

Review Paper / Derleme Makalesi

BASE OIL PRODUCTION TECHNOLOGIES IN THE RECYCLING OF
WASTE MINERAL OIL

Volkan PELİTLİ*, Özgür DOĞAN, Hatice Merve BAŞAR, Burcu UYUŞUR

TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Çevre Enstitüsü, Gebze-KOCAELİ

Received/Geliş: 09.09.2011 Accepted/Kabul: 19.09.2011

ABSTRACT

Waste mineral oils have been taken under control with ‘‘Regulation on Control of Waste Oil’’ which has been issued in 2004. Accordingly; they are collected systematically, recycled either by incinerating in cement/lime factories or by converting into different products or disposed of by incinerating in IZAYDAS. Research has shown that refining waste oil into base oils is more advantageous as compared to incineration or conversion into other products. However, as of 2011, there is no base oil recycling company that has obtained a base oil production license; and base oil production technologies does not very well known by companies operating in the sector. Consequently it is important to increase the contribution of the waste oil to the country economy by integrating the base oil production technologies which are successfully implemented in the world. In fact, waste mineral oils which have been defined as hazardous waste can be converted into base oils in accordance with legal regulations. In this study, literature sources of these recycling processes with different treatment combinations were compiled.

Keywords: Waste oil, base oil, re-refining, hazardous waste minimization.

ATIK MADENİ YAĞLARIN GERİ KAZANIMINDA BAZ YAĞ ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ

ÖZET

Ülkemizde 2004 yılında Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından yayınlanan ‘‘Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği’’ ile kontrol altına alınan atık madeni yağlar belirli bir sistem çerçevesinde toplanarak, çevresel parametreler göz önünde bulundurularak çimento/kireç fabrikalarında yakma, çeşitli ürünlere dönüştürme şeklinde geri kazanılmakta ya da İzaydaş’ta yakılarak bertaraf edilmektedir. Ancak yapılan araştırmalar atık yağların rafine edilerek, baz yağlara dönüştürülmesinin yakma ya da çeşitli ürünlere dönüştürülmesine oranla daha avantajlı olduğunu göstermektedir. 2011 yılı itibarıyla ülkemizde baz yağ üretim lisansı almış geri kazanım firması bulunmamakla birlikte, baz yağ üretim teknolojileri de sektörde faaliyet gösteren firmalar tarafından tam olarak bilinmemektedir. Bu nedenle yurt dışında yıllardır başarılı şekilde kullanılan baz yağ üretim teknolojilerinin ülkemize entegrasyonu sağlanarak, atık yağların ekonomiye olan katkılarının artırılması büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, tehlikeli atık olarak tanımlanan atık madeni yağların ülkemizdeki yasal mevzuata uygun olarak yüksek katma değere sahip baz yağlara dönüştürülmesinde kullanılabilecek farklı arıtma kombinasyonlarına sahip geri kazanım prosesleri literatür kaynaklarından yararlanılarak derlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Atık yağ, baz yağ, yeniden rafinasyon, tehlikeli atık minimizasyonu.

* Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: volkan.pelitli@mam.gov.tr, tel: (262) 677 29 98

1. GİRİŞ

Tüm makine ve motorlu taşıtların görevlerini yerine getirebilmesi, zaman ve ürün kayıplarının önlenmesi için enerji dışında en önemli girdilerden birini de yağlar oluşturmaktadır. Yağların temel amacı sürtünmeyi azaltmak suretiyle hareketi kolaylaştırmaktır. Bunun yanı sıra ekipmanlarda oluşan ısıyı gidermek, güç kayıplarını önlemek, yüzeyleri korozyondan korumak, çalışan parçaların temizlenmesini sağlamak ve aşınmayı engellemek de diğer görevleridir [1]. Yağlar, baz yağ(lar) ile katkı maddelerinin kompleks karışımlarıdır. Baz yağlar, yağlayıcıların temel bileşenleridir ve kaliteli bir yağ için kaliteli baz yağ kullanımı oldukça önemlidir. Baz yağlar ham petrollerin (parafinik veya naftanik esaslı) rafine edilmesi ile kimyasal sentez yöntemleri veya atık yağların tekrar rafine edilmesi ile elde edilebilir ve petrol endüstrisinin katı kalite standartlarına tabidirler [2]. Baz yağlar modern katkı maddeleri kullanılmadan yüksek performans yağları için gerekli olan koşulları tek başlarına sağlayamazlar. Sentetik kimyasal maddeler olan katkıları, yağların bu yetersiz özelliklerini geliştirirken, istenmeyen özelliklerini de azaltır ve yağlara yeni özellikler kazandırır [3]. Katkı maddeleri genel olarak viskozite indeks geliştiriciler, aşınma önleyiciler, sürtünme önleyiciler, aşırı basınç katkıları, pas ve korozyon önleyiciler, antioksidanlar, deterjanlar, dispersantlar, akma noktası düşürücüler ve köpük önleyiciler olarak sınıflandırılabilirler [4]. Tipik olarak bir katkı paketinin ortalama %60'ını dispersanlar, %21'ini deterjanlar, %10'unu aşınma önleyiciler, %4'ünü sürtünme azaltıcılar, %3'ünü oksidasyon önleyiciler, %1'ini akma noktası düşürücüler diğer %1'ini ise pas ve köpük önleyiciler oluşturmaktadır [5]. Genel olarak endüstriyel yağların üretiminde yaklaşık %85-90 oranında baz yağ, %10-15 oranında ise katkı maddesi kullanılmaktadır [1].

Yağlama yağlarının nitelikleri, kullanım sırasında eskime süreci ile (hidrokarbonların ve katkı maddelerinin parçalanması) ve dış maddelerin (toz, kurum, yakıt, nem ve korozyon yan ürünleri) kontaminasyonu sonucunda değişir ve işlevsel hale gelmeleri nedeni ile değiştirilerek atık yağların oluşmasına sebep olurlar. Atık yağlar tehlikeli atık olarak tanımlanmalarına rağmen büyük miktarda hammadde geri kazanım potansiyeline sahiptirler. Atık yağlar baz yağ üretimi için ham petrole kıyasla %67 oranında daha az enerji gerektirir ve 1.5 kg atık yağdan benzin, katran ve fueloil gibi ürünler dışında 1 kg yüksek kalitede baz yağ elde edilebilir [6].

Ülkemizde, Mayıs 2011 itibarıyla 21 adet Lisanslı Atık Madeni Yağ Geri Kazanım firması faaliyet göstermektedir. Bu firmalar Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından 21/01/2004 tarihinde yayımlanan ve 30/07/2008 tarihinde revize edilen "Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği" kapsamında I. Kategori atık yağları, gerekli şartları sağlaması halinde ise II. Kategori atık yağları geri kazanarak yeni ürünlere dönüştürmektedir. Kategori belirleme analizleri ağır metaller, halojenler, PCB ve parlama noktasını kapsamaktadır (Çizelge1.1). Bu firmaların üretim prosesleri genel olarak kaba filtrasyon, santrifüj, su giderme, distilasyon, adsorpsiyon ve gerekli katkı maddelerinin ilavesinden oluşmaktadır. Üretilen ürünler ise; motorlu kara taşıtlarında kullanılan dişli yağları (TS 11485), benzinli ve dizel motorlarda kullanılan motor yağları (TS 12330), kalıp yağları (TS 12153), tekstil sanayinde kullanılan harman yağları (TS 11874), yağlama yağları ve gresler (TS 5452) ve asfaltlı çatı örtülerinde kullanılan astar (TS 103)'dür. Piyasaya sürülen ürünlerin düşük kaliteli ve kullanım alanlarının sınırlı olması atık yağların değerlendirilmesinde farklı teknolojilerin kullanımını zorunlu hale getirmektedir. Bu teknolojiler genel olarak ince film buharlaştırıcı, solvent ekstraksiyonu veya hidrojenleme gibi adımları içermektedir. Bu teknolojilerin ilk yatırım maliyetleri ve sürekli hammadde ihtiyaçları en önemli dezavantajlar gibi gözükmele birlikte ISO (International Organization for Standardization), API (American Petroleum Institute) ve ASTM (American Society for Testing and Materials) kalitelerinde baz yağ üretimi bu durumu fazlasıyla kompanse etmektedir.

Çizelge 1.1. Yönetmeliğe göre atık yağ kategorileri ve uygulamaları [2]

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
Kadmium	< 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)	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.

2. GERİ KAZANIMA UYGUN ATIK YAĞLAR

Atık yağların geri kazanımı 1930'lu yıllarda başlamış ve ikinci dünya savaşı sırasında önemli bir artış göstererek günümüze kadar gelişerek devam etmiştir. Dünya çapında kapasiteleri toplamı 1800 kt/yıl olan yaklaşık 400 geri kazanım tesisi bulunmaktadır. Bu tesislerin bireysel kapasiteleri ortalama 2 kt/yıl'dan az olup, çoğunluğu Doğu Asya (Hindistan, Çin ve Pakistan)'da bulunmaktadır [6].

Pratik açıdan tüm atık yağlar baz yağ geri kazanımı için uygundur. Ancak biyolojik olarak kolay çözünebilir yağlar, metal ve plastiklerin işlenmesinden kaynaklanan atık yağlar içerdikleri kirleticilerden dolayı genellikle stabil değildirler ve baz yağların kalitesini etkileyebilirler [2]. Bu tip yağlar ve Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelik'te belirtilen kodları Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Atık yağların baz yağa dönüştürülmesinde, atıkların birbiri ile karıştırılmadan kullanım alanlarına göre toplanması ve depolanması oldukça önemlidir. Bu sayede atık yağların geri kazanımı hidrokarbon kompozisyonu, su ve kirletici içeriği değişmediğinden daha kolay gerçekleştirilebilmektedir.

Çizelge 2.1.Baz yağ geri kazanıma uygun olmayan atık yağlar ve kodları [2]

Atık kodu	Açıklama
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
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

3. BAZ YAĞ ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ

Geçmiş yıllarda atık yağların rafine edilerek baz yağlara dönüştürülmesi sürecinde karşılaşılan teknik, ekonomik ve sonrasında yaşanabilecek çevresel problemleri çözebilecek sürekli proses çalışan birçok geri kazanım teknolojisi günümüzde geliştirilmiş ve kullanılmaya başlanmıştır. Bu geri kazanım teknolojileri gelişen teknolojiyle birlikte kimyasal prosesleri daha fazla kullanmakta ve kimyasal ön arıtma, vakum distilasyonu, film buharlaştırıcı, ekstraksiyon, asfalt giderme ve hidrojenleme gibi birçok komplike arıtma adımını içermektedir [6].

3.1. Revivoil Prosesi

Axens ve Viscoluble tarafından geliştirilen Revivoil prosesi üç ana aşamadan oluşmaktadır. İlk adım susuzlaştırma ve asfalt giderme, ikinci adım atık yağın gaz yağ, baz yağ ve asfalta ayrılması, üçüncü adım ise baz yağın hidrojen ile muamele edilmesi ve sıyırılmasıdır [7].

Atık yağlar ilk aşamada ön flaş kolonuna gönderilerek su ve yakıt içeriğinden ayrılır ve ardından termal asfaltsızlaştırma (TDA) ünitesine gönderilir. Asfalt fraksiyonu uzaklaştırıldıktan sonra fraksiyonlarına ayrılan yağlar, ürün kalitesinin artırılması için katalizör varlığında hidrojen ile muamele edilir. Bu işlem metallerin, organik asitlerin, kükürt ve azot içeren bileşiklerin giderilmesini sağlarken, renk ve sıcaklık stabilitesini de geliştirerek kaliteli baz yağ üretiminin gerçekleştirilmesini sağlar [6, 8].

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 [6].

3.2. Mohawk Prosesi

Atık yağlarda bulunabilecek büyük partiküller proses başlangıcında kimyasal arıtmayla uzaklaştırılır. Ardından distilasyon ve vakum distilasyonla hafif hidrokarbonlar, su ve dizel yakıt fraksiyonları yağlardan çekilir. Bundan sonraki işlem ince film buharlaştırıcı ile asfalt fraksiyonunun ayrılmasıdır. Son aşama ise fraksiyonlama ile farklı özelliklerdeki baz yağların elde edilmesidir [6, 9]. Mohawk prosesinde toplam ürün maliyetinin %42.7'sini hammadde maliyeti oluşturmaktadır [10].

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 ve üretilen ürünlerin kalitesi oldukça yüksektir [6].

3.3. Cyclon Prosesi

Depolama tanklarından alınan atık yağlar distilasyon işlemlerine maruz bırakılarak su, hafif hidrokarbonlar ve kalıntılardan arındırılır. Propan ile asfalt giderme ünitesi kalıntılarda bulunan yağları ekstrakte ederek diğer yağların da işleneceği hidrojenleme ünitesine gönderir. Hidrojenle muamele edilen yağlar istenilen baz yağ özelliklerine göre fraksiyonlandırıldıktan sonra katkı maddeleri ile karıştırılarak satışa hazır hale getirilir. Yunanistan'da 34 kt/yıl kapasiteye sahip Cyclon Hellas şirketi tarafından bu proses kullanılmaktadır [6].

3.4. Interline Prosesi

Atık yağlar ilk adımda amonyum hidroksit ve/veya potasyum hidroksit ile muamele edilerek asidik kirleticilerin nötralizasyonu sağlanır. Ardından yağlar propan ile karıştırılarak hidrokarbonların seçimi gerçekleştirilir. Sonraki aşama ise yağların patentli Interline prosesinde arıtılmasıdır. Böylece katkı maddeleri ve katı partiküllerin asfalt kalıntısı içerisinde kalması sağlanır. Son şamada ise vakum distilasyonu ve kil adsorpsiyonu ile baz yağların üretimi tamamlanır [6]. Bu proses ile atık yağ içerisinde bulunan su, parçalanmış katkı maddeleri, aşınma metalleri ve diğer kirleticilerin ayrılması ile %70-75 baz yağ elde edilebilmektedir [11]. İngiltere, A.B.D., Güney Kore ve İspanya'da bazı tesisler bu teknolojiyi kullanmaktadır.

3.5. Relube Prosesi

Proses başlangıcında depolama tanklarından alınan atık yağların, su ve hafif hidrokarbon içeriği distilasyon işlemi ile uzaklaştırılır. Bir sonraki adım olan vakum distilasyonu ise çeşitli safsızlıkları içeren ağır kalıntıları ve diğer istenmeyen bileşenleri gidermek için 320 °C'nin altında İnce Film Buharlaştırıcı da gerçekleştirilir. Yağlar daha sonra hidrojen ile karıştırılarak katalizör varlığında kükürt, oksijen ve azot içeren bileşiklerden ayrılır. Bu sayede üretilen baz yağların kalitesi arttırılır. A.B.D., Yunanistan ve Tunus'da bu teknolojiyi kullanan geri kazanım tesisleri bulunmaktadır [6].

3.6. Meinken Prosesi

Kaba filtrelerden geçirilerek büyük katı partiküllerden arındırılan atık yağlar, distilasyon işlemi ile susuzlaştırılır. Ardından film buharlaştırıcıya gönderilmeden önce adsorpsiyon için %4-5 oranında aktif kil ile karıştırılarak filtre edilir. Film buharlaştırıcı yaklaşık olarak 290 °C ve 10-15 kPa basınçta işletilir. Bu proseste yakıt fraksiyonu yağdan ayrılır ve tekrar edilen kil filtrasyonu ile baz yağlar üretilir [6]. Bu prosesin dezavantajları büyük miktarda tehlikeli atık oluşumu ve yüksek konsantrasyonda bulunan katkı maddelerinin etkili biçimde giderilememesidir. Bu nedenle günümüzde yerini yeni teknolojilere bırakmıştır [12].

3.7. Prop Prosesi

Prop teknolojisi Phillips Petroleum Company tarafından geliştirilmiştir. Anahtar bileşenler kimyasal demetalizasyon (diamonyum fosfat solüsyonunun ısıtılmış baz yağ ile karıştırılması) ve hidrojen ile muamele prosesleridir [3].

İlk aşamada metaller ve kül oluşturan bileşikler atık yağlardan diamonyum fosfat çözeltisi ile giderilmektedir. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan metalik fosfatlar ise filtrasyon ile uzaklaştırılır. Filtrasyon işleminden geçen yağlar ikinci aşamada su ve hafif hidrokarbonların giderimi için hava ile sıyırma işlemine maruz bırakılır. Sıyırma işleminden sonra yağlar hidrojenle karıştırılır ve katalizörü bozabilecek iz kirleticilerin giderimi için kil bulunan yataklardan geçirilir. Son aşamada yağlar hidrojenleme reaktöründe Ni/Mo katalizörlerinden geçerler. Böylece yağ

içerisindeki kükürt, oksijen, klorür ve azot içeren bileşikler giderilir ve yağın rengi de geliştirilir [6].

3.8. Snamprogetti Prosesi

İlk aşamada distilasyon kolonu ile su ve hafif hidrokarbonların giderimi sağlanır. Ardından atık yağlar Propan Asfaltsızlaştırma ünitesinde (PDA) sıvı propanla 75–95 °C’de artılır ve vakum altında distile edilir. Böylece asfaltik bileşikler, oksitlenmiş hidrokarbonlar ve askıda katılar gibi safsızlık oluşturan maddelerin büyük çoğunluğu yağlardan ayrılarak kolon tabanına çöker. Son aşamada ise hidrojenleme ünitesi ile çeşitli karakterlerde baz yağların üretimi mümkün olur. Günümüzde İtalya’da 55.000 ton/yıl kapasiteli bir tesis bu teknolojiyle çalışmaktadır [6].

3.9. Sotulub Prosesi

Prosesi diğer proseslerden ayıran en büyük fark arıtma adımının başlangıcında ekipmanlardaki tıkanmaları önlenmek amacıyla *Antipall* adı verilen kimyasal maddenin atık yağa karıştırılmasıdır. Atık yağlar bir sonraki adımda su ve hafif hidrokarbonların giderimi için vakum distilasyon işlemine tabi tutulur. Ardından suyu alınmış yağlar 280 °C’e kadar ısıtılarak vakum altında gaz yağ giderimi için sıyırma işlemine maruz bırakılır. Daha sonra yağlar distilasyon süresini azaltan ve daha temiz distilat üreten yüksek vakumlu karıştırıcı İnce Film Buharlaştırıcıya gönderilir. Böylece yağlarda bulunan ağır metaller, katkı maddeleri, polimerler ve parçalanmış ürünleri içeren asfaltik kalıntılar çökelti olarak kolon tabanından alınır. Bu süreçte ürün kalitesinin artırılması için mutlaka ilave arıtma adımlarının kullanılması gerekmektedir. Ayrıca yağlar isteğe bağlı olarak çeşitli ürünlerin 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 [6].

Prosesite özet olarak 1 ton atık yağ işlenmesi için; 15 kg *Antipall*, 65 kwh elektrik, 85 kg fuel oil, 800 kg buhar, 2 m³ su, 6 kg klorhidrik asit ve 0.4 kg ısıtma yağı kullanılmaktadır [13].

3.10. Vaxon Prosesi

Bu proses bir seri vakum siklon buharlaştırıcı ve kimyasal arıtmadan oluşmaktadır. İlk aşamada su, nafta ve hafif hidrokarbonlar, ikinci aşamada gaz yağ, spindleoil veya hafif yakıt fraksiyonları, son aşamada ise tüm metaller, katkılar, tortular, ağır hidrokarbonlar ve parçalanma ürünleri atık yağdan uzaklaştırılır [14]. 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 [6].

3.11. Entra Prosesi

Proses sürekli besleme ile tübüler reaktör içerisinde gerçekleştirilir ve atık yağların tübüler reaktöre yüksek hızda beslenerek stabilize edilmesine dayanır. Enjeksiyon işlemi yüksek sıcaklık, vakum ve milisaniye alıkonma süresinde gerçekleştirilmektedir. Buharlaştırma süreci ve/veya kimyasal reaksiyonlar katkılardan kaynaklanan organometalik bileşiklerin içerisinde bulunduğu bağları kırarken, hidrokarbon ve sentetik yağların yapısını da korumaktadır [9].

Parçalanma işleminden sonra yağlar çamur oluşumuna neden olan %1 sülfürik asit ve %1 kille artılmaktadır. Çevresel açıdan tehlikeli bileşikler Na ve doğal absorbentlerle giderilir. Termal parçalanmalar sırasında yararlı bileşiklerin parçalanmasını engellemek amacıyla sıcaklıklara özellikle dikkat edilmelidir. Ayrıca bu teknolojinin uygulanabilmesi için sisteme beslenecek atık yağların seçilmesi ve kaynağına göre ayrılması gerekmektedir [6].

3.12. Mrd-Kernsolvat-Extraktions-Verfahren Prosesi

Proseste ilk aşama atık yağlarda bulunan suların giderilmesidir. Ardından yağlar vakum altında distile edilerek hafif hidrokarbonlardan ayrılır ve daha sonra ekstraksiyon kolonuna gönderilir. Baz yağ fraksiyonu özel bir solvent sayesinde ekstraktan ayrılır. Kullanılan solvent sayesinde PAH'ların tamamı giderilir. Ancak sentetik katkıları parçalanamaz veya atık yağlardan giderilemez. Proses sonucundaki üretim miktarları ürünlerden istenen özellikler ile renk parametresine göre değişiklik göstermektedir. Günümüzde Kuzey Almanya (Hannover)'da kapasitesi 230.000 ton/yıl olan bir tesis bu teknolojiyi kullanmaktadır [6].

3.13. Hylube Prosesi

Filtre edilen motor yağları sıcak hidrojen gazı ile karıştırılarak flaş ayırıcıya gönderilir. Flaş ayırıcıda metaller, katı karışımlar ve bir miktar ağır fraksiyon yağlardan ayrılır. Ön arıtmanın amacı sıcaklığa duyarlı atık yağların 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 [6].

Basınç, hız ve hidrojen sirkülasyon oranı beslenen atık yağ kompozisyonuna bağlı olarak üniteden üniteye farklılık göstermektedir [15]. Prosesin avantajları ise klorlu, kükürtlü, oksijenli organik bileşikler ve poliaromatik hidrokarbonların etkili giderimidir [16].

3.14. Atomik Vakum Prosesi

Atık yağların ön arıtımı karbon çökeleklerinin giderimi için iki adet doğal polimerle yapılmaktadır. Bu proseste kullanılan moleküler distilasyon işlemi ile yağlar %95 oranında geri kazanılabilmektedir. Distilasyon işlemine maruz bırakılan yağların istenilen viskoziteye getirilebilmesi için kil-filtrasyon işlemi uygulanmaktadır. Kil ayrıca son ürünün renk ve koku özelliklerini de geliştirmektedir. Yaklaşık olarak arıtılan 4 lt atık yağ için 180 gr kil kullanılmaktadır. Proseste gerekli olan temel ekipmanlar ise: ön arıtma reaktörü, basınçlı filtreler, termal sıvı ısıtıcılar, moleküler distilasyon ünitesi, vakum pompa sistemi, kil filtrasyon sistemi ve soğutma kulesidir [17, 18].

3.15. Mathtys - Garap Prosesi

Mathtys-Garap temel olarak santrifüj işleminin kullanıldığı bir atık yağ geri kazanım prosesidir. Kullanılan santrifüj makineleri 6000 G'nin üzerine çıkarak stabil emülsiyonları kırabilecek özelliktedir [19].

Bu proseste ilk aşama atık yağların büyük partiküllerin ayrılması için 80 °C'de santrifüj edilmesidir. Ardından 180° C'nin altında flaş distilasyon işlemi ile yağ içerisindeki su, solvent ve hafif hidrokarbonlar alınır. Bunun yanında bazı katkı maddeleri de tortu oluşumunu azaltmak ve ekipmanlardaki korozyonları önlemek için ön flaş ünitesine beslenir. Ön arıtımı yapılan yağlar daha sonra yağ, gaz yağ ve ağır fraksiyonların ayrılması için vakum distilasyon kolonunda 360 °C'e kadar distile edilir. Yağlar soğutulduktan sonra asitle karıştırılarak arıtmaya devam edilir. Bu kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan asit katranları ise santrifüj işlemi ile karışımdan uzaklaştırılır. Asidik pH'daki yağlar nötralize edildikten sonra kille muamele edilir ve filtre edilip baz yağ özelliği kazandırılır. Günümüzde Fransa (Paris ve Lile)'da bu teknolojiyi kullanan iki tesis bulunmaktadır [6].

3.16. Rose Prosesi

Bu prosesle yüksek kalitede asfalt içermeyen baz yağlar üretilmektedir. Rose teknolojisinin özelliği ekstraksiyon için hafif ve kolayca ulaşılabilen parafinik solventlerin kullanımınıdır [20]. Prosesle ilk aşama atık yağların filtre edilerek bünyesindeki katı maddelerin alınmasıdır. Bundan sonra 120 °C sıcaklık ve atmosferik basınçta gerçekleştirilen distilasyon ile hafif hidrokarbonlar ve su içeriği yağdan uzaklaştırılır. Ardından yağlar etan veya propan ile 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 artırılır [6]. Süper kritik solvent geri kazanım prosesinin avantajı işletme maliyetlerini azaltmasıdır. Ayrıca tesisin boyut ve karışık yapısını azaltarak kurulum masraflarında da tasarruf sağlamaktadır [21].

3.17. ProTerra Prosesi

Proses genel anlamda vakum distilasyonu ve son adım olarak solvent ekstraksiyonundan oluşmaktadır. Son ürünler yüksek kalitede iki çeşit baz yağdır. Yan ürünler ise vakum kalıntıları, hafif yağlar, atıksular, ekstraktlar ve kondense edilemeyen buharlardır [22].

Prosesle depolanan atık yağlar ilk önce 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 distilasyonu ile 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* solventi ile karıştırılır. Böylece aromatik bileşikler, doymamış hidrokarbonlar ve heteroatomları içeren bileşikler solventle ekstrakte edilerek artırılır. Daha sonra solvent ekstraktan ayrılır ve rafine edilerek prosese geri beslenir. Bu proses ile GF-3 kalite standardında baz yağlar üretilmekle birlikte bitirme adımında hidrojenleme ünitesinin bulunmaması API Grup 2 kalite standardına ulaşılmasını engeller. Günümüzde Probex firması tarafından yıllık kapasitesi 205 kt olan bir tesis Wellsville (Ohio)'de inşaa edilmektedir [6].

3.18. Femd – Tech Prosesi

İlk aşamada atık yağların içerisinde bulunan sular İnce Film Buharlaştırıcı (95–100 °C) ile uzaklaştırılmaktadır. Ardından solvent ve yakıt fraksiyonu distilasyon ile (<1 atm) uzaklaştırılıp, baz yağ distile edilir. Atık motor, dişli, hidrolik, trafo ve vakum yağları prosese hammadde olarak kullanılabilir. Sistemin güç tüketimi 0,245–0,262 kWh/lt atık yağ ve su tüketimi 5–10 lt/ton atık yağdır. Proses verimi ise %80'dir [23].

3.19. Sequoia Prosesi

Proses distilasyon, adsorpsiyon ve hidrojenleme ünitelerinden oluşmaktadır. Özel dizayn edilen buharlaştırıcılar yağ kalitesini korurken, ekipmanların korozyona uğramasını ve tıkanmasını da engellemektedir. Üretim için işlenen her 1000 lt atık yağ başına 90 kWh elektrik, 180000 kcal yakıt, 700 litre su ve 0,2 kg katalizör kullanılmaktadır. Proses verimi yaklaşık %73'dir [24].

3.20. Cep Prosesi

Cep prosesi temel olarak vakum distilasyonu (ıslak film buharlaştırıcı) ve hidrojenle arıtma adımlarına dayanmaktadır. Arıtma adımları kısaca: ön arıtma, su ve solvent fraksiyonlarını giderme, yakıt fraksiyonlarını giderme, yağ fraksiyonlarının distilasyon ile ayrılması, yağların

hidrojenle baz yağa dönüştürülmesi ve baz yağların istenilen fraksiyonlara ayrılmasından oluşmaktadır [25].

3.21. TWFE Prosesi

Proses verimi %95–97 olup, arıtma adımlarında herhangi bir solvent kullanılmamaktadır. İlk aşamada su ve solvent fraksiyonu atık yağdan uzaklaştırılır ve ardından ıslak film buharlaştırıcıya maruz bırakılan atık yağlar son aşamada hidrojenle (API Grup II) veya kil-filtrasyon (API Grup I) işlemiyle arıtılmaya devam edilir. Proses yüksek miktarda su ve katkı maddesi içeren atık yağlar ile atık türbin, hidrolik ve sentetik yağlar için uygundur [26].

3.22. Stp Prosesi

Proses susuzlaştırma, gaz yağ giderimi, vakum distilasyonu, bitirme ve son fraksiyonlama adımlarından oluşmaktadır. Kimyasal bitirme adımıyla API Grup I ve hidrojenleme adımıyla API Grup II kalitesinde baz yağlar üretilebilmektedir. Genel olarak arıtma neticesinde %7 su ve hafif fraksiyonlar, %5 gaz yağ, %75 baz yağ ve %13 oranında asfaltik kalıntılar oluşmaktadır. Vakum distilasyonu yüksek sıcaklık ve basınç altında İnce Film Buharlaştırıcıda gerçekleştirilmektedir. Bu yolla metaller, ağır polimerler, karbon ve tozlar yüksek oranda giderilmektedir. Son aşamada kullanılan hidrojenleme adımı ise klorlu, kükürtlü ve oksijenli organik bileşikler ile poliaromatik hidrokarbonların giderimini daha da artırmaktadır. Daha sonra yağlar hafif (SN-150) ve ağır (SN-500) fraksiyonlara ayrılır [27].

3.23. Recyclon Prosesi

Proses verimi %95 olup, arıtma adımları olarak sodyum ile arıtma ve vakum distilasyonu kullanılmaktadır [28]. Sodyumun amacı doymamış olefinlerin yüksek kaynama noktalı bileşenlere dönüştürülmesidir. Bu amaçla susuzlaştırılmış ve içerisinde bulunan düşük kaynama noktalı bileşenleri alınmış atık yağlar yüksek sıcaklıkta metalik sodyumla karıştırılmaktadır. Reaksiyon 180 °C'nin üzerinde gerçekleşmekte ve sadece birkaç dakika sürmektedir. Ardından reaksiyon sonucunda oluşan ürünler 1 mbar'ın altında distilasyon kolunu ile alınır. Değişik viskozitelerdeki yağlar ise fraksiyonlama ile elde edilebilmektedir [29].

Proseslere ait prensip, verim, maliyet ve atık özellikleri Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Proses özellikleri [6, 17, 18, 23, 24, 25, 26].

Proses	Teknik Prensiptir	Lisans Sahibi	Ürün Kalitesi	Ürün Verimi	Tahmini Yatırım Maliyeti	İşletme Maliyeti	Katı Anık Miktarı	PCB Giderimi	Yan Ürün Miktarı
Revoil	Asfalt giderme/hidrojenleme	Viscolube S.p.A.	Çok yüksek	Yüksek	Yüksek	Orta	Düşük	Var	Çok Yüksek
Mohawk	Film buharlaştırıcı/hidrojenleme	CEP	Yüksek	Orta	Orta	Orta	Düşük	Yok	Yüksek
Cyclon	Film buharlaştırıcı/asfalt giderme/hidrojenleme	KTI/IFP Axens	Yüksek	Yüksek	Orta-Yüksek	Orta	Düşük	Var	Yüksek
Interline	Asfalt giderme/distilasyon/kil ile artıma	Interline Resources Co.	Düşük	Orta	Düşük	Orta	Yüksek	Yok	Düşük
Relube	Distilasyon/film buharlaştırıcı/hidrojenleme	KTI	Yüksek	Orta-Yüksek	Orta-Yüksek	Orta	Düşük	Var	Orta
Meinken	Distilasyon/kil ile artıma	Meinken Engineering	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Yok	Düşük
Prop	Kimyasal artıma/distilasyon/kil ile artıma/hidrojenleme	Phillips Petroleum Company	Orta	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Var	Düşük
Snamprogetti	Asfalt giderme/vakum distilasyon/hidrojenleme	Snamprogetti	Yüksek	Yüksek	Orta	Yüksek	Düşük	Var	Yüksek
Sotulub	Kimyasal artıma/vakum distilasyonu	Sotulub	Düşük	Orta	Düşük-Orta	Orta	Yüksek	Yok	Düşük
Vaxon	Siklonik vakum distilasyonu/kimyasal artıma	Avista	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Yok	Orta
Entra	Tübüler Reaktör	Entra	Düşük	Orta	Düşük	Düşük	Orta	Yok	Düşük

Çizelge 3.1. Devamı

Mrd-Kem solvent- Ekstraksiyon- Verfahren Prosesi	Vakum distilasyonu/solvent ekstraksiyonu	Mrd-Mineraloel- Raffinerie Dollbergen	Cok Yüksek	Düşük- Orta	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Orta	Yok	Yüksek
Hylube	Hidrojenle doğrudan temas	LOP	Yüksek	Düşük- Orta	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Düşük	Var	Yüksek
Atomik Vakum Prosesi	Vakum distilasyonu/ kil ile artıma	Atomic Vacuum Company	Düşük	Orta	Düşük	Orta	Orta	Orta	Var	Orta
Matthys- Garap	Santrifüj/vakum distilasyonu/asit-kil ile artıma	Matthys	*	*	*	*	*	*	*	*
Rose	Hidrokarbon gazlarıyla süperkritik ekstraksiyon	Kellogg Brown & Root	*	*	*	*	*	*	*	*
Proterra	Vakum distilasyonu/NMP solvent ekstraksiyonu	Probox Corporation/Bechtel	*	*	*	*	*	*	*	*
Femd – Tech	Film buharlaştırıcı	Taiwan Wolmo Inc.	*	Yüksek	*	*	*	Düşük	*	*
Sequoia	Distilasyon/adsorpsiyon/ hidrojenleme	Sequoia Energy & Environment Pvt. Ltd.	*	Orta	*	Düşük	Yüksek	Yüksek	*	Orta
CEP	Film buharlaştırıcı/ hidrojenleme	CEP	Yüksek	Orta	Yüksek	*	*	Düşük	*	Yüksek
TWFE	Innovative Energy Solutions Inc.	Film buharlaştırıcı	Yüksek	Yüksek	Orta	*	*	*	*	*
Stp	Vakum distilasyonu/ hidrojenleme	Stp	*	*	*	*	*	*	*	*
Recyclon	Kimyasal arıtma/vakum distilasyonu	Dedussa/Leybold Heraeus Engineering	*	*	*	*	*	*	*	*

*: Veri bulunmamaktadır.

4. SONUÇLAR

Atık madeni yağlar sahip oldukları tehlikeli atık karakteri yanında, petrol kökenli hammadde içerikleri ve termal kullanıma uygun kalorifik değerleri nedeniyle değerli ve hızla büyüyen atık türleridir. Bu atıkların doğrudan yakılarak enerji üretiminde kullanılması ilk bakışta olumlu olarak görünse de, uzun vadede ekonomik değeri olan ürünlerin tekrar sisteme kazandırılmasını önlediğinden tercih edilmemesi gereken bir uygulama olarak ortaya çıkmaktadır. Günümüzde ekonominin ve teknolojinin gelişmesi, atık madeni yağların geri kazanımında baz yağ üretim teknolojilerinin kullanımını sürdürülebilir bir yöntem olarak öne çıkarmıştır. Bu teknolojilerde atık yağlar bünyelerinde bulunan kirleticiler ve parçalanmış katkı maddelerinden arındırılarak uluslararası standartlarda baz yağlara dönüştürülmekte ve amaçlanan son kullanım alanına göre gerekli katkı maddeleri ilave edilerek piyasaya sürülebilmektedir. Böylece atık yağlardan birçok kez yararlanılarak, doğal kaynakların etkin kullanımı sağlanmış olup, bilinçsiz kullanım ve buna bağlı ortaya çıkan problemlerin çözümü için alınması gereken önlemler de azaltılmaktadır.

Tüm dünya'da kullanılan Revivoil, Mohawk, Cyclon, Interline, Relube, Meinken, Prop, Snamprogetti, Sotulub, Vaxon, Entra, Mrd-Kernsolvat-Extraktions-Verfahren, Hylube, Atomik Vakum, Matthys-Garap, Rose, ProTerra, Femd-Tech, Sequoia, Cep, TWFE, Stp ve Recyclon gibi baz yağ üretim prosesleri, atık madeni yağlardan motor, dişli, türbin, işleme (metal, deri, vb.), ısıtma işlemi, proses ve hidrolik yağların üretiminde kullanılabilir ve Amerikan Petrol Enstitüsü ile Avrupa Madeni Yağ Endüstrisi Teknik Birliği standartlarına uygun baz yağlar üretilmektedir. Bu proseslerin ilk yatırım maliyetlerinin yüksek oluşu ve verimli çalışabilmeleri için sürekli hammadde temin etme ihtiyacı başlıca dezavantajlar arasında olmasına karşın geri kazanılan baz yağların yüksek katma değere sahip olması geri kazanım proseslerinin uygulanmasını ekonomik açıdan uygulanabilir kılmaktadır.

Ülkemizde hali hazırda baz yağ üretebilecek lisanslı geri kazanım tesisleri bulunmamaktadır. Mevcut lisanslı geri kazanım tesislerinde ise düşük verime sahip ve teknolojik açıdan yetersiz prosesler kullanılarak çeşitli katma değeri düşük ürünlere dönüştürülmek suretiyle madeni atık yağ geri kazanımı gerçekleştirilmeye çalışılmaktadır. Bu durum ürünlerin piyasaya arzında problemler yaratırken aynı zamanda atık madeni yağların taşıtlarda yakıt ikamesi olarak kullanımı gibi uygun olmayan uygulamalara da sebep olmaktadır. Çevresel ve ekonomik açıdan yaşanan tüm bu olumsuzlukların önlenmesi ve atık madeni yağlardan maksimum faydanın sağlanması için dünyadaki uygulamalara paralel olarak ülkemizde de baz yağ üretim teknolojilerinin yönetmelikler doğrultusunda mümkün olduğunca hızlı bir şekilde uygulamaya geçirilmesi ve bu amaca yönelik olarak çalışmaların yapılması büyük önem taşımaktadır.

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Hani, İ., "Madeni Yağlar ve Petrol Ofisi Ürünleri", 4. Baskı, Petrol Ofisi A.Ş. Madeni Yağ Direktörlüğü, İstanbul, 2002, 25-35.
- [2] Schwetje, A., Varır, A., Hamarat, E. ve Özdoğan, J., "Özel Atık İle İlgili AB Direktiflerinin Uyumlaştırılması ve Uygulamaları", Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara, 2007.
- [3] Mang, T. and Dresel, W., "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Almanya, 2007.
- [4] Müjdecı, S.ve Kalelı, H., "Motor Yağı Katkı Maddeleri, Özellikleri ve Etkileşimleri", Sigma 28, 138-149, 2010.
- [5] Taşkıran, Y., "Taşıt Yağlarının Genel Özellikleri, Katıklar ve Sınıflandırma", Madeni Yağlar Sempozyumu, Kimya Mühendisleri Odası, Bursa, 1991, 7-25.
- [6] Giovanna, F.D.,Khlebinskaia, O., Lodolo, A. and Miertus, S., "Compendium of Used Oil Regeneration Technologies", United Nations Industrial Development Organization, Trieste, 2003.

- [7] Baladincz, J., Szabó, L., Nagy, G. and Hancsók, J., "Possibilities for processing of used lubricating oils – part 1", *MOL Scientific Magazine*, 3, 81-86, 2008.
- [8] Viscolube (2011) [Internet]. Available from: <http://www.viscolube.it/tool/home.php?s=0,2,21,49> [accessed May 17, 2011].
- [9] Audibert, F., "Waste Engine Oils: Re-refining and Energy Recovery", Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [10] Ali, M. F., Hamdan, A. J. and Rahman, F., "Techno-economic evaluation of waste lube oil rerefining", *Int. J. Production Economics* 42 (3), 263-273, 1996.
- [11] Earthplatform (2011) [Internet]. Available from: <http://www.earthplatform.com/waste/oil> [accessed May 21, 2011].
- [12] Mortier, R. M., Fox, M. F. and Orszulik, S.T., "Chemistry and Technology of Lubricants", 3rd Ed., Springer, 2009, 440-442.
- [13] FIPA TUNISIA (2011) [Internet]. Available from: <http://www.investintunisia.tn/document/307.pdf> [accessed June 17, 2011].
- [14] IPPC, Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries, European IPPC Bureau, 2003.
- [15] ProkopEngineering (2011) [Internet]. Available from: <http://www.prokop-engineering.cz/hylubeEN.html> [accessed May 25, 2011].
- [16] Kalnes T. N., Shonnard D. R. and Schuppel A., "LCA of a spent lube oil re-refining process", In *Proceedings of the 16th European Symposium on Computer aided process engineering* (Ed. Marquardt W., Pantelides C.), 2006, 713-718.
- [17] Atomic Vacuum Corporation (2011) [Internet]. Available from: <http://www.atomicvacuum.com/waste.html> [accessed June 27, 2011].
- [18] Muller Associates, "Waste oil: reclaiming technology, utilization and disposal (*Pollution Technology Review*)", No. 1666, Westwood, New Jersey, USA Noyes Data Corporation (1989).
- [19] Garap Company (2011) [Internet]. Available from: <http://www.garap.com> [accessed June 28, 2011].
- [20] KBR Company (2011) [Internet]. Available from: <http://www.kbr.com/technologies/process-technologies/residuum-oil-supercritical-extraction/> [accessed June 28, 2011].
- [21] Polish Tribology Society (2011) [Internet]. Available from: <http://www.tribologia.eu/ptt/kaj/kaj11.htm> [accessed June 29, 2011].
- [22] US Environmental Protection Agency (2011) [Internet]. Available from: http://web.epa.ohio.gov/dapc/permits_issued/4514.pdf [accessed June 28, 2011].
- [23] Wolmo (2011) [Internet]. Available from: www.wolmo.com/data/PPT%20FEMD-TECH%2007%20EN.pdf [accessed June 29, 2011].
- [24] Sequoia Energy & Environment Pvt. Ltd. (2011) [Internet]. Available from: <http://sequoia-global.com/re-refining-used-lube-oil.html> [accessed June 29, 2011].
- [25] Chemical Engineering Partners (2011) [Internet]. Available from: <http://www.ceptechnology.com/process-technology/the-cep-process.aspx> [accessed June 29, 2011].
- [26] IES Thermopac (2011) [Internet]. Available from: www.ies-thermopac.com/images/Brochure_Re-refinery.pdf [accessed June 29, 2011].
- [27] Studi Technologie Progetti S.r.l (2011) [Internet]. Available from: http://www.stpitally.eu/pdf/used_lube_oil_presentation2011.pdf [accessed June 29, 2011].
- [28] Butovskii, M. E., "Utilization of spent lube oils", *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 45(5), 385-389, 2009.
- [29] Fauser, F., "Recyclon – a new method of re-refining spent lubrication oils without detriment to the environment", *Conservation and Recycling*, 3, 135-141, 1979.