

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİODİZEL ATIKSULARININ HEGZAN
EKSTRAKSİYONU İLE ARITILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Birgül ERKANTAR

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı : Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL

Haziran 2007

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİODİZEL ATIKSULARININ HEGZAN
EKSTRAKSİYONU İLE ARITILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Birgül ERKANTAR

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜH.

Bu tez 19/06/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr.İ.Ayhan Şengil
Jüri Başkanı

Doç. Dr. Ahmet ALP
Üye

Yrd. Doç. Asude ATEŞ
Üye

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında emeği geçen, çalıőmamı yöneten, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım saygıdeğer hocam Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL' e ve bilgisinden faydalandığım Yrd. Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR' a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen ve laboratuvar çalışması esnasında malzeme temini ve araç teknikleri hususunda yardımcı olan Meral EVCİ' ye, her türlü yardımını gördüğüm Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerine, tezimin yazımı, düzenlenmesi, İngilizce kaynak bakımından bana yardımcı olan eőim Hamza Barıő ERKANTAR' a ve ayrıca Araőtırma Görevlilerine teşekkür ederim.

Saygılarımla
Birgül ERKANTAR

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
BÖLÜM 2.	
BİODİZEL.....	3
2.1. Biodizel ve Bitkisel Yağ.....	3
2.2. Biodizelin Tarihçesi.....	4
2.3. Biodizel Üretimi.....	6
2.3.1. Seyreltme yöntemi.....	6
2.3.2. Mikroemülsiyon oluşturma yöntemi.....	6
2.3.3. Piroliz yöntemi.....	6
2.3.4. Transesterifikasyon yöntemi.....	6
2.3.4.1. Alkol ve katalizörün karıştırılması.....	7
2.3.4.2. Reaksiyon.....	7
2.3.4.3. Ayırma.....	8
2.3.4.4. Alkolün uzaklaştırılması.....	8
2.3.4.5. Gliserin nötralizasyonu.....	9

2.3.4.6. Metil ester yıkama işlemi.....	9
2.4. Biodizel Kalitesi.....	10
2.4.1. Standartları.....	10
2.4.2. Biyobozunabilirlik.....	11
2.4.3. Emisyonları.....	12
2.5. Türkiye'de Kullanımı.....	13
2.6. Dünyada Biodizel.....	15
2.7. Biyomotorin İçin Çevre ve Emniyet Bilgileri.....	17
2.7.1. Akut oral toksite.....	17
2.7.2. İnsanlarda deri irritasyonları.....	17
2.7.3. Akuatik toksite.....	18
2.7.4. Biyolojik parçalanabilirlik.....	18
2.7.5. Alevlenme noktası.....	18
2.8. Yakıt Özellikleri.....	18
2.9. Gliserin.....	27
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOD.....	28
3.1. Deneyin Yapılışı.....	28
3.1.1. Aparatlar.....	28
3.1.2. Reaktifler.....	28
3.1.3. Oda sıcaklığında Hegzan Ekstraksiyonu.....	28
3.1.4. Değişik sıcaklıklarda Hegzan Ekstraksiyonu.....	29
3.1.5. Hegzan Ekstraksiyonundan sonra $KMnO_4$ ile reaksiyon.....	29
3.2. Analiz yöntemleri.....	30
3.2.1. Kimyasal oksijen ihtiyacı tayini.....	30
3.2.2. Yağ gres tayini.....	31
3.2.2.1. Gravimetrik metot.....	31
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL SONUÇLAR.....	32
4.1. Hegzan ile Ekstraksiyon.....	32
4.1.1. İlk pH'ın KOİ ve yağ-gres giderimine etkisi.....	32

4.1.2. Sıcaklığın KOİ ve yağ gres giderimine etkisi.....	35
4.1.3. KMnO ₄ ilavesinin KOİ ve yağ gres giderimine etkisi.....	37
4.1.4. Değişik pH larda KMnO ₄ ilavesinin KOİ ve yağ-gres giderimine etkisi.....	40
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR.....	42
BÖLÜM 6.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	43
KAYNAKLAR.....	46
ÖZGEÇMİŞ.....	48

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AB	: Avrupa birliği
°C	: Sıcaklık
HCl	: Hidroklorik asit
°F	: Fahrenheit
g	: Gram
kg	: Kilogram
LC	: Ölümcül konsantrasyon
lt	: litre
mg	: miligram
Ph	: Asitlik bazlık derecesi
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Transesterifikasyon kimyasal reaksiyonunun şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.2.	Biodizel üretim şeması.....	9
Şekil 2.3.	KOP isimli Türk firmasının ev üretimi için biodizel makinası.....	14
Şekil 2.4.	Yıllara göre dünya biyomotorin üretim miktarı.....	17
Şekil 2.5.	Biodizel motorin karışımı ve yalnız biodizel kullanımı ile yakıtın çözünürlüğü.....	22
Şekil 2.6.	Motorin, metil ester ve kolza yağını yüzey gerilimleri.....	23
Şekil 4.1.	Yağ-gres ekstraksiyonu işleminde, değişik pH değerlerinde KOİ değerleri.....	33
Şekil 4.2.	Yağ gres ekstraksiyon işleminde, değişik pH değerlerinde yağ-gres değerleri.....	33
Şekil 4.3.	pH'daki değişimin KOİ % verim üzerindeki etkisi.....	34
Şekil 4.4.	pH'daki değişimin yağ-gres verimi üzerindeki etkisi.....	34
Şekil 4.5.	Değişik sıcaklık değerlerinde yapılan hegzan ekstraksiyon çalışmalarında KOİ değerleri.....	35
Şekil 4.6.	Değişik sıcaklık değerlerinde yapılan hegzan ekstraksiyon çalışmalarında yağ-gres değerleri.....	36
Şekil 4.7.	Sıcaklık değerlerinde yapılan hegzan ekstraksiyon çalışmalarında KOİ % verim değerleri.....	36
Şekil 4.8.	Değişik sıcaklık değerlerinde yapılan hegzan ekstraksiyon çalışmalarında yağ gres % verim değerleri.....	37
Şekil 4.9.	Hegzan ekstraksiyonundan sonra $KMnO_4$ (mg) ilavesinin KOİ % verim değişimine etkisi.....	38
Şekil 4.10.	Hegzan ekstraksiyonundan sonra $KMnO_4$ (mg) ilavesinin KOİ değişimine etkisi.....	39

Şekil 4.11. Hegzan ekstraksiyonundan sonra KMnO_4 reaksiyonuna pH' ın etkisi.....	41
Şekil 4.12. Hegzan ekstraksiyonundan sonra KOİ verimine pH' ın etkisi.....	41

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Biodizelin Avrupa standartları.....	10
Tablo 2.2. Biodizel ve dizelin emisyonlarının (Life Cycle Emissions) karşılaştırılması.....	12
Tablo 2.3. DIN normuna göre biodizel standardı.....	20
Tablo 2.4. Atıksu bileşimleri.....	25
Tablo 2.5. Atıksuyun tahliyesi için kanalizasyon kullanımındaki şartlar.....	26
Tablo 4.1. Yağ-gres ekstraksiyonu işleminde, değişik pH değerlerinde KOİ, Yağ gres giderme verimleri.....	32
Tablo 4.2. Değişik sıcaklık değerlerinde yapılan hegzan ekstraksiyon çalışmalarında KOİ, Yağ gres giderme verimleri.....	35
Tablo 4.3. Hegzan ekstraksiyonundan sonra $KMnO_4$ ilavesinin KOİ değişimine etkisi.....	38
Tablo 4.4. Hegzan ekstraksiyonundan sonra numunedeki gliserin miktarı.....	39
Tablo 4.5. Hegzan ekstraksiyonundan sonra $KMnO_4$ reaksiyonuna pH' ın etkisi.....	40

ÖZET

Anahtar kelimeler : Ekstraksiyon; Atıksu; KOİ; Yağ gres; Biodizel

Bu çalışmada biodizel atıksularının belirli oranlarda seyreltilerek ekstraksiyon yöntemiyle arıtılabilirliği araştırılmıştır.

Belirli zamanlarda alınan numunelerde KOİ, Yağ gres, pH tayinleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda sıcaklık, pH, $KMnO_4$ miktarı parametreleri değiştirilerek, bunların KOİ, Yağ gres, KOİ % verim, Yağ gres % verim üzerine etkisi incelenmiştir.

Atıksu içindeki KOİ ve yağ gres konsantrasyonunun etkin bir şekilde giderilmesi için hegzan ve $KMnO_4$ kullanıldı. Atıksuyun içerisindeki ilk KOİ ve ilk yağ gres konsantrasyonlarının çok yüksek olmasından dolayı çok iyi arıtma verimi sağlanamamıştır. (% 70).

Birinci bölümde çalışmanın anlam ve önemi üzerinde durulmuştur.

İkinci bölümde biodizel hakkında bilgi verilmiştir.

Üçüncü bölümde biodizel atıksularının özellikleri ve arıtılması konularına değinilmiştir.

Dördüncü bölümde materyal ve metot kısmında yapılan deneysel çalışmalardan ve tayinlerden bahsedilmiştir.

Beşinci bölümde deneysel sonuçlar belirtilmiş ve tablo ve grafiklerle gösterilmiştir. Ayrıca bazı parametrelerin KOİ ve Yağ gres giderimine etkilerinden bahsedilmiştir.

Altıncı bölümde çalışmaların sonuçlarından bahsedilmiştir.

Yedinci bölümde çalışmalar hakkındaki tartışma ve öneriler belirtilmiştir

REDUCING OF BIODIESEL WASTEWATER BY HEXANE EXTRACTION PROCESS

SUMMARY

Key words: Extraction; Wastewater; KOI; Oil grease; Biodiesel; Hexane

In this study we investigated that biodiesel from wastewater may be reduced by hexane extraction process.

KOI, Oil grease, pH have been checked on the samples after the samples had been taken at specific times. In our experimental study, it has been analyzed effect of these parameters on KOI, Oil grease, KOI % capacity, Oil grease by changing of amount of temperature, pH and KMnO_4 parameters.

To reduce effectively KOI and Oil grease in the wastewater, KMnO_4 and hexane have been used. The reducing capacity couldn't be obtained effectively because prior KOI and Oil grease had amount of very much concentration (70 %).

At the first chapter meaning and importance of study has been explained.

At the second chapter information about biodiesel has been given.

At the third chapter reducing process and characteristics of biodiesel wastewater have been explained.

At the fourth chapter in part of material and method experimental studies and designations had been explained.

At the fifth chapter experimental results with chart and graphic have been showed. Also of some parameters, reducing effect on KOI and Oil grease has been mentioned.

At the sixth chapter results have been explained.

At the seventh chapter discussions and suggestions about studies have been represented.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Çevreyi oluşturan temel unsurlar olan hava, su ve toprakta ekolojik bir denge vardır. İnsan dışında tüm canlılar bu doğal ortamda gelişmelerinde bir aksaklık olmadan yaşarlar. Ancak çevresi ile ekolojik uyum içinde bulunmayan tek canlı türü olan insanın yüzyıllardan beri süregelen faaliyeti sonunda tüm ekolojik denge bozulmuştur. Bir başka deyişle insan, gerek kendisi, gerek çevresindeki flora ve faunayı olumsuz yönde etkileyen, çevresini, doğal ekolojik denge ile temizlenemeyecek boyutta kirleten tek canlı türüdür. 16. yüzyıla kadar dünya nüfusunda kayda değer bir artış olmamıştır. Bunu başlıca nedeni, tarımsal üretim potansiyelinin düşük olması, kıtlıkların ve salgınların nüfus artışını kısıtlamasıdır. Bu yıllardan sonra tıpta, endüstride ve tarımdaki gelişmeler doğrudan nüfus artışına yansımıştır. Buna paralel olarak nüfusun gereksinimlerini karşılayabilmek için tarımda ve endüstride 'daha çok üretim ' zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Kuşkusuz 'daha çok üretim ' yapısı ' daha çok artık ve atık' sorununu getirmiştir. Özellikle son 30-40 yıl içinde teknolojiye bağlı olarak üretimde ve tüketimde baş döndürücü hızda olan artışlar ciddi ekolojik denge bozulmalarına yol açmıştır [1-2].

Çevre kirlenmesinin tümüyle ortadan kaldırılması bugün için söz konusu değildir. Tüm çağdaş ve modern yaşamdan vazgeçilmesi halinde kirliliğin artışı duracak ancak bugüne kadar olan kirliliğin birikintisi uzun yıllar devam edecektir. Bu durumda yapılması gereken şey, bir yandan mevcut kirliliği temizlerken öte yandan daha fazla kirlenmenin elden geldiğince önüne geçmektedir [3].

Kirliliği yaratan unsurlar evsel ve endüstriyel atıklardır. İnsan faaliyetleri sonucu ortaya çıkan kirlilikler herhangi bir işlem uygulanmadan doğrudan doğaya verildiğinde 'atık' adını alır.

Atıkların çevre kirliliği yaratmayacak şekilde başka yerlerde değerlendirilmesi veya parçalanarak doğaya verilmesi kuşkusuz en akılcı yöntemdir.

Ancak, özellikle kimya sanayi atıkları bu konuda en büyük sorunu yaratmaktadır. Çevre kirliliğini oluşturan atıklar fiziksel, kimyasal ve biyolojik yollarla ortadan kaldırılabılır ya da çevreyi kirletmeyecek başka formlara dönüştürülebilir. Bu yöntemler, atık maddenin cinsine ve konsantrasyonuna göre tek başlarına kullanılabileceği gibi teknolojik ve ekonomik esaslar çerçevesinde kombine halde de uygulanabilirler [2-4].

Atıkların doğayı kirletmeyecek şekilde ortadan kaldırılmasında üç temel yöntem söz konusudur:

- a) Atıklar konsantre hale getirilip doğadan ayrılabilirler. Bu şekilde nispeten miktarı az, ancak çok zararlı atıklar yeraltına veya okyanusların dibine gönderilebilir. Buradaki tehlike özellikle yeraltına verilen atıkların yeraltı sularına karışarak temiz su kaynaklarını kirletmesidir. Bu yöntem, toplam atık miktarı dikkate alındığında sadece ekonomik olmamakla kalmayıp doğal ekosistemin şu anda kullanılmayan bir bölümünü kirlettiği için etkin bir çözüm yolu değildir.
- b) Atıksu mekanik, kimyasal ve biyolojik yollarla temizlenebilir.
- c) Atıksu doğayı kirletmeyecek şekilde seyreltilerek doğaya verilebilir.

Pek çok durumda son iki yöntem beraberce kullanılır. Bir yerleşim bölgesindeki evsel ve endüstriyel atıksularının temizlenmesi öncelikle atıksuyun bileşimine bağlıdır. Sadece evsel atıksuların olduğu küçük bir yerleşim bölgesindeki kanalizasyon suyunu arıtılması ile endüstriyel atıksularının arıtılma yöntemleri kuşkusuz çok farklı olacaktır [5].

BÖLÜM 2. BİODİZEL

2.1. Biodizel ve Bitkisel Yağ

Alternatif motor yakıtlarının kullanılmasıyla, artan araç sayısına bağlı olarak, tehlike oluşturan, hava kirliliği ve çevresel sorunların azaltılması yönünde önemli aşamalar kaydedilebileceği düşünülmektedir. Bunun yanında, araç sayısı ile orantılı olarak artan enerji ihtiyacının bir kısmının sağlanması da amaçlanmaktadır. Alternatif yakıt olarak üzerinde çalışmalar sürdürülen yakıtlardan biride, bitkisel yağlar ve bitkisel-hayvansal yağlardan elde edilen biodizeldir.

Biodizel yakıtı, kolza yağı, ayçiçeği yağı ve soya yağı gibi saf bitkisel yağlardan, kullanılmış bitkisel yağlardan ve hayvansal yağlardan üretilmektedir. Bu yönüyle biodizelin en önemli özelliklerinden biri olarak, yenilenebilir bir alternatif yakıt olması gösterilebilir[6].

Mevcut dizel yakıtına benzer özellikler gösteren biodizel, dizel motorlarında bazı değişiklikler ve ayarlamalar yapılarak kullanılabilir. Biodizel, direkt olarak motorin yerine kullanılabilir gibi, mevcut motorin yakıtıyla belli oranlarda karışım oluşturularak da kullanılabilir. Biodizel yakıtı, petrol kökenli yakıtlara göre, daha az egzoz emisyonu üretirler, kükürt içermezler. Yakıtın elde edilmesinde, temel madde olarak zirai ürünler kullanıldığı için, birçok ülke tarafından yerli kaynaklarla üretilir.

Saf bitkisel yağların dizel motorlarında direkt kullanılması ile pratikte birçok problem ortaya çıkabilmektedir. Bu problemlerin ana sebebi yanmanın tam olarak sağlanamamasıdır.

Saf bitkisel yağların kullanımı sonucu, enjektör iğnesi tıkanması ve bozulması, aşırı motor birikintisi, yağlama yağı seyrelmesi, piston segmanı sıkışması, silindir yüzeylerinde aşınma, bitkisel yağın polimerizasyonundan dolayı motorda yağlama yağının bozulması gibi arızalar görülebilir[7]. Yukarıda sayılan faktörlerin yanında bitkisel yağ kullanımında, soğuk havada zor çalışma, kötü ateşleme, ateşleme yapılamaması gibi faktörlerde, uzun süreli çalışmalarda ortaya çıkmaktadır.

Bitkisel yağın kimyasal yapısı değiştirilerek, dizel yakıtına (motorin) yakın özellikler taşıyan bir yakıt elde edilebilmektedir. Bu yöntem için en bilinen örnek bitkisel yağın esterleştirilmesidir. Esterleştirme işleminde (transesterification) ; bitkisel yağ, yağ asidi metil esterine dönüştürülür. Bu yöntemle elde edilen yapılar; metil, etil ve bütil esterleridir. Kolza yağı metil ester (RME) bu yolla elde edilen yakıt biodizelin en çok bilinen şeklidir. Motor üreticileri garanti kapsamlarını motorlarda yakıt olarak yağ esterleri kullanılabilir şekilde genişletmektedirler[8].

2.2. Biodizelin Tarihçesi

Biyolojik yakıtların gelişim tarihi teknolojik açıdan çok politik ve ekonomik değişimlere dayanır. Alternatif dizel yakıtı, biodizel, büyük ilgiyi 1970' lerde yaşanan enerji krizi ile tekrar kazanmıştır.

Aslında bitkisel yağların transesterifikasyonu gliserin elde etmek amaçlı olarak 1800'lerden beri uygulanmaktadır. Organik yağlardan transesterifikasyonla üretilen etil esterler, biodizel, ana amaç gliserin elde etmek olduğundan o günlerde yan ürün olarak alınıyordu. Bitkisel yağ ve türevlerinin dizel yakıt olarak kullanımı ise 1900'lerde dizel motorun icat edilişi ile başlar. Rudolf Diesel, dizel motorun mucidi, 1898 de Paris'de Dünya Sergisinde icadını fıstık yağı - ilk biodizel - ile çalıştırarak tanıtmıştır.

Rudolf Diesel ayrıca bir açıklamasında "Dizel motorlar bitkisel yağlarla çalıştırılabilir ki bu durum ülkelerin tarımını geliştirmelerine yardımcı olacaktır." demiştir[9].

Bitkisel yağlar yakıt olarak 1920'lere kadar kullanılmıştır. Bu yıllarda bir tür petrol artığı olan, No2 dizel diye adlandırılan dizel yakıtı gündeme gelmiştir ve dizel motorlar bu yakıtı kullanacak biçime modifiye edilmiştir. Uygun fiyatı, bulunulabilirliği, devlet desteği ile dizel yakıtı olarak petrol dizeli tercih edilmeye başlanmıştır.

İlginç olan bir başka gelişme de II. Dünya Savaşı sırasında Nazi Almanyası ve müttefikleri araçlarında biyokütle yakıtlarını kullanmışlardır. Bu gelişmeye rağmen bio yakıtların kullanımı gelişim gösterememiş, silik kalmıştır.

Bio yakıtların ulaşım sektörü için çok önem kazanacağını düşünen tek kişi Rudolf Diesel değildir. Henry Ford' da otomobilleri dizayn ederken 1908 den sonraki modellerinin etanol kullanımına uyumlu olmasını göz önünde tutmuştur.

Rudolf Diesel ve Henry Ford gibi dizel motorlar üreticilerinin yenilenebilir kaynaklardan üretilen yakıtların geleceğini çok önceden görmelerine rağmen politik ve ekonomik savaşım arasında sektör gereken ilgiyi zamanında bulamamıştır. 1970'lerde yaşanan iki ekonomik krizden ilki 1973 de OPEC'in dünya petrol durumunu kontrol ederek petrol teminini düşürmesi fiyatların yükselmesiyle yaşanmıştır. 1978'de yaşanan ikinci krizle otomobil alıcıları daha çok dizel araçları tercih etmeye başlamışlardır. Biyo yakıt potansiyeline yeniden başvurulmuştur.

1980'lerde, alternatif yakıt olabilecek bitkisel yağların yüksek viskozite sorununun yağların katalizörlerin reaksiyonuyla metil esterlerine, biodizelle, dönüştürülerek giderildiği görülmüştür. 1980 deki bu gelişmeden sonra teknolojinin hızlı değişimi ile bu alanda da yeni prosesler uygulanmaya başlamış ve biodizel ismi telaffuz edilir olmuştur.

Günümüzde yaşanan global iklim değişikliği sorunu, hava ve su kalitesindeki düşüş ve insan sağlığı sorunları yenilenebilir, emisyonlarıyla temiz, çevreci alternatif yakıt biodizel kullanımı hızla hayata geçirmiştir. Günümüzde ekonomik ve politik yaklaşımlar artık fosil kökenli yakıtlara alternatif yakıtları destekler yönde değişmiştir ve biodizel tüm dünya ülkelerinde kabul görmüştür[10].

Ayrıca yaygın kullanım alanına sahiptir. Ülkemizde' de hükümetimiz tarafından yağlı tohumlara verilen destek ve 2004 yılında çıkan kanun ile biodiesel'in vergilerden muaf tutulmasıyla desteklenmektedir

2.3. Biodizel Üretimi

Biyomotorin üretiminde seyreltme, mikroemülsiyon oluşturma, piroliz ve transesterifikasyon yöntemleri çoğunlukla kullanılan yöntemlerdir.

2.3.1. Seyreltme yöntemi

Bitkisel yağlar belli oranlarda diesel yakıtı ile karıştırılarak seyreltilmekte, böylece viskozite değeri belli oranlarda düşürülmektedir. Seyreltme yöntemi uygulamalarında en çok tercih edilen bitkisel yağlara örnek olarak, ayçiçek yağı, soya yağı, aspir yağı, kolza yağı, yer fıstığı yağı, kullanılmış kızartma atık yağları sayılabilir.

2.3.2. Mikroemülsiyon oluşturma yöntemi

Metanol veya etanol gibi kısa zincirli alkollerle bitkisel yağın mikroemülsiyon haline getirilme işlemidir. Böylece viskozite değeri düşmektedir. Bu yöntemin sakıncası, alkollerin setan sayılarının düşük olması nedeniyle emülsiyonun setan sayısının düşük olması ve düşük sıcaklıklarda karışımın ayrışma eğilimi göstermesidir.

2.3.3. Piroliz yöntemi

Moleküller yüksek sıcaklıkta daha küçük moleküllere parçalanmaktadır. Bu yöntem sayesinde viskozite oldukça düşürülmekte, fakat işlemler ilave masraf gerektirmektedir.

2.3.3.4. Transesterifikasyon yöntemi

Bu yöntemde ise bitkisel yağlar, bir katalizör vasıtasıyla alkolle reaksiyona sokularak yeniden esterleştirilmesi işlemidir.

Bu yöntem viskoziteyi azaltmada en etkili yöntemdir. Fakat esterleştirme kimyası zordur. Örnek olarak hint yağında yapılan bir transesterifikasyon işleminde ham hint yağının viskozitesi 100 °F'da 1100 Redwood- saniye iken, transesterifikasyon işleminden sonra aynı sıcaklıkta 74 Redwood saniyeye düşmüştür.

Bitkisel yağlardan transesterifikasyon reaksiyonu (alkoliz) ile biodizel elde edilmektedir. Transesterifikasyon reaksiyonunda yağ, monohidrik bir alkolle (etanol, metanol), katalizör (asidik, bazik katalizörler ile enzimler) varlığında ana ürün olarak yağ asidi esterleri ve gliserin vererek esterleşir. Ayrıca esterleşme reaksiyonunda yan ürün olarak di- ve monogliseridler, reaktan fazlası ve serbest yağ asitleri oluşur. Biodizel üretiminde bitkisel yağ olarak kolza, ayçiçek, soya ve kullanılmış kızartma yağları, alkol olarak metanol, katalizör olarak alkali katalizörler (sodyum veya potasyum hidroksit) tercih edilmektedir. Hayvansal yağlar da biodizel üretiminde kullanılabilir. Üretim teknolojisinde zorluk bulunmamaktadır. Üretimdeki en önemli nokta biodizelin saflık derecesidir. Bu nedenle rafinasyon aşaması önem kazanmaktadır. Biodizel %99 değeri üzerinde saf üretilmelidir[9].

Bu yöntem ile biodizel üretiminde aşağıdaki işlem basamakları takip edilmektedir.

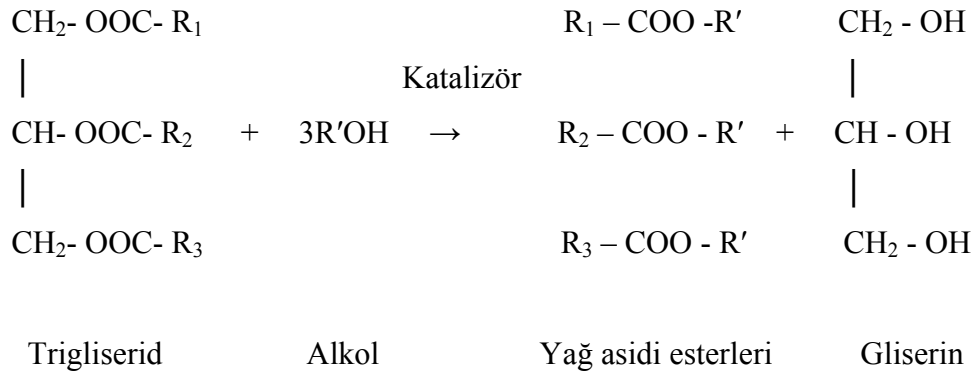
2.3.3.1. Alkol ve katalizörün karıştırılması

Katalizör tipik olarak sodyum hidroksit (kostik soda) veya potasyum hidroksittir. Katalizör standart bir karıştırıcı ve mikser kullanılarak alkol içerisinde çözülür.

2.3.3.2. Reaksiyon

Alkol/katalizör karışımı kapalı reaksiyon kabı içerisine doldurulur ve bitkisel veya hayvansal yağ ilave edilir. Daha sonra alkol kaybını önlemek amacıyla sistem tamamen atmosfere kapatılır. Reaksiyon karışımı, reaksiyonu hızlandırmak amacıyla belli bir sıcaklıkta tutulur ve reaksiyon gerçekleşir. Önerilen reaksiyon süresi 1 ile 8 saat arasında değişmektedir ve bazı sistemler reaksiyonun oda sıcaklığında olmasını gerektirir. Hayvansal veya bitkisel yağların kendi esterlerine tamamen dönüştürülmesinden emin olunmasını sağlamak için normal olarak fazla alkol kullanılır.

Beslemedeki hayvansal veya bitkisel yağların içerisindeki su ve serbest yağ asitlerinin miktarının izlenmesi konusunda dikkatli olunmalıdır. Serbest yağ asiti veya su seviyesinin yüksek olması sabun oluşumu ve gliserin yan ürününün alt akım olarak ayrılması problemlerine neden olabilir.



Şekil 2.1. Transesterifikasyon kimyasal reaksiyonunun şematik gösterimi

2.3.3.3. Ayırma

Reaksiyon tamamlandıktan sonra iki ana ürün gliserin ve biodizeldir. Her biri reaksiyonda kullanılan miktardan arta kalan önemli miktarda metanol içerir. Gerek görülürse bazen reaksiyon karışımı bu basamakta nötralize edilir. Gliserin fazının yoğunluğu, biodizel fazınınkinden çok daha fazla olduğundan bu iki faz gravite ile ayrılabilir ve gliserin fazı çöktürme kabının dibinden kolayca çekilebilir. Bazı durumlarda bu iki malzemeyi daha hızlı ayırmak amacıyla santrifüj kullanılır.

2.3.3.4. Alkolün uzaklaştırılması

Gliserin ve biyomotorin fazları ayrıldıktan sonra her bir fazdaki fazla alkol bir flaş buharlaştırma veya distilasyon prosesi ile uzaklaştırılır ve reaksiyon karışımı nötralize edilir. Gliserin ve ester fazları ayrılır. Her iki durumda da alkol distilasyon kolonu kullanılarak geri kazanılır ve tekrar kullanılır. Geri kazanılan alkol içerisinde su bulunmamalıdır.

2.4.Biodizel Kalitesi

Reaksiyon iyi gerçekleşmemiş ve üretilen biodizelin kalitesi düşükse, 3 çok tehlikeli yapı ortaya çıkabilmektedir: Serbest gliserin, iyi dönüşmemiş yağlar, katalizör. Serbest gliserin ve mono,di ve trigliseridler (iyi dönüşmemiş esterde bulunurlar) enjektör ve valflerde yapışkanimsı birikintiler oluşturacaklardır. Katalizör ise, pompaya zarar verebilir. Bundan dolayı reaksiyonun doğru tamamlanmış olması önem taşımaktadır. Reaksiyonda kullanılan kimyasalların saflığına dikkat edilmelidir. Düzgün bir yıkama yapıldığı takdirde ise, gliserin uzaklaştırılabilir ve kalan katalizör nötralize edilebilir.

Kullanım aşamasındaki biodizelin kalitesi, pH' ının kontrolüyle ya da göz kontrolüyle anlaşılabilir. Kaliteli bir biodizelin pH' ı 7 civarında olmalı, görüntüsü açık kahverengiye çalan temiz bir bitkisel yağın görünümünde olmalıdır. İçerisinde bulanıklık, partikül gibi maddeler bulunmamalıdır[10].

2.4.1. Standartları

Tablo 2.1. Biodizelin Avrupa standartları

		Avusturya	Çek cumhuriyeti	Fransa	Almanya	İtalya	İsviçre	Amerika
Standart / şartlar		ON C1191	CSN 65 6507	Resmi yazı	DIN E 51606	UNI 10635	SS 155436	ASTM PS121-99
Gün		1-Haziran-97	Eylül-98	14-Eylül-97	Eylül-97	21-Nisan-97	27-.Kasım-96	Temmuz-99
Yoğunluk15°C	g/cm3	0.85-0.89	0.87-0.89	0.87-0.90	0.875-0.90	0.86-0.90	0.87-0.90	-
Vizkozite 40°C	mm2/s	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	1.9-6.0
Damıtma 95%	C	-	-	< 360	-	< 360	-	-
Yanma noktası	C	> 100	> 110	> 100	> 110	> 100	> 100	> 100
Donma noktası	C	0/-15	-5	-	0/-10/-20	-	-5	-
Akışkanlık noktası	C	-	-	< -10	-	< 0/< -15	-	-
Sülfür	% kütle	< 0.02	< 0.02	-	< 0.01	< 0.01	< 0.001	< 0.05
Sülfat atığı	% kütle	< 0.02	< 0.02	-	< 0.03	-	-	< 0.02
Oksit atığı	% kütle	-	-	-	-	< 0.01	< 0.01	-

Tablo 2.1' in devamı

Su	mg/kg	-	< 500	< 200	< 300	< 700	< 300	< 0.05%
Cu-korozyonu 3h/50°C		-	1	-	1	-	-	< No.3
Setan .	-	> 49	> 48	> 49	> 49	-	>48	>40
Nötral	mgKOH/g	< 0.8	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.6	< 0.8
Metanol	% kütle	< 0.20	-	< 0.1	< 0.3	< 0.2	< 0.2	-
Ester içeriği	% kütle	-	-	> 96.5	-	> 98	> 98	-
Mono glisid	% kütle	-	-	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8	-
Diglisid	% kütle	-	-	< 0.2	< 0.4	< 0.2	< 0.1	-
triglisid	% kütle	-	-	< 0.2	< 0.4	< 0.1	< 0.1	-
Serbest gliserol	% kütle	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.05	< 0.02	< 0.02
Toplam gliserol	% kütle	< 0.24	< 0.24	< 0.25	< 0.25	-	-	< 0.24
İyot .		< 120	-	< 115	< 115	-	< 125	-
C18:3 ve yüksek doymamış asitler	% kütle	< 15	-	-	-	-	-	-
fosfor	mg/kg	< 20	< 20	< 10	< 10	< 10	< 10	-
Alkali metallere (Na, K)	mg/kg	-	< 10	< 5	< 5	-	< 10	-

Biodizel, dizel ile karışım oranları bazında aşağıdaki gibi adlandırılmaktadır:

1. B5 : % 5 Biodizel + %95 Dizel
2. B20 : % 20 Biodizel + %80 Dizel
3. B50 : % 50 Biodizel + %50 Dizel
4. B100 : %100 Biodizel

Biodizel için EN 14214 Avrupa Birliği Standardı ile ASTM D 6751 Amerikan Standardı yürürlüktedir. Türkiye'de EN 14214 Standardı temel alınarak TSE Standardı hazırlanmaktadır.

2.4.2. Biyobozunabilirlik

Biodizeli oluşturan C16-C18 metil esterleri doğada kolayca ve hızla parçalanarak bozunur, 10,000 mg/l'ye kadar herhangi bir olumsuz mikrobiyolojik etki göstermezler.

Suya bırakıldığında biodizelin 28 günde %95'i, motorinin ise %40'ı bozunabilmektedir. Biodizelin doğada bozunabilme özelliği dekstroza (şeker) benzemektedir.

2.4.3. Emisyonları

Emisyon yönünden yapılan değerlendirmelerde biodizel, motorine oranla daha iyi sonuçlar vermektedir.

Tablo 2.2'de B100 ve B20 emisyonlarının (Life Cycle Emissions) motorin emisyonları ile karşılaştırılması verilmektedir. Biodizel ve dizel- biodizel karışımı kullanımı ile CO, PM, HF, SO_x , ve CH₄ emisyonlarında azalma, NO_x , HCl ve HC emisyonlarında ise artma görülmektedir. Biodizel biyolojik karbon döngüsü içinde fotosentez ile karbondioksiti dönüştürür, karbon döngüsünü hızlandırır, ayrıca sera etkisini artırıcı yönde etkisi yoktur.

Tablo 2.2. Biodizel ve dizelin emisyonlarının (Life Cycle Emissions) karşılaştırılması

Emisyonlar		B20	B100
CO:	Karbonmonoksit	-6.90%	-34.50%
PM:	Partikül Madde	-6.48%	-32.41%
HF:	Hidroflorik Asit	-3.10%	-15.51%
SO _x :	Kükürt Oksitler	-1.61%	-8.03%
CH ₄ :	Metan	-0.51%	-2.57%
NO _x :	Azot Oksitler	2.67%	13.35%
HCl:	Hidroklorik Asit	2.71%	13.54%
HC:	Hidrokarbonlar	7.19%	35.96%

HCl ve HF emisyonları motorin ve biodizel için oldukça düşük seviyede ve kömür emisyonlarından çok daha düşük değerde olup, çevre için asit tehlikesi oluşturmazlar. Biodizelin HC emisyonu, motorininkinden yüksektir.

Bu değer biodizel üretim süreç aşamalarından (yağlı tohumun ziraati ve işlenmesi) kaynaklanmaktadır. Ancak biodizel, motorinden daha düşük HC egzoz gazı emisyonu vermektedir. Egzoz gazı emisyonu yönünden incelendiğinde CO, HC, SO_x, PM emisyonlarının motorinden daha az, NO_x emisyonlarının ise fazla olduğu görülmektedir. NO_x emisyonu katalitik konvertör kullanımı ile azaltılabilir.

2.5. Türkiye'de Kullanımı

Biodizel Türkiye'de mevcut olanaklarla uygulamaya alınabilecek en önemli alternatif yakıt seçeneklerinden biridir. Türkiye'de kara taşımacılığının önemli bölümünde ve deniz taşımacılığında Diesel motorlu taşıtlar kullanılmaktadır. Ayrıca endüstride jeneratörler için önemli miktarda motorin kullanılmaktadır. Petrol tüketimimizin ancak %15'i yerli üretimle sağlanabilmektedir. Petrol ürünleri tüketimi içinde ise, en büyük pay %34 değeri ile motorine aittir. Biodizel kullanımı ile petrol tüketiminde ve egzoz gazı kirliliğinde azalma gerçekleşecektir. Biodizel üretmek ve kullanmak için Türkiye yeterli ve uygun alt yapıya sahiptir. Türkiye'de kolza (kanola), ayçiçek, soya, aspir gibi yağlı tohum bitkilerinin enerji amaçlı tarımı mümkündür. Türkiye hükümetinin aldığı son tasarruf önlemleri kapsamında tarımda sadece kanola ve soya ekimine destek verilme kararı alınmıştır. Kanola ve soya ekimi ek bir bedelle desteklenmektedir. Kışı ılıman geçen bölgelerde kanola ikinci ürün olarak da ekilebilir. Tarımı sorunsuz ve maliyeti buğday ve ayçiçeğinden az olan kanola, Türk çiftçisi için önemli bir kurtarıcı olacaktır. GAP Bölgesi'nde 10 Milyon Dekar alanda sulu tarım olanağı vardır; bölgede pamuk yanı sıra dönüşümlü olarak kanola ve/veya soya ekimi olumlu olacaktır. Çok genel bir hesaplama ile, GAP Bölgesi'nde kanola ve/veya soya ekimi ve biodizel üretimi ile yılda 1.5 Milyon Ton biodizel üretilbileceği söylenebilir[5].

TÜBİTAK tarafından onaylı üretilen biodizel; belediye otobüslerimizde 5 aydır deneme sürecinde kullanılmaktadır. Egzozdan çıkan gaz yağmur suyu ile birleştiiğinde organik gübre olarak doğaya geri dönmektedir.

Otobüslerin çalışmış olduğu güzergahta doğal bitki örtüsünü 3 ayda değişiklik yaratacak ve gelişmesini sağlayacaktır. Londra ve Paris Belediyesi biodizel yakıtını sübvans ederek kullanımını destekleyerek, hava kirliliğini önlemeye çalışmaktadır. Belediyeler Kanununda; yemeklerde kullanılan bitkisel yağların lavabo ve çöpe dökülmesi yasak olup; ayrışımli olarak toplatılması mecburidir. Bitkisel yağlar kanalizasyon sisteminde donarak kanalizasyon sistemini tıkamaktadır. Atık yağların toplanarak biodizel üretiminde ana girdi olarak metil alkol ile % 20 oranında birleştirilerek elde edilen yakıt yenilebilir enerji olarak kabul edildiği için 10 Eylül 2004 tarihli 25579 sayılı Resmi Gazetede yayınlanan Madde 8 ve 9'da tarif edilen ürün olarak geriye kazanımı sağlanmaktadır.



Şekil 2.3. KOP isimli Türk firmasının ev üretimi için biodizel makinası

KOP isimli bir Türk firması, biodizeli evlerde üretebilen makineyi yaparak dünyanın dikkatini üzerinde toplamıştır. Böylece atık yağlar ve tarım ürünlerinden biodizel üreten cihaz sayesinde yüzde 50 yakıt tasarrufu sağlanabilecektir. Bununla beraber akaryakıt istasyonlarında yeni ortaya çıkan çevre dostu biodizel artık evlerde de üretilecektir ve bunun sonucunda da buzdolabı büyüklüğünde yapılan makine sayesinde atık yağlar ve tarım ürünleri anında yakıtı çevrilebilecektir.

Kop Alternatif Enerji Sistemleri Ltd. Şti tarafından üretilen "KOP Biodizel" makinesi tarım sektöründe devrim niteliğindedir. Evlerde kullanılacak ölçülerde üretilen makine özellikle traktör kullanan çiftçilerin yakıt maliyetini neredeyse yarı yarıya düşürmesinin yanında makinenin üreteceği biodizel, otobüs ve kamyonlar için de alternatif yakıt olarak görülmektedir. Buzdolabı boyutunda olan ve 220 volt elektrikle çalışan makine günde 1 ton biodizel üretebilmektedir.

2003'te AB'de alınan bir kararla 2005'den itibaren motorine yüzde 2 oranında biodizel katma zorunluluğu getirildi. Bu oran, 2010 yılında yüzde 5.75'e çıkarılacak ve 2020 yılından itibaren ise biodizelin motorinin içindeki payı yüzde 20 olacaktır.

2.6. Dünyada Biodizel

ABD: eyaletler bazında değişiklik gösteren teşvikler ile üretim maliyetlerinin düşürülmesi amaçlanmakta ve özellikle toplu taşıma hizmeti veren taşıt filolarının alternatif yakıtlarla çalışması için yasal düzenlemeler yapılmaktadır. ABD 'de kullanılan dizel yakıtın içinde %20 oranında biodizel eklenmektedir.

Almanya: Yasal olarak biodizel akaryakıt istasyonlarında başlı başına bir yakıt olarak satılmakta ve tüketim vergilerinden muaf tutulmaktadır. 1900'u aşan sayıda istasyonda yılda 1.600.000 ton mertebesinde satılan biodizel için vergi kredileri uygulaması da yapılmaktadır.

Dünyada birçok ülke, özellikle gelişmiş ülkeler enerji politikaları gereği yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanım paylarını artırma çabasında olduğu için teşvik ve destek programları yasalar çerçevesinde belirlenmekte; örneğin Almanya, Avusturya, Çek Cumhuriyeti, Fransa, İrlanda, İsveç, İtalya, Norveç, Polonya ve Slovakya 'da biodizel yasal olarak vergiden muaf tutulmaktadır.

Fransa: Biodizel için litre başına 0,35 Euro'luk vergi teşviki uygulanmakta ve petrol rafinerilerinde %5 e varan oranlarda karışımlara izin verilmektedir. Fransa'da konutlarda ısınma amacı ile de kullanılan biodizel, yılda 600.000 ton mertebesinde satılmaktadır.

Belçika: Biodizel, akaryakıt istasyonlarında başlı başına bir yakıt olarak satılmaktadır.

Finlandiya, Yunanistan ve Bulgaristan'da hem vergi teşviki uygulanmakta, hem de üreticilere ek teşvikler verilmektedir.

1980' li yıllar ile birlikte özellikle Avrupa' nın çeşitli ülkelerinde küçük çapta da olsa biodizel üretimine başlanmıştır. Başlangıçta biodizel için belli bir norm olmaması ve üretimin şimdiki tekniklere göre ilkel sayılabilecek şekilde yapılması sonucunda pek o kadar da kaliteli olmayan biodizel üretilmiştir.

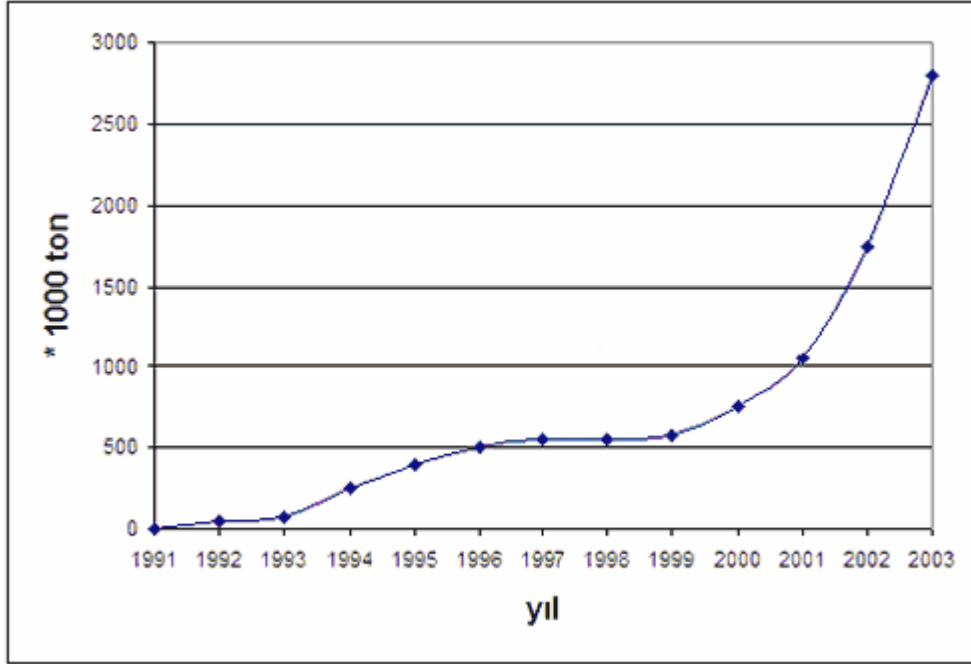
Daha sonra gelişen biodizel teknolojisi ve biodizele bir standart getirilmesi ile üstün kalitede biodizel üretilmiştir. Günümüzde yapılan araştırmalar, incelemeler ve deneyler sonucunda biodizel için Almanya'da DIN 51606 ve A.B.D' de soya bitkisinden elde edilen biodizel için ASTM' nin normları mevcuttur. Bu normlara uygun üretilmiş biodizel sorunsuz bir şekilde kullanılmaktadır. Şu an itibariyle, çoğu büyük ülkeler başta olmak üzere 36' yı aşkın ülkede biodizel üretimi söz konusudur.

Almanya' da yıllık biodizel üretimi 1.200.000 ton civarındadır ve hali hazırda %100 biodizel içeren araç yakıtı 1900'ü aşkın benzin istasyonunda kullanıcıların hizmetine sunulmuştur. Yapılan planlara göre 2005 yılında dizel ihtiyacının %2,2 biodizel ile karşılanacaktır. Bu oranın 2010 yılına kadar belirli oranlarda arttırılarak %10 ve üstü seviyelere çıkarılması hedeflenmiştir. Almanya için geçerli norm DIN 51606 sayılı normdur.

1996 yılından itibaren piyasaya sürülen VW ve AUDI motorlu araçların hepsinde ve Mercedes kamyonlarında biodizel kullanımı tamamiyle serbest bırakılmıştır. Taksi amaçlı kullanılan Mercedes otomobillerde kullanımı da serbesttir. Bunu müteakip diğer markalarda biodizel kullanımını onaylamış ve tamamı ile serbest bırakmıştır.

Avusturya' da yıllık biodizel üretimi 850.000 ton seviyelerine yaklaşmıştır. Ayrıca Avusturya' da ve Almanya' da biodizel için fosil yakıt vergisi alınmamaktadır. Çek Cumhuriyeti'nde irili ufaklı işletmelerde toplam 200.000 ton/yıl civarında üretim söz konusudur. Benzin istasyonlarında %30 biodizel+%70 motorin karışımı Bionafta adı ile daha ucuza satışa sunulmaktadır. Fransa'da ise biodizel üretimi 600.000 ton/yıl üzerindedir. Benzin istasyonlarında %5 biodizel+%95 motorin karışımı kullanıcıların hizmetine sunulmuştur. Bu %5' lik kısım fosil yakıt vergisinden muaftır ve her yıl bu oran arttırılmaktadır. A.B.D'de özellikle Soya bitkisinin yağından biodizel üretimi söz konusudur. ASTM kuruluşunun normlarına uygun biodizel araçlarda yakıt olarak sorunsuz bir şekilde kullanılabilir.

Yapılan planlara göre 2010 yılında enerji ihtiyacının %30'u alternatif enerji kaynaklarından karşılanacaktır. Belçika'da ise yıllık olarak biodizel üretimi 400.000 ton civarındadır. Danimarka'da 150.000 ton/yıl kapasiteli bir işletme ve İspanya'da ise 200.000 ton/yıl kapasiteli bir işletme mevcuttur.



Şekil 2.4. Yıllara göre dünya biyomotorin üretim miktarı

2.7. Biyomotorin İçin Çevre ve Emniyet Bilgileri

2.7.1. Akut oral toksite

Biyomotorin toksik olmayan bir yakıttır ve sofru tuzundan 10 kat daha az toksiktir.

2.7.2. İnsanlarda deri iritasyonları

24 saat süren insan testinde çok hafif iritasyona sebep olduğu belirlenmiştir. İritasyon % 4 sabun-su çözeltisinin etkisinden daha az olmuştur.

2.7.3. Akuatik toksite

96 saatlik ölümcül konsantrasyon (LC) test sonuçların 1000 mg/lt'den büyüktür. Bu seviyelerdeki ölümcül konsantrasyon önemsiz olarak değerlendirilmektedir.

2.7.4. Biyolojik parçalanabilirlik

Biomotorin, motorinine göre 28 günde 4 kat daha hızlı ve kolay parçalanabilmektedir.

2.7.5. Alevlenme noktası

Motorininin alevlenme noktası 175 °F iken biomotorin alevlenme noktası 250-300 °F civarındadır, bu değer taşınım-kullanım ve depolamada emniyet sağlar.

2.8. Yakıt Özellikleri

Saf bitkisel yağ ve biodizel kimyasal yapı bakımından dizel yakıtından farklı özellikler gösterirler. Fakat biodizel fiziksel yönlerden motorine çok yakın özellikler taşır. Bu bakımdan biodizel, direkt olarak ve genellikle dizel motorda çok fazla değişime gerek duyulmadan, motorin yerine alternatif yakıt olarak kullanılabilir.

Bitkisel yağ ve biodizelin motorinle arasındaki en önemli farklılıklardan biri, sahip oldukları yaklaşık %11 oranındaki oksijendir[9]. Ortalama molekül kütlesi motorin ve biodizel için yaklaşık aynı, fakat saf bitkisel yağ için oldukça yüksektir.

Dizel motorların da hava-yakıt karışımı yanma odası içinde gerçekleştirilmekte, dolayısıyla karışım oluşturma yanma verimine ve motor performans parametrelerini etkileyen bir işlemdir.

Biodizel içerdiği oksijen nedeniyle, motorda kullanımı sonucu karışım oluşumu daha iyi olmakta, bunu sonucunda egzoz emisyonlarında azalma görülmektedir.

Biodizel, motorine oranla %10-15 daha az ısı değere sahiptir, fakat %5-7 oranında daha fazla yoğunluğa sahiptir. Düşük ısı değeri sonucu, motor gücü ve torkunda bir miktar düşüş görülebilmektedir. Ancak, yüksek yoğunluk sebebiyle, motorda ısı değere bağlı olarak meydana gelebilecek önemli orandaki güç kaybı kısmen azalır.

Biodizelin viskozitesi, motorine oranla daha yüksektir. (5,65 cst biodizel, 2,80 cst motorin).

Yüksek viskoziteden dolayı, yakıtın püskürtülmesinde damlacık büyüklükçapı etkilenmektedir. Biodizelin viskozitesi, saf bitkisel yağlara oranla çok daha düşüktür (68-75 cst saf bitkisel yağ).

Yakıt olarak biodizelin kullanımında motorine oranla çok daha iyi tutuşma kabiliyeti ortaya çıkmaktadır. Çünkü setan sayısı motorine oranla daha yüksektir (biodizel : 54, motorin : 48).

Saf bitkisel yağın setan sayısı 42 gibi düşük değerler gösterebilmektedir[10]. Yakıtların sahip olduğu setan sayıları, yakıtların yanma karakteristiklerini etkileyen bir özelliktir. Yüksek setan sayılı yakıtların tutuşma kabiliyetleri daha iyi olmaktadır. Bunun sonucunda, dizel motorlarında güç ve emisyon gibi parametreler daha iyi değerler vermektedir. Özellikle, tutuşma gecikmesi süresinin uzamasından dolayı ortaya çıkan dizel vuruntusu gibi bir problem azalmaktadır. Petrol kökenli yakıtlarda olduğu gibi. Biodizel yakıt özellikleri belli standartlar dahilinde olmalıdır .

Tablo 2.3'de Alman DIN normuna göre biodizel yatkında olması gereken özellikler belirtilmektedir.

Tablo 2.3. DIN normuna göre biodizel standardı

Yakıt özelliği	birim	Limit (min)	Limit(max)
Özgül kütle	g/ml	0,875	0,900
Viskozite 15 C	mm/s	3,5	5,0
Parlama noktası	C	100	
CFPP	C		-10
kükürt	Kütle %		0,01
Karbon kalıntısı	Kütle %		0,3
Setan sayısı		49	
kül	Kütle %		0,01
su	Mg/kg		20

Biodizelin yakıt olarak kullanımında, motor parçaları ile uyumu genelde iyi olarak gözlemlenmiştir. Kauçuk ve polimer malzemelerde ise bazı olumsuzluklar saptanmıştır. Biodizelin uzun süreli kullanımında yakıt hatlarında bulunan kauçuk polimer esaslı malzemelerin değiştirilmesi uygun olacaktır. Biodizelin doğal bir çözücü olması, yakıt hatlarındaki malzemelerde bozulmaya yol açmaktadır[11].

Biodizelin dizel motorlarında kullanımında ortaya çıkan olumsuzluklardan biride, yağlama yağını seyrelmesidir. Motor yağı ve biodizelin motor içindeki direkt ilişkisi, yakıt enjeksiyon pompasında ve silindir içerisindeki yakıt enjeksiyonu-yanma işlemi süresince olmaktadır. Araştırmalarda yağlama yağı seyrelmesinin %4-5 oranında olduğunu göstermiştir. En kötü durumda %8 seyrelme olmaktadır[12].

Yağ seyrelmesi motor yaşını büyüklüğü ile veya motorun çalışma süresinin fazlalığıyla artış gösterir.

Piston-silindir arasındaki aşınma ve yağ boşluğunun artması ile daha fazla yakıt yağlama yağına karışır ve sonuçta yağı bozar. Motorinle motor çalışması durumunda, yağlama yağı içine karışan yakıtın büyük bir kısmı kısa bir süre içinde buharlaşır. Çünkü dizel yakıtı, birçok hidrokarbon bileşeninden meydana gelmiştir. Yakıtı

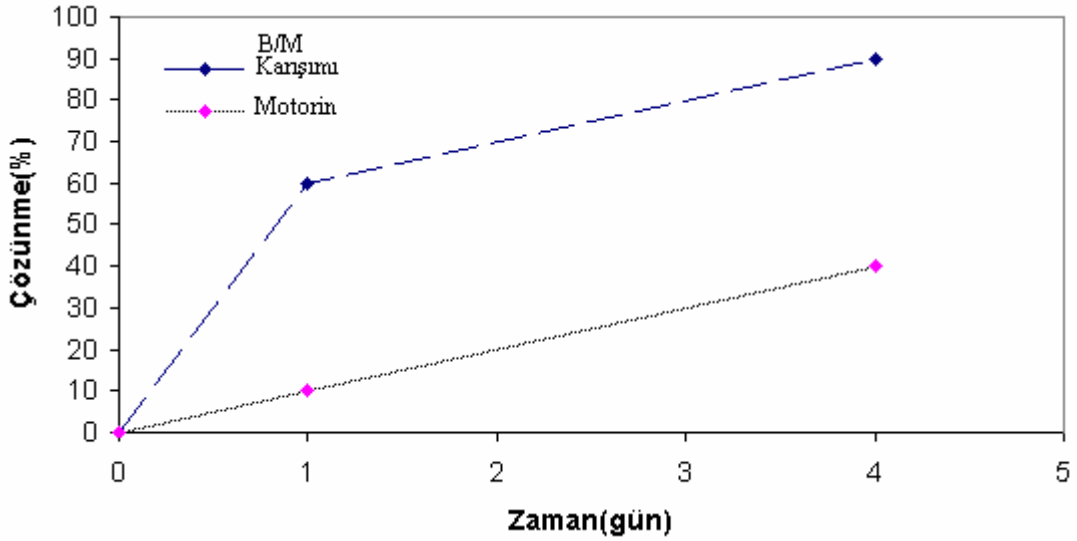
oluşturan bileşenlerin büyük bir kısmı düşük kaynama noktasına sahiptir.(180-360 °C) Biodizel ile çalışma durumunda ise yağlama yağına karışan yakıt kısa sürede buharlaşmaz. Çünkü yakıtı oluşturan ester molekülleri birbirine oldukça benzer özelliklere sahiptir ve kaynama noktaları birbirine yakındır. (360 °C) Yağ içine karışan yakıt motor yağını daha kısa sürede bozulmasına sebep olur.

Motorda oluşan karbon birikintileri, (özellikle emme supabı çevresinde) saf bitkisel yağların yakıt olarak kullanımında sıklıkla görülen bir sorundur. Bu sorun, yakıt olarak saf bitkisel yağ kullanımına oranla az da olsa biodizel kullanımında da görülür.

Biodizelin, soğuk havada çalışma özellikleri motorine oranla daha elverişsiz gözükmektedir. Bunun için uygun biodizel yakıt katkısı veya yakıt ısıtma işlemi gerekmektedir.

Biodizel için soğuk filtre tıkanma noktası (CFPP) -10 °C, motorin için ise -22 °C'dir. Biodizelin kullanımında soğuk havalarda motor çalışması durumunda CFPP noktasının düşüklüğü sebebiyle yakıt akışı motorine oranla daha zor olmaktadır.

Biodizel, tabiatta kolayca çözünebilme özelliğine sahiptir ve zehirleyici değildir. Biodizel bu özellikleri sebebiyle, özellikle çevresel olarak hassas yerlerde kullanım açısından çok önemli bir yakıt olarak görülmektedir. Yapılan araştırmalarda biodizelin motor yakıtına karıştırılmasıyla tabiatta çözünürlüğünün arttığı görülmüştür. Karışım içindeki biodizel oranı arttıkça, su ortamında çözünme oranı da artmaktadır[13]. Biodizel karışımli yakıtın çözünme oranı yalnız dizel yakıtı kullanımına göre, üç kat daha fazla olmaktadır. Birinci günde biodizel ve motorin karışımının çözünme oranı %56,49 iken yalnız motorin yakıtı için bu oran %16,27'dir. Biodizel ve motorin karışımında, biodizelin içindeki yağ asidi mikroorganizmaları, karışımın çözünme oranını yükseltmektedir.



Şekil 2.5. Biodizel motorin karışımı ve yalnız biodizel kullanımı ile yakıtın çözünürlüğü

Saf kolza yağı ve biodizelin yüzey gerilimleri şekil 2.5’de görülmektedir. Bitkisel yağ ve biodizel, damlacık büyüklük dağılımında aynı oluşumu gösterme eğilimine sahiptir. Yapılan püskürtmede damlacık büyüklükleri çapı saf bitkisel yağ ve biodizel için $50\ \mu\text{m}$ - $70\ \mu\text{m}$ arasında olmaktadır. Bu ölçüler motorinle yapılan püskürtmedeki damlacık büyüklüklerine oranla daha fazladır.

Motorin yakıtında maksimum damlacık büyüklük çapı, $50\ \mu\text{m}$ ’dir. damlacık büyüklük çapları enjektör iğnesi çapına göre daha fazladır(iğne çapı; $90\ \mu\text{m}$).

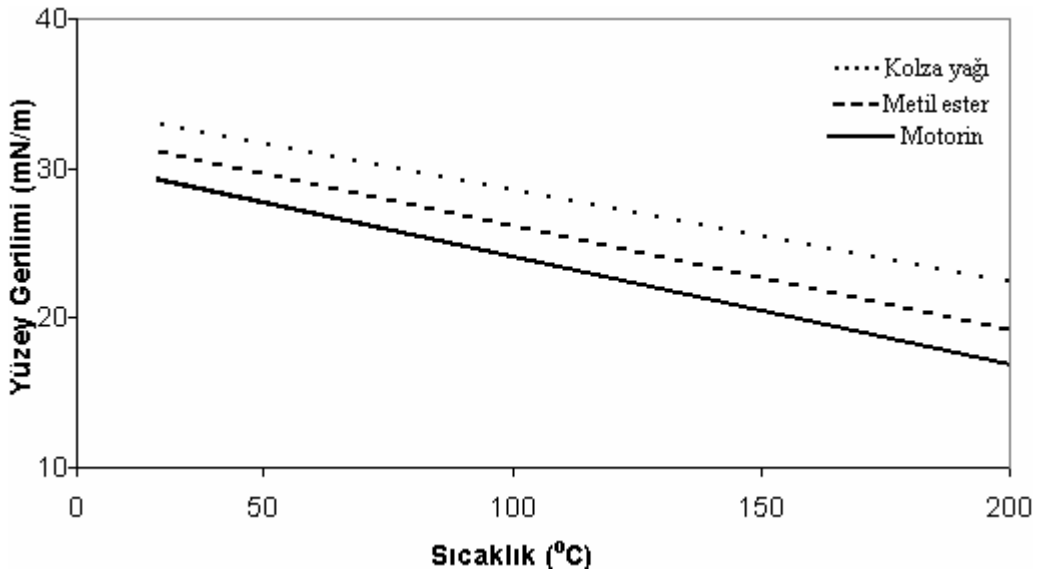
Bu sonuç püskürtme işleminde parçalanmanın yakıtta göre değiştiğini göstermektedir. Yani, damlacık büyüklükleri yakıtların özelliklerinden etkilenmektedirler. Parçalanma işlemini de etkileyen bu özellikler; yüzey gerilimi, yoğunluk ve viskozitedir.

Dizel motorlardaki yakıt olarak kullanımı sonucu motorin, saf koza yağı ve biodizel yakıtının bazı özellikleri şöyledir;

- 1) Motorine oranla daha yüksek yüzey gerilimine sahip olan kolza yağı ve biodizel, aynı yakıt sistemi ve motor koşulları altında enjeksiyon yapıldığında motorine göre daha büyük çapta damlacık büyüklük dağılımı gösterirler.

- 2) Kolza yağı ve biodizel, motorine oranla daha yüksek ısıl kapasiteye sahiptir.
- 3) Kritik sıcaklığa ulaşmak için; motorin 385 °C'ye, biodizel 419 °C ve kolza yağı 492 °C 'ye kadar ısıtılmalarına yetecek miktarda ısıya ihtiyaç vardır.
- 4) 279 °C gibi herhangi bir yakıtın kritik sıcaklığının altındaki bir derecede biodizel ve motorinin buhar basınçları birbirine yakın ve 200 kpa'dır. Bu sıcaklıkta saf kolza yağının buhar basıncı 0,4 kpa'dır.

Bu saptamalara göre kolza yağı ve biodizelin püskürtülmesinde motorine göre büyük çaplı damlacık büyüklük dağılımı ve yüksek ısıl kapasite özelliği ortaya çıkmaktadır. Ancak biodizel, motorine benzer şekilde düşük bir buharlaşma derecesi potansiyeline sahiptir. Buna karşın, kolza yağı buharlaşması şekil 2.6' da görüldüğü gibi daha yüksek sıcaklıklarda olur.



Şekil 2.6. Motorin, metil ester ve kolza yağının yüzey gerilimleri

Yapılan bir çalışmada alkali kataliz transesterleşme yoluyla biodizel üretim tesisinden (BDF) deşarzedilmiş atık suyun biyolojik arıtımı araştırılmıştır. BDF atık suyunun pH'ı yüksek ve içinde fazlaca hegzan özlü yağ ve az miktarda azot konsantrasyonu bulunur.

Bunun sonucunda ise mikroorganizmaların gelişimi engellenir. Buna benzer suların bileşimi mikrobiyal gelişim için uygun olmadığından dolayı BDF atıksuyunun arıtımı zordur.

Yağı azaltabilen bir maya (*Rhodotorula mucilaginosa*) kullanarak mikrobiyolojik arıtımı sağlamak için pH 6.8' e ayarlanır ve bir nitrojen kaynağı olarak (amonyum sülfat, amonyum klorit veya üre) birkaç besin, maya özü, KH_2PO_4 ve $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ atık suya eklenir. Azot kaynağı olarak üre kullanıldığında maya özünün en uygun konsantrasyonu 1 g/l ve C/N oranı 17 ile 18 arasında olmalıdır. Ayrıca BDF atık suyunun içinde bir büyüme engelleyicisi bulunmalıdır ve bu büyüme engelleyicisi, atıksuyun hekzan ekstraksiyonundan sonra bir sulu faz içinde katı içeriğin ölçülmesi yoluyla belirlenecektir. Atıksu içinde 2.14 g/l den daha yüksek bir katı bulunması durumunda mikroorganizmalar yetişemeyecektir. Büyümeyi engellemek için BDF atıksuyu aynı miktarda su ile seyreltilmelidir. Seyreltilmiş BDF atıksuyu içinde yağ giderimi incelenir ve saptanan uygun şartlar altında en iyi sonuç kaydedilir. Bu arıtım sistemi kontrollü olmadığından, gerekli bir sıcaklığa ihtiyaç olmadığından dolayı basittir.

Daha sonra bu sonuçlar BDF atıksuyu için geliştirilmiş biyolojik arıtım sisteminin küçük hacimli BDF üretim tesisleri için kullanışlı olduğunu gösterir[14].

Yapılan diğer bir çalışmada ise biodizel teknolojisinde oluşmuş atık suyun biyolojik arıtımı ve atık ürünlerinin yönetimi üzerinedir. Petrol eksikliği biodizel üretiminin artmasına katkıda bulunmuştur. Biodizel üretimi çevreyi kirleten ağır maddeleri üretir. Biodizel atığı metanol, formaldehit, metil esterler ve türevleri gibi toksik bileşikler içerir. Bu bileşiklerden özellikle reaksiyonundan dolayı formaldehit, klasik atıksu arıtım tesislerinin aktif çamuru için çok tehlikelidir. Fizikokimyasal metotlarla atıksuyun saflaştırılması maliyetlidir buna karşın biyolojik metotlar ekonomik ve bileşenlerin giderimi açısından daha etkili olduğu görülür. Anlatılan çalışmada biodizel üretim teknolojisinin bir ana parçası olarak biodizel atıksuyunu saflaştırma biyoteknolojisi tarif edilir. Saflaştırma işleminin asıl noktası, bahsi geçen toksik bileşiklerin etkili bakteri ve maya mikroorganizmaları içeren uygun biyolojik organizmalar yoluyla azaltılmasıdır.

Biodizel atıksu biyogiderim deneyleri, çok yüklü atıksuyun(COD= 50555 mg oksijen/L) 16 günlük işlem boyunca önemsenmeyecek kadar küçük miktarının azaldığını kanıtlar.

İşlemin teknik ve biyolojik parametreleri teknik bir projeyi ve biyoteknoloji endüstri kuruluşunu teşvik etmek için yardımcı olabilir. Biodizel üretimi gliserin, kolza yağı, potasyum veya sodyum hidroksitleri gibi ürünleri ürettiği için, kompleks yönetim teknolojileri bu atık fazlalıklarının oluşturdukları çevre kirliliği risklerini göze almalıdırlar. Bu ürünlerden faydalanmak için klasik yaklaşımların etkisiz olduğunu görürüz. Fermantasyon, biogaz üretimi gibi teknolojilerin en uygun ve en verimli olduğu hesaba katılmalıdır[15].

İncelediğimiz başka bir çalışmada ise: biodizel üretim işlemi gliserol ve atıksu (az miktarda sodyum hidroksit, sodyum sülfat, sabun ve bol miktarda metanol içeren atıksudur) iki atık akımı ortaya çıkarır. Atıksu bileşimleri tablo 2.4’de gösterilmiştir.

Tablo 2.4. Atıksu bileşimleri

Bileşen	Kütle(kg)	Kütle fraksiyonu
Su	3134.8	0.6952
Metanol	1339	0.2969
Sodyum Hidroksit	1	0.0002
Sodyum Sülfat	9	0.0020
Sabun	25.6	0.0057
Toplam	4509.4	1.00000

Atık suyun tahliyesi için Büyük Vancouver bölgesel yasasına göre 164 nolu kanunda kanalizasyon kullanımında kendine öz şartlar aşağıdaki tabloda gösterilmiştir. Yani tablo 2.5'deki şartlar yerine getirilmelidir.

Tablo 2.5. Atıksuyun tahliyesi için kanalizasyon kullanımındaki şartlar

	Biodizel atıksuyu	Kanalizasyon tahliyesi
Sülfat konsantrasyonu(mg/L)	1859	1500
pH	11.9	5.5-10.5
Metanolün ağırlık %' i	42	Yanıcı ve zehirli değil
Sabun konsantrasyonu(mg/L)	7820	
BOD(mg/L)		500

Atıksuyu boşaltmak için sülfat, sabun ve metanol konsantrasyonu pH yardımıyla düşürülmelidir. Sülfat konsantrasyonunu azaltmak için, sülfat ya bir çökeltme işlemi yoluyla (baryum iyonları ile ve düşük pH' da) yada anaerobik yolla kimyasal işleme sokulmalıdır. HCl asidi gibi bir asidin ilavesiyle pH düşürülebilir.

Yanıcı, ve zehirli olan metanol atıksuyun yaklaşık % 42' sini oluşturur. Bunun için yasak atık olarak tahliye edilmeden evvel kimyasal işleme tabi tutulmalıdır. Yani metanol konsantrasyonu yaklaşık % 5'e indirilmelidir. Metanol giderimi, sübstrat olarak metanol tüketen bakteri ile anaerobik işlem yapılarak giderilebilir. Su içinde çözünebilen sabunun biyolojik oksijen isteği (BOD) bilinmez. Ama deneysel yöntemlerle saptanmasına ihtiyaç vardır. Sabun konsantrasyonu 7820 mg/L olacağından dolayı BOD çok yüksek olacaktır ve azaltılması gerekecektir. BOD reaksiyonu anaerobik yöntemle tamamlanabilir. Kanalizasyon tahliyesi için en etkili işlem, anaerobik yöntemdir. Bu yöntem atıksu içindeki sülfatları, metanolü, sabunu ve BOD' ni giderecektir. Anaerobik yöntem için, ilk olarak bir asidin eklenmesiyle pH nötralize edilmelidir.

Temel transesterifikasyon reaksiyonunda bir ürün olarak gliserol üretilir. Bu ise reaksiyona girmeyen metanol, sodyum hidroksit ve sabun biodizel miktarını içerir. Ayırım % 100 olduğundan dolayı, hidrosiklonlardan sonra kirlilikler bulunacaktır. Eczacılıkta gliserol kullanımını için %90' dan fazla saf olması gerekir.

Bu bir nötralizasyon basamağını ve yıkama yoluyla metanol fazlalığını ve tuzları ayırmayı icap ettirir[16].

2.9. Gliserin

Gliserin bir trihidroksi alkoldür. Sabun endüstrisinde sıvı ve katı yağların sabunlaşması sonucu oluşur.

Gıda, kozmetik, ilaç, tütüncülük ve bu gibi sanayilerde ayrıca patlayıcı madde sanayinde nitrogliserin imalatında kullanılır. Biodizel üretimi sırasında üretim miktarının % 20'sine yakın oranlarda yaklaşık % 60 saflığında gliserin yan ürün olarak alınmaktadır[17-18].

Üretim maliyetini düşüren unsurlar üretim sırasında elde edilen yan ürünlerin (küspe ve gliserin) değerlendirilmesidir.

Özellikle gliserin biodizel üretim maliyetini belirleyen ve tesisin mali faydasını direkt etkileyen bir yan üründür. Gliserinin saflaştırılarak pazarlanması işletmenin kar marjını çok büyük oranlarda artırır. Ayrıca saflaştırma sırasında elde edilen gübrenin de ekonomik değeri vardır. Çoğu biodizel işletmecisi ya gliserini saflaştırıp kozmetik sektörüne satmaktadır yada gliserin saflaştırabilen işletmelere satmaktadır. Gliserin en çok kozmetik sektöründe kullanılmaktadır. Saflık derecesi önemlidir. Gliserinin yakılması da yurtdışında tercih edilen uygulamalar arasındadır. Yanlış gliserin yakıldıktan sonra açığa zehirli gazlar çıktığından dolayı insan sağlığı ve çevreye zararlı etkileri vardır. Bu konuda detaylı araştırmalar yapıp uygun yakma ve havalandırma, baca sistemleri kullanılmalıdır.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOD

3.1. Deneyin Yapılışı

3.1.1. Aparatlar

TFE ayar musluklu 2 L ayırma hunisi

11 cm çap, fitre kağıdı

Su banyosu

Magnetik karıştırıcı

Etüv

Çeker ocak

3.1.2. Reaktifler

n- Hegzan

hidroklorik veya sülfirik asit, 1:1

KMnO₄

Sodyumhidroksit

3.1.3. Oda sıcaklığında Hegzan Ekstraksiyonu

Bu çalışmada Gebze deki bir kuruluştan alınan biodizel atıksuyunun belirli oranlarda seyreltilerek ekstraksiyon yöntemiyle arıtılabilirliği araştırılmıştır.

Alınan numunelerde herhangi bir işlem yapılmadan önce KOİ, yağ-gres ve pH tayinleri yapıldı. 100 mL numune alındı. 50 mL hegzan ilave edilerek magnetik karıştırıcı ile 15 dakika karıştırıldı. Sonra ayırma hunisine koyularak 10 dakika fazların ayrılması için beklendi. Hegzan, yağı bünyesine aldı.

Hegzanın yoğunluğu küçük olduğundan üstteki fazdı. Hunideki karışım ekstrakte edildi. Alttaki fazdan 1 mL alınıp 100 mL'ye seyreltildi. KOİ tayini için kite 1 mL konuldu. Etüv 140 dereceye ayarlandı. Etüvde 2 saat bekletildi. Etüvden çıkan kiti soğuttuktan sonra KOİ için ölçme yapıldı. Yağ gres tayini için kalan 99 mL lik numuneye 30 mL hegzan ilave edildi. 1 dakika çalkalandıktan sonra ayırma hunisine konularak 10 dakika bekletildi. Bu arada küçük bir beher 80 derecelik etüvde 15 dakika bekletildi. Beher desikatöre alınarak 45 dakika soğutuldu. Soğuduktan sonra tartıldı. Ayırma hunisindeki 30 mL hegzan alınıp ilk tartımı alınmış behere konuldu. Çeker ocakta hegzanın tamamı buharlaştırıldı. Beher 80 derecelik etüve alınıp 15 dakika etüvde bekletildi. Etüvden sonra desikatörde 45 dakika bekletildikten sonra son tartımı alındı.

3.1.4. Değişik sıcaklıklarda Hegzan Ekstraksiyonu

100 mL numune alındı. Su banyosunun sıcaklığı 35 °C ye ayarlandı. 50 mL hegzan ilave edilerek magnetik karıştırıcı ile 15 dakika karıştırıldı. Sonra ayırma hunisine koyularak 10 dakika fazların ayrılması için beklendi. Hegzan yağı bünyesine aldı. Hegzanın yoğunluğu küçük olduğundan üstteki fazdı. Hunideki karışım ekstrakte edildi. . Alttaki fazdan 1 mL alınıp 100 mL'ye seyreltildi. KOİ tayini için kite 1 mL konuldu. Etüv 140 dereceye ayarlandı. Etüvde 2 saat bekletildi. Etüvden çıkan kiti soğuttuktan sonra KOİ için ölçme yapıldı. Yağ gres tayini için kalan 99 mL lik numuneye 30 mL hegzan ilave edildi. 1 dakika çalkalandıktan sonra ayırma hunisine konularak 10 dakika bekletildi. Bu arada küçük bir beher 80 derecelik etüvde 15 dakika bekletildi. Beher desikatöre alınarak 45 dakika soğutuldu. Soğuduktan sonra tartıldı. Ayırma hunisindeki 30 mL hegzan alınıp ilk tartımı alınmış behere konuldu. Çeker ocakta hegzanın tamamı buharlaştırıldı. Beher 80 derecelik etüve alınıp 15 dakika etüvde bekletildi. Etüvden sonra desikatörde 45 dakika bekletildikten sonra son tartımı alındı.

3.1.5. Hegzan Ekstraksiyonundan sonra KMnO₄ ile reaksiyon

Katı KMnO₄ ile 50, 175, 700, 1400, 1800 mg tartımlarda ayrı ayrı deneyler yapıldı. Reaksiyonun gerçekleşmesi için 3 saat beklendi. Şeffaf kısım süzülerek ayrıldı.

Dibe çöken katı kısımlar atıldı. KOİ tayini için kite 1 mL konuldu. Etüv 140 dereceye ayarlandı. Etüvde 2 saat bekletildi. Etüvden çıkan kiti soğuttuktan sonra KOİ için ölçme yapıldı. Atıksuyun HPLC cihazı ile analizi yapıldı.

3.2. Analiz Yöntemleri

3.2.1. Kimyasal oksijen ihtiyacı tayini

Suda bulunan organik maddelerin yükseltgenerek CO₂ ve H₂O ya dönüşmesi esnasındaki gerekli oksijenin toplam miktarına göre hesaplanan bir parametredir. Yükseltgenme sırasında organik maddelerdeki C-CO₂, H-H₂O ise NH₃' a sonrada NO₃ 'a dönüşür. KOİ değerleri her zaman BOI₅ değerinden büyüktür. Oksijen ihtiyacını ölçmek için çeşitli yükseltgenler kullanılmıştır. En uygun yükseltgenin potasyum bikromat olduğuna karar verilmiştir. KOİ 3 saatte sonuçlandırılır. potasyum dikromatla yapılan yükseltgenme işleminde %95-%100 arasında bir yükseltgenme gerçekleşir. KOİ tayini için numuneler tercihen cam şişelere konulmalıdır. Analizin yapılması gecikecekse pH < 2 olacak şekilde numune H₂SO₄ ile asitlendirilir. AKM içeren numuneler KOİ tayininden önce çok iyi çalkalanmalıdır. KOİ si yüksek olan sularda KOİ tayininden önce seyreltme yapılır .

İşlem :

KOİ' si 50 mg/L'den fazla olan numunelerden 50 mL alınır. Eğer KOİ 900 mg/L'den fazla ise numune seyreltilir. 1 g civa sülfat eklenir. Çok yavaş bir şekilde 5 mL H₂SO₄ çözeltisi eklenir. 25 mL kadar standart dikromat çözeltisi ilave edilir, karıştırılır. Geri soğutucu takılır. Geri soğutucu üzerinden 70 mL kadar H₂SO₄ çözeltisi ilave edilir. 2 saat kaynatılır, soğutulur. Geri soğutucu saf su ile yıkanır. Karışımın hacmi saf su ile 2 katına seyreltilir. Potasyum dikromatın harcanmayan kısmı DAS ile ferroin indikatöründe titre edilir. Aynı çalışma numunenin hacmiyle eşit saf su reaktiflerle benzer şekilde tekrarlanır ve saf su içinde bir DAS sarfiyatı bulunur. Daha sonra formülle hesaplama yapılır.

3.2.2. Yağ gres tayini

3.2.2.1. Gravimetrik metot

Çözölmüş ya da bulamaç halindeki yağ ve gres sudan ayrıştırıcı bir solvent ile yakın temas yardımıyla ayrıştırılır. Bazı ayrıştırıcılar, özellikle doymamış yağ ve yağ asitleri kolaylıkla okside olurlar; bu sebeple sıcaklık ve solvent buhar deplasmanı hususunda bazı özel önlemler bu etkileri minimize ederek sonuçlandırır. Organik solventler bazı numunelerle karıştırıldıklarında emülsiyon formu oluşturabilirler ki ayrıştırılmaları çok zor olacaktır. Bu metot her emülsiyonu ele almayı da içermektedir. Solvent geri kazanımı tartışılmaktadır. Bununla hem atmosferdeki buhar emisyonu hem de sarfiyatlar aşağıya düşürölebilmektedir

BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR

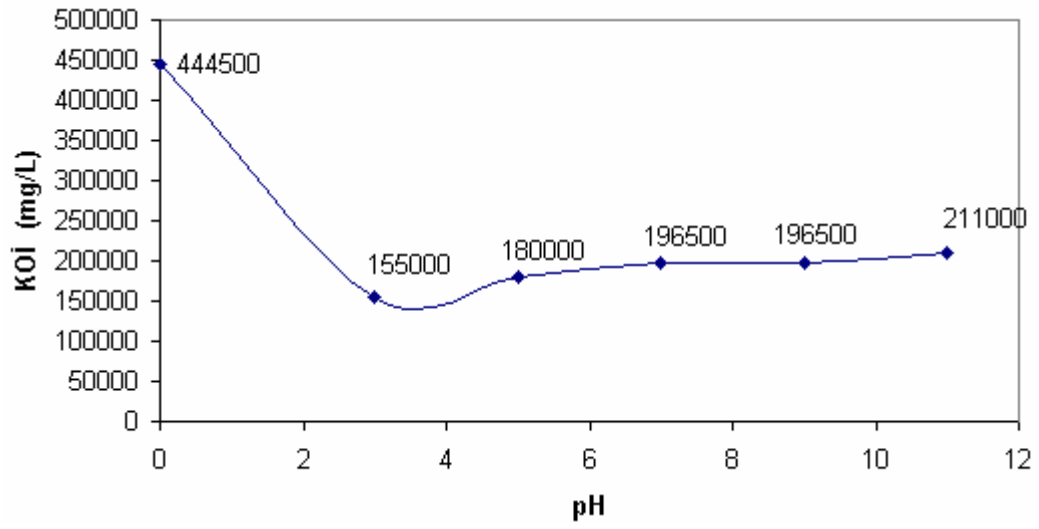
4.1. Hegzan ile Ekstraksiyon

4.1.1. İlk pH'ın KOİ ve yağ-gres giderimine etkisi

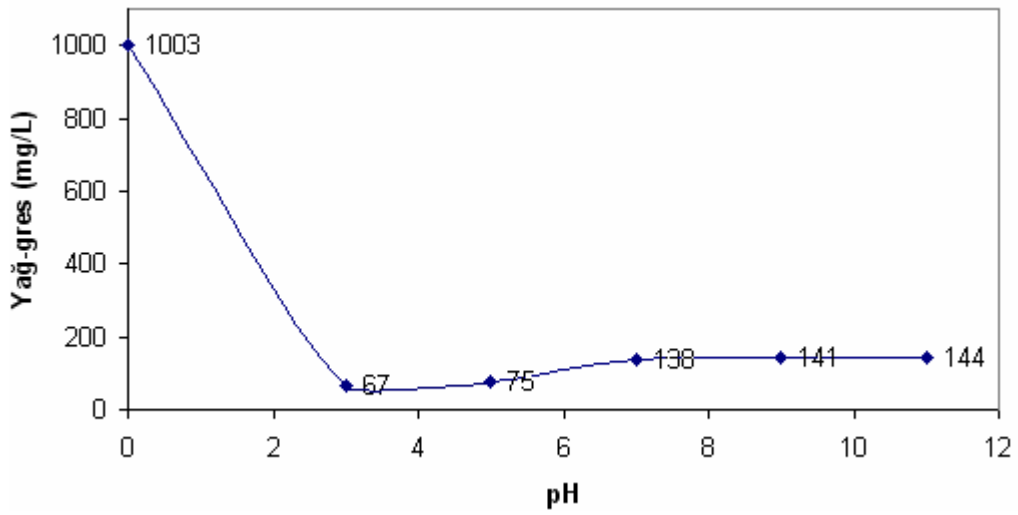
Numunelerin ilk pH'ları 6-7,5 arasındaydı. pH'ın etkisini gözlemek için, her deney için NaOH ya da HCl kullanılarak pH ayarlandı. Tablo 4.1 ve Şekil 4.1- 4.2-4.3-4.4' de pH' daki değişimin KOİ, yağ gres, KOİ giderme verimi ve yağ gres giderme verimi üzerindeki etkileri görülmektedir.

Tablo 4.1. Yağ-gres ekstraksiyonu işleminde, değişik pH değerlerinde KOİ, Yağ gres giderme verimleri (Sıcaklık=20 °C)

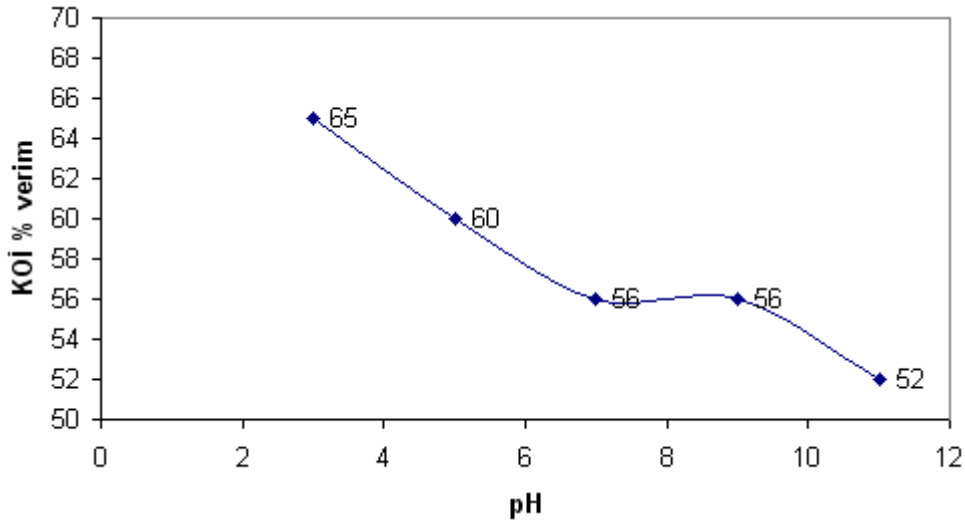
pH	KOİ(mg/L)	Yağ gres(mg/L)	KOİ % verim	Yağ gres % verim
Orijinal numune(7)	444500	1003		
3	155000	67	65	93
5	180000	75	60	92
7	196500	138	56	86
9	196500	141	56	85
11	211000	144	52	84



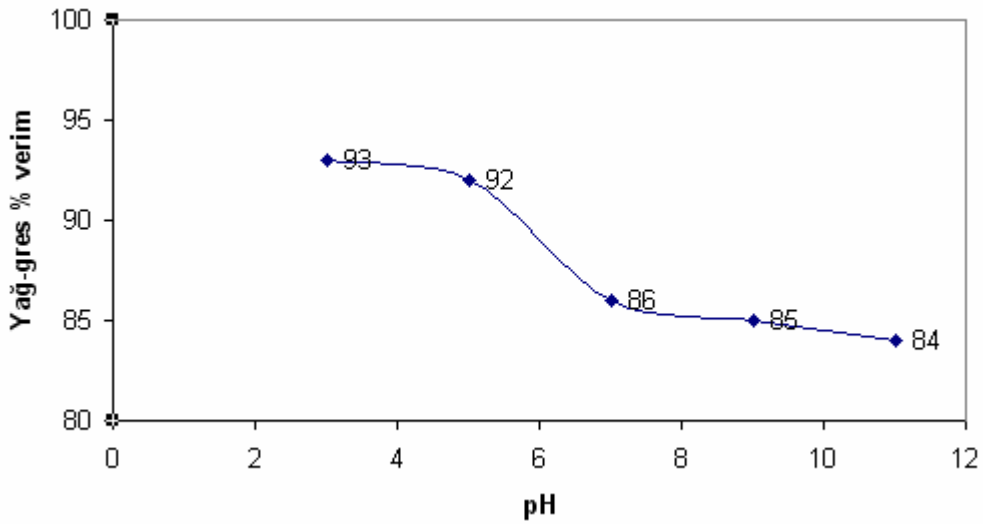
Şekil 4.1. Yağ-gres ekstraksiyonu işleminde, değişik pH değerlerinde KOİ değerleri



Şekil 4.2. Yağ gres ekstraksiyon işleminde, değişik pH değerlerinde yağ-gres değerleri



Şekil 4.3. pH'daki değişimin KOİ % verim üzerindeki etkisi



Şekil 4.4. pH'daki değişimin yağ-gres verimi üzerindeki etkisi

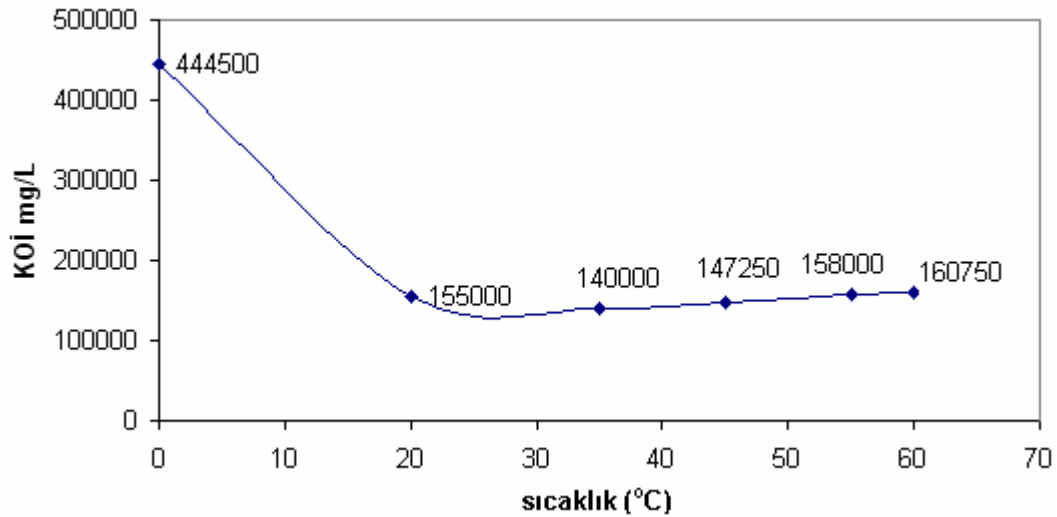
Numuneye hiçbir işlem uygulamadan önce ve hegzan ile ekstraksiyondan sonra KOİ ve yağ-gres değerleri ölçüldü. En yüksek KOİ giderme verimi pH 3-4 arasında gerçekleşti. pH'ın ekstraksiyon prosesinin performansını etkileyen önemli bir parametre olduğu ortaya konuldu. Tablo ve Şekillerden görüldüğü gibi KOİ ve yağ-gres giderme verimleri düşük pH larda daha yüksek olmaktadır. pH düştükçe yağ-gres daha çok yağ asitlerine dönüşmekte ve bu nedenle yağ asitlerinin hegzan ile ekstraksiyonu daha yüksek bir verimde gerçekleşmektedir.

4.1.2. Sıcaklığın KOİ ve yağ gres giderimine etkisi

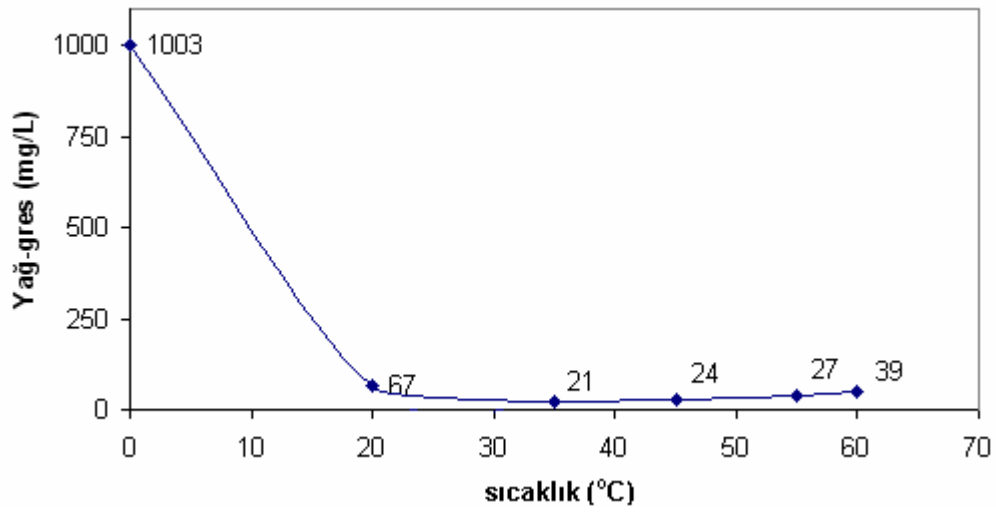
Sıcaklık 35 °C ile 65 °C arasında değiştirilerek bir seri çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda bulunan sonuçlar Tablo 4.2 ile Şekil 4.5-4.6-4.7-4.8' de verilmiştir.

Tablo 4.2. Değişik sıcaklık değerlerinde yapılan hegzan ekstraksiyon çalışmalarında KOİ, Yağ gres giderme verimleri (pH=3)

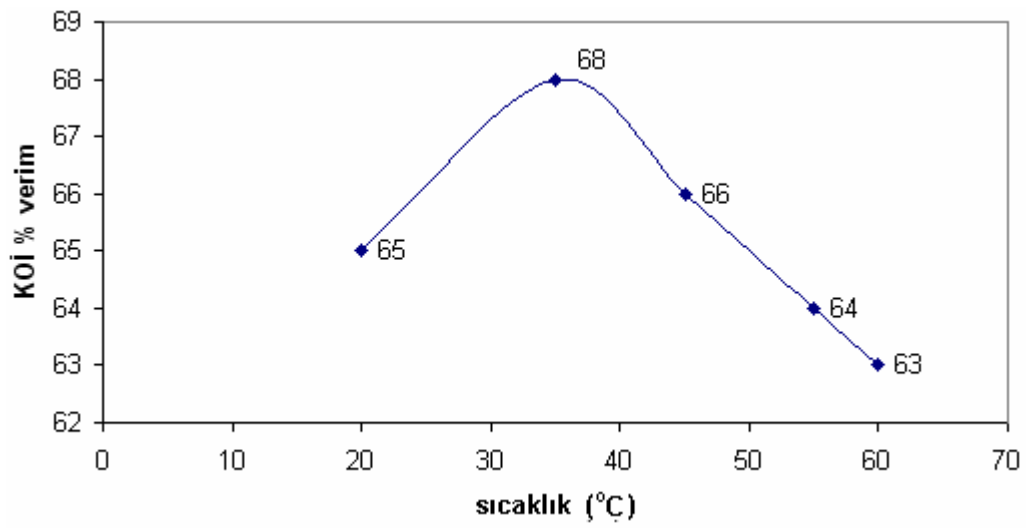
Sıcaklık(°C)	KOİ(mg/L)	Yağ gres(mg/L)	KOİ % verim	Yağ gres % verim
Orijinal numune	444500	1003		
20	155000	67	65	93
35	140000	21	68	97
45	147250	24	66	97
55	158000	27	64	97
60	160750	39	63	96



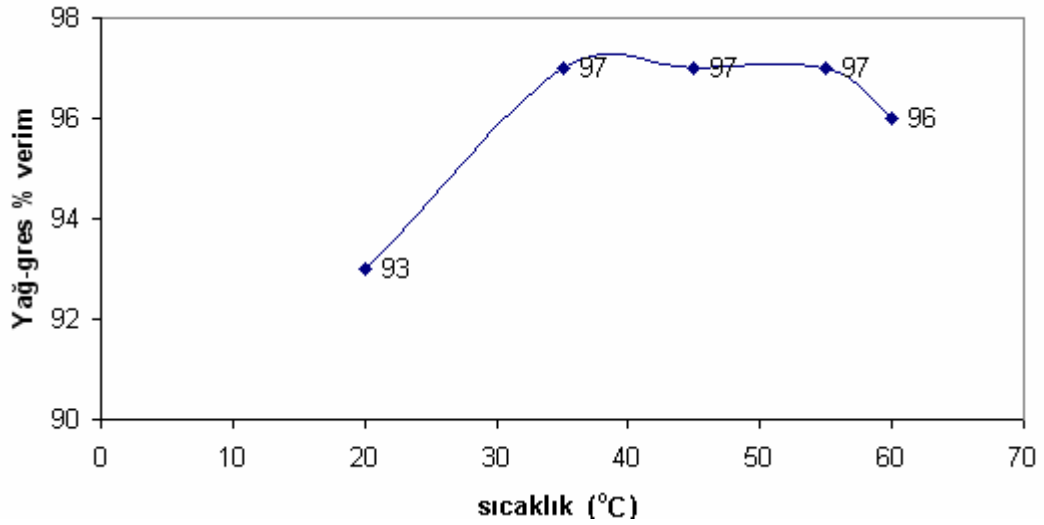
Şekil 4.5. Değişik sıcaklık değerlerinde yapılan hegzan ekstraksiyon çalışmalarında KOİ değerleri (pH=3)



Şekil 4.6. Değişik sıcaklık değerlerinde yapılan hegzan ekstraksiyon çalışmalarında yağ-gres değerleri (pH=3)



Şekil 4.7. Değişik sıcaklık değerlerinde yapılan hegzan ekstraksiyon çalışmalarında KOİ % verim değerleri (pH=3)



Şekil 4.8. Değişik sıcaklık değerlerinde yapılan hegzan ekstraksiyon çalışmalarında yağ gres % verim değerleri (pH=3)

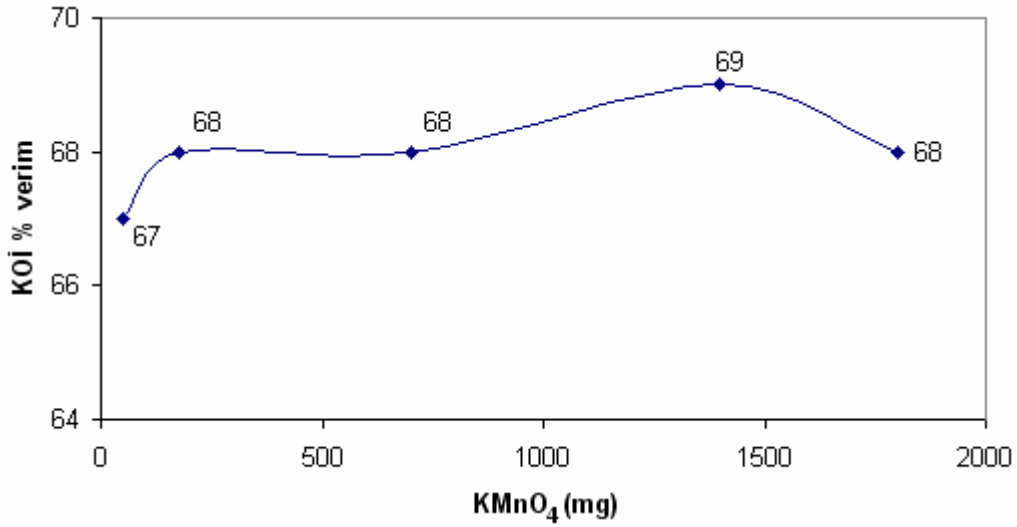
Tablo ve Şekillerde sıcaklığın çok fazla bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Optimum ekstraksiyon sıcaklığı 35 °C dir. Sıcaklık yükseldikçe KOİ ve yağ gres giderme verimleri düşmektedir. Bu durum sıcaklığın artması ile hegzanın çözültiden uzaklaşarak gaz fazına geçmesinden dolayı ortaya çıkmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda çözültide çözülmüş hegzan miktarı daha az olmaktadır.

4.1.3. $KMnO_4$ ilavesinin KOİ ve yağ gres giderimine etkisi

Biodizel atıksuyunda hegzan ekstraksiyonu yapıldıktan sonra numunelere katı halde $KMnO_4$ ilave edilmiştir. Reaksiyon için üç saat beklenmiştir. $KMnO_4$ ilavesinin KOİ giderimine etkisi Tablo 4.3 ve Şekil 4.9-4.10' da verilmiştir. Tablo 4.4' deki değerler, hegzan ekstraksiyonu ve $KMnO_4$ ilavesinden sonraki gliserin miktarlarını göstermektedir.

Tablo 4.3. Hegzan ekstraksiyonundan sonra KMnO_4 ilavesinin KOİ değişimine etkisi (pH=3, Sıcaklık=20 °C, Süre=3 saat)

KMnO_4(mg)	KOİ(mg/L)	KOİ % verim
Orijinal numune	444500	
Hegzan ekstraksiyonundan sonraki numune	155000	65
50	142500	67
175	142000	68
700	141000	68
1400	139000	69
1800	140000	68



Şekil 4.9. Hegzan ekstraksiyonundan sonra KMnO_4 (mg) ilavesinin KOİ % verim değişimine etkisi (pH=3, Sıcaklık=20 °C)

Hegzanla ekstraksiyondan sonra numunede önemli bir miktarda gliserin kalmaktadır. Bu durum Tablo 4.4' de de görülmektedir. Gliserinin numuneden ekstrakte edilememesi nedeniyle numunenin KOİ değeri ekstraksiyondan sonrada yüksek olmaktadır.

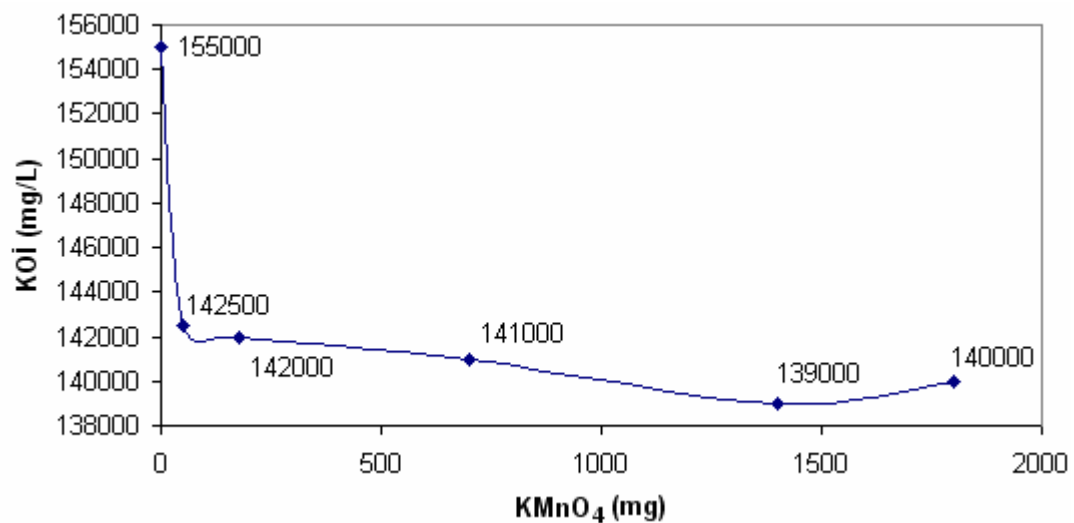
Gliserinin oksidasyonla numuneden uzaklaştırılabilmesi için KMnO_4 ilavesinin etkisinin olup olmayacağı araştırılmıştır. Katı KMnO_4 ile gliserin aşağıdaki reaksiyona girer.



Bu reaksiyon sonucunda gliserin, CO_2 ve H_2O ya kadar okside olabilmektedir. Ancak bilinen bu reaksiyonun sulu ortamda ne kadar gerçekleşeceği konusunda literatürde bir bilgi mevcut değildir. Çalışmalarda hegzan ile ekstrakte edilmiş numunelere değişik miktarlarda KMnO_4 ilave edilerek gliserinin hangi oranda giderilebildiği araştırılmıştır.

Tablo 4.4 Hegzan ekstraksiyonundan sonra numunedeki gliserin miktarı (pH=175 mg/L KMnO_4 , pH=4)

	% gliserin	Mg gliserin/L
Hamsu	% 1,04	10400
Hegzan	% 0,93	9300
KMnO_4	% 0,8	8000



Şekil 4.10. Hegzan ekstraksiyonundan sonra KMnO_4 (mg) ilavesinin KOİ değişimine etkisi (pH=3, Sıcaklık=20 °C)

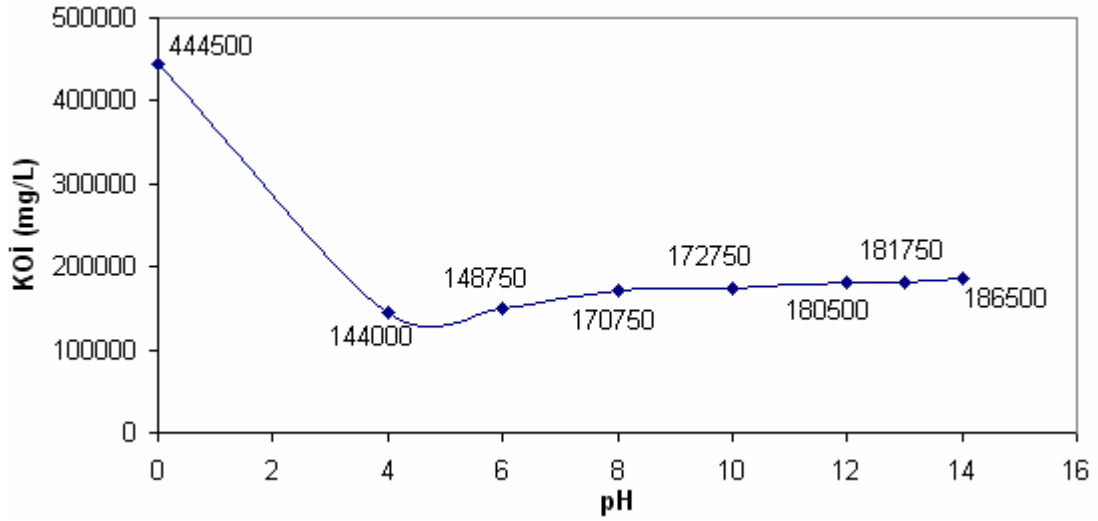
Tablo 4.3-4.4 ve Şekil 4.9-4.10' dan görüldüğü gibi KMnO_4 ilavesinin KOİ giderimine fazla bir etkisi olmadığı görülmektedir. Bu durum sulu fazda KMnO_4 ile gliserinin reaksiyona girmediğini göstermektedir.

4.1.4 Değişik pH larda KMnO_4 ilavesinin KOİ ve yağ-gres giderimine etkisi

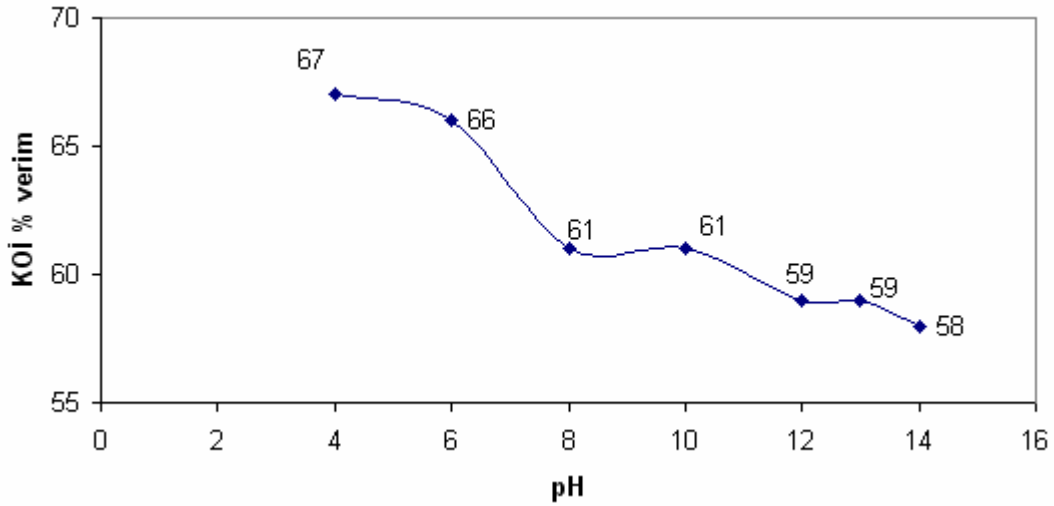
Tablo 4.5 ve Şekil 4.11-4.12' de KMnO_4 ilavesinde pH 'ın etkisi incelenmiştir. Tablo 4.5 ve Şekil 4.12' de görüldüğü gibi pH 7-8 arasında giderme verimi yüksektir. Daha fazla pH artışının çok fazla etkisi olmadığı görülmektedir.

Tablo 4.5. Hegzan ekstraksiyonundan sonra KMnO_4 reaksiyonuna pH' ın etkisi ($\text{KMnO}_4=175$ mg, süre=3 saat, sıcaklık=20 °C)

pH	KOİ(mg/L)	KOİ % verim
Orijinal numune	444500	
4	144000	67
6	148750	66
8	170750	61
10	172750	61
12	180500	59
13	181750	59
14	186500	58



Şekil 4.11. Hegzan ekstraksiyonundan sonra KMnO_4 reaksiyonuna pH' ın etkisi ($\text{KMnO}_4=175$ mg, süre=3 saat, sıcaklık=20 °C)



Şekil 4.12. Hegzan ekstraksiyonundan sonra KOİ verimine pH' ın etkisi ($\text{KMnO}_4=175$ mg, süre=3 saat, sıcaklık=20 °C)

Tablo 4.5 ve Şekil 4.11–4.12' den görüldüğü gibi KMnO_4 reaksiyonu düşük pH' larda daha yüksek bir verimle gerçekleşmektedir. Reaksiyon (1)' den görüldüğü gibi, ürün olarak açığa çıkan K_2CO_3 açığa çıkmaktadır. Bu madde düşük pH değerlerinde çözeltildeki protonu tutarak, CO_2 oluşuncaya kadar ayrışır. Bunun sonucunda reaksiyon sağa kayar.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR

Biodizel atıksularında ekstraksiyon yönteminin KOİ ve yağ gres giderimini başarılı bir şekilde sağladığı anlaşılmıştır. Hegzan ve KMnO_4 kullanılarak atıksudaki KOİ ve yağ gres giderilmesi pH, sıcaklık, KMnO_4 miktarına bağlıdır.

Bu çalışmada KOİ değeri 20.000 mg/L olan biodizel atıksuyu için,

1. Optimum pH=3 olarak belirlenmiştir. Bu pH değerinde yağ gres düşük, KOİ giderme yüksektir.
2. Optimum sıcaklığın 35°C olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın fazla bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Sıcaklık yükseldikçe KOİ ve yağ gres giderme verimleri düşmektedir.
3. Kendi pH'ı ve 60°C sıcaklık için en yüksek KOİ ve yağ gres giderme verimi 175 mg/L KMnO_4 olarak tespit edilmiştir.
4. 175 KMnO_4 ilavesinde en iyi pH 7.5 da gerçekleşmiştir. Daha fazla pH artışının çok fazla etkisi olmadığı tespit edilmiştir.
5. Sonuçlar KOİ ve yağ gres giderme verimlerinin genelde % 70 den fazla olduğunu göstermiştir.
6. Hegzanla ekstraksiyondan sonra numunede önemli bir miktarda gliserin kalmaktadır. Gliserinin numuneden ekstrakte edilememesi nedeniyle numunenin KOİ değeri ekstraksiyondan sonrada yüksek olmaktadır. Bu nedenle çok iyi verim değerleri elde edilememektedir.
7. KMnO_4 reaksiyonunun sulu ortamda yapılmasından dolayı verimde düşüklük olmuştur.

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Atıksudaki KOİ ve yağ gresin ekstraksiyon yöntemiyle giderilmesi işlemini pH, sıcaklık, $KMnO_4$ miktarı etkiler. Yapılan deneysel çalışmalarda bu parametrelerin optimum değerleri bulunmaya çalışılmıştır. Bu parametrelerin KOİ ve yağ gres giderme verimlerine etkisi incelenmiştir.

1. pH'in etkisi

pH'in KOİ ve yağ gres giderimine etkisini gözlemek için pH=3 ; pH=5 ; pH=7 ; pH=9 ; pH=11 değerlerinde çalışıldı. En yüksek KOİ giderme verimi pH 3-4 arasında gerçekleşti. Bu pH da yağ gres giderme verimi düşüktür. pH arttıkça yağ gres giderme verimi düşmüştür. pH'in ekstraksiyon prosesinin performansını etkileyen önemli bir parametre olduğu ortaya konuldu. KOİ ve yağ-gres giderme verimleri düşük pH larda daha yüksek olmaktadır. pH düştükçe yağ-gres daha çok yağ asitlerine dönüşmekte ve bu nedenle yağ asitlerinin hegzan ile ekstraksiyonu daha yüksek bir verimde gerçekleşmektedir. Optimum pH değeri 3,5 bulundu.

2. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın KOİ ve yağ gres giderimine etkisini gözlemek için pH=3 de çalışıldı. Sıcaklığın çok fazla bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Optimum ekstraksiyon sıcaklığı $35^{\circ}C$ dir. Sıcaklık yükseldikçe KOİ ve yağ gres giderme verimleri düşmektedir. Bu durum sıcaklığın artması ile hegzanın çözüldüğüden uzaklaşarak gaz fazına geçmesinden dolayı ortaya çıkmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda çözüldüğü çözülmüş hegzan miktarı daha az olmaktadır.

3. KMnO_4 miktarının etkisi

KMnO_4 miktarının KOİ ve yağ gres giderimine etkisini gözlemek için 60°C de sıcaklık ve kendi pH'ında çalışıldı. Gereken optimum KMnO_4 miktarı, 175 mg/L olarak belirlendi.

Hegzanla ekstraksiyondan sonra numunede önemli bir miktarda gliserin kalmaktadır. Gliserinin numuneden ekstrakte edilememesi nedeniyle numunenin KOİ değeri ekstraksiyondan sonrada yüksek olmaktadır. Gliserinin oksidasyonla numuneden uzaklaştırılabilmesi için KMnO_4 ilavesinin etkisinin olup olmayacağı araştırılmıştır. Katı KMnO_4 ile reaksiyonu sonucunda gliserin, CO_2 ve H_2O ya kadar okside olabilmektedir. Ancak bilinen bu reaksiyonun sulu ortamda ne kadar gerçekleşeceği konusunda literatürde bir bilgi mevcut değildir. Çalışmalarda hegzan ile ekstrakte edilmiş numunelere değişik miktarlarda KMnO_4 ilave edilerek gliserinin hangi oranda giderilebildiği araştırılmıştır. KMnO_4 ilavesinin KOİ giderimine fazla bir etkisi olmadığı görülmektedir. Bu durum sulu fazda KMnO_4 ile gliserinin reaksiyona girmediğini göstermektedir.

4. KMnO_4 ilavesine pH'ın etkisi

KMnO_4 ilavesine pH'ın etkisinin KOİ ve yağ gres giderimine etkisini gözlemek için 175 mg/L KMnO_4 ile çalışıldı. pH 7-8 arasında optimum giderme olduğu belirlendi. . Daha fazla pH artışının çok fazla etkisi olmadığı görülmektedir.

Bu çalışma sonucunda; biodizel atıksularını ekstraksiyon yöntemiyle arıtmak isteyenlere aşağıdakiler önerilmektedir:

Çok yüksek miktarda KOİ ve yağ gres içeren atıksuları arıtmak isteyenler, % 50 den fazla KMnO_4 miktarının KOİ ve yağ gres giderme verimi sağladığı için ekstraksiyon yöntemini rahatlıkla kullanabilirler.

Düşük enerji tüketimi ile daha fazla miktarda atıksu arıtmak isteyenler hegzan ile ekstraksiyon yöntemini kullanabilirler.

Biodizel atıksuyu biyolojik arıtma ile de arıtılabilir. Formaldehit, klasik atıksu arıtım tesislerinin aktif çamuru için çok tehlikelidir. KOI ve yağ gres belli değerlere düşürüldükten sonra biyolojik arıtmayla daha yüksek verimler elde edilebilir.

Fizikokimyasal metotlarla atıksuyun saflaştırılması maliyetlidir. Buna karşın biyolojik metotlar ekonomik ve bileşenlerin giderimi açısından daha etkili olduğu görülür. Önce biyolojik arıtma yapıp, yağı azaltan bir bakteri kullanılarak yüksek yağ gres içeriği azaltıldıktan sonra ekstraksiyon yöntemi uygulanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] HAKTANIR, K., “ Çevre Kirliliği “ , A.Ü. Ziraat Fakültesi Teksir No.140, s.128, Ankara,1987.
- [2] HALKMAN, a.k., “ Tarım Mikrobiyolojisi “ , A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları No.1214, s.82, Ankara,1991
- [3] ANONYMOUS., “ Türkiye'nin Çevre Sorunları “ , Türkiye Çevre Sorunları Vakfı Yayını, s.336, Ankara,1983
- [4] AKTAN, G., “Mikroorganizmalar Yolu ile Atıkların Temizlenmesi ve Değerlendirilmesi “ “ Endüstriyel Mikrobiyoloji “, İ.Ü. Vakfı Bayda Yayınları, s.418, İstanbul,1983.
- [5] USLU, O., TÜRKMAN, A., “ Su Kirliliği ve Kontrolü “ , T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Eğitim Dizisi, No.1,s.364, Ankara,1987
- [6] PELKMANS, L., “ Biodiesel Practical Experiences and Recommendations for Market Applications “, 3th European Motor Biofuels Forum, Brüksel, 10-13 Ekim, 1999
- [7] CZERWINSKI, J., “ Performance of HD-DI Diesel Engine With Addition of Ethanol and Rapeseed Oil “, SAE Paper 940545, 1994
- [8] MITTELBACH, M., POKITS, B., SILBERHOLZ, A., “ Production and Fuel Properties of Fatty Acid Methyl Esters From Used Frying Oil 1 “ National Biodiesel Board, 1993.
- [9] SCHUMACHER, L.G., FOSSEEN, D., BORGELT, S.C., “ 6V-92 TA DDC Engine Exhaust Emission Tests Using Methyl Ester “ ,Bioresource Technology,1995
- [10] SHARP, C.A., “ Exhaust Emissions and Performance of diesel Engines With Biodiesel Fuels “, National Biodiesel Board, 1998.
- [11] SCHUMACHER, L.G., “ Reseach Needs Resulting From Experiences of Fueling of Diesel Engines with Biodiesel “, Third Liquid Fuel Conference, TNP.207-216, Nashville, 15-17 Eylül, 1996.
- [12] PAULTON, M.L., “ Alternative Fuels for Road Vehicles “, Computational Mechanics Publications, Southampton, 1994.

- [13] ZHANG, X., PETERSON, C.L., REECE, D., “ Biodegradability of Biodiesel in the Aquatic Environment “ , National Biodiesel Board, 1995.
- [14] SUEHARA, K.I., KAWAMOTO, Y., FUJII, E., “ Biological Treatment of Wastewater Discharged From Biodiesel Production Plant with Alkali-Catalyzed Transesterification”, Journal of Bioscience and Bioengineering, vol. 100, No.4, 437-442, 2005
- [15] KOZBIAL, A., KASZYCKI, P., JULIZEVKI, T., KOLOCZEK, H., “Biological Treatment of Wastewater Generated in Biodiesel Technology and Management of Waste Products”, Zaklad Obslugi Technicznej Stacji Paliw, 30-220, Poland
- [16] LIM, J., “The Design of a Portable Biodiesel Plant”, Departman of Chemical and Biological Engineering, April 12, 2005
- [17] ACAROĞLU, M., “Alternatif Enerji Kaynakları”, Atıksu Yayın Dağıtım, İstanbul, 2003
- [18] KARAOSMANOĞLU, F., “Biyomotorin ve Türkiye”, İstanbul, 2004
- [19] CLESCERİ, L.S., GREENBERG, A.E., EATON, A.D., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater , 20th Edition, 1998.

ÖZGEÇMİŞ

Birgöl Erkantar 1981 yılında Kocaeli’ de doğdu. İlkokulu M.Kemal Paşa İlkokulunda, Orta okulu Zübeyde Hanım İlköğretim Okulunda, Lise öğrenimini Ali Dilmen Lisesinde tamamladı. 1998 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne girdi. 2004 yılında Sakarya Üniversitesi mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans öğrenimine başladı.