



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**ATIK YAĞLARDAN ÜRETİLEN
BİYODİZELİN VE BİYODİZEL ÜRETİM
ATIĞI OLAN YIKAMA SUYUNUN
KARAKTERİZASYONU**

Müberra Nur KILIÇARSLAN

YÜKSEK LİSANS

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Müberra Nur KILIÇARSLAN tarafından hazırlanan “Atık Yağlardan Üretilen Biyodizelin ve Biyodizel Üretim Atığı Olan Yıkama Suyunun Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 09/ 07/ 2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU

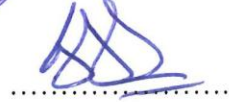

Danışman

Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Selim DOĞAN

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Hakan KARABÖRK
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 18201022 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.


Müberra Nur KILIÇARSLAN
Tarih: 09.07.2019

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

ATIK YAĞLARDAN ÜRETİLEN BİYODİZELİN VE BİYODİZEL ÜRETİM ATIĞI OLAN YIKAMA SUYUNUN KARAKTERİZASYONU

Müberra Nur KILIÇARSLAN

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

2019, 62 Sayfa

Jüri

**Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN
Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU
Dr. Öğr. Üyesi Selim DOĞAN**

Çevre için oldukça zararlı olan atık yağların yararlı bir amaç olan biyodizel için kullanımı her ne kadar çevreci bir çözüm olsa da bu işlem sırasında açığa çıkan atıkların da kirlilik seviyelerinin değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle üretilen biyodizellerin özelliklerinin belirlenmesi ve atık yıkama sularının kirletici parametreler açısından değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir: İlk olarak, evsel atık kıyartma yağından üç farklı katalizör kullanılarak üretilen biyodizel ve yıkama suyunun laboratuvar ortamında karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Atık kıyartmalık yağlardan biyodizel üretimi için alkol olarak metanol ve katalizör olarak NaOH, KOH, MgO kullanılmıştır. İkinci aşamada, alkol olarak metanol ve katalizör olarak KOH'ın farklı oranlarını, farklı reaksiyon sürelerini ve sıcaklık şartlarını içeren deney tasarımı ile 30 adet deney seti oluşturulmuştur. Üretilen her biyodizel için sulu ve kuru yıkama yapılmıştır. Biyodizelin sulu yıkama işleminden sonra oluşan yıkama suyuna kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), fosfat (PO₄), sülfat (SO₄), nitrat (NO₃), toplam kjeldahl azotu (TKN), toplam azot (TN), iletkenlik, pH ve dalgaboyu taraması yapılmıştır. Üretilen biyodizelin pH, yoğunluk ve viskozitesi ölçülerek Amerikan biyodizel standartlarına (ASTM D-6751) uygunluğu değerlendirilmiştir. Yıkama aşamasında sulu ve kuru yıkamanın biyodizel verimliliği üzerine etkisi karşılaştırılmıştır. Ayrıca seçilen bazı numunelerde gaz kromatografisi (GC) kullanılarak uzun zincirli yağ asiti kompozisyonuna bakılmıştır. ASTM D-6751 ve TS EN 14214 standartlarının her ikisini de sağlayan en kaliteli biyodizeller, sulu yıkama ile saflaştırılanlarda DN3, DN8, DN12 ve DN27 (alkol oranı (v/v) %30 ve katalizör oranı (w/w) %1), kuru yıkama ile saflaştırılanlarda ise DN5, DN15 (alkol oranı %20), DN7, DN8, DN12 ve DN24'tür (alkol oranı %30). Genel olarak optimum alkol oranının %30, katalizör oranının ise %1 olduğu tespit edilmiştir. Biyodizel kalitesinde belirleyici değişkenlerin ağırlıklı olarak alkol ve katalizör olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık için optimum değer 70°C iken süre 75 dk'dır. Alkol ve katalizör oranı yüksek olan deneylerde oluşan atık yıkama sularının kirliliği düşük iken alkol oranı düşük olan deneylerde kirlilik oldukça yükselmektedir.

Anahtar Kelimeler: Atık yağ, Biyodizel, Kuru yıkama, Sulu yıkama, Yıkama suyu, Kirleticiler

ABSTRACT

MS THESIS

CHARACTERIZATION OF BIODIESEL PRODUCED FROM WASTE OIL AND WASHING WATER AS BIODIESEL PRODUCTION WASTE

Müberra Nur KILIÇARSLAN

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Environmental Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

2019, 62 Pages

**Jury
Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN
Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU
Asst. Prof. Dr. Selim DOĞAN**

Although the use of waste oils which are very harmful for the environment, the beneficial use of biodiesel seems as an environmental solution. The pollution levels of the wastes produced during this process should be evaluated. Hence, it is aimed to determine the properties of biodiesel produced and to evaluate waste washing waters in terms of pollutant parameters. This study was carried out in two steps: In the first instance, the characterization of biodiesel and washing water which produced from domestic waste frying oil by using three different catalysts was carried out under laboratory conditions. Methanol was used as alcohol and NaOH, KOH, MgO were used as catalyst for biodiesel production from waste frying oils. In the second step, 30 experimental sets were formed with the experimental design including different ratios of methanol as alcohol and KOH as catalyst with different reaction times and temperature conditions. For each produced biodiesel, aqueous and dry washing was performed. After the aqueous washing process of biodiesel, chemical oxygen demand (COD), phosphate (PO₄), sulfate (SO₄), nitrate (NO₃), total kjeldahl nitrogen (TKN), total nitrogen (TN), conductivity, pH and wavelength screening of the formed washing water were performed. The pH, density and viscosity of the produced biodiesel were measured and their conformity to American biodiesel standards (ASTM D-6751) was evaluated. The effect of aqueous and dry washing on biodiesel efficiency has been compared. In addition, in some selected samples by using gas chromatography (GC) long-chain fatty acid composition was also examined. It is among the best quality biodiesels that meet both ASTM D-6751 and TS EN 14214 standards. DN3, DN8, DN12 and DN27 (alcohol ratio (v/v) 30% and catalyst ratio (w/w) 1%) were obtained in the aqueous washing purification. In dry washing purification, DN5, DN15 (alcohol content 20%), DN7, DN8, DN12 and DN24 (alcohol content 30%) were obtained. In general, optimum alcohol and catalyst ratios were determined as 30% and 1% respectively. It has been found that the determinants of biodiesel quality were predominantly alcohol and catalyst. The detected optimum values for temperature and duration are 70°C and 75 min respectively. It has been reported that in the experiments with high alcohol and catalyst ratio, the pollution of the waste washing water is low and in the experiments with low alcohol content, the pollution is quite high.

Keywords: Waste oil, Biodiesel, Dry washing, Water washing, Washing water, Pollutants

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, enerji arzı için dünya genelinde yönelişin olduğu alternatif enerji kaynakları arasında ön planda olan biyodizel için ve bu biyodizelden oluşan atık yıkama suyu için karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Farklı şartlarda, atık yağlardan üretilmiş olan biyodizellere sulu ve kuru yıkama yapılarak saflaştırma verimleri ve bunun biyodizel ürünü üzerine verimi çalışılmıştır. Çalışmanın ülke ekonomisine ve çevresel problemlerine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Tez çalışmamın planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren Sayın Danışman Hocam Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN'a teşekkürü borç bilirim.

Deneysel süreçte ilgi ve desteklerini gördüğüm başta Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU olmak üzere Prof. Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ'ye, Doç. Dr. A. Engin ÖZÇELİK'e ve Arş. Gör. Havva ATEŞ'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan sevgili aileme de sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Müberra Nur KILIÇARSLAN
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------------|
| ÖZET | iv |
| ABSTRACT..... | v |
| ÖNSÖZ | vi |
| İÇİNDEKİLER | vii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | ix |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Biyokütle..... | 1 |
| 1.1.1. Biyokütle türleri | 3 |
| 1.2. Biyodizel | 4 |
| 1.2.1. Biyodizelin tarihçesi | 7 |
| 1.2.2. Dünyada biyodizel | 7 |
| 1.2.3. Türkiye’de biyodizel..... | 10 |
| 1.3. Atık Yağlar | 11 |
| 1.4. Biyodizel Üretim Yöntemleri | 12 |
| 1.4.1. Transesterifikasyon ile biyodizel üretimi | 13 |
| 1.4.2. Biyodizel üretim atıkları | 15 |
| 1.5. Biyodizel Karakterizasyonu ve Standartları | 15 |
| 1.6. Amaç | 16 |
| 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI | 18 |
| 2.1. Farklı Hammaddelerden Biyodizel Üretimi | 18 |
| 2.2. Biyodizelin Kuru Yıkama İle Saflaştırılması..... | 23 |
| 2.3. Biyodizel Üretimi Aşamasında Oluşan Atıksuların Özellikleri ve Arıtma Çalışmaları..... | 27 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 29 |
| 3.1. Materyal | 29 |
| 3.2. Biyodizel Üretimi | 30 |
| 3.2.1. Biyodizel karakterizasyonu..... | 30 |
| 3.2.2. Sulu yıkama | 31 |
| 3.2.3. Kuru yıkama | 31 |
| 3.2.4. Biyodizelin atık yıkama suyunun karakterizasyonu | 31 |
| 3.3. Deney Tasarımı ve Sonuçların İstatistiksel Değerlendirilmesi..... | 32 |
| 3.4. Gaz Kromatografisi (GC) İle Yıkama Suyundaki Yağ Asitlerinin Belirlenmesi | 33 |
| 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA..... | 35 |
| 4.1. Farklı Katalizör Türlerinin Biyodizel Oluşumuna Etkisi | 35 |
| 4.1.1. Biyodizel üretiminde gözlenen ekstrem durumlar | 35 |
| 4.1.2. Biyodizel ve yıkama suyunun karakterizasyonu | 36 |
| 4.2. Farklı Deney Şartlarının Biyodizel ve Yıkama Suyu Karakterine Etkileri | 39 |

| | |
|---|-----------|
| 4.2.1. Biyodizel üretiminde gözlenen ekstrem durumlar | 39 |
| 4.2.2. Biyodizel ve yıkama suyu karakterizasyonu | 44 |
| 4.2.2.1. Biyodizel karakterizasyonu..... | 44 |
| 4.2.2.2. Yıkama suyu karakterizasyonu | 46 |
| 4.2.3. Sonuçların istatistiksel değerlendirilmesi ve ANOVA sonuçları | 47 |
| 4.2.3. Farklı deney koşullarının yıkama suyuna geçen yağ asiti konsantrasyonuna etkisi..... | 51 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER | 57 |
| 5.1. Sonuçlar | 57 |
| 5.2. Öneriler | 58 |
| KAYNAKLAR | 59 |
| ÖZGEÇMİŞ | 62 |



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

| | |
|-----------------|------------------------------------|
| CO ₂ | : Karbondioksit |
| CH ₄ | : Metan |
| KOH | : Potasyum hidroksit |
| NaOH | : Sodyum hidroksit |
| MgO | : Magnezyumoksit |
| °C | : Santigrat Derece |
| °F | : Fahrenayt Derece |
| K | : Potasyum |
| Mpa | : Megapascal |
| PO ₄ | : Fosfat |
| SO ₄ | : Sülfat |
| NO ₃ | : Nitrat |
| rpm | : Karıştırma hız birimi (devir/dk) |
| dk | : Dakika |
| mg | : Miligram |
| L | : Litre |
| ml | : Mililitre |
| g | : Gram |
| nm | : Nanometre |
| µS | : Mikrosiemens |
| cm | : Santimetre |

Kısaltmalar

| | |
|--------|--|
| KOI | : Kimyasal Oksijen İhtiyacı |
| TKN | : Toplam Kjeldahl Azotu |
| TN | : Toplam Azot |
| EC | : Elektriksel İletkenlik |
| UZYA | : Uzun Zincirli Yağ Asidi |
| YAME | : Yağ Asidi Metil Ester |
| HVO | : Hydrotrated Vegetable Oil |
| BTL | : Biomass to liquids |
| ABD | : Amerika Birleşik Devletleri |
| EPDK | : Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu |
| GC | : Gaz Kromatografisi |
| GC-FID | : Gaz Kromatografisi – Alev İyonlaşma Dedektör |
| GPC | : Jel Geçirgenlik Kromatografisi |
| ANP | : Ulusal Petrol, Doğalgaz ve Biyoyakıtlar Ajansı |
| RO | : Ters osmoz |
| BD | : Biyodizel |
| YS | : Yıkama suyu |
| DN | : Deney numarası |
| SY | : Sulu yıkama |
| KY | : Kuru yıkama |

1. GİRİŞ

Enerji, insanoğlunun ihtiyaçlarını karşılamada gereksinim duyduğu en önemli olgudur ve ekonomik kalkınmanın bir lokomotifidir (Özçelik, 2011). Bugün kişi başına düşen enerji tüketim miktarı kalkınmışlığın ölçüsü olarak kabul edilmektedir. Bu durum enerjiyi, dünya politikasına yön veren başlıca etmen haline getirmektedir.

Dünyadaki enerji ihtiyacının büyük çoğunluğu fosil kaynaklı yakıtlardan karşılanmaktadır. Petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil kaynaklı yakıt rezervleri hızla tükenmektedir. Sınırlı hale gelen ve sonlu olan bu rezervler dünya üzerindeki belirli bölgelerde daha yoğun olarak bulunmaktadır. Ülkeler için bu durum, dezavantajlı olanları avantajlı olanlara enerjide dışa bağımlı pozisyona düşürmektedir.

Bu sebepler göz önüne alındığında ülkeler varlıklarını, bağımsızlıklarını ve ekonomilerini koruyabilmeleri için, ülke içindeki kaynaklardan da üretilebilir alternatif enerji kaynakları bulma arayışına yönelmişlerdir.

Diğer taraftan enerji, artan nüfusun ve teknolojik gelişmelerin sonucu olarak hızlı sanayileşmenin de etkisi ile daha çok talep edilir hale gelmiştir. Bu talebi karşılamak için fosil yakıtlar daha çok kullanılmaktadır ve bu durum hava kirliliği, küresel ısınma gibi birçok çevre problemine sebep olmaktadır.

Bu gibi etmenler fosil yakıtlara alternatif olarak yenilenebilir, sürdürülebilir ve çevre dostu enerji kaynaklarının kullanımının artırılmasını zorunlu kılmıştır. Bu alternatif enerji kaynaklarının başında biyokütle enerjisi gelmektedir.

1.1. Biyokütle

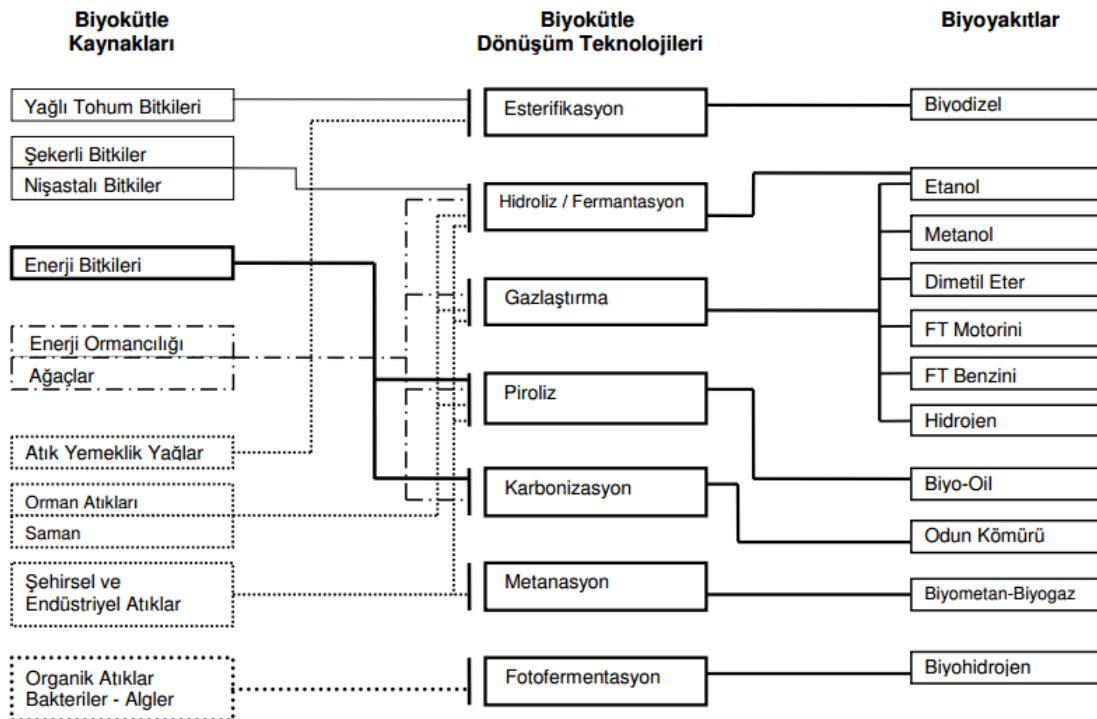
Alternatif ve yenilenebilir enerji teknolojileri içinde önemli kaynaklardan biri olan biyokütle, enerji üretmek amacıyla kullanılan bitkisel, hayvansal ve organik kökenli kentsel atıklardan elde edilen, canlı ya da cansız biyolojik maddelerdir (BAK, 2012). Genellikle yaşayan ya da yakın zamanda yaşamış biyolojik maddelerdir.

Biyokütle oluşturmak için kullanılan karbon; güneş enerjisi kullanılarak bitkiler tarafından, karbondioksit (CO₂) olarak atmosferden emilir. Bitkilerin fotosentezi sırasında kimyasal olarak özellikle selüloz şeklinde depo edilen ve daha sonra çeşitli biçimlerde kullanılabilen enerjinin kaynağı güneştir. Bitkiler daha sonra hayvanlar tarafından tüketilerek hayvansal biyokütle haline dönüştürülebilir. Fakat birincil emilim bitkiler tarafından gerçekleştirilir. Eğer bitkisel ürün hayvanlar tarafından tüketilmez ise mikroorganizmalar tarafından bozulmaya uğrar veya yakılır. Bozulma sırasında

içeriğindeki karbon genellikle karbondioksit (CO₂) ya da metan (CH₄) olarak, içerdiği koşullara ve işlemlere göre atmosfere geri verilir. Yanma sırasında ise karbondioksit olarak atmosfere geri döner. Karbon döngüsü olarak bilinen bu süreç dünyada bitkiler var olduğu sürece devam edecektir (Dağdelen, 2015).

Biyoyakıtların içerisindeki karbon, bitkilerin havadaki karbondioksiti parçalaması sonucu elde edildiği için, biyoyakıtların yakılması, dünya atmosferinde net karbondioksit artışına neden olmamaktadır. De Santi'nin (2008) yaptığı çalışmaya göre kullanılan ekilebilir arazilerde bulunan ekinlerden üretilen biyoyakıtlar %18 ile 50 oranında sera gazı azaltılmasında etkili olmaktadır (Edwards ve ark., 2008).

Biyokütle özellikle "lignoselülozik biyokütle" olarak isimlendirilen bitki ve bitki temelli maddelere işaret etmektedir. Bunlar genellikle değişik miktarlarda lignin, zincir uzunluğu ve polimerleşme derecesine sahip selüloz içeren bitki molekülleri veya maddelerini kapsamaktadır. Bazı selülozik maddeler yakıt molekülleri üretiminde kullanılan alt maddelerine daha kolay ayrılırken, daha karmaşık moleküllere sahip olan diğerlerinden sıvı biyoyakıt üretimi daha zor ve maliyetli olabilmektedir. Şekil 1.1.'de biyokütle kaynakları, dönüşüm teknolojileri ve oluşan biyoyakıt çeşitleri verilmiştir.



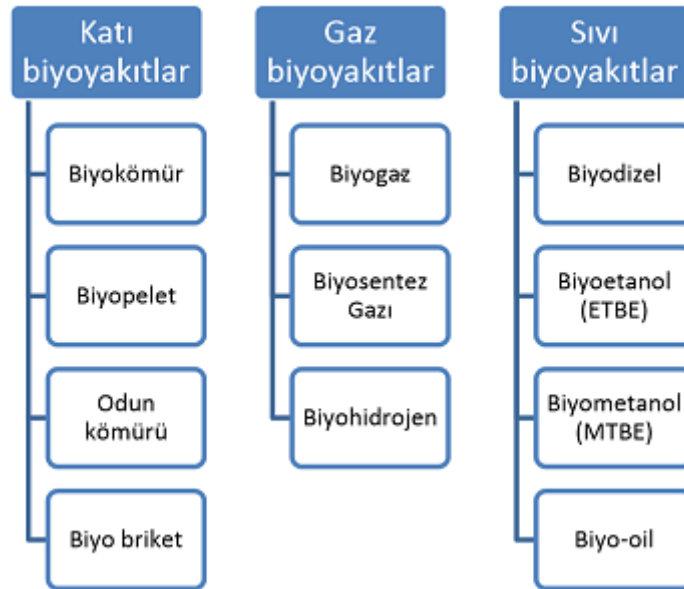
Şekil 1.1. Biyokütle kaynaklarından dönüşüm yöntemleri ile elde edilen biyoyakıtlar (Acar, 2013)

Şekil 1.1’de de görüldüğü üzere biyokütle doğrudan yakılabildiği gibi havasız çürütme, piroliz, fermantasyon, gazlaştırma, hidroliz, biyofotoliz, esterleşme reaksiyonu vb. çeşitli işlemlerle yakıt kalitesi artırılarak biyogaz, çöp gazı, biyodizel, biyoetanol, sentetik yağ gibi alternatif biyoyakıtlar üretilmektedir. Günümüzde ağaç kesiminden elde edilen odun ve hayvan atıklarından oluşan tezeğin basit şekilde yakılması klasik biyokütle enerjisi olarak tanımlanırken, enerji bitkileri, enerji ormanları ve ağaç endüstrisi atıklarından elde edilen biyodizel, etanol gibi çeşitli yakıtlar, modern biyokütle enerjisinin kaynağı olarak tanımlanmaktadır (Uyar, 2003).

1.1.1. Biyokütle türleri

Biyoyakıtlar, tarım ve orman ürünleri ile hayvan, bitki ve belediye artıklarının çeşitli biyokimyasal ve/veya termokimyasal dönüşüm süreçlerinden geçirilmesiyle elde edilen katı, sıvı ve gaz yakıtlardır.

En yaygın olanları biyogaz, biyoetanol ve biyodizel olmakla birlikte Şekil 1.2.’de görüleceği üzere, biyokütleden elde edilen; biyogaz gübre, hidrojen, metan ve odun briketi gibi birçok biyoyakıt türü bulunmaktadır.



Şekil 1.2. Biyoyakıt türleri (Karaosmanoğlu, 2006; Ar, 2008)

Şekil 1.2.’de verilen sıvı biyoyakıtlara ek olarak biyodimetiler, biyoetil tersiyer butiler de verilebilir (Ar, 2008).

Diğer taraftan, biyoyakıtlar yakıtın elde edildiği kaynağa göre de sınıflandırılabilir. Buna göre dört biyoyakıt tipi bulunmaktadır:

- Birinci nesil biyoyakıtlar; doğrudan nişasta, şeker, hayvansal ve bitkisel yağlar gibi gıda ürünlerinden elde edilmektedir. Mısır, buğday ve şeker kamışı birinci nesil biyoyakıt ham maddesi olarak en çok kullanılan ürünlerdir. Genellikle gıda maddesi olarak kullanılan bu ürünler gıda ve yakıt rekabetine yol açmaktadır. Birinci nesil biyoyakıtlar; etanol, biyodizel, metanol, butanol, biyoeter, biyogaz, bitkisel yağ, sentez gazı ve katı biyoyakıtlardır. Ayrıca, birinci nesil biyoyakıtların üretimi hayvan yemi veya gıda maddesi gibi birçok yan ürüne neden olmaktadır.
- İkinci nesil biyoyakıtlar ise, çok çeşitli biyokütle türlerinden elde edilebilmektedir. Birinci nesil biyoyakıtlara dönüşümü zor olan lignoselülozik biyokütle, odunsu ürünler, tarımsal kalıntılar veya atıklar kullanılır. Gıda maddesi olmayan kaynakları kullanmaları nedeniyle hektar başına verimleri yüksektir ve gıda maddeleri ile rekabet etmemektedir.
- Üçüncü nesil (ileri) biyoyakıtlar, gıda maddeleri ile rekabet etmeyen biyoyakıtlardır. Genellikle yosun bazlı biyoyakıtlar bu kategori altındadır.
- Dördüncü nesil biyoyakıtlar, karbon negatif biyoyakıtlar olarak da isimlendirilir. Mükemmelleştirilen genetik yapıya sahip ham ürünlerin üretilmesi ve sonrasında farklı yöntemlerle atmosfere zararlı gazların verilmemesi esasına dayanır. Bu nesil biyoyakıtlar 2030 sonrası uygulamaya konulabilecek yakıt tipleridir (Acaroğlu, 2007).

Biyoyakıt türleri karışımında yerini alacakları geleneksel yakıtlara göre de kategorize edilebilir. Örneğin, FAME (Fatty Acid Methyl Ester) ve HVO (Hydrotrated Vegetable Oil) fiziksel karakterleri dizele benzer olduğundan dizel yakıtlarla karıştırılabilirken, biyoetanol genellikle petrolle karıştırılmaktadır.

1.2. Biyodizel

Biyodizel yağlı tohum bitkilerinden elde edilen yağların veya hayvansal yağların bir katalizör yardımıyla kısa zincirli bir alkol ile reaksiyonu sonucunda açığa çıkan bir yakıt türüdür (Acar, 2013).

Özellikle hint yağı, jajoba, kanola, yağ şalgamı, aspir ve yer fıstığı başta olmak üzere tüm bitkisel yağlar biyodizel olarak kullanılabilir. Dünyada üretilen biyodizelin %86'sı kanoladan üretilmektedir. Tohumlarında %38-45 yağ bulunması, katı, sıvı, ham yağ olarak kullanılması, orta ve yüksek oleik asit ve düşük seviyede doymuş yağ asidi içermesi kaynama noktasının yüksekliği ile iyi bir kızartma yağı oluşu, E vitaminince zengin olması dolayısıyla bilinen en iyi yağ bitkilerinden birisidir. Dünyada en çok kanola üretimi yapılan ülkeler Çin, Batı Avrupa, Hindistan, Kanada, Doğu Avrupa'dır (Gizlenci ve Acar, 2008).

Biyodizel saf olarak veya petrol kökenli dizel ile harmanlanarak yakıt olarak kullanılabilir. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'na göre geleneksel dizel yakıtı ile biyodizelin karışım oranlarına göre aşağıdaki şekilde adlandırma yapılmaktadır (EİEİ, 2007):

- B5 = %5 Biyodizel + %95 Dizel
- B20 = %20 Biyodizel + %80 Dizel
- B50 = %50 Biyodizel + %50 Dizel
- B100 = %100 Biyodizel

Biyodizelin birçok farklı çeşidi bulunmaktadır. Bunlar Fatty Asit Methyl Ester (FAME), Hydrotrated Vegetable Oil (HVO) ve Biomass to liquids (BTL)'dir.

FAME genellikle bitkisel ve hayvansal yağlardan elde edilen Fatty Acid Methyl Ester kelimelerinin (Yağ Asidi Metil Ester) kısaltılmasıdır. Üretimi, yağların metanol ve potasyum hidroksit katalizörleri ile reaksiyon vermesi ile gerçekleşen transesterifikasyona dayanmaktadır. FAME üretiminde kullanılan temel hammaddeler Avrupa Birliği çapında incelendiğinde kanola ve ayçiçeği, Uzak Doğu'da palm yağı ve ABD'de soyadır. Bu yağlı tohumlar genellikle gıda üretiminde de kullanıldığı için küresel seviyede önem arz etmektedir. Gıda ekinlerinin biyoyakıt üretiminde kullanılmasını engellemek için FAME atıklardan da üretilebilmektedir. Hollanda'daki politika teşvikleri ile atık pişirme yağları da biyoyakıt üretiminde kullanılmaktadır. Diğer bir gıda dışı FAME kaynağı alglerdir.

Bitkisel ve hayvansal yağlar doğrudan hidrojenasyon ile HVO'ya dönüştürülmektedir. Oksijen yağ içerisindeki trigliseritten, yan ürün olarak LPG (Liquified Petroleum Gas) oluşturarak ayrılmaktadır. Elde edilen LPG ısınma ve diğer enerji ihtiyaçlarında kullanılabilir. HVO kimyasal bileşiminden dolayı dizel yerine kullanımı oldukça uygundur. FAME üretiminde kullanılan ekinler aynı zamanda

HVO üretiminde de kullanılabilir. Aynı zamanda hayvansal yağ atıkları, tall yağı, kullanılmış pişirme yağı ve don yağı gibi atıklar da kullanılabilir. Bu atıkların kullanımı içeriğindeki yüksek miktardaki yağlı asit ve sudan dolayı atıklara ön işlem yapılmasını gerektirebilir. FAME'den farklı olarak HVO yakıt kalitesi açısından düşüktür.

Diğer bir biyodizel türü BTL (Biomass to liquids) biyoyakıtlardır. Fischer-Tropsch dizel, bu yakıtlara örnek olarak gösterilebilir. Bu yakıt türünde biyokütle, Fischer-Tropsch sentezi ile sentez gazı ve katalizöre dönüştürülmektedir. Bu adımlar sonucunda oluşan hidrokarbon sıvı, geleneksel arıtmada kullanılabilir veya ayrı bir işlem ile %100 BTL elde etmek üzere rafine edilebilir. Tüm biyokütle türleri bu üretim sürecinde kullanılabilir.

Biyodizelin faydaları şu şekilde sıralanabilir (Özçelik, 2011):

- Biyobozunurluğu kolay ve hızlıdır.
- Toksik değildir.
- Yüksek alevlenme noktasına sahiptir.
- Dizel yakıtı ile her oranda karıştırılabilir.
- Dizel motoru tasarımında değişiklik gerektirmeden kullanılabilir.
- Yağlayıcılık özelliği iyidir.
- Petrol kökenli dizele göre daha yüksek tutuşma derecesine (>110 °C) sahiptir.

Bu da taşıma ve depolama sırasında kolaylık sağlar.

- Yan ürün olarak ticari amaçlı gliserin elde edilir.
- Dizel yakıtına çok yakın motor performans özelliklerine sahiptir.
- Küresel ısınmayı ve etkisini azaltır.
- Ozon tabakasında meydana gelen (28 milyon km²) zararın genişlemesini önler.
- Fosil kökenli yakıtların neden olduğu çevresel tahribatı azaltır.
- Egzoz emisyonlarının sağlık açısından riskini azaltır.

Biyodizel üretimi için bitkisel ham yağ kullanmak toplam maliyetin çok büyük bir bölümü oluşturmaktadır. Bu durumun önüne geçmek ve tehlikeli atık sınıfındaki atık yağı faydalı bir kullanıma tekrar kazandırmak için biyodizel üretiminde atık yağ kullanmak önemlidir.

1.2.1. Biyodizelin tarihçesi

Biyoyakıtların gelişim tarihi teknolojik açıdan çok politik ve ekonomik değişimlere dayanır. Bitkisel yağların transesterifikasyonu gliserin elde etmek amaçlı olarak 1800'lerden beri uygulanmaktadır. Bitkisel yağ ve türevlerinin dizel yakıt olarak kullanımı ise 1900'lerde dizel motorun icat edilişi ile başlamıştır (Yıldız, 2008).

İlk olarak Rudolf Diesel “Dizel motorlar bitkisel yağlarla çalıştırılabilir ki bu durum ülkelerin tarımını geliştirmelerine yardımcı olacaktır.” ifadesi ile dizel motorunu 1898’de Paris’de Dünya Sergisinde fıstık yağı kullanarak tanıtmıştır (Uslu, 2019).

Henry Ford otomobillerin tasarımını yaparken 1908’den sonraki modellerin biyokütle kullanımına uygun olmasını ön planda tutmuştur.

İkinci Dünya Savaşı’nda Nazi Almanya’sı ve müttefikleri araçlarında biyokütle yakıtlarını kullanmışlardır.

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.

Günümüzde ise birçok kurulu biyodizel tesisi bulunmaktadır ve ülkeler bu yönde politikalarını oluşturmuş ve geliştirmeye devam etmektedirler.

1.2.2. Dünyada biyodizel

Enerji ihtiyacının kademeli artışı ile en çok tercih edilen enerji kaynaklarından biri de biyodizeldir. Birçok ülke biyodizel enerjisini kullanmakta ve geliştirmeye devam etmektedir.

Dünyada biyodizel üretimine yönelişin sebepleri şu şekilde sıralanabilir (Akınerdem, 2007):

- Fosil yakıtların tükeniyor olması ve petrol fiyatlarının giderek yükselmesi
- Fosil yakıtların kullanımından doğan büyük çevre zararları ve bunların telafisi için yapılan büyük harcamalar
- Ülkelerin enerji kaynaklarını çeşitlendirme ve enerjide dışa bağımlılıktan kurtulabilme strateji ve çabaları
- Savaş ve zorunlu hallerde stratejik yakıt olma özelliği

- Motorlar üzerinde sağladığı avantajlar; setan sayısının petrol dizeline göre yüksek oluşu, yağlayıcılık özelliği nedeniyle motorlara yanma ve kullanım açısından sağladığı faydalar
- İnsan sağlığı ve çevreye zararlı bitkisel atık yağları geri kazanarak katma değer oluşturması
- Taşıma ve depolanması itibarıyla dünya standartlarında “Tehlikeli Madde” kapsamında yer almaması, güvenli yakıt kabul edilmesi olarak ifade edilmektedir.

Çizelge 1.1.’de çeşitli ülkelerdeki kurulu biyodizel tesis sayısı ve kapasitesi verilmiştir.

Çizelge 1.1. Çeşitli ülkelerde kurulu biyodizel tesisleri (Öztürk, 2018)

| Ülkeler | Tesis Sayısı | Toplam Kapasitesi (1000 ton) | Kullanılmış Bitkisel Yağ |
|--------------|--------------|------------------------------|--------------------------|
| Avusturya | 11 | 56.2-60 | Kullanılıyor |
| Belçika | 3 | 241 | |
| Kanada | 1 | | |
| Çekoslovakya | 17 | 42.5-45 | Kullanılıyor |
| Danimarka | 3 | 32 | |
| Fransa | 7 | 38.1 | |
| Almanya | 8 | 207 | |
| Macaristan | 17 | 43330 | |
| İrlanda | 9 | 5 | Kullanılıyor |
| İtalya | 9 | 779 | Ayçiçeği Yağı |
| Nikaragua | 1 | | Jatropha |
| Slovakya | 10 | 50.5-51.5 | |
| İspanya | 1 | 0.5 | |
| İsveç | 3 | 75 | |
| İsviçre | 1 | 2 | |
| İngiltere | 1 | | |
| A.B.D. | 40 | 190 | Kullanılıyor |
| Yugoslavya | 2 | 5 | |
| Türkiye | 6 | 115-116 | Kullanılıyor |

Ülkeler yukarıda belirtilen nedenlerden ötürü biyodizel gibi temiz biyoyakıt çeşitlerine yönelmektedir. Bu yönelişin maksimum seviyede olumlu sonuçlar verebilmesi için üretilecek olan biyodizelin hammaddesinden oluşacak atığına kadar her aşaması titizlikle ele alınmalıdır. Bu nedenle hammadde olarak, yağlı tohum bitkilerinin enerji amaçlı kullanılması yerine tehlikeli atık sınıfında olan atık yağların kullanımı çok daha faydalı olacaktır.

Dünyadaki birçok ülke, özellikle gelişmiş ülkeler, enerji politikaları gereği yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanım oranlarını artırmak istemektedirler. Bu doğrultuda ülkeler yasalarla teşvik ve destek programlarını belirlemişlerdir.

Amerika, enerji arzında güvenliği, ulusal güvenliğin unsuru olarak görmektedir. 2025 yılında toplam enerji tüketiminin %25'ini yenilebilir enerjilerden karşılamayı hedefleyen ve bu yönde projeler geliştiren Amerika, biyodizel konusunda da kendi ulusal sistemini kurmuştur (Johndeere, 2007).

Malezya, dünyanın en büyük hurma (palm) yağı üreticisi ve ihracatçısıdır. Ülke genelinde palm ağacı dikimine ciddi teşvikler getirilmiştir. Ayrıca biyodizel üretimine yönelik standartlar getirilmiştir (BUMI, 2007).

Brezilya, biyoetanolda %80'lere varan kullanım oranı sağlayarak biyodizel üretimine de geçmiştir. En büyük ihracat kalemlerinden biri olan kenevir tohumu, soya ve soya yağı kullanımını biyodizele kaydıran Brezilya, hurma ağacı dikimini de teşvik etmektedir (Ingles, 2007). Brezilya'da 700000 ton biyokütle üretilmiş ve 2 milyon insana iş imkanı sağlamıştır (Uslu, 2019).

Hindistan biyoyakıt ekolojisine uygun *Jatropha* bitkisine yoğunlaşmıştır. Araştırmalarını bu doğrultuda düzenlemiştir (Bhagat, 2004; Ethanolindia, 2007).

Çin ekonomisi hızla büyüdüğü için enerji ihtiyacı da artmaktadır. Bu doğrultuda kendi kaynaklarına yönelik ulusal biyoyakıt politikasını kararlılıkla uygulamaktadır. 2003 yılından itibaren biyoetanol üretimini hızla artırmıştır. Biyoetanol üretiminde mısır ve sorgum kullanmaktadır (Reidy, 2007).

İsveç, enerjisinin %16 sını gibi büyük bir kısmını biyokütleden elde etmektedir.

Almanya, biyodizel tüketim vergilerinden muafır. Avrupa'nın en fazla biyodizel üreten ülkesidir.

İtalya, biyoyakıtı genelde ev ısıtma yakıtı olarak kullanmaktadır (Uslu, 2019).

1.2.3. Türkiye’de biyodizel

Ülkemiz biyodizel üretmek ve kullanmak için yeterli ve uygun alt yapıya sahiptir. Bu nedenle Türkiye’de mevcut olanaklarla uygulamaya alınabilecek en önemli alternatif yakıt seçeneklerinden biridir.

Türkiye de kanola, ayçiçek, soya, aspir gibi yağlı tohum bitkilerinin enerji amaçlı tarımı mümkündür. Ancak ülke politikası olarak atık yağlardan biyodizel üretimine öncelik verilmesi çok daha yararlı olacaktır.

Türkiye’de yılda 1.500.000 ton bitkisel yağ gıda amacı ile kullanılmaktadır. Bu kullanımdan yaklaşık 150.000 ton atık yağ oluşmaktadır (Öztürk, 2018).

Ülkemizde biyodizel ile ilgili Türk Standartları Enstitüsü’nce yayımlanan standart ilk olarak 2005 yılında yayımlanmış olup geçen süre içinde bir çok revizyon geçiren 21 standart son olarak 2014 tarihinde “TS EN 14214+A1 - Sıvı Petrol Ürünleri- Yağ Asidi Metil Esterleri (Yame/biyodizel) - Dizel Motorlarda ve Isıtma Uygulamalarında Kullanılan” adı altında kabul edilmiş ve Türk Standartları arasına girmiştir (Öztürk, 2018).

Avrupa Birliğinin 2003/30/EC Direktifi 2005 sonunda piyasaya arz edilen fosil yakıtlarına %2 oranında biyoyakıt konulması zorunluluğunu getirmiştir (Alptekin ve ark., 2014).

1 Aralık 2013 tarihli ve 28838 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan 2013/5595 sayılı Bakanları Kurulu Kararı’nın 3 üncü maddesi ile Özel Tüketim Vergisi Kanununda değişiklik yapılarak Türkiye’de üretilen yerli tarım ürünlerinden üretilenlerin dışında Çevre ve Şehircilik Bakanlığı mevzuatına uygun olarak Türkiye’de toplanan kullanılmış kızartmalık bitkisel yağlar ile kullanım süresi geçmiş bitkisel yağlardan elde edilen oto biyodizelin %2 oranında harmanlanmış olduğunun tespiti halinde ÖTV muafiyeti hükme bağlanmıştır.

6 Haziran 2015 tarih ve 29378 sayılı “Bitkisel Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği”nde yapılan değişiklik ile geri kazanımın sadece biyodizel ve biyogaz olarak yapılacağına hükme bağlanması, tekrar zorunluluğu gündeme getirilmesi noktasında bir baskı oluşturmuştur.

Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu (EPDK), tekrar bir karar alarak 16 Haziran 2017 tarih ve 30098 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan tebliği ile motorine binde 5 biyodizel harmanlanmasını zorunlu hale getirmiştir. Tebliğ uyarınca, motorine 1 Ocak 2018’den itibaren binde 5 oranında yerli tarım ürünlerinden ve bitkisel atık yağlardan

üretilmiş biyodizel (YAME yağ asidi metil esteri) ilave etmek zorunluluğu getirilmiştir (Öztürk, 2018).

Ülkemizde kara taşımacılığının önemli bölümünde ve deniz taşımacılığında dizel motorlu taşıtlar kullanılmaktadır. Ayrıca endüstride jeneratörler için önemli miktarda motorin kullanılmaktadır.

1.3. Atık Yağlar

Atık yağlar tehlikeli atık sınıfında yer almaktadır ve bertaraf işlemleri oldukça zahmetli ve maliyetlidir. Belli başlı zararları aşağıda verilmiştir (Anonim, 2016).

- İnsan sağlığına zarar verir:

Yağlar kızartma amacıyla çok kez kullanıldığında polar sayıları yükselir ve kanserojen maddeye dönüşür. Bekleyen yağın peroksit değeri yükselerek oksitlendiği ve bağışıklık sistemine zarar verebildiği için kullanılmış yağ tekrar kullanılmamalıdır. Kızartmalarda kullanılan bitkisel yağların tekrar kullanılması mide ve kolon kanseri gibi hastalıklara sebep olmakla birlikte, kalp damar hastalıklarına yakalanma riskini büyük ölçüde arttırabilmektedir.

- İçme sularına zarar verir:

1 L atık yağ 1 milyon litre içme suyunu kirletebilmektedir. Toksik özelliğe sahip bu yağlar yeraltı sularına karışarak sınırlı olan temiz su kaynaklarını içilemez duruma getirir. Kirlenen yeraltı sularını temizlemek oldukça pahalı ve zahmetlidir. Yeraltı suları her ülke için önemli bir içme suyu kaynağıdır.

- Akarsuları, gölleri ve denizleri kirletir:

Atık bitkisel yağların çöpe atılması durumunda ise yağmur suları ile karışarak toprağa sızma riski yüksektir. Yeraltı sularıyla nehirlere, göllere ve denizlere ulaşan atık bitkisel yağlar kuşlara, balıklara ve diğer canlı türlerine zarar verebilmektedir. Temiz su kaynaklarına ulaşan atık bitkisel yağlar su yüzeyini kaplayarak havadan suya oksijen geçişini önler, zamanla suda bozularak sudaki oksijenin tükenmesini hızlandırır. Balıklara ve diğer su canlılarına zarar verir ve denizanası oluşumunu arttırarak kirliliğe neden olur.

- Evdeki atık su borularını tıkar:

Kullanılmış kızartmalık yağlar, lavaboya dökülmesi durumunda kanalizasyon sistemine gidecektir. Lavaboya dökülen yağlar şehir kanalizasyon sistemine ulaşmadan önce lavobodan atık sularla birlikte akarken yapışkan yapısı nedeniyle atık su

içerisindeki katı maddeleri de bağlayarak bina içindeki borulara yapışır. Borunun kullanılabilir hacminin daralmasına ve tıkanıklıklara neden olmaktadır.

- Şehir kanalizasyon sistemini tahrip eder:

Kanalizasyon sistemi içindeki katı atıklar boru yüzeylerine yapıştırarak tıkanıklıklara sebep olur. Yoğun yağışlarda taşkın ve sel olmasının ve hatta bu sebeple can kayıplarının olmasının en büyük sebeplerindendir (Anonim, 2016).

Atık yağların geri dönüşümü için en güzel değerlendirme yollarından biri bütün bu olumsuzlukları gidermek ve çevre dostu bir yakıt olan biyodizele dönüştürmek olacaktır.

1.4. Biyodizel Üretim Yöntemleri

Bitkisel yağların enerji içerikleri, petrol kökenli dizel yakıtları ile hemen hemen aynı düzeydedir. Ancak viskozite değerleri dizel yakıtına göre 10-20 kat daha fazla olması nedeniyle; enjektörlerde tıkanma, yağlama yağı problemleri ve motor ömrünün kısılması ana sorunları ile belirtilebilecek pek çok olumsuzluklara sebep olmaktadır (Acaroğlu, 2007). Yüksek viskozite problemi çeşitli yöntemlerle çözülmeye çalışılmaktadır.

Biyodizel üretiminde dört temel proses mevcuttur. Bunlar;

1. Homojen kataliz
2. Heterojen kataliz
3. Süper kritik akışkan yöntemi
4. Enzim ve mikroorganizma kullanan üretim prosesleridir.

Kullanım kolaylığı, ucuz olması gibi etkenlerden dolayı en yaygın olarak kullanılan, homojen alkali katalizli prostestir.

Bunun yanında biyokütleden gerek biyodizel gerekse sıvı yakıt üretiminde; seyreltme, mikroemülsiyon (Co-solvent prosesi) oluşturma, piroliz ve transesterifikasyon, süper kritik akışkan yöntemlerinin yanında, Fischer Tropsch prosesi, Henkel prosesi, ultrasonik transesterifikasyon prosesi, Conneman prosesi, Lewatit İyon Değiştirici prosesi çoğunlukla kullanılan proseslerdir.

Seyreltme yönteminde, bitkisel yağlar belli oranlarda dizel yakıtı ile karıştırılarak seyreltilmekte, böylece viskozite değeri belli oranlarda düşürülmektedir. Seyreltme yöntemi uygulamalarında en çok tercih edilen bitkisel yağlara örnek olarak,

ayçiçeği yağı, soya yağı, aspir yağı, kanola yağı, yer fıstığı yağı, kullanılmış kızartma atık yağları sayılabilir.

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

Piroliz yönteminde, moleküller yüksek sıcaklıkta daha düşük moleküllere parçalanmaktadır. Bu yöntem sayesinde viskozite oldukça düşürülmekte, fakat işlemler ilave masraf gerektirmez.

Süper kritik akışkan yönteminde, transesterifikasyon yöntemine göre en büyük fark katalizör kullanmadan 350°C ve daha yüksek sıcaklıklarda, 4-5 dakika gibi kısa bir sürede işlemin gerçekleşmesidir.

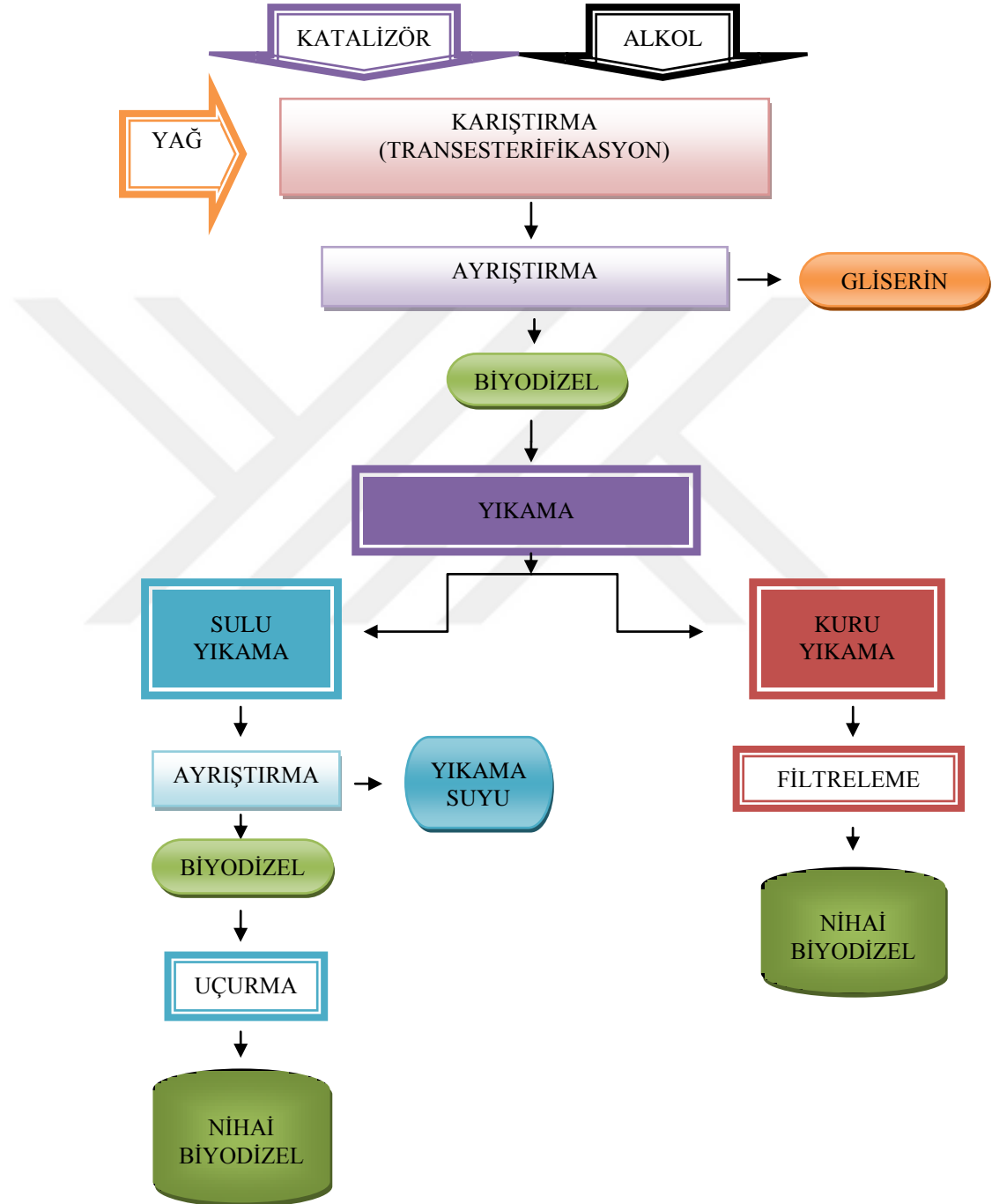
Transesterifikasyon yöntemi ise bitkisel yağların, bir katalizör vasıtasıyla alkolle reaksiyona sokularak yeniden esterleştirilmesi işlemidir. Bu yöntem viskoziteyi azaltmada en etkili yöntemdir. Fakat esterleştirme kimyası zordur. Örnek olarak Hint yağında yapılan bir transesterifikasyon işleminde ham Hint yağının viskozitesi 37,8 °C'de 1100 Redwood-saniye (2475472 mm²/s) iken, transesterifikasyon işleminden sonra aynı sıcaklıkta 74 Redwood-saniyeye (158208 mm²/s) düşmüştür (Acaroğlu, 2007).

1.4.1. Transesterifikasyon ile biyodizel üretimi

Biyodizel üretiminde günümüzde yaygın olarak transesterifikasyon (alkoliz) yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemle hammadde olarak kullanılacak kanola (kanola), ayçiçeği, soya vb. yağlı tohum bitkilerinden elde edilen bitkisel yağlar, hayvansal yağlar ve atık yağlar, 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 monoglisidler, diglisidler, reaktan fazlası ve serbest yağ asitleri oluşur. Yağ molekülü bir gliserine tutunmuş üç ester molekülünden (trigliserit) oluşur. Bitkisel yağ molekülünün %20'si gliserindir. Yağın bünyesinde bulunan bu gliserin, yağı kalınlaştıran ve yapışkan olmasına neden olan bir yapıya sahiptir. Transesterifikasyon esnasında gliserinin uzaklaştırılması ile yağın incilmesi ve özelliklerinin dizel yakıtta yakınlaştırılması

sağlanır. Ayrışan gliserinin yerini alkol radikalleri almakta, yani üç ester molekülü gliserinden ayrıştırılıp, alkol radikalleri ile bileşik oluşturmaktadır(Acaroğlu, 2007).

Biyodizel üretim aşamaları iki farklı saflaştırma yöntemine göre Şekil 1.3.'de özetlenmiştir.



Şekil 1.3. Biyodizel üretim aşamaları

1.4.2. Biyodizel üretim atıkları

Birçok çalışma biyodizel üretimi üzerine yoğunlaşmışken, biyodizel üretimi atıklarının çevre açısından değerlendirilmesi yönünde çok az çalışma mevcuttur (Veljković ve ark., 2014). Çevre için oldukça zararlı olan atık yağların yararlı bir amaç olan biyodizel için kullanımı her ne kadar çevreci bir çözüm olsa da bu işlem sırasında açığa çıkan atıkların da kirlilik seviyelerinin değerlendirilmesi gerekmektedir. Biyodizel üretimi sırasında gliserin ve yıkama suyu gibi atıklar oluşmaktadır. Gliserin, nemlendirici özelliği, enerji içeriği ve suda çözünürlük indeksinin yüksek olması nedeniyle, gıda, ilaç ve kozmetik sanayide geniş ölçüde kullanılmaktadır (Erdoğan, 2014). Ayrıca biyogaz tesisleri için besleme ürünü olarak kullanılması yönünde çalışmaların olduğu da bilinmektedir (Astals ve ark., 2011).

Biyodizel oluşum sürecindeki işlemlerden biri olan yıkama işlemi saf su ile gerçekleştirilerek biyodizel içinde olması istenmeyen kalıntı maddeler uzaklaştırılmaktadır. Bu maddeler ise katalizör artığı, gliserin ve metanol gibi organik maddelerdir (Abdullah ve ark., 2013). Oluşan bu atık yıkama suyunun tekrar kullanılabilmesi için arıtma ihtiyacı doğacaktır. Bu nedenle bu çalışma ile atık yıkama suyu içerisindeki kirlilik yükü belirlenmiş olacaktır ve böylece mevcut kirlilik yüküne göre bir arıtım şeması oluşturabilmek için alt yapı hazırlanmış olacaktır.

1.5. Biyodizel Karakterizasyonu ve Standartları

Biyodizel karakterizasyonunda kullanılan parametreler ve çeşitli ülkelere ait standartlar Çizelge 1.2’de verilmiştir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları TS EN 14214 ve ASTM D-6751 standartlarıdır.

Çizelge 1.2. Çeşitli ülkelerdeki biyodizel standartları (Özçelik, 2011)

| Ülke | Türkiye | Avusturya | Fransa | Almanya | İtalya | İsveç | ABD |
|---|-----------------|-------------|------------------|-------------|------------|------------|-------------|
| Standart | TS EN 14214 | ONC 1191 | Journal Official | DIN V 51606 | UNI 10635 | SS 155436 | ASTM D-6751 |
| Tarih | Aralık 2014 | Temmuz 1997 | Eylül 1997 | Eylül 1997 | Kasım 1996 | Kasım 1996 | Ocak 2002 |
| Uygulama | YAME | YAME | BYME | YAME | BYME | BYME | YAME |
| Yoğunluk, 15 °C, g/cm ³ | 0,86-0,90 | 0,85-0,89 | 0,87-0,90 | 0,875-0,90 | 0,86-0,90 | 0,87-0,90 | - |
| Kinematik Viskozite, 40°C, mm ² /s | 3,5-5 | 3,5-5 | 3,5-5 | 3,5-5 | 3,5-5 | 3,5-5 | 1,9-6 |
| Distilasyon, %95, °C | - | - | ≤360 | - | ≤360 | - | ≤360 |
| Parlama noktası, °C | ≥120 | ≥100 | ≥100 | ≥110 | ≥100 | ≥100 | ≥130 |
| Soğukta Filtre Tıkama Noktası, °C | Ülkesel Özellik | 0/-15 | - | 0/-10/-20 | - | -5 | - |

Çizelge 1.2. (Devamı) Çeşitli ülkelerdeki biyodizel standartları (Özçelik, 2011)

| Ülke | Türkiye | Avusturya | Fransa | Almanya | İtalya | İsveç | ABD |
|---|-----------------|-------------|------------------|-------------|------------|------------|--------------|
| Standart | TS EN 14214 | ONC 1191 | Journal Official | DIN V 51606 | UNI 10635 | SS 155436 | ASTM D-6751 |
| Tarih | 2003 | Temmuz 1997 | Eylül 1997 | Eylül 1997 | Kasım 1996 | Kasım 1996 | Ocak 2002 |
| Uygulama | YAME | YAME | BYME | YAME | BYME | BYME | YAME |
| Akma Noktası, °C | - | - | ≤-10 | - | ≤0≤-15 | - | - |
| Condrosson Kök Bakiyesi, Ağırlık %'si | - | ≤0,05 | - | ≤0,05 | - | - | ≤0,05 |
| %100 | ≤0,3 | - | ≤0,3 | - | ≤0,5 | - | - |
| %10 | - | - | - | - | - | - | - |
| Bakır Korozyon, 3h, 50 °C | 1 | - | - | 1 | - | - | ≤No,3 |
| Setan Sayısı | ≥51 | ≥49 | ≥49 | ≥49 | - | ≥48 | ≥47 |
| Nötralizasyon Sayısı, mgKOH/g | ≤0,5 | ≤0,8 | ≤0,5 | ≤0,5 | ≤0,5 | ≤0,6 | ≤0,8 |
| Alkalite, mg/kg | - | - | ≤5 | ≤5 | - | ≤10 | - |
| İyot Sayısı | ≤120 | ≤120 | ≤115 | ≤115 | - | ≤125 | - |
| Su İçeriği, mg/kg | ≤500 | - | ≤200 | ≤300 | ≤700 | ≤300 | ≤0,05 % |
| Fosfor, mg/kg | ≤10 | ≤20 | ≤10 | ≤10 | ≤10 | ≤10 | ≤0,001 %mass |
| Belirlenememiş Bileşenler, mg/kg | ≤24 | - | - | ≤20 | - | ≤20 | - |
| Kükürt, Ağırlık %'si, (mg/kg) | ≤10 | ≤0,02 | - | ≤0,01 | ≤0,01 | ≤0,001 | ≤0,05 |
| C18:3 ve Yüksek Doymamış Yağ Asitleri, Ağırlık %'si | - | ≤15 | - | - | - | - | - |
| C(x:4) ve Büyük Doymamış Yağ Asitleri, Ağırlık %'si | ≤1 | - | - | - | - | - | - |
| Okside Kül, Ağırlık %'si | - | - | - | - | ≤0,01 | ≤0,01 | - |
| Sülfate Kül, Ağırlık %'si | ≤0,02 | ≤0,02 | - | ≤0,03 | - | - | ≤0,02 |
| Metanol, Ağırlık %'si | ≤0,2 | ≤0,2 | ≤0,1 | ≤0,3 | ≤0,2 | ≤0,2 | - |
| Linoleik Asit, Ağırlık %'si | ≤12 | - | - | - | - | - | - |
| Monoglisitler, Ağırlık %'si | ≤0,8 | - | ≤0,8 | ≤0,8 | ≤0,8 | ≤0,8 | - |
| Diglisitler, Ağırlık %'si | ≤0,2 | - | ≤0,2 | ≤0,4 | ≤0,2 | ≤0,1 | - |
| Triglisit, Ağırlık %'si | ≤0,2 | - | ≤0,2 | ≤0,4 | ≤0,1 | ≤0,1 | - |
| Serbest Gliserin, Ağırlık %'si | ≤0,02 | ≤0,02 | ≤0,02 | ≤0,02 | ≤0,02 | ≤0,02 | ≤0,02 |
| Toplam Gliserin, Ağırlık %'si | ≤0,25 | ≤0,24 | ≤0,25 | ≤0,25 | - | - | ≤0,24 |
| Ester, Ağırlık %'si | ≥96,5 | - | ≥96,5 | - | ≥98 | ≥98 | - |
| Grup I Metaller (Na,K), mg/kg | ≤5 | - | - | - | - | - | - |
| Grup II Metaller (Ca,Mg), mg/kg | ≤5 | - | - | - | - | - | - |
| Oksidasyon Kararlılığı, h, 110 °C | Minimum. 6 saat | - | - | - | - | - | - |

Bu tez çalışmasında üretilen biyodizel için Çizelge 1.2'de verilen parametrelerden viskozite, yoğunluk ve pH parametrelerine bakılmıştır. ASTM D-6751 standardı esas alınarak değerlendirme yapılmıştır.

1.6. Amaç

Çevre ortamına ulaştığında birçok probleme neden olan bitkisel atık yağların, mevzuatımızın izin verdiği tek faydalı kullanım şekli olan biyodizele dönüştürülmesi ve biyodizel üretimi esnasında oluşan yıkama atıksuyunun bazı kirletici parametreler açısından incelenmesi amaçlanmıştır.

Deneylerin ilk aşamasında farklı atık yağlardan farklı katalizörler kullanılarak elde edilen biyodizellerin özelliklerinin belirlenmesi ve her biyodizelin atık yıkama sularının karakterizasyonu yapılmıştır.

İkinci aşamada ise oluşturulan deney seti ile biyodizel üretimi için optimum koşulları sağlayan şartların tespit edilmesi ve hangi şartlarda üretilen biyodizelin yıkama suyunun daha az kirlilik yüküne sahip olduğunun bulunması amaçlanmıştır.

Farklı saflaştırma yöntemlerinin biyodizel verimi ve oluşan atığın kirlilik seviyesi üzerine etkisini karşılaştırmak amaçlanmıştır.

Literatürden farklı olarak yağ ya da biyodizelde değil, atık yıkama suyunda yağ asit kompozisyonuna bakılması ve bu sonucun çalışma şartları ile ilişkisinin yorumlanması amaçlanmıştır.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Farklı Hammaddelerden Biyodizel Üretimi

Aşağıda farklı hammaddelerden üretilen biyodizeller için, üretimden analize kadar geçen süreçlerdeki detayların verildiği bazı çalışmalar Çizelge 2.1., Çizelge 2.2., Çizelge 2.3., Çizelge 2.4., Çizelge 2.5.'de özetlemiştir (Demirbaş, 2005; Azócar ve ark., 2007; Hossain ve Boyce, 2009; Lin ve Li, 2009; Moser ve ark., 2009; Gürü ve ark., 2010; Hossain ve Mazen, 2010; Hossain ve Mekhled, 2010; Abdullah ve ark., 2013; Alptekin ve ark., 2014; Saifuddin ve ark., 2014).

Çizelge 2.1'de biyodizel üretiminde kullanılan hammaddeler (yağ) ve yardımcı maddeler (alkol ve katalizör) ile beraber reaksiyon için uygulanan yöntem verilmiştir. Çalışmalara göre en yaygın olarak kullanılan yöntemin alkali katalizli transesterifikasyon yöntemi olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilen süperkritik akışkan yönteminde katalizör kullanmadan biyodizel üretimi mümkün olmuştur (Demirbaş, 2005). Bu yöntemde 302°C sıcaklık, 10-25 Mpa basınç altında 10 dakika içinde %95 verim elde edilmiştir.

Çizelge 2.1. Biyodizel üretiminde kullanılan maddeler ve uygulanan yöntemler

| Kaynak No | Hammaddeler | Yardımcı Maddeler | Uygulanan Yöntem | Kaynak |
|-----------|---|--|--|----------------------------|
| 1 | Atık hurma kızartma yağı | Katalizör: KOH Alkol: metanol | Alkali transesterifikasyon | (Saifuddin ve ark., 2014) |
| 2 | Atık ve ham ayçiçeği kızartma yağı (PSCO and WSCO) | Katalizör: KOH/NaOH Alkol: metanol /etanol | Alkali transesterifikasyon | (Hossain ve Boyce, 2009) |
| 3 | Kanola yağı | Katalizör: NaOH/Novozym Alkol: metanol ve etanol | Alkali/enzimatik transesterifikasyon | (Azócar ve ark., 2007) |
| 4 | Atık kızartma yağları (patates kızartması ve diğer sebzeler) | Katalizör: NaOH Alkol: metanol | Alkali transesterifikasyon | (Abdullah ve ark., 2013) |
| 5 | Atık kanola kızartma yağı | Katalizör: NaOH/KOH Alkol: metanol | Alkali transesterifikasyon | (Hossain ve Mekhled, 2010) |
| 6 | Atık soya yağı | Katalizör: NaOH/KOH Alkol: metanol | Alkali transesterifikasyon | (Hossain ve Mazen, 2010) |
| 7 | Pennycress yağı (stinkweed veya Fransız-otu) | Katalizör: sodyum metoksit Alkol: metanol | Alkali transesterifikasyon | (Moser ve ark., 2009) |
| 8 | Sebze yağları (ayçiçeği, pamuk çekirdeği, soya, mısır, haşhaş, kanola) | Katalizör: asit ya da alkali/Süper kritik'te katalizör yok Alkol: metanol | Katalitik ve Süperkritik transesterifikasyon | (Demirbaş, 2005) |
| 9 | Sebze yağı ve atık hayvansal yağlar (mısır yağı ve et yağı, tavuk yağı) | Katalizör: KOH Alkol: methanol | Alkali transesterifikasyon | (Alptekin ve ark., 2014) |
| 10 | Atık tavuk yağı | Katalizör: KOH Alkol: methanol | Alkali transesterifikasyon | (Gürü ve ark., 2010) |
| 11 | Atık balık ürünlerinden elde edilen ham balık yağı | Katalizör: NaOH Alkol: methanol | Alkali transesterifikasyon | (Lin ve Li, 2009) |

Çizelge 2.2’de biyodizel kalitesine etki eden deneysel değişkenlerin optimum değerleriyle beraber katalizörlerin farklı konsantrasyonları ile alkol ve yağın molar oranları ve çalışma şartları (sıcaklık, reaksiyon süreleri ve karıştırma hızı) verilmiştir.

Çizelge 2.2. Biyodizel üretimine etki eden deneysel değişkenler

| Kaynak No* | Katalizör Konsantrasyonları (Optimum kons.) | Alkol/Yağ molar Oranları (Optimum oran) | Sıcaklık | Reaksiyon Süresi | Karıştırma Hızı |
|------------|---|---|-----------------|----------------------------------|-----------------|
| 1 | %0.5- 1.0- 1.5- 2.0 (% 1.0) | 4:1- 3:1- 1:4- 1:6 (1:6) | 55°C | | |
| 2 | % 0.5 - 1.0 - 1.5 - 2.0 (% 1.0) | 4:1 -3:1 -1:3 - 1:4 -1:6 (1:6) | 40°C | 3 saat | 320 rpm |
| 3 | NaOH: % 1-0.75 (% 1.0) Novozym: % 435- 4 | 6:1- 4.5:1 ve 4.5:1 (6:1ve 4.5:1) | 65°C ve 35-40°C | 1 ve 14 saat | 300 ve 200 rpm |
| 4 | (% 1.0) | | 60°C | 2 saat | |
| 5 | % 0.5 - 1.0 - 1.5 (% 0.5) | 1:1 - 1:2 - 1:3 - 1:4 (1:1) | 55°C | 2 saat | 250 rpm |
| 6 | % 0.5 - 1.0 - 1.5 (% 1.0) | 1:1 - 3:1 (1:1) | 55°C | 2 saat | 250 rpm |
| 7 | (% 0.5) | (6:1) | 60°C | 1.5 saat | 1200 rpm |
| 8 | | 6:1 - 4:1 | 67°C ve 302°C | 2 saat (1-6) ve 10 dakika (6-15) | |
| 9 | (% 1.0 ve % 1.0, % 1.0) | (1:6 ve 1:4, 1:6) | 60°C ve yok | 2 saat ve yok | |
| 10 | 0.2-0.4-0.5-0.6-0.7-0.9 g KOH (0.4 g) | 11 g metanol / 50 g erimiş yağ | 65°C | 2 saat | 600 rpm |
| 11 | (% 1.0) | (6:1) | 60°C | 50 dakika | 6000 rpm |

*Kaynak numaralarına karşılık gelen kaynaklar Çizelge 2.1.’de verilmiştir.

Çizelge 2.3’de biyodizel üretimi için kullanılan filtrasyon malzemeleri ve yıkama aşamasının detayları verilmiştir. Bununla beraber viskozite ve yoğunluk cihazlarının model ve şartları da verilmiştir.

Çizelge 2.3. Biyodizel üretiminde ve karakterizasyonunda kullanılan malzeme ve cihazlar

| Kaynak No* | Filtrasyon | Yıkama Aşaması | Viskozite Cihazı (mm ² /s) | Yoğunluk Cihazı |
|------------|--------------------------------|---|--|-------------------------|
| 1 | Filtre kâğıdı | Distile su/metil ester = 1/1 | | |
| 2 | Vakum basıncı (11 bar) | Susuz magnezyum sülfatı takiben %5 su ile | Houillon viscometer (ISL software version 2.1) | |
| 3 | Cold filter plugging point | Su | Bookfield viscosimeter (40°C) | Densimeter (15 ve 40°C) |
| 4 | | İlk su | Viskozite aparatı (D 445) | Pycnometer (15°C) |
| 5 | Filtre kağıdı | Distile su | | |
| 6 | Çift Halkalı 102 filtre kağıdı | Distile su | | |
| 7 | Soğuk filtre tıkkama noktası | Distile su | Cannon- Fenske viscometer (D 445) | |
| 8 | | Su yıkama solüsyonu + taniç asit ve metanol | | |
| 9 | 10-micron filter | İlk su | | |
| 10 | | Sıcak su (70°C) | | |
| 11 | | Distile su (%50 petrol eter ilavesi ile 10°C ve 105°C'de) | Kapiler viskozite ölçer(40°C) | |

*Kaynak numaralarına karşılık gelen kaynaklar Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.4'de biyodizel karakterizasyonu için yapılan analizler ve yağ içeriğinde bulunan başta yağ asitleri olmak üzere bazı bileşenleri verilmiştir.

Çizelge 2.4. Biyodizel karakterizasyonu ve tespit edilen yağ asitleri

| Kaynak No* | Biyodizel Karakterizasyonu | Temel Yağ Asitleri |
|------------|--|--|
| 1 | Toplam asit sayısı, Toplam taban (gliserin) sayısı, Viskozite, Elementel kompozisyon, Emisyon oranı, Motor performansı | palmitoleik asit, palmitik asit, linoleik asit, oleik asit ve stearik asit |
| 2 | Atomik emisyon (AE), Çoklu element yağ analizi (VIOA), Viskozite, (Titrasyon metodu), Asit değeri | oleik asit içeren iki çift bağ (toplam asitlerin % 90) - cihaz belirtilmemiş |
| 3 | Asit değeri (titrasyon) , Su içeriği, İyot değeri, Metanol konsantrasyonu, Yoğunluk, Dinamik ve Kinematik viskozite, Soğuk filtre tıkanma noktası, Ester içeriği | palmitik, estearik, oleik, linoleik, linolenik, arachidik, erucik asit vb. |
| 4 | Yoğunluk, Kinematik viskozite, Parlama (flash) noktası, Asit sayısı, Su içeriği | |
| 5 | Toplam asit sayısı, Viskozite, Çoklu element analizi | |
| 6 | Toplam asit sayısı, Viskozite, Çoklu element analizi | palmitik asit, oleik asit, linolenik asit, linoleik asit, stearik asit |
| 7 | Bulanıklık ve akış noktası, Kinematik viskozite, Kayganlık, Oksidatif stabilite, Asit değeri, Yüzey gerilimi, Setan sayısı (CN), Düşük sıcaklık kullanılabilirliği, Serbest ve toplam gliserol içeriği | Yağ asit profili, serbest ve toplam gliserol ve fitosterol içeriği, tokoferol içeriği |
| 8 | Alkolün yağa molar oranı, Reaksiyon sıcaklığı, Basınç, Setan sayısı, Yoğunluk, Viskozite, Su içeriği, Parlama noktası, Kayganlık, Kalorik değer, Asit değeri | |
| 9 | Yoğunluk, Viskozite, Parlama noktası, Sülfür içeriği, Su içeriği, Metanol içeriği, İyot değeri, Soğuk filtre tıkanma noktası, Asit değeri, Setan sayısı, Yağ asit kompozisyonu, Peroksit değeri, Yanma ısısı | |
| 10 | Kinematik viskozite, Yoğunluk, Parlama noktası, Akma (pour) noktası, Bulutlanma (cloud) noktası | |
| 11 | Kinematik viskozite, Spesifik gravite, Parlama noktası, Su içeriği, Asit değeri, Setan indeksi, Peroksit değeri, İyot değeri, Isıtma değeri, Karbon kalıntısı, Elementel O, Distilasyon sıcaklığı | Uzun karbon zinciri yağ asitleri, Doymuş yağ asitleri, Tekli doymamış yağ asitleri, oleik asitler, Palmitik asitler, Docosaheptaenoic asit |

*Kaynak numaralarına karşılık gelen kaynaklar Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.5'de biyodizel üretimindeki ön işlemler, biyodizel standartları ve verimleri verilmiştir. 10 ve 11 nolu çalışmalarda hayvansal yağ kullanıldığı için yağlara yönelik ön hazırlık yapılmıştır. 10 nolu çalışma için yavaşça ısıtma yoluyla eritme ve filtreleme kullanılırken 11 nolu çalışma için santrifüj ile ayırma ve kurutma işlemleri kullanılmıştır.

Çizelge 2.5. Biyodizel ön işlem detayları, standartları ve verimleri

| Kaynak No* | Ön İşlemler ve Detayları | Standartlar | Optimum Koşullarda En Yüksek Biyodizel Ürünü |
|------------|---|------------------------|--|
| 1 | | ASTM Değerleri | |
| 2 | | ASTM D 6751 & EN 14214 | % 95.5 |
| 3 | İşlem: asit katalizör ile esterifikasyon Detay: (asit; %2 ferrik sülfat) - (metanol/yağ; 10/1) - 3 saat, 95°C, 300 rpm | ASTM D 6751 & EN 14214 | % 96.6 |
| 4 | İşlem: Asit katalizli esterifikasyon Detay: (asit; %1 sülfirik asit (% 95-98)) - 2 saat, 60°C | ASTM Değerleri | |
| 5 | | ASTM D 6751 & EN 14214 | % 49.5 |
| 6 | | ASTM D 6751 & EN 14214 | % 71.2 |
| 7 | İşlem: Asit katalizli Detay: (asit; %1 sülfirik asit) - (metanol/yağ; %35) - 2 saat, 1200 rpm | ASTM D 6751 & EN 14214 | % 82.0 |
| 8 | | | % 95.0 (10 dakika) |
| 9 | İşlem: Asit katalizli (sadece hayvansal yağlar için)-iki adımlı Detay: (asit; %10 ve %20,%15 sülfirik asit)-(metanol/yağ; 30/1 ve 30/1 , 40/1) - 1 saat, 60°C , 300 rpm | ASTM D 6751 & EN 14214 | % 91.0 ve % 82 , % 81 |
| 10 | | ASTM D 6751 | % 94.4 (0.4 g) |
| 11 | İşlem: Absorpsiyon -soğutma -santrifüj -yıkama -ısıtma Detay: Aktif tabaka ile balık kalıntısının absorpsiyonu - 4°C de 120 dk - 3000 rpm de 10 dk - distile su ile 15 dk - 105°C'de 30 dk | ASTM No. 2D | % 92.0 |

*Kaynak numaralarına karşılık gelen kaynaklar Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Balasubramanian ve arkadaşları (2011), son zamanlarda araştırmacıların mikro algden biyoyakıt üretimine odaklandığını belirtmiştir. Siyanobakterilerin yeterli miktarda biyokütle ürettikleri için, atık ve atıksularda yetiştirmek için uygun olduğunu ve boyut ve yapılarından dolayı nispeten daha kolay hasat edilebileceğini belirtmiştir. Burada atıksulardaki siyanobakteri kültürünü ve ayrıca biyodizel üretimine olan artan talebi karşılamak için başarılı bir şekilde biyodizel haline dönüştürülebilen potansiyel kaynakları inceledikleri belirtilmiştir (Balasubramanian ve ark., 2011).

2.2. Biyodizelin Kuru Yıkama İle Saflaştırılması

Manique ve arkadaşları, (2012) atık kıztartma yağından üretilen biyodizelin %1, %2, %3, %4 ve %5 (w/w) oranlarında pirinç kabuğu külü ve ticari adsorbant magnesol %1 (w/w) kullanılarak saflaştırılmasını karşılaştırmışlardır. Pirinç kabuğu külünün yapısı ve bileşimi, bir adsorban olarak biyodizel saflaştırma için alternatif bir madde olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Manique ve ark., 2012).

Gomes ve arkadaşları, (2015) ayçiçeği yağından üretilen biyodizelin, farklı kaynaklardan (mısır, patates, manyok ve pirinç) elde edilen selüloz ve nişasta kullanılarak kuru soğuk yıkama ile saflaştırılmasını, geleneksel sıcak su ile sulu yıkanmasını ve seçilen ticari bir adsorban ile kuru soğuk yıkama ile karşılaştırılmasını çalışmışlardır. Kuru yıkama ile saflaştırma, adsorban miktarı 10 dakika boyunca 25°C'de %1, %2, %5 ve %10 (w/v) olarak değiştirerek gerçekleştirilmiştir. Sulu yıkama ile saflaştırılması için, biyodizel nötrleşene kadar 85°C'de asitlendirilmiş su ve saf su ile sırasıyla yıkanmıştır. Biyodizel safsızlıklarının giderilmesine yönelik işlemlerin etkinliği, asitlik indeksi, birleşik alkalinite, serbest gliserin ve biyodizelin bulanıklığı belirlenerek değerlendirilmiştir. İncelenen tüm adsorbanlar, safsızlıkların giderilmesinde iyi bir etkinlik sergilemiş ve kullanılan adsorbantın türünden veya miktarından bağımsız olarak benzer davranış sergilemiştir. Biyodizelin saflaştırılması için doğal adsorbanların kullanılması, üretim sırasında biyodizelin saflaştırılmasının endüstriyel bir aşama olarak uygulanacağı belirtilmiştir (Gomes ve ark., 2015).

Stojkovic ve arkadaşları (2014), biyodizel üretim aşamalarında gliserol ayrışmasından sonra rafine edilen ham biyodizel, nötrleştirme ve metanol gideriminden sonra, aşağdaki yöntemlerden biri ile daha da temizlenmesi gerekliliğini bildirmişlerdir: sulu yıkama, kuru yıkama, membran ekstraksiyonu veya iyon sıvıları kullanımı. Çalışma ile geleneksel (sulu ve kuru yıkama) ve yeni (membran teknolojisi

ve iyon sınırları) ham biyodizel saflaştırma yöntemlerini karşılaştırarak sunmuşlardır. Saflaştırma yöntemlerini, avantaj ve dezavantajlarını iyi tespit ederek seçmek gerektiğini vurgulamışlardır (Stojković ve ark., 2014).

Berrios ve arkadaşları (2011), ticari işletme pratiğine mümkün olduğunca yakın tutulan koşullar altında, üç temel işlemle biyodizeldeki çeşitli safsızlıkların giderilmesi etkinliğini incelemişlerdir: (a) adsorpsiyon (magnezyum silikat ve bentonit); (b) sıvı-sıvı ekstraksiyonu (saf su, musluk suyu, gliserol); ve (c) iyon değişimi (katyon reçinesi). Sonuçlar, tüm saflaştırma yöntemlerinin sabun, metanol ve gliserolü etkili bir şekilde giderebildiğini, hiç birinin yoğunluğu, kinematik viskoziteyi, FAME içeriğini veya gliserid içeriğini etkilemediğini göstermiştir. Fakat, bazıları FFA ve su içeriği üzerinde bir etki göstermiştir. Gliserol ile ağırlıkça %15 oranında sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve 2 adımlı temasın en uygun olduğu belirtilmiştir (Berrios ve ark., 2011).

Dias ve arkadaşları (2014), aşağıdakileri amaçlamıştır: i) bir saf bitkisel yağ kullanılarak etanolizin deneysel optimizasyonu için kilit değişkenleri seçmek; ii) bir atık yağ kullanılarak bir optimizasyon çalışması yapılması; ve iii) su içermeyen saflaştırma yöntemlerinin etkinliğini değerlendirmek. Ayçiçeği yağı etanolizi farklı sıcaklıklarda (30-80°C), katalizör konsantrasyonlarında (ağırlıkça %0.3-2), reaksiyon zamanlarında (0.5-4 saat) ve etanol: yağ molar oranlarında (2:1 - 12:1) gerçekleştirilmiştir. Atık yağ etanolizinde optimizasyon deneyleri, 1 saat boyunca ve ağırlıkça %1 katalizör kullanılarak farklı sıcaklıklarda (30-50°C) ve etanol: yağ molar oranlarında (6:1-12:1) gerçekleştirilmiştir. Kalite parametreleri EN 14214'e göre ölçülmüştür. Ayçiçeği yağı, etanolizine göre başarılı olduğunda, dönüşüm ağırlıkça %75.2 ile 97.7 arasında değişmektedir. Her iki yağın da optimum koşullar altında (45°C, 6:1 etanol: yağ molar oranı) kullanılması ile suyla yıkadıktan sonra, çok yüksek saflığa sahip bir ürün (>%98.0) elde edilmiştir. Saflaştırma için 0.1 mikron seramik membranın, katyon değiştirici reçineden daha etkili olduğu, ancak her iki yöntem birlikte kullanıldığında iyi kalitede bir ürün elde etmenin mümkün olmadığı kaydedilmiştir (Dias ve ark., 2014).

Escorsim ve arkadaşları (2015), biyodizelin saflaştırılması için basınçlı karbon dioksit kullanımını değerlendirmişlerdir. Verilen karbondioksit miktarı, reaksiyona girmemiş gliseridler (diasilgliseroller ve monoasilgliseroller), yağ asidi metilesterleri, sabunlar (sodyum karboksilatlar), gliserol ve metanolden oluşan bir ham biyodizel karışımı içeren yüksek basınçlı bir denge hücresine enjekte edilmiştir. Daha sonra hücre ortam sıcaklığından (298°K) 323°K'ye değişen sıcaklıklarda, 6–12 MPa aralığında basınçlandırılmıştır. Ham biyodizele enjekte edilen karbondioksit miktarı kütle yüzdesi

olarak 20 ila 50 arasında değişmiştir. Her koşulda dengede iki faz mevcuttur. Tek yönlü valf vasıtasıyla daha hafif faz örneklendirilmiştir ve bileşimi jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanılarak analiz edilmiştir. Daha sonra sonuçlar su yıkama ve adsorpsiyona dayanan geleneksel biyodizel saflaştırma aşamaları ile karşılaştırılmıştır. Karbondioksit bileşimi, basınç ve sıcaklığın etkisini araştırmak için deneysel bir tasarım yapılmıştır. Sonuçlar, sürecin önemli ölçüde azalmış diasilgliserol, monoasilgliserol, sodyum, gliserol ve metanol ile bir biyodizel fraksiyonu üretebildiğini göstermiştir. Sıcaklık, biyodizelin saflaştırılmasını en fazla etkileyen değişkendir, karbondioksit konsantrasyonu ve basıncı ise küçük etkilere sahiptir. En iyi sonuç, oda sıcaklığında elde edilmiştir (Escorsim ve ark., 2015).

Alves ve arkadaşları (2016), biyodizel saflaştırma için düşük maliyetli bir adsorban malzeme olarak şeker kamışı küspesinin kullanılmasını amaçlamıştır. Şeker kamışı küspesi üç farklı şekilde kullanılmıştır: ham şeker kamışı küspesi (alındığı gibi), buhar patlaması ön işleminden geçirilmiş küspe ve küspe külü. Denge adsorpsiyon verileri, sadece ağırlıkça %0.5 şeker kamışı küspesinin ilave edilmesinin, ham biyodizelin gliserinin %40'ını giderdiğini ve ağırlıkça %0.02'den az gliserin ile saflaştırılmış bir biyodizel ürettiğini göstermiştir. Gliserin giderme işlemi sadece 10 dakikalık adsorpsiyon işleminden sonra %70'ten daha büyük olmuştur. Şeker kamışı küspesi, sulu yıkama işlemi veya magnesol ile benzer şekilde biyodizel saflaştırma için sonuçlar sunmuştur. Böylece, şeker kamışı küspesi ile kuru saflaştırmanın, düşük maliyetli ve verimli bir işlemde biyodizel saflaştırma için uygun bir alternatif olduğu tespit edilmiştir (Alves ve ark., 2016).

Farid ve arkadaşları (2017), preslenmiş, parçalanmış kullanılmayan meyve grubu palm yağından üretilen bir biyo-adsorbanı, atık pişirme yağından elde edilen ham biyodizelden safsızlıkları gidermek için kullanmışlardır. Saflaştırma işlemi, 1 saat boyunca 500 rpm'de sürekli karıştırma altında ağırlıkça %1 ile %5 oranında biyo-adsorban kullanılarak gerçekleştirilmiştir. %5 oranında biyo-adsorban kullanılarak saflaştırmanın ardından, %89.7 artık metanol, %81.7 su, %36.7 serbest yağ asidi ve %98.6 potasyum başarılı bir şekilde uzaklaştırılmıştır. Ticari adsorbanlara ve sulu yıkama yöntemine kıyasla, meyve grubu palm yağından türetilmiş biyo-adsorban kullanarak saflaştırmanın, serbest yağ asitleri, potasyum ve su kirliliğinin azalmasına, yağ asit metil esterleri kaybının azalmasına neden olmuştur. Biyo-adsorbanlarının kullanımının, işlem kolaylığı ve atık su üretiminin olmamasının yanı sıra, biyodizel kalitesini de iyileştirdiği bulunmuştur (Farid ve ark., 2017).

Atadashi ve arkadaşları (2011), biyodizellerin rafine edilmesinde kullanılan hem geleneksel hem de en son membran teknolojilerini eleştirel olarak gözden geçirmişlerdir. Biyodizelin saflığı ve kalitesi üzerindeki; katalizörlerin, serbest yağ asitlerinin, su içeriğinin ve yağın metanol oranlarına etkileri de incelenmiştir (Atadashi ve ark., 2011).

Atadashi (2015), kuru yıkama teknolojilerini ve en yeni membran biyodizel saflaştırma işlemini kapsamlı bir şekilde incelemiştir. Magnesol ve iyon değiştirici reçineleri içeren kuru yıkama prosesi kullanılarak biyodizelin saflaştırılması, yüksek kaliteli biyodizel yakıtı temin etmesine rağmen önemli miktarda adsorbanın harcandığı kaydedilmiştir. Dahası, yeni bulgular, membran tekniğini kullanan biyodizel saflaştırmanın, daha az atık su deşarjı ile yüksek kaliteli biyodizel yakıtı sunabileceğini göstermiştir. Böylelikle, ham biyodizelin saflaştırılmasında membran tekniğinin geliştirilmesinden hem araştırmacıların hem de sanayinin fayda sağlaması beklenmektedir. Ayrıca, membranlarla biyodizel saflaştırmanın çevre dostu olduğu görülmüştür (Atadashi, 2015).

Berrios ve Skelton (2008), yakın zamana kadar tercih edilen suyla yıkama iken şimdi iyon değiştirme reçineleri ve katı bir adsorban olarak magnezyum silikatın kullanımı ile saflaştırılmanın da önemli ölçüde ilgi gördüğünü belirtmiştir. Bu üç yöntem, daha iyi sonuçlar vereni bulmak için karşılaştırılarak birkaç reaksiyon koşulu altında (sıcaklık, konsantrasyon, çalkalama oranı, vb.) test edilmiştir. Adsorbanların doymasını önlemek için öncelikle bir metanol gideriminin gerekli olduğu bulunmuştur. Gliserol ve sabun içeriği tüm süreçlerde giderilmiştir. Test edilen diğer parametreler üzerinde çok farklılık bulunmamıştır (Berrios ve Skelton, 2008).

Fadhil ve arkadaşları (2012), atık pişirme yağından ürettikleri biyodizeli, gliserol ayrıldıktan sonra kullanılmış çay atıklarından üretilen aktif karbonlar kullanılarak saflaştırmıştır. Üretilen biyodizellerin verim ve yakıt özellikleri, silika jeli ve sulu yıkama yöntemi olarak isimlendirilen geleneksel yöntem ile saflaştırılanlarla karşılaştırılmıştır. Çalışma, biyodizelin saflaştırılması için aktif karbonların kullanılmasının, silika jel ve sulu yıkama yöntemi kullanılarak saflaştırılanlara kıyasla daha yüksek verim ve daha iyi yakıt özellikleri ile sonuçlandığını ortaya koymuştur. Ayrıca, harcanan aktif karbon yeniden üretilmiştir ve aynı amaçla yeniden kullanılmıştır. Bununla birlikte, sonuçlar, rejenere aktifleştirilmiş karbon kullanılarak saflaştırılanların verim ve yakıt özelliklerinin, silika jel ve sulu yıkama yöntemi

kullanılarak saflaştırılmış olanlardan daha iyi olduğunu göstermiştir (Fadhil ve ark., 2012).

2.3. Biyodizel Üretimi Aşamasında Oluşan Atıksuların Özellikleri ve Arıtma Çalışmaları

Veljković ve arkadaşları (2014), biyodizel ile ilgili daha önce yapılan çalışmaların temel olarak üretim ve yakıt özelliklerine odaklanmışken, çevre yönetiminin nadiren dikkate alındığını belirtmiştir. Bu çalışma, alkali katalizli transesterifikasyon içeren biyodizel üretim prosesleri tarafından üretilen atıksuların arıtılmasına ilişkin önceki çalışmaların bir derlemesidir. Çalışmada, biyodizel atıksuların fiziksel, kimyasal, fiziko-kimyasal, elektrokimyasal, biyolojik ve entegre arıtma işlemlerine odaklanılmıştır. Farklı biyodizel atıksu arıtma tesislerinin hem avantajları hem de dezavantajları tartışılmıştır. Farklı özellikteki biyodizel atık suları farklı çalışmalarda kullanıldığı için, kirletici giderim etkinliği açısından farklı arıtma işlemlerini karşılaştırmak zordur. Doğru asitlendirme ve kimyasal koagülasyon/flokülasyon veya elektrokoagülasyon, yağ ve gresi başarıyla giderir, ancak KOİ'yi gidermede başarısız olur. Asidifikasyon, koagülasyon ve elektrokimyasal arıtma kombinasyonları KOİ ve BOİ'nin giderilme verimini artırır. İleri oksidasyon teknolojileri, ham biyodizel atık sularından kirleticilerin giderilmesinde etkili görülmemiştir. Biyolojik işlemlerin performansı, asitlenme, kimyasal pıhtılaşma, elektrokoagülasyon veya foto-Fenton ile biyodizel atık sularının ön arıtımı ile artırılabilir. Bir arıtma prosesi seçerken, arıtma etkinliği ve işletme gereksinimleri açısından değerlendirilmesi gerekir. Doğru seçim muhtemelen, asidifikasyon, koagülasyon/flokülasyon veya elektrokoagülasyon ve bir biyolojik prosesi içeren entegre bir arıtmadır. Ön arıtma yapılmış atık suyun tekrar kullanılmasının da ilgi çekici bir alternatif olduğu kaydedilmiştir (Veljković ve ark., 2014).

De Gisi ve arkadaşları (2013), alkali katalizli transesterifikasyon ile çalıştırılan biyodizel yakıtlı (BDF) bir üretim tesisinden oluşan atık suyun arıtılmasını tam ölçekte çalışmıştır. İncelenen atık su arıtma tesisi aşağıdaki aşamalardan oluşmuştur: birincil adsorpsiyon/koagülasyon/flokülasyon/çökeltme işlemleri, damlatmalı filtre kombinasyonu ile biyolojik arıtma ve aktif çamur sistemleri, ikincil flokülasyon/çökeltme işlemleri ve spiral membranlı ters osmoz (RO) sistemi. RO deneyleri batch

testleriyle gerçekleştirilirken, tüm işlemler sürekli sistemde çalıştırılmıştır. İki tip BDF atık su düşünülmüştür: ilk atık su (WW1), ortalama toplam kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) 10850,8 mg/L, pH 5,9 ve besleme akış hızı 2946,7 L/saat iken, ikinci atık su (WW2) ortalama toplam KOİ 43898,9 mg/L, pH 3,3 ve besleme akış hızı 2884,6 L/saat'tir. Sürekli testlerden elde edilen sonuçlar, düşünülen iki atık su türü için % 90'dan fazla KOİ giderim yüzdesini göstermiştir. Çözünebilir KOİ, klorid ve sülfatların giderilme yüzdesi sırasıyla %92,8, %95,0 ve %99,5'tir. Spiral membranlar, çok sayıda yıkama döngüsü gerektirdiğinden, düz membranların kullanılması tercih edilmiştir (De Gisi ve ark., 2013).

Biyodizel yıkama sularının KOİ ve pH açısından karakterizasyon bilgisi verilen iki çalışma aşağıda belirtilmiştir:

- KOİ: 60,000-545,000 mg/L; pH: 8,5-10,5 (De Gisi ve ark., 2013).
- KOİ: 20,000-150,000 mg/L; pH: 10 (Lamers, 2010). (lab ölçekli)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışması, farklı katalizör türlerinin etkisinin incelendiği ön çalışma ve belirlenen alkol ve katalizörün farklı deneysel koşullardaki etkisinin incelendiği optimizasyon çalışması olmak üzere iki ayrı aşamada yürütülmüştür.

3.1. Materyal

Ön çalışmada kızartma amaçlı kullanılmış mısır ve ayçiçeği yağları kullanıldı. Biyodizel üretiminde alkol olarak daha düşük maliyetli ve verimli olması sebebiyle metanol, katalizör olarak NaOH, MgO ve KOH kullanılmıştır. Yıkama işlemleri için saf su kullanılmıştır.

İkinci aşamada kullanılan atık kızartma yağı Selçuk Üniversitesi Yemekhanesi'nden temin edilmiştir. Atık yağ bileşeni, dörtte üç oranında ayçiçek yağı ve dörtte bir oranında zeytinyağı içermektedir. Katalizör olarak KOH, alkol olarak metanol kullanılmıştır. Her deney için üretilen biyodizel iki eşit hacime ayrılmıştır ve birine saf su ile sulu yıkama, diğerine de magnesol ile kuru yıkama yapılmıştır. Deneylerde kullanılan katı ve sıvı kimyasallar analitik saflıktadır.

Ön çalışma ve optimizasyon aşaması için iki farklı deney düzeneğinde çalışılmıştır. Çalışmada kullanılan düzenek Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Biyodizel üretiminde kullanılan geri soğutuculu kapalı sistem

Ön çalışmada kapalı sistemde metanol kullanılması durumunda reaksiyon gerçekleştiği sürece alkol kaybı olmadığı görüldüğü için optimizasyon aşamasında açık

sistemde çalışılmıştır. Karıştırma işlemi için manyetik karıştırıcı ve sıcaklık ölçümü için cam termometre kullanılmıştır.

3.2. Biyodizel Üretimi

Ön çalışma ve optimizasyon deneylerinde aşağıda verilen beş farklı yağ/katalizör karışımı kullanılmıştır.

- 1. Karışım; Atık mısır yağı + NaOH katalizörü
- 2. Karışım; Atık mısır yağı + MgO katalizörü
- 3. Karışım; Atık ayçiçeği yağı + KOH katalizörü
- 4. Karışım; Atık ayçiçeği yağı + NaOH katalizörü
- 5. Karışım (optimizasyon); Atık ayçiçeği/zeytin yağı + KOH katalizörü

Biyodizel üretimi için öncelikle yağlar filtre kağıdından geçirilerek süzülmüştür. Her bir deneyde 200 ml atık yağ, 40 ml metanol, 0.7 g katalizör kullanılmıştır. Ön çalışmada sabit sıcaklık (60°C) ve sürede (1 saat) çalışılmıştır. Alkol ve katalizör ısıtılmadan homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır. Balon jode istenen sıcaklığa gelen yağın içerisine alkol ve katalizör karışımı ilave edilmiştir. Optimizasyon aşamasında sabit alkol ve katalizör türü için deney tasarımının öngördüğü farklı katalizör/yağ, alkol/yağ oranları, süre ve sıcaklık şartları için reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra gliserolün çökmesi için numune bir saat boyunca ayırma hunisinde beklemeye bırakılmıştır. Bu süre sonunda gliserolden ayrılan biyodizele saf su ile yıkama işlemi uygulanmıştır. Uygulama sonrasında yaklaşık sekiz saatlik bir bekletme süresinden sonra ayırma hunisinden atık yıkama suları alınmıştır. Oluşan biyodizeller ise 120°C'de yarım saat kalıntı suları uçurulduktan sonra filtre kağıdından geçirilerek işlem tamamlanmıştır. Optimizasyon aşamasında gliserolü ayrılmış olan biyodizeller iki eşit hacme bölünmüştür. Biyodizellerden birine sulu yıkama yapılmış, diğerine de kuru yıkama yapılmıştır.

3.2.1. Biyodizel karakterizasyonu

Üretilen biyodizelin standartlara uygunluğunu tespit etmek amacıyla yoğunluk, viskozite ve pH ölçümleri yapılmıştır.

- Yoğunluk, Kem Kyoto marka DA-130N model cihaz ile ölçülmüştür. Cihaz EN 61326 standardına göre ölçüm yapmaktadır.
- Viskozite, Koehler marka K23377 model cihaz ile ölçülmüştür. Cihaz ASTM D 445, DIN 51550 ve ISO 3104 standartlarına göre ölçüm yapabilmektedir.
- pH, Merck marka pH kağıtları ile ölçülmüştür.

3.2.2. Sulu yıkama

Biyodizel üretiminde gliserol ayrıştıktan sonra iki eşit hacme bölünen biyodizellerden biri biyodizel hacmi ile eşit hacimde saf su eklenerek bir saat karıştırmanın ardından en az 8 saat dinlendirme yapılarak yıkama gerçekleştirilmiştir. Faz ayırımından sonra ayırma hunisi kullanılarak yıkama suyu alttan alınmıştır ve analizleri yapılmıştır. Sulu yıkama yapılan biyodizeller için yıkama işleminden sonra 120°C'de yarım saat uçurma işlemi yapılmıştır ve soğumaya bırakılmıştır.

3.2.3. Kuru yıkama

Biyodizel üretiminde gliserol ayrıştıktan sonra iki eşit hacme bölünen biyodizellerden diğeri 80-90°C'ye kadar ısıtılmıştır. Yaklaşık 100 ml kadar olan bu biyodizele 3 g magnesol ilave edilip bir saat 80-90°C'de karıştırılmıştır. Bu süre sonunda soğutulup filtre kağıdından geçirilerek süzölmüş ve analizleri yapılmıştır.

3.2.4. Biyodizelin atık yıkama suyunun karakterizasyonu

Yıkama sularının kirlilik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla KOİ, PO₄, SO₄, NO₃, TKN, TN, iletkenlik, pH ölçümleri ve dalgaboyu taraması yapılmıştır. Ölçülen parametrelerde kullanılan metotlar aşağıda özetlenmiştir.

- KOİ tayini; Termoreaktör kullanılarak Standard Metotlara göre yapılmıştır (SM 5220 D).
- Fosfat (PO₄); Kolorimetrik yöntemle Standard Metotlara göre yapılmıştır (SM 4500 PC).
- Toplam azot (TN); LCK238 kodlu kit kullanılarak HACH LANGE marka DR5000 model spektrofotometrede ölçüm yapılmıştır.
- İletkenlik; WTW Cond 7110 model iletkenlik cihazı ile ölçülmüştür.
- pH tayini; WTW Multi 340i model cihaz ile ölçülmüştür.

- Dalgaboyu taraması; HACH LANGE marka DR5000 model spektrofotometrede ölçüm yapılmıştır.
- Sülfat (SO_4); Türbidimetrik yöntemle Standard Metotlara göre yapılmıştır (SM 4500 SO_4 -D).
- Nitrat (NO_3); Spektrofotometrik yöntemle Standard Metotlara göre yapılmıştır (SM 4500 NO_3 -B).
- Toplam kjeldahl azotu (TKN); Kolorimetrik yöntemle Standard Metotlara göre yapılmıştır (SM 4500 N-B).

3.3. Deneysel Tasarım ve Sonuçların İstatistiksel Değerlendirilmesi

Biyodizel ve yıkama suyu kalitesini etkileyen katalizör/yağ, alkol/yağ oranları, süre ve sıcaklık şartlarını içeren 4 bağımsız değişken için Design Expert 11 (deneme versiyonu) kullanılarak merkezi kompozit tasarım modunda 30 farklı deney seti oluşturulmuştur (Çizelge 3.1).

Öncelikle değişkenleri belirlemek ve optimum değerleri görebilmek için literatür araştırması yapılmıştır. Bu doğrultuda değişken parametreler için optimum değerlerin birbirlerine eşit uzaklıkta alt ve üst değerleri seçilerek tasarım seti oluşturulmuştur. Biyodizel üretimi üzerine deneysel değişkenlerin etkisi ve aralarındaki ilişkinin anlamlılık seviyesini belirlemek üzere ANOVA analizleri yapılmıştır.

Çizelge 3.1. Optimizasyon ve istatistiksel değerlendirme aşaması için kullanılan deney şartları

| | Değişken 1 | Değişken 2 | Değişken 3 | Değişken 4 |
|-----|-------------------|---------------|------------|------------|
| Set | A:Katalizör oranı | B:Alkol oranı | C:Sıcaklık | D:Süre |
| | % (w/w) | % (v/v) | °C | dk |
| 1 | 0,75 | 2,8 | 60 | 60 |
| 2 | 0,75 | 37,2 | 60 | 60 |
| 3 | 1 | 30 | 70 | 45 |
| 4 | 0,75 | 20 | 60 | 34,2 |
| 5 | 0,75 | 20 | 60 | 60 |
| 6 | 0,75 | 20 | 60 | 60 |
| 7 | 0,5 | 30 | 70 | 75 |
| 8 | 1 | 30 | 70 | 75 |
| 9 | 1 | 10 | 70 | 75 |
| 10 | 0,5 | 10 | 70 | 45 |
| 11 | 0,75 | 20 | 60 | 85,8 |
| 12 | 1 | 30 | 50 | 45 |
| 13 | 0,5 | 10 | 50 | 45 |
| 14 | 0,32 | 20 | 60 | 60 |

| | | | | |
|----|------|----|------|----|
| 15 | 1,18 | 20 | 60 | 60 |
| 16 | 1 | 10 | 70 | 45 |
| 17 | 0,5 | 30 | 50 | 45 |
| 18 | 1 | 10 | 50 | 45 |
| 19 | 0,75 | 20 | 77,2 | 60 |
| 20 | 0,5 | 30 | 70 | 45 |
| 21 | 0,75 | 20 | 60 | 60 |
| 22 | 0,5 | 10 | 70 | 75 |
| 23 | 0,75 | 20 | 60 | 60 |
| 24 | 0,5 | 30 | 50 | 75 |
| 25 | 0,75 | 20 | 60 | 60 |
| 26 | 0,75 | 20 | 42,8 | 60 |
| 27 | 1 | 30 | 50 | 75 |
| 28 | 0,5 | 10 | 50 | 75 |
| 29 | 1 | 10 | 50 | 75 |
| 30 | 0,75 | 20 | 60 | 60 |

Her deney setine sulu ve kuru yıkama yapılmış biyodizeller ve yıkama sularının analiz sonuçları programa işlenmiştir. Bu aşamadan sonra, programda her bir parametre için ANOVA analizi ile uygun olan modelin anlamlı olup olmadığı ve istatistiksel parametreler belirlenmiştir.

3.4. Gaz Kromatografisi (GC) İle Yıkama Suyundaki Yağ Asitlerinin Belirlenmesi

Yağların kalevi çözültüsü ile sabunlaştırılarak metil esteri formuna dönüştürülmesi ve bunun GC’de gaz formuna geçmesi ve taşıyıcı bir gaz ile kolonda molekül ağırlıklarına göre ayrılması ve dedektör yardımı ile içerisinde yer alan yağ asitlerinin kalitatif ve kantitatif olarak belirlenmesi ilkesine dayanır (Anonim, 2019). Gaz Kromatografi çalışma şartları Çizelge 3.2 ’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Gaz Kromatografisi çalışma şartları

| Çalışma Şartları | Özellikler |
|-----------------------|--|
| Enjektör Sıcaklık | 240 °C |
| Dedektör Sıcaklık | 240 °C |
| İnjesiyon | 1:2 split |
| Fırın/ısıtma programı | 100 °C (5 dk) 4 °C (1 dk) 240 °C (17 dk) |

Yıkama suyunda yağ asit kompozisyonu ölçümü için önce 85°C'de 12 sa kurutulan numunelere (Neves ve ark., 2009) metanolik HCl, metanol ve hegzan ilave edilerek 100°C'de 1 sa boyunca esterleştirme işlemi uygulanmıştır (Sönnichsen ve Müller, 1999). Bu işlemin ardından numuneye hegzan ve su ilave edilerek süpernatant kısmından alınan 1 mL faz GC/FID (Shimadzu 17A VP3) cihazında analiz edilmiştir. Analizlerde Agilent marka FFAP kolonu kullanılmıştır (30 m x 0.250 mm x 0.25 µm). Ön işlemde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Merck'ten temin edilmiştir. UZYA kalibrasyon çalışmaları için UZYA içeren mix standartlar Supelco'dan (metil ester C8-C22 ve 37 Component FAME Mix) temin edilmiştir.



4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Farklı Katalizör Türlerinin Biyodizel Oluşumuna Etkisi

Biyodizellerin üretim aşamasında gözlenen durumlar ve üretim sonrasında oluşan biyodizellerin ve yıkama sularının karakterizasyonu aşağıda verilmiştir.

4.1.1. Biyodizel üretiminde gözlenen ekstrem durumlar

Kızartmalık atık mısır yağının ısıtılmadan doğrudan alkol ve NaOH katalizörü ile karıştırıldığı 1. biyodizel deneyinde katalizörün erimesinin tamamlanması için iki saat beklenmiştir. Buna rağmen katalizörün tam olarak erimeği görülmüştür. Yıkama işlemi sonrasında atıksu ve biyodizel tabakası oluşmuştur. Fakat biyodizel tabakasında sabunlaşma meydana gelmiştir. Ancak, 120°C'de yapılan uçurma işleminden sonra berrak biyodizel görünümü oluşmuştur. Bundan sonraki deneylerde atık yağ önce 60°C'ye kadar ısıtılmış, daha sonra ayrı bir ortamda karıştırılan alkol ve katalizör eklenerek reaksiyon başlatılmıştır.

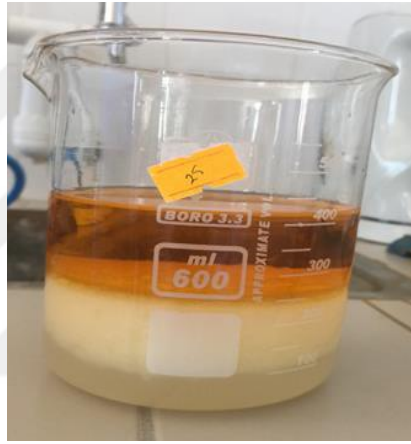
Katalizör olarak MgO'in ve atık mısır yağının kullanıldığı 2. biyodizel deneyinde katalizör alkol içerisinde yeterince erimemiştir. Katalizör etkisi oluşmadığı için biyodizel oluşumu tam olarak gerçekleşmemiş, bunun sonucunda reaksiyona girmeyen alkol geri soğutucudan damıtılarak ayrılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra gliserolün ayrılması için bekletilmiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi üst kısımda berrak açık renkli bir sıvı tabakası oluşurken alt kısımda gliserol rengi tam olarak gözlenememiştir. Biyodizel oluşmadığı için bu numunenin gliserolü üzerine biyodizel karakterizasyonu yapılmıştır (MgO-Gliserol). Üst kısımdaki açık renkli sıvıya yıkama işlemi uygulanmıştır ancak bu işlemden sonra sıvı tamamen atık suya dönüşmüştür.



Şekil 4.1. MgO'in kullanıldığı ikinci deneyde oluşan tabakalaşma

Atık ayçiçeği yağı, metanol ve KOH katalizörü varlığında karıştırıldığında (3. biyodizel), biyodizel ve gliserol faz ayrımı net bir şekilde gözlenmiştir. Yıkama işlemi yapıldıktan sonra Şekil 4.2’de görüldüğü gibi üç tabaka oluşmuştur. En altta berrak yıkama suyu atığı, ortada sabunumsu yıkama suyu atığı ($\text{KOH}_{\text{Yoğun}}$) ve en üstte açık renkli bir biyodizel tabakası oluşmuştur. Reaksiyon ortamında biyodizele dönüşmeyen yağ asitlerinin fazla KOH ile sabunlaşmaya sebep oldukları düşünülmektedir.

4. biyodizel (atık ayçiçeği yağı – NaOH) üretiminde, biyodizel ve gliserol faz ayrımı net bir şekilde gözlenmiştir. Yıkamadan sonra biyodizel-su karışımı bulanık ve homojen bir form oluşturmasına rağmen 120°C 'de uçurulunca tekrar berrak biyodizel görünümü oluşmuştur.



Şekil 4.2. KOH'un kullanıldığı üçüncü deneyde oluşan üç tabaka

4.1.2. Biyodizel ve yıkama suyunun karakterizasyonu

Ham atık yağların pH değeri 5 olarak ölçülmüştür. Reaksiyon sonrası ölçümlerde ise pH değerleri biyodizel için 5-6 aralığına, yıkama suyu için 8,5-9,5 aralığına yükseldiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Farklı katalizör kullanımına göre üretilen biyodizel ve yıkama sularının pH değerleri

| Katalizör | pH | |
|-----------|-----------|-------------|
| | Biyodizel | Yıkama Suyu |
| 1. NaOH | 6 | 8.5 |
| 2. MgO | - | 8 |
| 3. KOH | 5 | 9.5 |
| 4. NaOH | 5.5 | 9.5 |

Biyodizel ve yıkama suyu için ölçülen pH değerlerinin literatür ile uyum içinde olduğu görülmüştür (De Gisi ve ark., 2013). Üretilen biyodizellerin yoğunluk ve

viskozite ölçüm sonuçları Çizelge 4.2.'de verilmiştir. ASTM standartlarına göre viskozitenin yaklaşık olarak 5 mm²/s olması ve altıyı geçmemesi istenmektedir. Katalizör olarak MgO'in kullanıldığı 2. biyodizelin üretim aşamasında kimyasalın tam olarak erimemesinden dolayı transesterifikasyon reaksiyonu gerçekleşmemiş ve bundan dolayı yaklaşık 40 ml civarında metanol geri kazanımı meydana gelmiştir. Dolayısı ile katalizör olarak MgO kullanılması ile biyodizel üretimi sağlanamamıştır ve oluşan ürün biyodizel özelliklerini göstermemiştir (Çizelge 4.2.).

Çizelge 4.2. Üretilen biyodizellerin yoğunluk ve viskozite ölçümleri

| Numune tipi | Yoğunluk (g/cm ³) (15°C) | Viskozite (mm ² /s) (40°C) |
|---|---|--|
| 1. Biyodizel (NaOH) | 0,889 | 12,16 |
| 2. Biyodizel (MgO _{Gliserol}) | 0,915 | 53,19 |
| 3. Biyodizel (KOH) | 0,882 | 5,82 |
| KOH _{Yoğun} | 0,881 | 5,58 |
| 4. Biyodizel (NaOH) | 0,790 | 5,14 |

Atık mısır yağı ve NaOH karışımı biyodizel (1. Biyodizel) ise yoğunluk standartlarını sağlamasına rağmen viskozite standartlarını sağlayamamıştır ve bu nedenle biyodizel özelliği göstermemektedir.

Diğer üç biyodizel ise hem yoğunluk hem de viskozite standartların sağlayarak biyodizel özelliği göstermiştir. Biyodizel üretimi sonrası oluşan atık yıkama suyunun KOİ, PO₄, SO₄, NO₃, TKN, iletkenlik ölçüm sonuçları Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Yıkama sularının bazı fiziko-kimyasal özellikleri

| Yıkama Suları | KOİ (mg/L) | PO ₄ (mg/L) | SO ₄ (mg/L) | NO ₃ (mg/L) | TKN (mg/L) | EC (µS/cm) | Absorbans Değeri | | | |
|----------------------|------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------|------------|------------------|--------|--------|--------|
| | | | | | | | 254 nm | 436 nm | 525 nm | 620 nm |
| 1. (NaOH) | 30400 | 7,9 | 0,5 | 0,1 | 123,2 | 334 | 0,36 | 1,41 | 1,29 | 1,20 |
| 2. (MgO) | 152000 | 9,4 | 0,5 | 0,1 | 112 | 189,5 | 0,47 | 1,80 | 1,58 | 1,51 |
| 3. (KOH) | 85120 | 3,7 | 0,5 | 0,0 | 896 | 311 | 0,26 | 0,56 | 0,42 | 0,33 |
| KOH _{Yoğun} | 91200 | 10,3 | 0,5 | 0,2 | 100,8 | 540 | 0,47 | 2,31 | 1,99 | 1,88 |
| 4. (NaOH) | 72960 | 6,2 | 1,1 | 0,1 | 78,4 | 389 | 0,33 | 0,99 | 0,86 | 0,78 |

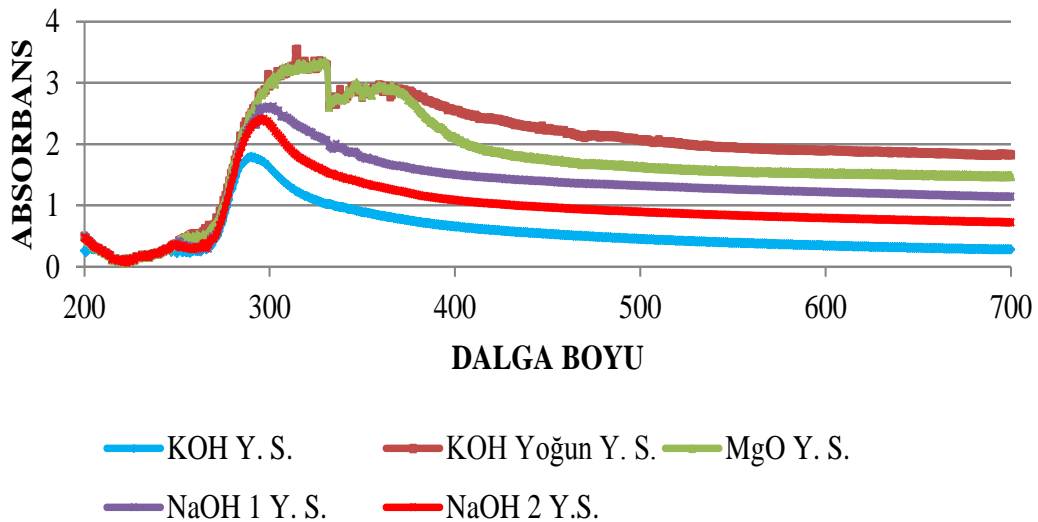
Biyodizel yıkama işleminde oluşan atık suların KOİ değerleri daha önceki çalışmalarda belirtilen sınır değerlerin içindedir (De Gisi ve ark., 2013). Biyodizel

özelliği gösteren üçüncü, dördüncü ve $\text{KOH}_{\text{yoğun}}$ biyodizellerinin KOİ değerleri yakınlık göstermektedir. En yüksek fosfat değeri, reaksiyonu gerçekleşmeyen MgO katalizörlü biyodizelde gözlenirken en düşük fosfat değeri ise KOH katalizörlü biyodizelde gözlenmiştir. Sülfat konsantrasyonu için 4.biyodizel (NaOH) hariç diğer biyodizelerde 0,5 mg/L'lik bir değer bulunmuştur. Nitrat konsantrasyonu 3. biyodizel dışındaki biyodizelerde 0,1 mg/L bulunmuştur. Buna göre biyodizellerin sülfat ve nitrat konsantrasyonları eser miktarda bulunmuştur.

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY)'ne göre biyodizel tesislerinde oluşan atıksu için KOİ 400 mg/L, pH 6-9 aralığında olmalıdır (Anonim, 1991). Biyodizel yıkama sularının KOİ değerlerinin bu sınır değerinin çok üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Ancak, biyodizel oluşumunun verimli olduğu deneylerin yıkama sularında ortamda serbest halde kalan yağ asitleri azaldığı için KOİ değerleri de diğer sulara göre daha düşük olmuştur.

Yıkama sularının pH ve iletkenlik değerleri SKKY ve Arıtılmış atıksuların sulama suyu olarak yeniden kullanım kriterlerini (Anonim, 2010) sağlamaktadır. Ancak, KOİ ve TKN parametreleri oluşan yıkama suyunun organik maddeler açısından oldukça kirli olduğunu göstermektedir.

Biyodizel üretimi sonrasında oluşan yıkama sularının dalgaboyu tarama grafikleri Şekil 4.3.'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Biyodizel yıkama sularının (NaOH-1, MgO, KOH, KOH yoğun, NaOH-2) dalgaboyu taramaları

Grafikte 300 nm dalga boyunda artış olduğu ve 400 nm dalga boyundan sonra azalma olduğu görülmektedir. Bu durum organik madde içeriğinin fazla olduğunu ve renk gideriminin iyi olduğunu ifade etmektedir.

4.2. Farklı Deney Şartlarının Biyodizel ve Yıkama Suyu Karakterine Etkileri

4.2.1. Biyodizel üretiminde gözlenen ekstrem durumlar

Deney tasarımıdaki tüm deneylerin reaksiyon, sulu ve kuru yıkama aşamaları için gözlenen tüm durumlar Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Biyodizel üretim ve yıkama aşamalarının gözle muayene sonuçları

| BİYODİZEL ÜRETİM AŞAMALARI | | | | | |
|----------------------------|--------------------|---|---------------------------|---|---|
| Deney | Reaksiyon aşaması | | Sulu Yıkama Aşaması | | Kuru Yıkama |
| | Gliserol Ayrışması | Gliserol Özellikleri | Biyodizel ve Su Ayrışması | Biyodizel (BD) ve Yıkama suyu (YS) Özellikler | Biyodizel |
| 1 | Kötü seviyede | Renk: Sarı Yapı: Tortu Miktar: Standart | İyi seviyede | BD: Berrak YS: Az bulanık | Renk: Açık sarı Yapı: Çok berrak |
| 2 | İyi seviyede | Standart özellikte ¹ | | BD: Berrak YS: Berrak | Renk: Açık sarı Yapı: Berrak |
| 3 | | | | BD: Berrak YS: Az bulanık | Renk: Açık sarı Yapı: Çok berrak |
| 4 | | | | | Renk: Koyu sarı Yapı: Çok berrak |
| 5 | | | | | Renk: Açık sarı Yapı: Çok berrak |
| 6 | | | | | Renk: Koyu sarı Yapı: Berrak |
| 7 | | | | Renk: Koyu sarı Yapı: Çok berrak | |
| 8 | | | | | |
| 9 | Gerçekleşmedi | Karışım akışkan yapıda | Gerçekleşmedi | Sabunlaşma ² | Renk: Çok koyu Yapı: Berrak |
| 10 | İyi seviyede | Standart özellikte | Kötü seviyede | BD: Sabunlaşma YS: Bulanık | Renk: Koyu sarı Yapı: Dipte çok az tortu |
| 11 | | | Çok iyi seviyede | BD: Çok berrak YS: Çok berrak | Renk: Koyu sarı Yapı: Çok berrak |
| 12 | | | İyi seviyede | BD: Berrak YS: Az bulanık | Renk: Koyu sarı Yapı: Berrak |

Çizelge 4.4. (Devamı) Biyodizel üretim ve yıkama aşamalarının gözle muayene sonuçları

| BİYODİZEL ÜRETİM AŞAMALARI | | | | | |
|-----------------------------------|---------------------------|---|----------------------------------|--|--------------------------------------|
| Deney | Reaksiyon aşaması | | Sulu Yıkama Aşaması | | Kuru Yıkama |
| | Gliserol Ayrışması | Gliserol Özellikleri | Biyodizel ve Su Ayrışması | Biyodizel (BD) ve Yıkama suyu (YS) Özellikler | Biyodizel |
| 13 | Kötü seviyede | Renk: Sarı Yapı: Yoğun Miktar: Çok az | | BD: Berrak YS: Çok bulanık | Renk: Koyu sarı Yapı: Dipte tortu |
| 14 | İyi seviyede | Renk: Sarı Yapı: Akışkan Miktar: Az | | BD: Berrak YS: Çok bulanık | |
| 15 | | Standart özellikte | | BD: Berrak YS: Az bulanık | Renk: Koyu sarı Yapı: Çok berrak |
| 16 | Gerçekleşmedi | Karışım turuncu renkte | Gerçekleşmedi | Sabunlaşma | Renk: Çok koyu Yapı: Dipte tortu |
| 17 | Kötü seviyede | Renk: Sarı Yapı: Koyu Miktar: Çok az | İyi seviyede | BD: Berrak YS: Az bulanık | Renk: Koyu sarı Yapı: Berrak |
| 18 | İyi seviyede | Renk: Turuncu Yapı: Koyu Miktar: Çok az | Gerçekleşmedi | Sabunlaşma | Renk: Koyu sarı Yapı: Dipte tortu |
| 19 | | Standart özellikte | İyi seviyede | BD: Berrak YS: Az bulanık | Renk: Koyu sarı Yapı: Çok berrak |
| 20 | | | | BD: Berrak YS: Çok bulanık | Renk: Koyu sarı Yapı: Dipte tortu |
| 21 | | | | BD: Berrak YS: Az bulanık | Renk: Açık sarı Yapı: Çok berrak |
| 22 | Kötü seviyede | Renk: Kahve Yapı: Standart Miktar: Çok az | Kötü seviyede (Tortulu) | BD: Berrak YS: Çok bulanık | Renk: Koyu sarı Yapı: Çok berrak |
| 23 | İyi seviyede | Standart özellikte | İyi seviyede | BD: Berrak YS: Az bulanık | Renk: Açık sarı Yapı: Çok berrak |
| 24 | | | | BD: Berrak YS: Az bulanık | Renk: Koyu sarı Yapı: Çok berrak |
| 25 | | | | BD: Berrak YS: Çok bulanık | Renk: Açık sarı Yapı: Çok berrak |
| 26 | | | Çok iyi seviyede | BD: Çok berrak YS: Çok berrak | Renk: Koyu sarı Yapı: Dipte tortu |
| 27 | | | İyi seviyede | BD: Berrak YS: Berrak | Renk: Açık sarı Yapı: Çok berrak |
| 28 | Kötü seviyede | Renk: Kahve Yapı: Standart Miktar: Çok az | Gerçekleşmedi | Sabunlaşma | Renk: Çok koyu Yapı: Dipte tortu |
| 29 | İyi seviyede | Renk: Turuncu Yapı: Yoğun Miktar: Az | İyi seviyede | BD: Berrak YS: Çok bulanık | Renk: Koyu sarı Yapı: Dipte tortu |
| 30 | | Standart özellikte | Çok iyi seviyede | BD: Çok berrak YS: Çok berrak | |

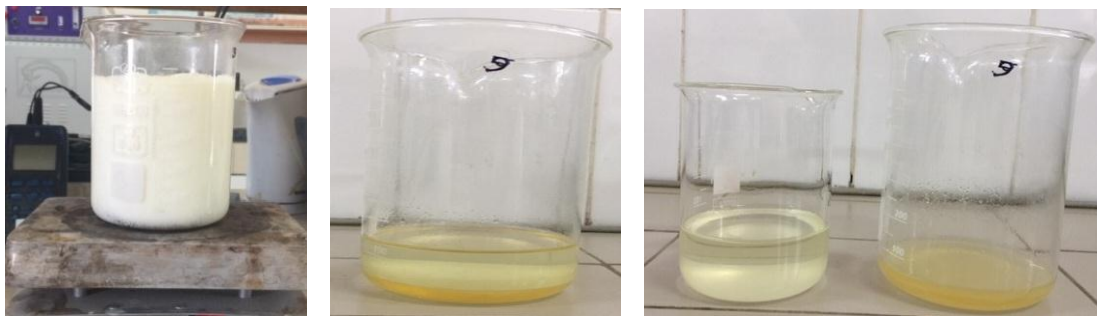
¹ Standart özellik: Renk: Kahve, Yapı: Yoğun, Miktar: Yağ miktarının onda biri ile beşte biri arası,² Sabunlaşma: Oldukça bulanık ve yoğun bir karışım

En düşük alkol oranına sahip olan deney (DN1) için ilk reaksiyon aşamasından sonra biyodizel ve gliserol tabakalarının ayrılmadığı Şekil 4.4’de görülmektedir. Alkol oranının yetersiz olması sebebi ile reaksiyonun gerçekleşmediği anlaşılmıştır.



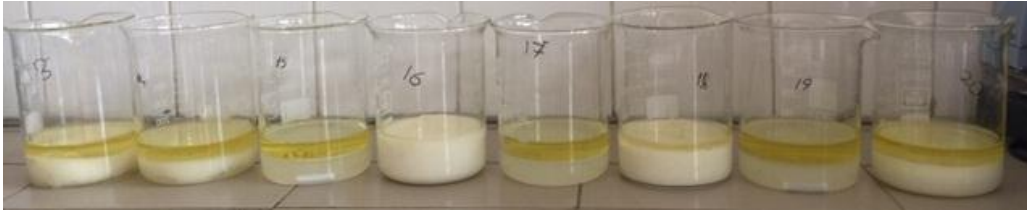
Şekil 4.4. DN1 için ilk reaksiyon aşamasından sonraki durum

Alkol/yağ oranının %10 (v/v), katalizör oranının %1 (w/w) olduğu deneyde (DN9) sulu yıkama aşamasında sabunlaşma olmuştur. Katalizör oranı yüksek olmasına rağmen alkol oranının düşük olması sebebi ile sabunlaşmanın olduğu görülmüştür. Buna rağmen tekrar biyodizel yapısına dönme ihtimaline karşı uçurma işlemi yapılmıştır ve uzun süre bekleme neticesinde net bir şekilde olmasa da bir ayrışma gerçekleşmiştir. Şekil 4.5’de bu süreçler görülmektedir.



a) b) c)
Şekil 4.5. DN9’un sulu yıkama yapıldıktan sonraki geçirdiği süreçler; a) Uçurma işlemi, b) Oluşan tabakalaşması, c) Tabakaların ayrılması

Bazı deney setleri için biyodizelin sulu yıkama sonrasındaki görünüşleri Şekil 4.6’da verilmiştir. Ayrışması net olan, yıkama suyu sabunlaşan ve tabakalaşma olmayan deney setleri görülmektedir.



Şekil 4.6. DN13-DN14-DN15-DN16-DN17-DN18-DN19-DN20 için sulu yıkama aşamasından sonraki durum

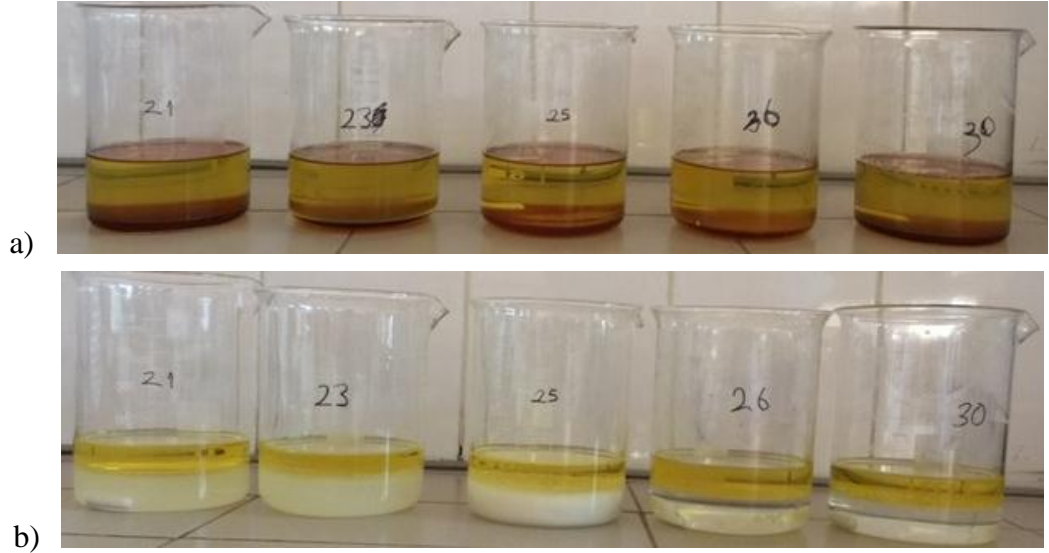
Alkol/yağ oranının %10 (v/v) ve katalizör oranının %1 (w/w) olduğu iki deneyde (DN16, DN18) sulu yıkama aşaması gerçekleştirildikten sonra su ile biyodizelin ayrışmadığı, bir süre bekletildikten sonra bir miktar biyodizelin ayrıştığı görülmüştür.

Alkol/yağ oranının %10 (v/v) ve katalizör oranının %1 (w/w) olduğu iki deneyde (DN9, DN16) ilk reaksiyon aşamasından sonra tabakalaşma gerçekleşmemiştir. Ayrışma gerçekleşmemiş haliyle su ile yıkama yapılmış ve beklemeye bırakılmış fakat bu süre sonunda da bir tabakalaşma gerçekleşmemiştir. Bu duruma alkol oranının düşük olmasının etkisi olduğu tahmin edilmektedir. Alkol/yağ oranının %10 (v/v) olduğu iki deneyde (DN18, DN28) ise biyodizel ve gliserol ayrışması gerçekleşmiş fakat sulu yıkama aşamalarından sonra ayrışma meydana gelmemiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. DN16, DN18 ve DN28 için sulu yıkama sonrası durum

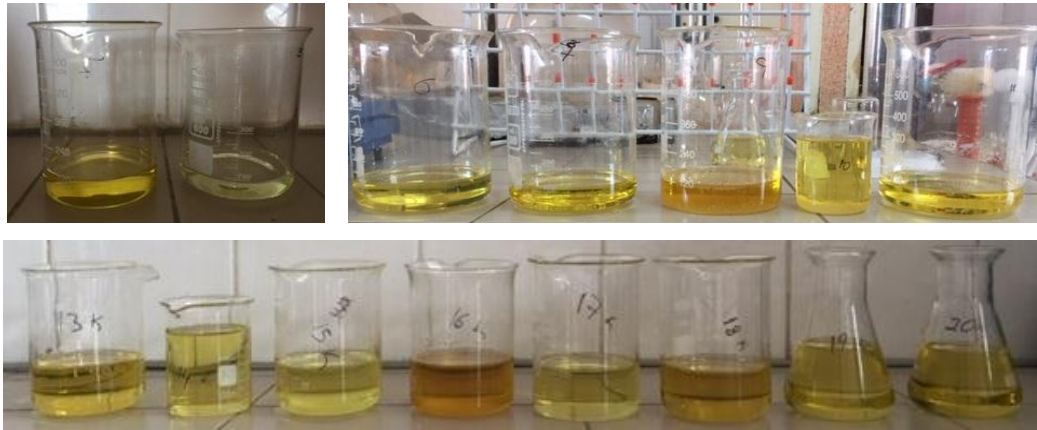
Alkol/yağ oranının %20 (v/v) olduğu DN21, DN23, DN25, DN26 ve DN30 setlerinde reaksiyon sonrası biyodizel-gliserol ayrışması ve sulu yıkamadan sonra biyodizel-atıksu ayrışması net bir şekilde gerçekleşmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. DN21-DN23-DN25-DN26-DN30 için biyodizel üretim süreçleri; (a) biyodizel-gliserin ayrışması, (b) sulu yıkama sonrası tabakalaşma

Alkol oranı düşük olan deneylerde gliserin net bir şekilde oluşmamış ya da kalitesiz açık renkli, akışkan bir yapıda oluşmuştur. Bu deneylerde yıkama aşamasında sabunlaşma meydana gelmiştir, yoğun ve oldukça bulanık karışımlar oluşmuştur. Alkol oranı yüksek olan deneylerde ise tabakalaşma net bir şekilde gözlenmiştir ve her iki tabaka kendi içinde berrak görünümündedir.

DN21, DN23 ve DN25 için kuru yıkama sırasında sıcaklık 80-90°C civarında olması gerekirken, 140°C civarına ulaşmıştır. Bu nedenle 80°C ye kadar soğutulup işlem yapılmıştır. Bu durum herhangi bir değişime sebep olmamıştır. Şekil 4.9.'da bazı deney numaraları için kuru yıkaması yapılmış nihai biyodizeller görülmektedir.



Şekil 4.9. DN 4-5-6-7-9-10-11-13-14-15-16-17-18-19-20 için kuru yıkama sonrası görünüm

Kuru yıkama sonucunda biyodizeller yine alkol oranına bağlı olarak renk farklılığı göstermiştir. Açık renkte olan biyodizeller alkol, katalizör oranı yüksek olan deneylerdir.

4.2.2. Biyodizel ve yıkama suyu karakterizasyonu

Farklı deney şartlarında üretilen biyodizel ve yıkama sularının karakterizasyonu alt başlıklarda incelenecektir.

4.2.2.1. Biyodizel karakterizasyonu

Üretilen her bir biyodizele hem kuru hem de sulu yıkama yapılmıştır. Bu biyodizellerin viskozite, yoğunluk ve pH analizleri Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5.’de verilen kinematik viskozite değerleri ASTM D-6751 standardına göre 1,9-6 mm²/s arasında olmalıdır. Bu değerleri sağlayan sulu yıkama yapılmış biyodizel deneyleri şu şekildedir; DN3, DN4, DN5, DN7, DN8, DN11, DN12, DN15, DN17, DN19, DN27. Üst sınır değere oldukça yakın olan üç deney bulunmaktadır ve bunlar DN2, DN6 ve DN26’dır. Standardı sağlayan kuru yıkama yapılmış biyodizel deneyleri ise DN5, DN6, DN7, DN8, DN11, DN12, DN15, DN17, DN19, DN20, DN24, DN26 ve DN30’dur.

Yoğunluk için ASTM D-6751 standardında bir kıstas bulunmamaktadır. Fakat TS EN 14214 standardına göre 0,86-0,90 g/cm³ aralığında olması istenir. Buna göre standardı sağlayan sulu yıkama yapılmış biyodizel deneyleri DN2, DN3, DN4, DN5, DN6, DN7, DN8, DN10, DN11, DN12, DN15, DN17, DN19, DN26 ve DN27’dir. Standardı sağlayan kuru yıkama yapılmış biyodizel deneyleri ise DN2, DN3, DN5, DN6, DN7, DN8, DN10, DN11, DN12, DN13, DN14, DN15, DN17, DN19, DN20, DN24, DN26, DN27 ve DN30’ dur.

ASTM D-6751 ve TS EN 14214 standartlarının her ikisini de sağlayan en kaliteli biyodizeller, sulu yıkama ile saflaştırılanlarda DN3, DN8, DN12 ve DN27, kuru yıkama ile saflaştırılanlarda ise DN5, DN7, DN8, DN12, DN15 ve DN24’dür. Sulu yıkamada bu deneylerin ortak özelliği alkol oranının (v/v) %30 ve katalizör oranının (w/w) %1 olmasıdır fakat sıcaklık ve süre sabit bir değerde kalmamıştır.

Kuru yıkamada ise bu deneylerden DN7, DN8, DN12 ve DN24’te alkol oranı %30 iken DN5 ve DN15’te %20’dir ve burada katalizör oranında bir standart görülememiştir.

Çizelge 4.5. Biyodizellerin sulu ve kuru yıkama sonrası analiz sonuçları

| Deney No | Biodizel Analizleri – Saf su ile yıkama | | | Biodizel Analizleri –Kuru yıkama | | |
|----------|---|-------------------|-----|----------------------------------|-------------------|-----|
| | Viskozite | Yoğunluk | pH | Viskozite | Yoğunluk | pH |
| | mm ² /s 40°C | g/cm ³ | | mm ² /s 40°C | g/cm ³ | |
| DN1 | 27,27 | 0,9110 (26,7 °C) | 6 | 24,12 | 0,9129 (21,5°C) | 7 |
| DN2 | 6,30 | 0,8789 (26,7 °C) | 5 | 7,52 | 0,8989 (21,4 °C) | 4 |
| DN3 | 4,80 | 0,8786 (26,8 °C) | 5 | 7,68 | 0,9045 (21,4 °C) | 4 |
| DN4 | 5,48 | 0,8825 (26,8 °C) | 5 | 8,92 | 0,9080 (21,4 °C) | 4 |
| DN5 | 5,49 | 0,8817 (26,8 °C) | 5 | 5,05 | 0,8814 (21,4 °C) | 5 |
| DN6 | 6,21 | 0,8843 (26,8 °C) | 5 | 6,01 | 0,8869 (21,5 °C) | 5 |
| DN7 | 5,51 | 0,8815 (26,8 °C) | 5 | 4,87 | 0,8810 (21,5 °C) | 5 |
| DN8 | 4,54 | 0,8851 (26,9 °C) | 5,5 | 4,55 | 0,8793 (21,6 °C) | 5 |
| DN9 | 17,94 | 0,9195 (19,8 °C) | 7,5 | 10,88 | 0,9064 (21,6 °C) | 10 |
| DN10 | 13,35 | 0,8991 (26,9 °C) | 9 | 13,56 | 0,9011 (23,1 °C) | 9 |
| DN11 | 5,89 | 0,8818 (27,0 °C) | 5 | 5,42 | 0,8814 (22,6 °C) | 5 |
| DN12 | 4,58 | 0,8755 (26,7 °C) | 5,5 | 4,54 | 0,8786 (22,5 °C) | 5 |
| DN13 | 17,07 | 0,9172 (19,6 °C) | 4,5 | 10,79 | 0,8986 (22,6 °C) | 9 |
| DN14 | 16,10 | 0,9218 (18,9 °C) | 4,5 | 9,00 | 0,8924 (22,8 °C) | 8,5 |
| DN15 | 5,15 | 0,8830 (18,7 °C) | 5 | 4,94 | 0,8790 (22,8 °C) | 5 |
| DN16 | 17,63 | 0,9168 (19,8 °C) | 6 | 14,15 | 0,9139 (22,8 °C) | 10 |
| DN17 | 6,01 | 0,8900 (18,6 °C) | 5 | 5,30 | 0,8803 (23,3 °C) | 7 |
| DN18 | 30,83 | 0,9325 (20,1 °C) | 5,5 | 14,35 | 0,9096 (23,2 °C) | 10 |
| DN19 | 5,47 | 0,8857 (18,9 °C) | 5 | 5,24 | 0,8798 (23,3 °C) | 6 |
| DN20 | 9,06 | 0,9085 (19,2 °C) | 4 | 5,53 | 0,8825 (23,6 °C) | 8 |
| DN21 | 10,15 | 0,9162 (19,3 °C) | 4 | 15,22 | 0,9275 (23,5 °C) | 4 |
| DN22 | 21,03 | 0,9240 (19,3 °C) | 4 | 14,93 | 0,9108 (23,3 °C) | 9 |
| DN23 | 9,86 | 0,9100 (19,3 °C) | 4 | 13,21 | 0,9205 (23,5 °C) | 4 |
| DN24 | 9,14 | 0,9092 (19,2 °C) | 4 | 4,95 | 0,8786 (23,7 °C) | 5 |
| DN25 | 9,31 | 0,9083 (19,2 °C) | 4 | 11,59 | 0,9121 (23,9 °C) | 4 |
| DN26 | 6,97 | 0,8954 (19,1 °C) | 5 | 6,04 | 0,8830 (24,4 °C) | 6,5 |
| DN27 | 4,98 | 0,8850 (19,5 °C) | 5 | 7,94 | 0,9019 (23,7 °C) | 4 |
| DN28 | * | 1,0001 (19,6 °C) | 8 | 13,73 | 0,9074 (23,6 °C) | 9 |
| DN29 | 21,66 | 0,9311 (19,4 °C) | 4 | 12,80 | 0,9075 (23,4 °C) | 9 |
| DN30 | 13,26 | 0,9203 (19,4 °C) | 4 | 6,15 | 0,8832 (23,8 °C) | 6 |

Dipnot: (*) DN28’ de karışım yoğun bir yapıya sahip olduğu için viskozite cihazında ölçüm yapılmamıştır.

Genel olarak optimum alkol oranının %30, katalizör oranının ise %1 olduğu tespit edilmiştir. Biyodizel kalitesinde belirleyici değişkenlerin ağırlıklı olarak alkol ve

katalizör olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık için optimum değer 70°C iken süre 75 dk'dır fakat bu durum alkol oranı %20 ve üstü oranlar için geçerlidir. Optimum şartlarda üretilen biyodizellerin pH değerleri 5'tir. Sulu yıkamada DN10 ve DN28, kuru yıkamada DN9, DN10, DN13, DN14, DN16, DN18, DN28 ve DN29'da pH yüksek sonuç vermiştir. Bu deneylerin ortak paydası, hepsinin viskozite değerlerinin standardın üzerinde olması, biyodizel özelliği göstermemesidir.

4.2.2.2. Yıkama suyu karakterizasyonu

Sulu yıkama yapılan biyodizellerden oluşan atık yıkama sularına KOİ, fosfat, toplam azot, pH, iletkenlik analizleri ve dalga boyu taramaları yapılmıştır (Çizelge 4.6.

Dört değişken arasından üretime, ürün kalitesine ve atık kirliliğine en çok etki eden değişkenin alkol olduğu görülmüştür. Alkol oranı düşük olan deneylerde biyodizel, standartları sağlayamamıştır. İlk reaksiyon aşamasından itibaren her aşamada (glirerinin oluşmaması ya da az oluşması, sulu yıkamada tabakalaşmama gibi) istenmeyen durumlar gelişmiştir. Sulu yıkama aşamasında çoğunlukla sabunlaşma meydana gelmiştir. İkinci sırada katalizör oranı etkinliğini korumuştur.

Biyodizel üretimi atık yıkama sularının kirliliği, alkol ve katalizör oranı yüksek olanlarda düşük iken, özellikle alkol oranı düşük olan deneylerde oldukça yükselmektedir. Atık yıkama sularının KOİ değerlerine bakıldığında organik içeriğinin çok yüksek olduğu görülmektedir.

Fosfat değerleri incelendiğinde, alkol oranı (v/v) %10 olan bütün deneyler (DN9, DN10, DN13, DN16, DN18, DN22, DN28, DN29) oldukça yüksek sonuç vermiştir. Diğer deneylerde fosfat değerleri benzerlik göstermektedir ve eser miktarda bulunmaktadır.

Toplam azot (TN) değerleri incelendiğinde, alkol oranı (v/v) %10 olan deneylerin (DN9, DN16, DN18, DN22, DN28, DN29) diğer deneylere göre konsantrasyonunda belirgin bir artış olduğu ve en düşük TN konsantrasyona sahip olan deneyin orta nokta deneyi (Alkol oranı: %20, Katalizör oranı: %0,75, Sıcaklık:60°C ve Süre:60 dk) olan DN30 olduğu tespit edilmiştir.

Analizler sonucunda en düşük alkol oranı (%2,8) olan DN1 ile alkol oranı (%10) düşük olan DN9, DN10, DN16, DN18, DN22, DN28 ve DN29'da bütün kirletici parametre değerleri oldukça yüksek sonuç vermiştir.

Çizelge 4.6. Yıkama sularının bazı fizikokimyasal parametreleri

| Deney No | KOİ | Fosfat | TN | pH | EC | Dalga Boyu Taramaları | | | |
|----------|---------|--------|-------|-------|-------|-----------------------|--------|--------|--------|
| | mg/L | mg/L | mg/L | | µS/cm | 254 nm | 436 nm | 525 nm | 620 nm |
| DN1 | 233472 | 1,14 | 7,83 | 10,25 | 450 | 0,145 | 0,372 | 0,274 | 0,213 |
| DN2 | 53146 | 4,16 | 7,74 | 10,92 | 500 | 0,145 | 0,268 | 0,173 | 0,119 |
| DN3 | 10015 | 1,61 | 9,39 | 7,79 | 40 | -0,045 | 0,009 | 0,008 | 0,007 |
| DN4 | 86938 | 2,91 | 13,5 | 7,73 | 89,3 | 0,094 | 0,066 | 0,050 | 0,041 |
| DN5 | 183091 | 3,59 | 7,21 | 10,03 | 553 | 0,145 | 0,429 | 0,357 | 0,314 |
| DN6 | 186778 | 3,75 | 12,8 | 9,03 | 188,5 | 0,145 | 0,214 | 0,169 | 0,142 |
| DN7 | 12800 | 4,06 | 14,9 | 6,23 | 146,2 | 0,209 | 0,557 | 0,427 | 0,336 |
| DN8 | 16000 | 4,06 | 14,7 | 6,36 | 132,9 | 0,209 | 0,435 | 0,326 | 0,253 |
| DN9 | 1600000 | 225,02 | 1250 | 9 | 360 | 0,145 | 1,717 | 1,290 | 1,191 |
| DN10 | 184000 | 33,05 | 43,2 | 7,45 | 520 | 0,209 | 1,701 | 1,560 | 1,461 |
| DN11 | 20800 | 2,91 | 15,4 | 6,27 | 60,3 | 0,064 | 0,017 | 0,013 | 0,011 |
| DN12 | 12160 | 7,13 | 111 | 9,23 | 236 | 0,209 | 0,798 | 0,609 | 0,462 |
| DN13 | 124800 | 81,70 | 131 | 9,51 | 11,3 | 0,132 | 1,808 | 1,655 | 1,605 |
| DN14 | 112000 | 3,12 | 19,65 | 9,24 | 5,4 | 0,132 | 0,785 | 0,675 | 0,607 |
| DN15 | 71360 | 1,67 | 16,7 | 7,22 | 170 | 0,065 | 0,492 | 0,385 | 0,309 |
| DN16 | 3680000 | 198,58 | 949 | 8,5 | 9800 | 0,145 | 2,267 | 1,805 | 1,704 |
| DN17 | 18880 | 0,26 | 6,69 | 7,42 | 140,8 | 0,132 | 0,209 | 0,154 | 0,122 |
| DN18 | 844800 | 197,34 | 854 | 8 | 10100 | 0,145 | 2,558 | 2,135 | 2,033 |
| DN19 | 18080 | 0,16 | 29,2 | 7,29 | 155 | 0,132 | 0,378 | 0,289 | 0,229 |
| DN20 | 42240 | 0,26 | 37,6 | 7,81 | 199 | 0,132 | 0,159 | 0,136 | 0,130 |
| DN21 | 37600 | 0,05 | 29,7 | 6,88 | 219 | 0,132 | 0,415 | 0,307 | 0,234 |
| DN22 | 521600 | 151,96 | 583 | 9,4 | 14,5 | 0,145 | 2,539 | 2,075 | 1,981 |
| DN23 | 19200 | 0,62 | 43,3 | 7,18 | 97,3 | 0,132 | 0,656 | 0,510 | 0,401 |
| DN24 | 19840 | 1,30 | 53,4 | 7,1 | 132,8 | 0,132 | 0,781 | 0,617 | 0,502 |
| DN25 | 100480 | 1,46 | 37,2 | 9,34 | 0,8 | 0,132 | 0,154 | 0,150 | 0,156 |
| DN26 | 24320 | 0,10 | 18,7 | 7,15 | 258 | 0,087 | 0,056 | 0,045 | 0,041 |
| DN27 | 14400 | 0,36 | 2,89 | 6,61 | 63,5 | 0,132 | 0,192 | 0,142 | 0,108 |
| DN28 | 3232000 | 171,73 | 1150 | 9 | 4600 | 0,145 | 3,270 | 2,534 | 2,408 |
| DN29 | 528000 | 194,32 | 391 | 9,76 | 230 | 0,132 | 2,569 | 2,093 | 2,008 |
| DN30 | 5120 | 1,46 | 2,08 | 7,31 | 445 | 0,031 | 0,059 | 0,047 | 0,041 |

4.2.3. Sonuçların istatistiksel değerlendirilmesi ve ANOVA sonuçları

Design Expert programında iki ayrı yıkama ile üretilmiş biyodizeller ve yıkama suyu için ANOVA cevap fonksiyonlarının F ve p değerleri gibi istatistiksel sonuçları analiz edilmiştir. Deney setlerinin her bir sonuç için değişkenlere bağlı olarak anlamlılığı üzerinde durulmuştur.

Sulu yıkama ile saflaştırılmış biyodizellerin analizleri için ANOVA sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Sulu yıkama ile üretilen biyodizel için ANOVA cevap fonksiyonları sonuçları

| Parametre | Viskozite (S.Y.) | | Yoğunluk (S.Y.) | | pH (S.Y.) | |
|----------------------------|------------------|----------|-----------------|----------|--------------|----------|
| | F-değeri | P-değeri | F-değeri | P-değeri | F-değeri | P-değeri |
| Model | 5,59 | 0,0023 | 6,45 | 0,0010 | 1,22 | 0,3272 |
| A-Katalizör oranı | 0,0657 | 0,7998 | 3,64 | 0,0678 | 0,0601 | 0,8084 |
| B-Alkol oranı | 21,85 | < 0,0001 | 17,94 | 0,0003 | 4,09 | 0,0539 |
| C-Sıcaklık | 0,0121 | 0,9134 | 2,55 | 0,1225 | 0,6581 | 0,4249 |
| D-Zaman | 0,4308 | 0,5176 | 1,66 | 0,2098 | 0,0731 | 0,7891 |
| Model ilişkisi ve dağılımı | Lineer | | Lineer | | Lineer | |
| | Önemli | | Önemli | | Önemli Değil | |

Çizelge 4.7'ye göre 4 farklı değişkenin üretilen biyodizelin viskozitesi ilişkisinin ortaya konulduğu lineer model anlamlıdır (p: 0.023). Viskozite üzerinde en fazla etkisi olan parametre $p < 0,0001$ ile alkol oranı olarak belirlenmiştir. Yoğunluk içinde aynı durum söz konusudur. Alkol oranının $p:0,0003$ değeri sonuçlar üzerinde en yüksek etkiye sahip iken, katalizör oranı da yoğunluk farklarının ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Bağımsız değişkenler ile pH değişimleri arasında anlamlı bir ilişki olmadığı görülmektedir (Çizelge 4.7).

Kuru yıkama ile saflaştırılan biyodizellerin analizleri için ANOVA cevap fonksiyonu sonuçları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

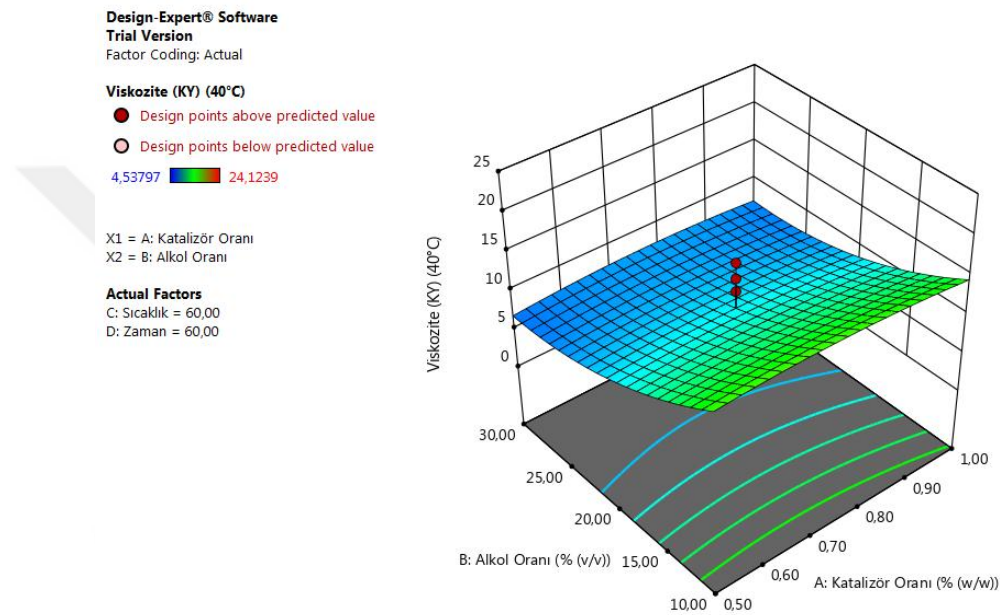
Çizelge 4.8. Kuru yıkama ile üretilen biyodizel için ANOVA cevap fonksiyonları sonuçları

| Parametre | Viskozite (K.Y.) | | Yoğunluk (K.Y.) | | pH (K.Y.) | |
|----------------------------|------------------|----------|-----------------|----------|-----------|----------|
| | F-değeri | P-değeri | F-değeri | P-değeri | F-değeri | P-değeri |
| Model | 4,23 | 0,0044 | 2,50 | 0,0681 | 5,50 | 0,0011 |
| A-Katalizör oranı | 0,0752 | 0,7877 | 0,3637 | 0,5519 | 3,08 | 0,0995 |
| B-Alkol oranı | 41,79 | <0,0001 | 9,17 | 0,0056 | 42,43 | <0,0001 |
| C-Sıcaklık | 0,0008 | 0,9773 | 0,0327 | 0,8580 | 0,0400 | 0,842 |
| D-Zaman | 0,2831 | 0,6025 | 0,4342 | 0,5160 | 0,5633 | 0,4645 |
| AB | 0,1756 | 0,6812 | | | 4,21 | 0,0581 |
| AC | 0,3092 | 0,5864 | | | 0,0000 | 1,0000 |
| AD | 0,4524 | 0,5114 | | | 0,6734 | 0,4247 |
| BC | 0,0277 | 0,8701 | | | 0,0000 | 1,0000 |
| BD | 0,0005 | 0,9829 | | | 0,6734 | 0,4247 |
| CD | 0,7562 | 0,3982 | | | 0,1683 | 0,6874 |
| A ² | 0,9680 | 0,3408 | | | 12,04 | 0,0034 |
| B ² | 10,92 | 0,0048 | | | 4,08 | 0,0617 |
| C ² | 2,65 | 0,1242 | | | 8,35 | 0,0112 |
| D ² | 0,7865 | 0,3891 | | | 0,7377 | 0,4039 |
| Model ilişkisi ve dağılımı | Kvadratık | | Lineer | | Kvadratık | |
| | Önemli | | Önemli Değil | | Önemli | |

Kuru yıkamalı biyodizeller için bağımsız değişkenler ile viskozite (p: 0,0044) ve pH değerleri (p: 0,0011) arasında elde edilen Kvadratık modelin anlamlı sonuç verdiği

görülmüştür (Çizelge 4.8). Viskozite için alkol değişkeni (B ve B²) anlamlı iken pH için alkol (B), katalizör (A²) ve sıcaklık (C²) değişkenleri anlamlı sonuç vermiştir. Alkol/yağ oranı yine belirleyici unsur olarak dikkat çekmektedir.

Sulu ve kuru yıkama ile yapılan biyodizeller karşılaştırıldığında kuru yıkama yapılan biyodizellerin daha anlamlı sonuçlar verdikleri görülmektedir. Kuru yıkama yapılan biyodizel için alkol oranı ve katalizör oranının viskozite ve pH üzerine ikili etkilerini gösteren yüzey yanıt grafikleri Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.10. Kuru yıkama yapılan biyodizelin viskozite değerleri için alkol ve katalizör oranlarının etkisi

Sulu yıkama ile saflaştırılan biyodizelin atık yıkama suyu için yapılan analizlerden KOİ, fosfat ve TN için üretilen lineer modelin p-değerleri sırasıyla 0,0003, 0,0032 ve 0,0233’dür ve deneysel değişkenleri ile ilişkisi anlamlı olarak bulunmuştur (Çizelge 4.9).

Alkol oranı biyodizel kalitesinde olduğu gibi yıkama suyuna geçen kirletici parametrelerin konsantrasyonları üzerine de en fazla etkiye sahiptir. Alkol oranı %20’ye kadar artarken atıksuya geçen organik maddelerin sebep olduğu KOİ konsantrasyonunda azalış olduğu deneysel bulgularda görülmüştür. ANOVA analizleri de alkol oranı ile KOİ parametresi arasında istatistiksel bir ilişki olduğunu göstermektedir. Düşük alkol/yağ oranlarında yağ asitlerinin önemli bir kısmı reaksiyona girmeden kaldığı için yıkama suyunda KOİ’nin yüksek çıkmasına sebep olmuştur.

Design-Expert® Software
Trial Version
Factor Coding: Actual

pH (BD-KY)

● Design points above predicted value

○ Design points below predicted value

4 10

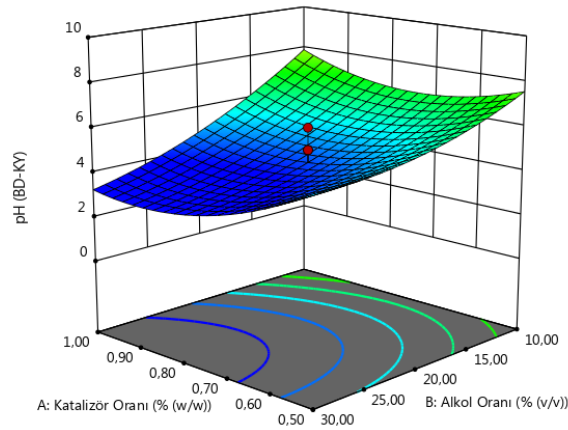
X1 = A: Katalizör Oranı

X2 = B: Alkol Oranı

Actual Factors

C: Sıcaklık = 60,00

D: Zaman = 60,00



Şekil 4.11. Kuru yıkamalı biyodizelin alkol ve katalizör oranlarının pH üzerine etkisi

Çizelge 4.9. Yıkama suları için bağımsız değişkenler ile kirlenici parametreler arasındaki ilişkinin ANOVA sonuçları

| Parametre | KOİ | | Fosfat | | TN | | pH | | EC | |
|----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------|----------|----------|----------|
| | F-değeri | P-değeri | F-değeri | P-değeri | F-değeri | P-değeri | F-değeri | P-değeri | F-değeri | P-değeri |
| Model | 7,72 | 0,0003 | 5,27 | 0,0032 | 3,42 | 0,0233 | 1,68 | 0,1652 | 2,98 | 0,0196 |
| A-Katalizör oranı | 0,0605 | 0,8077 | 1,79 | 0,1929 | 1,10 | 0,3052 | 0,1647 | 0,6906 | 2,79 | 0,1113 |
| B-Alkol oranı | 30,79 | < 0,0001 | 18,59 | 0,0002 | 11,76 | 0,0021 | 4,28 | 0,0562 | 6,96 | 0,0162 |
| C-Sıcaklık | 0,0235 | 0,8794 | 0,0155 | 0,9021 | 0,0218 | 0,8837 | 0,5320 | 0,4770 | 0,2335 | 0,6345 |
| D-Zaman | 0,0000 | 0,9963 | 0,6669 | 0,4219 | 0,7890 | 0,3829 | 0,8133 | 0,3814 | 2,77 | 0,1127 |
| AB | | | | | | | 0,1151 | 0,7391 | 3,82 | 0,0654 |
| AC | | | | | | | 0,0018 | 0,9670 | 0,2192 | 0,6450 |
| AD | | | | | | | 0,0870 | 0,7721 | 8,74 | 0,0081 |
| BC | | | | | | | 0,0031 | 0,9565 | 0,2801 | 0,6028 |
| BD | | | | | | | 4,58 | 0,0492 | 3,63 | 0,0721 |
| CD | | | | | | | 0,0628 | 0,8056 | 0,3147 | 0,5814 |
| A ² | | | | | | | 0,0575 | 0,8137 | | |
| B ² | | | | | | | 7,37 | 0,0160 | | |
| C ² | | | | | | | 2,27 | 0,1527 | | |
| D ² | | | | | | | 3,18 | 0,0949 | | |
| Model ilişkisi ve dağılımı | Lineer | | Lineer | | Lineer | | Kvadratik | | 2FI | |
| | Önemli | | Önemli | | Önemli | | Önemli Değil | | Önemli | |

Biyodizel üretiminde kullanılan deneysel koşulların yıkama suyunda renk oluşumu ile ilişkisini ifade eden modeller anlamlı sonuçlar vermiştir (Çizelge 4.10). Diğer parametrelerde olduğu gibi renk oluşumu üzerine en anlamlı etki alkol oranının değiştirilmesi ile ortaya çıkmaktadır. Diğer deneysel değişkenlerin sonuçlar üzerine etkileri olsa da aradaki ilişki istatistiksel olarak anlamlı olmamaktadır.

Çizelge 4.10. Yıkama sularının dalgaboyu taramaları için ANOVA cevap fonksiyonları sonuçları

| Parametre | 254 nm | | 436 nm | | 525 nm | | 620 nm | |
|----------------------------|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | F-değeri | P-değeri | F-değeri | P-değeri | F-değeri | P-değeri | F-değeri | P-değeri |
| Model | 1,07 | 0,4281 | 4,92 | 0,0046 | 5,18 | 0,0035 | 5,44 | 0,0027 |
| A-Katalizör oranı | 1,34 | 0,2622 | 0,0756 | 0,7856 | 0,1860 | 0,6700 | 0,2184 | 0,6443 |
| B-Alkol oranı | 0,1327 | 0,7197 | 18,73 | 0,0002 | 19,86 | 0,0002 | 20,90 | 0,0001 |
| C-Sıcaklık | 0,0777 | 0,7834 | 0,3954 | 0,5352 | 0,4274 | 0,5192 | 0,4540 | 0,5066 |
| D-Zaman | 0,3283 | 0,5734 | 0,4763 | 0,4965 | 0,2267 | 0,6381 | 0,1922 | 0,6649 |
| AB | 0,0304 | 0,8634 | | | | | | |
| AC | 2,37 | 0,1400 | | | | | | |
| AD | 0,4467 | 0,5119 | | | | | | |
| BC | 0,8468 | 0,3690 | | | | | | |
| BD | 2,37 | 0,1400 | | | | | | |
| CD | 2,78 | 0,1121 | | | | | | |
| Model ilişkisi ve dağılımı | 2FI | | Lineer | | Lineer | | Lineer | |
| | Önemli Değil | | Önemli | | Önemli | | Önemli | |

4.2.3. Farklı deney koşullarının yıkama suyuna geçen yağ asiti konsantrasyonuna etkisi

Reaksiyon ortamında esterleşmenin tam olmaması durumunda ve reaksiyona girmeyen organiklerin varlığında yıkama suyunda daha fazla yağ asitlerinin görülmesi ve KOİ değerinin daha yüksek çıkması beklenmekteydi. Bu düşünceden yola çıkarak biyodizel üretimi için tasarlanan deney setlerinden farklı deney koşullarına ve KOİ değerlerine sahip 11 adet deneyin (DN1, DN2, DN3, DN5, DN8, DN12, DN14, DN21, DN27, DN29, DN30) yıkama suları uzun zincirli yağ asitlerini tespit etmek için gaz kromatografisi (GC) cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Çizelge 4.11’de seçilen deney setlerine ait yıkama sularında tespit edilen yağ asitleri verilmiştir. Buna göre, KOİ konsantrasyonu yüksek olan yıkama sularında daha fazla sayıda ve daha yüksek konsantrasyonlarda uzun zincirli yağ asitlerinin olduğu görülmektedir. Genellikle alkol oranının düşmesi ile yıkama suyuna geçen yağ asitlerinin konsantrasyonları artmıştır.

Yıkama suyuna geçen yağ asitleri ile KOİ değerleri arasında bir korelasyon olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.11. Standardın ve belirlenen deneylerin bileşikler için verdiği alanlar

| Bileşikler | Caproic Acid Methyl Ester (C6:0) | cis-10-Pentadecenoic Acid Methyl Ester (C15:1) | Palmitic Acid Methyl Ester (C16:0) | Stearic Acid Methyl Ester (C18:0) | Oleic Acid Methyl Ester (C18:1n9c) | Elaidic Acid Methyl Ester (C18:1n9t) | Linoleic Acid Methyl Ester (C18:2n6c) | Arachidic Acid Methyl Ester (C20:0) | cis-11-Eicosenoic Acid Methyl Ester (C20:1n9) | Behenic Acid Methyl Ester (C22:0) | tanım dışı bileşik (C 24) | tanım dışı bileşik (C 22) |
|-------------------------|----------------------------------|--|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Standardın verdiği alan | 124551 | 91386 | 290405 | 128262 | 146160 | 146160 | 126166 | 160366 | 96247 | | | |
| DN1 | | 21411 | 53975 | 19273 | 128156 | | 11975 | | 10061 | 15521 | 21299 | |
| DN2 | | 8715 | 23577 | 11441 | 50917 | | | | | | | |
| DN3 | | | 2888 | 3028 | 5864 | | | | | | | |
| DN5 | | 18499 | 34057 | 13459 | 81564 | | | | | | | |
| DN8 | | 8318 | 28794 | 14456 | 36337 | | | | | | | |
| DN12 | | 10636 | 23280 | 10631 | 70017 | | 6161 | | 5817 | | | |
| DN14 | 7765 | 42724 | 119683 | 41093 | 322103 | 9599 | 35445 | 7511 | 19539 | | | 16168 |
| DN21 | | 15204 | 27414 | 10530 | 57540 | | | | 7668 | | | 8250 |
| DN27 | | 13332 | 22054 | 8904 | 50127 | | | | 6563 | | | 6080 |
| DN29 | 82039 | | 344925 | 110004 | 1345556 | | 882962 | | | | | |
| DN30 | | | 6444 | 3913 | 24969 | | 8201 | | | | | |

Seçilen deneylerde en yaygın bulunan bileşikler; cis-10-Pentadecenoic Acid Methyl Ester (C15:1), Palmitic Acid Methyl Ester (C16:0), Stearic Acid Methyl Ester (C18:0) ve Oleic Acid Methyl Ester (C18:1n9c)'dir. Standardın verdiği bileşiklerin alanına karşılık gelen konsantrasyonlar Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Literatürde yapılan çalışmaların hepsinde, yağ ve biyodizel içeriğindeki yağ asit kompozisyona bakılmıştır. Bu çalışmada literatürden farklı olarak, aynı yağdan farklı şartlarda üretilmiş olan biyodizellerin yıkama suyuna hangi yağ asitlerinin geçtiği tespit edilmiştir.

Bir çalışmada üretilen biyodizelin methyl palmitoleate, methyl palmitate, methyl linoleate, methyl oleate and methyl stearate bileşiklerinden oluşan beş yağ asidini

içerdiği belirtilmiştir (Saifuddin ve ark., 2014). Bu tez çalışmasında yıkama suyunda tespit edilen Palmitic Acid Methyl Ester (C16:0), Linoleic Acid Methyl Ester (C18:2n6c) ve Stearic Acid Methyl Ester (C18:0) yağ asitlerinin literatürdeki bulgularla benzerlik gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 4.12. Standardın verdiği alan ve konsantrasyonu

| Standardın verdiği bileşik | mg/L | Alan |
|--|------|--------|
| Caproic Acid Methyl Ester (C6:0) | 100 | 124551 |
| cis-10-Pentadecenoic Acid Methyl Ester (C15:1) | 50 | 91386 |
| Palmitic Acid Methyl Ester (C16:0) | 150 | 290405 |
| Stearic Acid Methyl Ester (C18:0) | 100 | 128262 |
| Oleic Acid Methyl Ester (C18:1n9c) | 100 | 146160 |
| Elaidic Acid Methyl Ester (C18:1n9t) | 51 | 146160 |
| Linoleic Acid Methyl Ester (C18:2n6c) | 50,5 | 126166 |
| Arachidic Acid Methyl Ester (C20:0) | 100 | 160366 |
| cis-11-Eicosenoic Acid Methyl Ester (C20:1n9) | 50 | 96247 |

GC okumalarında tanımlanamamış iki bileşik bulunmaktadır, fakat karbon sayısı esas alındığında bir literatür çalışmasında belirlenen C22 formüllü bileşiğin Erucic asit olduğu tahmin edilmektedir (Azócar ve ark., 2007). Aynı çalışmada yüzde olarak palmitik, estearik, oleik, linoleik ve linolenik asitlerinin daha yoğun olduğu görülmektedir. Deneylerde tespit edilen oleik asit literatür bulgusu benzerlik göstermektedir. Standardın verdiği bileşiklerin alanlarına karşılık gelen konsantrasyon ile belirlenen numunelerdeki alan bilgilerinden numunelerin konsantrasyonuna ulaşılmıştır ve sonuçlar çizelge 4.13’de verilmiştir. Standardın verdiği bileşiklerin dışında kalan üç bileşik için konsantrasyon hesaplanamamıştır.

En az yağ asit sayısı ve konsantrasyonuna sahip olan DN3’ün reaksiyon şartlarında; alkol oranının (v/v) %30, katalizör oranının (w/w) %1, sıcaklığın 70°C ve sürenin 45 dk olduğu tespit edilmiştir. En çok yağ asit sayısına ve yüksek konsantrasyonlara sahip olan DN14’ün ise en düşük katalizör oranına (w/w) (%0,32) sahip olan deney olduğu görülmüştür. Bununla beraber belirlenen deneylerdeki en yüksek konsantrasyondaki yağ asitlerinin DN29’da olduğu ve bu deneyinde de alkol oranının (v/v) %10 olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon şartlarını belirleyen değişkenlerin, optimum değerler altındaki şartlarda reaksiyonlarının tam olarak gerçekleşmediği belirlenmiştir.

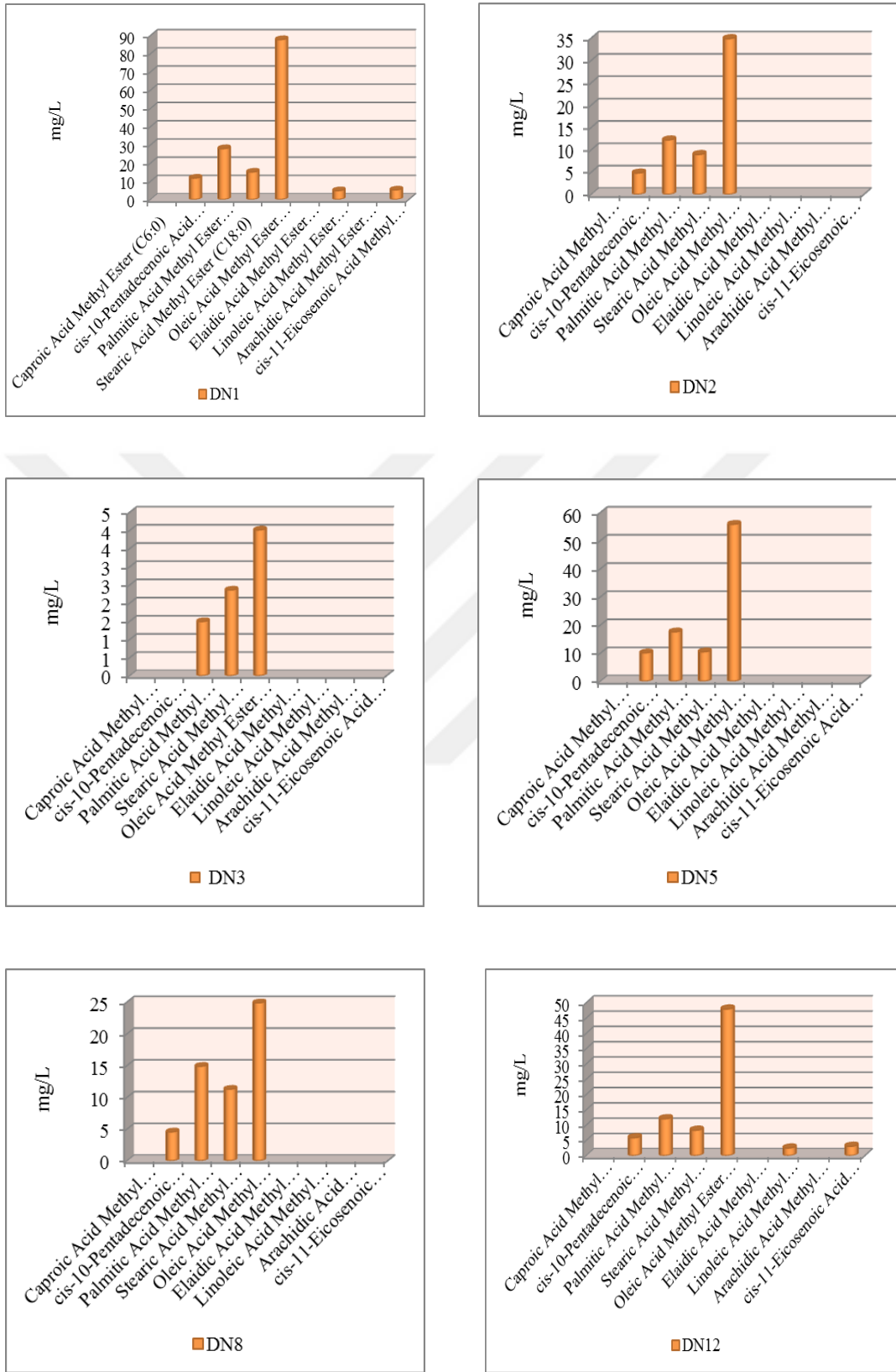
Deneylerdeki yağ asit sayı ve konsantrasyonunun, her deneyin yıkama suyundaki KOİ değeri ile doğru orantılı olduğu görülmüştür. DN3 ve DN30’da KOİ değerleri ile beraber yağ asit sayı ve konsantrasyonu da düşüktür. En yüksek yağ asit konsantrasyonuna sahip olan DN29 ise yağ asit analizi yapılan deneylerin arasında en yüksek KOİ’ye sahiptir.

Çizelge 4.13. Farklı bileşikler için bazı yıkama sularında bulunan konsantrasyonlar

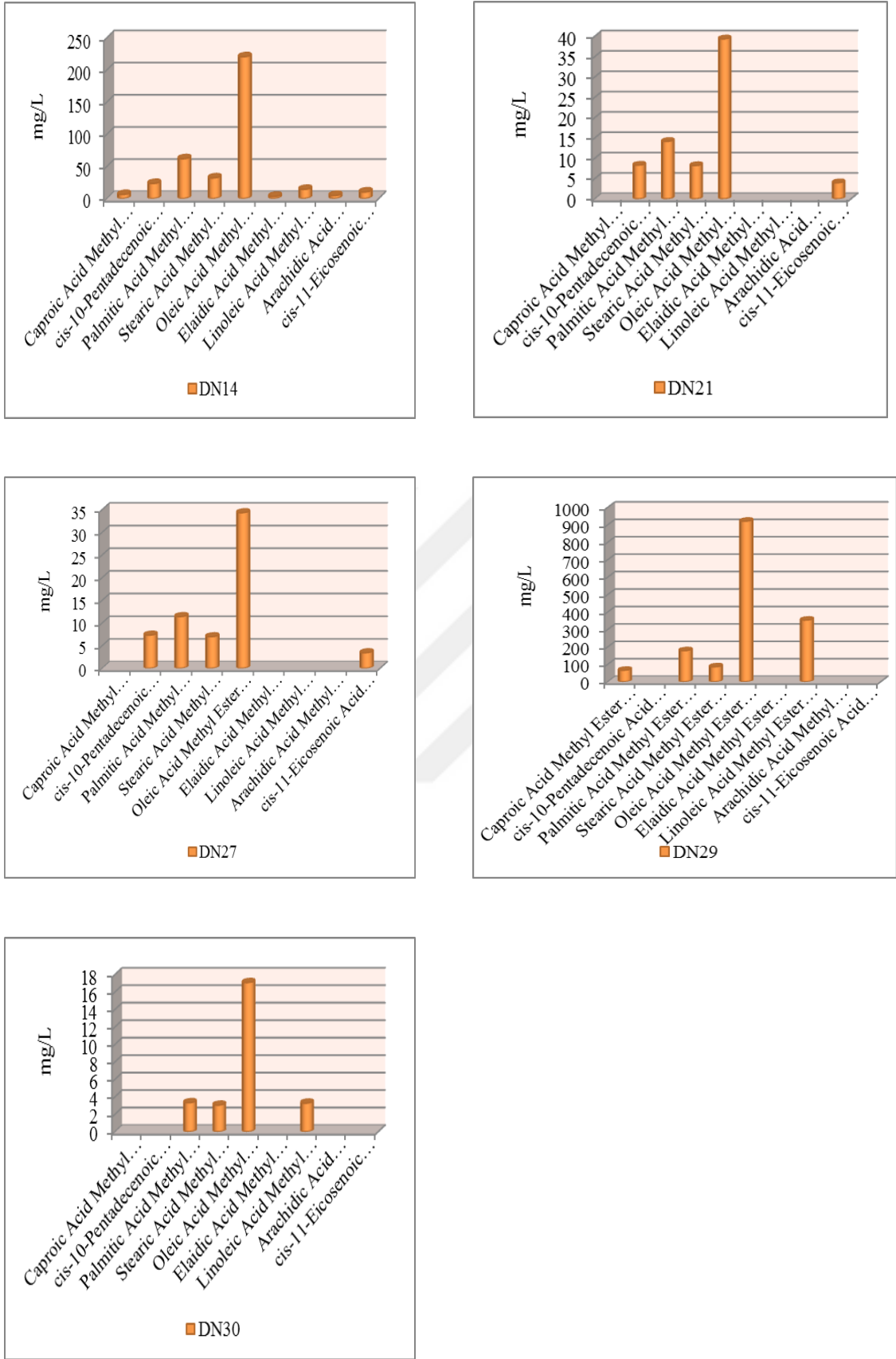
| Bileşikler | KOİ | Caproic Acid Methyl Ester (C6:0) | cis-10-Pentadecenoic Acid Methyl Ester (C15:1) | Palmitic Acid Methyl Ester (C16:0) | Stearic Acid Methyl Ester (C18:0) | Oleic Acid Methyl Ester (C18:1n9c) | Elaidic Acid Methyl Ester (C18:1n9t) | Linoleic Acid Methyl Ester (C18:2n6c) | Arachidic Acid Methyl Ester (C20:0) | cis-11-Eicosenoic Acid Methyl Ester (C20:1n9) | Behenic Acid Methyl Ester (C22:0) | tanım dışı bileşik (C 24) | tanım dışı bileşik (C 22) |
|----------------------------------|--------|----------------------------------|--|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Standardın verdiği konsantrasyon | (mg/L) | 100 | 50 | 150 | 100 | 100 | 51 | 50,5 | 100 | 50 | | | |
| DN1 | 233472 | | 12 | 28 | 15 | 88 | | 5 | | 5 | 15521* | 21299* | |
| DN2 | 53146 | | 5 | 12 | 9 | 35 | | | | | | | |
| DN3 | 10015 | | | 1 | 2 | 4 | | | | | | | |
| DN5 | 183091 | | 10 | 18 | 10 | 56 | | | | | | | |
| DN8 | 16000 | | 5 | 15 | 11 | 25 | | | | | | | |
| DN12 | 12160 | | 6 | 12 | 8 | 48 | | 2 | | 3 | | | |
| DN14 | 112000 | 6 | 23 | 62 | 32 | 220 | 3 | 14 | 5 | 10 | | | 16168* |
| DN21 | 37600 | | 8 | 14 | 8 | 39 | | | | 4 | | | 8250* |
| DN27 | 14400 | | 7 | 11 | 7 | 34 | | | | 3 | | | 6080* |
| DN29 | 528000 | 66 | | 178 | 86 | 921 | | 353 | | | | | |
| DN30 | 5120 | | | 3 | 3 | 17 | | 3 | | | | | |

* Standart dışı bileşiklerdeki alansal değerler

Şekil 4.12 ve şekil 4.13’de seçilen bazı deneyler için yıkama suyunda GC ile tespit edilen uzun zincirli yağ asidi içeriklerinin konsantrasyon olarak grafiksel gösterimi verilmiştir. Yağ asit içeriği bakımından deneylerde en fazla oleik asitin bulunduğu tespit edilmiştir. Bu durumun atık yağ içeriğindeki asitlerin karbon içeriği ile ilişkisinin olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.12. Bazı deney setlerinde oluşan yıkama sularının uzun zincirli yağ asidi içeriğinin konsantrasyon (mg/L) bakımından gösterimi



Şekil 4.13. Bazı deney setlerinde oluşan yıkama sularının uzun zincirli yağ asidi içeriğinin konsantrasyon (mg/L) bakımından gösterimi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Biyodizel üretim prosesindeki detaylar, değişken aralıklarındaki farklılıklar biyodizel yıkama suyu atığının kirlilik konsantrasyonlarını oldukça geniş ölçüde değiştirmiştir.

Laboratuvar ortamında üretilen biyodizellerin ve atıksularının karakteristik özellikleri önceki çalışmalarla benzerlik göstermektedir.

Biyodizellerin yıkama sonucu oluşan atıksularındaki sülfat, nitrat değerlerinin eser miktarda olduğu görülmüştür.

Atık yıkama suları yüksek organik içeriğinden dolayı evsel atıksu deşarj standartlarını sağlamamaktadır. Bunun için özel arıtma metotları geliştirilmelidir.

Düşük (%10) alkol oranında üretilen biyodizellerin atık yıkama sularında TN ve fosfat ölçümlerinde diğer oranlara kıyasla çok yüksek sonuçlar elde edilmiştir.

Alkol oranının biyodizel ürünü verimi ve atıklarının kirlilik seviyesi için en önemli değişken olduğu anlaşılmıştır. Biyodizel üretiminde alkol oranının (v/v) %20 ve üzeri olması durumunda diğer değişkenlerin etkisi değerlendirilebilir.

Genel olarak optimum alkol oranının %30, katalizör oranının ise %1 olduğu tespit edilmiştir. Biyodizel kalitesinde belirleyici değişkenlerin ağırlıklı olarak alkol ve katalizör olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık için optimum değer 70°C iken süre 75 dk'dır fakat bu durum alkol oranı %20 ve üstü oranlar için geçerlidir.

Biyodizel veriminde saflaştırma aşamasında kullanılan kuru yıkama yöntemi, sulu yıkama yöntemine göre biyodizel verimi açısından daha iyidir.

Her iki saflaştırma yönteminde de viskozitenin bağımsız değişkenlerle aralarında istatistiksel bir ilişki bulunmuştur. Sulu yıkama yapılan biyodizelde yoğunluk ile anlamlı bir ilişki var iken kuru yıkama yapılan biyodizelde pH ile anlamlı bir ilişkili olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada literatürden farklı olarak yağ ve biyodizel yerine atık yıkama suyunda yağ asit içeriğine bakılmıştır.

Alkol ve katalizör oranı yüksek çalışma şartlarında biyodizel verimi yükselmiştir. Verimi yüksek olan biyodizelin yıkama suyunda kirlilik seviyesi düşmüştür ve orantılı olarak yağ asit içeriği ve konsantrasyonu da düşmüştür.

Biyodizel üretiminde alkol ve katalizör oranı optimize edilerek, atık yıkama suyu kirlilik parametre değerlerini minimuma düşürmek mümkündür.

Yağ asit içeriğine bakılan deneylerde en yüksek konsantrasyona sahip olanın oleik asit olduğu görülmüştür.

5.2 Öneriler

İkinci, üçüncü ve dördüncü nesil biyoyakıtların geliştirilerek ülke kalkınmasına çok yönlü bir katkı sağlanması hedeflenirken, diğer yandan çevre kalitesinin sürdürülebilir bir şekilde korunması önemlidir. Bu tez kapsamında biyodizel yıkama sularının çevre için önemli bir risk oluşturabileceği görüldüğünden, biyodizel üretim şartları ve özellikle alkol/yağ oranları optimize edilerek çevre kirliliğinin azaltılması sağlanabilir. Oluşan yıkama suları için arıtma metotları geliştirilebilir. Ayrıca, biyodizel üretimi sırasında saf su ile yıkama yerine, atık yıkama suyu oluşmaması ve daha verimli biyodizel ürünü oluşturması gibi nedenlerden dolayı kuru yıkama tercih edilebilir.

KAYNAKLAR

- Abdullah, N. H., Hasan, S. H. ve Yusoff, N. R. M., 2013, Biodiesel production based on waste cooking oil (WCO), *International Journal of Materials Science and Engineering*, 1 (2), 94-99.
- Acar, M., 2013, Enerji Tarımı, Antalya, <https://docplayer.biz.tr/7741020-Enerji-tarimi-antalya-2013-mustafa-acar-ktae-samsun.html>:
- Acaroğlu, M., 2007, Alternatif Enerji Kaynakları, Nobel Yayınları, Genişletilmiş 2, *Baskı, Ankara*.
- Akınerdem, F., 2007, Enerji Tarımı; Enerji Bitkileri Potansiyelimiz, Enerji Güvenliği, Enerji Tarımı, Küresel Isınma Açısından Biyoyakıtlar Uluslararası Sempozyumu, http://www.albiyobir.org.tr/files/img_etc/fikret_akinerdem.pdf
- Alptekin, E., Canakci, M. ve Sanli, H., 2014, Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant, *Waste management*, 34 (11), 2146-2154.
- Alves, M. J., Cavalcanti, Í. V., de Resende, M. M., Cardoso, V. L. ve Reis, M. H., 2016, Biodiesel dry purification with sugarcane bagasse, *Industrial Crops and Products*, 89, 119-127.
- Anonim, 1991, 20748 sayılı nüsha, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği.
- Çevre, TC Bakanlığı, Orman
2010. Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği p.
- Anonim, 2016, Temiz çevre sağlıklı hayat, <http://temizcevresagliklihayat.com/atik-yaglarin-zararlari.html>:
- Anonim, 2019, Gaz Kromatografisi (GC) İle Yağ Asitlerinin Belirlenmesi, Laboratuvar uygulamaları https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/84790/mod_resource/content/0/425-6.pdf:
- Ar, F. F., 2008, Biyoyakıtlar Tehdit mi, Fırsat mı?, *Mühendis ve Makina*, 49 (581), 3-9.
- Astals, S., Ariso, M., Galí, A. ve Mata-Alvarez, J., 2011, Co-digestion of pig manure and glycerine: experimental and modelling study, *Journal of environmental management*, 92 (4), 1091-1096.
- Atadashi, I., Aroua, M. ve Aziz, A. A., 2011, Biodiesel separation and purification: a review, *Renewable Energy*, 36 (2), 437-443.
- Atadashi, I., 2015, Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies, *Alexandria Engineering Journal*, 54 (4), 1265-1272.
- Azócar, L., Scheuermann, E., Hidalgo, P., Betancourt, R. ve Navia, R., 2007, Biodiesel production from Rapeseed oil with waste frying oils, *ISWA World Congress, Amsterdam*.
- BAK, A., 2012, Biyokütle Sektör Raporu, *Batı Akdeniz Kalkınma Ajansı (West Mediterranean Development Agency)*, Official Web site: www.baka.org.tr.
- Balasubramanian, L., Subramanian, G., Nazeer, T. T., Simpson, H. S., Rahuman, S. T. ve Raju, P., 2011, Cyanobacteria cultivation in industrial wastewaters and biodiesel production from their biomass: A review, *Biotechnology and applied biochemistry*, 58 (4), 220-225.
- Berrios, M. ve Skelton, R., 2008, Comparison of purification methods for biodiesel, *Chemical Engineering Journal*, 144 (3), 459-465.
- Berrios, M., Martín, M., Chica, A. ve Martín, A., 2011, Purification of biodiesel from used cooking oils, *Applied energy*, 88 (11), 3625-3631.
- Bhagat, B. a. G., 2004, Hope in jatropha, India Gives Biofuels a Chance to Grow, Ecoworld, <http://www.ecoworld.com/home/articles2.cfm?tid=353>

- BUMI, I., 2007, Biodiesel, INAI BUMI, Bio-fuel renewable energy, <http://www.inaibumi.com/biodiesel.php>:
- Dağdelen, D., 2015, Küresel Biyoyakıt Politikalarının AB ve Türkiye Açısından Değerlendirilmesi, TC Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Avrupa Birliği ve Dış İlişkiler Genel Müdürlüğü, AB Uzmanlık Tezi, AnkaraBildirci, ME (2013). Economic growth and biomass energy, *Biomass and bioenergy*, 50, 19-24.
- De Gisi, S., Galasso, M. ve De Feo, G., 2013, Full-scale treatment of wastewater from a biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification, *Environmental technology*, 34 (7), 861-870.
- Demirbaş, A., 2005, Biodiesel production from vegetable oils by supercritical methanol.
- Dias, J., Santos, E., Santo, F., Carvalho, F., Alvim-Ferraz, M. ve Almeida, M., 2014, Study of an ethylic biodiesel integrated process: Raw-materials, reaction optimization and purification methods, *Fuel processing technology*, 124, 198-205.
- Edwards, R., Szekeres, S., Neuwahl, F., Mahieu, V. ve de Santi, G., 2008, Biofuels in the European Context: Facts and Uncertainties. European Commission, Joint Research Centre, European Communities.
- , 2007. Biyodizel. Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü p.
- Erdoğan, S., 2014, Biyodizel Üretimi Sırasında Yan Ürün Olan Gliserolün Ruminant Beslemede Enerji Kaynağı Olarak Kullanımı, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 24 (1), 94-100.
- Escorsim, A. M., Cordeiro, C. S., Ramos, L. P., Ndiaye, P. M., Kanda, L. R. ve Corazza, M. L., 2015, Assessment of biodiesel purification using CO₂ at high pressures, *The Journal of Supercritical Fluids*, 96, 68-76.
- Ethanolindia, 2007, Bio-diesel in India, Ethanolindia, http://www.ethanolindia.net/biodiesel_india.html
- Fadhil, A. B., Dheyab, M. M. ve Abdul-Qader, A.-Q. Y., 2012, Purification of biodiesel using activated carbons produced from spent tea waste, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 11 (1), 45-49.
- Farid, M. A. A., Hassan, M. A., Taufiq-Yap, Y. H., Shirai, Y., Hasan, M. Y. ve Zakaria, M. R., 2017, Waterless purification using oil palm biomass-derived bioadsorbent improved the quality of biodiesel from waste cooking oil, *Journal of cleaner production*, 165, 262-272.
- Gizlenci, Ş. ve Acar, M., 2008, Enerji Bitkileri Tarımı ve Biyoyakıtlar (Biyomotorin, Biyoetanol, Biyomas), *Enerji Bitkileri ve Biyoyakıtlar Sektörel Rapor* (s 15).
- Gomes, M. G., Santos, D. Q., de Moraes, L. C. ve Pasquini, D., 2015, Purification of biodiesel by dry washing, employing starch and cellulose as natural adsorbents, *Fuel*, 155, 1-6.
- Gürü, M., Koca, A., Can, Ö., Çınar, C. ve Şahin, F., 2010, Biodiesel production from waste chicken fat based sources and evaluation with Mg based additive in a diesel engine, *Renewable Energy*, 35 (3), 637-643.
- Hossain, A. ve Boyce, A., 2009, Biodiesel production from waste sunflower cooking oil as an environmental recycling process and renewable energy, *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 15 (4), 312-317.
- Hossain, A. ve Mazen, M., 2010, Effects of catalyst types and concentrations on biodiesel production from waste soybean oil biomass as renewable energy and environmental recycling process, *Australian journal of crop science*, 4 (7), 550.
- Hossain, A. ve Mekhled, M., 2010, Biodiesel fuel production from waste canola cooking oil as sustainable energy and environmental recycling process, *Australian journal of crop science*, 4 (7), 543.

- Ingles, 2007, Biodiesel The New Fuel From Brazil National Biodiesel Production & Use Program, http://www.biodiesel.gov.br/docs/cartilha_ingles.pdf
- Johndeere, 2007, Guidelines of Biodiesel Fuels Used in Diesel Engine, http://johndeere.com/en_US/ag/pdf/feature/biodiesel_guidelines_6feb07.pdf
- Karaosmanoğlu, F., 2006, Türkiye Biyoyakıt Potansiyeli ve Son Gelişmeler, *10. Enerji Kongresi*.
- Lamers, A., 2010, The Characterization Of Biodiesel Wash Water And The Potential For Microbial, *The University of Guelph*.
- Lin, C.-Y. ve Li, R.-J., 2009, Fuel properties of biodiesel produced from the crude fish oil from the soapstock of marine fish, *Fuel processing technology*, 90 (1), 130-136.
- Manique, M. C., Faccini, C. S., Onorevoli, B., Benvenuto, E. V. ve Caramão, E. B., 2012, Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil, *Fuel*, 92 (1), 56-61.
- Moser, B. R., Knothe, G., Vaughn, S. F. ve Isbell, T. A., 2009, Production and evaluation of biodiesel from field pennycress (*Thlaspi arvense* L.) oil, *Energy & Fuels*, 23 (8), 4149-4155.
- Neves, L., Pereira, M., Mota, M. ve Alves, M., 2009, Detection and quantification of long chain fatty acids in liquid and solid samples and its relevance to understand anaerobic digestion of lipids, *Bioresource Technology*, 100 (1), 91-96.
- Özçelik, A. E., 2011, Aspir biyodizelinin ve motorinle karışımlarının tek silindirli bir dizel motorda yağlama yağına etkilerinin belirlenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Öztürk, M., 2018, Bitkisel ve Hayvansal Atık Yağlardan Biyodizel Üretimi p.
- Reidy, S., 2007, Country Focus: China, World Grain's Biofuels Business, <http://www.biofuelsbusiness.com/country.asp>
- Saifuddin, M., Goh, P., Ho, W., Moneruzzaman, K. ve Fatima, A., 2014, Biodiesel production from waste cooking palm oil and environmental impact analysis, *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 20 (1), 186-192.
- Sönnichsen, M. ve Müller, B., 1999, A rapid and quantitative method for total fatty acid analysis of fungi and other biological samples, *Lipids*, 34 (12), 1347-1349.
- Stojković, I. J., Stamenković, O. S., Povrenović, D. S. ve Veljković, V. B., 2014, Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 1-15.
- Uslu, İ., 2019, Biyodizel.
- Uyar, T., 2003, Türkiye'nin Enerji Sorunları ve Çözüm Önerileri, *Türkiye Genç İş Adamları Derneği Enerji Raporu, İstanbul*, 42-45.
- Veljković, V. B., Stamenković, O. S. ve Tasić, M. B., 2014, The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 40-60.
- Yıldız, M., 2008, Atık yağlardan biyodizel üretimi ve karakterizasyonu, *Namık Kemal Üniversitesi*.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Müberra Nur KILIÇARSLAN
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : KONYA - 08/01/1994
Telefon : 05077998461
Faks :
E-Posta : mnkilicarlan@ktun.edu.tr

EĞİTİM

| Derece | Adı | İlçe | İl | Bitirme Yılı |
|----------------|--|----------|-------|--------------|
| Lise | : Selçuklu Mahmut Sami Ramazanoğlu Anadolu İmam Hatip Lisesi | Selçuklu | Konya | 2012 |
| Üniversite | : Selçuk Üniversitesi Çevre Mühendisliği | Selçuklu | Konya | 2016 |
| Yüksek Lisans: | Konya Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği | Selçuklu | Konya | 2019 |

İŞ DENEYİMLERİ

| Yıl | Kurum | Görevi |
|------|---------------------------|---------------------|
| 2019 | Konya Teknik Üniversitesi | Araştırma Görevlisi |

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

İngilizce – İyi seviye
 Arapça – Düşük seviye

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YARIŞMA

Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi tarafından 12-13 Mayıs 2016 tarihlerinde düzenlenen ‘Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi 3. Öğrenci Proje Pazarı’nda Çevre tematik alanında Konya Atıksu Arıtma Tesisi Arıtma Çamurlarından Gübre Üretimi konulu projemiz ikincilik ödülü almıştır.

YAYINLAR

Kılıçarslan,M.N., Argun, M.E., Acaroğlu, M., Özçelik, A.E. Atık Yağlardan Üretilen Biyodizel ve Üretim Artığı Olan Yıkama Suyunun Karakterizasyonu, 4. Uluslararası İzmir Su Kongresi, 2-4 Ekim 2017, İzmir /Türkiye, 716-724.