

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PIRİNÇ KABUĞU KÜLÜNDEN MAGNEZYUM SİLİKAT ÜRETİMİ
VE KIZARTMA YAĞLARININ REJENERASYONUNDA KULLANILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Zeynep OLGUN**

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

OCAK 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PIRİNÇ KABUĞU KÜLÜNDEN MAGNEZYUM SİLİKAT ÜRETİMİ
VE KIZARTMA YAĞLARININ REJENERASYONUNDA KULLANILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Zeynep OLGUN
506061036**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26 Aralık 2008

Tezin Savunulduğu Tarih : 21 Ocak 2009

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Selma TÜRKAY (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ayşe ERDEM ŞENATALAR
(İTÜ)
Prof. Dr. Ersan KALAFATOĞLU (MÜ)**

OCAK 2009

ÖNSÖZ

Bu çalışmada pirinç kabuğu külünden magnezyum silikat üretimi ve üretilen magnezyum silikatların kızartma yağlarının rejenerasyonunda kullanılabilirliği incelenmiştir.

Tez çalışmam süresince bilgisini ve yardımını esirgemeyen, daima her konuda bana yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Selma Türkay'a saygılarımı ve teşekkürlerimi en içten dileklerle sunarım.

Laboratuvar çalışmam sırasında bana yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen Esra Engin'e, Işık Yavuz'a ve İnci Kol'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her türlü destekleriyle beni güçlendiren aileme ve Gökay Yolcu'ya en içten ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2008

Zeynep Olgun
Gıda Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı.....	1
1.2 Literatür Özeti	2
1.2.1 Pirinç	2
1.2.1.1 Bitki özellikleri	3
1.2.1.2 Pirinç üretimi	4
1.2.1.3 Pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu külü	6
1.2.2 Sentetik magnezyum silikatlar, özellikleri ve üretimi	7
1.2.3 Kızartma işlemi	11
1.2.3.1 Kızartma işlemi sırasında yağda meydana gelen değişimler.....	12
1.2.3.2 Kullanılmış kızartma yağının adsorpsiyon yöntemi ile rejenerasyonu.....	15
2. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	19
2.1 Kullanılan Hammaddeler	19
2.2 Çalışma Yöntemi	21
2.2.1 Pirinç kabuğu külünün sodyum hidroksit ile ekstraksiyonu ve sodyum silikat çözeltisi üretimi	21
2.2.1.1 Üretilen sodyum silikat çözeltilerinin analizi.....	22
2.2.1.2 Silis ekstraksiyonundan arda kalan aktif karbonun analizi	23
2.2.2 Sodyum silikat çözeltisinden magnezyum silikat üretimi	23
2.2.2.1 Sodyum silikat çözeltisine magnezyum klorür çözeltisi ilave edilerek magnezyum silikat üretimi.....	23
2.2.2.2 Sodyum silikat ve magnezyum klorür çözeltilerinin beraber beslenmesi ile magnezyum silikat üretimi	25
2.2.2.3 Magnezyum silikat analizleri	26
2.2.3 Magnezyum silikatın atık kızartma yağı adsorpsiyonunda kullanılması	28
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	31
3.1 Pirinç Kabuğu Külünden Sodyum Silikat Çözeltisinin Üretimi	31
3.2 Magnezyum Silikat Üretimi.....	33
3.2.1 Reaksiyon süresinin magnezyum silikat üretimine ve ürün özelliklerine etkisi.....	33
3.2.2 Karıştırma hızının magnezyum silikat üretimine ve ürün özelliklerine etkisi.....	35
3.2.3 Reaksiyon sıcaklığının magnezyum silikat üretimine ve ürün özelliklerine etkisi.....	35

3.2.4 Farklı $MgO:SiO_2$ oranlarında magnezyum silikat üretimi.....	36
3.2.5 Hammaddeleri besleme yönteminin magnezyum silikat üretimine ve ürün özelliklerine etkisi	40
3.2.6 Sodyum silikat çözeltisinin bileşiminin magnezyum silikat üretimi ve özelliklerine etkisi	41
3.3 Pirinç Kabuğu Külünden Üretilen Magnezyum Silikatların Kızartma Yağının Adsorpsiyon Yöntemi ile Rejenerasyonunda Kullanılması	43
4. VARGILAR VE ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	59

KISALTMALAR

EDTA	: Etilendiamin tetraasetikasit
EETM	: Ekstrakte edilen toplam madde
MS	: Magnezyum silikat
NETM	: Ekstrakte olmayan toplam madde
SS	: Sodyum silikat
SYA	: Serbest yağ asidi
TLC	: İnce yüzey kromatografisi
TPM	: Toplam polar madde

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Pirincin bileşimi.	2
Çizelge 1.2 : Çin ve Hindistan’da çeltik üretimi..	3
Çizelge 1.3 : Dünyada çeltik üretimi	3
Çizelge 1.4 : Pirinç kabuğu külü bileşimi.	7
Çizelge 1.5 : Magnesol’ün özellikleri	7
Çizelge 1.6 : Muzikalife F1’in özellikleri	8
Çizelge 1.7 : Wuhan East Chine Chemical Company firmasının ürettiği magnezyum silikatın özellikleri.....	8
Çizelge 1.8 : Kızartma sırasında meydana gelen değişiklikler.....	13
Çizelge 2.1 : Pirinç kabuğu külünün kimyasal analizi	20
Çizelge 2.2 : Sodyum silikat çözeltisine ilave edilen $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ miktarları.	25
Çizelge 3.1 : Pirinç kabuğu külünün NaOH çözeltileri ile ekstraksiyonu	31
Çizelge 3.2 : Pirinç kabuğu külünden elde edilen aktif karbonun özellikleri.	33
Çizelge 3.3 : Reaksiyon süresinin magnezyum silikat özelliklerine etkisi.	34
Çizelge 3.4 : Karıştırma hızının magnezyum silikat özelliklerine etkisi.	35
Çizelge 3.5 : Reaksiyon sıcaklığının magnezyum silikat özelliklerine etkisi	36
Çizelge 3.6 : Farklı hammadde miktarlarında üretilen magnezyum silikatların bileşimleri.	37
Çizelge 3.7 : Farklı hammadde miktarlarında üretilen magnezyum silikatların bileşimi (Kuru baz)	38
Çizelge 3.8 : Farklı hammadde miktarlarında üretilen magnezyum silikatların bileşimleri (Kuru ve suda çözünen madde içermeyen bazda).	38
Çizelge 3.9 : Farklı hammadde miktarlarında üretilen magnezyum silikatların MgO ve SiO_2 verimleri	39
Çizelge 3.10 : Hammaddelerin besleme yönteminin magnezyum silikat miktar ve bileşimine etkisi.	40
Çizelge 3.11 : Hammadde besleme yönteminin magnezyum silikat miktar ve bileşimine etkisi (Kuru ve suda çözünen madde içermeyen çökelek bazında).....	41
Çizelge 3.12 : Farklı bileşimdeki sodyum silikat çözeltileri ile üretilen magnezyum silikatın bileşimi ($MgO:SiO_2$ oranı 1:2)	42
Çizelge 3.13 : Farklı bileşimdeki sodyum silikat çözeltileri ile üretilen magnezyum silikatın bileşimi ($MgO:SiO_2$ oranı 1:2, kuru baz)	42
Çizelge 3.14 : Çeşitli adsorplayıcıların kullanılmış kızartma yağı ile işlem sonuçları.....	44
Çizelge 3.15 : Kızartma yağının pirinç kabuğu külünden üretilen magnezyum silikat ve Magnesol XL ile adsorpsiyonu	45

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Çeltiğin bileşimi	4
Şekil 1.2 : Pirincin kısımları	5
Şekil 1.3 : Pirinç üretimi.	5
Şekil 1.4 : Magnezyum silikat yüzeyi.	9
Şekil 1.5 : Kızartma sırasında ısı ve kütle aktarımı.....	12
Şekil 2.1 : Paralel beslemeli magnezyum silikat üretimi ...	26
Şekil 3.1 : Hammadde miktarlarına göre MgO ve SiO ₂ verimi	39
Şekil 3.2 : Kızartma yağının magnezyum silikat ile adsorpsiyonu sonunda sıcaklık ile toplam polar madde arasındaki değişim	45
Şekil 3.3 : Kullanılmış kızartma yağının TLC kromatogramı ve rengi.....	47
Şekil 3.4 : Kullanılmış kızartma yağının %22.9 MgO içeren magnezyum silikat ile sırasıyla 20 ,90 ve 150 C sıcaklıklarda muamelesi sonunda elde edilen yağlara ait TLC Kromatogramı ve yağların renkleri	47
Şekil 3.5 : Kullanılmış kızartma yağının %11.7 MgO içeren magnezyum silikat ile sırasıyla 20 ,90 ve 150 C sıcaklıklarda muamelesi sonunda elde edilen yağlara ait TLC Kromatogramı ve yağların renkleri	48
Şekil 3.6 : Kullanılmış kızartma yağının Magnesol XL ile sırasıyla 20, 90 ve 150°C sıcaklıklarda muamelesi sonunda elde edilen yağlara ait TLC kromatogramı ve yağların renkleri	48

PIRİNÇ KABUĞU KÜLÜNDEN MAGNEZYUM SİLİKAT ÜRETİMİ VE KIZARTMA YAĞLARININ REJENERASYONUNDA KULLANILMASI

ÖZET

Bu çalışmada öncelikle pirinç üretiminin bir yan ürünü olan pirinç kabuğu külünden, kimya ve gıda sanayinde adsorplayıcı, dolgu maddesi, kekleşme ve yapışma önleyici, asit giderici gibi pekçok uygulama alanı bulunan sentetik magnezyum silikatların üretimi incelenmiştir. Daha sonra üretilen magnezyum silikatlar kullanılmış kızartma yağının rejenerasyonu için denenerek etkinlikleri ticari bir ürününki ile karşılaştırılmıştır.

Deneylerde önce ham madde olarak kullanılan pirinç kabuğu külünün karakterizasyonu yapılmıştır. Daha sonra pirinç kabuğu külünden sodyum silikat çözeltisi üretmek amacı ile külün farklı konsantrasyonda ve miktarda sodyum hidroksit çözeltileri ile ekstraksiyonu incelenerek, üretimin bu kademesine etki eden değişkenler belirlenmiştir. Sodyum silikat çözeltisinin magnezyum klorür çözeltisi ile reaksiyonu incelenerek, farklı sıcaklık, süre, karıştırma hızı, ham madde miktarları, hammaddelerin besleme şekli ve sodyum silikat çözeltisi bileşiminin üretilen magnezyum silikatının miktar ve bileşimine etkisi saptanmıştır. Son olarak ise üretilen magnezyum silikatlar ile bir kullanılmış kızartma yağının adsorpsiyonu yapılarak, performansı Magnesol XL ile karşılaştırılmıştır.

Deneylerin sonunda, pirinç kabuğu külünün sodyum hidroksit çözeltisi ile ekstraksiyonunda, ekstraksiyon veriminin sodyum hidroksit çözeltisinin konsantrasyonuna bağlı olduğu; magnezyum silikat çöktürülmesinde ise üretilen magnezyum silikatın bileşimini belirleyen faktörün sodyum silikat çözeltisinin bileşimi olduğu ve pirinç kabuğu külünden üretilen magnezyum silikatın ve bu üretim sırasında yan ürün olarak ele geçen aktif karbonun kullanılmış kızartma yağlarının rejenerasyonunda ticari magnezyum silikat kadar etkin olduğu elde edilen en önemli sonuçlardır.

REGENERATION OF USED FRYING OIL WITH MAGNESIUM SILICATE PRODUCED FROM RICE HULL ASH

SUMMARY

In this study, production of synthetic magnesium silicates which is used as adsorbents, fillers, anti-adhesive and anti-caking agent in chemical and food industry, and also in the treatment of gastric peracidity, from the by-product of rice production - rice hull ash - was examined. Then these magnesium silicates were tried for the regeneration of used frying oil and their effect were compared to that of the industrial product.

Firstly, rice hull ash used as raw material was characterised. In order to produce sodium silicate solution extraction systems of ash by different concentrations and amounts of sodium hydroxide were investigated and the parameters affecting this production were determined. The reaction between sodium silicate and magnesium chloride solution was examined and impacts of different temperature, time, reaction rate, amount and feeding method of raw materials and composition of sodium silicate solution on the amount and composition of produced magnesium silicate were appointed. Lastly, adsorption of waste frying oil by the magnesium silicates was maintained and their performance was compared to that of Magnesol XL.

At the end of the experiments, important results were obtained. It was determined that extraction efficiency of rice hull ash by sodium hydroxide solution was dependent on the concentration of sodium hydroxide solution and the factor affecting the composition of magnesium silicate during the precipitation was the composition of sodium silicate solution. At the regeneration of waste frying oil magnesium silicate produced from rice hull ash and active carbon – the by-product of this production – were as effective as commercial magnesium silicate.

1. GİRİŞ

Sentetik magnezyum silikat, $MgO \cdot n SiO_2 \cdot x H_2O$ formülünde, beyaz ince toz şeklinde, akıcı, amorf yapıda ve büyük yüzey alanına ($> 600 \text{ g/m}^2$) sahip, suda çözünmeyen bir maddedir. Adsorplayıcı olarak kimya ve gıda sanayinde geniş uygulama alanlarına sahip olan magnezyum silikat, GRAS sınıfından bir madde olarak ilaç ve şekerleme sanayinde de asit giderici, kekleşme ve yapışma önleyici gibi uygulamaları yanı sıra boya, polimer ve kauçuk formülasyonlarında inorganik dolgu maddesi olarak yoğun bir kullanım alanı bulmuştur. Ancak son yıllarda sentetik magnezyum silikatın tüketimi kullanılmış kızartma yağlarının rejenerasyonunda ve biyodizelin saflaştırılmasında kullanımı ile artmıştır.

Sentetik magnezyum silikat ticari olarak kuvars kumundan üretilen sodyum silikat çözeltisinin suda çözünebilen bir magnezyum tuzu ile reaksiyonu ile üretilmektedir. Bu çalışmada geleneksel yöntemden farklı olarak, pirinç kabuğu külünden magnezyum silikat üretimi gerçekleştirilmiştir.

1.1 Tezin Amacı

2000 yılından sonra kızartma yağlarının geliştirilerek tekrar kullanımına devam edilmesi amacı ile, üzerinde en çok çalışılan ve endüstriyel uygulamada kullanılan adsorplayıcı magnezyum silikattır (Yates, 2007). Kekleşme önleyici, peroksitlerin stabilizasyonu, ülser tedavisinde anti-asit, boyalarda dolgu maddesi, çeşitli poliollerin saflaştırılması gibi değişik uygulama alanları bulan magnezyum silikat son yıllarda biyodizel saflaştırılmasında da yoğun olarak kullanılmaya başlanmıştır (Berrios ve Skelton, 2008). Magnezyum silikat suda çözünmeyen, beyaz amorf yapıda bir tozdur ($MgO \cdot n SiO_2 \cdot x H_2O$). Sodyum silikat çözeltisinin bir magnezyum tuzu ile reaksiyonu sonunda elde edilir. Sodyum silikat ise kuvarsın 1400°C sıcaklıkta cam ergitme fırınlarında sodyum karbonat ile reaksiyonu sonunda üretilir. 2007 yılında bölümümüzde yapılan bir çalışmada pirinç kabuğu külünden magnezyum silikat üretimi gerçekleştirilerek bir Amerikan patenti alınmıştır (Yücel ve ark., 2004 ; Türkay ve ark., 2007).

Bu yöntemde pirinç kabuğu külü sodyum hidroksit çözeltisi ile sıcakta ekstrakte edilerek önce sodyum silikat çözeltisi üretilir. Daha sonra bu çözeltiye suda çözünen bir magnezyum tuzu çözeltisi ilave edilerek ortam sıcaklığında magnezyum silikat çöktürülür. Gerek pirinç kabuğu külünden silis ekstraksiyonu ve gerekse sodyum silikat çözeltisinden magnezyum silikat çöktürülmesi hakkındaki bilimsel çalışmalar çok sınırlıdır. Bu nedenle bu çalışmada öncelikle pirinç kabuğu külünden silis ekstraksiyonu ve elde edilen sodyum silikat çözeltisinden magnezyum silikat çöktürülmesi üzerine yoğunlaşarak, sözkonusu işlemlere etki eden değişkenlerin ve etki derecelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Son olarak ise, bu yöntemle üretilen magnezyum silikatın kızartma yağlarının rejenerasyonundaki performansının aynı amaçla kullanılan ticari bir ürününki ile karşılaştırılması yapılarak kullanılabilirliği hakkında bir ön bilgi edinilmiştir.

1.2 Literatür Özeti

1.2.1 Pirinç

Pirinç (*Oryza sativa* L.) buğdaygiller familyasından gelen ve mısır ile buğdaydan sonra en fazla ekimi yapılan otsu bitki türüdür (Childs, 2004). Çizelge 1.1'deki bileşimi incelendiğinde özellikle insan beslenmesinde büyük öneme sahip olduğu görülen pirinç ilk olarak Hindistan'da MÖ 3000 li yıllarda yetiştirilmeye başlanmıştır. Batıya doğru yayılma gösteren pirinç tarımının, Türkiye'ye yaklaşık 500 yıl önce geldiği ileri sürülmektedir (Gül, 2003).

Çizelge 1.1 : Pirincin bileşimi (Childs, 2004).

	Nem %	Karbonhidrat %	Protein %	Yağ %	Sindirilemeyen lif %	Kalori / 100 g
Pirinç	11	65	8	2	9	310

Dünyanın çeşitli yerlerinde yetiştirilebilen pirinç, en verimli olarak su içinde ve ılık iklimlerde yetiştirilir (Luh, 2001). İlkbaharda ekimi yapılan bu bitki, yaz sonu veya sonbahar başında hasat edilir. Özellikle Uzakdoğu ülkeleri için önemli bir besin kaynağı olduğundan, dünya çapında üretim miktarlarının bu bölgelerde başı çektiği görülmektedir.

Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Birliği'nin Çizelge 1.2 ve 1.3'deki çeltik üretim verileri incelendiğinde ilk sırada Asya ülkeleri yer aldığı görülmektedir. (Northoff, 2008).

Çizelge 1.2 : Çin ve Hindistan'da Çeltik Üretimi (milyon ton/yıl) (Northoff, 2008).

	2006	2007	2008 (öngörülen)
Çin	184.1	185.5	188.5
Hindistan	140.0	141.1	142.5

Çizelge 1.3 : Dünyada Çeltik Üretimi (milyon ton/yıl) (Northoff, 2008).

	2006	2007	2008 (öngörülen)
Asya	582.6	590.2	600.4
Güney Amerika	22.4	22.0	23.2
Afrika	22.4	22.4	22.9

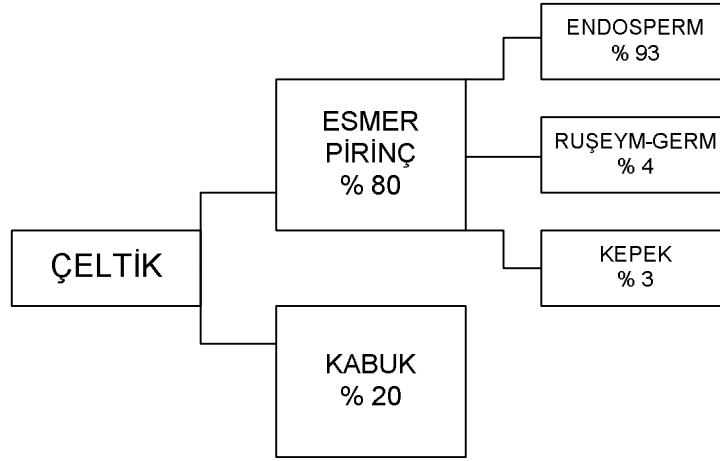
Türkiye'de pirinç her bölgede yetiştirilirken; en fazla üretim Marmara Bölgesi ve Karadeniz Bölgesi'nde yapılmaktadır (Beşer ve Sürek, n.d.). Ekolojik yönden çeltik tarımına uygun olması ve dünya ortalamasının üzerinde verim elde edilmesine rağmen Türkiye, yılda ortalama 200.000 ton pirinç üretimi ile kendi için yeterli üretimi sağlayamamaktadır. Bu sebeple ihtiyacın karşılanması amacıyla pirinç ithalatı yapılmaktadır (Gül, 2003).

1.2.1.1 Bitki özellikleri

Pirinç, koruyucu bir kabuk içinde muhafaza edilen tane olarak hasat edilmektedir. "Lemma" ve "palea" adlı iki parçalı kısımdan oluşan kabuk, taneyi sıkıca sararak nem değişimlerinde ani dalgalanmaları engelleyici rol oynamaktadır. Hasat edilen pirinç tanesi ham pirinç veya çeltik olarak bilinir ve %18–20 kadarını kabuk oluşturur (Childs, 2004). Kabuk yaklaşık olarak %20 oranında silis içermektedir. Bu yüksek konsantrasyonlu silikat dış katmanlarda yer alıp, lignin ile birlikte böceklenmeye ve küflenmeye karşı koruma sağlamaktadır. Kabuğun %2-6 sını

oluşturan ve kabuğu kaplayan kütin ise uzun zincirli bir hidroksimonokarboksilik asit polimeri olup suyu uzaklaştırıcı özellik taşımaktadır. Kabukdaki en önemli karbonhidratlar selüloz, ham lif ve hemiselülozdur. Nişasta içermeyen kabuğun protein ve lipid içeriği de azdır (Marshall ve Wadsworth, 1993).

Pirinç üretimi sırasında tanenin dış kabukları uzaklaştırılır, öğütülen kavuzlar kimyasal madde üretiminde ve hayvansal yemlerin zenginleştirilmesinde kullanılmaktadır. Kabuk uzaklaştırıldıktan sonra kalan kesime görünen renge bakılmaksızın esmer pirinç adı verilir. Olgunlaşmış esmer pirinç tanesinin yaklaşık olarak %93 ü nişastalı iç kısım olarak da bilinen endospermden oluşmaktadır (Childs, 2004). Şekil 1.1’de çeltiğin bileşimi görülmektedir.

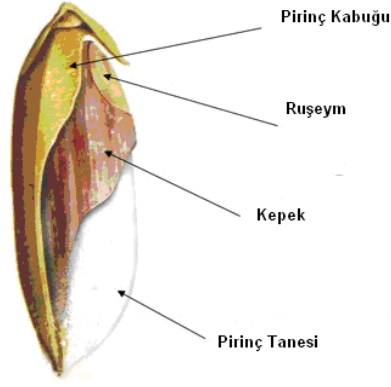


Şekil 1.1 : Çeltiğin bileşimi (Childs, 2004).

Esmer pirincin yaklaşık %3 ünü oluşturan kepek kısmı kavuzun altında yer almaktadır. Yüksek oranda protein (%12-15) ve lipid (%15-20) yapısına sahip kepek özellikle önemli proteinlerden albümin ve globülin içermektedir. Hayvan yemi olarak da yaygın bir şekilde kullanılmasının yanı sıra içerdiği yüksek orandaki diyet lifi ile de önemli bir özelliğe sahiptir (Cheruvanky, 2003).

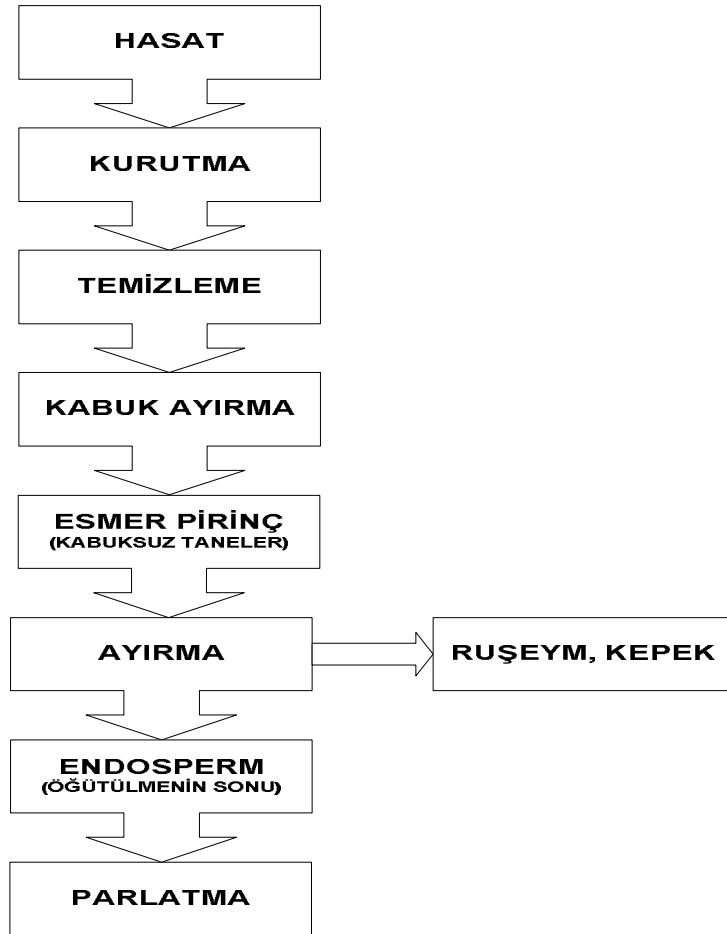
1.2.1.2 Pirinç üretimi

Çeltik olarak hasat edilen pirince, işleme öncesinde uygun görülen nem seviyesine kadar kurutma işlemi uygulanır. Uygun nem içeriğine sahip pirinç temizlendikten sonra yapısına göre Şekil 1.2’de görülen kısımlara ayrılır.



Şekil 1.2 : Pirincin kısımları (Luh, 2001).

Pirinç öğütülürken amaç kabuk ve kepeğin uzaklaştırılmasıdır çünkü kepekte bulunan yağ oksidasyona ve hidrolize duyarlı olduğundan tanede kalabilecek kepek pirincin raf ömrünü kısaltmaktadır. Ancak bu aşamada endospermin ne kadar sağlam kaldığı da çok önem taşımaktadır ve mümkün oldukça az zarar verilmiş olmalıdır (Luh, 2001). Şekil 1.3’de yer alan pirinç üretimi akım şemasında hasat edilen çeltiğin işlenme basamakları da görülmektedir (Luh, 2001).



Şekil 1.3 : Pirinç üretimi (Luh, 2001).

Öncelikle hasat edilen çeltiğe nemin uzaklaştırılması amacıyla kurutma işlemi uygulanır. Sonrasında yabancı madde ve kirden uzaklaştırmak amacıyla temizlenen çeltik tanesinden kabuğu ayrılır ve esmer pirinç elde edilir. Yaygın olarak, esmer pirincin nişasta içeriği yüksek endosperm bölümü beslenme amacıyla kullanılmaktadır. Beyaz pirinç olarak da tanımlanan endosperm, esmer pirinçten ruşeym ve kepek kısmının ayrılması sonucunda elde edilmektedir. Çeltikten öğütme yoluyla ayrılan kısımlar farklı amaçlar doğrultusunda kullanılırken, beyaz pirinç parlatma işlemine maruz kaldıktan sonra tüketime sunulmaktadır.

1.2.1.3 Pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu külü

Çeltik fabrikasındaki değirmenlerde işlenmesi sırasında ayrılan pirinç kabuğu yüksek silis içeriği nedeni ile benzersiz bir maddedir. Silisyumun pirinç bitkisinin kökleri vasıtasıyla çözünür halde, muhtemelen bir silikat veya monosilik asit halinde bitkiye girdiği ve daha sonra bitkinin dış yüzeyine göç ederek orada buharlaşma ile konsantre olduğu ve polimerize olarak bir selüloz silis membranı oluşturduğu kabul edilmektedir (Sun ve ark., 2001). Silisin esas olarak kabukta amorf yapıda inorganik bileşik halinde bulunduğu, ancak az miktardaki bir silisin organik bileşiklere kovalent bağlarla bağlı halde bulunduğuna dair genel bir kabul vardır. Bu tür silis yüksek sıcaklıklarda bile alkalilerde çözünmeye direnç gösterir. Kabuk, bitki türü, iklim ve coğrafik konuma bağlı olmakla birlikte ortalama %20 kül, %22 lignin, %38 selüloz, %18 pentosan ve %2 organik madde içermektedir (Sun ve ark., 2001).

Pirinç üretimi sırasında ele geçen pirinç kabuğunun tamamına yakın bir kısmı yakılarak enerji üretiminde değerlendirilirken, yakma işlemi sonunda elde edilen pirinç kabuğu külü, başlıca yakma koşullarına bağlı olarak %55-97 silis içermektedir. Yakma işleminin koşulları ve ekipmanı külün yapısını ve bileşimini önemli ölçüde etkilemektedir. 600°C sıcaklığın altında gerçekleştirilen yakma işleminde küldeki silisin amorf yapıda olduğu saptanmıştır (Sun ve ark., 2001). 600°C sıcaklığın üstünde gerçekleştirilen yanma işlemleri sonunda külde kısmen kristal yapıda da silis oluşmaktadır. 900°C sıcaklıkta ise külde silis esas olarak kritobalit ve az miktarda tridimit yapısındadır. Benzer şekilde 800°C sıcaklığın altında külün ortalama tanecik boyutu, 2-5 µ'lık taneciklerin agregasyonu ile 20µ civarında iken, 900 °C 'ın üstünde kül taneciklerinin yüzeysel ergimesi sonunda tanecikler yapışarak boyut 40-60 µ'a çıkmaktadır.

Külde silis dışında çok daha az miktarlarda potasyum, sodyum, magnezyum ve kalsiyum gibi elementler de bulunmaktadır. Bunların dışındaki ana safsızlık karbondur. Külün karbon içeriği de doğal olarak yanma sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir (Chaudhary ve ark., 2002).

Çizelge 1.4'te örnek olarak yüksek silis içerikli bir pirinç kabuğu külünün bileşimi verilmiştir (Sun ve ark., 2001).

Çizelge 1.4 : Pirinç Kabuğu Külü Bileşimi (Sun ve ark., 2001).

SiO ₂ %	K ₂ O %	Na ₂ O %	CaO %	MgO %	Fe ₂ O ₃ %	P ₂ O ₅ %	Cl %
86.9-97.3	0.58-2.5	0.0-1.75	0.2-1.5	0.12-1.96	0.54	0.2-2.85	0.42

Pirinç kabuğu külü yüksek silis içeriği nedeni ile ucuz bir çimento bileşeni ve metalurjik işlemlerde silis kaynağı olarak kullanım yeri bulmuştur. Literatürde pirinç kabuğu ve külünden silisyum karbür, silisyum nitrür, silisyum tetraklorür, silika, zeolit ve saf silisyum üretimleri ile ilgili yoğun çalışmalar mevcuttur (Sun ve ark., 2001).

1.2.2 Sentetik magnezyum silikatlar, özellikleri ve üretimi

Sentetik magnezyum silikatlar $MgO.nSiO_2.xH_2O$ yapısında, yüzey alanı büyük ($>600 \text{ m}^2/\text{g}$), akıcı, amorf yapıda, suda çözünmeyen beyaz toz görünümde maddelerdir. Piyasada farklı ticari isimler altında ve farklı bileşimde pekçok ürün göze çarpmaktadır. Örneğin MAGNESOL®, The Dallas Group of America Firmasının tescilli markasıdır ve spesifikasyonları Çizelge 1.5'te verilmiştir (Türkay ve diğ., 2008).

Çizelge 1.5 : Magnesol® 'ün özellikleri (Türkay ve diğ., 2008).

Parametre	Özellik
Analiz (kızdırma bazı)	
% MgO	15.0 (en az)
% SiO ₂	67.0 (en az)
% Kızdırma kaybı- 900 °C de (kuru baz)	15.0 (en fazla)
% SO ₄ (ağırlıkça) (kuru baz)	4.0 (en fazla)
% Kızdırma kaybı- 105°C de	20.0 (en fazla)
Yüzey alanı (m^2/g , B.E.T.)	300 (en az)
Tane boyutu	Ortalama değer, μ
R30	27-32
R60	65-72
R130	130-145

Magnesol®'ün minimum %97 magnezyum silikat içerdiği ve bileşiminin $\text{MgO} \cdot 2.6 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ yapısına uyduğu bildirilmektedir. Japonya'da Mizusawa Industrial Chemicals Firması tarafından üretilen magnezyum silikat ise Mizukalife F1 ismi altında ve Çizelge 1.6'de verilen özellikleri ile pazarlanmaktadır.

Çizelge 1.6 : Mizukalife F1'in özellikleri (Türkey ve diğ., 2008).

Temel bileşenler	
SiO_2	: % 56–63
MgO	: % 26–33
Kızdırma kaybı	: % 7–12
Beyazlık	: % 94–97
Özgül ağırlık	: 2.6
Özgül yüzey alanı	: 600–700 (m^2/g)(BET metodu)
Por hacmi	: 0.7–1.0 (mL/g)(N_2 adsorpsiyonu)
Ortalama por çapı	: 20–25 Å
pH (5 % süspansiyon)	: 8–9

Kolon kromatografisi çalışmalarında kullanılan Florisil® de U.S. Silica Company tarafından üretilen ve kimyasal formülü $\text{MgO} \cdot 3.75 \text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ olarak verilen bir sentetik magnezyum silikattır.

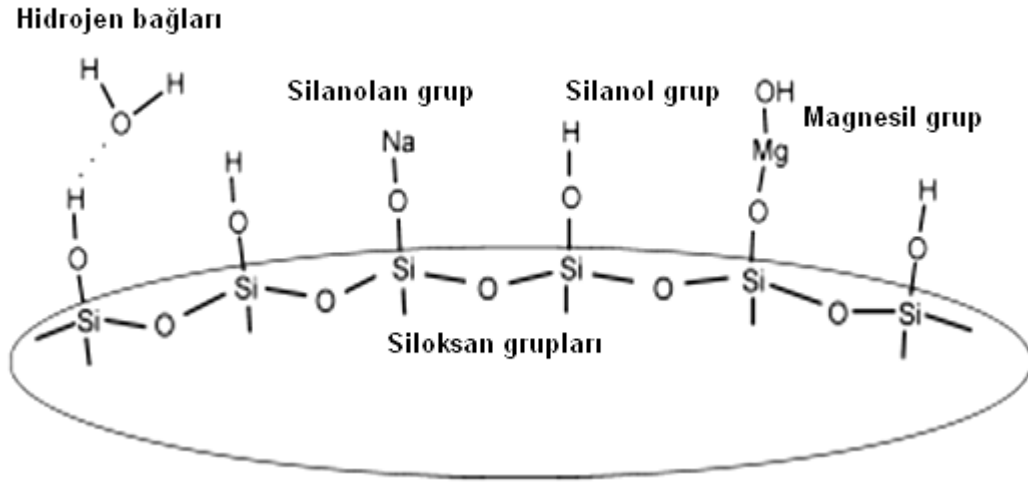
Wuhan East Chine Chemical Company firmasının ürettiği ve $2 \text{MgO} \cdot 6 \text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ yapısındaki magnezyum silikatın özellikleri de Çizelge 1.7'de verilmektedir (Türkey ve diğ., 2008).

Çizelge 1.7 : Wuhan East Chine Chemical Company firmasının ürettiği magnezyum silikatın özellikleri (Türkey ve diğ., 2008).

Görünüm	: beyaz toz
pH değeri	: 9–11
Nem kaybı, 105°C de, %	: 6–8
Tanecik boyutu (250–125 mm)	: 90 (en az)
MgO , %	: 13–15
SiO_2 , %	: 62–68
SO_4 , %	: 0.5 (en fazla)
Özgül alan, m^2/g	: 500 (en az)
Por hacmi, mL/g	: 0.6 (en az)
Aktivite, mgKOH/g	: 220–241
Filtrasyon süresi, s	: 50–120

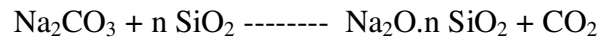
Literatürde $2 \text{ MgO} \cdot 3 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ yapısında olan ve çeşitli saflaştırma işlemlerinde adsorplayıcı olarak kullanılan ticari magnezyum silikatların bulunduğu dair bilgi mevcuttur (Kirk-Othmer, 1968).

Magnezyum silikat yüzeyi kısmen hidrofilik ve kısmen hidrofobik özellikler göstermektedir. Hidrofobik kısım siloksan (Si-O-Si) grubunu içerirken, hidrofilik kısım magnesil grubu (-Mg-OH) ve silanol grubundan (Si-OH) oluşmaktadır. (Ciesielczyk ve ark., 2004). Hidrofilik silanol grupları magnezyum silikat yüzeyindeki en reaktif özellikli grup olup, organik maddelerin fiziksel adsorpsiyonunda etkili rol oynamaktadırlar. Şekil 1.4'te magnezyum silikatın yüzey yapısı – hidrofilik ve hidrofobik kısımları görülmektedir (Krysztalkiewicz ve ark., 2004).



Şekil 1.4 : Magnezyum silikat yüzeyi

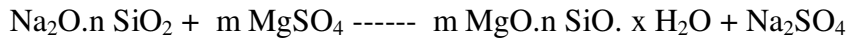
Sentetik magnezyum silikat sodyum silikat çözeltisinin suda çözünür magnezyum tuzları ile reaksiyonu ile üretilmektedir. Sodyum silikat ise saf kum ve soda karışımlarının 1400°C sıcaklıkta cam eritme fırınlarında eritilmesi ile üretilir.



Eritme fırınından çıkan ergimiş sodyum silikat dikey çalışan bir konveyörün sepetlerine boşalır ve ergimiş kütle konveyörde yükselirken soğuyarak katılaşır. Konveyörün en üst noktasında sepetler ters dönerek sodyum silikatı boşaltırlar ve sodyum silikat topakları ya depoya ya da çözelti hazırlanmak üzere çözücüye gönderilir.

Sodyum silikat çözeltisi (su camı) katı sodyum silikat topraklarının bir otoklavda 5 atm. basınç ve 140°C sıcaklıkta su buharı ile muamelesi ile veya doğrudan ergimiş sodyum silikatın atmosfer basıncında yavaşça dönen bir döner kazan içindeki sudan geçirilmesi yoluyla hazırlanır. Her iki tip çözücüde hazırlanan çözeltinin yeterli ölçüde seyreltik olması çok önemlidir. Çünkü aşırı derişik çözeltiler ekipmanda katı hidrate kütlelerin oluşmasına neden olurlar. Üretilen sodyum silikat çözeltisi içerdği ince ergimemiş kum ve safsızlıklar nedeni ile genelde bulanıktır. İri safsızlıklar geniş dinlendirme tanklarında çökerek ayrılırlar. Bulanıklık yapanlar da bir filtrepresten geçirilerek giderilirler. Ticari sodyum silikat çözeltilerinin SiO₂:Na₂O oranı 1.6:1 ile 3.75:1 arasında; toplam katı içeriği ise % 37-54 arasında değişmektedir (Thoor, T. J. W., 1968).

Magnezyum silikat üretimi aşağıdaki reaksiyon denklemine göre sodyum silikat çözeltisine bir magnezyum tuzu ilavesi ile gerçekleştirilmektedir.



Üretimin bu kademesi için literatürde çok sınırlı çalışma vardır. En geniş çalışma Polonya,Poznan Kimya Teknolojisi ve Mühendisliği Enstitüsünde yapılan çalışmalardır (Krysztafkiewicz ve ark., 2004, Ciesielczyk ve ark., 2004, 2005, 2007). Bu çalışmalarında araştırmacılar yüksek dispersiyon özelliğine sahip magnezyum silikat üretmek amacı ile sodyum metasilikat çözeltisine, magnezyum sülfat, klorür veya nitrat çözeltilerini farklı koşullarda ilave ederek çöktürdükleri magnezyum silikatların bazı özelliklerini saptamışlardır. Dispersiyon kabiliyetini saptamak üzere döküm yoğunluğu ve su, dibütilftalat ve parafin yağı absorpsiyon kapasiteleri gibi bazı fizikokimyasal parametreleri tayin edilmiştir. Ayrıca magnezyum silikatların kimyasal bileşimleri,tanecik boyutları ve yüzey alanları da ölçülmüştür. Organik ortamdaki davranışları ise keten yağındaki sedimentasyon hız ölçümü ile saptanmıştır. Araştırmanın sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

1. Sodyum silikat çözeltisine magnezyum çözeltisi ilavesi veya tam tersi uygulama yerine , her iki çözeltinin paralel ve düşük hızda beslenerek yapılan üretimde elde edilen magnezyum silikatın fizikokimyasal parametreleri daha iyidir.

2. Paralel besleme sırasında ortama % 5-15 oranında NaOH çözeltisi ilave edilmesi üretilen magnezyum silikatın fizikokimyasal parametrelerini daha da iyileştirmiştir. NaOH ilavesi ayrıca ürünün kimyasal bileşimini de değiştirmiştir. NaOH ilave edilmemiş magnezyum silikatın MgO içeriği %20 iken, NaOH ile modifiye edilmiş olanın %36 olmuştur.
3. 20, 40, 60 ve 80°C sıcaklıklarda yürütülen üretimlerde fizikokimyasal parametreleri en uygun magnezyum silikat 20°C sıcaklıkta üretilen ürün olmuştur. Buna karşılık sıcaklığın üretilen magnezyum silikatların kimyasal bileşiminde bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır.

Magnezyum silikat üretimi ile ilgili bir diğer çalışma da ham madde olarak kum yerine pirinç kabuğu külü kullanarak yürütülen çalışmadır (Yücel ve ark., 2004). Bu çalışmaya dayanarak alınan bir Amerikan patentinde de %77 SiO₂ içeren ve Trakya'dan temin edilen 100 g pirinç kabuğu külü 600 ml 1N NaOH çözeltisi ile bir magnetik karıştırıcı ile 1 saat karıştırılarak kaynatılmış ve daha sonra süzgeç kağıdından süzülerek karbon kalıntısından ayrılmıştır (Türkay ve ark., 2007). 50 ml sıcak su ile yıkandıktan sonra birleştirilen süzüntülerin 68.2 g/L silis içerdiği saptanmıştır. Daha sonra bu çözeltiden alınan 250 ml üzerine , 150 ml suda 18.7 g MgSO₄.7H₂O içeren çözelti ortam sıcaklığında ilave edilmiş ve oluşan beyaz magnezyum silikat çökeleği yıkanarak 3 saat 110°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Yapılan kimyasal analiz sonunda % 12.9 MgO ve 62.8 SiO₂ içerdiği ve yüzey alanının 245 m²/g (BET) olduğu bulunmuştur. Daha sonra elde edilen bu ürünün safsızlık olarak sodyum sülfat içerdiği ve daha iyi yıkama yapıldığında yüzey alanı 600 m²/g civarlarına çıktığı saptanmıştır.

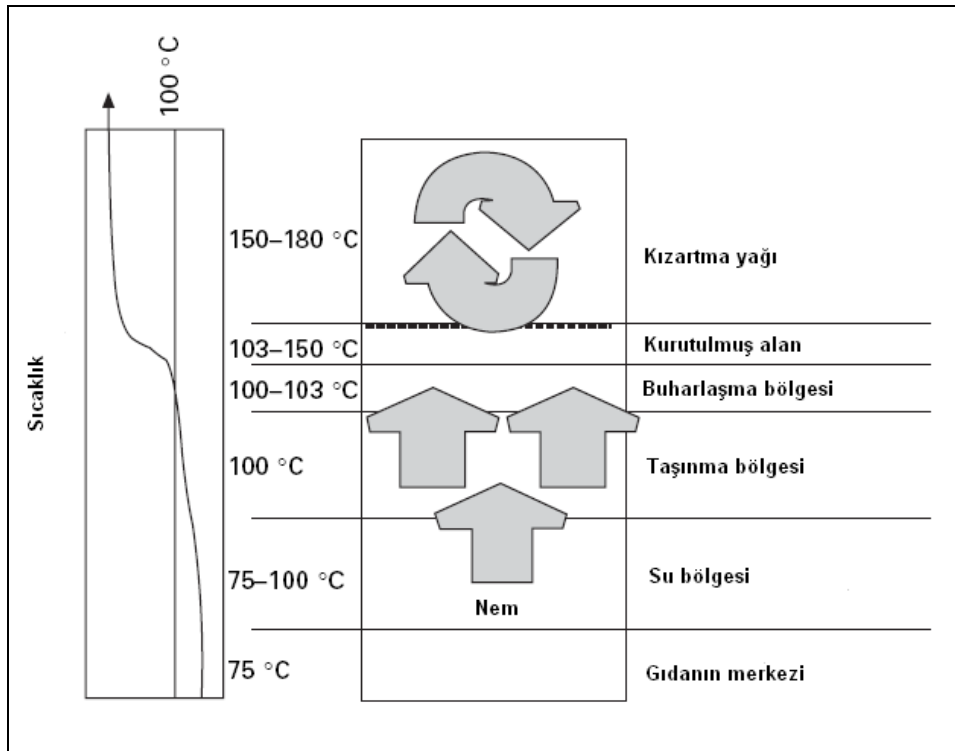
1.2.3 Kızartma İşlemi

Kızartma işlemi, çok uzun zamandan beri yaygın olarak kullanılan ve başlıca amacı özel bir renk, tat, doku ve kabuk oluşturarak gıdanın hızlı pişmesini sağlayan bir yöntemdir (Türkay, 2008). İlk kez M.Ö.3000 yıllarında Çin'de et kızartmak amacıyla uygulandığı kabul edilen bu yöntemin endüstrileşmesi 1950 li yıllarda patates cipsi sayesinde olmuştur. Endüstrileşme sürecinde sanayi tipi dondurucuların gelişmesi ve dondurulmuş gıda dağıtım ağının oluşturulmasıyla birlikte teknolojik gelişmeler sayesinde kızartma cihazları da küçük kapasiteli basit cihazlardan günümüzde yaygın olarak kullanılan yüksek kapasiteli sürekli sistemlere dönüşmüştür (Türkay, 2008).

Kızartma sırasında gıda maddesi ile kızartma yağı arasında aynı anda gerçekleşen ısı ve kütle iletimleri neticesinde hem gıdada hem de yağda önemli fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelir. Kızartma işlemi aslında karmaşık ve gıda maddesi, kullanılan yağ, kızartma koşulları gibi pek çok faktöre bağlı olan bir proses olmakla birlikte , üç temel özelliğe sahip bir su giderme veya kurutma işlemidir :

- yüksek yağ sıcaklığı (160-180°C) nedeniyle hızlı bir ısı iletimi ve kısa bir pişme süresi sağlanır,
- gıda maddesinin sıcaklığı, kabuk kısmı hariç , 100°C'ı geçmez,
- gıdanın içerdiği suda çözünen maddelerin kaybı çok az olur.

Kızartma işleminin ana mekanizması Şekil 1.5'te görülmektedir.



Şekil 1.5 : Kızartma sırasında ısı ve kütle aktarımı (Gertz, 2006).

1.2.3.1 Kızartma işlemi sırasında yağda meydana gelen değişimler

Kızartma işlemi sırasında hem gıda maddesinde hem de yağda birçok fiziksel değişimler ve kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir.

Yağ/gıda oranı, gıdanın ve kızartma yağının bileşimi, yağ/yüzey alanı oranı, kızartıcı tasarımı, sıcaklık, süre gibi pekçok faktöre bağlı olarak ilerleyen fiziksel ve kimyasal değişimler Çizelge 1.8’de görülmektedir (Gupta, 2005).

Çizelge 1.8 : Kızartma sırasında meydana gelen değişimler.

Gıdada meydana gelen değişimler	Yağda meydana gelen değişimler
Nem kaybı Kabuksu bir doku oluşumu Yüzeyin renginde koyulaşma Kızarmış tat ve aroma	Renkte koyulaşma (fiziksel) Hidroliz (kimyasal) Oksidasyon (kimyasal) Oksidatif polimerizasyon (kimyasal) Termal polimerizasyon (kimyasal)

Kızartma sırasında yağda başlıca dört reaksiyonun yürüdüğü kabul edilmektedir: Hidroliz, otoksidasyon, oksidatif polimerizasyon ve termal polimerizasyon (Gupta, 2005).

- **Hidroliz:** Bu reaksiyonun ilk adımı, yağın (trigliserid-triaçilgliserol) gıdadaki suyun etki ile bir molekül serbest yağ asidi ile bir molekül digliserid (diaçilgliserol) oluşturmasıdır.



Ancak bu reaksiyonun kızartma koşullarında oluşması için ortamda bir yüzey aktif madde bulunması gerekmektedir. Çünkü kızartma koşullarındaki yağ ve suyun çözünürlükleri reaksiyon için yeterli değildir. Yüzey aktif madde kızartma sırasında bir yağ/su çözeltisi oluşturarak reaksiyonun oluşmasını kolaylaştırır. Söz konusu yüzey aktif madde taze yağdan kaynaklanabilir. Örneğin yağda yüksek seviyelerde fosfolipidler, kalsiyum ve magnezyum bileşikleri varsa veya yağda yetersiz yıkama nedeniyle sabun kalmış ise veya kalitesiz ham yağ ve hatalı rafinasyon işlemleri nedeniyle yağda mono ve digliseridler bulunuyor ise hidroliz reaksiyonu için gereken koşul sağlanmaktadır. Yüzey aktif madde gıda kaynaklı da olabilir. Gıdada bulunan bir metal yağdaki serbest yağ asidi ile sabun oluşturarak yağ/su çözeltisinin oluşmasına neden olabilir. Daha önce belirtildiği gibi yağın bazı bozunma ürünleri de hidrolizi ilerletebilir. Son olarak kızartıcının temizlenmesinden sonra ortamda kalan temizlik maddeleri de benzer etkiyi yaparlar (Türkay, 2008).

• **Otoksidasyon :** Otoksidasyon kızartma sırasında oluşan ve ambalajlanmış ürünün depolanması sırasında da devam eden bir reaksiyondur. Doymamış yağ asitlerinin (trigliserid veya serbest asit halinde) demir, nikel, bakır gibi bir metal başlatıcı mevcudiyetinde oksijenle oluşturduğu bir serbest radikal tarafından başlatılan otoksidasyon peşpeşe dört adımda gelişir:

1. Serbest radikal oluşumu: Bu aşamada metal başlatıcılar doymamış yağ asitlerinden bir serbest alkil radikali oluştururlar. Bu oluşum için yağla temas eden bir metal başlatıcı, ısı enerjisi, fosfolipid, monogliserid ,digliserid gibi hava/yağ arayüzey gerilimini azaltarak yağın oksijenle temasını arttıran maddeler veya kalsiyum,magnezyum gibi yağ asitleri ile sabun oluşturarak aynı etkiyi yapan maddeler ortamda bulunmalıdır.

2. Oksijenle reaksiyon: Serbest radikaller bir molekül oksijenle reaksiyona girerek bir peroksi(alkoksi) radikali oluştururlar.

3. Yayılma aşaması: Peroksi radikali bir molekül doymamış yağ asidi ile reaksiyona girerek bir molekül hidroperoksit ve bir diğer serbest alkil radikali oluşturur. Serbest alkil radikali tekrar oksijenle peroksi radikali oluşturur ve böylece hızla devam eder. Hidroperoksitler çok kararsız bileşikler olduklarından derhal bir seri aldehit,keton,hidrokarbon,alkol ve asit cinsi bozunma ürünleri oluşturarak bozunurlar. Tüm bu reaksiyonlar paketlenmiş ürünlerin depolanması sırasında da devam ederek, üründe acılaşıp tat oluşumuna neden olurlar.

4. Sonlanma aşaması: Ortamda doymamış yağ asitleri veya oksijen kalmadığında serbest radikaller birbirleri ile reaksiyona girerek tükenirler.

• **Oksidatif polimerizasyon:** Otoksidasyon reaksiyonları sonunda parçalanmış olan trigliserid molekülleri birbirleri ile reaksiyona girerek dimerleri,trimerleri veya polimerleri oluştururlar.

• **Termal polimerizasyon:** Yüksek sıcaklıkta trigliserid veya yağ asidi molekülleri parçalanır ve oluşan parçalanma ürünler oksijenli veya oksijensiz olarak birbirleri ile reaksiyona girerek büyük molekülleri oluştururlar.

Kızartma koşullarına göre farklı derecede ve farklı mekanizmalar üzerinden gerçekleşebilen tüm bu reaksiyonlar sonunda kızartma yağında yüzlerce farklı yapıda, ancak hepsi polar karakterli bozunma ürünleri oluşmaktadır. Kızartma süresince yağın içerdiği toplam polar madde (TPM) miktarı giderek artarken, buna bağlı olarak vizkozitesi, yoğunluğu, yüzey gerilimi, dielektrik sabiti ve iletkenliği de giderek artar. Kızartma sırasında oluşan polar yapıdaki bozunma ürünlerinin bir

kısmı küçük molekül ağırlıklı aldehytler, ketonlar, epoksitler, hidrokarbonlar ve siklik yapıdaki uçucu bileşiklerdir. Uçucu olmayan bozunma ürünleri ise başlıca orta molekül ağırlıklı aldehytler, okso-, hidroksi-, epoksi- ve siklik asit grupları içeren trigliseridler, bu trigliserid ve asitlerin dimer ve polimerleridir. Kızartma işlemi devam ettikçe söz konusu bozunma ürünlerinin miktarları giderek artmaktadır.

1.2.3.2 Kullanılmış kızartma yağının adsorpsiyon yöntemi ile rejenerasyonu

Henüz kullanımdan çekilme bileşimine ulaşmamış yağları gençleştirerek tekrar ve daha uzun süre kullanılabilir hale getirmek üzere endüstride en çok uygulanan yöntem pasif ve aktif filtrasyon işlemleridir. Pasif filtrasyon işleminde sadece yağda çözünmeyen katı gıda parçacıkları inert bir filtre ortamından süzülerek uzaklaştırılırlar. Burada filtre malzemesi çelik veya plastik elek, kartuş veya filtre kağıdı gibi porozitesi ve delik büyüklüğü bilinen bir tek ince tabaka halinde (yüzey filtrasyonu) veya sentetik elyaf, perlit veya diatome toprağı gibi inert ve poröz malzemelerden oluşturulmuş bir yatak (derin filtrasyon) olabilir.

Aktif filtrasyonda ise pasif filtrasyondan farklı olarak kızartma sırasında oluşan ve yağda çözünen bozunma ürünlerinin bir kısmı da uzaklaştırılır. Aktif filtrasyon işlemi de emülsiyon kırma/faz ayırma ve adsorpsiyon olmak üzere iki farklı şekilde uygulanır. İlk yöntemde kullanılmış yağ bir sulu çözelti ile temas ettirilerek safsızlıklar su fazına alınır ve bu faz daha sonra yağdan ayrılır. Adsorpsiyon yönteminde ise yağ bir veya birden fazla adsorplayıcı madde ile muamele edilerek ,bozunma ürünlerinin adsorban tarafından tutulması sağlanır ve daha sonra süzülerek ayrılır. Adsorplayıcı toz halinde veya bir elyaf kılıf içinde olabilir. Patent literatüründe kızartma yağlarının rejenerasyonu için kullanılan pek çok doğal ve sentetik adsorplayıcı formülasyonları bulunmaktadır (Yates, 2007). Aynı amaçla ağartma toprağı, alumina, silis, aktif karbon, sentetik magnezyum silikat gibi çeşitli adsorbanların ve karışımlarının incelendiğı ve 2000 yılındaki sempozyumdan sonra özellikle yoğunlaşan bilimsel makaleler de mevcuttur.

Farag ve El – Anany kullanılmış kızartma yağındaki bozunma ürünlerinin giderilmesi üzerine yaptıkları çalışmada adsorplayıcı olarak diatome toprağı, magnezyum silikat (Magnesol XL) ve kaolin kullanmışlardır. Soya, ayçiçek, hurma ve pamuk yağı numunelerini 180°C de 12 saat sürekli olarak ısıttıktan sonra % 1, % 2 ve % 4 oranlarında adsorplayıcı ile 105°C de 15 dakika karıştırarak ısıtma işlemi

uygulamışlardır. Kullanılmış yağlarda koyu rengin giderilmesinde en etkili olan adsorplayıcının Magnesol XL olduğu tespit edilirken; asitliğin azalmasında soya ve pamuk yağı numunelerinde her adsorplayıcının aynı etkiyi gösterdiği belirlenmiştir. Ayçiçek yağının asitliğinin giderilmesinde kaolin en etkili olurken; hurma yağında Magnesol XL in yaklaşık %75 giderme oranıyla ilk sırada yer aldığı görülmüştür. Yağlarda ısıtma işlemi sonrasında içerdiği polimer madde miktarı karşılaştırıldığında; diatome toprağı, Magnesol XL ve kaolinde, kullanılan adsorplayıcı konsantrasyonuyla (%1-%2-%4) doğru orantılı olacak şekilde 1.11–1.67–3.33 kat oranında azalma olduğu saptanmıştır (Farag ve El – Anany, 2006).

Bheemreddy ve arkadaşları 2001 yılında yapmış oldukları araştırmada Hubesorb 600, Magnesol ve Frypowder adsorplayıcıları kullanılarak yağın farklı % oranlarında olacak miktarda adsorpsiyon işlemi uygulanmış; serbest yağ asidi ve toplam polar madde miktarı analiz edilmiştir. Çalışmada kullanılmış yağdaki serbest yağ asidinin ve toplam polar maddenin giderilmesinde %2 oranında kullanılan Hubesorb 600 ün en etkili olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon süresinin etkinliği incelendiğinde, farklı uygulama sürelerinde (2–6–10 dakika) yağdaki serbest yağ asidi ve toplam polar madde miktarında önemli bir değişim gözlenmediği tespit edilmiştir (Bheemreddy ve ark., 2001).

Araştırmacılar daha sonra yayınladıkları bir başka çalışmalarında 10 gün boyunca, gün içinde sürekli olarak 8–9 saat ısınan kızartma yağının rejenerasyonu üzerine Hubesorb 600, Magnesol ve Frypowder ın karışım performansını değerlendirmişlerdir. Araştırmada kızartma yağının özelliklerinin karşılaştırılması amacıyla paralel olarak çalışma sürdürülmüş, kontrol amaçlı ve adsorpsiyon işlemi uygulanan iki ayrı yağ elde edilerek karşılaştırılma yapılmıştır. 10 gün boyunca gün içinde kontrol amaçlı yağ numuneleri 3 kere, rejenere edilecek yağ numuneleri 4 kere (4. numune alımı rejenerasyon sonunda yapılmaktadır) olacak şekilde kızartıcılardan toplanmıştır. Yapılan rejenerasyon işleminde Hubesorb 600, Magnesol ve Frypowder ın 3:3:2 oranında karışımı hazırlanarak, yağın %1 i miktarında adsorpsiyon işlemi uygulanmıştır. 10 günlük sürenin sonunda serbest yağ asidi miktarı ve toplam polar madde miktarındaki değişimler incelenmiştir. Kontrol yağında serbest yağ asidi miktarı 1.8; toplam polar madde %16.2 olarak belirlenmişken, bu değerler adsorpsiyon uygulanan kızartma yağında 0.5 ve % 11.4 olarak saptanmıştır. Çalışma sonucunda günlük olarak uygulanan adsorpsiyon işleminin yağın kullanım süresinin

uzamasında etkili olduğu belirlenmiş; serbest yağ asitlerinin giderilmesinde bu değer %72 oranında iken; toplam polar maddede %30 olarak tespit edilmiştir (Bheemreddy ve ark., 2002).

Kızartma yağının rejenerasyonu üzerine yapılan başka bir çalışmada Miyagi ve Nakajima adsorplayıcı olarak magnezyum oksit, aktif kil, alüminyum hidroksit jel ve silika jelin performanslarını karşılaştırmışlar, en iyi etkinliği silika jelin gösterdiğini belirlemişlerdir. Ortam sıcaklığında yapılan adsorpsiyonda, adsorplayıcı maddelerin doldurulduğu kolon içinden kullanılmış kızartma yağı geçirilmiştir. Çalışma sonunda toplam polar madde içeriği incelendiğinde silika jelin farklı konsantrasyonlarına bağlı olacak şekilde %81.3; %72; %32.7 oranında giderilme olduğu tespit edilmiştir (Miyagi ve Nakajima, 2003).

Bhattacharya ve çalışma arkadaşları kullanılmış kızartma yağı rejenerasyonunda yağın %10 oranında aktif karbon, alüminyum oksit, alüminyum hidroksit, aktifleştirilmiş kil, silika jel, Britesorb, Frypowder ve Magnesol kullanarak 150°C de 15 dakika boyunca adsorpsiyon işlemi uygulamışlardır. Serbest yağ asidi miktarının giderilmesinde en etkili olarak %59.06 oranıyla alüminyum hidroksit tespit edilirken; Magnesol %55.49 değerıyla ikinci en etkin adsorplayıcı olmuştur. Yağ içindeki toplam polar madde miktarı incelendiğinde ise, silika jelin en etkin adsorplayıcı olduğu saptanmıştır (Bhattacharya ve ark., 2008).

Kızartma yağlarında farklı miktarlardaki Magnesol XL nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon performansını inceleyen bir diğer çalışma 2005 yılında Ataç tarafından yapılmıştır. Adsorplayıcı madde miktarının artışına bağlı olarak oda sıcaklığında gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde yağ içindeki serbest yağ asidi ve toplam polar madde içeriklerinin azaldığı tespit edilmiştir. 150°C ye kadar yükselen adsorpsiyon işleminde; asit değerinde giderek azalma olduğu saptanırken, bunun yanısıra toplam polar madde miktarı 100°C den sonra artmaya başlamıştır (Ataç, 2005). Araştırmacı, bu artışın magnezyum silikatın adsorpsiyon işlemi sırasında aynı zamanda katalizör olarak görev yaparak yağın oksidasyonu hızlandırmasından kaynaklandığını saptamıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

Pirinç kabuğu külünden magnezyum silikat üretmek ve bu maddenin kullanılmış kızartma yağının yenilenmesi amacı ile performansını ticari olanlarla karşılaştırmak üzere yürütülen deneysel çalışmalar başlıca üç aşamada gerçekleştirilmiştir:

1. Pirinç kabuğu külünden sodyum silikat çözeltisi üretimi,
2. Sodyum silikat çözeltisinden magnezyum silikat üretimi,
3. Kullanılmış kızartma yağının üretilen ve ticari magnezyum silikatlar ile adsorpsiyonunun incelenmesi

Bu bölümde öncelikle deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler ve çalışma yöntemleri konusunda açıklamalar yapılacaktır, daha sonra her bir aşamada elde edilen sonuçlar verilecektir.

2.1 Kullanılan Hammaddeler

Pirinç kabuğu külü

Bu çalışmada hammadde olarak kullanılan pirinç kabuğu külü Trakya-İpsala'da kurulu Yetiş Çeltik Fabrikasından temin edilmiştir. Fabrikada, Demir-Çelik Fabrikalarında ergimiş çeliğin atmosferik korunması ve ısı izolasyonunu sağlamak amacı ile kullanılan pirinç kabuğu külünü üretmek üzere tasarlanmış bir fırında ~ 900°C sıcaklıkta yakılan pirinç kabukları hemen hemen tüm Türkiye'de üretilen çeltik kabuklarıdır.

Kullanım amacına göre Demir-Çelik Fabrikalarının pirinç kabuğu külünden beklenen özellikleri aşağıda verilmiştir (İsdemir Sürekli Dökümler Müdürlüğü, 2007):

SiO ₂ , %	: 95
Fe ₂ O ₃ , %	: 0.65
Al ₂ O ₃ , %	: 1.5
C, toplam %	: 5 (en fazla)
Kızdırma kaybı, %	: 7.5 (en fazla - 1000 °C)
Nem, %	: 1.0
Hacim ağırlığı, g/cm ³	: 0.22

Laboratuara gelen ve kömür tozu görünümde olan pirinç kabuğu külünden alınan bir örnek kimyasal analiz için Metalurji ve Malzeme Bölümü analiz laboratuvarına gönderilmiştir. Burada soda ergitmesi ile çözeltiye alınan pirinç kabuğu külünün analiz sonuçları Çizelge 2.1’de verilmiştir. Çözeltideki analizler atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile; karbon içeriği ise karbon tayin cihazında numunenin yakılması ile oluşan karbondioksit miktarının ölçülmesi ile yapılmıştır. Pirinç kabuğu külü ayrıca 110°C sıcaklıkta etüvde kurutularak nem ve 1100°C sıcaklıktaki fırında yakılarak kül tayini yapılmıştır. Tüm analizler paralel olarak yürütülmüştür.

Çizelge 2.1 : Pirinç kabuğu külünün kimyasal analizi.

	%	
Nem	0.8	
Kül	88.0	
SiO ₂	80.8	% 84.6
CaO	1.94	
MgO	0.95	
Fe ₂ O ₃	0.43	
Al ₂ O ₃	0.47	
Karbon	6.58	

Çizelge 2.1’de verilen değerlere göre oksit bileşenlerin numunenin %84.6 sını oluşturduğu görülmektedir. Oysa 1100°C sıcaklıkta yakılan numunenin kül içeriği %88.0 olarak bulunmuştur. Yaş yöntemle elde edilen sonuçların daha düşük olması, kabuğun 900°C da yakılmasından dolayı silisin bir kısmının kristal yapıya dönüştüğü ve bu nedenle numunenin çözeltiye tamamen alınamamış olmasından kaynaklanabilir. Ancak kül analizi daha güvenilir bir yöntem olduğundan deneylerde kullanılan pirinç kabuğu külünün kabaca %84.0 silis, %4.0 diğer oksitler, %0.8 nem ve % 11.2 oranında yanmamış karbon içerdiği söylenebilir.

Kızartma yağı

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan kızartma yağı , piyasadan temin edilen Komili Yudum rafine ayçiçek yağından hazırlanmıştır. Yağ, bir ev tipi fritözde (Sinbo) 170°C sıcaklıkta polar madde içeriğinin %20 civarına yükseltilmesi için ısıtılmış ve daha sonra adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

Kimyasal maddeler

Deneysel çalışma boyunca kullanılan kimyasal maddeler:

Sodyum hidroksit (Merck), Hidroklorik Asit (%37, Merck), Magnezyum Klorür hekza hidrat (Merck), Hidroflorik Asit (Merck), Dietileter (Lab-Scan), Petrol Eteri 50-70°C (Merck), Asetik Asit (Merck), Sodyum Karbonat (JT Baker), Silika jel 100 – kolon kromatografisi için (0.063–0.200 mm, Merck), Magnesol XL (Dallas Group of America), TLC Silika jel 60 F 254 alüminyum plakalar (Merck), Fosforik Asit (Merck), Sülfürik asit (Merck), EDTA (Merck)

2.2 Çalışma Yöntemi

2.2.1 Pirinç kabuğu külünün sodyum hidroksit ile ekstraksiyonu ve sodyum silikat çözeltisi üretimi

Bu amaçla 50 g pirinç kabuğu külü 1 litrelik bir cam balona alınmış ve üzerine belirli konsantrasyonda (1N, 2N, 3N) ve hacimde sodyum hidroksit çözeltisi ilave edilerek, geri soğutucu altında belirli sürelerde magnetik olarak karıştırılarak kaynatılmıştır. Öngörülen sürenin sonunda karışım, vakum altında süzölmüştür. Yıkama işlemi için önce filtre kağıdı üstündeki karbon ve sodyum hidroksitte çözünmeyen maddeden olan karışım tekrar balonun içine aktarılmış ve üzerine 150 ml sıcak distile su ilave edilerek yarım saat süresince kaynatılmıştır. Karışımın süzölmesinden sonra yıkama işlemi aynı koşullarda bir kez daha yinelenmiş ve elde edilen 2 süzöntü ilk ana süzöntüye ilave edilmiştir. Bu karışım üretilen sodyum silikat çözeltisi olarak adlandırılmıştır.

Süzgeç kağıdı üzerinde kalan ve başlıca yanmamış karbondan oluşan kalıntı, iki kez sıcak su ile yıkamanın ardından destile su ile, süzöntü fenolftayn endikatörü ile kontrolde renksiz olana dek yıkanmıştır. Daha sonra etüvde 110°C sıcaklıkta kurutulan kalıntının en son 900°C de kül içeriği saptanmıştır. Başlangıçtaki pirinç kabuğu külünün kül içeriği %88.0 olarak yapılan değerlendirmede deney koşullarında ekstrakte edilmeyen madde miktarı hesaplanmış ve bu değere göre de ekstrakte edilen madde yüzdesi bulunmuştur.

Çalışmanın ilk bölümünde ekstraksiyon koşulları incelendikten sonra 2. aşama olan magnezyum silikat üretim koşullarını incelemek üzere aynı koşullarda 7–8 kez ekstraksiyon işlemi tekrarlanarak stok sodyum silikat çözeltileri üretilmiş ve tüm

Çözeltiler kapalı bir plastik saklama kabında birleştirilmiştir. Bu özeltilerin alkali konsantrasyonu 82.5 g NaOH / l (64.0 g Na₂O / l) ve silis içeriği de 110.0 g SiO₂ / l olarak bulunmuştur.

2.2.1.1 Üretilen sodyum silikat çözeltilerinin analizi

Çalışmanın başlangıcında üretilen sodyum silikat çözeltilerinin silis içerikleri literatürde tariflenen ve sodyum silikat çözeltilerinin pH 7 e kadar asitlendirilmesi ile çöken silisyum dioksit monohidratın kurutulması ile tayin edilmiştir (Kalaphaty ve Proctor, 2000). Ancak bazı paralel deneylerde tutarsızlık saptandığından önce bu yöntem kontrol edilmiş ve asitlendirmeden sonra geçen olgunlaştırma süresine bağlı olarak sonuçların değiştii saptanmıştır. Bu nedenle daha sonra bu yöntem bırakılarak, çözeltilerin silis içeriği klasik gravimetrik yöntem ile tayin edilmiştir. Bu amaçla önce çözeltilerin toplam alkali içeriği saptanmıştır.

Toplam alkali tayini (Snell-Ettre, 1973)

Üretilen sodyum silikat çözeltilerinden 10 ml numuneler paralel olarak 250 ml lik erlenlere alınmış, içine 40 ml su ve %0,1 lik metil oranj indikatörü eklenmiştir. Ayarı yapılmış 0.50 N HCl kullanarak titrasyon yapılmış, ve alkali konsantrasyonu bulunmuştur.

Toplam silis tayini (Snell-Ettre, 1973)

Toplam alkali tayininde titre edilen çözeltiler bir porselen kapsüle alınarak üzerine 25 ml derişik hidroklorik asit eklenmiş ve daha sonra çeker ocak altında kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Kalıntı 10 ml 1:1 lik hidroklorik asit eklenerek nemlendirilmiş ve tekrar buharlaştırılmıştır. Etüvde 110°C de 1 saat kurutulan krozelere 10 ml 1:1 lik hidroklorik asit ve 20 ml su eklendikten sonra kısa bir süre, çözünebilen tuzların çözünmesi amacıyla ısıtıcı üzerinde bekletilmiştir. Karışım daha sonra Filtrak 391 nolu mavi band filtre kağıdı yardımıyla süzölmüş, porselen kapsül ve çökelek süzüntü nötr olana kadar sıcak su ile yıkanmıştır. Elde edilen süzüntü ve yıkama suları tekrar ısıtıcı üzerinde buharlaştırılmış, 10 ml hidroklorik asit ilave edilmiş ve buharlaştırma işleminin ardından kalıntılar etüvde 110°C de 1 saat kurutulmuştur. Tekrar 10 ml 1:1 lik hidroklorik asit ve 20 ml su eklenmiş, çözünebilen tuzların çözünmesi amacıyla ısıtıcı üzerinde bekletilmiştir. Aynı şekilde süzülen ve yıkanan çökelek 1. Çökelek ile birlikte bir porselen krozeye alınarak 1100°C de yakılmıştır. Tartım işleminden sonra krozelere 5 ml su, 2–3 damla sülfirik

asit ve ardından 10 ml hidroflorik asit eklenmiştir. Çeker ocak üzerinde buharlaştırma işlemi yapılmış, tekrar 10 ml hidroflorik asit eklenmiş ve buharlaştırma krezellerden sülfirik asit dumanı çıkmayınca kadar sürdürülmüştür. Kül fırınında tekrar yakılan krezeller tartılarak, iki tartım arasındaki farktan çözeltilerin silis içeriği saptanmıştır.

2.2.1.2 Silis ekstraksiyonundan arda kalan aktif karbonun analizi

Pirinç kabuğu külünden aktif karbon üretmek amacı ile 2000 yılında alınan bir Amerikan patentinde pirinç kabuğu külü %50 NaOH çözeltisi ile ekstrakte edildikten sonra süzülmüş ve önce sıcak su ile, daha sonra da porlara giren sodyum silikat çözeltisini gidermek için % 2–7 lik fosforik asit çözeltisi ile yıkanmıştır (Stephens, 2000). Bu çalışmaya dayanarak, aynı koşullarda yürütülen ekstraksiyon deneylerinde elde edilen ekstraksiyon kalıntısı, yani aktif karbonlardan biri sadece nötr olana dek 60°C sıcaklıktaki su ile; bir diğeri önce su (60°C, 1 kısım yaş kütle için 12.5 kısım), sonra %2.1 lik fosforik asit (1 kısım yaş kütle için 12.5 kısım) ile ve üçüncüsü de önce su (60°C, 1 kısım yaş kütle için 5 kısım), sonra %2.1 lik fosforik asit (1 kısım yaş kütle için 2.5 kısım) ve en son da nötr olana kadar su (60°C) ile yıkanmış ve 110°C de kurutulmuşlardır. Kurutulan aktif karbonların daha sonra kül içerikleri ile Kimya Mühendisliği Laboratuvarlarında bulunan yüzey alanı ölçüm cihazı ile yüzey alanları ölçülmüştür.

2.2.2 Sodyum silikat çözeltisinden magnezyum silikat üretimi

2.2.2.1 Sodyum silikat çözeltisine magnezyum klorür çözeltisi ilave edilerek magnezyum silikat üretimi

Silis konsantrasyonu 110 g / l, NaOH konsantrasyonu 82 g / l olan ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=1.77$) sodyum silikat çözeltisinden magnezyum silikat üretim koşullarını incelemek üzere yürütülen deneylerde magnezyum tuzu olarak sadece $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Deneylerde bir behere alınan 50 ml sodyum silikat çözeltisine istenen $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ mol oranını sağlayacak miktarda hesaplanan magnezyum klorür %20 oranında suda çözülerek ilave edilmiştir. Magnetik olarak karıştırılan karışımda derhal beyaz magnezyum silikat çökeleği oluşmuştur. 30 dakika sürece karıştırılarak bekletilen karışım daha sonra vakumda süzülmüş ve destile su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi süzgeç kağıdının tekrar behere aktarımı ve burada su ile karıştırılıp

tekrar süzülmesi şeklinde yürütülmüştür. Yıkama işlemi süzüntülerde klor iyonu görülmeyene dek devam etmiştir. Bu amaçla süzüntüler zaman zaman gümüş nitrat çözeltisi ile kontrol edilmiş ve beyaz çökelek oluşmayana dek yıkamaya devam edilmiştir. Deneylerde önce reaksiyon sıcaklığı ve karışımın bekletme süresinin değişimi incelenmiş ve daha sonra reaktan oranları üzerinde durulmuştur. Aşağıda 50 ml sodyum silikat çözeltisine ilave edilen magnezyum klorür çözeltisinin miktarının hesaplanması için bir örnek verilmiştir:

$$C_{\text{silis}} = 110 \text{ g / l}$$

$$m_{\text{silis}} = \frac{50\text{ml} \times 110\text{g}}{1000\text{ml}} = 5,5\text{g} \quad (2.1)$$

$$N_{\text{silis}} = \frac{m_{\text{silis}}}{m_{\text{mol-silis}}} = \frac{5,5\text{g} \times \text{mol}}{60\text{g}} = 0,0917\text{mol} \quad (2.2)$$

MgO:SiO₂ = 1:3 oranı için :

0,0917 mol SiO₂ / 3 = 0.0306 mol MgO ilave edilmelidir.

$$m\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O} = 0,0306 \times 203 = 6,2118\text{g} \quad (2.3)$$

%20 çözünürlükte MgCl₂ çözeltisi elde etmek için:

$$m\text{H}_2\text{O} = m\text{MgCl}_2 \times \frac{V\text{H}_2\text{O}}{V\text{MgCl}_2} = 2,9070 \times \frac{80}{20} = 11,6280\text{g} \quad (2.4)$$

gereklidir.

Reaktandan gelen H₂O miktarı 3.3048g olduğu için:

$$m\text{H}_2\text{O ilave} = 11,6280 - 3,3048 = 8,3232\text{g} \quad (2.5)$$

Yapılan hesaplar sonucunda 50 ml sodyum silikat çözeltisi için 8.3 ml H₂O içinde 6.2118 g MgCl₂6H₂O ilave edilerek çözülmüş ve ortama ilave edilmiştir. Farklı MgO:SiO₂ oranlarında çalışmak için 50 ml sodyum silikat çözeltisine ilave edilen MgCl₂6H₂O miktarları ve ilave edildikleri su miktarları aşağıda verilmiştir.

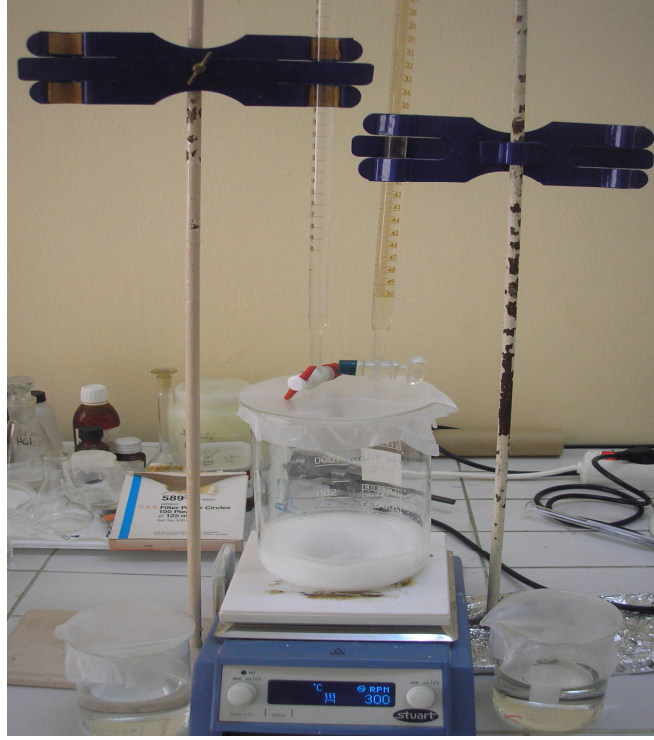
Çizelge 2.2 : Sodyum silikat çözeltisine ilave edilen $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ miktarları.

$MgO:SiO_2$ mol	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (g)	H_2O (ml)
1:3.75	4.9640	6.7
1:3	6.2118	8.3
1:2.5	7.4460	10.0
1:2	9.3076	12.5
1:1.5	12.4101	16.6
1:1	18.6151	25.0

2.2.2.2 Sodyum silikat ve magnezyum klorür çözeltilerinin beraber beslenmesi ile magnezyum silikat üretimi

Daha önce açıklandığı gibi, Krysztafkiewicz ve arkadaşları magnezyum silikat sentezi üzerine yaptıkları detaylı çalışmalarında;

1. Bir magnezyum tuzunun çözeltisine sodyum silikat çözeltisinin ilavesi,
2. Sodyum silikat çözeltisine bir magnezyum tuzu çözeltisinin ilavesi,
3. Sodyum silikat ve magnezyum tuzu çözeltisinin su üzerine beraber beslenmesi şeklinde olmak üzere üç farklı üretim tekniğinin magnezyum silikat özelliklerine etkisini incelemişlerdir (Krysztafkiewicz ve ark., 2004). Araştırmacılar ilk iki teknik ile üretimde süzülmesi daha zor magnezyum silikat oluştuğunu, ayrıca 1. ve 3. teknikle üretilen magnezyum silikatların yüzey özelliklerinde önemli farklılıklar olduğunu, 3. teknikle üretilen magnezyum silikatın yüzeyinin daha hidrofobik olduğunu saptamışlardır. Söz konusu etkiyi incelemek üzere her iki reaktanın beraber beslendiği deneyler de yapılmıştır. Şekil 2.1’de gösterildiği gibi içinde 50 ml distile su bulunan behere beraber ve aynı hızda birer büretten sodyum silikat çözeltisi ve magnezyum klorür çözeltisi beslenmiştir. Krysztafkiewicz ve arkadaşlarının çalışmasını örnek alarak bu deneyde besleme çözeltileri seyreltilmiştir: Sodyum silikat çözeltisi 1:1 oranında (50 ml SS çözeltisi + 50 ml distile su) seyreltilerek ve magnezyum klorür çözeltisi de %4.37 $MgCl_2$ içeren 100 ml çözelti ($MgO:SiO_2=2:1$) halinde 3.2 ml/dak. hızla beslenmişlerdir. Hammaddelerin beslenmesi tamamlandıktan sonra karışım 30 dakika süresince karıştırılmış ve bu sürenin sonunda da süzülerek yıkanmıştır.



Şekil 2.1 : Paralel beslemeli magnezyum silikat üretimi

2.2.2.3 Magnezyum Silikat Analizleri

Havada sabit tartıma kadar kurutulan magnezyum silikat numunelerinde nem, kızdırma kaybı, suda çözünen madde, SiO_2 ve MgO analizleri yapılmıştır.

Nem tayini

1 gram civarında hassas olarak tartılan numuneler bir porselen krozeyle alınarak 110°C sıcaklıktaki etüvde sabit tartıma kadar kurutulmuşlardır. Ağırlık azalmasından numunenin nem içeriği hesaplanmıştır.

Kızdırma kaybı tayini (ASTM, D1208 – 65, 1971)

Nem tayininde kullanılan krezeler daha sonra 950°C sıcaklıktaki fırında 2 saat bekletilmiş ve ağırlık azalması kuru numunenin kızdırma kaybı olarak hesaplanmıştır.

Numunenin nem içeriği göz önüne alınarak havada kurutulmuş magnezyum silikatın kızdırma kaybı, bir başka deyişle hidrasyon su içeriği hesaplanmıştır.

Suda çözünen madde miktarı tayini

Havada kurumuş magnezyum silikattan hassas olarak tartılan 1 g civarında numune 50 ml lik behere koyulmuş, üzerine 25 ml saf su eklenmiştir. Karışım 5 dakika

kaynatıldıktan sonra süzülerek, süzüntü sabit tartıma getirilmiş bir porselen kapsüle alınmıştır. 10 ml saf suyla yıkama yapılarak yıkama suları da kapsüle ilave edilmiştir. Porselen kapsüller etüvde 110°C de sabit tartıma kadar buharlaştırılmıştır. Yapılan tartım ile üretilen magnezyum silikatın suda çözünen madde içeriği hesaplanmıştır.

Silis analizi (ASTM, D717-73, 1975)

Magnezyum silikatların silis içeriklerinin saptanması için 1 gram civarında hassas olarak tartılan havada kurutulmuş numune bir platin krozeye tartılarak alınmış ve önce 110°C de nem içeriği ve sonra da 950°C sıcaklıkta kızdırma kaybı tayin edildikten sonra krozele içine 5 g Na₂CO₃ eklenerek kapakları kapalı olarak kül fırınında 800°C de bekletilmiştir. Ergitmenin tamamlanmasından sonra soğutulan krozele içinde 200 ml saf su bulunan 600 ml lik cam beherlere koyulmuştur. Ergitilmiş kütle çözüneneye dek kaynatılan beherlerden kroze ve kapakları yıkanarak alınmış ve çözeltiye önce köpürme bitene kadar biraz ,sonra da 30 ml daha HCl eklenerek buharlaştırılmıştır. İç yüzey kısımları 20 ml HCl ve suyla yıkanan beherler tekrar buharlaşmaya bırakılmış, sonrada etüv içinde 105°C de 1 saat kurutulmuştur. Soğutulan kalıntılar üzerine 25 ml HCl, 175 ml saf su eklendikten sonra ısıtılmıştır. Filtrak 391 nolu filtre kağıdı kullanılarak silis süzölmüş, HCl : H₂O oranı 1 : 20 olan 75 ml çözelti ve ardından 75 ml sıcak saf suyla yıkanmıştır.

Süzüntü kısmı MgO tayini amacıyla ayrılmış, huni üzerindeki kağıt içindeki silis ile birlikte platin krozelere aktarılmıştır. Kül fırınında 900°C de önce kağıt kısmı yanana kadar tutulmuş, sonra 1200°C ye yükseltile sıcaklıkla birlikte 20 dakika yakma işlemi sürmüştür. Soğutulan krozele tartılmış, içindeki kalıntı 1–2 damla saf suyla nemlendirilmiş, üzerine 5 damla H₂SO₄ ve 15 ml HF eklenmiştir. Çeker ocak üzerinde buharlaştırma işleminin ardından kül fırınında 1200°C de 5 dakika daha tutulmuştur. Kroze tartımları arasındaki farktan silis içeriği hesaplanmıştır.

MgO analizi (Greenberg, 1992)

Silis analizinde ayrılan süzüntü önce balonjoje içinde 500 ml ye tamamlanmış ve daha sonra alınan 50 ml örnek üzerine 75 ml saf su ve 10 ml tampon çözeltisi ilave edilmiştir. İndikatör olarak Erikrom Black T ve metil red eklenmiş, 0.1 N EDTA çözeltisiyle titrasyon edilmiştir.

1 ml 0.1 N EDTA çözeltisinin 0.004030 g MgO için sarf olunduğu göz önüne alınarak önce çözeltinin, sonra da magnezyum silikatın MgO içeriği hesaplanmıştır.

2.2.3 Magnezyum silikatın atık kızartma yağı adsorpsiyonunda kullanılması

Pirinç kabuğu külünden üretilen magnezyum silikatın kullanılmış kızartma yağının rejenerasyonunda kullanılabilirliğinin saptanması amacı ile yürütülen bu deneylerde kullanmak üzere önce üretilen magnezyum silikatlar, kıyaslama yapmak üzere kullanılan ticari magnezyum silikatın (Magnesol XL) nem içeriği olan %15 civarına kadar kurutulmuşlardır. Adsorpsiyon deneylerinde ayçiçek yağından hazırlanan ve toplam polar madde içeriği %20.5; serbest asit içeriği %0.20 olarak saptanan kullanılmış yağdan 50 gram örnek bir behere alınmış ve magnetik olarak karıştırılarak adsorpsiyon sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta yağın % 3 (g/g) miktarında adsorplayıcı ilave edilerek karışım 30 dakika karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda derhal süzülen yağın hiç bekletmeden polar madde içeriği kolon kromatografisi ile tayin edilmiştir. Aynı yağın daha sonra serbest yağ asidi içeriği de saptanmıştır.

Serbest yağ asitliği analizi (Paquot ve Hautfenne, 1987)

250 ml lik beher içine tartılan yağ numunesine, 1:1 oranda hazırlanan dietileter ve etil alkol çözeltisinden 150 ml eklenmiş ve manyetik karıştırıcı yardımıyla çözülmüştür. İçine fenolftaleyn indikatöründen 1–2 damla eklendikten sonra 0.1 N NaOH ile titre edilmiştir.

İnce tabaka kromatografisi (Paquot ve Hautfenne, 1987)

Yağı oluşturan bileşenleri içerdikleri fonksiyonel gruplara göre ayırarak kalitatif bileşenlerini saptamamızı sağlayan ince yüzey kromatografisi analizlerinde silikagel'den hazırlanmış hazır alüminyum plakalar kullanılmıştır. Yağın 0.5g/25 ml konsantrasyonunda petrol eterinde hazırlanan çözeltileri 4 µl miktarında tabakaya tatbik edilmiş ve petrol eteri : dietileter : asetik asit (70:30:1.5) çözücü sisteminde yürütülmüştür. Bileşenlerin görünür hale gelmesi plakaların iyot buharları ile teması yoluyla sağlanmıştır.

Polar madde analizi (Paquot ve Hautfenne, 1987)

Kolon kromatografisi yardımıyla belirlenen polar madde analizinde öncelikle, kullanılacak olan silika jel 120°C etüvde 24 saat kurutulmuş ve kullanmadan önce 25 g silika jel 1.3 g saf su ile nemlendirilerek nemi % 5 olarak ayarlanmıştır . 80 ml polar olmayan çözücü (%87 petrol eteri + % 13 dietileter) yardımıyla kolona alınan silikajel üzerine 2–3 g deniz kumu eklenmiştir. Yüzeye çıkan fazla çözelti kolon musluğu yardımıyla boşaltılmıştır.

50 ml lik beher içinde yaklaşık 1 g olarak tartılan numune 5 ml polar olmayan çözücü ile çözünerek kolon içindeki deniz kumunun üzerine eklenmiştir. Numunenin üzerine 150 ml polar olmayan çözücü koyulduktan sonra yaklaşık 50 dakika sürecek şekilde kolon musluk debisi ayarlanmıştır. Böylece yağdaki polar olmayan maddeler çözücü yardımıyla önceden tartımı alınmış 250 ml lik balon içine aktarılmıştır. Bu işlemin ardından balon içindeki çözücü, su banyosundaki döner uçurucu yardımıyla 60°C de uzaklaştırılmış; balon içinde yağın polar olmayan kısmı elde edilmiştir. Bu değere göre de yağın toplam polar madde içeriği hesaplanmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Pirinç Kabuğu Külünden Sodyum Silikat Çözeltilsinin Üretimi

Bu amaçla 50 şer gram pirinç kabuğu külünün Çizelge'3.1 de verilen koşullar altında sodyum hidroksit çözeltileri ile ekstraksiyonu yapılmış ve ekstraksiyon ile yıkama işlemlerinin ardından ekstrakte olmayan toplam madde (NETM) ile bu maddenin kül içeriğine dayanarak ekstrakte olan madde yüzdesi hesaplanmıştır. Örneğin 50 g külün 300 ml 1 N NaOH çözeltisi ile 150 dakika ekstraksiyonu sonunda elde edilen kurutulmuş ekstrakte olmayan madde miktarı 24.2 g olarak tartılmıştır. Bu maddenin tamamı 900°C sıcaklıkta yakılmış ve geriye 17.5 g kül kalmıştır. Başlangıçtaki pirinç kabuğu külünde de %88.0 miktarında kül (silis + diğer oksitler) olduğuna göre ekstrakte edilen toplam madde (EETM) verimi;

$$\%EETM = ((44.0 - 17.5) / 44.0) \times 100 = \%60.2 \quad (3.1)$$

olarak bulunur. Külün büyük bir kısmının (%95.5) silisten oluştuğu bilindiğinden ekstrakte edilen madde verimi yaklaşık olarak ekstrakte edilen silis yüzdesi olarak kabul edilebilir.

Çizelge 3.1 : Pirinç kabuğu külünün NaOH çözeltileri ile ekstraksiyonu (50 g kül).

NaOH kon. ve miktarı	Ekst.süresi (dk)	NETM'in külü (g)	% EETM
300 ml 1 N NaOH	90	16.8	61.8
	150	17.5	60.2
	270	16.2	63.2
300 ml 2 N NaOH	90	9.6	78.2
	150	7.2	83.6
200 ml 3 N NaOH	150	5.6	87.3

Çizelge 3.1’de verilen sonuçlar incelendiğinde 1N NaOH çözeltisi ile ekstraksiyonda, sürenin 1.5 saatten 4.5 saata kadar artmasının ekstrakte edilen madde miktarını arttırmadığı görülmektedir. Muhtemelen 1.5 saatten daha kısa sürelerde ekstraksiyon verimi %60 lara ulaşarak sabit olmaktadır. Buna karşılık 2N NaOH çözeltileri ile ekstraksiyonda 1.5 saatten sonra da ekstraksiyonun devam ederek verimin %84 lere ulaştığı saptanmıştır. Ekstraksiyon çözeltisi olarak 3N NaOH kullanıldığında ise aynı sürede daha az miktarda çözelti ile %87 civarında bir verim elde edilmiştir. Çizelgede 2N NaOH çözeltiden 300ml ve 3N çözeltiden 200 ml kullanıldığı görülmektedir. Yani her iki ekstraksiyonda kullanılan NaOH miktarı (24 g) aynı olduğu halde 3N NaOH çözeltisi ile daha yüksek verim eldesi, silis ekstraksiyonunda esas etken olan parametrenin çözelti konsantrasyonu olduğunu göstermektedir. Ancak tüm deneylerde ekstrakte edilen madde miktarının artması ile ekstraksiyondan sonraki kalıntının süzülmesinin giderek zorlaştığı da gözlemlenmiştir.

Çizelge 3.1’de verilen ekstrakte edilmeyen madde miktarı ile bu maddenin kül içeriği arasındaki fark ekstrakte edilmeyen karbon miktarını vermektedir. Herbir deney için bu miktar hesaplandığında 50 g pirinç kabuğu külündeki karbon miktarının ortalama 7 g civarında olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu değer pirinç kabuğu külündeki yanmamış karbon miktarının yaklaşık %14 olduğunu gösterir ki bu da daha önce pirinç kabuğu külünün 1100°C sıcaklıkta tekrar yakılması ile elde edilen %11.2 değerine oldukça yakındır.

Sonuç olarak pirinç kabuğu külündeki silisin ekstraksiyonuna etki eden en önemli değişken NaOH çözeltisinin konsantrasyonudur. Deney koşullarında külde bulunan silisin yaklaşık %80–85 i ekstrakte edilebilmektedir. Ancak unutulmaması gerek husus bu değer bu pirinç kabuğu külü için doğru olduğudur. Örneğin daha düşük sıcaklıkta yakılmış bir kül numunesinin karbon içeriği daha fazla, silis içeriği daha düşük, ancak silisin büyük bir kısmı amorf yapıda olduğundan ekstrakte edilebilen silis içeriği daha yüksek olabilir.

Pirinç kabuğu külünden silis ekstraksiyonu için yapılan deneyler yeterli görüldüğünden, çalışmanın devamında magnezyum silikat üretimini incelemek üzere 50 g külün 300 ml 2N NaOH çözeltisi ile 150 dakika ekstraksiyonu birkaç kez tekrar edilerek bir sodyum silikat stok çözeltisi üretilmiştir.

Bu işlem sırasında elde edilen ve başlıca ekstrakte edilmeyen silis ve karbondan oluşan kalıntı farklı yıkama yöntemleri ile yıkanarak aktif karbon olarak isimlendirilen maddenin bileşimi ve yüzey alanı saptanmıştır. Çizelge 3.2’de bu deneylere ilişkin koşul ve sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 3.2 : Pirinç kabuğu külünden elde edilen aktif karbonun özellikleri.

Yıkama Koşulları	Bileşim		BET yüzey alanı (m ² / g)
	% C	% kül	
Sadece su ile yıkama	50.1	49.9	524
Su ve % 2.1 H ₃ PO ₄ ile yıkama	45.2	54.8	335
Su, % 2.1 H ₃ PO ₄ , su ile yıkama	45.9	54.1	581

Çizelge 3.2’de verildiği gibi, pirinç kabuğu külünün NaOH çözeltisi ile ekstraksiyonu sonunda yaklaşık %50 silis ve % 50 si karbon olan bir katı artık kalmıştır. Tüm alkali gidene kadar su ile yapılan yıkama sonunda yüzey alanı 524 m²/g iken, önce fosforik asit ve daha sonra su yıkaması ile yüzey alanı biraz arttırılmıştır. Her ne kadar konu ile ilgili patent fosforik asit ile yıkamanın karbon porları içindeki silikat kalıntısını çözerek porları açtığını belirtmekle birlikte, porları temizlemek için mutlaka su ile yıkamanın gerektiği görülmektedir (Stephens, 2000).

3.2 Magnezyum Silikat Üretimi

Pirinç Kabuğu külünden magnezyum silikat üretimini incelemek üzere çalışmanın bu bölümünde stok sodyum silikat çözeltisi çeşitli koşullarda magnezyum klorür çözeltisi ile reaksiyona sokularak reaksiyona etki eden değişkenler ve etki dereceleri belirlenmiştir.

3.2.1 Reaksiyon süresinin magnezyum silikat üretimine ve ürün özelliklerine etkisi

Sodyum silikat çözeltisine magnezyum klorür çözeltisi ilave edildiğinde derhal beyaz magnezyum silikat çökeleği oluşmaktadır. Çünkü bu reaksiyon çok hızlı gerçekleşen

bir reaksiyondur. Bu nedenle çalışmanın başında reaksiyon süresi bir değişken olarak ele alınmamış, reaktanların karıştırılmasından en fazla 5 dakika sonra karışım süzölmüştür. Ancak bu koşullarda yapılan birkaç deneyden sonra elde edilen ıslak çökeleklerin miktarlarının oldukça farklı olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle önce reaksiyon süresi olarak isimlendirdiğimiz “reaktanların karıştırılmasından süzölmünün yapıldığı ana kadar geçen süre” incelenmesine karar verilmiştir. Bu amaçla 50 ml sodyum silikat çözeltisine $MgO:SiO_2$ oranı 1:3 olacak miktarda $MgCl_2$ içeren %20 lik çözelti ilave edilmiş ve karışım ortam sıcaklığında (20°C) 15, 30 ve 60 dakika boyunca 600 dev/dk hızla magnetik olarak karıştırılmıştır. Süzölen magnezyum silikatlar daha sonra aynı miktarda su ile yıkandıktan sonra havada sabit ağırlığa kadar kurutulmuş ve daha sonra nemi, kızdırma kaybı (hidratasyon su içeriği), suda çözünen madde miktarı tayin edilmiş ve bu değerlere dayanarak herbir koşulda çöken saf magnezyum silikat (MS) miktarı hesaplanmıştır. Çizelge 3.3’de deney sonuçları verilmiştir:

Çizelge 3.3 : Reaksiyon süresinin magnezyum silikat özelliklerine etkisi.

Süre (dk)	Çökelek* (g)	Nem %	Suda çözünen madde %	Kızdırma kaybı %	Magnezyum silikat hidrat miktarı (g)
< 5	7.5982	21.9	4.77	8.58	5.5718
15	9.3899	20.9	7.15	10.2	6.7560
30	10.1455	23.5	7.45	10.3	7.0054
60	9.0057	23.0	6.80	11.1	6.3220

* Havada kurumuş

Görüldüğü gibi, 15 dakikanın üstündeki reaksiyon sürelerinde elde edilen çökeleklerin hem miktarları hem de magnezyum silikat içerikleri arasında önemli bir fark yoktur. Oysa aynı koşulda ancak 5 dakikadan az bir reaksiyon süresinde elde edilen yaş çökelek miktarı 7.6 g ve bunun içerdiği magnezyum silikat miktarı da 5.6 g civarındadır. Dolayısıyla reaksiyon süresi olarak en az 15 dakikalık bir sürenin gerekli olduğu, daha az sürelerde reaksiyon tamamlansa bile magnezyum silikatın çökmesinin tamamlanmadığı anlaşılmıştır.

3.2.2 Karıştırma hızının magnezyum silikat üretimine ve ürün özelliklerine etkisi

Reaksiyon sırasında reaktanların iyi bir şekilde karıştırılması gerektiği bilinmektedir. Ancak reaksiyonda hemen bir katı faz oluştuğundan karıştırmanın etkinliğinin arttırılmasının yararı olup olmayacağını görmek üzere farklı hızla karıştırılan aynı koşuldaki ($MgO:SiO_2$ oranı 1:3, $20^{\circ}C$) iki deney yapılarak sonuçları Çizelge 3.4’de karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlara göre 600 dev/dk hızla yapılan karıştırma yeterli olmuştur. Ancak üretilen magnezyum silikatların tane boyutu saptanmadığından karıştırmanın tane boyutuna etkisi henüz bilinmemektedir.

Çizelge 3.4 : Karıştırma hızının magnezyum silikat özelliklerine etkisi.

Koşul (rpm)	Çökelek* (g)	Nem %	Suda çözünen madde %	Kızdırma kaybı %	Magnezyum silikat hidrat miktarı (g)
600	9.3899	20.90	7.15	10.2	6.7560
1200	8.6102	21.6	6.11	11.5	6.2243

* Havada kurumuş

3.2.3 Reaksiyon sıcaklığının magnezyum silikat üretimine ve ürün özelliklerine etkisi

Bu amaçla sırasıyla 20, 50 ve $80^{\circ}C$ sıcaklıktaki 50 şer ml sodyum silikat çözeltilerine (110 g SiO_2 / l, 82 g NaOH / l) aynı sıcaklıktaki %20 lik magnezyum klorür çözeltileri ilave edilerek 15 dakika boyunca 600 dev/dak. hızla karıştırılmış, elde edilen magnezyum silikat çökeleği aynı sıcaklıklardaki saf suyla yıkanmıştır. Oda sıcaklığında sabit tartıma gelene kadar kurutulan çökeleklerin analiz sonuçları Çizelge 3.5 de verilmiştir.

Çizelge 3.5 : Reaksiyon sıcaklığının magnezyum silikat özelliklerine etkisi.

Sıcaklık (°C)	Çökelek* (g)	Nem %	Suda çözünen madde %	Kızdırma kaybı %	Susuz magnezyum silikat miktarı (g)
20	9.3899	20.9	7.15	10.2	6.0669
50	8.4155	20.9	5.61	11.1	5.4981
80	7.7290	20.5	4.89	11.6	5.0977

* Havada kurumuş

Çizelge 3.5’te, farklı sıcaklıklarda üretilen magnezyum silikatların kızdırma kayıpları aynı olduğu halde miktarlarının oldukça farklı olduğu görülmektedir. Bu farklılığın magnezyum silikatın sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla artmasından kaynaklandığını söylemek mümkündür. Farklı sıcaklıklarda üretilen magnezyum silikatların yüzey özellikleri hakkında şu aşamada bir bilginiz olmadığından, daha yüksek bir verimle magnezyum silikat üretmek için ortam sıcaklığında çalışmak gerektiğini söyleyebiliriz.

3.2.4 Farklı MgO:SiO₂ oranlarında magnezyum silikat üretimi

Daha önce belirtildiği gibi MgO:SiO₂ oranları farklı olan ticari magnezyum silikatları piyasada bulmak mümkündür. Örneğin Dallas Firması, Magnesol isimli hidrate magnezyum silikası için MgO içeriğini min. %15 olarak verirken (MgO:SiO₂ oranı 1:2.6), kolon kromatografisinde adsorplayıcı olarak kullanılan Florisil’in bileşimi MgO:SiO₂ 1:3.75 (susuz %15 MgO) olarak ve Mizusawa Firması ise hidrate magnezyum silikası için MgO içeriğini % 26–33 olarak vermektedir. Zaten magnezyum silikat konusu literatürde “magnezyum silikatlar” olarak anılmaktadır. Dolayısıyla birden fazla magnezyum silikat olduğundan bu ürünlerin hangisinin kızartma yağları için en uygun adsorplayıcı olduğunun bilinmesi önemlidir. Bu nedenle çalışmanın bu kısmında farklı bileşimde magnezyum silikatlar üretmek ve onların adsorpsiyon performanslarını saptamak üzere, ortam sıcaklığında, 15 dakika süre ve 600 dev / dk karıştırma hızı ile çalışarak MgO:SiO₂ mol oranları sırasıyla 1:3.73, 1:3, 1:2.5 , 1:2, 1:1.5 ve 1:1 oranlarını sağlayacak hammadde miktarları ile üretimler gerçekleştirilmiştir ve ürünler analiz edilmiştir. Çizelge 3.6 sonuçları göstermektedir.

Çizelge 3.6 : Farklı hammadde miktarlarında üretilen magnezyum silikatların bileşimleri

Kullanılan MgO:SiO₂	Çökelek * (g)	Nem %	Kızdırma kaybı %	Suda çözünen madde %	SiO₂** %	MgO** %
1:3.75	5.1815	20.6	14.6	4.68	59.1	21.4
1:3	6.9771	23.3	13.0	2.19	68.4	25.0
1:2.5	8.4991	26.7	12.9	1.55	66.9	22.9
1:2	9.2730	26.5	13.8	1.64	63.0	23.5
1:1.5	9.8488	17.9	15.8	0.75	67.3	27.3
1:1	9.7740	22.95	14.80	0.97	71.02	27.11

* Havada kurumuş

** Kızdırma kaybı sonrası

Çizelge 3.6’da verilen nem içeriği orijinal havada kuru numunenin 105°C de kurulması ile elde edilen nem içeriği; kızdırma kaybı 105°C de kurutulmuş numunenin 900°C deki kaybı, suda çözünen madde içeriği havada kurumuş numunenin suda çözünen madde içeriği ve silis ile MgO içerikleri de kızdırma kaybindan sonra kalan numuneye ait özelliklerdir. Farklı reaktan kullanımı ile üretilen magnezyum silikatların bileşimlerini karşılaştırmak üzere Çizelge 3.6’da verilen sonuçlar 105°C de kurutulmuş madde bazına göre yeniden hesaplanmış ve Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.7 : Farklı hammadde miktarlarında üretilen magnezyum silikatların bileşimleri (Kuru baz).

Kullanılan MgO:SiO ₂	Kuru madde (g)	Kızdırma kaybı %	Suda çözünen madde %	SiO ₂ %	MgO %	Toplam %
1:3.75	4.1141	14.6	5.89	50.5	18.3	89.29
1:3	5.3549	13.0	2.85	59.5	21.5	96.85
1:2.5	6.2298	12.9	2.11	58.3	19.9	93.21
1:2	6.8129	13.8	2.23	54.3	20.2	90.53
1:1.5	8.0878	15.8	0.87	57.0	20.1	93.77
1:1	7.5309	14.8	1.26	60.5	23.1	99.66

Çizelge 3.7’de verilen bileşimleri karşılaştırmak üzere bu defa suda çözünen madde (sodyum klorür, sodyum hidroksit, magnezyum klorür gibi) içeriklerine göre yapılan düzeltme sonunda elde edilen ürünlerin bileşimleri Çizelge 3.8’de verilmiştir.

Çizelge 3.8 : Farklı hammadde miktarlarında üretilen magnezyum silikatların bileşimleri (Kuru ve suda çözünen madde içermeyen bazda).

Kullanılan MgO:SiO ₂	Magnezyum silikat (g)	Kızdırma kaybı %	SiO ₂ %	MgO %	MgO. nSiO ₂ .xH ₂ O
1:3.75	3.8718	15.5	53.7	19.5	1:1.85:1.78
1:3	5.2023	13,4	61.3	22.1	1:1.86:1.36
1:2.5	6.2298	13.2	59.6	20.3	1:1.97:1.46
1:2	6.8129	14.1	55.5	20.6	1:1.81:1.53
1:1.5	8.0878	15,9	57.5	20.3	1:1.90:1.75
1:1	7.5309	15.0	61.3	23.4	1:1.76:1.43

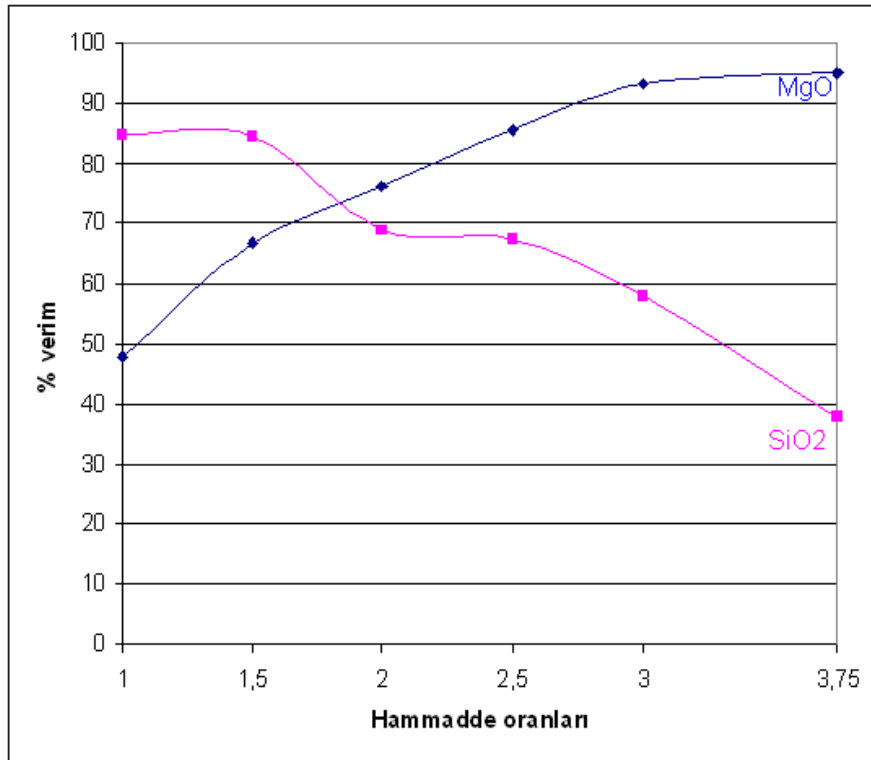
Çizelge 3.8’de verilen % kızdırma kaybı, silis ve MgO değerlerine göre farklı hammadde oranlarında elde edilen magnezyum silikatların bileşimleri hesaplandığında, elde edilen magnezyum silikatların bileşimlerinin aynı olduğu, sadece miktarlarının farklı olduğu anlaşılmıştır. Bir başka deyişle deney koşullarında belirli bir sodyum silikat çözeltisine artan miktarlarda magnezyum klorür ilave edildiğinde elde edilen magnezyum silikatın bileşimi sabit ve ortalama MgO.1.75 SiO₂.1.55 H₂O veya 4 MgO.7 SiO₂.6 H₂O yapısına uymaktadır. Buna karşılık elde edilen magnezyum silikat miktarları farklıdır. Bu değerlere göre herbir farklı

hammadde miktarında üretime giren ve magnezyum silikat halinde çıkan MgO ve SiO₂ miktarları değerlendirilmiş ve Çizelge 3.9’da verilen verimler hesaplanmıştır.

Çizelge 3.9 : Farklı hammadde miktarlarında üretilen magnezyum silikatların MgO ve SiO₂ verimleri.

Kullanılan MgO:SiO ₂	Magnezyum Silikat (g)	MgO verimi %	SiO ₂ verimi %
1:3.75	3.8718	76.7	37.8
1:3	5.2023	93.4	58.0
1:2.5	6.2298	85.7	67.5
1:2	6.8129	76.1	68.8
1:1.5	8.0878	66.8	84.6
1:1	7.5309	47.8	84.9

Şekil 3.1’de bu değerlere göre verim ve hammadde miktarlarının oranı arasındaki grafik çizildiğinde, MgO ve SiO₂ verimlerinin en yüksek olduğu hammadde oranları saptanmıştır.



Şekil 3.1 : Hammadde miktarlarına göre MgO ve SiO₂ verimi

Şekil 3.1'teki grafikte $MgO:SiO_2$ mol oranı yaklaşık 1:2 olduğunda her iki hammaddenin en yüksek verimle reaksiyonda kullanıldığı görülmektedir. Bu durum farklı hammadde miktarlarında üretilen magnezyum silikatların bileşimlerinin , yani $MgO:SiO_2$ mol oranının 1:1.75 civarında saptanmasının doğak sonucudur. Çalışmanın devamında yürütülen deneylerde hammadde mol oranları 1:2 olarak uygulanmıştır.

3.2.5 Hammaddeleri besleme yönteminin magnezyum silikat üretimine ve ürün özelliklerine etkisi

Bu aşamaya kadar yürütülen tüm deneylerde belirli miktardaki sodyum silikat çözeltisine istenilen miktarda magnezyum klorür çözeltisi ilave edilerek reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Magnezyum silikat sentezi hakkında en detaylı çalışmayı yapan Polonya, Ponzan Teknoloji Üniversitesi, Kimyasal Teknoloji ve Mühendislik Enstitüsü öğretim üyelerinden Krysztafkiewicz ve çalışma arkadaşları bu besleme yönteminden farklı olarak, her iki hammaddenin eşit hızlarla içinde su bulunan bir kaba paralel olarak beslendiğinde oluşan magnezyum silikatın diğer besleme yöntemine göre daha farklı ve iyi yüzey özelliklerine sahip ürünler verdiğini saptamışlardır (Krysztafkiewicz ve diğ., 2004) . Bu nedenle çalışmanın bu kısmında besleme yöntemlerinin etkisini görmek üzere $MgO:SiO_2$ mol oranı 1:2 olacak şekilde hammaddelerin paralel beslemesi yürütülmüş ve elde edilen magnezum silikat miktar ve bileşimi aynı koşullardaki 1. yöntemle karşılaştırılmıştır. Paralel beslemeli yürütülen deneyde ayrıca daha önce belirtildiği gibi, Krysztafkiewicz ve arkadaşlarının çalışma koşullarına benzer olarak, sodyum silikat çözeltisi 1:1 oranında su ile seyreltilerek ve magnezyum klorür çözeltisi de %4.37 konsantrasyonunda beslenmiştir.

Çizelge 3.10 : Hammaddelerin besleme yönteminin magnezyum silikat miktar ve bileşimine etkisi

Kullanılan $MgO:SiO_2$	Çökelek* (g)	Nem %	Kızdırma kaybı %	Suda çözünen madde %	SiO_2^{**} %	MgO^{**} %
1:2 İlave yöntemi	9.2730	26.5	13.8	1.64	63.0	23.5
1:2 Paralel besleme yöntemi	10.4764	23.8	14.1	2.4	66.0	26.6

* Havada kurumuş

** Kızdırma kaybı sonrası

Çizelge 3.10’da verilen değerler kuru ve suda çözünen madde içermeyen çökelek bazına göre yeniden düzenlendiğinde Çizelge 3.11’de verilen sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 3.11 : Hammadde besleme yönteminin magnezyum silikat miktar ve bileşimine etkisi (Kuru ve suda çözünen madde içermeyen çökelek bazında).

Kullanılan MgO:SiO ₂	Magnezyum silikat (g)	Kızdırma kayı %	SiO ₂ %	MgO %	MgO. nSiO ₂ .xH ₂ O
1:2 İlave yöntemi	6.8129	14.1	55.5	20.6	1:1.81:1.53
1:2 Paralel besleme	7.9841	14.5	58.2	23.5	1:1.67:1.40

Çizelge 3.11’de paralel besleme yöntemi kullanıldığında %17.2 oranında daha fazla magnezyum silikat çöktürüldüğü görülmektedir. Bu sonuca dayanarak besleme yönteminin magnezyum silikatın kristalizasyonunu etkilediğini söylenebilir. Üretilen magnezyum silikatların yüzey özellikleri bilinmediğinden literatürde olduğu üzere besleme şeklinin yüzey özelliklerini iyileştirdiğini söylemek mümkün olmamıştır.

3.2.6 Sodyum silikat çözeltisinin bileşiminin magnezyum silikat üretimi ve özelliklerine etkisi

Bu aşamaya kadar elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, 110 g SiO₂ / l ve 64 g Na₂O / l içeren (SiO₂:Na₂O oranı 1.77:1) sodyum silikat çözeltisine, %20 lik magnezyum klorür çözeltisi ilave edildiğinde oluşan katı faz, hammadde miktarlarından bağımsız olarak, ortalama %22 MgO, %59 SiO₂ ve %15 civarında kristal suyu içeren bir magnezyum silikattır. Oysa ki piyasada daha az veya fazla MgO ve SiO₂ içeren magnezyum silikatlar bulunmaktadır. Bu durumda magnezyum silikat oluşumunu etkileyen başka değişkenler olabileceği düşünülerek, Krysztafkiewicz ve arkadaşlarının çalışmaları bu yönü ile tekrar incelenmiş ve söz konusu çalışmalarda kullanılan hammaddelerin 50 g SiO₂ / l konsantrasyonunda bir sodyum metasilikat (SiO₂:Na₂O oranı 3.33:1) çözeltisi ile %5 lik bir magnezyum sulfat çözeltisi olduğu görülmüştür. Araştırmacılar bu çözeltilerin 20°C sıcaklığındaki reaksiyonu sonunda %10.7 MgO, %62.5 SiO₂, %0.21 CaO, %0.93 Na₂O ve %15.0 bağlı nem içeren magnezyum silikat elde etmişlerdir. Her iki deney sonucu karşılaştırıldığında en önemli farklılığın besleme çözeltilerinin konsantrasyonları ile sodyum silikat çözeltisinin Na₂O içeriği, yani pH ından kaynaklandığı görülebilir.

Daha seyreltik çözeltiler ile çalışıldığında elde edilen magnezyum silikatın bileşiminin farklı olmayacağı daha önce yapılan ve sonuçları Çizelge 3.11’de verilen farklı besleme şekillerinin karşılaştırıldığı deney sonuçlarından anlaşılmıştır. Bu nedenle çalışmanın bu kısmında 100 ml sodyum silikat çözeltisine 8 ml ve 4 ml derişik HCl ilave edilerek Na_2O nun bir kısmı nötralize edilmiş ve çözeltideki $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ mol oranı 3.33:1 ve 2.30:1 olarak ayarlanmıştır. Daha sonra bu çözelti de 1:1 oranında su ile seyreltilerek %4.37 lik magnezyum klorür çözeltisi ile $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ oranı 1:2 olacak miktarlarda paralel beslemeli reaksiyona sokulmuştur. Sonuçlar Çizelge 3.12’de verilmiştir.

Çizelge 3.12 : Farklı bileşimdeki sodyum silikat çözeltileri ile üretilen magnezyum silikatın bileşimi, ($\text{MgO}:\text{SiO}_2$ oranı 1:2).

Sodyum silikat çözeltisinde $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$	Çökelek* (g)	Nem %	Kızdırma kaybı %	SiO_2^{**} %	MgO^{**} %
3.33:1	7.6684	16.4	15.0	79.5	13.8
2.30:1	-	20.5	14.6	71.5	17.4
1.77:1	10.4764	23.8	14.1	66.0	26.6

* Havada kurumuş

** Havada kurumuş

Çizelge 3.12’deki değerler kuru baza göre düzenlendiğinde; Çizelge 3.13’deki değerler elde edilmiştir.

Çizelge 3.13 : Farklı bileşimdeki sodyum silikat çözeltileri ile üretilen magnezyum silikatın bileşimi ($\text{MgO}:\text{SiO}_2$ oranı 1:2, kuru baz).

Sodyum silikat çözeltisinde $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$	Çökelek (g)	Kızdırma kaybı %	SiO_2 %	MgO %	$\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
1:3.33	6.4108	15.0	67.6	11.7	1:3.8:2.87
1:2.30	-	14.6	61.1	14.9	1:2.75:2.19
1:1.77	7.9441	14.1	56.7	22.9	1:1.67:1.40

Çizelge 3.12’de sodyum silikat çözeltisinin alkali içeriği azaldığında çöken magnezyum silikatın tamamen farklı bir bileşimde olduğu ve bu bileşimin aynı bileşimdeki metasilikat çözeltisi (3.33:1) ile çalışan Poznan grubunun 20°C sıcaklıkta

ürettiği magnezyum silikatın bileşimine uyduğu görülmektedir (Ciesielczyk ve diğ., 2005). Keza bu bileşim kolon kromatografisinde kullanılan Florisil'in bileşimine çok yakındır. Krysztafkiewicz ve arkadaşlarının metasilikat çözeltisinden magnezyum silikat üretimini inceledikleri ilk çalışmalarında, sodyum metasilikat çözeltisine “düzeltici madde (correcting substance)” olarak isimlendirdikleri sodyum hidroksit çözeltisinden ilave ettiklerinde magnezyum silikatın MgO içeriğinin arttığı saptamışlar ve bu şekilde çok iyi fizikokimyasal özelliklere sahip ürünler elde edildiğini açıklamışlardır (Krysztafkiewicz ve diğ., 2004).

Çizelge 3.13'de verilen sonuçlarda dikkat çeken bir önemli husus sodyum silikat çözeltisindeki silikat modülü sayısı ile üretilen magnezyum silikat yapısındaki SiO₂ mol katsayısının yakınlığı olmuştur. Buna dayanarak magnezyum silikat sentezinin, çözeltideki Na₂O ile MgO in yer değiştirmesi şeklinde yürüdüğünü ve hidrasyon suyu da silanol grupları üzerinden SiO₂ gruplarına bağlandığından, hidrasyon su miktarı ile SiO₂ miktarı arasında bir korelasyon olduğu söylenebilir. Ancak tüm bu sonuçları daha fazla deney ile doğrulamak zorunludur.

3.3. Pirinç Kabuğu Külünden Üretilen Magnezyum Silikatların Kızartma Yağının Adsorpsiyon Yöntemi ile Rejenerasyonunda Kullanılması

Bu amaçla önce Na₂O:SiO₂ oranı 1:1.77, 1:2.30 ve 1:3.33 olacak şekilde ayarlanan sodyum silikat çözeltileri kullanarak (150 ml), paralel besleme yöntemi koşullarında magnezyum silikatlar üretilmiştir. Havada sabit tartıma kadar kurutulan çökeleklerin nem içerikleri ve kızdırma kayıpları tayin edilmiştir. The Dallas Group of America firması tarafından üretilen Magnesol XL in nemi %13.9 ve kızdırma kaybı %13.1 (kuru baz) olarak saptandığından önce üretilen magnezyum silikatlar %13 neme kadar 105°C sıcaklıkta kurutulmuş ve adsorpsiyon deneylerinde bu şekilde kullanılmıştır. Ayrıca pirinç kabuğu külünün NaOH çözeltisi ile ekstraksiyonu sonunda elde edilen ve özellikleri Çizelge 3.2'de verilen aktif karbon da (581 m²/g) çalışmanın bu kısmında adsorplayıcı olarak denenmiştir.

Çizelge 3.14'de tüm adsorplayıcıların ortam sıcaklığında %3 miktarında kullanılmış kızartma yağı ile 20°C sıcaklıkta 30 dakika muamelesi sonunda süzülen işlem görmüş yağların serbest yağ asidi içerikleri ile toplam polar madde içerikleri verilmiştir.

Çizelge 3.14 : Çeşitli adsorplayıcıların kullanılmış kızartma yağı ile işlem sonuçları.

Adsorplayıcı	SYA, %	TPM, %
-	0.20	20.5
% 22.9 MgO içeren MS (Na ₂ O:SiO ₂ = 1:1.77)	0.32	12.1
% 14.9 MgO içeren MS (Na ₂ O:SiO ₂ = 1:1.2.30)	0.13	15.4
% 11.7 MgO içeren MS (Na ₂ O:SiO ₂ =1: 3.33)	0.22	12.6
Magnesol XL	0.10	14.5
Pirinç kabuğu külü aktif karbonu	0.17	13.8

Çizelge 3.14’de verilen sonuçlar incelendiğinde, öncelikle kullanılmış kızartma yağının başlangıç serbest yağ asidi içeriği çok düşük olduğundan adsorpsiyon sonrası saptanan serbest yağ asitleri de çok düşük olmuş ve uygulanan analiz yöntemi ile sağlanan analiz hataları göz önüne alındığında serbest yağ asitlerindeki değişimime göre yapılacak herhangi bir değerlendirmenin çok anlamlı olmayacağına karar verilmiştir. Kaldı ki Magnesol XL ile kızartma yağlarının adsorpsiyonunun incelendiği bir diğer yüksek lisans tezinde serbest yağ asitlerinin değişimi etraflıca incelenmiştir (Ataç, 2005).

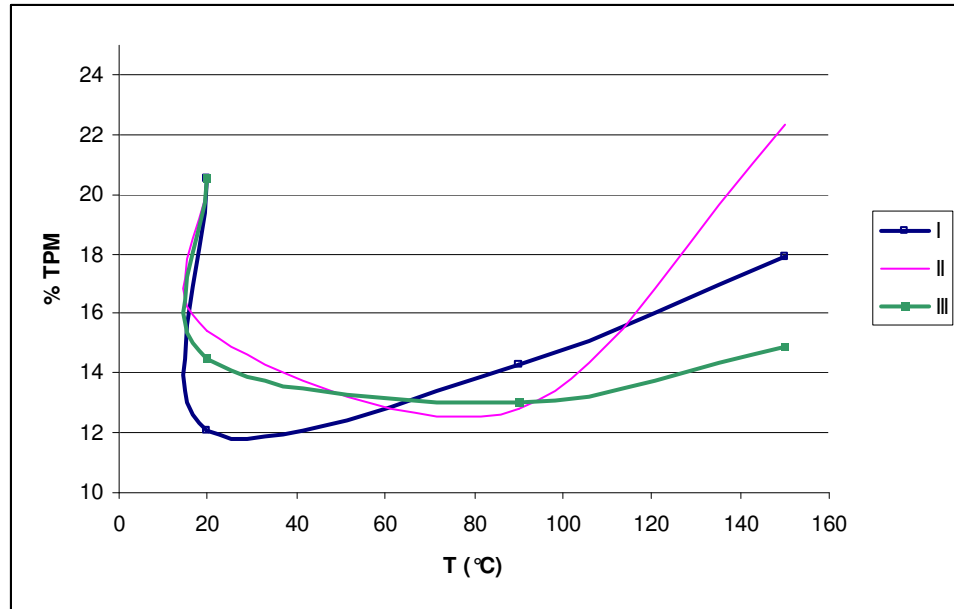
Çizelgede üretilen tüm magnezyum silikatların kızartma yağının rejenerasyonunda, ticari Magnesol XL kadar etkin olduğu görülmüştür. Ancak bu sonuçlara göre magnezyum silikat bileşimi ile adsorpsiyon etkinliği arasında bir korelasyon olduğunu söylemek mümkün değildir. İlginç bir sonuç da, magnezyum silikat üretimi sırasında yan ürün olarak ele geçen aktif karbonun , hem renk hem de toplam polar madde gidermede magnezyum silikat kadar iyi görev yapmasıdır.

Çizelge 3.15’te kızartma yağının pirinç kabuğu külünden üretilen iki farklı bileşimde magnezyum silikat ve Magnesol XL ile 20, 90 ve 150°C sıcaklıklarda 30 dakika muamelesinden sonra süzülen işlem görmüş yağın toplam polar madde ve serbest yağ asidi içerikleri verilmiştir. Şekil 3.2’de de farklı sıcaklıkta adsorpsiyon

deneyi sonunda elde edilen işlem görmüş yağların toplam polar madde içeriklerindeki değişimler bir grafik üzerinde gösterilmiştir.

Çizelge 3.15 : Kızartma yağının pirinç kabuğu külünden üretilen magnezyum silikat ve Magnesol XL ile adsorpsiyonu
 Adsorplayıcı I : % 22.9 MgO içeren MS
 Adsorplayıcı II: % 11.7 MgO içeren MS
 Adsorplayıcı III: Magnesol XL.
 Adsorblayıcı miktarı: % 3
 Kızartma yağının başlangıç bileşimi: % TPM = 20.5, % SYA = 0.20

Sıcaklık °C	Adsorplayıcı					
	I		II		III	
	TPM %	SYA %	TPM %	SYA %	TPM %	SYA %
20	12.1	0.32	15.4	0.13	14.5	0.10
90	14.3	0.17	12.8	0.16	13.0	0.10
150	17.9	0.16	22.3	0.30	14.9	0.12

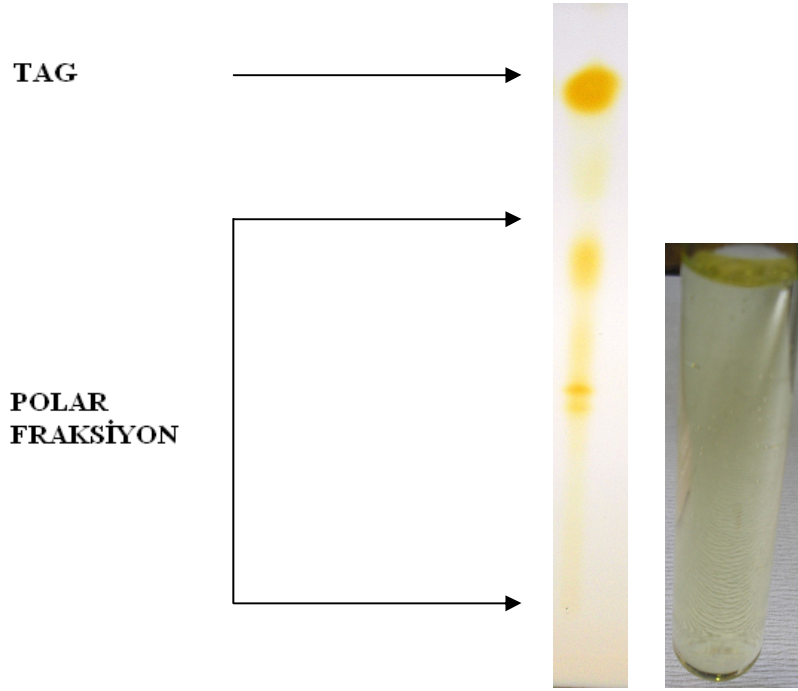


Şekil 3.2 : Kızartma yağının magnezyum silikat ile adsorpsiyonu sonunda sıcaklık ile toplam polar madde arasındaki değişim. I : % 22.9 MgO içeren MS; II : % 14.9 MgO içeren MS; III : Magnesol XL

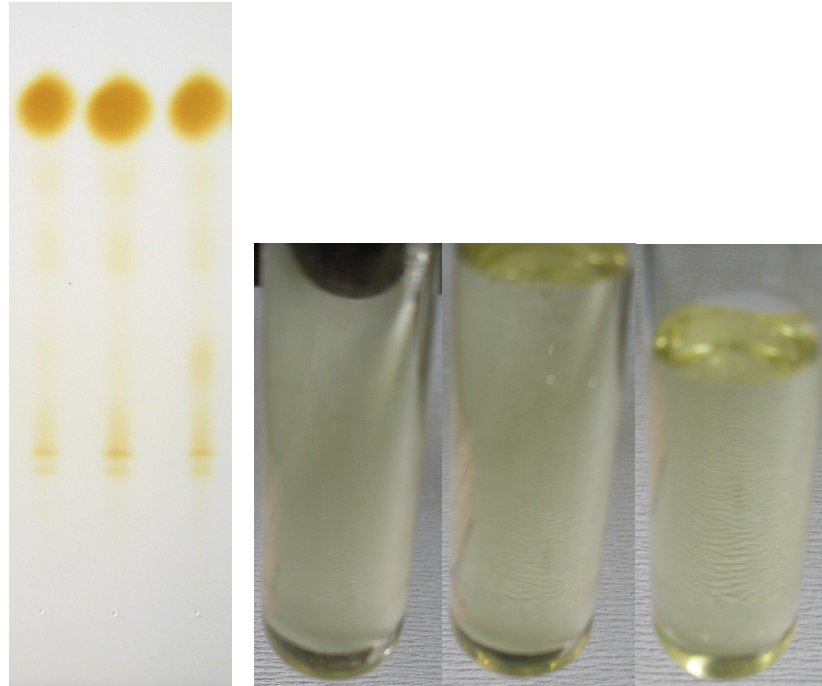
Kullanılmış kızartma yağının üç farklı magnezyum silikat ile farklı sıcaklıktaki adsorpsiyonu sonrasında elde edilen rejenere olmuş yağların toplam polar madde içeriklerinin değişimleri incelendiğinde farklı magnezyum silikatların farklı sıcaklıktaki adsorpsiyon performanslarının benzer değişimi gösterdiği anlaşılmaktadır: Sıcaklık arttıkça rejenere yağın toplam polar madde içeriği artmaktadır. Yine konunun daha detaylı incelendiği çalışmada, magnezyum silikatın adsorpsiyon sırasında , adsorpsiyona ilave olarak bir oksidasyon katalizörü görevi görerek toplam polar madde miktarını arttırdığı , yüksek sıcaklıklarda oksidasyon reaksiyonunu daha hızlı yürüdüğü ve bu nedenle magnezyum silikat ile rejenerasyon işlemi sonunda toplam polar madde içeriğinin artabileceği saptanmıştır (Ataç, 2005).

Şekil 3.2’de %14.9 MgO içeren magnezyum silikat kullanıldığında 150°C sıcaklıkta işlem görmüş yağın toplam polar madde içeriğinin başlangıç değerinin bile üstüne çıktığı görülmektedir. Bir başka deyişle bu magnezyum silikat ile çalışıldığında oksidasyon reaksiyonu adsorpsiyona göre daha hızlı oluşmaktadır. Bunun nedeninin magnezyum silikatın bileşimi ile açıklamak için bu aşamada yeterli veri yoktur.

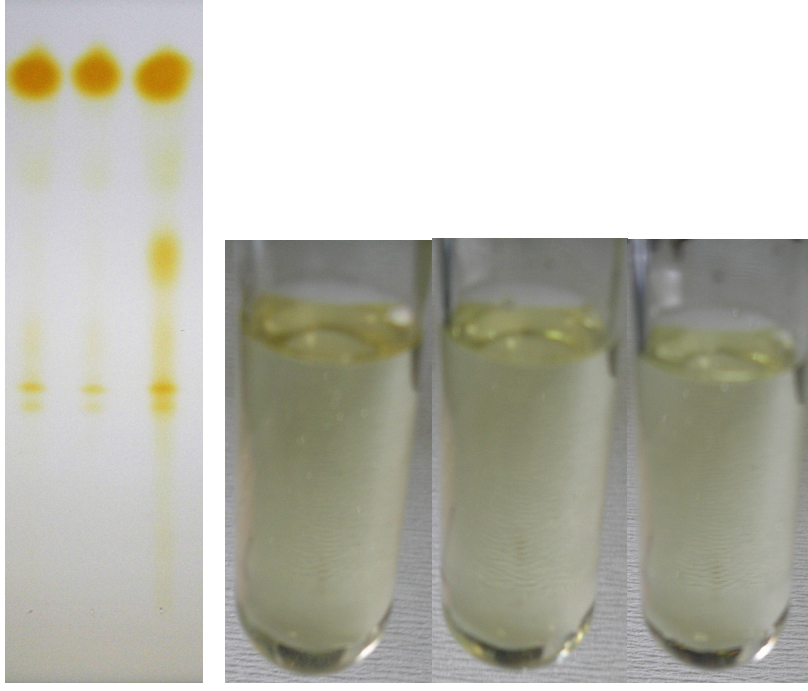
Şekil 3.3’de kızartma yağının adsorpsiyon işlemi öncesindeki ince yüzey kromatogramı ve rengi görülmektedir. Rejenerasyon işlemi sonucunda ise Şekil 3.4’de kızartma yağının %22.9 MgO içeren magnezyum silikat ile farklı sıcaklıklarda muamelesi sonunda elde edilen rejenere yağların kalitatif bileşimini gösteren bir ince yüzey kromatogramı ile söz konusu yağların renklerini karşılaştıran bir fotoğraf verilmiştir. Şekil 3.5 ve 3.6’da %14.9 MgO içeren magnezyum silikat ve Magnesol XL ile aynı şekilde işlem görmüş yağlara ilişkin TLC kromatogramı ve renkleri gösterilmiştir.



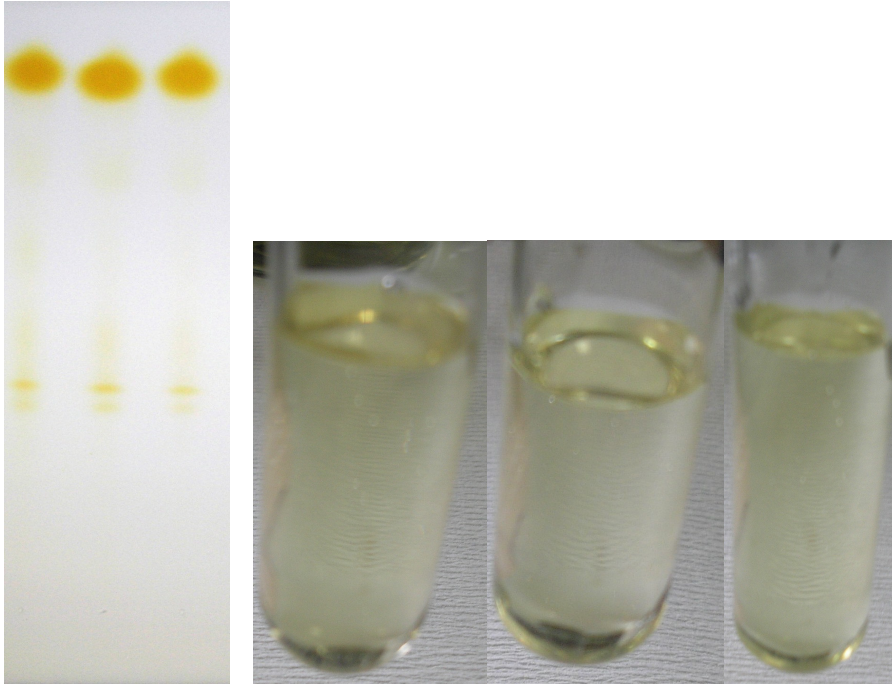
Şekil 3.3 : Kullanılmış kızartma yağının başlangıç TLC kromatogramı ve rengi.



Şekil 3.4 : Kullanılmış Kızartma Yağının %22.9 MgO içeren magnezyum silikat ile sırasıyla 20,90 ve 150 C sıcaklıklarda muamelesi sonunda elde edilen yağlara ait TLC Kromatogramı ve yağların renkleri.



Şekil 3.5 : Kullanılmış Kızartma Yağının %11.7 MgO içeren magnezyum silikat ile sırasıyla 20, 90 ve 150°C sıcaklıklarda muamelesi sonunda elde edilen yağlara ait TLC kromatogramı ve yağların renkleri.



Şekil 3.6 : Kullanılmış Kızartma Yağının Magnesol XL ile sırasıyla 20, 90 ve 150°C sıcaklıklarda muamelesi sonunda elde edilen yağlara ait TLC kromatogramı ve yağların renkleri.

Elde edilen tüm sonuçlara göre, pirinç kabuğu külünden üretilen magnezyum silikatlar ticari magnezyum silikat gibi, kullanılmış kızartma yağının rejenerasyonunda etkin görev yapmaktadırlar. Ancak işlem sıcaklığının mutlaka 100°C sıcaklığının altında ve işlem süresinin de daha önceki çalışmada saptandığı üzere 15 dakikayı aşmaması zorunludur. Ayrıca magnezyum silikat üretimi sırasında yan ürün olarak elde edilen aktif karbonun da adsorplayıcı olarak özelliği daha detaylı incelenmelidir.

4. VARGILAR VE ÖNERİLER

Pirinç kabuğu külünden magnezyum silikat üretimi ve üretilen magnezyum silikatın kullanılmış kızartma yağı rejenerasyonunda kullanılabilirliğinin incelendiği bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Pirinç kabuğu külünün sodyum hidroksit çözeltileri ile ekstraksiyon işleminde, ekstraksiyon verimine en yüksek etkiyi sodyum hidroksit çözeltilerinin konsantrasyonunun yaptığı saptanmıştır. Ancak konsantrasyon artışına bağlı olarak ekstraksiyon işlemi sonunda yapılan çözünmeyen maddelerin süzülmenin giderek zorlaştığı gözlemlenmiştir.

2. Pirinç kabuğu külünün NaOH çözeltisi ile ekstraksiyonunda yaklaşık olarak %50 silis ve %50 karbondan oluşan bir katı yan ürün ele geçmiştir. Başlangıç pirinç kabuğu külünün yakma koşullarına bağlı olarak miktarı ve içeriği değişebilecek olan bu yan ürün yeterli ve uygun koşullarda yıkandığında minimum 500-600 m²/g civarındaki yüzey alanı ile adsorban olarak potansiyeli olan bir maddedir.

3. Magnezyum silikat üretimi sürecinde ön çalışma olarak reaksiyon süresinin etkinliği incelenmiştir. 15 dakikanın üstündeki reaksiyon süreleri sonucunda elde edilen çökeleklerin miktarları ve magnezyum silikat içerikleri karşılaştırıldığında, önemli bir farklılık olmadığı tespit edilmiştir. Aynı koşullar altında 5 dakikadan az süren bir reaksiyon incelendiğinde çöken magnezyum silikatın azaldığı, bu nedenle reaksiyon ve çökmenin tamamlanması için en az 15 dakikalık bir sürenin gerekli olduğu tespit edilmiştir.

4. Denenen iki farklı karıştırma hızının magnezyum silikat üretimine bir etkisi görülmemiştir. Ancak karıştırma hızının etkinliğinin daha iyi anlaşılabilmesi için elde edilen magnezyum silikatlarda tane boyutu analizi ve yüzey alanları ölçümü mutlaka yapılmalıdır.

5. Magnezyum silikat üretiminde irdelenen bir diğer parametre ise reaksiyon sıcaklığıdır. Daha yüksek sıcaklıklarda üretilen magnezyum silikatların miktarlarının

daha az olduğu saptanmıştır. Bu azalmanın en önemli nedeni magnezyum silikatın sudaki çözünürlüğüünün sıcaklıkla artmasıdır.

Bu veriler doğrultusunda yüksek verimle magnezyum silikat üretmek için ortam sıcaklığında çalışmak gerektiğı söylenebilirken, yüzey özellikleri üzerine yapılacak bir çalışma yardımıyla sıcaklığın etkisi daha geniş olarak saptanmalıdır.

6. Hammaddelerden birinin bir diğetine ilavesi veya her iki ham maddenin paralel beslenmesinin magnezyum silikat üretimine etkisinin saptanması için yürütölen deneylerde paralel besleme yöntemi ile üretilen magnezyum silikat miktarının daha fazla olduğı saptanmıştır. Ancak magnezyum silikatların yüzey özellikleri belirlenemediğinden, paralel besleme yöntemi ile yüzey özelliklerinin iyleştiğini saptayan literatür verileri ile bir karşılaştırma yapılamamıştır.

7. Farklı bileşimde magnezyum silikatlar üretmek amacı ile farklı ham madde miktarları kullanılarak yürütölen deneylerin sonunda üretilen magnezyum silikatların bileşimlerinin hemen hemen aynı olduğı saptanmıştır. Buna karşılık sodyum silikat çözeltisinin bileşimi değıştirildiğinde aynı $MgO:SiO_2$ mol oranında üretilen magnezyum silikatın bileşimi farklı olmuştur. Bu grup deneylerin sonuçları değışlendirildiğinde, magnezyum silikat oluşumunun, çözeltideki Na_2O modölleri ile MgO arasında bir yer değıştirme reaksiyonu üzerinden yürüdüğü görüşüne varılmıştır. Hidratasyon suyu mol sayısı ile SiO_2 gruplarının mol sayıları arasında bir korelasyon olduğı, bunun nedeninin ise hidratasyon suyunun silanol grupları üzerinden SiO_2 gruplarına bağlanması şeklinde açıklanabileceğı düşünölmüştür. Ancak bu görüşler daha fazla deney verileri ile desteklenmelidir.

8. Elde edilen magnezyum silikatların adsorpsiyon özellikleri incelenirken ticari olarak kullanılan Magnesol XL ve pirinç kabuğı külünün $NaOH$ çözeltisi ile ekstraksiyonu sonunda elde edilen aktif karbon ile karşılaştırmalı çalışmalar yapılmıştır. İşlem görmüş kızartma yağının toplam polar madde miktarındaki değışimlere göre yapılan değışlendirmede, pirinç kabuğı külünden elde edilen magnezyum silikatların kızartma yağının rejenerasyonunda, Magnesol XL kadar etkin olduğı tespit edilmiştir. Ayrıca aktif karbonun da toplam polar madde ve renk gidermede çok etkin olduğı kadar iyi olduğı görölmüştür.

9. Farklı sıcaklıkta yürütölen adsorpsiyon deneyleri sonunda, daha önce Magnesol XL ile yürütölen çalışmada saptandığı üzere yüksek sıcaklıklarda polar madde

giderilmesinin azaldığı,hatta polar maddenin başlangıçtaki değerinden bile daha yüksek olabileceği görülmüştür.

Bunun nedeni de, söz konusu çalışmada açıklandığı gibi, magnezyum silikatın adsorpsiyon sırasında oksidasyon reaksiyonunu katalizlemesidir. Bu nedenle kızartma yağlarının rejenerasyonu için magnezyum silikat adsorpsiyonu mümkün mertebe düşük sıcaklıkta yapılmalıdır.

.

KAYNAKLAR

- Anonim**, <http://www.food-info.net/tr/e/e553.htm>, 21.04.2008.
- ASTM**, 1975. *D 717 – 73, Standard Methods of Analysis of Magnesium Silicate Pigment*, American National Standards Institute.
- ASTM**, 1971. *D 1208 – 65, Standard Methods of test for common properties of certain pigments*, American National Standards Institute.
- Ataç, Ö.**, 2005. Kızartma yağının ve biyodizelin adsorpsiyon yöntemi ile saflaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Banks, D. E. and Lusas, E. W.**, 2001. Oil and industrial frying, *Snack Foods Processing*, Ch. 6, CRC Press LLC, USA.
- Berrios, M., and Skelton, R. L.**, 2008. Comparison of purification methods for biodiesel, *Chemical Engineering Journal*, **144**, 459-465.
- Beşer N. ve Sürek H.**, n.d. Çeltik üretimi, pirince işleme, pazarlama ve tüketimde kalite ve kaliteye etki eden unsurlar, *Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü*.
- Bhattacharya, A. B., Sajilata, M. G., Tiwari, S. R. and Singhal, R. S.**, 2008. Regeneration of thermally polymerized frying oils with adsorbents, *Food Chemistry*, **110** (3), 562-570.
- Bheemreddy, R. M., Chinnan, M. S., Pannu, K. S. and Reynolds, A. E.**, 2001. Filtration and filter system for treated frying oil, *Journal of Food Process Engineering*, **25**, 23-40.
- Bheemreddy, R. M., Chinnan, M. S., Pannu, K. S. and Reynolds, A. E.**, 2002. Active treatment of frying oil for enhanced fry-life, *Journal of Food Science*, **67**, 1478-1484.
- Boskou, D.**, 2003. Frying Fats, *Chemical and Functional Properties of Food Lipids*. CRC Press LLC, New York.
- Cheruvanky, R.**, 2003. Phytochemical products: rice bran, *Phytochemical Functional Foods*. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, Oxford.
- Childs, N. W.**, 2004. Production and utilization of rice, *Rice: Chemistry and Technology*, 3rd Edition, pp. 1-91, Ed. Champagne, E.T., AACC Press, Minnesota, USA.
- Choe, E., and Min, D. B.**, 2007. Chemistry of Deep-Fat Frying Oils, *Journal of Food Science*, **72**(5), 77-86, Blackwell Publishing.

- Ciesielczyk, F., Krysztafkiewicz, A., and Jesionowski, T.,** 2004. Influence of precipitation parameters on physicochemical properties of magnesium silicates, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **38**, 197-205.
- Ciesielczyk, F., Krysztafkiewicz, A., and Jesionowski, T.,** 2005. Influence of surface modification on morphology and physicochemical parameters of synthetic magnesium silicate, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **39**, 155-164.
- Farag, R. S. and El-Anany, A. M.,** 2006. Improving the quality of fried oils by using different filter aids, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **86**, 2228-2240.
- Friedman, B.,** 2000. Adsorbent antioxidant provides optimum frying in restaurant and fast food fryers, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **102**, 560-565.
- Gertz, C.,** 2006. Developments in frying oils, *Modifying Lipids for Use in Food*. Woodhead Publishing Limited, England.
- Greenberg, A. E., Clesceri, L. S., and Eaton, D. A.,** 1992. EDTA titrimetric method, *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*. American Health Association, Washington DC.
- Gül, U.,** 2003. Çeltik, *T.E.A.E Bakış*. Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü, **3**, 1303-8346.
- Gupta, M. K.,** 2005. Frying oils, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, **3**, *Edible Oil and Fat Products: Specialty Oils and Oil Products*, Part 2, 6th Ed. Shahidi, F. USA.
- İsdemir Sürekli Dökümler Müdürlüğü,** 2007. İsdemir Tandış Örtü Tozu – Çeltik Küllü Spesifikasyonu.
- Kalapathy, U. and Proctor, A.,** 2000. A new method for free fatty acid reduction in frying oil using silicate films produced from rice hull ash, *JAOCs*, **77**, 593-598, AOCS Press.
- Kirk-Othmer,** 1968. Encyclopedia of Chemical Technology, **18**, 159, 2th Ed., John Wiley, USA.
- Luh, B. S.,** 2001. Rice production, *Cereal Processing Technology*. Woodhead Publishing, Canada.
- Marshall, W. E., and Wadsworth, J. I.,** 1994. Rice Science and Technology, 1-3, Marcel Dekker, New York, USA.
- Miyagi, A. and Nakajima, M.,** 2003. Regeneration of used frying oils using adsorption processing, *JAOCs*, **80**, 91-96.
- Northoff, E.,** 2008. FAO expects rice production to rise by 1.8 percent in 2008, *FAONEWSROOM*.
- Paquot, C. and Hautfenne, A.,** 1987. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives. International Union of Pure and Applied Chemistry Division. Blackwell Scientific Publications, Oxford.

- Saguy, I. S. and Dana, D.,** 2003. Integrated approach to deep fat frying: Engineering, nutrition, health and consumer aspects, *J. Food Eng.*, **56**, 143-152.
- Snell-Ettre,** 1973. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, **18**, Interscience Publishers, USA.
- Stier, R.F.,** 2001. The measurement of frying oil quality and authenticity, *Frying: Improving Quality*. pp. 165-190, Ed. Rossell J. B., Woodhead Publishing Limited, England.
- Sun, L. and Gong, K.,** 2001. Silicon-based materials from rice husks and their applications, *American Chemical Society*, **40**, 5861-5877, USA.
- Thoor, T. J. W.,** 1968. Materials and Technology. Vol. **1**, 543-556. Longmans-J. H. de Bussy, Amsterdam.
- Türkay, S., Yücel, S. Ö., Tolay, M. and Erdağ, S.,** 2005. Method of Producing an Adsorbent from Rice Hull Ash, US 7,279,147.
- Türkay, S.,** 2008. Kızartma İşlemi ve Yağları:Yağda Oluşan Değişimler ve Kullanılmış Kızartma Yağlarının Rejenerasyonu, Bitkisel ve Yemeklik Yağlar Sempozyumu, 3-5 Mayıs,Adana.
- Türkay,S., Bakırcı, U., Aydın, E., Kireç, S.,Uçkunkaya, Y.,Bestel, G.,** 2008. Production of Synthetic Magnesium Silicate from Rice Hull, Design Project Report, ITU Chemical Engineering Department.
- Stephens, D. K.,** 2000. Highly activated carbon from caustic digestion of rice hull ash and method, US Patent 6114280.
- Yates, R. A.,** 2007. Evaluation of passive and active filter media, *Deep Frying, Chemistry, Nutrition and Practical Applications*, 2nd Edition, 343-357, Ed. Erickson, M.D., AOCS Press, Urbana, USA.
- Yates, R. A. and Caldwell, J. D.,** 1993. Regeneration of Oils Used for Deep Frying: A Comparison of Active Filter Aids, *JAOCs*, **70**, 507-511. Indiana, USA.
- Yücel, S. Ö., Tolay, M., Erdağ, S., and Türkay, S.,** 2004. Magnesium silicate synthesis from rice hull ash, *JAOCs*, **81**, 619-620.
- Warner, K.,** 2002. Chemistry of Frying Oils, Food Lipids, pp. 205-221, 2th Ed., Eds. Akoh, C. C., Min, D. B., Marcel Dekker Inc., New York.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: ZEYNEP OLGUN

Doğum Yeri ve Tarihi: İSTANBUL – 22.03.1983

Lisans Üniversitesi: İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

Yayın Listesi:

- Olgun Z. ve Özçelik B., 2008: Trans yağ asitleri ve sağlık üzerine etkileri. *Gıda Teknolojisi Dergisi*, Ağustos **12(8)**, 90-95, İstanbul.

