağlarda bulunan suların giderilmesidir. Bu aşamadan sonra yağlar vakum altında distile edilir ve ekstraksiyon kolonuna gönderilir. Baz yağ fraksiyonu özel bir solvent sayesinde ekstraktan ayrılır. Kullanılan solvent sayesinde PAH'ların tamamı giderilir. Ancak

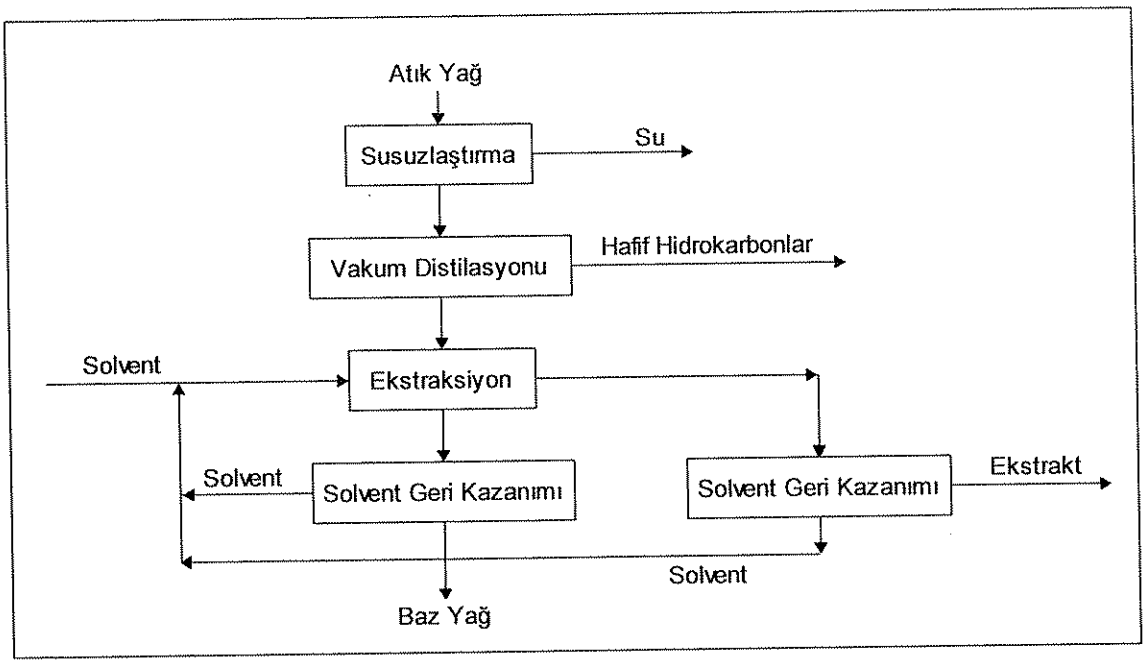
sentetik katkılar parçalanamaz veya kullanılmış yağlardan giderilemez. Açığa çıkan ekstraktlar ise yakıt olarak kullanılabilir.

Proses sonucundaki üretim miktarları ise ürünlerden istenen özellikler ile renk parametresine bağlıdır.

Günümüzde Kuzey Almanya (Hannover)'da kapasitesi 230.000 ton/yıl olan bir tesis bu teknolojiyi kullanmaktadır. Çizelge 6.20'de Mrd-Kernsolvat-Extraktions-Verfahren teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.20'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.20 Mrd-Kernsolvat-Extraktions-Verfahren teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Vakum Distilasyonu/Solvent Ekstraksiyonu
Lisans Sahibi	Mrd – Mineraloel – Raffinerie Dollbergen GmbH
Ürün Kalitesi	Çok Yüksek
Ürün Verimi	Düşük – Orta
Tahmini Yatırım Maliyeti	Yüksek
İşletme Maliyeti	Yüksek
Katı Atık Miktarı	Orta
PCB Giderimi	Yok
Yan Ürün Miktarı	Yüksek



Şekil 6.20 Mrd-Kernsolvat-Extraktions-Verfahren teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.3.5 Rose Prosesi

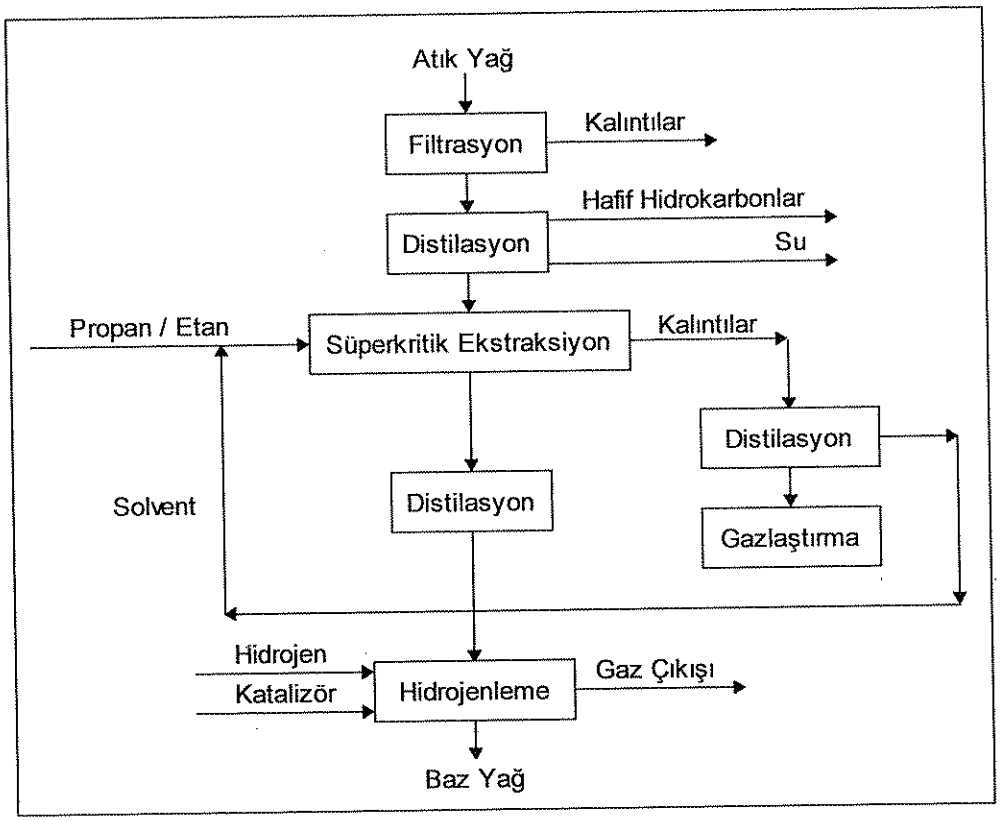
İlk aşamada motor yağları filtre edilerek içerisindeki katı maddeler alınır. Bundan sonra 120 °C sıcaklık ve atmosferik basınçta gerçekleştirilen distilasyonla hafif hidrokarbonlar ve su içeriği yağdan uzaklaştırılır. Ardından yağlar etan veya propanla karıştırılarak süper kritik koşullarda (5-15 Mpa ve 20-80 °C) kirleticilerden ekstrakte edilir. Kirleticiler kolonun altından alınırken yağ-solvent karışımı 40–200 °C ve 1 – 100 kPa işletme koşullarına sahip bir sonraki distilasyon kolonuna gönderilir. Böylece solventler yağlama yağlarından ayrılır. İçerisinde solvent bulunmayan ekstraktlar ise hidrojenle muamele edilerek kaliteleri arttırılır.

Ekstraksiyon kolonundan kaynaklanan kalıntılar 40–200 °C sıcaklık ve 1–100 kPa basınçta içerisindeki solventten ayrılır. Yağ ve kalıntılardan ayrılan solventler toplanarak tesiste tekrar kullanılır.

Bu prosesle ticari değeri olan baz yağların üretimi mümkündür. Proses bazı tesislerde yağlama yağı üretimi için kullanılmaktadır. Atık yağ uygulamaları ise sadece pilot tesis seviyesindedir ve ticarileştirilememiştir. Çizelge 6.21'de Rose teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.21'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.21 Rose teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Hidrokarbon Gazlarıyla Süperkritik Ekstraksiyon
Lisans Sahibi	Kellogg Brown & Root



Şekil 6.21 Rose teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.3.6 Ultrafiltrasyon Prosesi

Düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen santrifüj işlemiyle katı partiküller ve suların bir kısmı yağlardan uzaklaştırılır. Ardından distilasyon işlemiyle hafif hidrokarbonlar ve suların tamamı yağlardan ayrılır. Ön arıtımı bu yöntemlerle gerçekleştirilen yağlar daha sonra kimyasal maddelerle muamele edilir ve gaz yağın ayrılması için fraksiyon kolonuna gönderilir.

Prosesteki anahtar aşama yağ, polimer ve küçük partiküllerin ayrılması için yüksek sıcaklıklarda uygulanan ultrafiltrasyon işlemidir. Bu aşamadan sonra katalizör varlığında gerçekleştirilen hidrojenleme işlemiyle son ürünün renk özelliği geliştirilir ve son aşamadaki vakum distilasyonuyla farklı özelliklerdeki baz yağların üretimi mümkün olur.

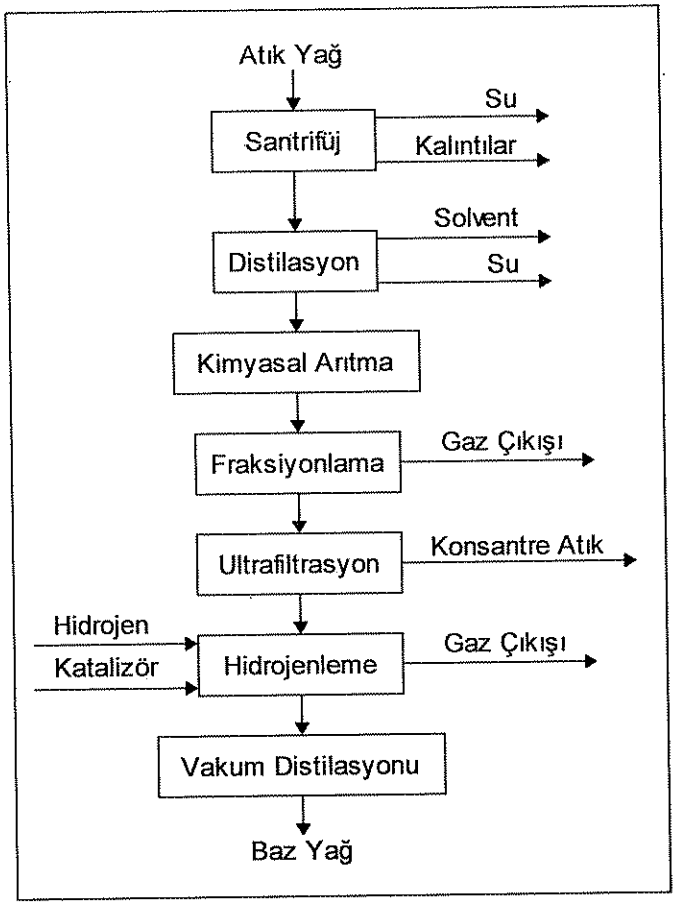
Proseste yağların ön arıtımı sırasında açığa çıkan atıksular arıtma sistemlerine gönderilirken, ultrafiltrasyon aşamasında oluşan konsantre kalıntılar asfalt üretiminde kullanılabilir.

Prosesin arıtma kapasitesi oldukça yüksek olup, enerji tüketimide diğer proseslere göre daha düşüktür.

Günümüzde bu teknolojinin kullanıldığı pilot tesis Fransa (Seine Maritime)'da kurulmuş ve değişik koşullarda test edilmektedir. Çizelge 6.22'de Ultrafiltrasyon teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.22'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.22 Ultrafilrasyon teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Ultrafiltrasyon
Lisans Sahibi	Gerth - Fransa



Şekil 6.22 Ultrafiltrasyon teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.4 Çalışmalar ve Patentler

6.1.4.1 Berc Prosesi

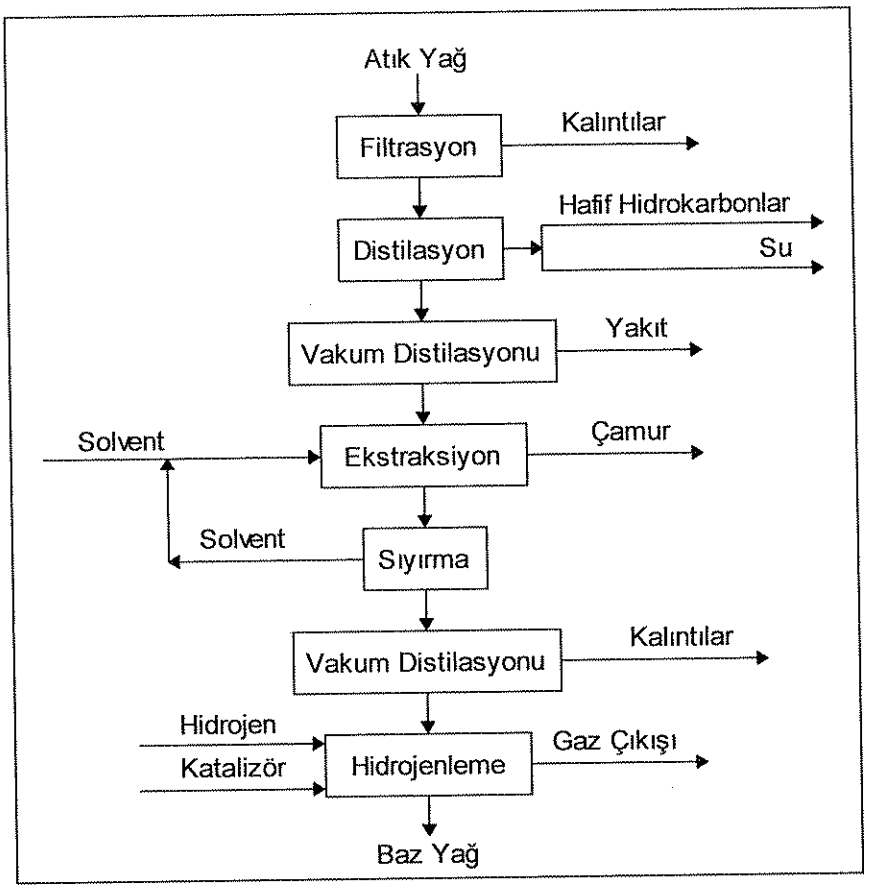
Depolama tanklarından alınan motor yağları 250 °C'e ısıtılarak partiküllerin giderimi için gözenek çapı 2 mikron olan paslanmaz çelik filtreye gönderilir. Filtre edilen yağlar su ve hafif hidrokarbonların giderimi için distile edilir ve sonra vakum kolonunda yakıt fraksiyonundan ayrılır.

İçerisinde su ve yakıt fraksiyonu bulunmayan yağlar saflaştırma için ekstraksiyon ünitesine gönderilir. Bu adımda solvent 1/2/1 oranlarında izopropanol/bütanol/2-bütanon karışımından oluşur. Solvent kullanılabilir nitelikteki yağları solvent-yağ fazı ve çamur fazı oluşturarak ekstrakte eder. Çamur fazı ortamı çökerek terk ederken, solvent-yağ fazı diğer vakum distilasyon ünitesine gönderilir. Böylece 10 mm Hg basınç ve 180-200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen distilasyon işlemiyle solvent fazı yağdan ayrılır. Geri kazanılan solvent sistemde tekrar kullanılmak üzere solvent tankında depo edilir.

Proses sırasında açığa çıkan çamurlar nötral olup, asfalt üretiminde kullanılabilir. Günümüzde prosesin endüstriyel uygulaması mevcut değildir. Bunun sebebi prosesin mühendislik açısından tamamiyle dizayn edilememesidir. Çizelge 6.23'de Berc teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.23'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.23 Berc teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Distilasyon/Ekstraksiyon/Hidrojenleme
Lisans Sahibi	Goldmark Chemical Enterprises - Gana



Şekil 6.23 Berc teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.4.2 Jake Oil Prosesi

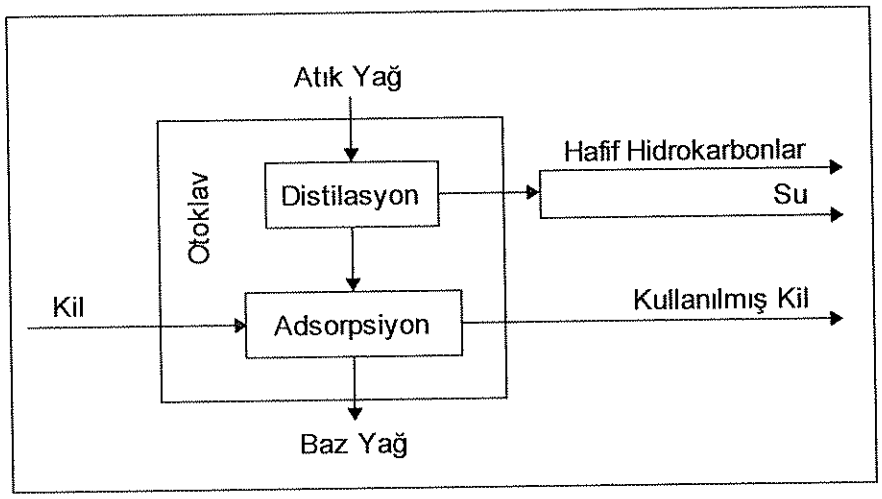
Depolama tanklarından alınan yağlar otoklav reaktörden geçirilerek ısıtılır. Ardından ağartma ve kille filtrasyon işlemleri gerçekleştirilir. Ağartıcı olarak kil veya bentonit kullanılabilir, prosese diatomit eklenmesi ise filtrasyon işlemine yardımcı olur. Ayrıca reaktör içerisinde maydana gelen buharlaşmayla hafif fraksiyonların giderimi de sağlanır.

Distilasyon işleminden sonra yağlar filtre preste filtre edilir. Açığa çıkan killer bertaraf edilebileceği gibi kaldırım taşı veya briket yapımında da kullanılabilir.

Bu prosesle üretilen yağların kalitesi oldukça düşüktür ve PCB giderimi gerçekleştirilemez. Çizelge 6.24'de Jake oil teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.24'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.24 Jake Oil teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Distilasyon/Kil ile Arıtma
Lisans Sahibi	Jake Oil s.r.l. - Bolivya



Şekil 6.24 Jake Oil teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.4.3 Proterra Prosesi

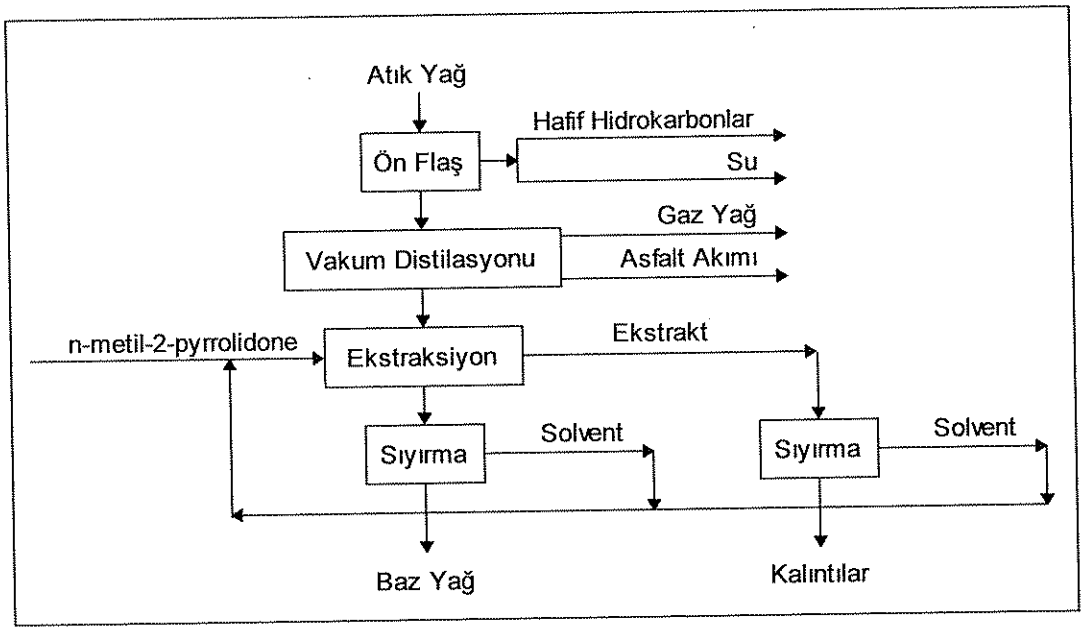
İlk aşamada depolanan motorş yağları ön flaş kolonunda arıtılarak su ve hafif hidrokarbonlarından ayrılır. Aynı zamanda tıkanmayı engelleyici katkı maddeleri de bu aşamada yağlarla karıştırılır. Ardından 250 °C'de gerçekleştirilen vakum distilasyonuyla gaz yağ ve asfaltik kalıntılar yağlardan ayrılır. Elde edilen distilat soğutulduktan sonra sıvı/sıvı ekstraksiyon ünitesine gönderilir. Sıcaklığın 40 ile 65 °C arasında olduğu ekstraksiyon şartlarında yağlar hacimce %25–100 oranında n-metil-2-pirolidon solventiyle karıştırılır. Böylece aromatik bileşikler, doymamış hidrokarbonlar ve heteroatomları içeren bileşikler solventle ekstrakte edilerek arıtılır. Daha sonra solvent ekstraktan ayrılır ve rafine edilerek prosese geri beslenir.

Bu prosesle GF-3 kalite standardında baz yağlar üretilmekle birlikte bitirme adımında hidrojenleme ünitesinin bulunmayışı API Grup 2 kalite standardına ulaşılmasını engeller.

Günümüzde Probex firması tarafından yıllık kapasitesi 205 kt olan bir tesis Wellsville (Ohio)' de inşaa edilmektedir. Çizelge 6.25'de Proterra teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.25'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.25 Proterra teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Vakum Distilasyonu/NMP Solvent Ekstraksiyonu
Lisans Sahibi	Probex Corporation/Bechtel



Şekil 6.25 Proterra teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.4.4 Recyclon Prosesi

Prosesin temeli motor yağlarının arıtılmasında poliaromatik bileşikler, PCB ve katkı maddelerinin giderimi için sodyum kullanılmasıdır. Reaksiyon sonucunda kaynama noktaları yüksek sodyum tuzları oluşur ve böylece distilasyonla yağ bileşiklerinin ayrımı mümkün olur.

Prosesin ilk aşamasında mekanik olarak su ve katı maddeler kullanılmış yağlardan ayrılır. Ardından emülsiye su ve düşük kaynama noktalı bileşiklerin giderimi için yağlar distile edilir. Sonraki adım yağların 200 °C'de sodyumla arıtılmasıdır. Arıtmayla S- ve Cl- içeren bileşikler elimine edilir. Reaksiyon sonucunda oluşan hafif ürünler İnce Film Buharlaştırıcı (TFE)'dan önce flaş distilasyonla ayrılır. Son adım ise baz yağların çeşitli yağlara ayrılması için distile edilmesidir.

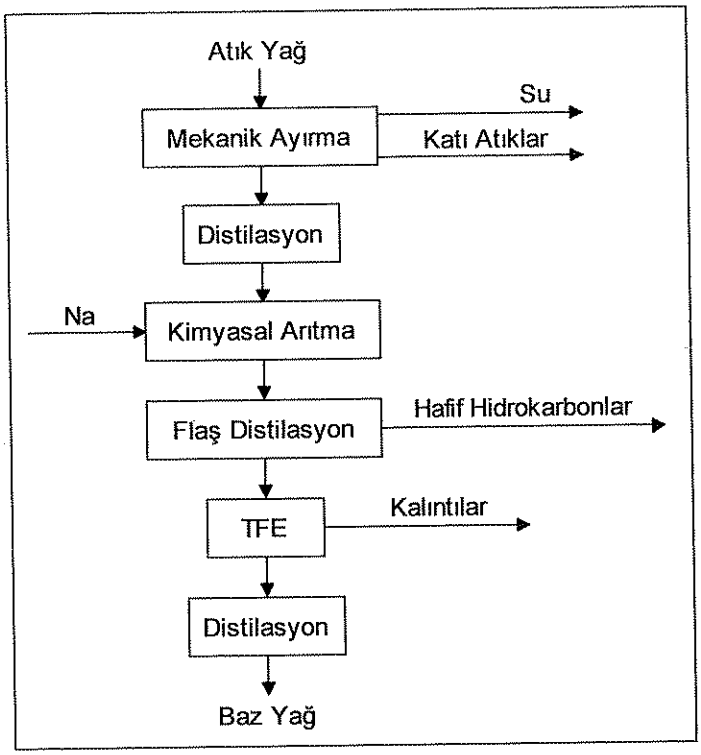
Proses sırasında açığa çıkan kalıntılar üretim döngüsünde yakıt olarak kullanılabilir. İlk distilasyondan kaynaklanan hafif asidik özellikteki atıksular ise nötralizasyon işleminden sonra kanalizasyona verilebilir.

Prosesin avantajlarından birisi yüksek basınç gerekmemesidir. Üretilen baz yağ kalitesi doğrudan atık yağ kalitesiyle ilşkilidir.

Proseste kullanılan ekipmanlar tamamiyle komplekstir ve işletme maliyetleri yüksektir. Ayrıca metalik sodyumun depolanması ve kullanımı sırasında oldukça dikkatli olunmalıdır. Çizelge 6.26'de Recyclon teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.26'da ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.26 Recyclon teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Kimyasal Arıtma/Vakum Distilasyonu
Lisans Sahibi	Dedussa/Leybold Heraeus Engineering



Şekil 6.26 Recyclon teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.4.5 Regelub Prosesi

Motor yağlarının arıtılmasında ultrafiltrasyonun kullanıldığı kompleks bir prosestir. Proses kullanılmış motor ve endüstriyel yağların arıtılması için dizayn edilmiştir.

Bu proseste yağlarda bulunan büyük partiküllerin giderimi için santrifüj kullanılmaktadır. Ardından ön distilasyonla su, yakıt fraksiyonu ve solventler giderilir. Sıcaklığın 380 °C

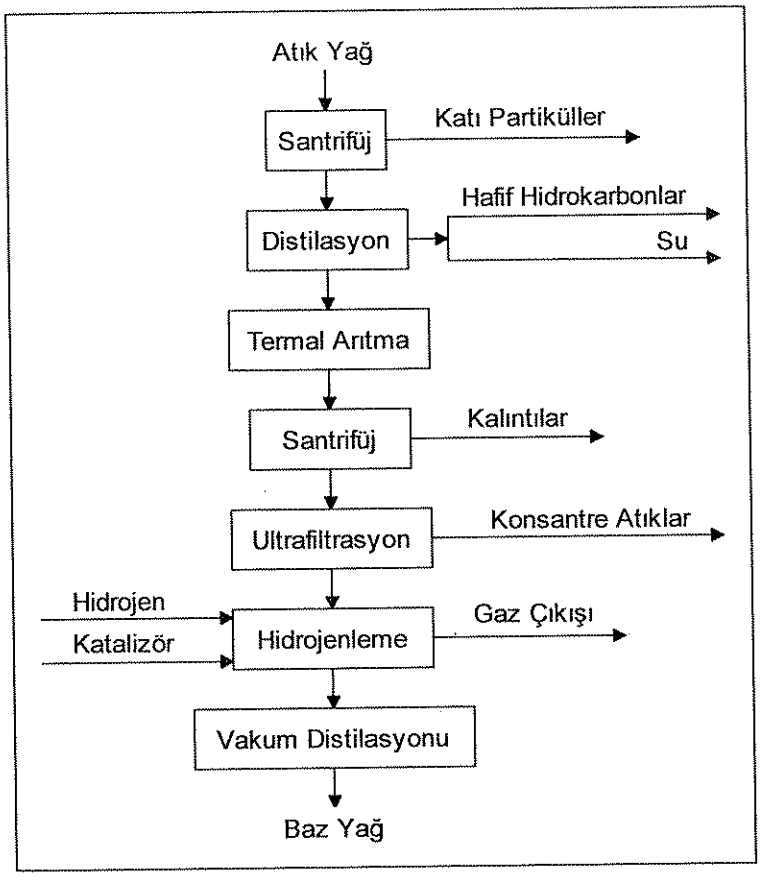
olduğu termal arıtma ise katkı maddelerinin parçalanmasını sağlar. Termal arıtmadan gelen ağır fraksiyonlar yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen ilave santrifüj işlemiyle giderilir. Daha sonra yağlar ultrafiltrasyon ve hidrojenleme ünitelerinden geçer. Son aşamadaki vakum distilasyonu ise gerekli viskozitelerde baz yağ üretimini sağlar.

Ultrafiltrasyon adımında tıkanmalara neden olan parçalanmış katkı maddeleri yağlardan uzaklaştırılır. Bu proses 250–300 °C çalışma aralığına dayanıklı seramik membranlarla gerçekleştirilir. Membran üniteleri oldukça pahalı olup, tıkanmalardan dolayı sık sık değiştirilmektedir. Ultrafiltrasyon adımında oluşan konsantre atıklar ise asfalt üretiminde kullanılabilir.

Prose bir çok adımdan oluşmakla birlikte orta kalitede baz yağlar üretilmektedir. Endüstriyel uygulamalar açısından ise özellikle orta ve büyük kapasiteli tesisler için sürekli işletme oldukça zordur. Çizelge 6.27'de Regelub teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.27'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.27 Regelub teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Distilasyon/Termal Arıtma/Ultrafiltrasyon/Hidrojenleme
Lisans Sahibi	-



Şekil 6.27 Regelub teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.4.6 Rwe-Entsorgung Aktiengesssellschaft (patent) Prosesi

Proses motor yağlarında bulunan zararlı ve istenmeyen bileşiklerin giderimi için kombine bir metot kullanmaktadır.

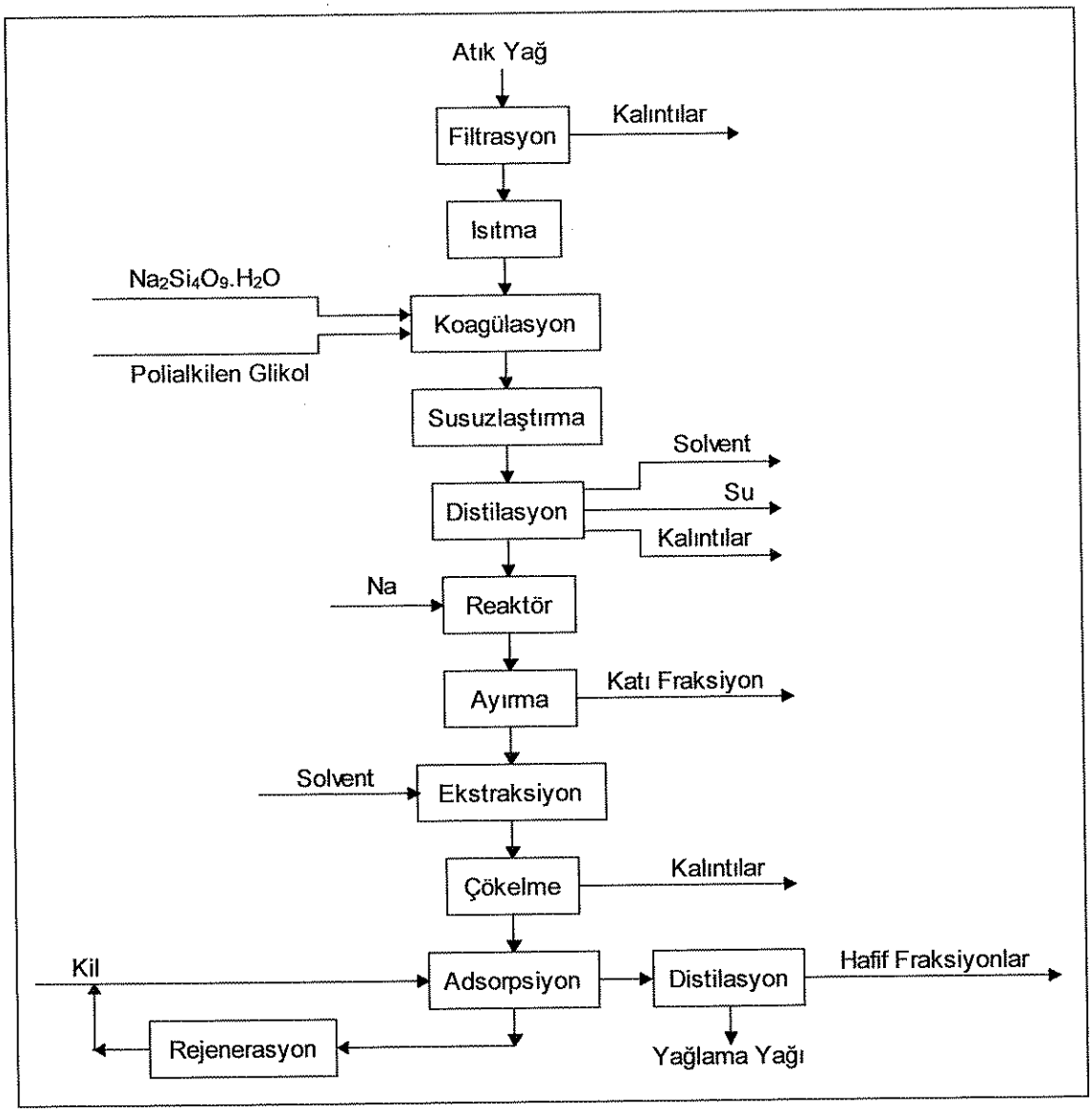
Proseste ilk aşama yağların filtrasyon işlemidir. Bundan sonra yağlar yaklaşık olarak 50 °C'e kadar ısıtılır ve $Na_2Si_4O_9.H_2O$ – polialkilen glikol solüsyonlarıyla karıştırılır. Karışım daha sonra 70–90 °C sıcaklıkta çökelmeye bırakılır ve serbest suyun %50–80'ni giderilir. İlave distilasyon işlemi ise hafif hidrokarbonlar ve suların tamamının giderilmesi için kullanılır.

Prosesi basitleştirme ve maliyetleri azaltma amacıyla hidrojenleme ve sodyumla arıtma işlemleri de kullanılabilir. Ancak bu prosesler sadece mevcut hidrojen üretim tesisi olduğunda ekonomiktir.

Prosesin en büyük avantajı açığa çıkan su ve hafif hidrokarbonlarda PCB bulunmamasıdır. Çizelge 6.28'de Rwe teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.28'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.28 Rwe teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Farklı Tekniklerin Kombinasyonu
Lisans Sahibi	RWE-Entsorgung-Aktiengessellschaft - Almanya



Şekil 6.28 Rwe-Entsorgung Aktiengesssellschaft teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.4.7 Stp Prosesi

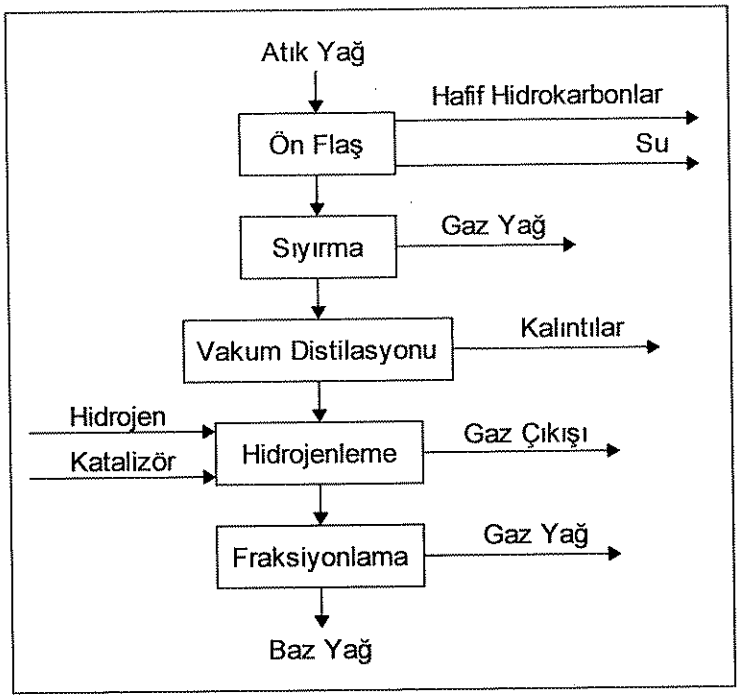
Motor yağları ilk aşamada ısıtılıp, nötralize edildikten sonra su ve hafif fraksiyonların giderimi için ön flaş kolonuna gönderilir. İçerisinde su bulunmayan yağlar daha sonra gaz yağ fraksiyonunun ayrılması için havayla sıyrılır.

Yağların arıtılmasında bir sonraki adım vakum distilasyonuyla metaller, ağır polimerler, karbon ve partiküller gibi ağır kalıntıları oluşturan maddelerin giderilmesidir. Demetalizasyon ve desülfürizasyon yöntemleriyle iki aşamada gerçekleştirilen hidrojenleme işlemi ise baz yağların kükürt ve aromatik içerik açısından istenen özelliklerde olmasını sağlar. Ayrıca vakum distilatlarının son aşamadaki fraksiyonlanması da ürün kalitesini arttırır ve bunun sonucunda gaz yağ elde edilir. Alternatif olarak propan ekstraksiyonuyla kalıntılarda bulunan bright stok geri kazanılabilir.

Çizelge 6.29'da Stp teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.29'da ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.29 Stp teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Vakum Distilasyonu/Hidrojenleme
Lisans Sahibi	Stp



Şekil 6.29 Stp teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.4.8 Tiqsons Prosesi

Altı adımlı bir prosestir. Proses korozyonun ve tıkanmaların azaltılması için ön arıtma, su ve hafif hidrokarbonların giderimi, fuel oil ekstraksiyonu, yağlama yağlarının distilasyonla ayrılması, hidrojenleme ile yağlama yağlarının baz yağlara dönüştürülmesi ve baz yağların istenilen fraksiyonlara ayrılması adımlarından oluşur.

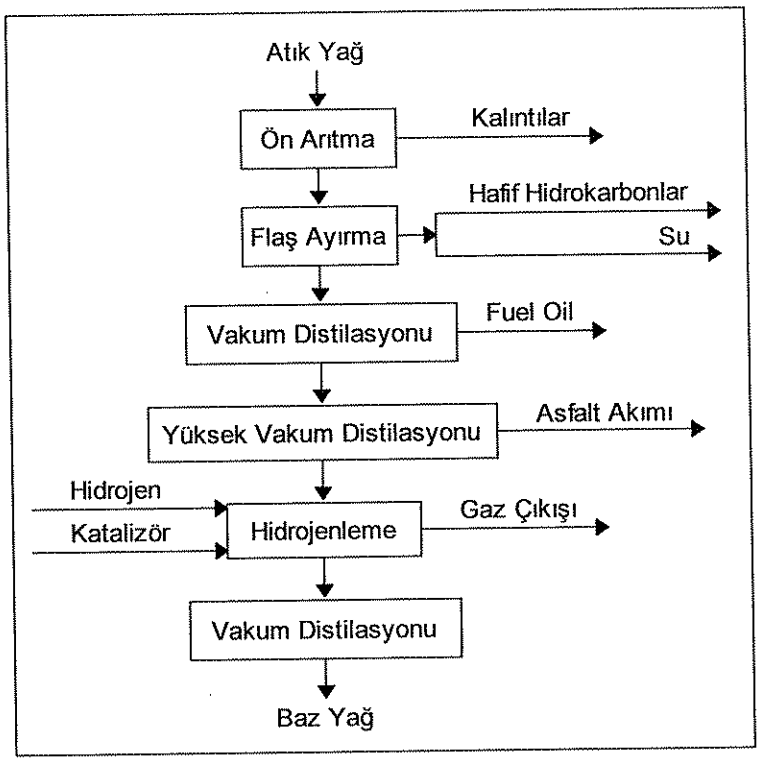
Ekipmanların tıkanması ve korozyonunu önlemek amacıyla ilk aşamada motor yağları katı partiküllerden arındırılır. Ön arıtımı bu yolla gerçekleştirilen yağlar ardından atmosferik şartlarda gerçekleşen flaş ayırmayla su ve hafif hidrokarbonlarından ayrılır. Daha sonra vakum distilasyonuyla fuel oil fraksiyonu elde edilir. Elde edilen fuel oil fraksiyonu tesiste yakılabileceği gibi aynı zamanda satılabilir.

Ağır hidrokarbonlar ve metal içerikli katkı maddelerinin giderimi için yağlar yüksek vakumda film buharlaştırıcı içerisinde buharlaştırılır. Buharlaştırıcıda oluşan dip ürünler asfalt üretiminde kullanılabilir. Buharlaştırıcıdan çıkan yağlama yağları kondense edildikten sonra kükürt, azot, oksijen, halojenler ve diğer istenmeyen bileşiklerin giderimi, renk özelliğinin geliştirilmesi ve stabilizasyon için yüksek basınç ve sıcaklıkta gerçekleştirilen hidrojenleme ünitesine gönderilir. Hidrojenleme sırasında kullanılan katalizör geri kazanılarak proseste tekrar kullanılabilir.

Son aşama ise istenilen özelliklerde baz yağların üretimi için vakum distilasyonudur. Proses sonucunda yüksek kalitede baz yağlar üretilir. Çizelge 6.30'da Tiqsons teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.30'da ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.30 Tiqsons teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Vakum Distilasyonu/Hidrojenleme
Lisans Sahibi	Tiqsons Technologies Inc. Kanada



Şekil 6.30 Tiqsons teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.1.4.9 Hylube Prosesi

Filtre edilen motor yağları hidrojen gazıyla karıştırılarak flaş ayırıcıya gönderilir. Flaş ayırıcıda metaller, katı karışımlar ve bir miktar ağır fraksiyon yağlardan ayrılır. Ön arıtmanın amacı sıcaklığa duyarlı motor yağlarının sadece hidrojen varlığında ısıtılması ve sıcak yüzeylerle olan temasının engellenmesidir.

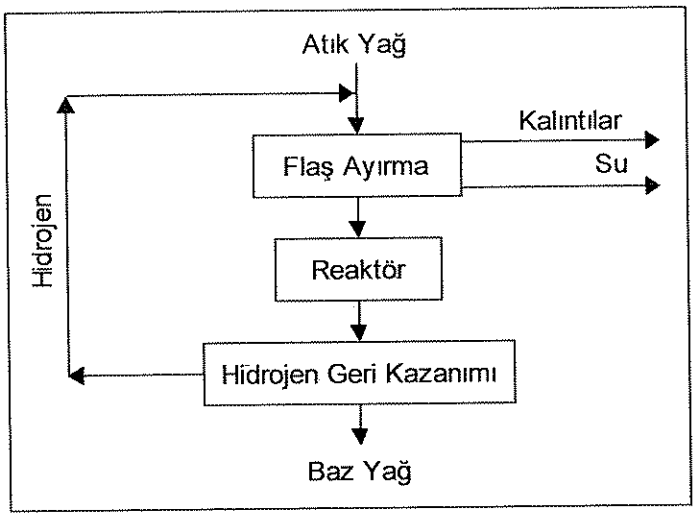
Ön arıtmadan sonra yağlar hidrojenleme reaktöründe arıtılır. Reaktörde yağlar UOP katalizörü varlığında 800 psi basınç ve 450 °C sıcaklıkta işlenir. Reaksiyona girmeyen hidrojen gazları ise prosese geri beslenir. Proses sonucunda üretilen baz yağların kalitesi yüksektir.

Prosesin avantajlarından birisi etkili PCB ve kükürt giderimidir. Üretim sırasında açığa çıkan ağır kalıntılar oldukça stabil olup, asfalt üretiminde kullanılabilir niteliktedir.

Prosesin yatırım ve işletme maliyetleri gereksiz ekipmanların elimine edilmesiyle azaltılabilir. Teknoloji ticari olarak mevcut olmamakla birlikte ilk tesisi inşaatı 2003 yılında Mısır'da başlamıştır. Çizelge 6.31'de Hylube teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.31'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.31 Hylube teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Hidrojenle Doğrudan Temas
Lisans Sahibi	UOP
Ürün Kalitesi	Yüksek
Ürün Verimi	Düşük – Orta
Tahmini Yatırım Maliyeti	Yüksek
İşletme Maliyeti	Yüksek
Katı Atık Miktarı	Düşük
PCB Giderimi	Var
Yan Ürün Miktarı	Yüksek



Şekil 6.31 Hylube teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.2 Yakıt Üretim Teknolojileri

6.2.1 Endüstriyel Teknolojiler

6.2.1.1 Propak Prosesi

Proseste ilk aşama susuzlaştırma işlemidir. Susuzlaştırma işleminden geçen yağlar daha sonra ısıtma ve termal parçalanma ünitelerinden oluşan parçalanma kısmına gönderilir. Burada kullanılmış yağların gaz yağına dönüşmesi için uygun basınç, sıcaklık ve diğer koşullar oluşturulur. Bu sırada kül, ağır metaller ve diğer istenmeyen bileşiklerden oluşan sıcak ağır

kalıntılar sistemden atılır. Aynı zamanda sıcak gaz akımıda termal parçalanma ünitesini terk eder. Bu sıcak gaz akımı gaz yağın kaynama aralığındaki hidrokarbon karışımlarından oluşur. Bunun sebebi seçilen termal parçalanma sıcaklığında bu hidrokarbonların buhar fazında olmasıdır. Ardından sıcak gaz akımı distilasyon ünitesine ilerler ve kaynama aralığı düşük nafta gaz yağdan ayrılır. Yüksek kaynama aralığına sahip fraksiyonlar ise ısıtma ünitesine geri beslenir. Distilasyon ünitesinden çıkan sıvı gaz yağlar ise stabilizasyon ünitesine gönderilir.

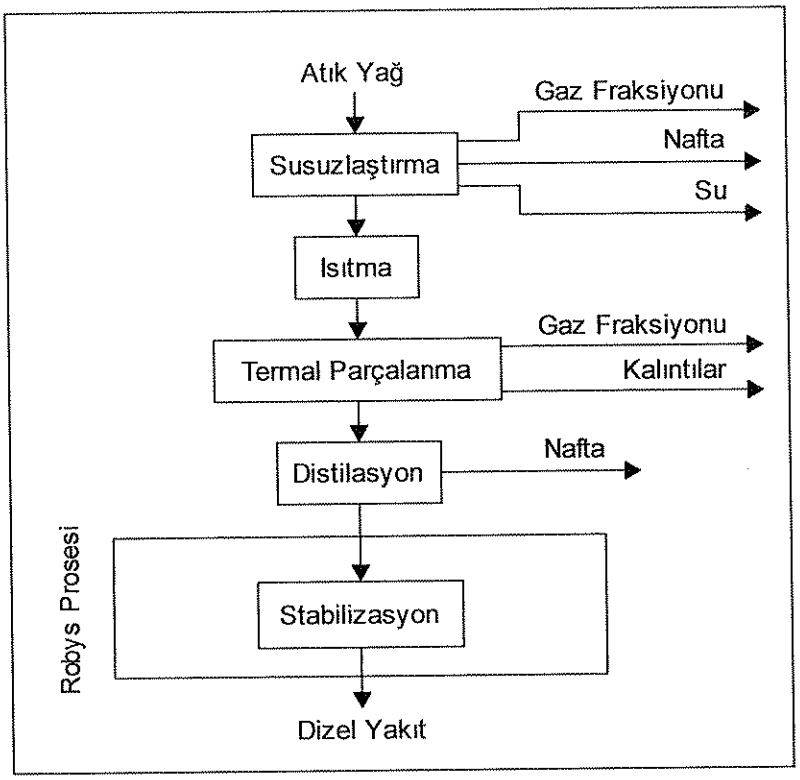
Termal olarak parçalanan gaz yağları kararsızdır. Bu nedenle renkleri hızlı bir biçimde değişir ve çökeltiler oluşur. Bundan dolayı gaz yağlar mevcut olan stabilizasyon işlemleriyle doğrudan arıtılır.

Prosesin en büyük avantajı hem gaz yağ hem de fuel oil üretilebilmesidir. Ancak üretilen ürünlerin kaliteleri düşüktür. Proses hammadde içerisinde bulunan olefinler ve kükürt içeriğini gidermede yetersizdir. Bazı durumlarda ürünlerin parlama noktalarının ayarlanmasıda gerekebilir. Ayrıca bazı tıkanma problemlerinin tesisin kritik noktalarında meydana gelmesi muhtemeldir.

Termal parçalanma teknolojisi bir çok firma tarafından değişik isimler altında üretilmektedir. Bu teknolojilerin çoğunluğu ise Kanada ve Polonya'dan gelmektedir. Günümüzde bu teknoloji endüstriyel olarak Kanada ve Belçika'da kullanılmaktadır. Çizelge 6.32'de Propak teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.32'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.32 Propak teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Termal Parçalama/Distilasyon/Stabilizasyon
Lisans Sahibi	Propak/Par Excellence Developments - Kanada
Ürün Kalitesi	Orta
Ürün Verimi	Yüksek
Tahmini Yatırım Maliyeti	Düşük – Orta
İşletme Maliyeti	Düşük
Katı Atık Miktarı	Yüksek
PCB Giderimi	Yok
Yan Ürün Miktarı	Yüksek



Şekil 6.32 Propak teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

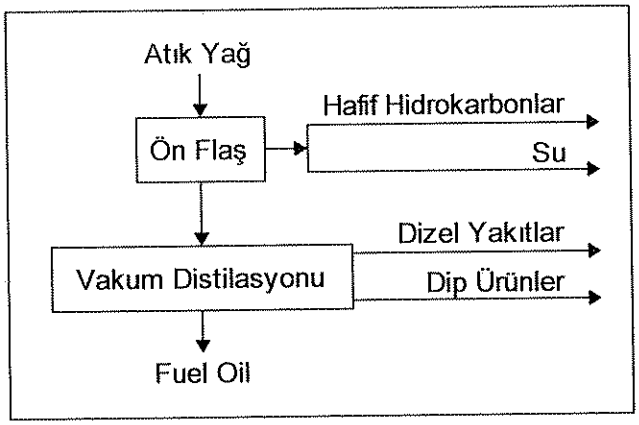
6.2.1.2 Trailbalzer Prosesi

Filtre edilen motor yağları ön flaş ünitesine gönderilerek su, hidrokarbon gazları ve hafif yakıt fraksiyonlarından ayrılır. Daha sonra yağlar vakum distilasyonuyla işlenerek üç ürün grubu elde edilir; hafif hidrokarbonlar, vakum distilatları ve dip ürünler. Vakum distilasyonuyla kontamine olmuş yağlardan metaller ve katkı maddeleri giderilir. Proses sonucunda üretilen distile yakıtlar hem endüstriler hemde gemilerde yakıt olarak kullanılabilir.

Günümüzde A.B.D.'de bulunan bir tesis yılda yaklaşık olarak 170.000 ton kullanılmış yağı bu teknolojiyi kullanarak geri kazanmaktadır. Çizelge 6.33'de Trailbalzer teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.33'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.33 Trailbalzer teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Ön Flaş/Vakum Distilasyonu
Lisans Sahibi	Texaco
Ürün Kalitesi	Orta – Yüksek
Ürün Verimi	Orta – Yüksek
Tahmini Yatırım Maliyeti	Orta
İşletme Maliyeti	Orta
Katı Atık Miktarı	Orta
PCB Giderimi	Yok
Yan Ürün Miktarı	Yüksek



Şekil 6.33 Trailbalzer teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.2.1.3 Zimmark Prosesi

Bu teknoloji yağlama yağlarının üretiminde safsızlıkların çöktürülmesi prensibini kullanmaktadır. Kimyasal koagülantlar, ısı ve zaman parametreleri prosesin temel faktörleridir. Proseste arıtma yöntemleri olarak distilasyon, kimyasal arıtma, filtrasyon ve kimyasalların ilavesi adımları kullanılmaktadır.

Motor yağlarında bulunan safsızlıkların çöktürülmesi çok zaman aldığı için proses ekonomik olarak karlı değildir. Ancak yağların ısıtılmasıyla koagülant performansı artırılarak çökelme zamanı iki kat azaltılabilir.

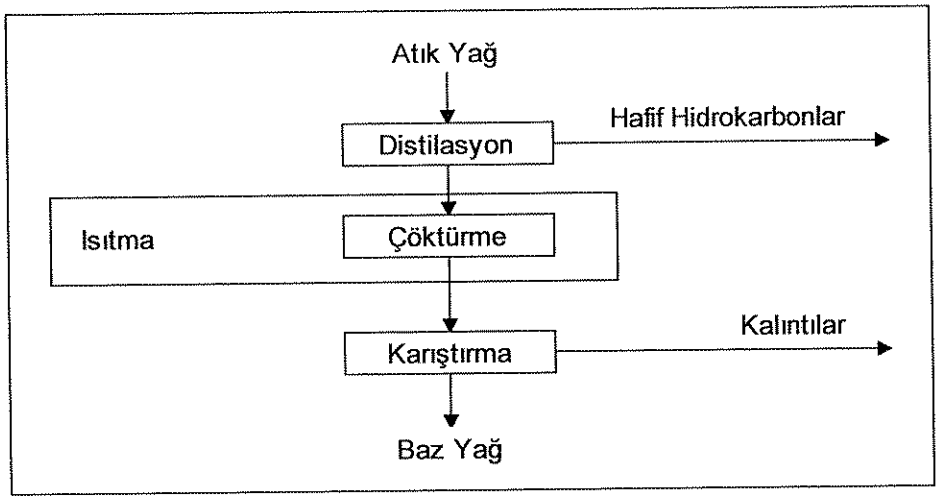
Proses kısmen basittir. Bununla birlikte ürün kalitesi oldukça düşüktür ve son ürünün kabul edilebilmesi için genellikle yeni yağlarla karıştırılması gerekir. Proses bazı istenmeyen

bileşikleri (PCB ve diğer kirletici materyaller) gidermede yetersizdir. Ayrıca proses sadece bazı kullanılmış yağ tipleriyle sınırlıdır.

Günümüzde Zimmark şirketi tarafından 6 adet taşınabilir proses Kanada'da demiryolu taşımacılığı için inşaa edilmiştir. Diğer tesisler A.B.D., Meksika ve bazı Asya ülkelerinde kullanılmaktadır. Çizelge 6.34'de Zimmark teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.34'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.34 Zimmark teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Koagülasyon/Distilasyon/Çöktürme
Lisans Sahibi	Zimmark Inc. – Kanada



Şekil 6.34 Zimmark teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.2.1.4 Soc Prosesi

Motor yağları, katı maddeler ve sedimentlerin (genellikle %1'den az) ayrılması için filtre edilir ve flaş seperatörde susuzlaştırılır. Açığa çıkan atıksular arıtma sistemlerine gönderilir. İçerisinde katı madde bulunmayan yağlar daha sonra termal parçalanma için fırına beslenir. Proses koşulları ve özellikleri işlenecek hammadde ve üretilecek ürünlere bağlıdır.

Üretilen ürünler çeşitli yağların üretimi ve tesisin ihtiyacı olan yakıtların ayrımı için distile edilir.

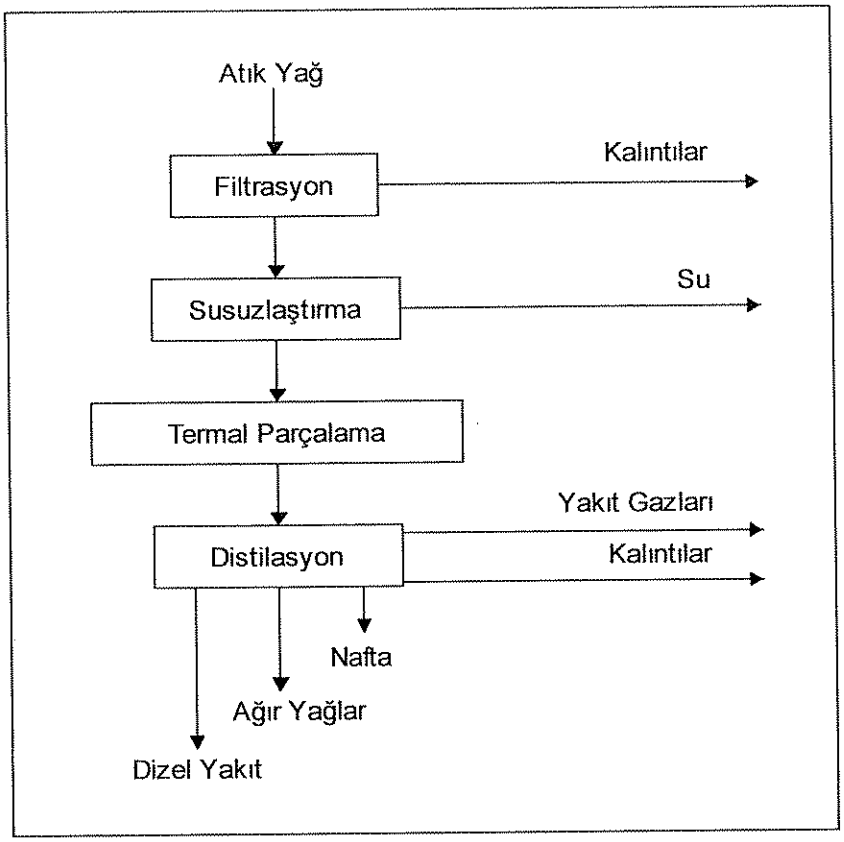
SOC-1 ünitesi mineral bazlı kullanılmış yağlama yağlarının üretimi için uygundur. SOC-2 ünitesi ise yüksek miktarda (12.000 – 60.000 ton/yıl) üretim için kullanılır. SOC-2, SOC-1' den farklı olarak 100 °C'de işletilir. Bundan dolayı sentetik yağlar gibi parçalanmaya dayanıklı yağlarıda işleyebilir. Ayrıca küçük rafineri kalıntıları, tank çamurları ve ağır yakıt ürünleri hammadde olarak kabul edilebilir. SOC-2 parçalayıcı olarak döner bir fırın kullanmaktadır. Bu proses motor yağlarını çevreye zararsız ve satılabilir ürünlere dönüştürmek için geliştirilmiştir. Bununla birlikte proses diğer atık yağlarıda arıtabilir. SOC-2 sürekli bir prosestir.

Distilasyon ünitesinden açığa çıkan yakıt gazları hem susuzlaştırma hem de termal parçalama proseslerinde yakıt olarak kullanılabilir. Üretilen yakıtların kalitesi kükürt içeriği giderilemediğinden düşüktür. Proses sırasında olefinlerde giderilemez ve bu nedenle ürünlerdeki koku miktarı oldukça fazladır. Bazı durumlarda ürünlerin istenen özellikleri sağlayabilmesi için parlama noktalarının ayarlanması da gerekebilir.

Dünya genelinde kapasiteleri 3.000 ile 12.000 ton/yıl arasında olan 18 adet SOC-1 ünitesi kullanılmaktadır. Çizelge 6.35'de Soc teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.35'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.35 Soc teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Termal Parçalama
Lisans Sahibi	Springs Oil Conversion Inc. – Kanada



Şekil 6.35 Soc teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.2.2 Prototipler ve Pilot Tesisler

6.2.2.1 Eopt Prosesi

Depolama tanklarından alınan motor yağları çeşitli kimyasalların ilavesiyle ısıtılarak susuzlaştırılır. Bunun sonucunda yağların su içeriği %1'in altına düşürülür. Ardından yağlar termal parçalama kısmına gönderilir. Termal parçalama ünitesi ısıtıcılar, çeşitli pompalar ve kazanlardan oluşmaktadır. Bu aşamada uzun zincirli hidrokarbon molekülleri kısa zincirli moleküllere parçalanır veya dönüştürülür.

Daha sonra parçalanmış yağlar nafta, dizel yakıt ve yakıt kalıntılarının ayrımı için fraksiyonlanır. Fraksiyonlama ünitesi kolon, pompalar, ısı değiştiricileri ve çeşitli kazanlardan oluşmaktadır. Nafta doğrudan satış için depolanırken, dizel yakıt stabilizasyon için ilave olarak arıtılır.

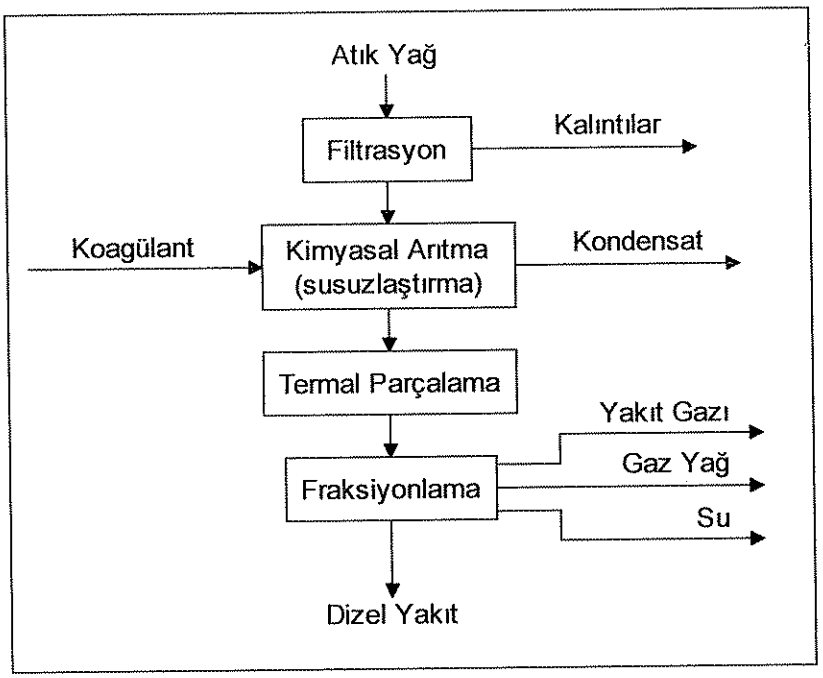
Proses sırasında oluşan atıksular, ağır metaller ve hidrokarbonların giderimi için arıtma tesislerine gönderilir, kalıntılar ise düşük kalitede yakıt olarak ticari fırınlarda yakılabilir.

Bu prosesin en büyük avantajı yeniden rafinasyon tesislerine oranla daha az alan gerektirmesidir. Ayrıca üretilen dizel yakıtın ticari değeri oldukça yüksektir ve elektrik enerjisi elde etmede türbin jeneratörlerinde kullanılabilir.

Günümüzde A.B.D. (Nampa, Idaho)'de bir tesis bu teknolojiyle işletilmektedir. Çizelge 6.36' da Eopt teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.36'da ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.36 Eopt teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Termal Parçalama
Lisans Sahibi	Environmental Oil Processing Technology - Nevada



Şekil 6.36 Eopt teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.2.2.2 L.O.M.S. Prosesi

Proses, büyük hidrokarbon moleküllerinin arasındaki bağları çözmek için foton enerjisini kullanmaktadır.

Proseste, lazer ultraviyole ışığı dalga boyuna göre hidrokarbon moleküllerini parçalar. Çeşitli dalga boyları ise moleküllerin istenilen boyutlara parçalanmasını sağlar.

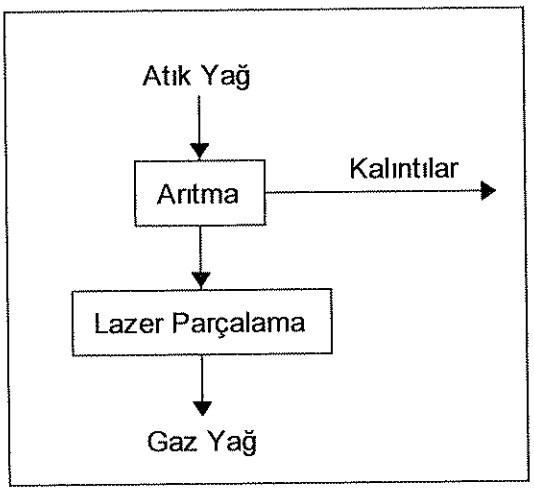
Lazerle parçalama prosesi yağların arıtılmasından sonra yağlı fraksiyonları gaz yağına dönüştürmek içinde kullanılabilir. Ayrıca proses ham petrol, kullanılmış yağ ve diğer yağlı kalıntıları işleyebilecek özelliktedir.

Prosesin en büyük avantajı yüksek ürün verimidir. Ancak hammadde ve ürünler mutlaka ilave ünitelerde arıtılmalıdır. Bunun sebebi parçalanmış yağların yüksek miktarlarda kolayca polimerize olabilen olefinler içerebilmesidir.

Günümüzde bu teknolojinin denemelerine Lecce Üniveristesi Fizik Bölümü'nde devam edilmektedir. Çizelge 6.37'de L.O.M.S. teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.37'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.37 L.O.M.S. teknolojisinin değerlendirilmesi [4]

Teknik Prensip	Lazerle Parçalama
Lisans Sahibi	S.E.C.I. – Servizi Ecologici Chemicals Industria



Şekil 6.37 L.O.M.S. teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.2.2.3 Lubriclear Prosesi

Proses, ön arıtımı gerçekleştirilen yağları baz yağlara dönüştürmek için tescilli bir seramik membran teknolojisi kullanmaktadır.

Aşağıdaki sebeblerden dolayı karbon membranlar genellikle kullanılmış yağların arıtılmasında tercih edilmektedir:

- Yüzey difüzyonu ve gözenek özellikleri sayesinde ağır hidrokarbonlar bu membranlardan süzülebilir,
- Ayrıca termal ve kimyasal etkilere karşı oldukça dayanıklıdırlar.

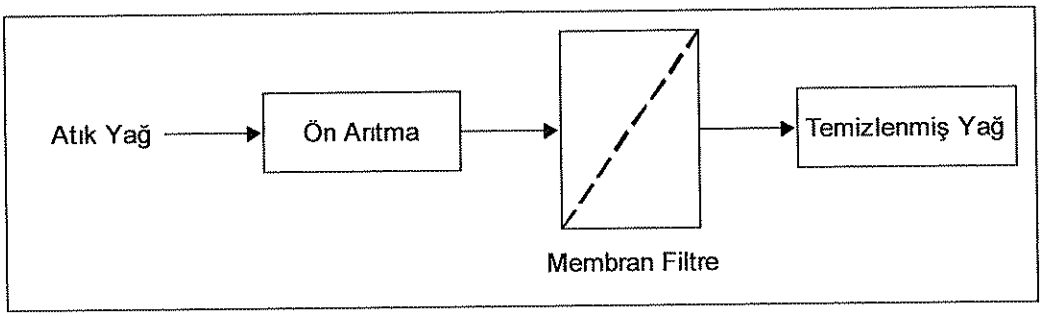
Düşük veya orta kalitede baz yağların üretilebilmesi için alümina, zeolit, silika jel veya kil gibi adsorbentlerin kullanıldığı son arıtma aşaması proseste mutlaka ilave olarak kullanılmalıdır.

Prosesin en büyük dezavantajı membran ünitelerinde meydana gelen tıkanmalardır. Bununla birlikte bu teknoloji sadece küçük kapasiteli tesisler için uygundur.

Günümüzde A.B.D. ve Kanada'da bu teknolojiyi kullanan iki pilot tesis (0.35 ton kapasiteli) inşaa edilmiştir. Çizelge 6.38'de Lubriclear teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.38'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.38 Lubriclear teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Seramik Membranla Ayırma
Lisans Sahibi	NCER



Şekil 6.38 Lubriclear teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.2.2.4 Miniraff Prosesi

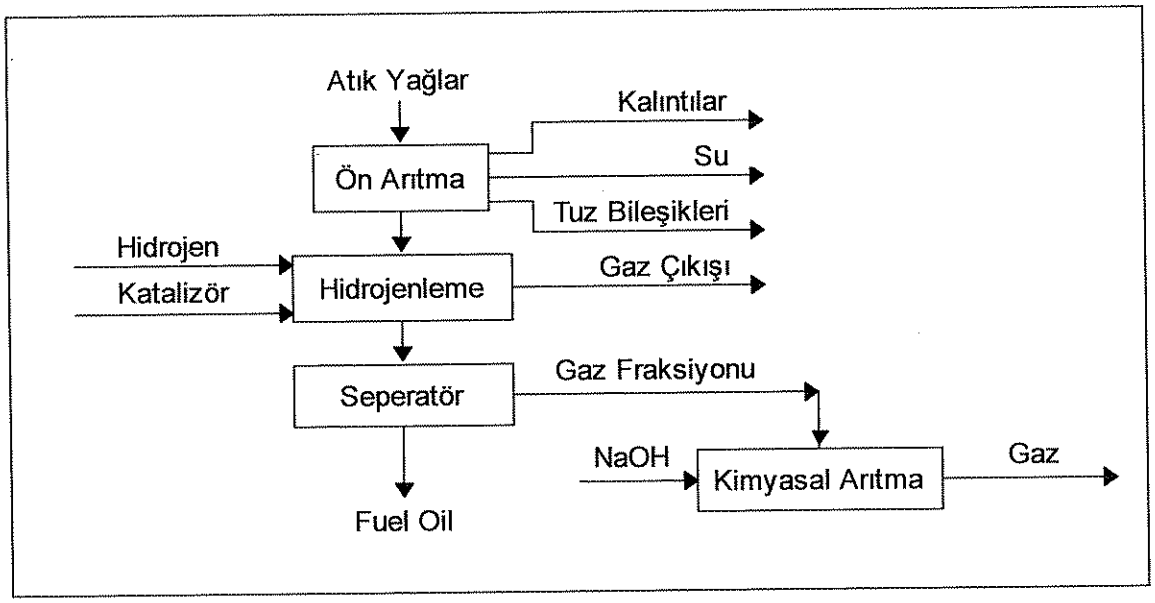
Motor yağları ilk aşamada gerçekleştirilen ön arıtmayla su, çeşitli tuz bileşikleri ve ağır yağ fraksiyonlarından ayrılır. Daha sonra ön arıtımı gerçekleştirilen yağlar kalitenin geliştirilmesi amacıyla hidrojenleme ünitesine gönderilir ve ardından separatörde gaz fraksiyonu yağlardan ayrılır.

Proses sonucunda üretilen yağlar ve açığa çıkan ağır kalıntılar çimento fırınlarında, güç istasyonlarında ve ticari kazanlarda yakıt olarak kullanılabilecek niteliktedir. Ayırma ünitesinden çıkan gaz fraksiyonu ise saflaştırma amacıyla kimyasal arıtma ünitesine gönderilerek ilave olarak NaOH çözeltisiyle arıtılır.

Prosesin en büyük avantajı kullanılmış yağların bertaraf edilmesinde oldukça ucuz bir yöntem olmasıdır. Ayrıca üretilen ürünlerde PCB ve hetero atom bileşikleri bulunmamaktadır. Çizelge 6.39'da Miniraff teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.39'da ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.39 Miniraff teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Fraksiyonlama/Hidrojenleme
Lisans Sahibi	Minitec Engineering GmbH - Almanya



Şekil 6.39 Miniraff teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.2.2.5 Polimer Membran Filtrasyon Prosesi

Prosesteki ilk aşama yağların ön filtrasyon ünitesine gönderilerek bir çok safsızlıktan ayrılmasıdır. Daha sonra ön arıtımı gerçekleştirilen yağlar basınç altında polimer membranda filtre edilir. Polimer membran hidrokarbon (yağ) moleküllerinin geçmesine izin verirken

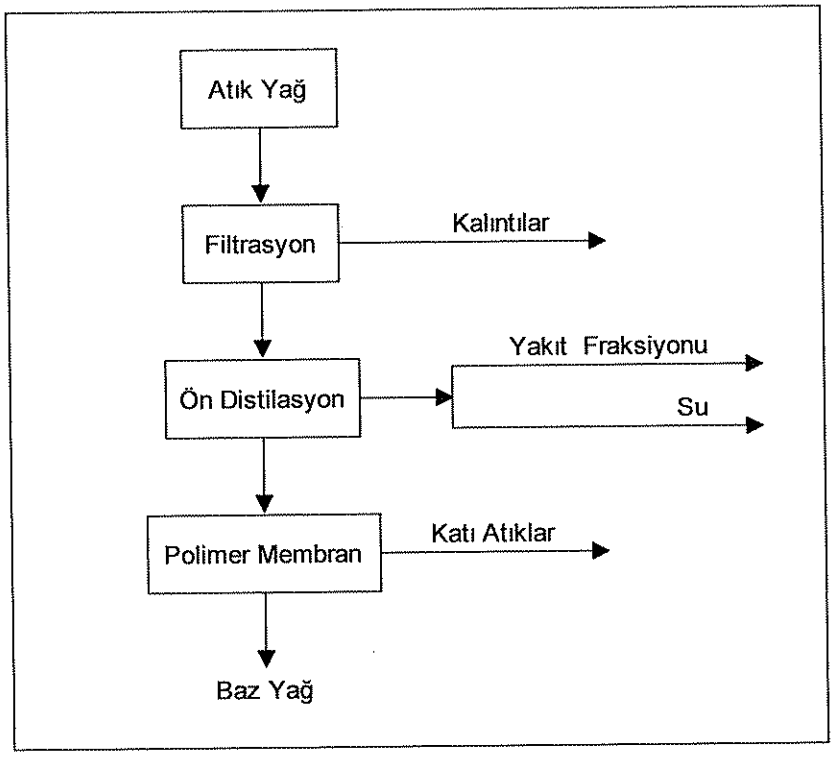
büyük moleküllerin ve katı partiküllerin geçmesini engeller. Membrandan geçemeyen safsızlıklar yakılarak bertaraf edilebileceği gibi düzenli depo sahalarında da depo edilebilir.

Prosesin en büyük dezavantajı yüksek işletme maliyetleridir. Üretilen yakıtlar kabul edilebilir niteliktedir ancak baz yağların kalitesi oldukça düşüktür.

Bu pilot tesisin ticarileştirilebilmesi için bütün testleri tamamlanmıştır. Çizelge 6.40'da Polimer membran teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.40'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.40 Polimer membran filtrasyon teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Membran Filtrasyonu
Lisans Sahibi	Environmental Technology Institute - Singapur



Şekil 6.40 Polimer membran teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.2.2.6 Fileas Prosesi

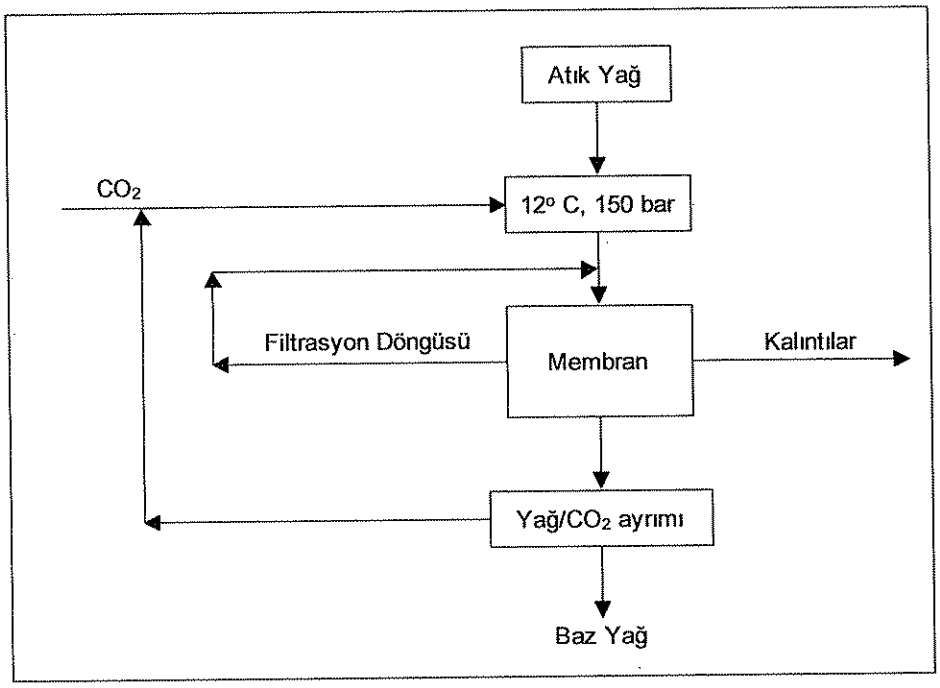
Bu proseste CO_2'in solvent özelliklerinden yararlanılmaktadır. Atık motor yağlarına %15 oranında CO_2 eklenmesi karışımın viskozitesini 5 ile 10 kat arasında azaltır.

%10–20 oranındaki CO_2, kullanılmış yağ ile 40-80 °C sıcaklık ve yaklaşık olarak 150 bar'da karıştırılır. Bunun sonucunda viskozitesi azalan yağ membrandan kolaylıkla geçerken kitleticilerinden de ayrılır. Daha sonra basıncın azaltılmasıyla CO_2 kolayca geri kazanılır.

Prosesin çinko, krom ve demir gibi metalleri giderme verimi %90–100'dir. Prosesin en büyük dezavantajı pahalı bir yöntem olmasıdır. Çizelge 6.41'de Fileas teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.41'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.41 Fileas teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Süperkritik CO_2 Membran Filtrasyonu
Lisans Sahibi	CEA – Pierrelatte - Fransa



Şekil 6.41 Fileas teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.2.2.7 Vsep Prosesi

Proses, titreşimli membran ünitesinde atık makine ve motor yağlarının filtre edilebilmesi için dizayn edilmiştir. Kullanılan membran alanı 97.5 m^2'dir.

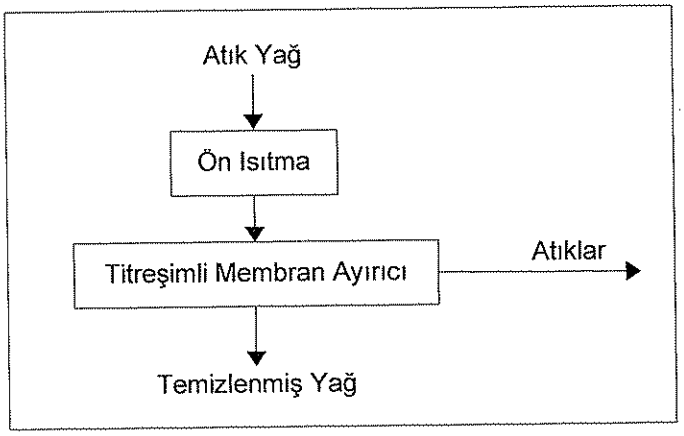
Depolanan kullanılmış yağlar ilk aşamada membran ünitesine gönderilmeden önce 105 °C'e ısıtılır. Filtrasyon sonucunda ise %50 yağ fraksiyonu, %40 atık ve %10 su oluşur.

Prosesin sahip olduğu en büyük avantajlar yüksek akım hızı ve herhangi bir kimyasal kullanılmamasıdır. Ancak üretilen baz yağ kalitesi ve sistem kapasitesi oldukça düşüktür. Ayrıca membran ünitesinde zamanla tıkanmaların meydana gelmesi muhtemeldir.

Günümüzde bu teknolojiyi kullanan bir tesis Hong Kong Yuen Long endüstri bölgesinde bulunmaktadır. Çizelge 6.42'de Vsep teknolojisinin özellikleri, Şekil 6.42' de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.42 Vsep teknolojisinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Membran Ayırma
Lisans Sahibi	Dunwell Enviro Tech. – Hong Kong



Şekil 6.42 Vsep teknolojisi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

6.2.3 Çalışmalar ve Patentler

6.2.3.1 Elektriklenme Prosesi

Proses elektrostatik indüksiyon amacıyla elektriklenme prensibini kullanmaktadır. Yağların hidrokarbon kısmı hemen hemen nötraldir ancak yağlarda bulunan safsızlıklar elektrostatik indüksiyona karşı oldukça hassastır ve sahip oldukları yüksek ağırlıklardan dolayı toplama kutbunda birikerek ayrılırlar.

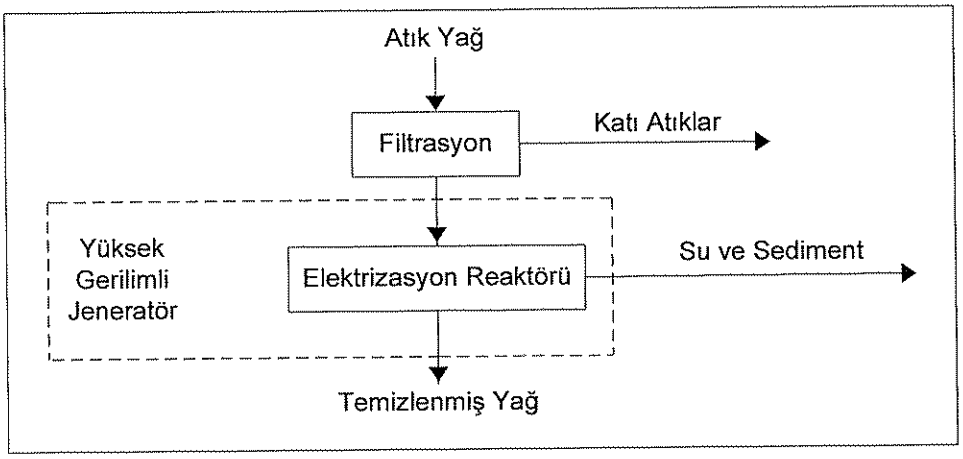
Proseste ilk önce depolama tanklarında bulunan yağlar pompalar vasıtasıyla ön filtreye gönderilerek katı maddeler ve suyun bir kısmından ayrılır. Ardından filtre edilen kullanılmış yağlar elektrodların (10.000 – 15.000 V) bulunduğu "Elektrizasyon Reaktör" üne gönderilir ve negatif elektrotça elektriklenen safsızlıklar pozitif elektrod tarafından toplanır.

Proses başlangıçta %20 olan safsızlık ve %10 olan su içeriğini %0.5'e kadar düşürebilmektedir. Yağın reaktör içerisinde kalma süresi ise ortalama 20 dakikadır.

Proseste solventler, hafif hidrokarbonlar, PCB'ler, ağır metaller ve azot, kükürt ve fosfor içeren bileşikler giderilemez. Sistemin en büyük avantajı yer ihtiyacının az olmasıdır. Ancak sistemin endüstriyel uygulaması oldukça zordur. Çizelge 6.43'de Elektriklenme prosesinin özellikleri, Şekil 6.43'de ise akım şeması verilmiştir.

Çizelge 6.43 Elektriklenme prosesinin özellikleri [4]

Teknik Prensip	Elektrostatik Ayırma
Lisans Sahibi	S.E.C.I. – Servizi Ecologici Chemicals Industria



Şekil 6.43 Elektriklenme prosesi akım şeması (Giovanna vd., 2003)

7. DENEYSEL ÇALIŞMA

Ülkemizde uygulanan "Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği" gereğince atık yağlar, üreticileri tarafından kategori analizi yapılarak kategorilerine göre yönetmelikle belirlenen işleme tabi tutulacak lisanslı geri kazanım veya bertaraf tesislerine gönderilmelidir. Bu gün itibariyle bir numunenin kategori analizinin maliyeti yaklaşık olarak 1400 TL civarında olduğundan, her düşük miktardaki atık yağ için kategori analizinin yapılması mali bir yük getirmektedir. Bu durum ise atık yağların kayıt dışına çıkması, analizi daha önce yapılmış farklı kategorilerdeki atık yağların birbiri ile karıştırılması ve ilave yakıt olarak kullanımda emisyon sorunlarının yaşanması, illegal kullanım gibi sonuçlar doğurmaktadır.

Bu çalışmada ortalama olarak yılda 140.000 ton civarında oluştuğu tahmin edilen atık motor yağlarının yönetmelik kapsamında fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tespit edilmesi ile kategori genellemesi yapılarak, kaynak ve zaman kaybının engellenmesi ve ilgili yönetmeliğin daha etkin olarak uygulanması amaçlanmıştır.

Deneysel çalışmalar TÜBİTAK tarafından desteklenen ve Çevre ve Orman Bakanlığı'nın müşterisi olduğu "Atık Madeni Yağların Kontrol ve İzleme Sistemin Oluşturulması" projesi kapsamında yürütülmüştür (Köroğlu vd., 2008 – 2009).

7.1 Numune Alma ve Analizler

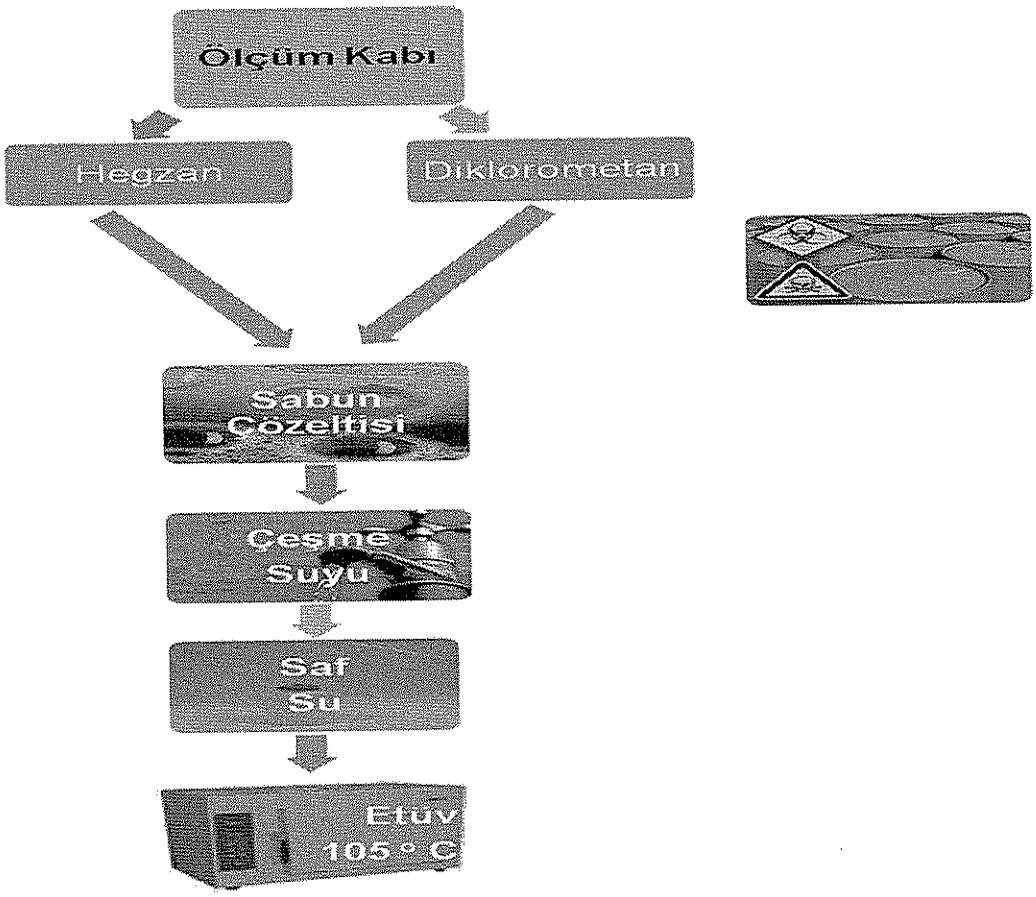
7.1.1 Numune Alma

Atık motor yağlarının kategorilerinin belirlenmesi amacıyla çeşitli marka, model, yaş ve kilometredeki otomobiller, ticari araçlar, minibüsler, kamyonlar ve iş makinalarından numuneler alınmıştır. Numune alma işlemleri otomobiller, ticari araçlar, minibüsler ve kamyonlar için İstanbul ve Kocaeli'deki yetkili (Tamaş, Birlik Motor ve Yıldırım Servis) ve özel (Oto Zafer, Özelçi Oto, Oto Doğan ve Kıvrak Oto) servislerde gerçekleştirilmiştir. İş makinaları numuneleri ise makinanın çalıştığı noktaya gidilerek alınmıştır. Bunun sebebi iş makinalarının motor yağ değişim bakımlarının servisler tarafından aracın bulunduğu noktada yapılmasıdır. Ayrıca diğer araçlardan farklı olarak iş makinalarının motor yağ bakımları her 250 saatte bir yapılmaktadır.

Periyodik veya genel bakım amacıyla servislere gelen araçlardan çıkan atık motor yağlarının tamamı başka tip atık yağlarla karıştırılmadan doğrudan 5 veya 10 lt'lik PTFE kaplı ölçüm kaplarına alınmıştır. Bu kapların temizlenmesi Şekil 7.1'de verilmiştir. İş makinaları hariç

tüm araçlardan çıkan atık motor yağlarının hacimleri ölçülmüş ve karıştırılıp homojen hale getirildikten sonra içerisinden 1 lt numune alınarak kategori analizi yapılmıştır. İş makinalarından çıkan motor yağlarının tamamının sağlıklı olarak alınabilmesi mümkün olmadığından miktar tayini yapılamamış, motor yağlarını temsil edici numuneler alınarak sadece kategorileri belirlenmiştir. Yetkili servislerde mevcut olan araç veri tabanlarıyla numune alınan araçlara ait kilometre ve yağ değişim bilgilerine ulaşılmıştır. Yetkili sevislerden alınan tüm numuneler periyodik olarak bakımları yapılmış araçlara aittir. Özel servislerden alınan numunelerde ise gerekli olan bilgiler araç sahiblerinin beyanlarına göre elde edilmiştir.

Çalışma kapsamında toplam 69 araçtan alınan atık motor yağı numunelerinin kategorileri belirlenmiştir.



Şekil 7.1 Miktar tayinlerinde kullanılan ölçüm kaplarının temizlenmesi

Çalışmada kullanılan numune kapları TS 13316 (Numune kapları-ham petrol, akaryakıt ve madeni yağlar için-numunenin muhafaza edilmesi ve taşınması amacıyla kullanılan)'ya uygun olarak seçilmiştir. Numune kapları kimyasal ve ısıl özellikleri uygun sert camdan imal edilmiştir. Kapak imalinde, boyar madde ihtiva etmeyen PTFE kullanılmıştır. Cam numune kapları genel olarak tüm analizler ve uzun süreli (6 ay) numune muhafazası için uygundur.

Numune alma işlemleri aşağıdaki gibi TS 900-1 EN ISO 3170'e uygun olarak yapılmıştır.

1. Her numune alma işleminde yeni örnek kabı kullanılmıştır. Bütün numune kapları su, kir, lif, yıkama maddeleri, nafta veya diğer çözücüler, asitler ile pas ve yağdan arındırılmıştır.
2. Numune kapları numune alınmadan önce, numune ile yaklaşık %50 oranında doldurulmuş ve çalkalanarak yıkanmıştır.
3. Numune kapları, numune ile yaklaşık %80 oranında doldurulmuştur. Kapların içinde, genleşmeye imkan vermek için bir miktar boşluk bırakılmıştır. Aksi takdirde, yağ sıcaklığın etkisiyle genleşerek cam şişeleri kırabilir.
4. Numune kapları doldurulup kapatıldıktan hemen sonra sızıntı olup olmadığı bakımından iyice muayene edilmiştir. Numune alındıktan sonra şişelerin çevresi temizlenmiş ve dış etkilerden korumak için bir kutuya yerleştirilmiştir. Gerekli olduğu durumlarda numune kabının numune alındıktan sonraki temizliği kabın kapağı kapatıldıktan sonra yapılmıştır.
5. Yağmurlu, karlı ve rüzgarlı ortamlarda gerekli önlemler alınmıştır. Bu olumsuz koşullar numune yağına hiçbir şekilde etki etmememiştir. Kapalı bir ortam oluşturup, yağmur ve kar sularının malzemeye değmesi ve karışması engellenmiştir. Ayrıca kötü hava koşullarında zorunlu olmadıkça numune alma işlemi yapılmamıştır.
6. Numuneler en kısa zamanda analiz yapılacağı yere nakledilmiş ve uygun serin, karanlık ve kuru bir yerde muhafaza edilmiştir.
8. Numune alma işlemi sırasında yağ buharlarının teneffüs edilmemesi için tedbir alınmıştır. Hidrokarbonda çözünmeyen malzemeden yapılmış koruyucu eldivenler giyilmiştir. Sıçrama tehlikesi olduğundan koruyucu gözlük takılmıştır.

Çizelge 7.1 Numune alınan binek araçlara ait bilgiler

Numune No	Motor Tipi	Model Yılı	Motor Hacmi, lt	Yağın Koyulduğu Km	Yağın Alındığı Km	Km Farkı	Karter Hacmi, lt	Atık Yağ Miktarı, lt	Atık Yağ Oranı,%
1	Benzinli	2005	1600	60.000	73.672	13.672	5	4.6	92
2	Benzinli	1998	1600	62.295	73.157	10.862	4	3.35	83.8
3	Benzinli	1999	1500	89.900	94.890	4.990	4	1.2	30
4	Benzinli	2003	1600	96.500	106.598	10.098	4	2.4	60
5	Benzinli	2000	1500	70.100	92.500	22.400	4	3.9	97.5
6	Benzinli	1998	1800	280.000	290.000	10.000	4	1.6	40
7	Benzinli	2004	1600	120.766	136.319	15.553	3.5	2.85	81.4
8	Benzinli	2001	1600	36.104	45.659	9.555	4.5	3.95	87.8
9	Benzinli	2004	1400	52.123	63.287	11.164	3.2	3.05	95.3
10	Benzinli	2007	1600	32.178	41.521	9.343	3.8	2.7	71.1
11	Benzinli	2006	1400	20.772	30.510	9.738	3.2	2.5	78.1
12	Benzinli	2005	1600	78.647	100.206	21.559	3.4	2.7	79.4
13	Benzinli	2007	1600	15.000	16.317	1.317	4.5	2.95	65.6
14	Benzinli	2007	1600	14.159	30.644	16.485	4.5	4	88.9
15	Benzinli	2007	1400	0	10.855	10.855	3.6	3.8	105.6
16	Benzinli	2006	1400	44.992	60.477	15.485	3.6	3.15	87.5
17	Benzinli	2005	1600	31.077	52.637	21.560	4.5	4.1	91.1
18	Benzinli	2002	1400	87.244	105.181	17.937	3.2	2.675	83.6

Çizelge 7.1 (devamı) Numune alınan binek araçlara ait bilgiler

Numune No	Motor Tipi	Model Yılı	Motor Hacmi, lt	Yağın Koyulduğu Km	Yağın Alındığı Km	Km Farkı	Karter Hacmi, lt	Atık Yağ Miktarı, lt	Atık Yağ Oranı,%
19	Benzinli	2000	1600	199.533	214.972	15.439	4.5	2.2	48.9
20	Benzinli	2005	1600	61.034	76.119	15.085	4.5	3.75	83.3
21	Benzinli	2003	1600	110.666	120.203	9.537	3	2.5	83.3
22	Dizel	2007	1400	18.508	33.571	15.063	4	2.8	70
23	Dizel	2007	1300	0	8.443	8.443	3	2.3	76.7
24	Dizel	2007	1500	50.000	60.000	10.000	4	3.8	95
25	Dizel	2000	1900	160.000	170.000	10.000	5	3.8	76
26	Dizel	2006	2000	50.148	63.723	13.575	3.8	3.05	80.3
27	Dizel	2007	2000	62.594	69.892	7.298	4	3.5	87.5
28	Dizel	2008	2000	30.003	41.436	11.433	4	3.1	77.5
29	Dizel	2000	2000	90.943	109.809	18.866	4	3	75
30	Dizel	2005	2000	37.030	44.859	7.829	4	2.75	68.8
31	Dizel	2007	2000	32.396	41.485	9.089	3.8	3	78.9

Çizelge 7.2 Numune alınan hafif ticari araçlara ait bilgiler

Numune No	Motor Tipi	Model Yılı	Motor Hacmi, lt	Yağın Koyulduğu Km	Yağın Alındığı Km	Km Farkı	Karter Hacmi, lt	Atık Yağ Miktarı, lt	Atık Yağ Oranı,%
32	Dizel	2005	2500	40.483	59.333	18.530	7.5	7.2	96
33	Dizel	2008	1900	15.502	30.619	15.117	4.3	4	93
34	Dizel	2008	1900	11.012	23.886	12.874	4.3	2.35	54.7
35	Dizel	2007	1900	47.523	63.771	16.248	4.3	1.6	37.2
36	Dizel	2008	2500	0	10.384	10.384	7.5	6.65	88.7
37	Dizel	2005	1900	61.504	70.296	8.792	4.3	3.35	77.9
38	Dizel	2007	1900	26.019	34.566	8.547	5.8	4.7	81
39	Dizel	2003	2500	100.070	110.799	10.729	5.5	4.45	80.9
40	Dizel	2006	1900	31.456	42.692	11.236	4.3	2.8	65.1
41	Dizel	2007	2500	60.064	69.795	9.731	7.5	6.7	89.3
42	Dizel	2007	1900	22.175	33.134	10.959	4.3	2.05	47.7
43	Dizel	2006	1900	65.000	75.000	10.000	6	5.1	85
44	Dizel	2008	1300	22.526	32.715	10.189	3	2.7	90
45	Dizel	2008	1300	40.415	50.222	9.807	3	2.6	86.7
46	Dizel	2007	2300	23.575	39.892	16.317	6	5.3	88.3

Çizelge 7.3 Numune alınan kamyonlara ait bilgiler

Numune No	Motor Tipi	Model Yılı	Motor Hacmi, lt	Yağın Koyulduğu Km	Yağın Alındığı Km	Km Farkı	Karter Hacmi, lt	Atık Yağ Miktarı, lt	Atık Yağ Oranı,%
47	Dizel	1998	3300	205.000	210.000	5.000	9	8.3	92.2
48	Dizel	2007	2500	66.744	73.448	6.704	5.5	4.2	76.4
49	Dizel	2008	2800	24.065	29.150	5.085	7	6.1	87.1
50	Dizel	2004	3300	172.211	177.763	5.552	9.5	7.5	78.9
51	Dizel	2007	3300	83.705	88.435	4.730	9	7.8	86.7
52	Dizel	2007	3300	75.296	80.105	4.809	9	7	77.8
53	Dizel	2005	3300	92.125	117.815	25.690	9	6.9	76.7
54	Dizel	2008	2800	16.195	20.331	4.136	7	5.2	74.3

Çizelge 7.4 Numune alınan minibüslere ait bilgiler

Numune No	Motor Tipi	Model Yılı	Motor Hacmi, lt	Yağın Koyulduğu Km	Yağın Alındığı Km	Km Farkı	Karter Hacmi, lt	Atık Yağ Miktarı, lt	Atık Yağ Oranı,%
55	Dizel	2000	3900	27.500	32.500	5.000	9.5	7.4	77.9
56	Dizel	2008	3900	56.055	61.518	5.463	9.5	7.8	82.1
57	Dizel	2007	3900	78.516	83.611	5.095	9.5	6	63.2
58	Dizel	2005	3900	153.860	154.979	1.119	9.5	7	73.7
59	Dizel	2006	2500	75.600	81.104	5.504	5.8	4.8	82.8
60	Dizel	2006	2500	80.162	89.224	9.062	5.5	3.5	63.6

7.1.2 Analizler

Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği kapsamında araçlardan alınan atık motor yağı numunelerinin kategorilerinin belirlenmesi için arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, klorür, toplam halojenler, PCB (poliklorlubifeniller) ve parlama noktası analizleri yapılmıştır. Analizlerin tamamı TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'ne bağlı Çevre ve Kimya Enstitüleri'nde yapılmıştır.

7.1.2.1 Ağır Metal Analizleri

Ağır metal analizleri ASTM D 6595-00 yöntemine göre yapılmıştır. Yöntemin esası yağlarda askıda ya da çözünmüş halde bulunan ağır metal miktarlarının atomik emisyon spektrometresi ile ölçülmesine dayanmaktadır. Analizlerde kullanılan cihaz Spectro Spectroil M/C-W'dir.

Analiz sırasında herhangi bir numune hazırlama işlemi gerekmemektedir. Deney numunesi çalkalandıktan sonra yaklaşık 5 ml kadar numune kabına alınır. Her deney için yeni bir disk ve elektrot kullanılır. Numune kabı ile disk arasındaki mesafe ayarlandıktan sonra ölçüm başlatılır. Cihaz hazırlanan kalibrasyon eğrisi ile otomatik olarak her bir ağır metal için konsantrasyon değerlerini ppm cinsinden hesaplar. Analizler üç paralelli olarak yürütülmüştür.

7.1.2.2 Toplam Halojen ve Klorür Analizi

Numune hazırlama işlemi EPA 5050'ye uygun olarak yapılmıştır. Numune basınç altında oksijen içeren bomba içinde yakma yoluyla okside edilir. Serbest hale geçen bileşikleri ortamda bulunan sodyum karbonat/sodyum bikarbonat çözeltisi absorplar. Numune hazırlama işlemi yaklaşık olarak 30 – 40 dakika sürer.

Miktar tayini standart metoda uygun olarak yapılmıştır. Serbest hale geçen bileşikleri ortamda tutan karbonat-bikarbonat eluenti iyon kromatografi cihazına enjekte edilir ve numune bir dizi iyon değiştirici kolon içerisinde ilerler. Numuneler analizden önce mutlaka 0,2 μm membran filtreden süzülür.Anyonlar relatif afinitelerine bağlı olarak iyon değiştirici kolonlar (koruma ve ayırıcı kolonlar) üzerinde ayrılırlar. Ayrılan anyonlar, bir çukur, fiber katyon değiştirici membrana (fiber baskılayıcı) veya içerisinde sürekli kuvvetli asit çözeltisi akışı olan mikromembran baskılayıcıya yönlendirilirler. Ayrılan anyonlar baskılayıcı içerisinde, yüksek iletkenlik özelliğine sahip asit formlarına; karbonat-bikarbonat eluenti ise zayıf iletken karbonik asite dönüştürülürler. Asit formlarına dönüştürülmüş olan anyonların iletkenlikleri

ölçülür. Anyonların kolonda tutulma zamanları standartlar ile karşılaştırılarak hangi anyon oldukları belirlenir. Miktar hesabı pik alanı veya pik yüksekliğinin hesaplanması ile yapılır. Cihaz otomatik olarak hazırladığı kalibrasyon eğrisini kullanarak her bir anyon için konsantrasyon değerlerini hesaplar.

Anyon ayırıcı kolon, F-, Br-, Cl-, NO_3^-, NO_2^-, PO_4^{-3}, C_2O_4 ve SO_4^{-2} anyonlarını ayırabilecek özellikte stren divinilbenzen bazlı düşük kapasiteli anyon değiştirme reçineden oluşur.

Koruyucu kolon, ayırıcı kolonla benzer özelliklerdedir, ayırıcı kolonu organiklerden ve kirletici partiküllerden korur.

Fiber veya membran baskılayıcı, ayrılmış anyonları asit formlarına sürekli dönüştürme kapasitesine sahip katyon değiştirme membranından oluşur.

7.1.2.3 PCB (Poliklorlubifeniller)

Analizler EN 12766 (Petroleum products and used oils – Determination of PCBs and related products – Part 1: Separation and determination of selected PCB congeners by gas chromatography (GC) using an electron capture detector)'ya uygun olarak yapılmıştır. Kullanılan cihaz Agilent 6890N GC-ECD (PCB kapiler kolonlu)'dir.

Bu yöntem ile atık yağ numunelerinden ekstrakte edilen ve clean up'ı yapılan numuneler, elektron yakalayıcı dedektörlü bir gaz kromatografi cihazı kullanılarak kapiler kolonda ayrılan aşağıdaki PCB'lerin miktar tayini esasına dayanır.

2,4',5-	Triklorobifenil
2,4,4'-	Triklorobifenil
2,2',5,5'-	Tetraklorobifenil
2,2',4,5,5'	Pentaklorobifenil
2,2',3,4,4',5'-	Hekzaklorobifenil
2,2',4,4',5,5'-	Hekzaklorobifenil
2,2',3,4,4',5,5'-	Heptaklorobifenil
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'	Dekaklorobifenil

7.1.2.4 Parlama Noktası

Miniflash FTP cihazı ile yaklaşık 2 ml numune ile kapalı kap yöntemine göre parlama noktası ölçümü yapılmıştır.

Analizi yapılacak örnekten yaklaşık 2 ml numune alınarak çelik numune kabına koyulur. Ölçüme başlanacak ilk sıcaklık değeri, sıcaklık artış hızı ve set sıcaklık değerleri programlanır. Numune homojen değil ise numune kabına manyetik balık koyularak karıştırma sağlanır. Parlama noktası değeri okunduktan sonra cihazın oda sıcaklığına kadar soğuması beklenir ve numune kabı temizlenir.

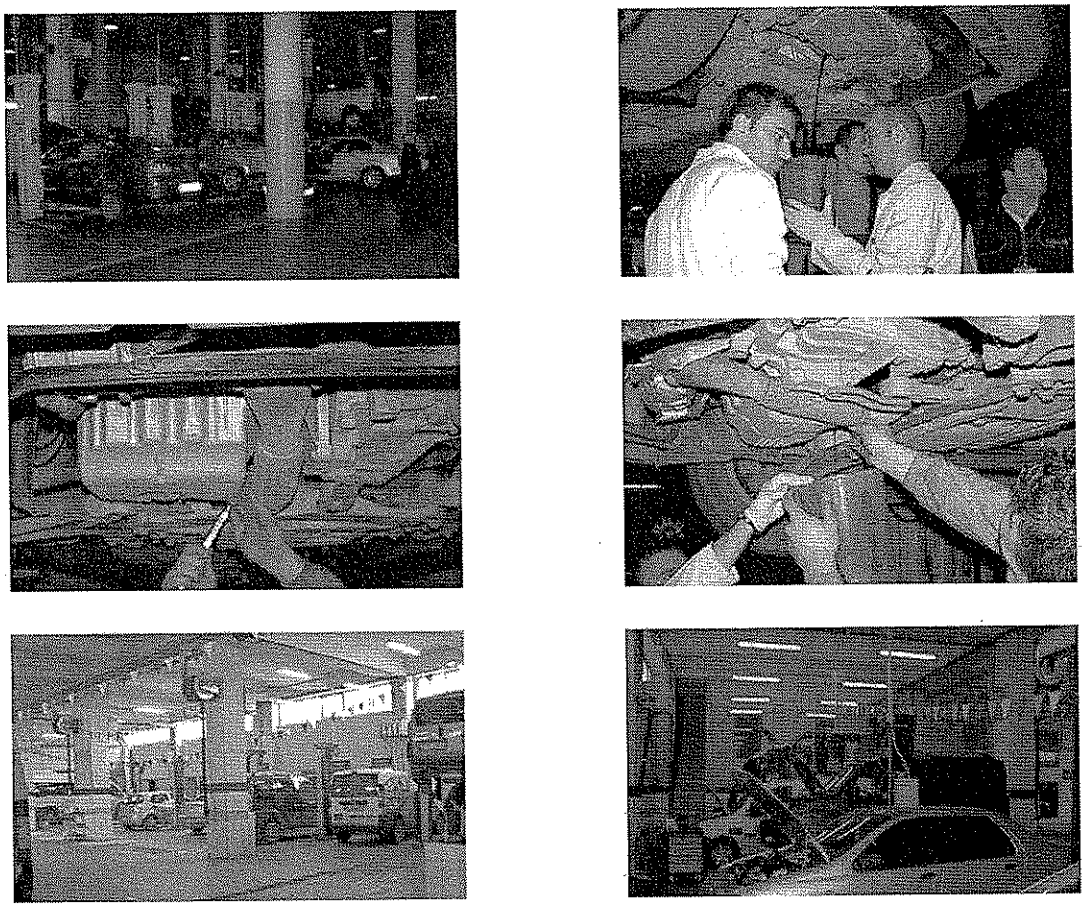
Sıcaklık programı numuneye uygun olarak seçilir ve heterojen numuneler için karıştırma işlemi mutlaka uygulanır.

7.2 Sonuçlar

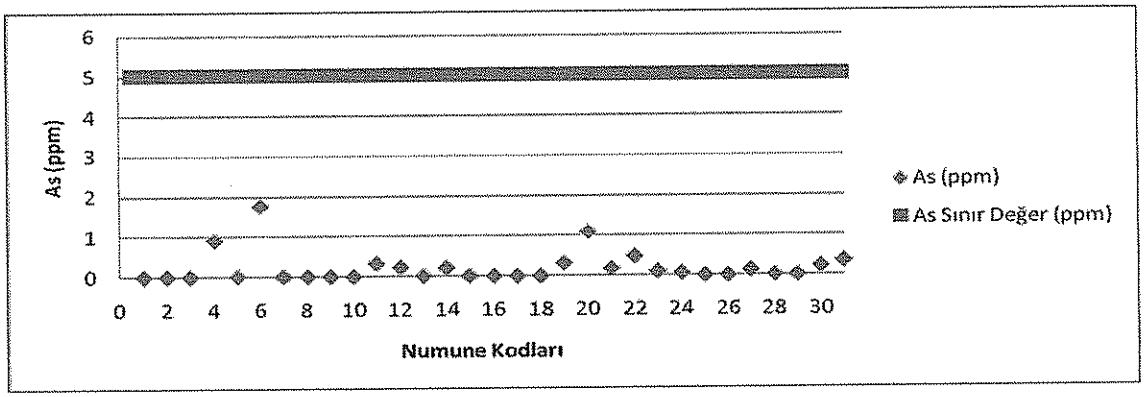
7.2.1 Binek Araçlar

Kategorisi belirlenen toplam atık motor yağ numune sayısı binek araçlar için 31'dir. Bu atık motor yağlarının 21'i benzinli ve 10'u dizel binek araçlardan alınmıştır. Örnekleme yapılan en eski araçlar 1998 model olup, 2008'e kadar bütün yılları içerecek şekilde örnekleme yapılmıştır.

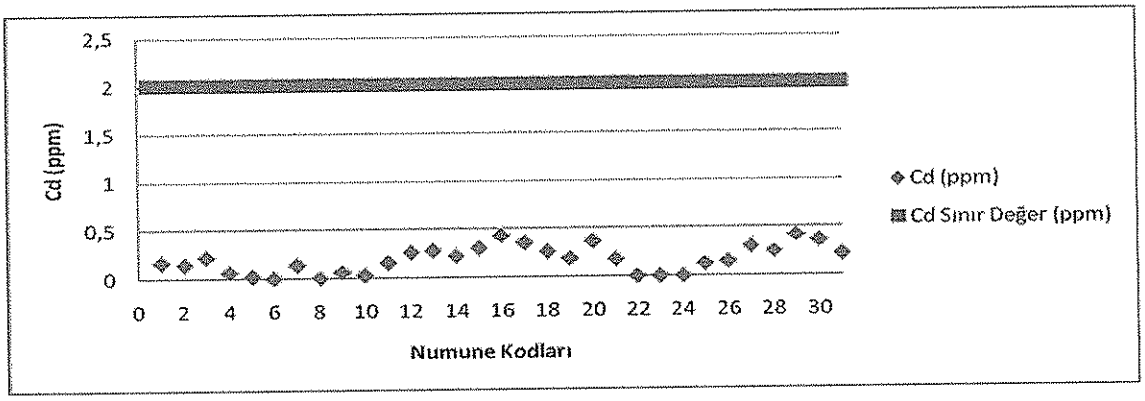
Kategori belirleme analizlerinin sonuçları kirletici parametre ve sınır değerler bazında numune kodlarına göre verilmiştir.



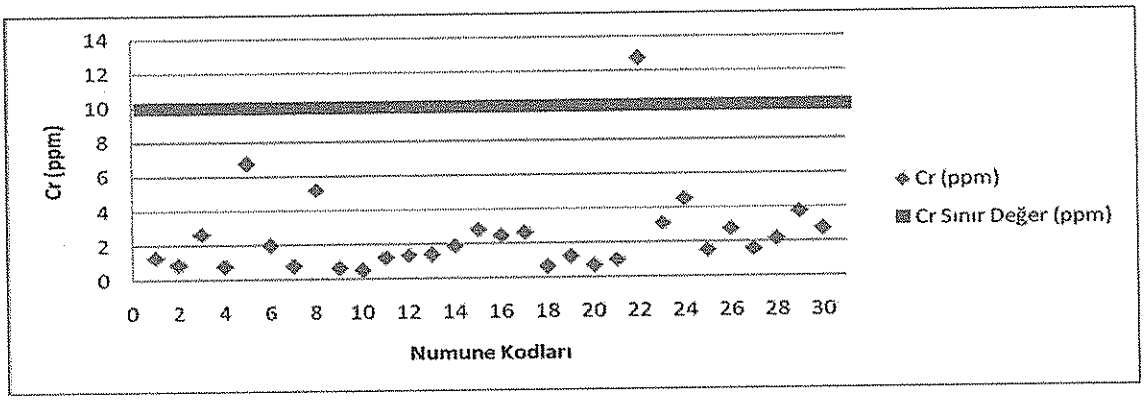
Şekil 7.2 Binek araçlara ait atık motor yağlarının örneklenmesi



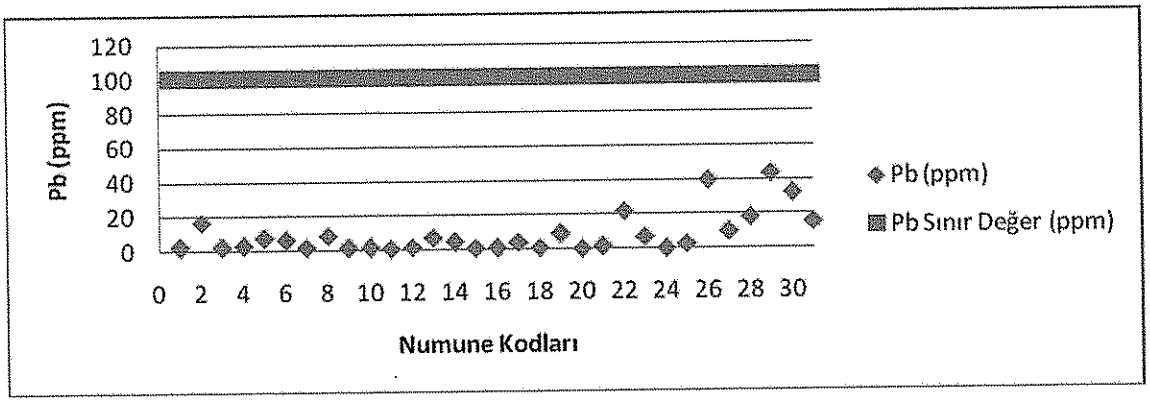
Şekil 7.3 Binek araçlara ait arsenik (As) konsantrasyonları



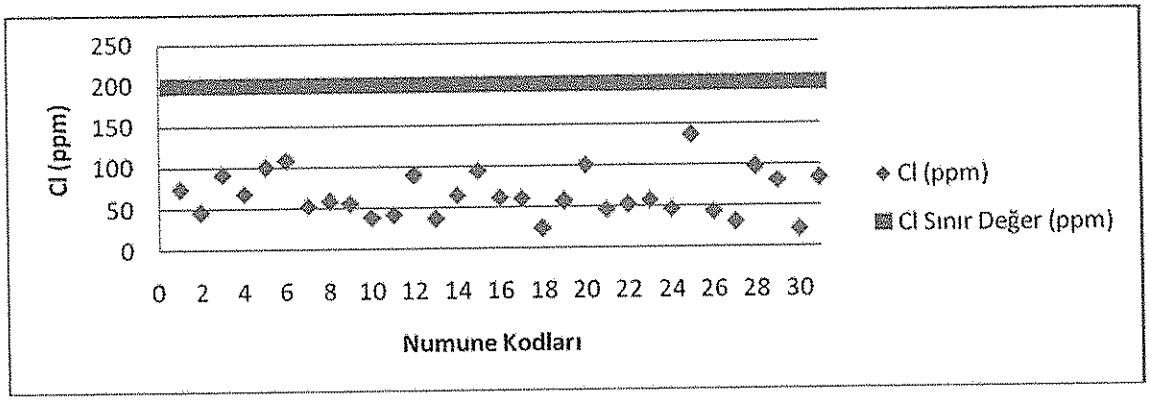
Şekil 7.4 Binek araçlara ait kadmiyum (Cd) konsantrasyonları



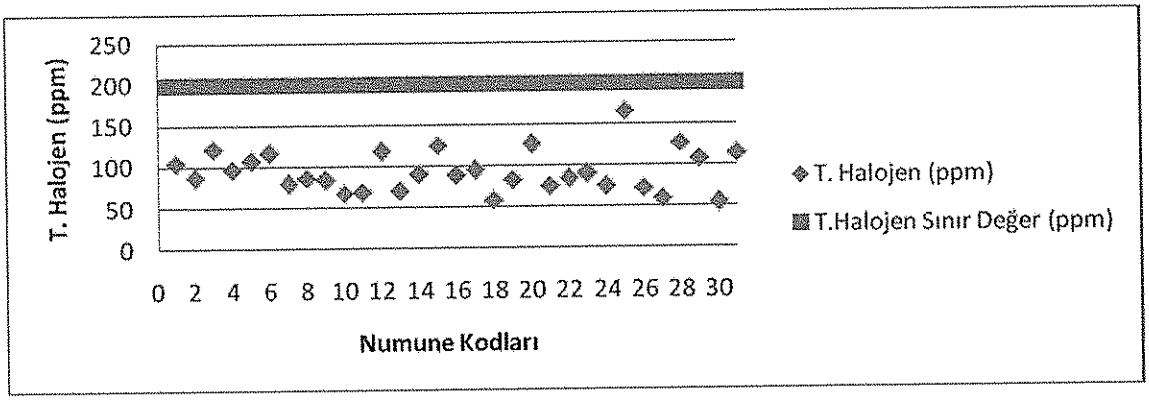
Şekil 7.5 Binek araçlara ait krom (Cr) konsantrasyonları



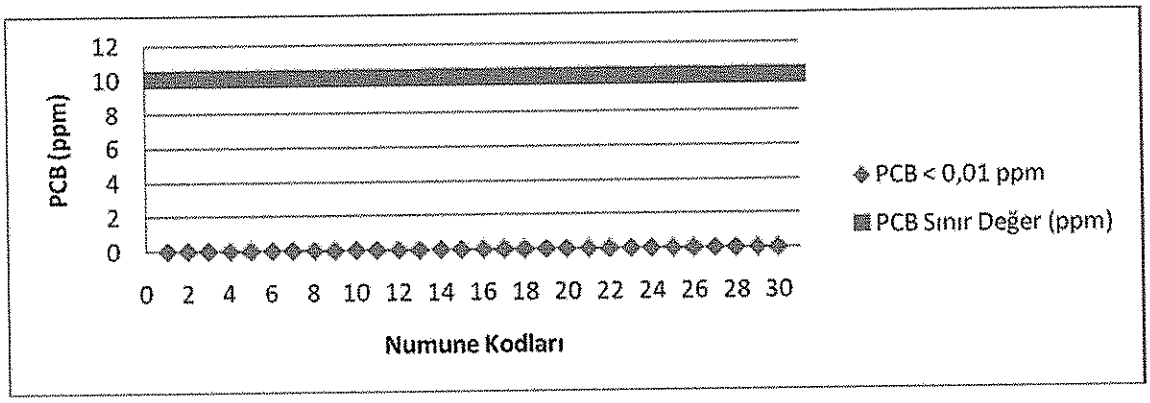
Şekil 7.6 Binek araçlara ait kurşun (Pb) konsantrasyonları



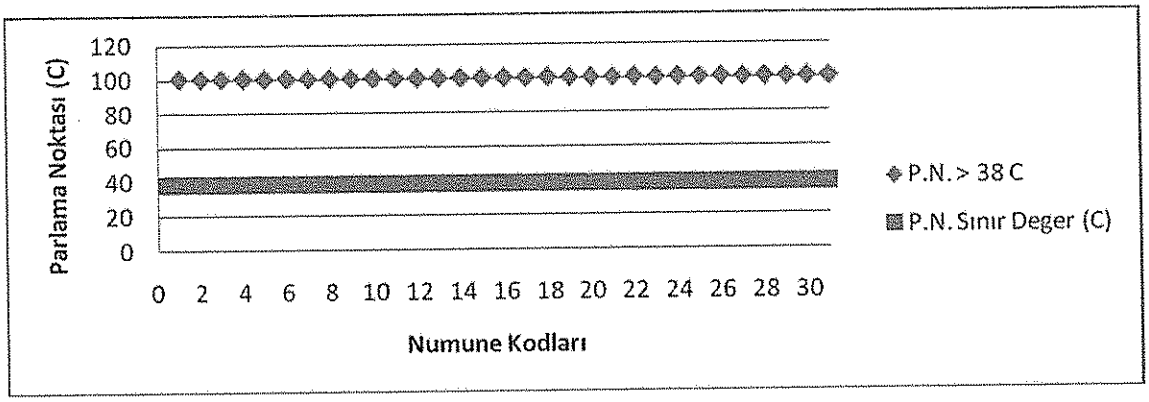
Şekil 7.7 Binek araçlara ait klorür (Cl^-) konsantrasyonları



Şekil 7.8 Binek araçlara ait toplam halojen konsantrasyonları



Şekil 7.9 Binek araçlara ait PCB konsantrasyonları



Şekil 7.10 Binek araçlara ait parlama noktaları

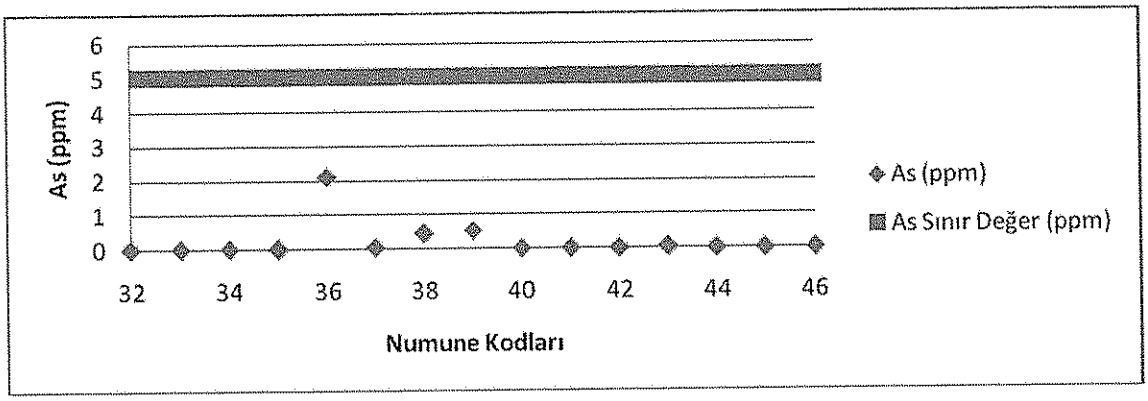
Yapılan kategori analizleri sonucunda binek araçlardan çıkan atık motor yağlarının I. kategori olduğu saptanmıştır. Sadece 22 no'lu numune krom parametresi açısından I. kategori sınır değerlerini aşmıştır. Bunun sebebi ise numune alımından önce servis çalışanları tarafından test amacıyla motor yağına kirlilik sökücü katkı maddelerinin ilave edilmesidir. Böylece motor yağı eklenen katkı maddesi sebebiyle daha fazla miktarda kirleticiyi kendisiyle birlikte sürüklemiştir.

Genel olarak marka, model, model yılı ve kilometre gibi değişkenlerin atık yağ kirletici parametreleri üzerinde belirgin bir etkiye sahip olmadıkları görülmüştür.

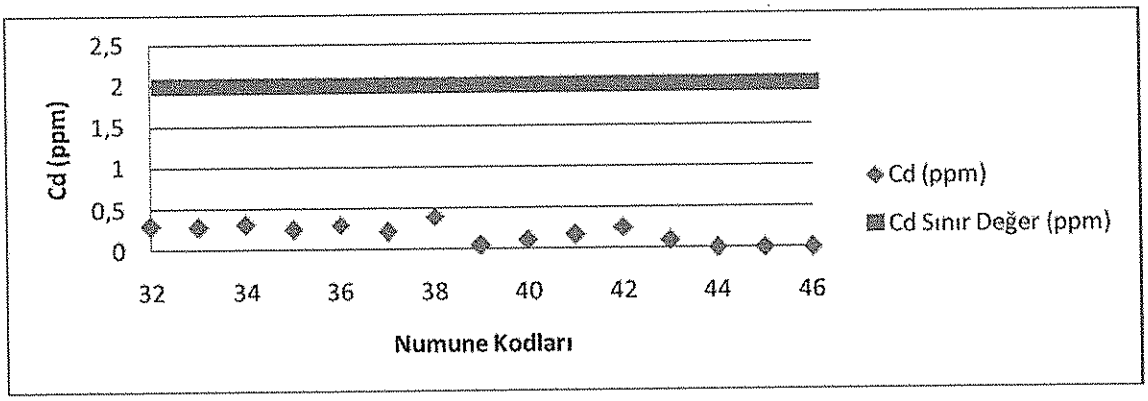
7.2.2 Hafif Ticari Araçlar

15 adet hafif ticari araçtan alınan atık motor yağı numuneleriyle kategori belirleme analizleri yapılmıştır. Numune alınan araçların tümü dizel motor olup, hacimleri 1300 ile 2500 cc arasında değişmektedir. Numune alınan araçlar Türkiye'deki hafif ticari araç piyasasını temsil edecek şekilde seçilmiştir. Ve araçların tüm bakımları periyodik olarak servislerde yapılmıştır.

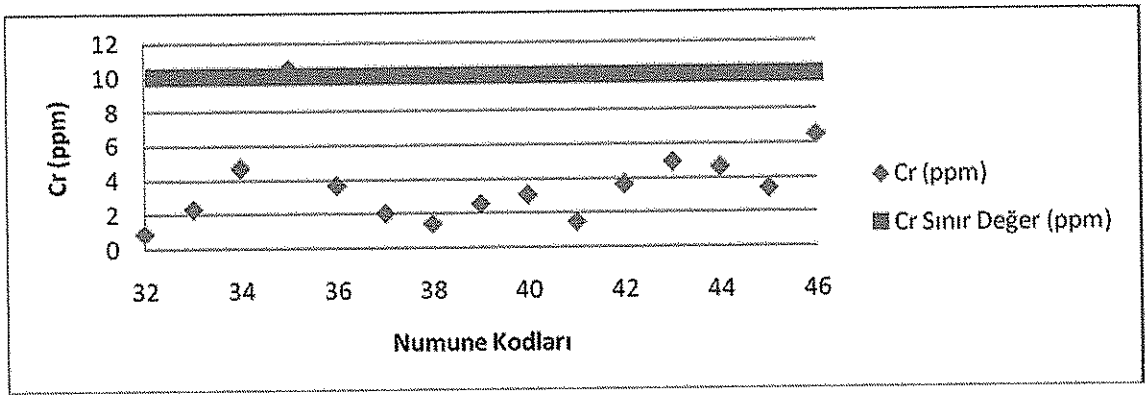
Kategori belirleme analizlerinin sonuçları kirletici parametre ve sınır değerler bazında numune kodlarına göre verilmiştir.



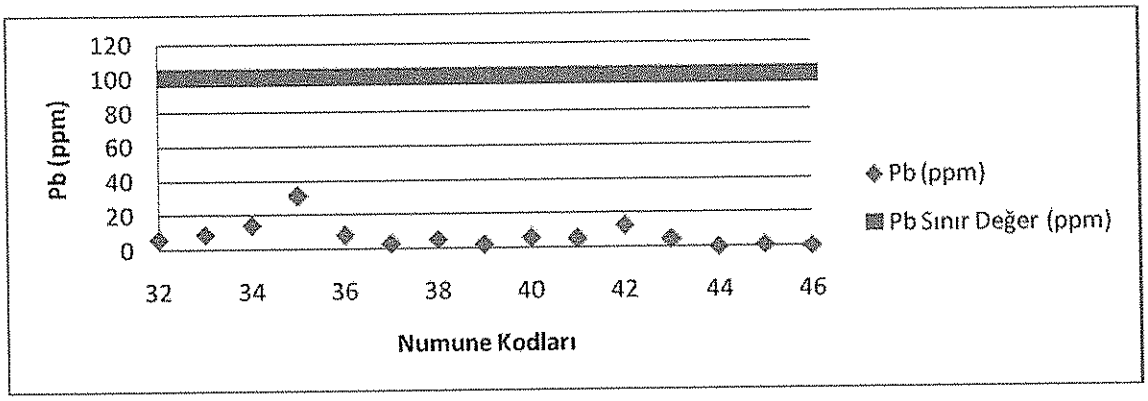
Şekil 7.11 Hafif ticari araçlara ait arsenik (As) konsantrasyonları



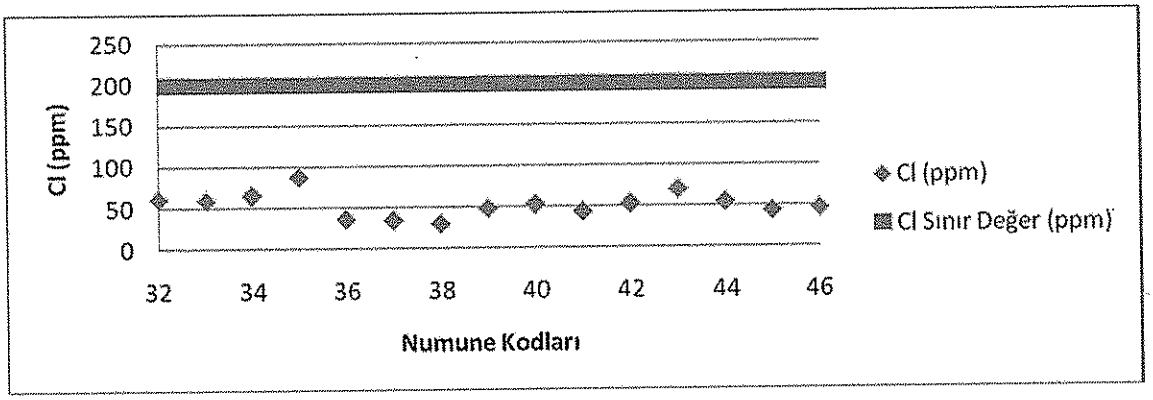
Şekil 7.12 Hafif ticari araçlara ait kadmiyum (Cd) konsantrasyonları



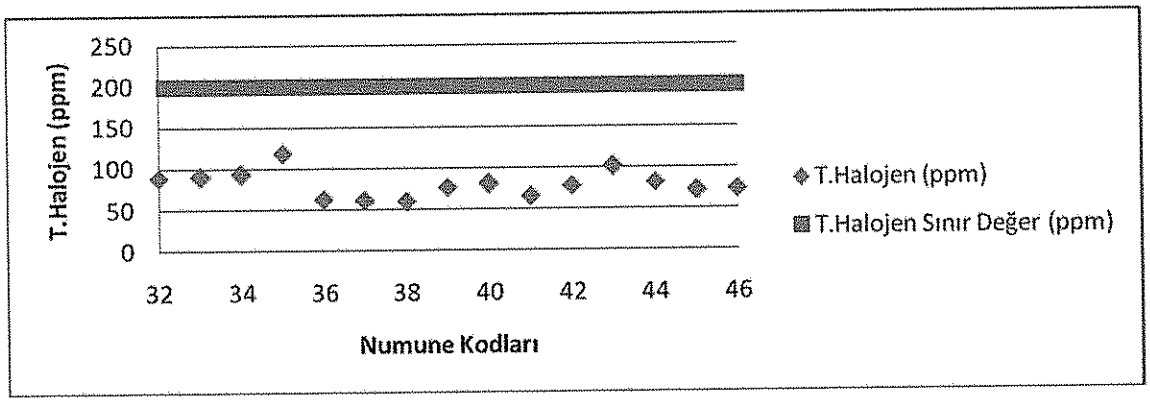
Şekil 7.13 Hafif ticari araçlara ait krom (Cr) konsantrasyonları



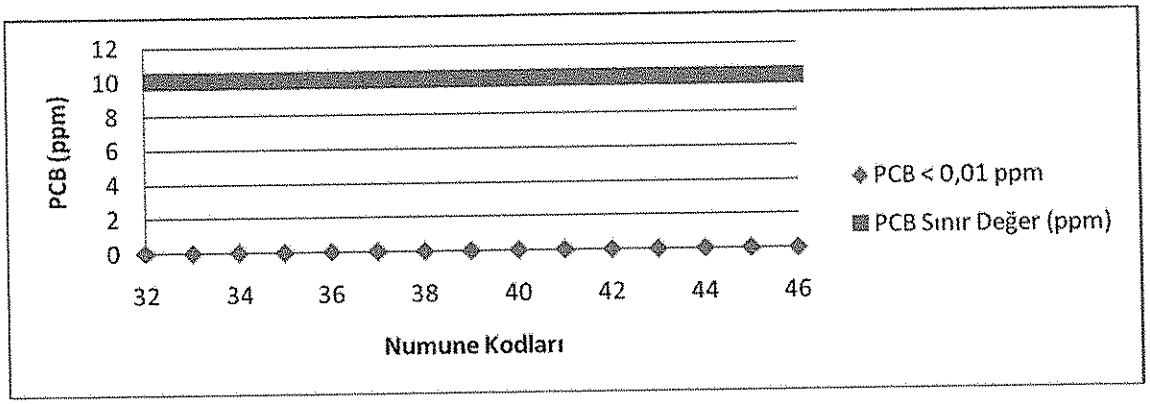
Şekil 7.14 Hafif ticari araçlara ait kurşun (Pb) konsantrasyonları



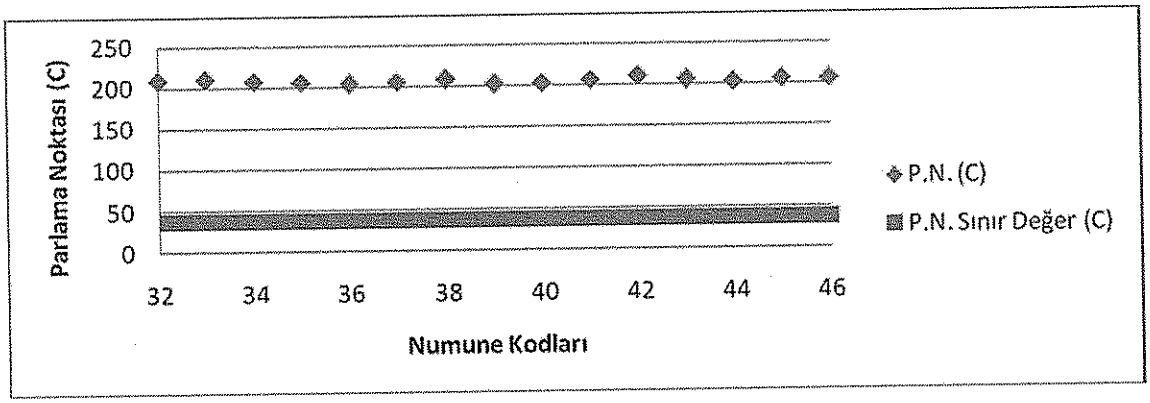
Şekil 7.15 Hafif ticari araçlara ait klorür (Cl^-) konsantrasyonları



Şekil 7.16 Hafif ticari araçlara ait toplam halojen konsantrasyonları



Şekil 7.17 Hafif ticari araçlara ait PCB konsantrasyonları

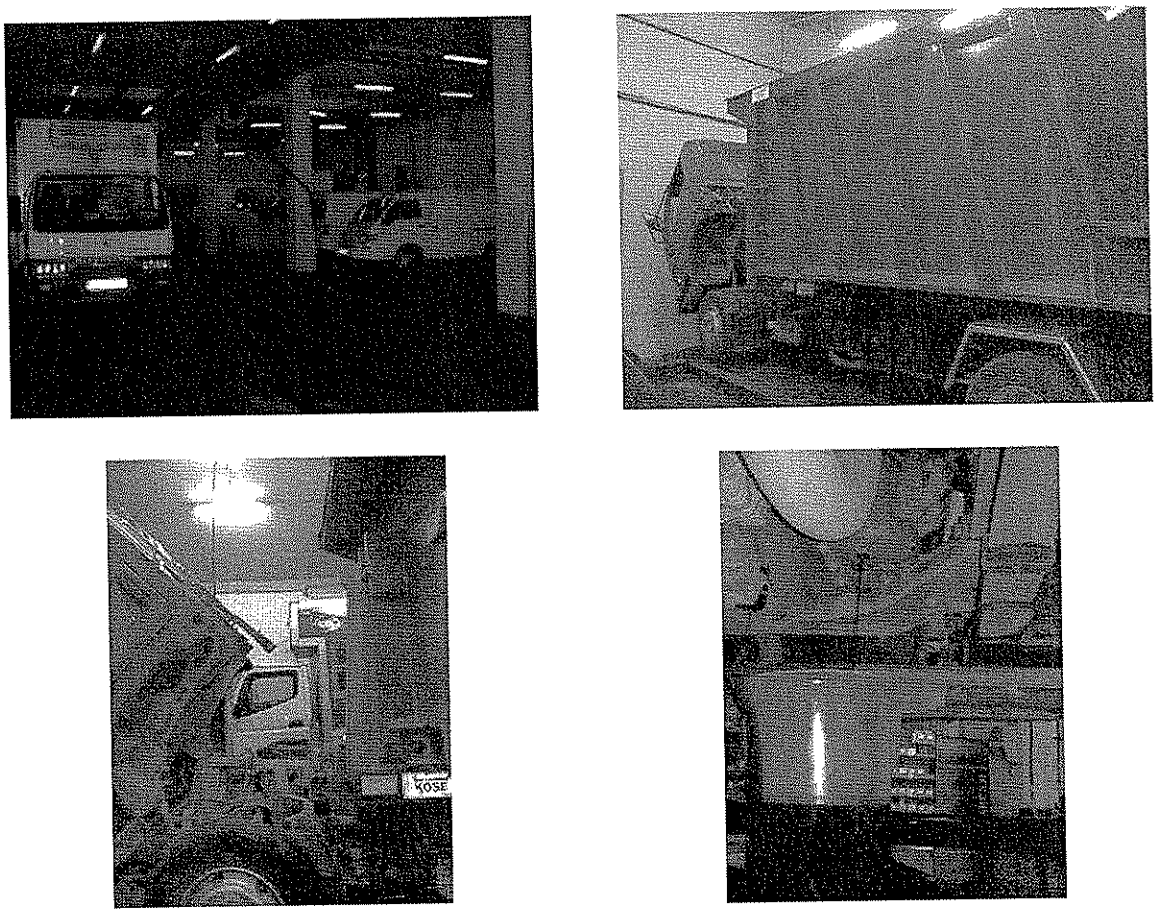


Şekil 7.18 Hafif ticari araçlara ait parlama noktaları

Hafif ticari araçlardan alınan atık motor yağı numunelerinin I. kategori atık yağ oldukları belirlenmiştir. Sadece 35 no'lu numune Cr parametresi açısından I. kategori sınır değerlerini aşmıştır. Ancak bunun sebebi araç motor yağ karterinde meydana gelen yağ sızıntısı nedeniyle yağ miktarının azalarak kirleticinin konsantre hale gelmesidir.

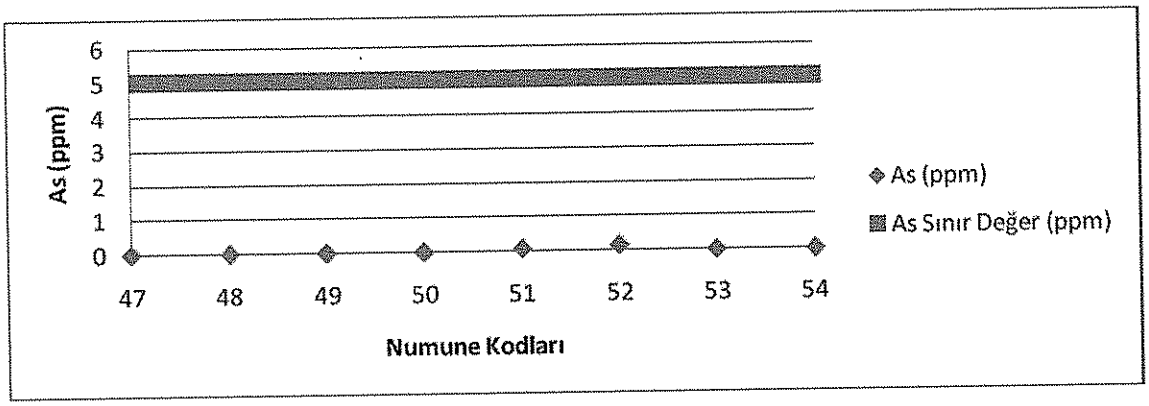
7.2.3 Kamyonlar

Kategori analizleri kapsamında kamyonlardan alınan 8 adet atık motor yağ numunesi analiz edilmiştir. Kamyonların motor yağı bakımları ortalama olarak her 5.000 km'de bir yapılmaktadır. Çalışma kapsamında analiz edilen araçlara ait bilgiler motor tipi, model yılı, motor hacmi, karter hacmi ve kilometre'dir. Bunun dışında araçların kullanıldığı ortam şartları ve koşulları gibi değişkenler kapsam dışında bırakılmıştır.

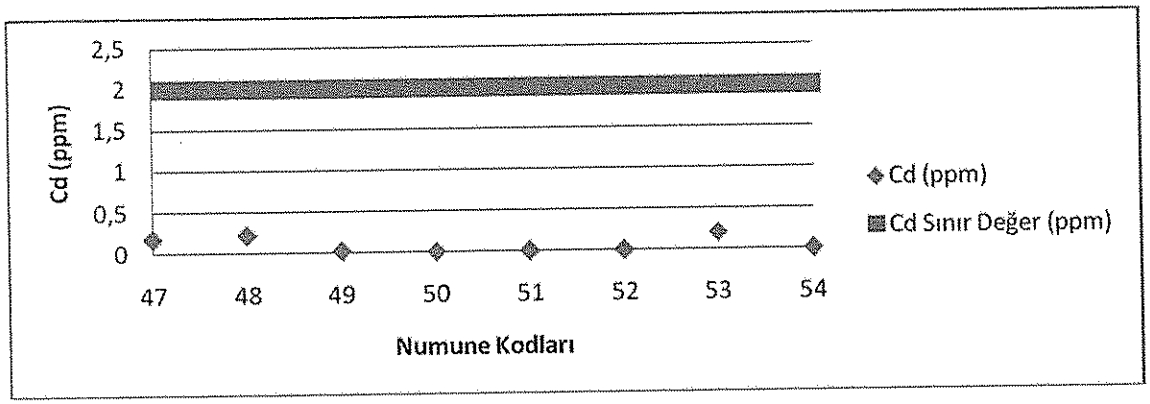


Şekil 7.19 Kamyonlara ait atık motor yağlarının örneklenmesi

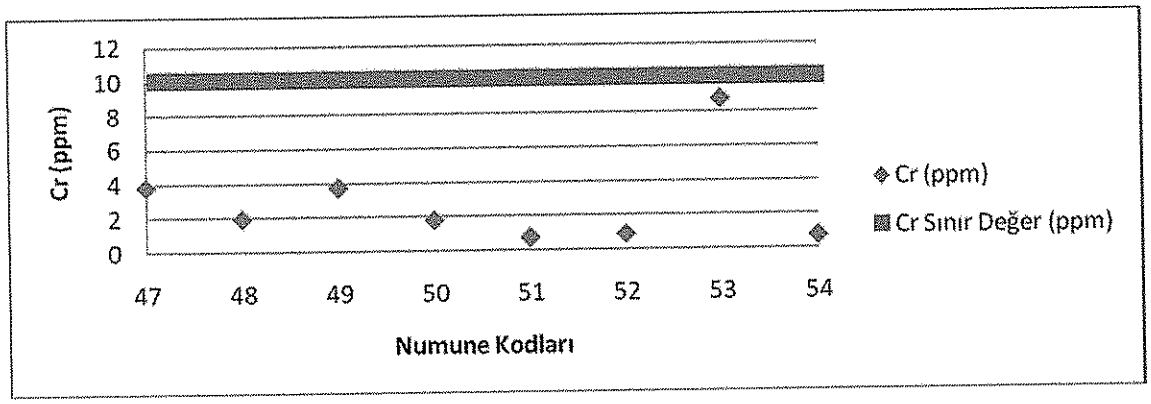
Kategori belirleme analizlerinin sonuçları kirletici parametre ve sınır değerler bazında numune kodlarına göre verilmiştir.



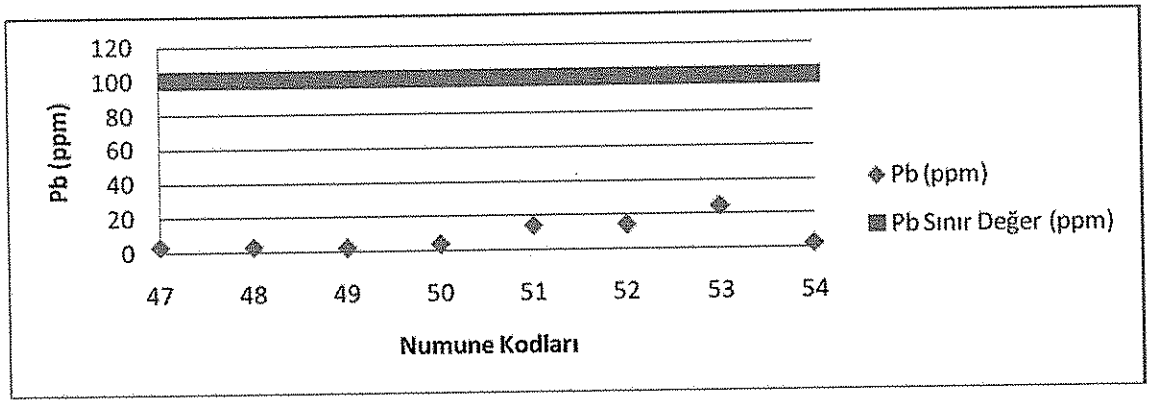
Şekil 7.20 Kamyonlara ait arsenik (As) konsantrasyonları



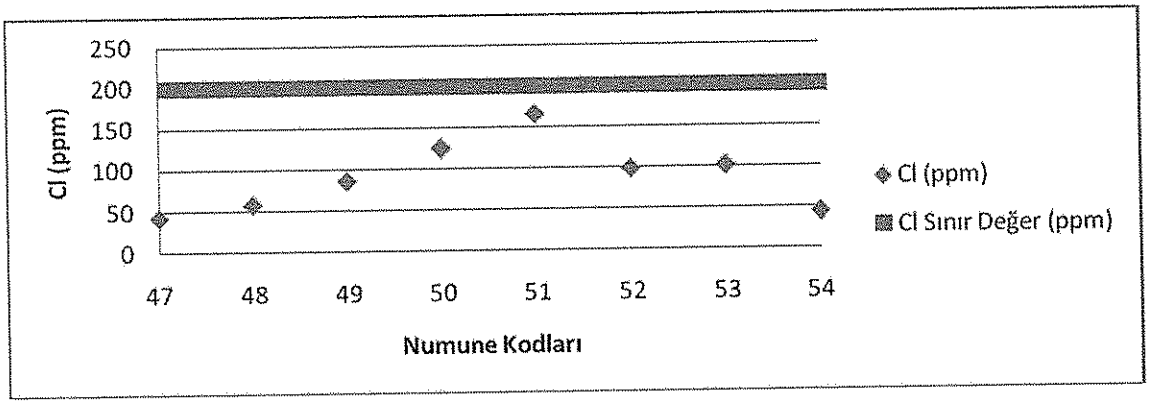
Şekil 7.21 Kamyonlara ait kadmiyum (Cd) konsantrasyonları



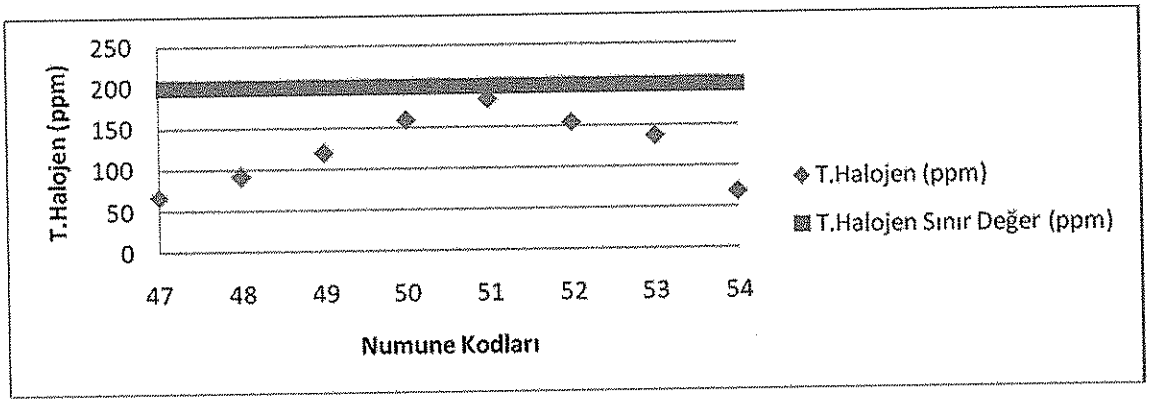
Şekil 7.22 Kamyonlara ait krom (Cr) konsantrasyonları



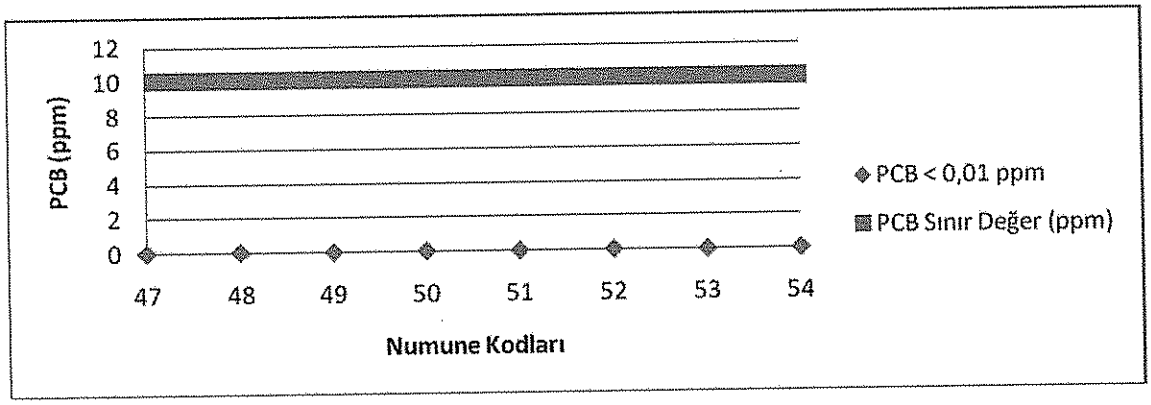
Şekil 7.23 Kamyonlara ait kurşun (Pb) konsantrasyonları



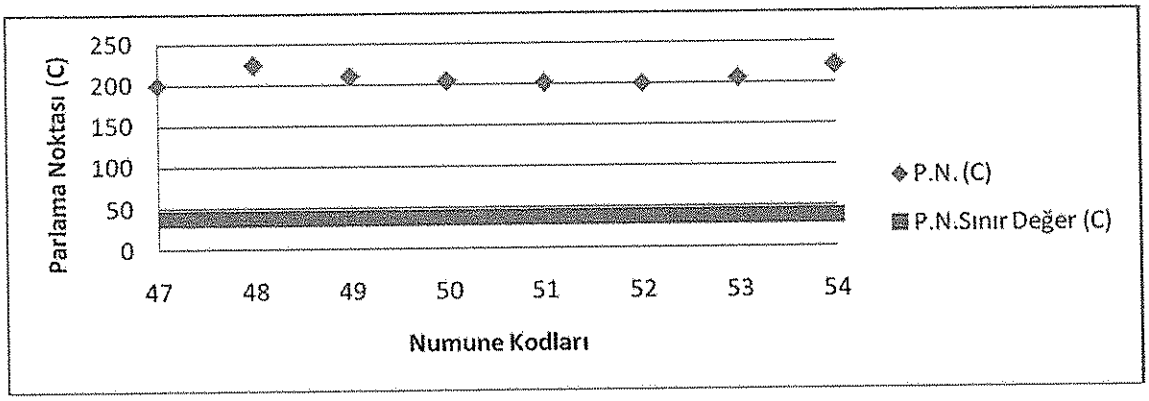
Şekil 7.24 Kamyonlara ait klorür (Cl^-) konsantrasyonları



Şekil 7.25 Kamyonlara ait toplam halojen konsantrasyonları



Şekil 7.26 Kamyonlara ait PCB konsantrasyonları

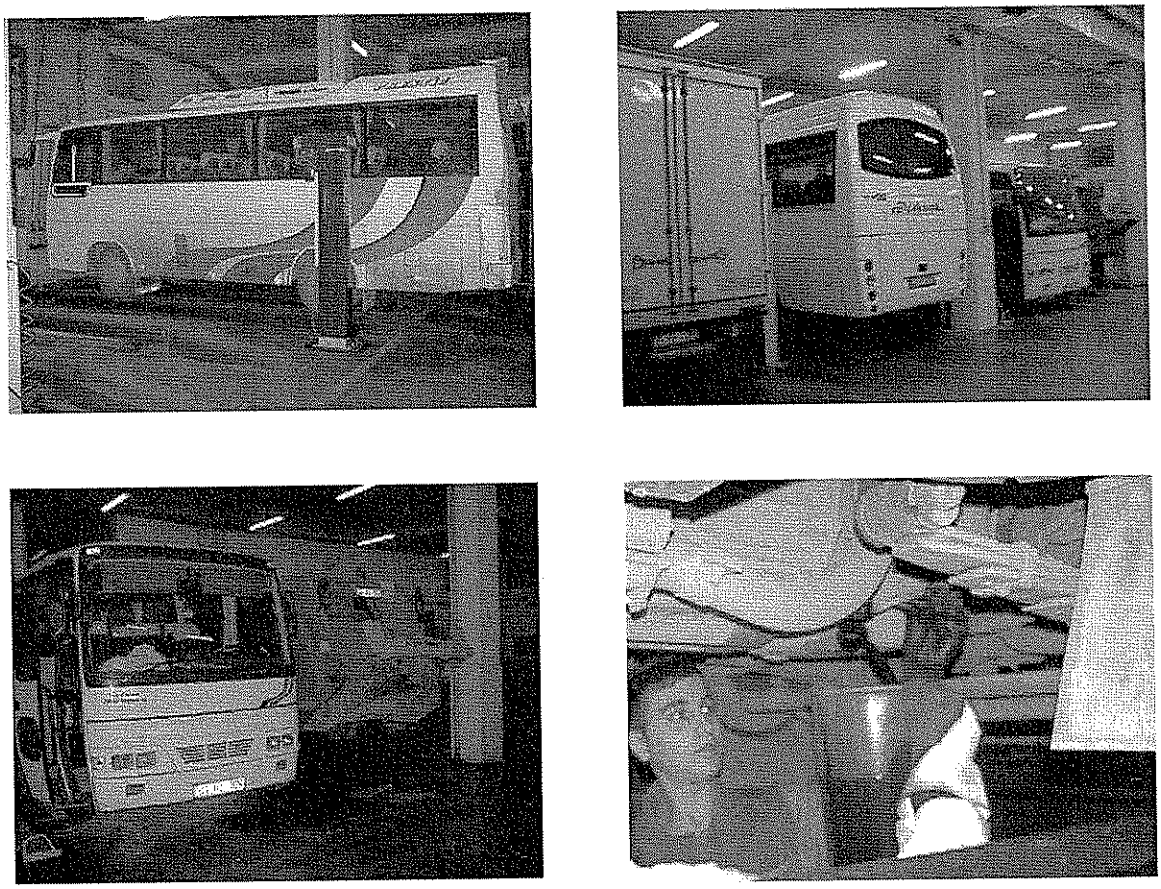


Şekil 7.27 Kamyonlara ait parlama noktaları

Kategori analizleri sonucunda kamyonlardan alınan atık motor yağlarının I. kategori olduğu tespit edilmiştir.

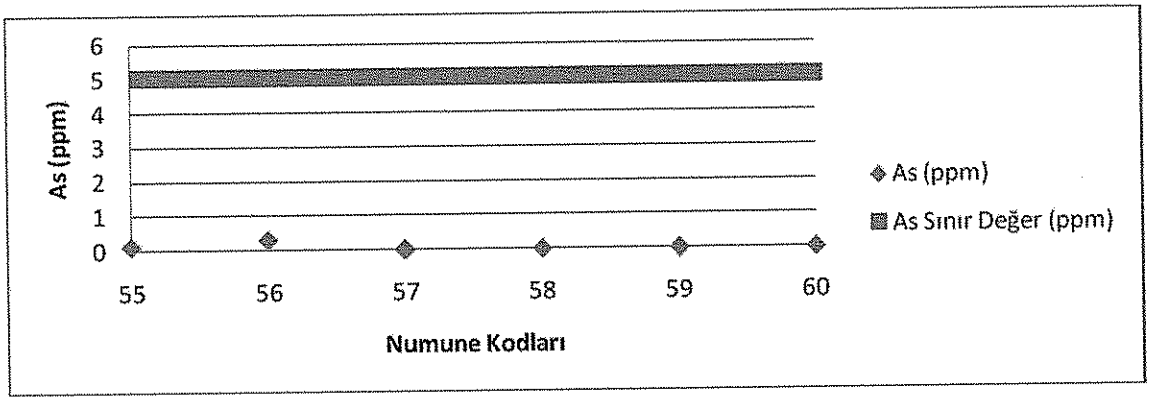
7.2.4 Minibüsler

Analiz edilen numune sayısı 6'dır. Araçlar 2500 ve 3900 cc'lik iki tip motordan oluşmaktadır ve hepsi dizeldir. Genel olarak araçların motor yağı bakımları her 5.000 km'de bir yapılmaktadır.

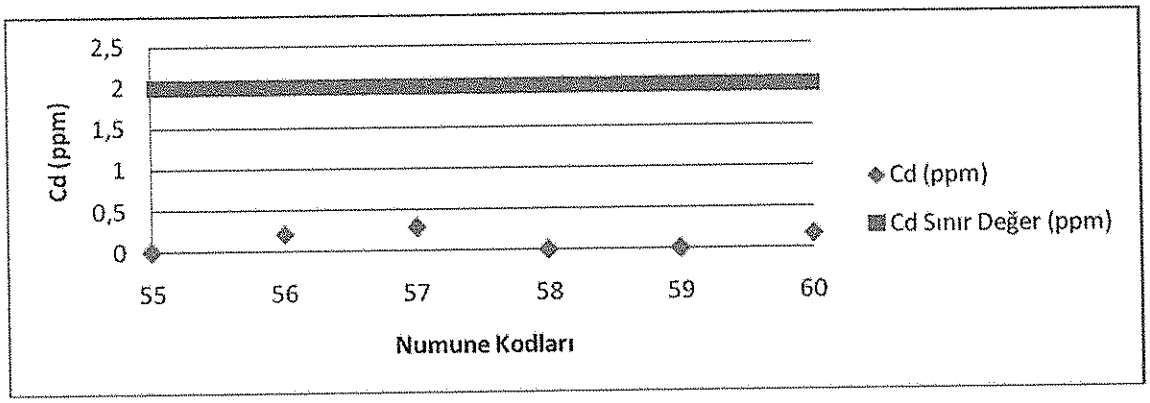


Şekil 7.28 Minibüslere ait atık motor yağlarının örneklenmesi

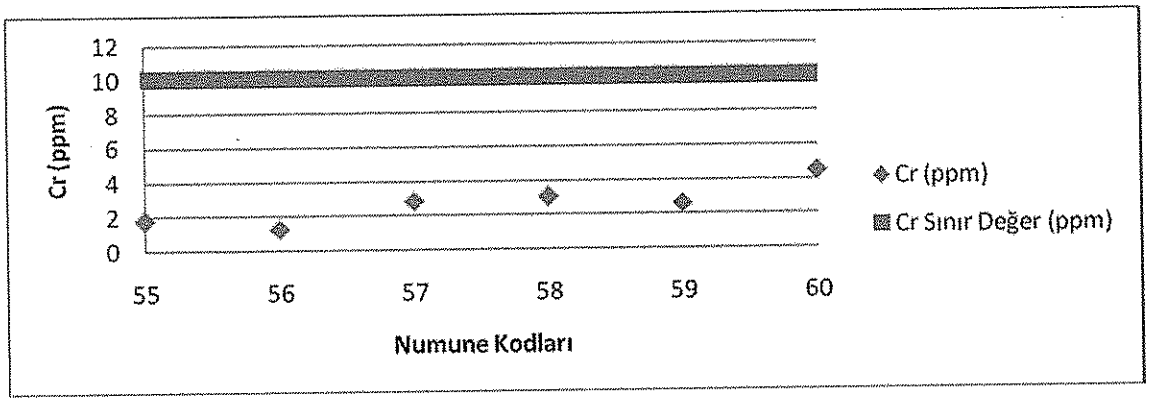
Kategori belirleme analizlerinin sonuçları kirletici parametre ve sınır değerler bazında numune kodlarına göre verilmiştir.



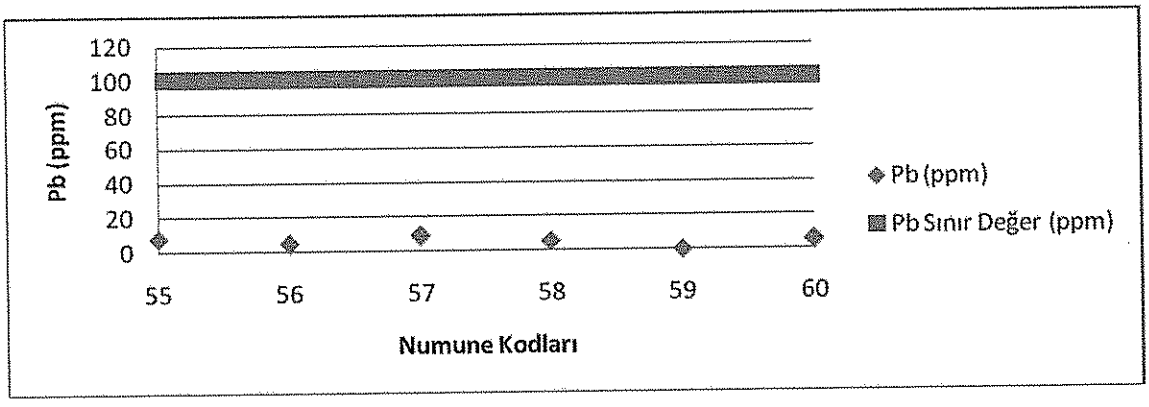
Şekil 7.29 Minibüslere ait arsenik (As) konsantrasyonları



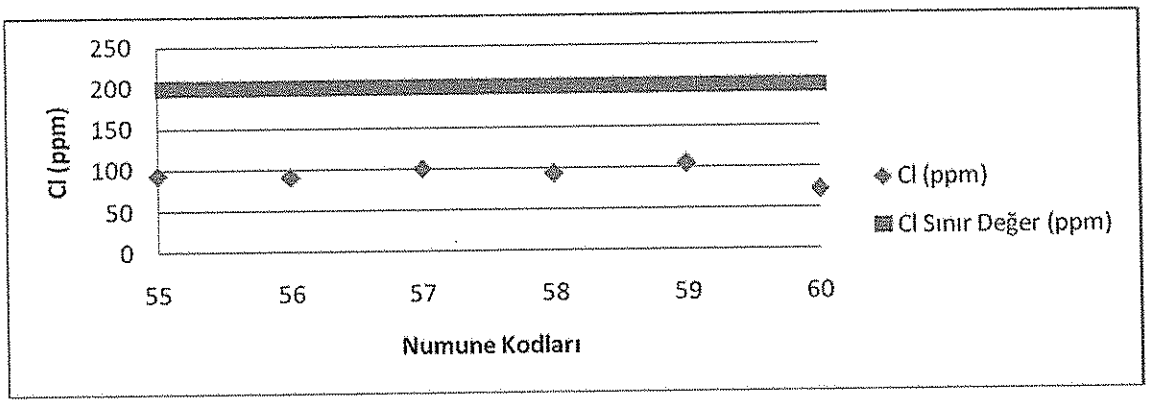
Şekil 7.30 Minibüslere ait kadmiyum (Cd) konsantrasyonları



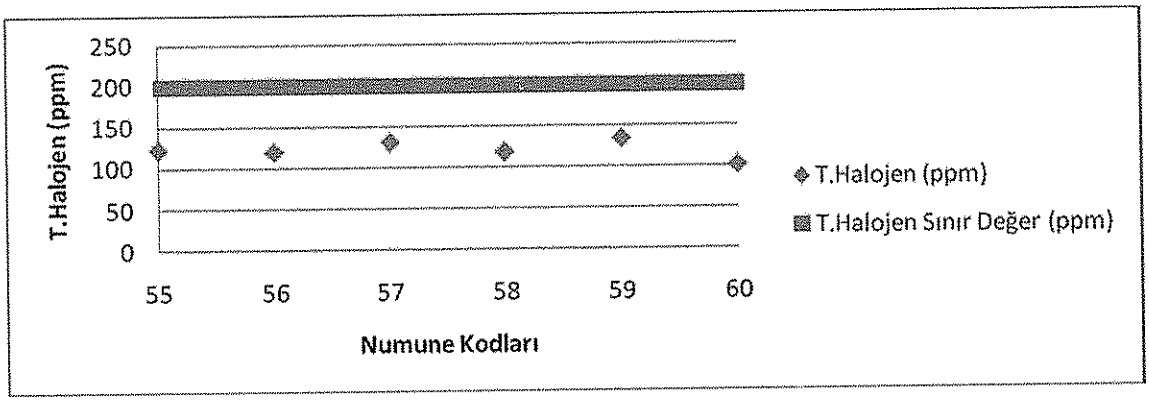
Şekil 7.31 Minibüslere ait krom (Cr) konsantrasyonları



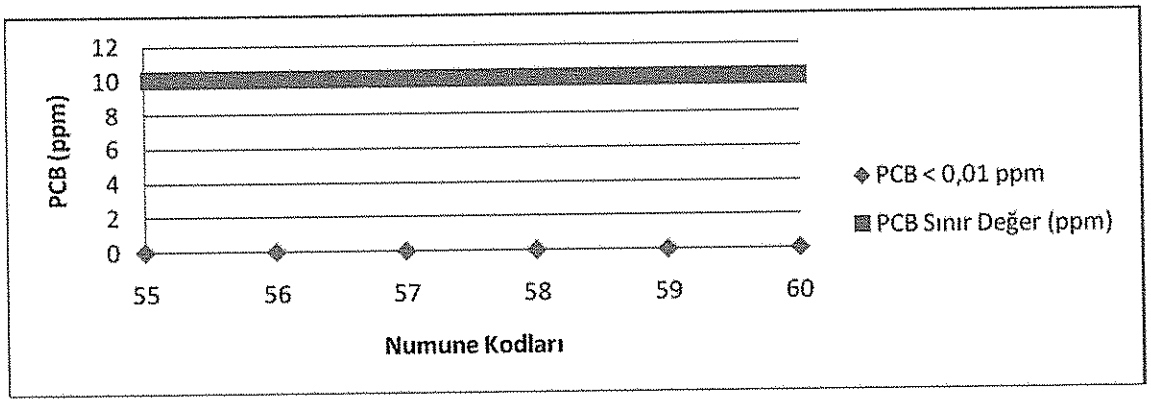
Şekil 7.32 Minibüslere ait kurşun (Pb) konsantrasyonları



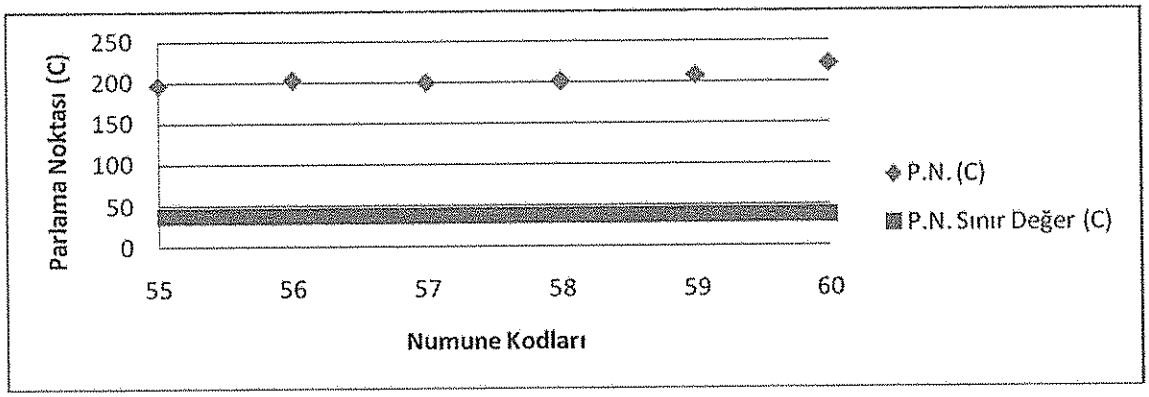
Şekil 7.33 Minibüslere ait klorür (Cl^-) konsantrasyonları



Şekil 7.34 Minibüslere ait toplam halojen konsantrasyonları



Şekil 7.35 Minibüslere ait PCB konsantrasyonları



Şekil 7.36 Minibüslere ait parlama noktaları

Analizler sonucunda minibüslerden alınan atık motor yağlarının I. kategori atık yağ tanımına uydukları görülmüştür.

7.2.5 İş Makineleri

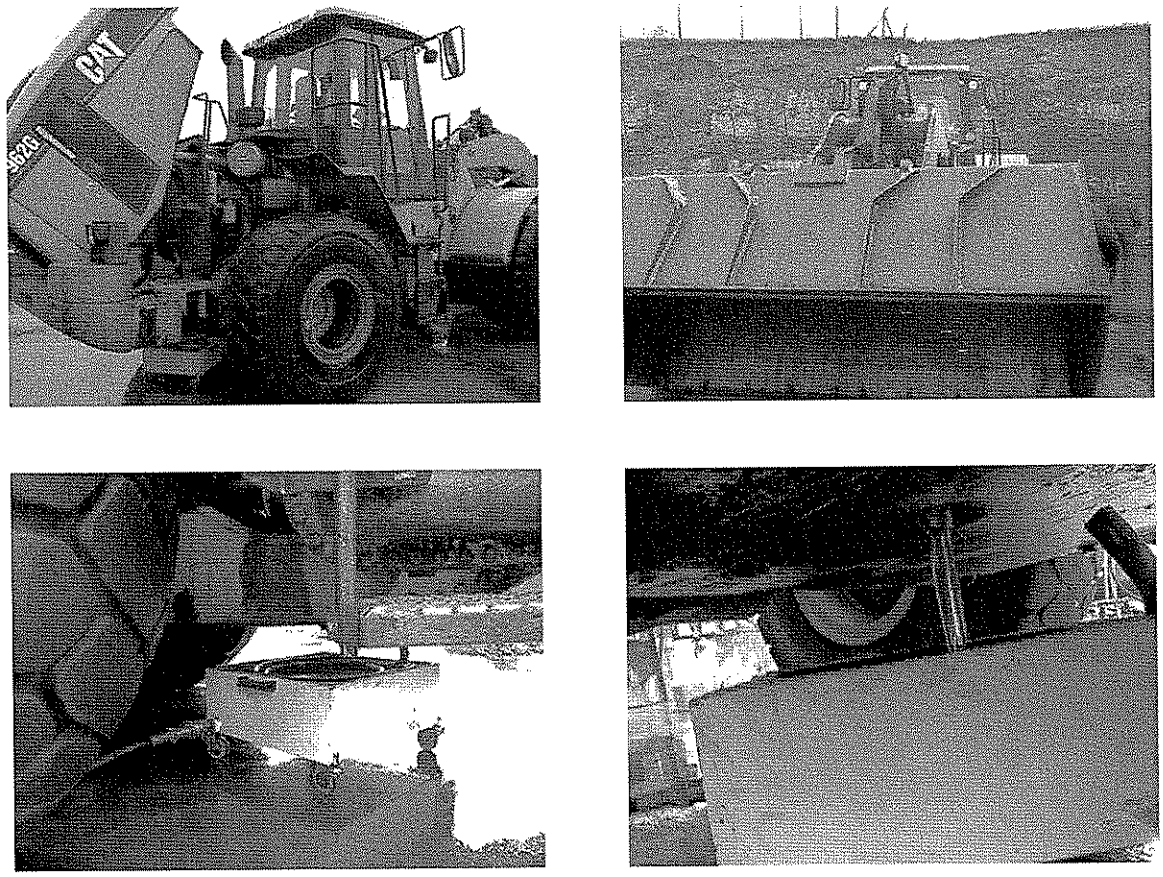
Numune alınan araçlar 9 adet olup, ağır iş makineleri sektöründeki yükleyici ve ekskavatörlerden oluşmaktadır. Yükleyiciler; malzemeyi bir yerden alıp başka bir yere yüklemek için kullanılan makinelerdir ve genellikle uzun mesafelerde değil kısa mesafeli taşıma amaçları için kullanılır. Ekskavatörler ise kepçesi bulunan ve çoğunlukla paletler üzerinde hareket eden, elektrik veya akaryakıtla çalışır motorla donatılmış toprak veya cevher kazma ve yükleme araçlarıdır.

İş makinelerine ait özellikler Çizelge 7.5'de verilmiştir. İş makinelerinin periyodik ve genel bakımları diğer araçlardan farklı olarak saat bazında aracın bulunduğu noktada servis tarafından yapılmaktadır. Ayrıca servis tarafından gerçekleştirilen yağ bakımları sırasında oluşan atık yağlardan numune alınarak kirlilik tespiti yapılır. Böylece yağın kullanım ömrünü tamamlayıp tamamlamadığı belirlenir.

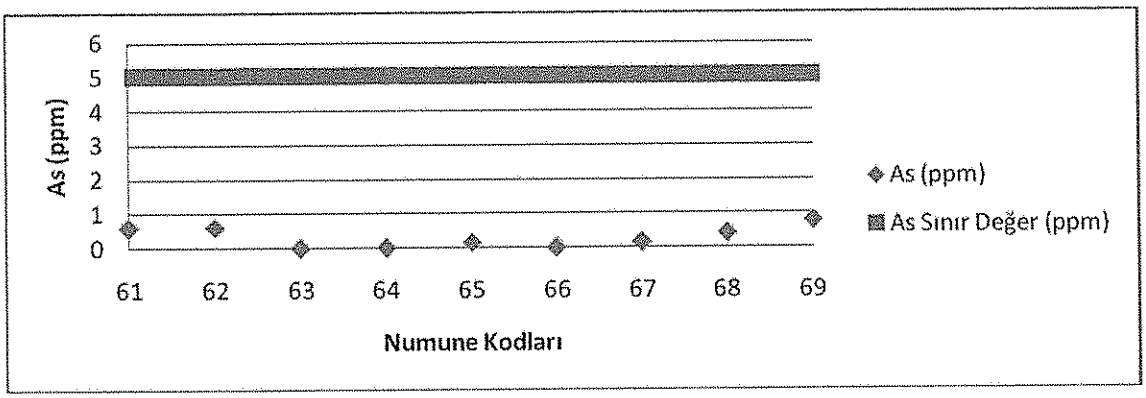
Kategori belirleme analizlerinin sonuçları kirletici parametre ve sınır değerler bazında numune kodlarına göre verilmiştir.

Çizelge 7.5 Numune alınan iş makinelerine ait bilgiler

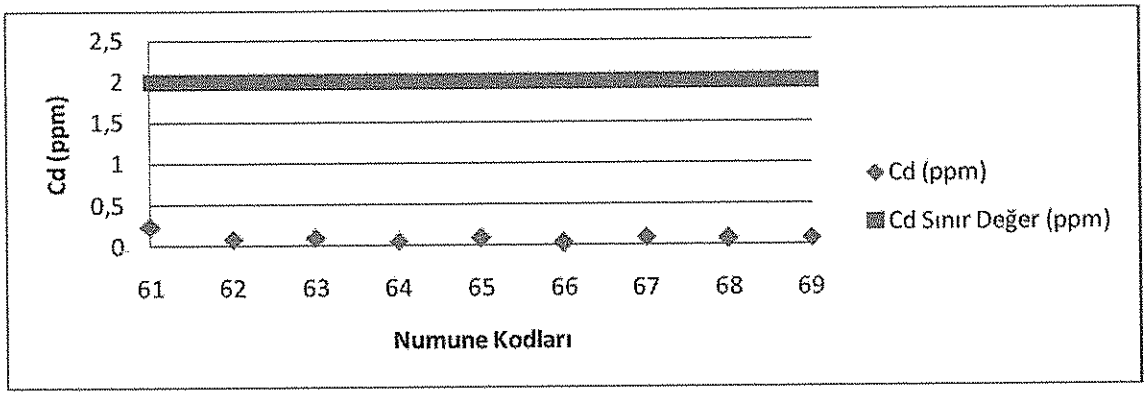
Numune Kodu	Motor Tipi	Cins	Çalışma Saati
61	Dizel	Yükleyici	14850
62	Dizel	Ekskavatör	9173
63	Dizel	Ekskavatör	13761
64	Dizel	Yükleyici	9250
65	Dizel	Yükleyici	6722
66	Dizel	Yükleyici	4331
67	Dizel	Ekskavatör	34195
68	Dizel	Yükleyici	10310
69	Dizel	Yükleyici	2922



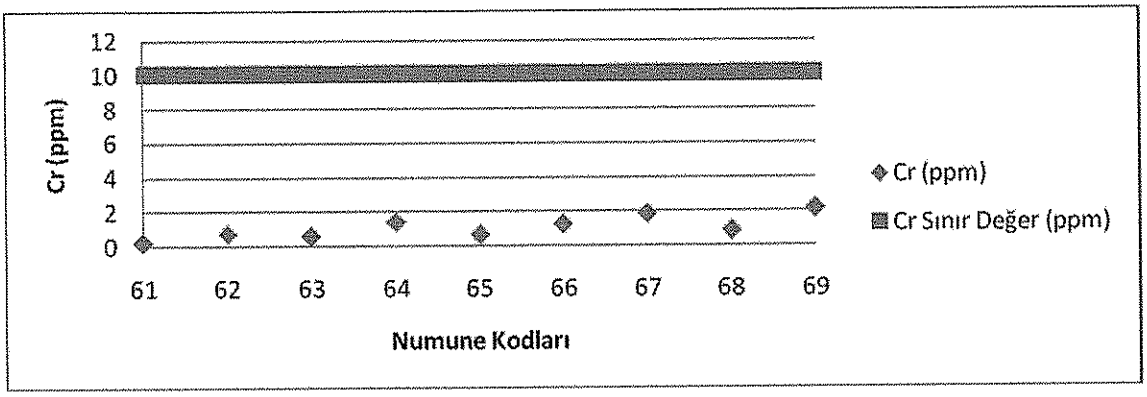
Şekil 7.37 İş makinelerine ait atık motor yağlarının örneklenmesi



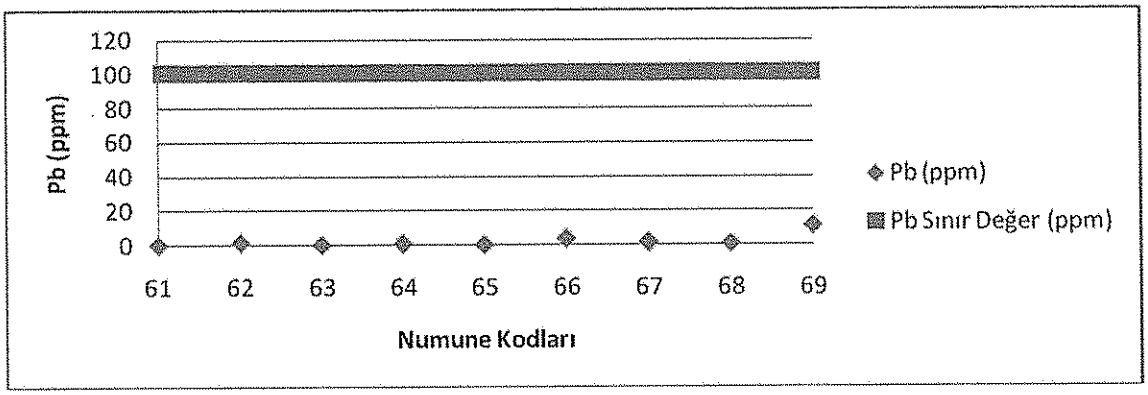
Şekil 7.38 İş makinelerine ait arsenik (As) konsantrasyonları



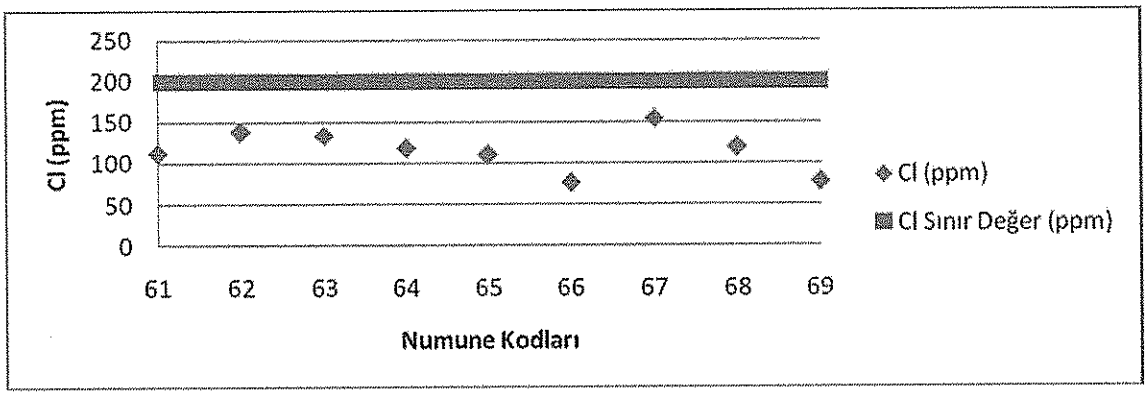
Şekil 7.39 İş makinelerine ait kadmiyum (Cd) konsantrasyonları



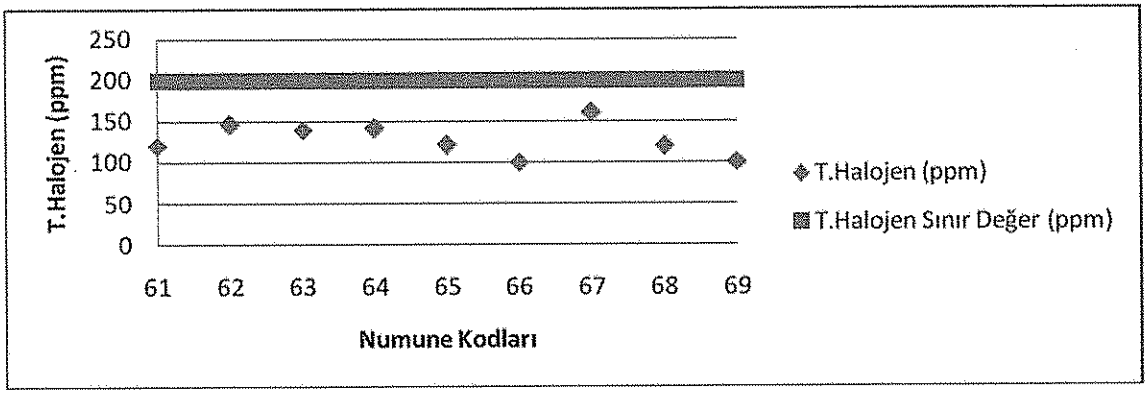
Şekil 7.40 İş makinelerine ait krom (Cr) konsantrasyonları



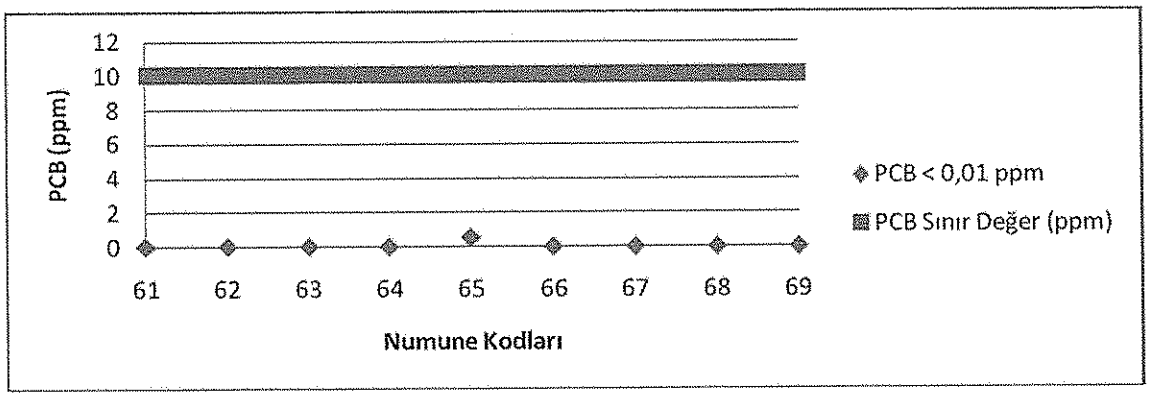
Şekil 7.41 İş makinelerine ait kurşun (Pb) konsantrasyonları



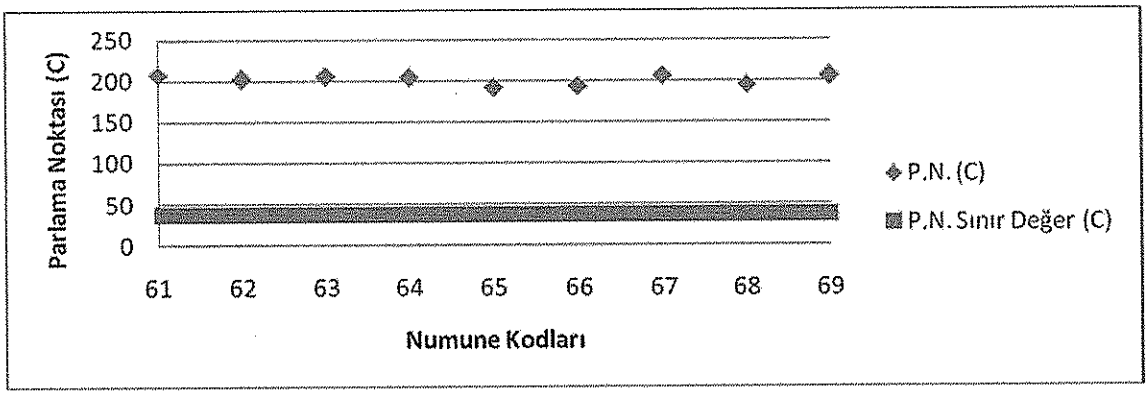
Şekil 7.42 İş makinelerine ait klorür (Cl^-) konsantrasyonları



Şekil 7.43 İş makinelerine ait toplam halojen konsantrasyonları



Şekil 7.44 İş makinelerine ait PCB konsantrasyonları



Şekil 7.45 İş makinelerine ait parlama noktaları

Analiz edilen numuneler sonucunda ağır şartlarda çalışan iş makinelerinden kaynaklanan atık motor yağlarının I. kategori atık yağlar olduğu tespit edilmiştir. Mevcut yönetmelik kapsamında I. kategori atık yağlar atık madeni yağ geri kazanım firmalarında işlenerek tekrar kullanılabilecek ürünlere dönüştürülmelidir. Bu yağların enerji geri kazanımı amacıyla yakılması veya bertaraf edilmesi yasaktır.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Binek araçlar, ticari araçlar, kamyonlar, minibüsler ve iş makinelerinden alınan toplam 69 adet numunede yönetmelik kapsamında kategorilerin belirlenebilmesi için arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, klorür, toplam halojenler, poliklorlubifeniller ve parlama noktası analizleri yapılmıştır.

Genel olarak minibüslerde, binek ve hafif ticari araçlarda marka, model, model yılı ve kilometre gibi değişkenlerden bağımsız olarak atık motor yağı numunelerinin I. kategori atık yağlar olduğu tespit edilmiştir.

Kategori analizleri ağır şartlarda çalışan kamyon ve iş makinelerine ait atık motor yağlarının da I. kategori atık yağlar olduğunu göstermiştir.

Bu anlamda yılda yaklaşık olarak 140.000 ton oluştuğu tahmin edilen atık motor yağları servislerde şanzuman, hidrolik ve diferansiyel yağlarıyla karıştırılmadığı takdirde kategori analizlerine gerek olmaksızın atık madeni yağ geri kazanım firmalarına doğrudan ulusal atık taşıma formu doldurularak lisanslı taşıma araçlarıyla gönderilebilir. Bunun sonucunda kategori analizleri için gerekli olan kaynak ve zaman kayıpları engellenirken ilgili yönetmeliğin daha etkin uygulanmasıyla atık motor yağlarının illegal kullanımları azaltılabilir.

Ülkemizde atık madeni yağ geri kazanımı konusunda Çevre ve Orman Bakanlığı'ndan lisans almış 22 adet firma bulunmaktadır. Bu tesisler Karadeniz Bölgesi dışında her bölgede kurulmuştur. Tesisler kesikli proses şeklinde çalışıp, temel olarak atık yağlarda bulunan su, tortu ve rengin giderilmesini sağlamaktadırlar. Üretilen ürünler ise kalıp yağları, harman yağı, asfaltlı astar malzemesi, gresler ve yağlama yağlarıdır. Mevcut sistemlerde etkili olarak fraksiyonlamayı sağlayabilecek kolon sistemleri bulunmamaktadır. Bu nedenle ülkemizdeki atık madeni yağ geri kazanım tesisleri baz yağ üretebilecek kapasitede değildir. Ayrıca ilgili yönetmeliğe göre, geri kazanım tesislerinin atık yağlardan herhangi bir yakıt ürünü elde etmeside yasaktır.

Dünya genelinde atık motor yağlarından baz yağ ve yakıt üretebilecek yüksek verimli birçok lisanslı proses bulunmaktadır. Bu proseslerle üretilen baz yağlar, ham yağ ürünleriyle aynı zorlayıcı performans standartlarına maruz bırakılmış ve yapılan performans testleri her iki ürününde eşit kalitede olduğunu göstermiştir.

Ülkemizde de atık motor yağlarından baz yağ üretimi yapabilecek tesislerin kurulabilmesi için yeterli miktarda atık motor yağına ulaşılması gerekmektedir. Ancak günümüz koşullarında bu

duruma ulaşılması oldukça zordur. Çünkü çoğu atık yağ üreticisi atık yağlarını ihaleyle satmaktadır. Hatta atık yağ fiyatları bazen baz yağ fiyatlarını bile geçmektedir. Bu durumda ileri teknoloji geri kazanım sistemlerinin yatırım ve işletme maliyetlerini karşılayabilecek kadar atık yağ işlenememektedir.

Atık motor yağları eğer doğru biçimde yönetilebilirse ülkemiz için önemli bir kaynaktır. Bu nedenle atık motor yağlarının çevreye zarar verilmeden ve ekonomik faydalar göz önüne alınarak tüm paydaşları içerek şekilde yönetilmesi esastır.

KAYNAKLAR

ÇOB, (2008) Çevre ve Orman Bakanlığı 2008 yılı Atık Yönetimi Daire Başkanlığı Verileri.

EPDK (Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu), (2005), Türkiye Petrol Piyasası Raporu, Ankara.

EPDK (Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu), (2006), Türkiye Petrol Piyasası Raporu, Ankara.

EPDK (Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu), (2007), Türkiye Petrol Piyasası Raporu, Ankara.

European Lubricants Statistics, (2008), EuropaLub 2006.

Giovanna, F.D., Khlebinskaia, O., Lodolo, A. ve Miertus, S. (2003), Compendium of Used Oil Regeneration Technologies, United Nations Industrial Development Organization, Trieste.

Hamarat, E., "Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği ve Uygulamaları Hakkında Genel Bilgiler", 2008, Marmaris.

Köroğlu, H.J., Doğan, Ö., Öz, P.H. ve Baloğlu, H. (2008), Atık Madeni Yağların Kontrol ve İzleme Sisteminin Oluşturulması, 1.Proje Gelişme Raporu, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Gebze.

Köroğlu, H.J., Doğan, Ö., Öz, P.H., Bahr, T., Elbeyli, İ., Baloğlu, H., İmamoğlu, B., Pelitli, V., Erpek, E. ve Kılınç, M. (2009), Atık Madeni Yağların Kontrol ve İzleme Sisteminin Oluşturulması, 2. Proje Gelişme Raporu, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Gebze.

Mang, T. Ve Dresel, W. (2007), Lubricants and Lubrication, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Almanya.

Petrol Ofisi Madeniyağ Şube Müdürlüğü, (1980), Yakıtlar ve Yağlar, Ankara.

Schwetje, A., Varır, A., Hamarat, E. ve Özdoğan, J. (2007), Özel Atık İle İlgili AB Direktiflerinin Uyumlaştırılması ve Uygulamaları, Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara.

TBMM, Akaryakıt Kaçakçılığının Ekonomiye, İnsan ve Çevre Sağlığına Verdiği Zararın Araştırılarak Alınması Gereken Önlemlerin Belirlenmesi Amacıyla Kurulan (10/238) Esas numaralı Meclis Araştırması Komisyon Raporu.

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] www.tupras.com.tr

[2] www.epdk.gov.tr

[3] www.atikyonetimi.cevreorman.gov.tr

[4] www.ics.trieste.it/SPORE/

[5] www.petder.org.tr

[6] www.lifetcy06.cevreorman.gov.tr

[7] www.etso.org.tr

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	29.08.1983	
Doğum yeri	Amasya	
Lise	1997 – 2001	H. M. Ali ve H. Kadri Yılmaz Kardeşler Lisesi
Lisans	2001 – 2006	Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2006 – 2009	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Müh. Anabilim Dalı, Çevre Müh. Programı

Çalıştığı kurumlar

2007 - 2008	TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Gen Mühendisliği ve Biyoteknoloji Enstitüsü
2008 – Devam ediyor	TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Çevre Enstitüsü