

TEK FAZLI VE İKİ FAZLI SİSTEMLERDE PROPİLEN GLİKOLÜN HAVASIZ ARITILABİLİRLİĞİ

Gülseven UBAY TÖNÜK

Şehir ve Bölge Planlama Bölümü, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Gazi Üniversitesi, Maltepe, 06570 Ankara,
gulseven@gazi.edu.tr

ÖZET

İki fazlı havasız sistemlerin tek fazlı sistemlere göre daha kararlı, inhibitör etkisine karşı daha dirençli, yüksek arıtma verimine sahip olmaları ve daha düşük reaktör hacimleri gerektirmeleri nedeniyle daha avantajlı olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmanın amacı, yüksek biyolojik ve kimyasal oksijen değerine sahip propilen glikolün arıtılmasında tek fazlı ve iki fazlı sistemlerde kullanılacak organik yükün belirlenmesi ve iki sistemin birbiriyle mukayesedir. Her iki sistemin çamur yaşının 20 gün seçildiği çalışmada, iki fazlı sistemlerde tek fazlı sistemlere göre daha yüksek organik yük değerleri ve daha yüksek metan üretim hızı elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Havasız arıtma, iki fazlı sistemler, propilen glikol, tek fazlı sistemler.

ANAEROBIC TREATABILITY OF PROPYLENE GLYCOL IN SINGLE-PHASE AND TWO-PHASE SYSTEM

ABSTRACT

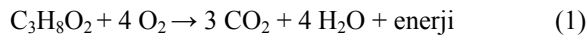
Two-phase anaerobic treatment is considered to be more advantageous than a single-phase process, because it is more stable, is more resistant to inhibitory conditions, has a higher treatment efficiency and less total reactor volume is required. The objective of this study was to determine and compare applicable organic loading rates of single and two-phase anaerobic completely mixed systems in treating propylene glycol, which has a high level of chemical and biological oxygen demand. Sludge retention time was chosen as 20 days for both systems. Under studied conditions, the two-phase system achieved a higher sustained organic loading rate and higher methane production rate than the single-phase system.

Keywords: Anaerobic treatment, propylene glycol, single-phase system, two-phase system.

1. GİRİŞ

Propilen glikol buz çözücü ve buzlanmayı önleyici maddelerin yapısında yeralan, gıda ve kozmetik sektöründe yaygın olarak kullanılan bir kimyasaldır. Sahip olduğu yüksek biyolojik ve kimyasal oksijen ihtiyacı nedeniyle propilen glikol içeren atıkların herhangi bir su kaynağına verilmesi çözünmüş oksijen miktarında azalma ve balıklar ve sucul yaşamı etkileyebilecek toksisite etkisiyle sonuçlanır.

Propilen glikol su kaynağına verildiğinde aerobik mikroorganizmaların varlığında aşağıdaki reaksiyon oluşur:

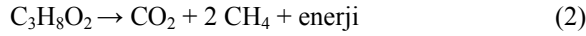


Çözünmüş oksijen aerobik mikroorganizmalar

tarafından propilen glikolü karbondioksit ve suya dönüştürmede kullanılır. (1) eşitliğinden yararlanılarak 1 gram propilen glikolün oksidasyonu için 1,68 gr oksijen gerektiği hesaplanabilir.

Propilen glikol içeren atık suların aerobik ya da anaerobik (havasız) yöntemlerle arıtılması mümkündür. Aerobik yöntemler organik bileşenleri karbondioksit veya biyokütleye dönüştürmede yaygın olarak kullanılan bir arıtma yöntemi olmakla beraber, arıtma sonucu oluşan yüksek biyolojik çamur miktarı ve oksijen transferi nedeniyle gereken yüksek enerji ihtiyacı bu sistemlerin özellikle propilen glikol gibi yüksek biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) içeriğine sahip atık suların arıtımında çok pahalı olmasına neden olur. Oksijen yokluğunda gerçekleşen havasız arıtma sistemlerinin işletilmesi için çok daha az enerji gereklidir ve bu süreç sonucunda daha az biyolojik

çamur oluşur. Havasız şartlarda propilen glikol metan ve diğer kimyasallara dönüşür. Propilen glikolün havasız ayrışması aşağıdaki reaksiyonla ifade edilebilir:



Bu reaksiyon sonucu bir enerji kaynağı olan metan açığa çıkar. Ayrıca havasız sistemlerde oluşan atık çamur miktarının aerobik sistemlerde oluşan çamurun yaklaşık 1/10'unu olduğu dikkate alınır havasız sistemlerde oluşan çamurun zararsız hale getirilmesi ve uzaklaştırma maliyetinin de çok düşük olacağı açıktır [1].

Anaerobik şartlarda propilen glikolün metana dönüşümü her biri farklı mikroorganizma grubu tarafından gerçekleştirilen en az 4 adımda gerçekleştirilir. İlk adımda propilen glikol propiyonik asit ve propanole, sonra propanol propiyonik asit ve hidrojen gazına fermente olur. Oluşan propiyonik asit daha sonra asetik asit ve hidrojen gazına dönüşür. Son olarak da karbondioksit ve hidrojen gibi asetat da metana dönüşür. Her aşamadaki potansiyel hızlar kıyaslanacak olursa propilen glikolün propiyonik asit ve hidrojen gazına fermentasyonu hızlı [2], [3] iken propiyonik asitin asetik asite dönüşümü yavaştır. Bu nedenle propiyonik asitin asetik asite parçalanması toplam reaksiyon hızını etkilemektedir [4]. Eğer asit üretimi asit kullanımından daha hızlı ise sistemde asit birikmesini müteakip istenmeyen şartlar meydana gelir. Sistemde asit birikmesi pH düşüşü ile sonuçlanır. Bu tür sistemlerde pH 6,4'ün altına düşebilir. Düşük pH mikroorganizmalar için toksik etkiye sahip olduğundan sistemin kararlılığı bozulur, arıtmada istenilen hedeflere ulaşılamaz. Düşük pH, düşük gaz üretimi ve metan içeriği ile sonuçlanır. Propilen glikol içeren atık sularla ilgili çalışmalar alıcı ortamda gösterdikleri etkiler dolayısıyla 1990 yılından sonra önem kazanmış ve özellikle günümüzde Amerika Birleşik Devletleri ve Kanada'da konu ile ilgili çok sayıda araştırma yürütülmektedir. Tek ve iki fazlı sistemlerde propilen glikol ile yapılan çalışmalara ait bilgiler aşağıda verilmiştir.

Tek fazlı havasız reaktörlerde propilen glikolün arıtılmasında, 2 L hacimli laboratuvar ölçekli çalışmada 0,24 kgKOİ/m³.gün ile 0,65 kgKOİ/m³.gün organik yük değerlerinde başarılı bir arıtma gerçekleştirilmiş ve metan üretimi 0 ile 320 ml/gün arasında değerler almıştır [5]. 15 L hacimli reaktörün kullanıldığı başka bir çalışmada ise 0,60 kgKOİ/m³.gün'lük organik yük değerinde % 98'lik KOİ giderim verimi elde edilmiştir [6]. Mezofilik şartlarda (35±1 °C), saf propilen glikol ile 100 mL aktif hacime sahip tek fazlı bir sistemde yapılan çalışmada ise 20 günlük çamur yaşında organik yük 0,5 ve 0,75 kgKOİ/m³.gün iken sistemde yüksek KOİ giderimleri elde edilirken, organik yükün 1 kgKOİ/m³.gün'e çıkması durumunda sistemin kararlılığının bozulmaya başladığı ve yeni

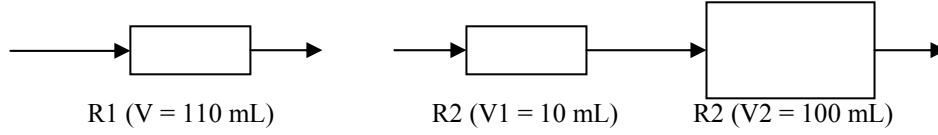
organik yüke adaptasyon süresinin arttığı gözlenmiştir [7].

İki fazlı sistemler, tek fazlı sistemlerin olumsuz yönlerini gidermek için geliştirilmiş, iki reaktör grubundan oluşan, ilk reaktörün kısa bekleme süreli, ikinci reaktörün ise yavaş büyüyen metan bakterilerinin baskın olmasını sağlamak amacıyla uzun bekleme süreli olduğu sistemlerdir. İlk reaktörde pH 5,5 civarında tutulur. Literatürde iki fazlı sistemlerin asit ve metan üretimi açısından daha iyi olduğuna dair bulgular mevcuttur [4,8]. McGrady (1999) tarafından [9] gerçekleştirilen çalışmada, arıtma çamuru ile belirli oranlarda karıştırılarak arıtılan propilen glikol bazı buz giderici madde kullanılması durumunda, iki fazlı sistemlerde tek fazlı sistemlere göre daha yüksek organik yük ve daha yüksek metan üretiminin gerçekleştiği belirtilmektedir. Çalışmada kullanılan çamurun KOİ konsantrasyonu 59000 mg/L, buz gidericinin KOİ'si ise 200 000 mg/L'dir ve ağırlıkça % 12'sini propilen glikol oluşturmaktadır. Çamur ve buz giderici karışımının oranı %50/50 iken tek fazlı sistemde pH, gaz üretiminde düşüşle sonuçlanan 6,4 kadar düşük değerler alırken, iki fazlı sistemin metan fazında pH = 7'nin üzerinde değerler almıştır. Organik yükün artışına paralel olarak tek fazlı sistemlerde pH ve gaz üretimi iki fazlı sistemlere göre çok daha hızlı azalmıştır. Bu çalışmada tek fazlı sistemde organik yükün 0,75 kgKOİ/m³.gün'e çıkmasıyla gaz üretiminde azalma başlarken, iki fazlı da organik yük 1 kgKOİ/m³.gün'ün üzerine kadar çıkabilmiştir.

Bu çalışma kapsamında, havasız şartlarda propilen glikolün tek fazlı ve iki fazlı sistemlerde arıtımından elde edilen deneysel sonuçlar verilmiş ve her iki sistemin organik yük, biyogaz gaz debisi, metan içeriği açısından mukayesesi yapılmıştır.

2. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada iki farklı sistem kullanılmıştır. İlk sistem toplam aktif hacmi 110 mL olan tam karışımli tek bir reaktörden (R1), ikinci sistem ise iki fazlı bir reaktör grubundan oluşmaktadır (R2) (Şekil 1). İki fazlı havasız sistem olarak düşünülen R2 reaktörünün asit fazı 10 mL'lik bir reaktörden, metan fazı ise 100 mL aktif hacme sahip bir reaktörden ibarettir. Reaktör olarak serum şişeleri kullanılmıştır. Aşı çamuru olarak her iki sistem için, daha önce benzer besleme şartlarına sahip ve propilen glikolle beslenmiş reaktörlerden alınan biyolojik çamurlar kullanılmıştır. Her iki sistemin çamur yaşı eşit ve 20 gün olarak seçilmiştir. İki fazlı sistemde ilk reaktörün hidrolik bekleme süresi 2 gün olarak seçilmiştir. Çalışmada süresince kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değerleri, pH, biyogaz miktarı, biyogazdaki metan yüzdesi ve uçucu askıda katı madde miktarı (UAKM) zamana bağlı olarak ölçülmüştür.



Şekil 1. Çalışmada kullanılan düzeneğin şematik gösterimi

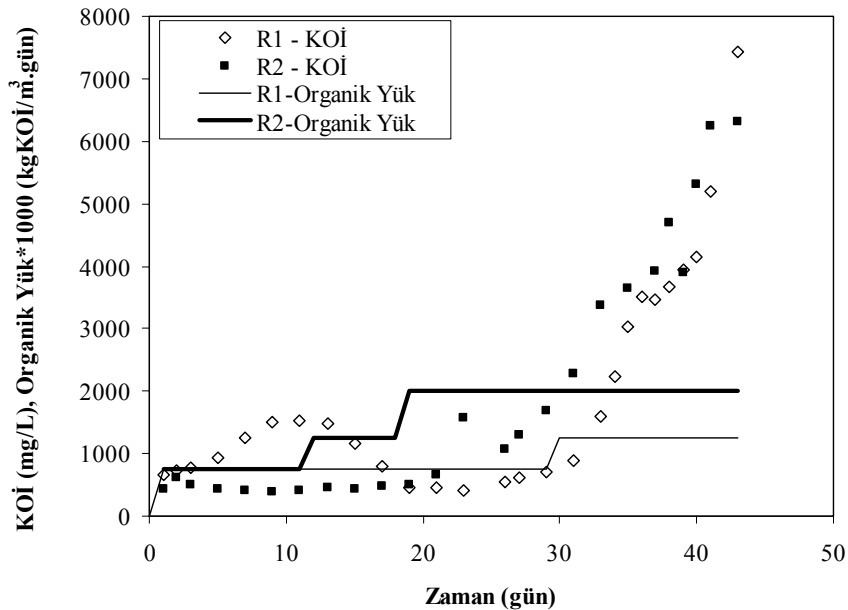
DeneySEL çalışmada uygulanan 0,75, 1,25 ve 2 kgKOİ/m³·gün'lük organik yükleri sağlamak amacıyla sırasıyla 15, 25 ve 40 g/L KOİ eşdeğeri propilen glikol, musluk suyu ve Speece (1996) tarafından [10] önerilen makro ve mikro nütriyentlerden oluşan stok çözeltiden, çamur yaşı 20 gün olacak şekilde R1'e günde 5,5 mL, R2'in asit fazına ise 5 mL hacminde ilave edilmiştir. Metan fazında reaktörlerin alkalinitesi 500 mg CaCO₃/L olacak şekilde sodyum bikarbonat beslemesi yapılmıştır.

Çalışma süresince serum şişeleri sıcaklık kontrollü (35 °C) bir çalkalayıcıda tutulmuştur. KOİ deneyleri için reaktörlerden alınan numuneler 1,5 µm açıklıklı filtrelerden süzölmüş ve deneyler standart metotlara uygun olarak kolorimetrik yöntemle yapılmıştır. UAKM deneyleri de standart metotlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir [11]. Biyogaz ölçümlerinde üretilen gaz hacmine bağlı olarak 10 mL, 50 mL ve 100 mL hacime sahip özel üretim cam şırıngalar kullanılmıştır. İki fazlı sistemlerde KOİ, UAKM, biyogaz miktarı ve metan içeriği metan fazında (ikinci faz) yapılmıştır. pH ölçümü her iki fazda da yapılmıştır. Biyogazın metan içeriğini belirlemek için tek fazlı sistemde reaktörün kendisinden, iki fazlı sistemde metan fazından mikroenjektör kullanılarak gaz numuneleri alınmış ve numuneler alev iyonizasyon detektörü (Flame Ionization Detector-FID) ile Autosystem, Perkin-Elmer Corp., (Norwalk, Connecticut) marka gaz kromatografi cihazında analiz edilmiştir.

3. BULGULAR

Çalışmadan elde edilen sonuçlar Şekil 2 ve devamında verilmiştir. Her iki sisteme organik yük 0,75 kgKOİ/m³·gün ile 2 kgKOİ/m³·gün arasında değişecek şekilde propilen glikol beslemesi yapılmıştır. Organik yükün 2 kgKOİ/m³·gün'e çıkması durumunda her iki sistemde de arıtma verimi düşüğünden daha yüksek bir organik yük denenmemiştir.

Tek tam karışımli reaktörden oluşan sistemde propilen glikol beslemesini takiben reaktör çıkışında KOİ bir süre sürekli artış göstermiş, 9. gün civarında arıtma veriminde artış görölmeye başlanmış ve 0,75 kgKOİ/m³·gün'lük organik yükte sistem çıkış KOİ'si yaklaşık 500 mg/L olacak şekilde dengeye gelmiştir. Organik yükün 1,25 kgKOİ/m³·gün'e yükseltilmesi ile birlikte sistemin çıkış KOİ'sinde sürekli artış gerçekleşmiştir. Sistem çıkış KOİ'si 43. günde 7400 mg/L değerini almıştır. Asit ve metan fazlarının ayrıldığı ikinci sistemde ise besleme başlangıcından itibaren 0,75 kgKOİ/m³·gün'lük organik yükte kararlı durum izlenmiş ve çıkış KOİ'si 400 mg/L civarında değerler almıştır. 12. gün'de sistemin organik yükü 1,25 kgKOİ/m³·gün değerine çıkarılmış ve sistemin bu yükten de etkilenmediği ve kararlı halde çalıştığı gözlenmiştir. Bu durumda çıkış KOİ değerlerinde tedrici bir artış gözlenmiş ve 450 mg/L civarında dengeye gelmiştir. 19. günde sistemin organik yükü 2 kgKOİ/m³·gün değerine yükseltilmiş ve durumdan 4 gün sonra sistemin arıtma veriminin gitgide azaldığı



Şekil 2. R1 ve R2'de organik yük ve çıkış KOİ'sinin zamanla değişimi

ve çıkış KOİ'sinin arttığı izlenmiştir. Çalışmanın sonuçlandığı 43. günde sistemin çıkış KOİ'si 6300 mg/L değerine kadar yükselmiştir (Şekil 2).

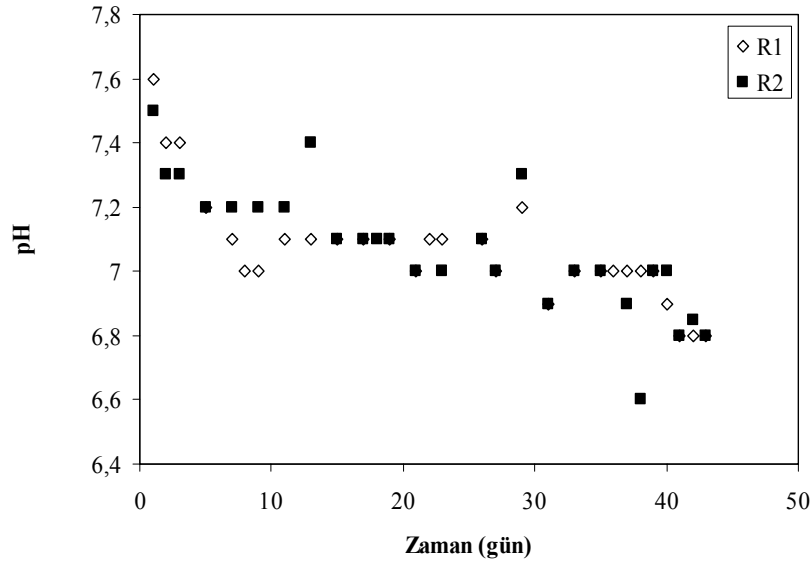
Tek fazlı reaktörde beslemeyi takiben pH değeri ilk 10 gün içinde (Organik yük = 0,75 kgKOİ/m³·gün) 7,6 değerinden 7 civarına doğru sürekli düşüş eğilimindeyken, iki fazlı reaktörün metan fazında pH değerleri başlangıçta bir miktar düşüş göstermesine rağmen 5. günden itibaren nispeten kararlı bir şekilde seyretmiş ve reaktör beslemeden çok etkilenmemiştir. İki fazlı sistemde organik yükün 2 kgKOİ/m³·gün'e yükseltilmesinden yaklaşık 10 gün sonra pH 7'nin altına düşmeye başlamıştır (Şekil 3). İki fazlı sistemin asit fazında ise pH 4,5 ile 6 arasında değerler almıştır. Bu fazda pH kontrolü amacıyla kimyasal ilavesi yapılmamıştır.

R1 ve R2 sistemine ait toplam biyogaz ve metan değerleri Şekil 4'te verilmiştir. Aynı organik yüklerde R2'de üretilen biyogaz miktarında R1'ye göre

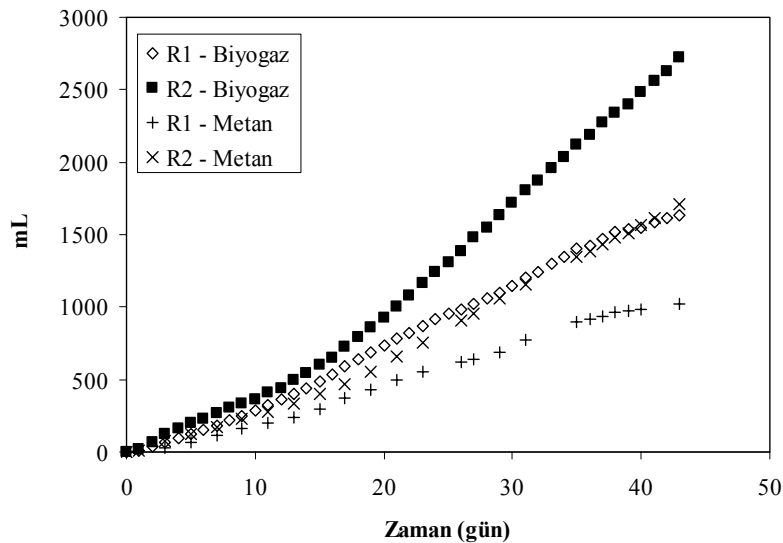
belirgin bir fark gözlenmiştir. Bu fark organik yükün artışına paralel olarak hızla artmaktadır. Biyogazın metan içeriği her iki sistemde de arıtma veriminin yüksek olduğu organik yüklerde % 65 civarında değerler almıştır. R2'nin ürettiği metan miktarı hemen hemen R1'in ürettiği biyogaz miktarına eşit değerler almıştır (Şekil 4).

Uçucu askıda katı madde miktarları ise Şekil 5'te verilmiştir. Her iki sistemin de başlangıç UAKM değerleri 1400 mg/L civarındadır. Beslemeyi takiben her iki sistemde de UAKM değeri zamanla azalma göstermeye başlamış R2'nin kararlı hale ulaşmasını takiben UAKM miktarlarında organik yük artışına paralel olarak bir artış gözlenirken R1'de sürekli bir azalma görülmüştür.

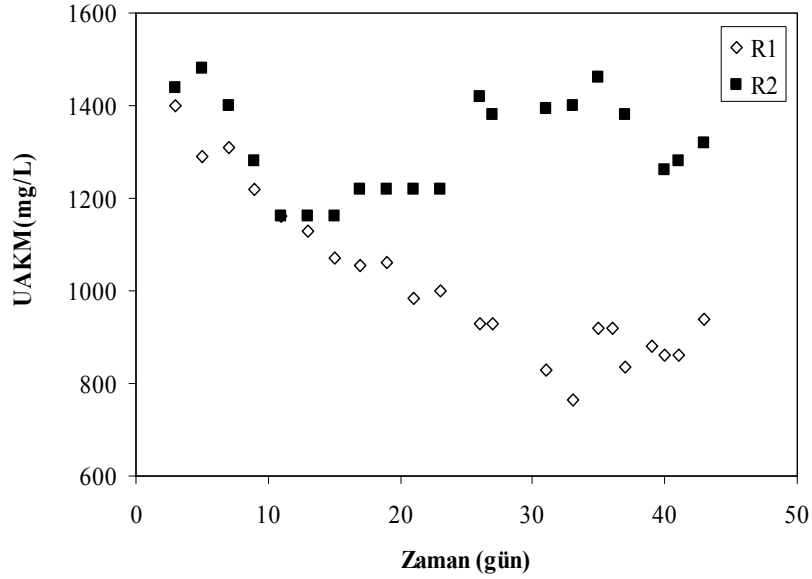
KOİ giderim verimi açısından değerlendirildiğinde, R1'de gözlenen en yüksek verim % 40 iken, R2'de 2 kgKOİ/m³·gün'lük organik yüke kadar sistemin



Şekil 3. R1 ve R2'de pH'nin zamanla değişimi



Şekil 4. R1 ve R2'de üretilen toplam biyogazın ve metan miktarının zamanla değişimi



Şekil 5. R1 ve R2'de biyokütle (UAKM) miktarının zamanla değişimi

ortalama KOİ giderim verimi aşı çamurundan kaynaklanan yaklaşık 400 mg/L'lik kalıcı KOİ dikkate alınmadığı takdirde % 70'in üzerinde değerler almıştır. Aşı çamurundan kaynaklanan kalıcı KOİ dikkate alındığında ise R2 sistemi 2 kgKOİ/m³·gün'lük organik yükü besleme yapılmadan önce beslenen ilave KOİ'nin hemen hemen % 100'ünü giderebilmektedir.

4. SONUÇLAR VE GENEL DEĞERLENDİRME

Propilen glikolün havasız şartlarda tek fazlı ve iki fazlı reaktörlerde arıtılabilirliğinin incelendiği bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Propilen glikol, asit ve metan fazlarını ayrı reaktörler bünyesinde içeren iki fazlı sistemlerde 2 kgKOİ/m³·gün'ün altındaki organik yüklerde asit ve metan fazını birlikte içeren tek fazlı reaktörlere göre daha yüksek verimlerle arıtılabilmektedir.
- Tek fazlı reaktörlerde 0,75 kgKOİ/m³·gün'lük organik yükte bile bir alışma dönemi geçirdikten sonra arıtma gerçekleşirken, bu yükte iki fazlı sistemler, beslenen KOİ'nin hemen hemen tamamını kolayca giderebilmektedir. İki fazlı sistemler için 1,25 kgKOİ/m³·gün'lük organik yükte de benzer değerlendirme geçerli olmaktadır. Tek fazlı sistemler de ise 1,25 kgKOİ/m³·gün'lük organik yük değerinde sistemin çıkış KOİ'si beslemeyi müteakiben artmakta ve gittikçe daha yüksek KOİ değerleri elde edilmektedir. Tek fazlı ve iki fazlı sistemin kullanıldığı bu çalışmadan elde edilen organik yük değerleri literatürde yapılan çalışmalarla uyum içinde bulunmaktadır.
- İki fazlı sistemler artan organik yüklere karşı daha kararlı bir durum gösterip değişen şartlara uyum

gösterebilirken, tek fazlı sistemler ani yük artışından daha kolay etkilenmektedirler.

- Tek fazlı sistemlere göre iki fazlı sistemlerde oluşan biyogazın hem miktarı hem de metan içeriği daha yüksektir.
- İki fazlı sistemlerde beslemeyi müteakiben sistemdeki mikroorganizmalar yeni şartlara daha kolay uyum sağlayıp kararlı duruma ulaşmayı kısa sürede başarırken, tek fazlı sistemlerde beslemeyi takiben sürekli mikroorganizma kaybı söz konudur. pH değişimlerinde de aynı şey söz konudur. Zira besleme sonrasında asit ve metan fazının aynı reaktörde gerçekleştiği tek fazlı sistemlerde gerçekleşen pH düşüşü nedeniyle propilen glikolün sistem üzerindeki etkisi daha baskın olmaktadır. Asit ve metan fazının ayrıldığı iki fazlı sistemde ise uygun organik yükleme hızlarında metan fazı pH düşüşünden etkilenmemektedir.

TEŞEKKÜR

Yazar, NATO-B2 bursu ile Marquette Üniversitesi'nde (Milwaukee-Wisconsin, A.B.D.) ziyaretçi araştırmacı olarak bulunduğu sürede gerçekleştirdiği bu deneysel çalışma için sağladıkları maddi destek dolayısıyla TÜBİTAK'a ve Marquette Üniversitesi, İnşaat ve Çevre Mühendisliği Bölümü, Su Kalite Merkez Laboratuvarı'na teşekkür eder.

KAYNAKLAR

1. Zitomer, D.H., **Waste Aircraft Deicing Fluid: Management and Conversion to Methane**, Wisconsin Division of Energy, Wisconsin, A.B.D., 2001.
2. Kher, A.V., **Anaerobic Degradation of Complex Alcohols and Deicing/Antiicing Fluids**, Master

- Tezi, Pennsylvania State University, State College, P.A., A.B.D., 1996.
3. Veltman, S., Schoenberg, T., & Switzenbaum, M.S., "Alcohol and Acid Formation during Anaerobic Decomposition of Propylene Glycol under Methanogenic Conditions", **Biodegradation**, No 9, 113-118, 1998.
 4. Duran, M. & Speece, R.E., "Staging of Anaerobic Processes for Reduction of Chronically High Concentrations of Propionic Acid", **Water Environment Research**, Cilt 70, No 2, 241-248, 1998.
 5. Zitomer, D.H., Ferguson, N., McGrady, K., & Schilling, J., "Anaerobic Codigestion of Aircraft Deicing Fluid and Municipal Wastewater Sludge", **Water Environment Federation Technical Exposition and Conference (WEFTEC'99)**, 1999.
 6. NYSERDA., Anaerobic Treatment of Aircraft Deicing Wastes: A Technology Assessment, New York State Energy Research and Development Authority (NYSERDA) Albany, NY, A.B.D., 1998.
 7. Sezgin, N., ve Ubay, G., "Havasız Tam Karışımli Reaktörlerde Propilen Glikolün Arıtılabilirliği" Kirlenmesi Araştırmaları ve Kontrolü Türk Milli Komitesi, **Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi**, Cilt 11, Sayı 1, s.9-16, 2001.
 8. Anderson, G.K., Kasapgil, B., & Ince, O., "A Microbial Study of Two-Stage Anaerobic Digestion During Startup", **Water Research**, Cilt 28, No 11, 2382-2392, 1994.
 9. McGrady, K., **Anaerobic Codigestion and Phasing for Aircraft Deicing Fluid Treatment**, Master Tezi. Marquette University, Milwaukee, Wisconsin, A.B.D., 1999.
 10. Speece, R.E., **Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters**, Archae Press, Nashville, TN, A.B.D., 1996.
 11. APHA, AWWA, & WEF, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 19th. Ed., American Public Health Association, Washington, D.C., A.B.D., 1995.