

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK VE DÜŞÜK TUZ KONSANTRASYONU İÇEREN PETROL ÜRETİM
ATIKSUYU İLE İŞLETİLEN MEMBRAN BİYOREAKTÖR SİSTEMİNİN
PERFORMANSI VE MİKROORGANİZMA POPÜLASYON DEĞİŞİMİNİN
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Selvihan ELİDÜZGÜN**

Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği

Programı : Çevre Bilimleri ve Mühendisliği

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK VE DÜŞÜK TUZ KONSANTRASYONU İÇEREN PETROL
ÜRETİM ATIKSUYU İLE İŞLETİLEN MEMBRAN BİYOREAKTÖR
SİSTEMİNİN PERFORMANSI VE MİKROORGANİZMA POPÜLASYON
DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Selvihan ELİDÜZGÜN
(501081732)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 06 Haziran 2011

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. İsmail KOYUNCU (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Bülent KESKİNLER (GYTE)
Yrd. Doç. Dr. Mahmut ALTINBAŞ (İTÜ)**

HAZİRAN 2011

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bana yol gösterip ve çalışmamın her aşamasında yardımcı olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. İsmail KOYUNCU'ya,

Gram boyama çalışmalarında bana yardımcı olan Prof. Dr. Süleyman Övez'e

TPH ve SEM analizlerinin gerçekleştirilmesinde destek olan TPAO Araştırma Merkezi Grubu'na,

Partikül Boyut analizlerinin gerçekleştirilmesinde destek olan İTÜ Metalurji ve Malzeme Bölümü'ne,

Çalışmam süresince büyük yardımlarını gördüğüm Katı Atık Laboratuvarı'nda çalışan arkadaşlarıma,

Çok teşekkür ederim.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 107G091 nolu Kamu Araştırmaları Grubu (KAMAG) projesi kapsamında desteklenmiştir.

Her zaman yanımda olan desteklerini esirgemeyen aileme bu süreçte gösterdikleri sabırdan dolayı şükranlarımı arz ederim.

Mayıs 2011

Selvihan ELİDÜZGÜN
(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Petrol ve Doğalgaz ile İlgili Genel Bilgiler	3
2.1.1 Petrol ve doğalgazın tanımı	3
2.1.2 Petrol ve doğalgazın oluşumu ve özellikleri.....	4
2.1.3 Petrol ve doğalgaz üretimleri sırasında oluşan atıklar	11
2.1.3.1 Üretim atıksuyu.....	11
2.1.3.2 Atık gaz	13
2.1.3.3 Evsel atıksular	14
2.2 Üretim Atıksuyu Karakteristiği ve Miktarları	14
2.2.1 Üretim atıksuyu karakteristiği	15
2.2.1.1 Petrol üretiminden kaynaklanan üretim atıksuyu	28
2.2.1.2 Gaz üretiminden kaynaklanan üretim atıksuyu.....	29
2.2.2 Üretim atıksuyu miktarları.....	30
2.3 Üretim Atıksuyunun Çevresel Etkileri, Yönetimi ve İlgili Deşarj Standartları	31
2.3.1 Üretim atıksuyunun çevresel etkileri	31
2.3.2 Üretim atıksuyunun yönetimi	39
2.3.3 Üretim atıksuyu ile ilgili standartlar	41
2.3.3.1 Üretim atıksuyunun deşarjı ile ilgili standartlar.....	41
2.3.3.2 Üretim atıksuyunun enjeksiyonu ile ilgili standartlar	46
2.4 Üretim Atıksuyu Arıtımı	48
2.4.1 Üretim atıksuyu arıtma yöntemleri.....	48
2.4.2 Literatürde yer alan arıtma çalışmaları	55
2.5 Membran Biyoreaktör (MBR) Sistemleri.....	57
2.5.1 Membran proseslerin avantajları	60
2.5.2 Başlıca dizayn parametreleri.....	61
2.5.3 Besi elementi ihtiyacı	61
2.5.4 Membran performansı	62
2.5.4.1 Rejeksiyon (Membranda tutulma)	62
2.5.4.2 Süzüntü akısı	62
2.5.4.3 Membran tıkanması	63
2.6 Biyolojik Arıtma.....	64

2.6.1 Yüksek tuzluluğun biyolojik atıksu arıtma süreçlerine etkisi.....	64
2.6.2 Tuza alışmış ve halofilik mikroorganizmalar	65
2.6.3 Havalandırılmalı arıtma	66
2.6.4 Aktif çamur flokları ve mikroorganizmaları.....	68
2.6.4.1 Aktif çamur floklarının karakteristikleri	68
2.6.4.2 Morfolojik karakteristikler	68
2.6.4.3 Flok kompozisyonu.....	70
2.7 MBR Sistemi ve Aktif Çamur Sistemlerinin Karşılaştırılması	71
3. MATERYAL METOD.....	73
3.1 Deney Düzenegi	73
3.1.1 MBR isteminin kurulumu için yapılan ön çalışmalar	73
3.1.2 Membran biyoreaktör (MBR) sistemi.....	75
3.1.2.1 Deney düzenegi.....	75
3.1.2.2 Sistemin işletilmesi	79
3.1.2.3 Deneysel sistematik.....	79
3.1.3 MBRs’de kullanılacak olan membranları özellikleri, hazırlanması ve temizlenmesi.....	81
3.1.3.1 Membranların özellikleri.....	81
3.1.3.2 Membranların hazırlanması	82
3.1.3.3 Membranların temizlenmesi	83
3.2 Çalışma Kapsamında Kullanılan Üretim Atıksuyunun Özellikleri	84
3.2.1 Toplam çözünmüş katı madde (TÇM).....	86
3.2.2 Tuzluluk.....	88
3.2.3 İletkenlik	90
3.2.4 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ).....	92
3.3 Analiz Yöntemleri	94
3.3.1 Sıcaklık, pH ve oksidasyon redüksiyon potansiyeli (ORP)	95
3.3.2 Askıda katı madde (AKM)	95
3.3.3 Uçucu askıda katı madde (UAKM)	95
3.3.4 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ).....	95
3.3.5 Yağ-gres.....	96
3.3.6 Toplam petrol hidrokarbonları (TPH).....	96
3.3.7 Respirometre analizi	96
3.3.8 Partikül boyut dağılımı analizi.....	97
3.3.9 Gram boyama.....	98
3.3.10 Moleküler teknikler kullanılarak mikroorganizmaların tanımlanması ..	98
3.3.10.1 Numune saklama.....	98
3.3.10.2 DNA ekstraksiyonu.....	99
3.3.10.3 Denatüre gradyan jel elektroforez (DGJE)	103
4. DENEYSEL SONUÇLAR.....	107
4.1 MBR Sistemi ile Yapılan Ön Arıtma Sonuçları	107
4.1.1 Sistem giriş atıksuyunun TÇM, tuzluluk, iletkenlik konsantrasyonları.	107
4.1.2 KOİ giriş-çıkış konsantrasyonları	108
4.1.3 Sistem içerisindeki AKM Ve UAKM konsantrasyonları	109
4.1.4 Sistem içerisindeki AKM/UAKM oranı	111
4.1.5 MBR sistemin F/M oranları	111
4.1.6 Respirometre sonuçları	114
4.1.7 Sistemin basınç değerleri	115
4.2 MBR Sistemin Değişik Tuzluluk ve Koi Konsantrasyonunda İşletildiği Aşamalar.....	116

4.2.1 MBR sistemin yüksek KOİ ve düşük tuzluluk konsantrasyonu ile işletildiği aşama.....	116
4.2.2 MBR sistemde kademeli olarak tuzluluk konsantrasyonunun arttırıldığı aşama.....	119
4.2.3 MBR sistemin yüksek tuzluluk ve düşük Koi konsantrasyonunda işletildiği aşama.....	122
4.2.4 MBR sistemin tekrar düşük tuzluluk konsantrasyonunda işletildiği aşama.....	124
4.3 MBR sistemde moleküler teknikler kullanılarak yapılan mikrobiyolojik çalışmalar	128
5. SONUÇLAR	135
5.1 Membran Biyoreaktör Sisteminde Yapılan Çalışmalar.....	135
KAYNAKLAR	139
ÖZGEÇMİŞ.....	143

KISALTMALAR

AKM	: Askıda Katı Madde
BAF	: Biyolojik Havalandırılmalı Filtre
DAF	: Çözünmüş Hava Flotasyonu
DGJE	: Denatüre Gradyan Jel Elektroforez
HBS	: Hidrolik Bekletme Süresi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MBR	: Membran Biyoreaktör
MCE	: Karışık Selüloz Ester
MF	: Mikro-filtrasyon
OTH	: Oksijen Tüketim Hızı
TO	: Ters Osmoz
TPH	: Toplam Petrol Hidrokarbonları
UF	: Ultra-filtrasyon

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1:	Doğalgazın Özellikleri	11
Çizelge 2.2:	Gaz yakılmasıyla oluşan emisyonunda bulunan PAH konsantrasyonları.....	13
Çizelge 2.3:	Üretim atıksuyunda ve deniz suyundaki temel inorganik bileşikler (mg/L).....	16
Çizelge 2.4:	Kuzey Denizi Ülkeleri'nde petrol ve doğal gaz üretim sahalarında oluşan atıksuların aromatik bileşik konsantrasyonları (OGP, 2002)..	17
Çizelge 2.5:	Üretim atıksuyunda aromatik hidrokarbonların ortalama konsantrasyonları (µg/L).	20
Çizelge 2.6:	Oseberg C Petrol Üretim Sahası üretim atıksularında aromatik hidrokarbon bileşiklerinin konsantrasyonu.	20
Çizelge 2.7:	Üretim atıksuyu ile ilgili Trakya Bölgesi'nde yapılmış çalışmalar....	22
Çizelge 2.8:	Farklı üretim atıksularının karakterizasyonu.....	23
Çizelge 2.9:	Üretim atıksuyu ve deniz suyundaki iz element konsantrasyonları. ...	24
Çizelge 2.10:	Petrol ve gaz sahası sularında sık karşılaşılan mikroorganizma türleri.	26
Çizelge 2.11:	Üretim atıksuyunda bulunan PAH konsantrasyonları (mg/L).....	33
Çizelge 2.12:	Su ortamında toksik etkiye neden olabilecek minimum PAH konsantrasyonları.....	38
Çizelge 2.13:	Aromatik hidrokarbonların akut ve kronik toksisite seviyeleri.....	39
Çizelge 2.14:	ABD'de 1995 yılında kara işletmelerindeki üretim atıksularının bertaraf yöntemleri.	40
Çizelge 2.15:	SKKY Çizelge 11.03 Petrol Sanayii (Hidrokarbon üretim tesisleri). .	42
Çizelge 2.16:	Çin'de belirli parametreler için uygulanan deşarj limitleri.	43
Çizelge 2.17:	Farklı anlaşmalarda yağ parametresi için belirlenen deşarj limit değerleri.	43
Çizelge 2.18:	Farklı ülkelerin yağ parametresi için belirlenen deşarj limit değerleri.....	43
Çizelge 2.19:	ABD'de Kıyı Şeridi için Deşarj Limitleri (Veil ve diğ., 2004).....	45
Çizelge 2.20:	Denizdeki Petrol ve Doğalgaz Tesisleri için Deşarj Limitleri (Tellez ve diğ., 2002).	46
Çizelge 2.21:	Tıkanma ve korozyon oluşturma yönünden su özelliklerinin önemi. .	47
Çizelge 2.22:	Üretim atıksuyunda uygulanan temel işlemler ve uygulamaları (Hayes ve Arthur, 2004).	49
Çizelge 2.23:	Üretim atıksuyunun 1. kademe arıtımını (Askıda katı madde giderimi) sağlayan prosesler (Hayes ve Arthur, 2004).....	49
Çizelge 2.24:	Üretim atıksuyunun 2. kademe arıtımını (Çözülmüş organiklerin giderimi) sağlayan prosesler (Hayes ve Arthur, 2004).....	50
Çizelge 2.25:	Tuzluluk giderme veya konsantre etme amaçlı üretim atıksuyu arıtma prosesleri (Hayes ve Arthur, 2004).	51
Çizelge 2.26:	Çeşitli atıksu arıtma proseslerine ait çamur üretimleri.....	58

Çizelge 2.27: Çeşitli MBR sistemler için spesifik akı düşüş hızı.	63
Çizelge 2.28: Yüksek tuzluluğun klasik aktif çamur sistemlerine olumsuz etkileri..	67
Çizelge 2.29: Klasik aktif çamur sistemi ile membran biyoreaktörlerin “refinery” atıksuları için işletme parametrelerinin karşılaştırılması.	71
Çizelge 2.30: Konvansiyonel aktif çamur sistemleri ile MBRs’lerin işletme şartları (ATS, 2009).	72
Çizelge 3.1: Reaktörler için kullanılan atıksu kaynağı, besleme hacmi, besi elementi ve aşı kaynağı.	74
Çizelge 3.2: MBRs için işletme planı.	80
Çizelge 3.3: MF membranın teknik özellikleri.	81
Çizelge 3.4: Ölçülen parametreler, numuna saklama koşulları ve süresi.	85
Çizelge 3.5: Trakya bölgesinden alınan yıllık üretim atıksu miktarlarına göre kuyulardan alınacak atıksu oranları	86
Çizelge 3.6: Aylara göre farklı kuyulardan alınan numunelerde ortalama TÇM konsantrasyonları (g/L) ve standart sapma değerleri.	87
Çizelge 3.7: Aylara göre farklı kuyulardan alınan numunelerde ortalama tuzluluk konsantrasyonları (ağırlıkça %) ve standart sapma değerleri	89
Çizelge 3.8: Aylara göre farklı kuyulardan alınan numunelerde ortalama iletkenlik değerleri (mS/cm) ve standart sapma değerleri.	91
Çizelge 3.9: Aylara göre farklı kuyulardan alınan numunelerde ortalama KOİ konsantrasyonları (mg/L) ve standart sapma değerleri.	93
Çizelge 3.10: Atıksuda karakterizasyon ve arıtılabilirlik çalışmaları kapsamında ölçülen parametreler, analiz yöntemleri ve analizlerde kullanılan cihazlar.	94
Çizelge 3.11: Moleküler analizler için MBR reaktörlerinden alınan numunelerin listesi.	99
Çizelge 4.1: MBR sistemi işletme parametreleri.	113
Çizelge 4.2: OTH profilleri doğrultusunda hesaplanan Parametreler (20 °C).	114
Çizelge 4.3: DGJE analizinde bulunan türlerin tanımlanması.	132

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1:	Farklı Petrol Örnekleri.....	4
Şekil 2.2:	Klasik bir petrol rezervuarı (Url-3).	5
Şekil 2.3:	Petrol ve doğalgaz oluşum adımları (Url-4).....	5
Şekil 2.4:	Petrol strüktür yapıları (petrol kapanları): a) Antiklinal kapanı, b) Fay Kapanı, c)Tuz Domu Kapanı (Url-3).	6
Şekil 2.5:	Petrol oluşumu (TPAO Araştırma Merkezi Eğitim Yayınları, 1993).	8
Şekil 2.6:	Petrol ve doğalgaz üretim sahası proses akım şeması (TPAO Petrol ve Doğal gaz Üretiminde Korozyon ve Kontrolü Kurs Notları, 2008).....	12
Şekil 2.7:	Üretim atıksuyu bileşiminin şematik gösterimi.	15
Şekil 2.8:	Üretim atıksuyundaki aromatik bileşikler.	18
Şekil 2.9:	Kuzey Denizi üretim atıksularında BTEX.	18
Şekil 2.10:	Kuzey Denizi'nde oluşan üretim atıksularında NPD dağılımı.	18
Şekil 2.11:	Üretim atıksuyunda PAH dağılımı.	19
Şekil 2.12:	Kuzey Denizi'nde bulunan petrol işletmelerinde oluşan üretim atıksuyunda bulunan PAH'ların tekil bazda dağılımı.	19
Şekil 2.13:	Kuzey Denizi'nde üretim atıksuyu yağ içeriği ve miktarlarının yıllara göre değişimi.	21
Şekil 2.14:	Arıtılan üretim atıksuyunun değerlendirilmesi (Arnold ve diğ., 2004)..	41
Şekil 2.15:	Üretim atıksuyunda uygulanan genel arıtma kademeleri.	48
Şekil 2.16:	Yağ damlası boyutuna uygun arıtma metotları (Kajitvichyanukul vd., 2006).....	53
Şekil 2.17:	Oluklu levha tipi ayırıcı.....	54
Şekil 2.18:	Petrol üretim atıksuyu arıtımı için kurulmuş laboratuvar ölçekli ters osmoz sistemi (Patel, 2004)..	55
Şekil 2.19:	a) Ayrı filtrasyon ünitesi ile side-stream MBR, konsantre akım biyoreaktör içine geri devrettirilmektedir; (b) Batık MBR, filtrasyon ünitesi biyoreaktörün içindedir.....	58
Şekil 2.20:	Membran biyoreaktör prosesine ait akış şeması.....	60
Şekil 3.1:	Arıtılabilirlik çalışması için kurulan ardışık kesikli reaktörler.	73
Şekil 3.2:	Membran biyoreaktör (MBR) sistemi.	76
Şekil 3.3:	Laboratuvar ölçekli membran biyoreaktör sistemi üniteleri (devamı)... ..	77
Şekil 3.4:	MBR şematik akım şeması.....	78
Şekil 3.5:	Deneysel çalışmalarda kullanılan MF membranın görünümü.	81
Şekil 3.6:	Membran yapımı adımları.	82
Şekil 3.7:	Yıkama öncesi ve yıkama sonrasındaki membranların görünümü.	84
Şekil 3.8:	Numune alımı.	85
Şekil 3.9:	Aylara göre farklı kuyulardan alınan numunelerde TÇM konsantrasyonlarının değişimi.....	88
Şekil 3.10:	Aylara göre farklı kuyulardan alınan numunelerde tuzluluk konsantrasyonlarının değişimi.....	90
Şekil 3.11:	Aylara göre farklı kuyulardan alınan numunelerde iletkenlik değerlerinin değişimi.....	92

Şekil 3.12: Aylara göre farklı kuyulardan alınan numunelerde KOİ konsantrasyonlarının (mg/L) değişimi (SKKY std = 250 mg/L).	94
Şekil 3.13: Respirometre cihazının bölümleri	97
Şekil 3.14: Respirometre cihazının genel görünümü.	97
Şekil 3.15: Gram boyamada kullanılan cihaz ve hazırlanan preaparat örneği.	98
Şekil 3.16: DNA ekstraksiyonu.	99
Şekil 3.17: DNA ekstraksiyonunda kullanılan mekanik parçalayıcı (bead beater).	100
Şekil 3.18: PZR numune hazırlama kabini.	101
Şekil 3.19: PZR amplifikasyonunda kullanılan BioRAD Mycycler.....	102
Şekil 3.20: PZR ürünlerinin agarose jel elektroforeze yüklenmesi.	102
Şekil 3.21: PZR yüklü agaroz jelin BioRad cihazında görüntülenmesi.	103
Şekil 3.22: Poliakrilamit jelin gradyan oluşturuçu sistem ile dökülmesi (DCode System, BioRad, Hercules, CA).	103
Şekil 3.23: DGJE için kullanılan elektroforez cihazı.	104
Şekil 3.24: DGJE jelinin boyanmasında kullanılan çalkalayıcı.	105
Şekil 4.1: MBR sistemin beslendiğı üretim atıksuyunun TÇM, iletkenlik, tuzluluk değerleri.	107
Şekil 4.2: MBR sistemi giriş KOİ ve çıkış KOİ konsantrasyonları.	109
Şekil 4.3: MBR sistemi AKM ve UAKM konsantrasyonları.	110
Şekil 4.4: MBR sistemi, AKM ve UAKM oranları.	111
Şekil 4.5: MBR sistemine ait oksijen tüketim hızı ve KOİ giderimi sonuçları.	114
Şekil 4.6: MBR sistemi basınç değişim grafiğı.	115
Şekil 4.7: Birinci aşama MBR sistemde arıtma öncesi ve sonrası TPH dağılım grafikleri.	116
Şekil 4.8: Birinci aşama MBR sistemin gram boyama çalışmaları.	117
Şekil 4.9: Birinci aşama MBR sistem içerisindeki aktif çamur yapısında yapılan partikül boyut dağılım analizi grafikleri.	118
Şekil 4.10: İkinci aşama MBR sistemde arıtma öncesi ve sonrası TPH dağılım grafikleri.	119
Şekil 4.11: İkinci aşama MBR sistemin gram boyama çalışmaları.	120
Şekil 4.12: İkinci aşamada MBR sistem içerisindeki aktif çamur yapısında yapılan partikül boyut dağılım analizi grafikleri.	121
Şekil 4.13: Üçüncü aşama MBR sistemde arıtma öncesi ve sonrası TPH dağılım grafikleri.	122
Şekil 4.14: Üçüncü aşama MBR sistemin gram boyama çalışmaları.	123
Şekil 4.15: Üçüncü aşamada MBR sistem içerisindeki aktif çamur yapısında yapılan partikül boyut dağılım analizi grafikleri.	124
Şekil 4.16: Dördüncü aşama MBR sistemde arıtma öncesi ve sonrası TPH dağılım grafikleri (devamı).	125
Şekil 4.17: Dördüncü aşama MBR sistemin gram boyama çalışmaları.	126
Şekil 4.18: Dördüncü aşamada MBR sistem içerisindeki aktif çamur yapısında yapılan partikül boyut dağılım analizi grafikleri (devamı).	128
Şekil 4.19: MBR sisteminin aşamalı olarak bakteri popülasyonuna ait V6-V8 DNA bölgesinin karşılaştırılmasından elde edilen DGJE profili ve dendogramı.	129

YÜKSEK VE DÜŞÜK TUZ KONSANTRASYONU İÇEREN PETROL ÜRETİM ATIK SUYU İLE İŞLETİLEN MEMBRAN BİYOREAKTÖR SİSTEMİNİN PERFORMANSI VE MİKROORGANİZMA POPÜLASYON DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Günümüzde evsel ve endüstriyel atıksu arıtımında konvansiyonel aktif çamur sistemlerin yerini hızlı bir şekilde Membran Biyoreaktör sistemi (MBR) almaya başlamıştır. MBR sistemlerinde ultra- veya mikro-filtrasyon membranları kullanılarak biyokütlenin reaktör içerisinde daha yoğun kalması sağlanmaktadır. Ayrıca toksik atıksuların arıtımında etkili bazı özel mikroorganizma türlerinin reaktör içerisinde tutulmasının gerektiği durumlarda oldukça etkin bir arıtma sağlamaktadır.

Bu çalışmanın amacı; değişik tuzluluk konsantrasyonlarına sahip üretim atıksuyu ile işletilen Membran biyoreaktör sisteminde biyokütle içerisindeki mikroorganizma türlerinin değişimlerinin incelenmesidir ve MBR sistem performansının değişik koşullar altında değerlendirmesidir. Bu amaçla, petrol ve doğalgaz üretim sahasından alınan üretim atıksuyunun laboratuvar ölçekli MBR sisteminde, tuzluluğun düşük olduğu, tuzluluğun kademeli olarak arttırıldığı, tuzluluğun yüksek olduğu ve tuzluluğun tekrar düşürüldüğü 4 aşama ile ön arıtıma çalışması yapılmıştır. MBR sisteminde yapılan çalışmalarda kirlilik yükünü belirlemek amacıyla “Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)” ve “Toplam Petrol Hidrokarbonları (TPH)” parametreleri, sistem işlerliğini gözlemlemek amacıyla “Askıda Katı Madde (AKM)” ve “Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM)” parametreleri incelenmiştir. MBR sistemi, farklı günlük KOİ yüklemeleri ve farklı biyokütle konsantrasyonlarında işletilmiş ve 30 günlük çamur yaşı uygulanmıştır. Ayrıca MBR içerisindeki biyokütlenin incelenmesinde gram boyama çalışmaları, partikül boyut analizi ve mikrobiyolojik analizler yapılmıştır.

INVESTIGATION OF MICROORGANISM POPULATION CHANGING AND PERORMANCE OF MBR SYSTEM OPERATED WITH HIGH AND LOW SALINITY CONTAINS OIL WASTEWATER

SUMMARY

Membrane bioreactor system (MBR); has begun to take in place of conventional activated sludge quite fast in treatment of domestic and industrial wastewaters. MBR system enable biomass to remain within the reactor by using ultrafiltration or microfiltration membranes. MBR systems provide an effective treatment efficiency when high quality effluent is wanted or some special microorganisms are wanted to stay in reactor, in wastewaters with high pollution and toxic.

Aim of this study, assessment of system performance in different conditions and investigation microorganisms population changing in the biomass by MBR operated with oil produced waste water that has different salinity concentrations. For this purpose a lab-scale MBR system is used for pretreatment of produced water which contains low salinity concentration, increased salinity concentration, high salinity concentration and decreased salinity concentration stages. MBR system has four basic stages about different salinity concentrations. “Chemical Oxygen Deman (COD)” and “Total Petroleum Hydrocarbon (TPH)” parameters are examined to observe the pollution load, “Mixed Liquor Suspended Solids (MLSS)” and “Mixed Liquor Volatile Suspended Solids (MLSS)” parameters are investigated to observe the persistence of the system. The fouling of the membrane are investigated by the pressure variation. MBR system is operated with daily different COD loadings and biomass concentrations. System is operated with 30 days of sludge retention time. Gram staining, microbiyologic analysis and particulate size distribution are examined to investigation of biomass in MBR system.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Günümüzde üretilen atıksu miktarının artması ve arazinin yetersizliği ile birlikte gittikçe daha sıkı hale getirilmekte olan çevre yasaları doğrultusunda, atıksu arıtımında biyoteknolojik proseslerde de gelişme meydana gelmektedir.

Günümüzde uygulanan klasik biyolojik arıtma yöntemleri hidrokarbon giderimi açısından verimli çalışmamaktadır (Scholz and Fuchs, 1999). Bu bileşiklerin biyolojik olarak ayrışabilirliği oldukça düşüktür, ancak buna alternatif olarak kullanılan fiziksel arıtma yöntemiyle de gerçek bir yıkım (degradation) gerçekleşmez sadece zenobiyotik maddelerin yer değiştirmesi meydana gelir.

Günümüzde yüksek tuzluluğa sahip atıksuları arıtan birçok arıtma tesisinde yüksek tuzluluktan kaynaklanan teknik sorunlar temiz su ile yapılan seyreltmelerle aşılmaktadır. Ancak buna rağmen, endüstrilerin temiz su tüketimini azaltmalarına yönelik yapılan kısıtlamalardan dolayı bu uygulamanın sürdürülebilirliği yoktur (Dan, 2001).

Son yıllarda petrol ve gaz üretiminde oldukça büyük bir artış meydana gelmiştir. Bunun sonucunda yüksek tuzluluk ve çeşitli organik kirleticiler bulunduran atıksuyun ortaya çıkması sonucunda çevresel risk de artmıştır.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu tez çalışmasının amacı hidrokarbon ve tuzluluk içeriği yüksek olan atıksularının MBR sistem arıtımı, ayrıca yüksek tuzluluk konsantrasyonun biyokütle ve mikroorganizma türleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu sebeple, laboratuvar ölçekli sistemde, Trakya petrol üretim sahalarından alınan atıksular ile deneyler yapılarak, hidrokarbonların membran biyoreaktörlerle (MBR) giderim verimleri araştırılmış ve biyokütlenin değişimleri incelenmiştir.

Birinci bölümde, çalışmanın anlam ve önemi vurgulanarak, amaç ve kapsam verilmiştir.

İkinci bölümde, çalışılmış olan atıksuya ait özellikler, genel bilgiler, üretim atıksuyunun çevresel etkileri ve deşarj standartlarından genel olarak aktif çamur yapısından bahsedilmiş, literatür taraması yapılarak uygulanmış olan mevcut arıtma yöntemleri ortaya konulmuştur. Ayrıca MBR sistemi ve klasik biyolojik arıtma sistemleri hakkında genel bilgi verilmiştir.

Üçüncü bölümde, deneysel çalışmalarda kullanılan deney düzenekleri, kullanılan atıksuyun özellikleri, uygulanan analiz yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir.

Dördüncü bölümde ise yapılan deneysel çalışmalara yer verilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler uygun Çizelge ve grafikler yardımı ile gösterilmiştir ve yorumlanmıştır.

Beşinci bölümde ise, deneysel çalışmaların genel bir değerlendirilmesi yapılmış ve sonuçlara yer verilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Petrol ve Doğalgaz ile İlgili Genel Bilgiler

2.1.1 Petrol ve doğalgazın tanımı

Yerkürede, gözenekli kayalar içerisinde ölmüş canlılardan kaynaklanan organik maddelerin biyolojik, kimyasal ve fiziko-kimyasal etkenlerle hidrokarbonlara dönüşmesi ile oluşan karmaşık yapılu maddelere petrol adı verilmektedir. Hidrokarbonlar oluştukları ortamın koşullarına, fiziksel yapısına ve moleküler yapısına bağlı olarak katı, sıvı ve gaz halinde bulunabilmektedirler. Hidrokarbonlar katı, sıvı ve gaz olmasına bağlı olarak sırasıyla asfalt-asfaltit (zift ya da katran olarak da isimlendirilmektedir), ham petrol ve doğalgaz olarak adlandırılmaktadır. Ham petrol ağırlıklı olarak karbon ve hidrojen atomlarından oluşmakla beraber, bu maddelerin haricinde bünyesinde azot, kükürt, oksijen, nikel, vanadyum ve diğer elementleri de bulundurmaktadır. Petrol yapısında bulunan hafif hidrokarbonları kaybederek daha ağır hidrokarbonların baskın olduğu bir yapıya dönüşebilir ve bu sebeple doğada yarı katı ve katı halde bulunabilmektedir. Petrol bileşenleri, bulundukları kaynak kayalar içerisinde kayalardaki kılcal damarlar ve gözenekler içerisinde su hareketleri ve/veya yer altındaki fiziksel koşullara bağlı olarak taşınmaktadırlar. Taşınan hidrokarbonlar kaba taneli, gözenekli yapıdaki kayalara yerleşirler bu kayalara rezervuar kayası (hazne kayası), bu alanlara ise petrol rezervuarı denir (Tissot ve Welte,1984). Şekil 2.1’de farklı bölgelere ait petrol örnekleri verilmiştir.

Dünyada kullanılan bir diğer önemli enerji kaynağı ise doğalgazdır. Doğalgazın büyük bir kısmını (yaklaşık %95) metan, geri kalan kısmını ise düşük miktarda etan, propan, bütan ve karbondioksit oluşturmaktadır. Doğalgaz da petrol gibi yeraltından çıkarılmakta ve yeraltında genelde petrol ile birlikte bulunmaktadır. Doğalgaz içerisinde kükürt ve kükürt içerikli maddeler bulunmadığından, kükürt dioksit gibi zehirli gazlar açığa çıkmamaktadır.



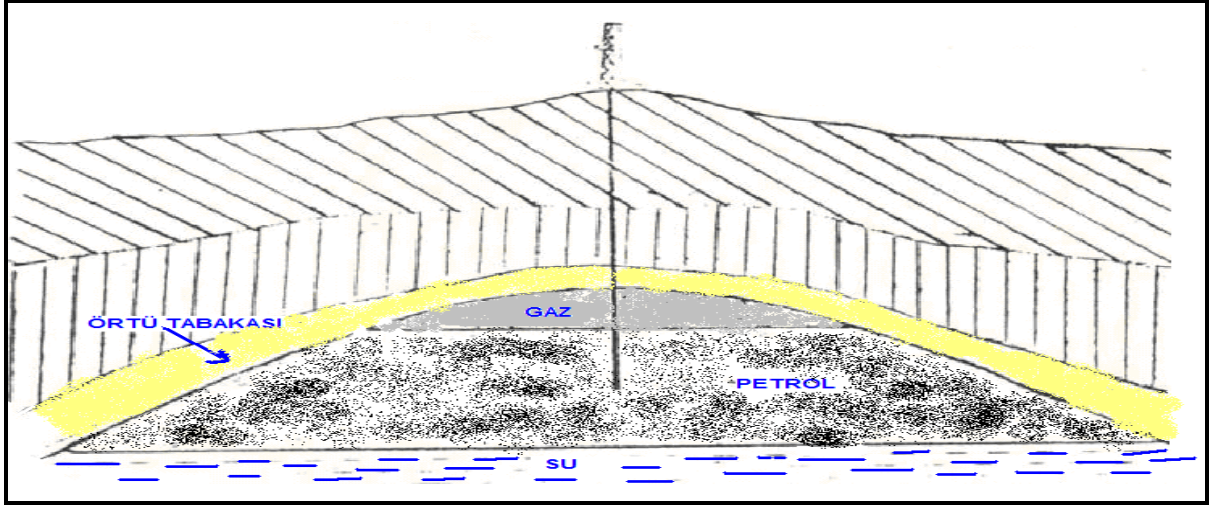
Şekil 2.1: Farklı Petrol Örnekleri.

2.1.2 Petrol ve doğalgazın oluşumu ve özellikleri

Petrolü meydana getiren tüm doğal hidrokarbonlar organik maddelerin bozunmasından oluşmuşlardır. Kum, çakıl, çamur ve çeşitli canlı kalıntıları akarsu, rüzgar vb. dış etkenlerle havzalara taşınarak su diplerinde tabakalar halinde kalınlaşan çökelekleri oluşturmuşlardır. Taşınan maddelerle beraber bu ortamda yaşayan ve ölen canlılar da (başlıca alg ve bakteriler) bu malzemeye karışmaktadır. Çökelen yeni tabakaların etkisi ile altta kalan tabakalar sertleşerek kaya haline dönüşmüşlerdir. Bu arada çamurlara karışan canlı kalıntılarının içerdiği karmaşık hidrojen ve karbon molekülleri jeolojik zaman içerisinde, ısı ve basınç etkisiyle parçalanıp hidrokarbonları oluşturmuştur. Bu sebeple ham petrol ve doğal gaz, kömürle birlikte “*fosil yakıtlar*” olarak bilinmektedir (URL-2).

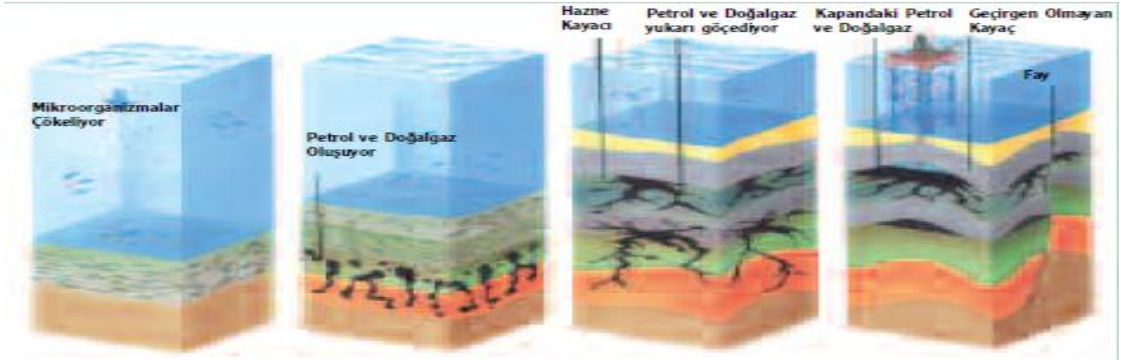
Doğalgaz da petrol gibi doğada kendiliğinden oluşmaktadır. Doğalgaz, milyonlarca yıl önce yaşamış bitki ve hayvan artıklarının zamanla yeryüzü kabuğunun derinliklerine gömülüp kimyasal ayrıma uğraması sonucu ortaya çıkmaktadır. Organik madde olarak bilinen bu bitki ve hayvan artıkları doğal süreçler sonucu göl ve okyanuslarla taşınıp, dibe çökerek çamur ve kumla kaplanarak kayalaşmıştır. Giderek daha derine gömülen bu organik maddeler, basınç, sıcaklık, bakteri ve radyoaktivitenin etkisiyle ayrılarak doğalgazı oluşturmuştur.

Petrol yer altında rezervuar denilen kumtaşları veya kireçtaşları içerisinde bulunur. Şekil 2.2’de tipik bir petrol rezervuarı görülmektedir (Url-3).



Şekil 2.2: Klasik bir petrol rezervuarı (Url-3).

Ana kaya içerisinde meydana gelen petrol, zamanla üstüne yığılan yeni tabakaların basıncı ve yer kabuğunda meydana gelen çeşitli hareketlerin etkisi altında, sıkışmakta ve daha bol gözenekli bulunan tabakalara doğru geçmektedir. Pek çok fiziksel ve kimyasal olayların da rol oynadığı bu harekete “göç etme” veya “migrasyon” denmektedir. Petrolün migrasyonu, petrolün daha ileriye gidemeyip de toplandığı yere kadar devam eder. Petrol için son durak yeri, petrolün sondaj yapılarak çıkarıldığı yerdir ve buraya “haznekaya” denmektedir (Url-4). Ekonomik değeri olan petrol ancak haznekayadan elde edilmektedir.



Şekil 2.3: Petrol ve doğalgaz oluşum adımları (Url-4).

En iyi haznekaya (rezervuar kaya) kum, kumtaşı ve kalkerler olarak bilinmektedir. Bu kayalarda fazla miktarda gözenek mevcuttur. Gözenek hacmi bütün taş hacminin % 45'i kadar olabilmektedir. Bu da porozitesi en fazla olan taşlar içerisinde petrolün toplanması durumunda, kayaç hacminin en fazla %45'i kadar petrol toplanabileceğini göstermektedir. Gerçekte bu oran çok daha düşüktür. Örneğin; %10-15 oranında porozitesi bulunan kireçtaşları ve kumtaşları içinden petrol çıkarılmaktadır. Porozitesi yüksek olan her kaya veya kayaç her zaman iyi bir

rezervuar kayayı teşkil etmemektedir. Örneğin, sünger taşının porozitesi yüksek olmasına rağmen boşluklar arasında geçirgenlik olmadığı için iyi bir rezervuar kaya değildir (Url-3).

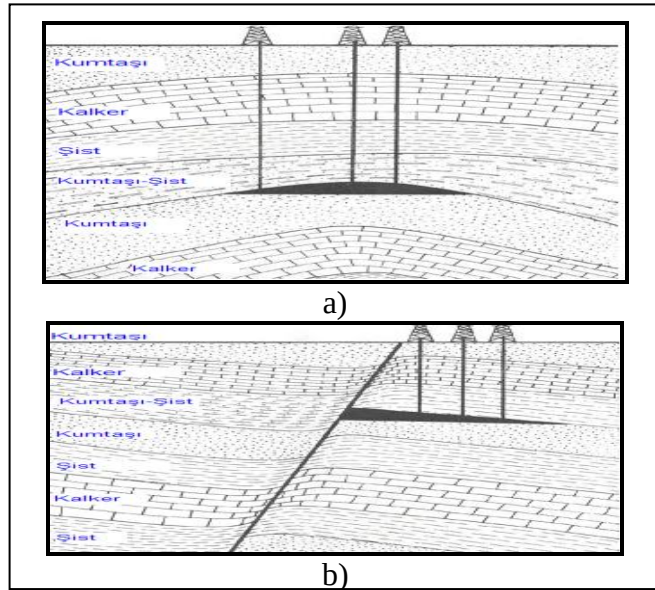
Bir petrol rezervuarı üç kısımdan oluşmaktadır:

- Rezervuar kaya
- Rezervuar boşlukları veya porozitesi
- Rezervuar kapanı veya petrol strüktürü

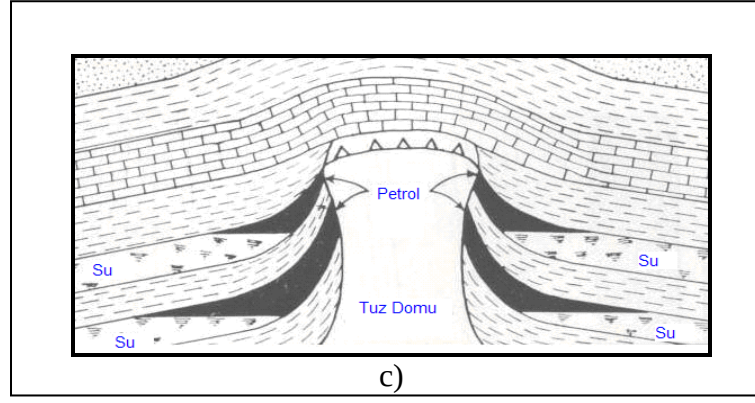
Petrolü toplu halde içinde tutan ve aynı zamanda koruyan özel yapılara “*strüktür*” adı verilmektedir. Petrolün içinde toplandığı strüktür yapıları (petrol kapanları) şu şekillerde oluşmaktadır:

- Tektonik olaylar neticesinde
- Stratigrafik (tabakalaşma) olayları sonucunda

En önemli kapanlar, tektonik kaynaklı olanlardır. Bu kapanlar tektonik olaylar sonucu oluşmakta ve bu olaylar yer kabuğunu kıvrımlı (fay, horst, graben) hale sokarak, petrolün toplanması için bol gözenekli yapılar meydana getirmektedir. Stratigrafik kapanların meydana gelişi ise denizlerin karalara hücum etmesi (transgresyon) veya geri çekilmesi (regresyon) olaylarıyla yakından ilgilidir. Pek çok çeşidi bulunan strüktür yapılarından en önemli olanları Şekil 2.4’te görülmektedir.



Şekil 2.4: Petrol strüktür yapıları (petrol kapanları): a) Antiklinal kapanı, b) Fay Kapanı, c) Tuz Domu Kapanı (Url-3).

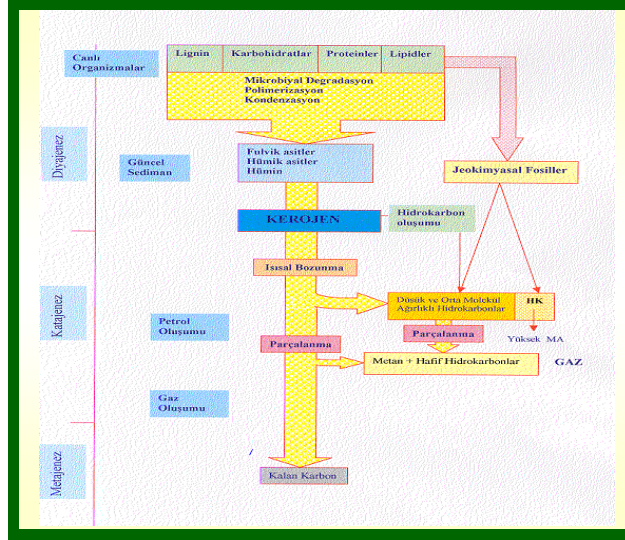


Şekil 2.4:Petrol strüktür yapıları (petrol kapanları): a) Antiklinal kapanı, b) Fay Kapanı, c)Tuz Domu Kapanı (Url-3) (devamı).

Farklı yerlerden çıkarılan petrollerin elementel analizlerinin birbirinden farklı olmamasına karşın değişik hidrokarbon grupları içermeleri ve petrolün çoğu zaman doğal gazla birlikte bulunması, tek bir kuram ile petrolün oluşumunun kolayca açıklanamayacağını göstermiştir. Engler Kuramı'na göre petrol dört ana bölümde incelenebilecek bir süreç sonunda oluşmaktadır.

- Birinci Basamak: Denizlerde yaşayan balık, yosun, plankton vb. canlıların ölüp gömülmesi. Bu basamak biyolojik oluşum (biyogenesis) olarak tanımlanmaktadır.
- İkinci Basamak: Katı organik maddelerin katalitik yollarla protopetrol ya da mikropetrol olarak adlandırılan sıvıya dönüşmesi. Bu basamak katalitik oluşum (katagenesis) olarak tanımlanmaktadır.
- Üçüncü Basamak: Oluşan sıvının ilk olduğu yatak ya da rezervuardan hareket edip son rezervuarına ulaşması. Bu basamağa hareket basmağı da denmektedir.
- Dördüncü Basamak: Protopetrolün bileşiminin son rezervuarında değişmesi ve petrol haline gelmesi.

Bu kuramın yanında, magmadaki erimiş demirin katalizlediği buhar ve benzeri tepkimeler sonucunda CO ve H₂ olduğu, bunların da yine yerkabuğunda nikel ve kobalt içeren minerallerin katalizlenmesi sonucunda Fischer-Tropsch türü sentezleri oluşturarak petrolü meydana getirdiğini ileri süren önemli bir tez daha Rus bilim adamları tarafından öne sürülmüştür (Kuleli, 1981). Şekil 2.5'te petrol oluşumu şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.5: Petrol oluşumu (TPAO Araştırma Merkezi Eğitim Yayınları, 1993).

Petrol üretimi ise arama, sondaj, kuyu tamamlama, üretim ve ayrıştırma süreçlerinden oluşmaktadır.

Denizlerin ve göllerin dibine çökelen tortularda önce yoğun bir bakteri etkinliği gerçekleşmekte ve buradaki organik maddelerden metan, karbondioksit, azot ve azotoksit gazları oluşmaktadır. Çöktürülen altındaki tortuların gömülmesiyle bakteri etkinliği sona ermekte ve organik maddeler kerojene, kerojen de ısıl ayrışmayla petrole ve doğalgaza dönüşmektedir. 1.000 – 3.000 metre arasındaki derinliklerde ilk aşamada metan ve karbondioksit ile birlikte ham petrol oluşmaktadır. Daha derinlerde, tortulun kalınlığı ve sıcaklığı arttıkça petrolün yerini, hafif ve gaz halindeki hidrokarbonların oluşumu almaktadır. 5.000 metrenin altındaki derinliklerde molekül parçalanması kerojen artıkları ve kuru metan oluşumuna yol açmaktadır. Oluşan gaz içerdiği sıvıların ve katıların ayrıştırılması amacıyla çeşitli işlemlerden geçirilmektedir. Ayırma işlemi tamamlanınca ticari özelliklere uygun gaz elde edilmiş olmaktadır. Doğalgaz, genelde, yüzeyden binlerce metre derinde, kumtaşı gibi gözenekli kayaç katmanınca tutulmuş olarak bulunmaktadır.

Doğal gaz yer kürede dört halde bulunmaktadır:

- Serbest gaz olarak petrol rezervuarındaki ham petrolün üzerinde
- Petrol yatağında ham petrolün içinde erimiş gaz halinde
- Petrol yatağında ham petrol yoksa kapanda biriken suyun içinde
- 2.000 m'den daha derin rezervuarlarda basınç altında sıvılaşmış halde

Pik tüketim dönemlerinde kullanmak, stratejik miktarları elde bulundurmak ve boru hatlarıyla ulaşılmayan noktalarda kullanım sağlamak amacıyla doğalgaz yeraltı depolama sistemi geliştirilmiştir. Boşalmış petrol ve gaz hazneleri doğalgaz depoları olarak kullanılabilir.

Doğalgaz, boru hatlarıyla ve yüksek basınç altında taşınabilir olması özelliğiyle ekonomik bir enerji alternatifi olarak dikkat çekmektedir. Bugünkü teknoloji ile, doğalgazın atmosferik basıncın 80 katı basınçta 140 cm çaplı borularla 6.000 km uzaklıklara taşınması mümkündür. 6.500 km'nin üzerindeki taşımalar için sıvılaştırma yolu kullanılmaktadır.

Petrolün özellikleri

Ham petrol başlıca sıvı hidrokarbonlarla, değişen oranlarda çözünmüş gazlardan, katranlardan ve katkı maddelerinden oluşmaktadır. Petrol genel olarak sudan hafiftir. Ham petrolün fiziksel özellikleri geniş aralıkta değişebilmektedir. Petrol suda çözünmemekte; fakat benzen, alkol, eter, aseton gibi kimyasal maddeler içerisinde erimektedir. Petrol yataklarında, petrol ile suyun temas halinde bulunduğu yerlerde su ile petrol, belirli oranda karışmış bir emülsiyon halinde bulunmaktadır (-2).

Petrolün yoğunluğu, kimyasal bileşimine ve viskozitesine göre değişmektedir. En hafif olarak bilinen Rus petrolünün özgül ağırlığı 0,650 g/cm³ ve en ağır olarak bilinen Meksika petrolünün özgül ağırlığı ise 1,080 g/cm³'tür. Petrolün viskozite değeri çok önemlidir. Çünkü bu değer petrolün özellikle boru hattı içerisindeki akışkanlığını göstermektedir. Viskozite değeri yüksek olan petrol boru içerisinden zor akarken, viskozite değeri düşük olan ise daha kolay akmaktadır (-3).

Organik maddelerin milyonlarca yıl önce bakteriler ve doğal katalizörler etkisiyle parçalanmaları sonucu oluştuğu kabul edilen petrol çok sayıda hidrokarbon karışımından ibarettir. Tipik bir ham petrol örneği, 18 farklı hidrokarbon ailesine ait kimyasal maddeler içermektedir. Petrolün içerdiği bileşenlerin tamamının detaylı analizi oldukça zordur. Petrolün yapısının bu derece karmaşık olması, basitleştirilmiş sınıflama tekniklerinin kullanılmasını zorunlu hale getirmiştir. Petrolde bulunduğu ileri sürülen 3.000 kadar hidrokarbonun şu sınıflarda gruplanabileceği kabul edilmektedir: C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4}, C_nH_{2n-6}, C_nH_{2n-8}, C_nH_{2n-10}, C_nH_{2n-14}, C_nH_{2n-20}.

Petrolde bulunan hidrokarbonların çoğu doymuş hidrokarbonlardır. Yerel koşullara bağlı olarak petrolde karbon ve hidrojenin yanında değişik miktarlarda kükürt, azot ve oksijen ile çok az miktarda nikel, vanadyum, kurşun, arsenik vb. metallerinin tuzları da vardır. Petrolün tipik elementel analiz sonuçları aşağıda gösterilmiştir:

- C : % 82 – 87
- H : % 12 – 18
- O: % 0,1 – 7,4
- N : % 0,1 – 2,4
- S : % 0,1 – 5,5
- Çeşitli mineraller: % 0,1 – 1,2

Petroldeki önemli hidrokarbon grupları parafinler, naftenler, aromatikler ve asfaltlardır. Asfaltlar bu sayılan grupların yüksek sıcaklıkta kaynayan ve kısmen polimerleşmiş bir karışımı olduğundan temel bir hidrokarbon grubu olarak nitelendirilmemektedir (Url-3).

Doğalgazın özellikleri

Doğalgazın büyük bölümünü %90 – 96 CH₄ (metan) gazı oluşturmaktadır. Geri kalan kısmını ise %2,411 C₂H₆ (etan), %0,736 C₃H₆ (propan), %0,371 C₄H₁₀ (bütan), %0,776 N₂ (azot), %0,164 C₅H₁₂ (pentan) ve % 0,085 CO₂ (karbondioksit) oluşturmaktadır.

Doğalgazın korozif özelliği yoktur. İçten yanmalı motorlarda, yakıt olarak doğalgazın kullanılması durumunda yanma sonu sıcaklığında düşme ve NO_x emisyonlarında azalma olmaktadır. Doğalgazın kimyasal yapısının basit olması nedeniyle yanma işlemi kolaydır ve tam yanma gerçekleşmektedir. Dolayısıyla duman, is, kurum ve kül oluşturmamaktadır. Yanması en kolay, ayarlanabilen ve yanma verimliliği en yüksek olan yakıttır. Bu özelliği kullanım kolaylığı ve maliyette azalma sağlamaktadır. Karbon içeriğinin düşük olması nedeniyle atmosferde sera etkisi oluşturan ve insan sağlığı bakımından zehirleyici olan karbondioksit gazı emisyonu, katı yakıtlara göre 1/3 ve sıvı yakıtlara göre 1/2 oranındadır (-5).

Doğalgaza ait özellikler Çizelge 2.1’de verilmektedir.

Çizelge 2.1: Doğalgazın Özellikleri

Parametre	Birim	Değer
Kimyasal Formülü	-	CH ₄
Moleküler Kütle	-	16,04
Özgül Kütle (Sıvı)	kg/dm ³	0,424
Özgül Kütle (Gaz)	kg/dm ³	0,78.10 ⁻³
Isıl Değeri	Mj/kg	50,8
Isıl Değeri	Mj/L	20,8
Stokiyometrik karışım için:		
Hava/yakıt (kütlesele)	-	17,2
Hava/yakıt (hacimsel)	-	9,53
Hava/yakıt (kütlesele)	(kj/L)	3,4
Hava/yakıt (hacimsel)	(kj/L)	1
mol_{ürünler}/mol_{reaktantlar}:		
Buharlaşma ısısı	(Mj/kg)	0,509
Tutuşma sınırları	% Hacim	5-15,4
Laminar alev hızı	(m/s)	0,37
Adyabatik alev sıcaklığı	C°	1954
Difüzyon katsayısı	m ² /s	0,16
Kaynama noktası	C°	-161,3
Kendi kendine tutuşma sıcaklığı	C°	632

2.1.3 Petrol ve doğalgaz üretimleri sırasında oluşan atıklar

2.1.3.1 Üretim atıksuyu

Yeraltı petrol rezervuarları genellikle, hidrokarbonların altında bulunan doğal bir su katmanına sahiptir. Bunun yanında, petrolün yeryüzüne çıkarılması için rezervuarlara su ve buhar enjekte edilmektedir. Yüzeye petrol ve gaz ile beraber çıkan, bazı durumlarda petrolün birkaç katı olabilen bu su literatürde “*üretim suyu*” olarak adlandırılmaktadır. Çevre Mühendisliği açısından değerlendirildiğinde ve bu projenin amacına uygun olarak, proje kapsamında üretim suyu ifadesi yerine “*üretim atıksuyu*” kullanılacaktır.

Genel olarak doğalgaz kuyuları, petrol kuyularından daha az oranda su ihtiva etmektedir (API, 1997). Farklı ülkelerde yapılan çalışmalarda üretilen petrol miktarına bağlı olarak değişik miktarlarda üretim atıksuyu olduğu görülmüştür. Oluşan atıksuyun miktarı petrol çıkarma teknolojisine, rezervuar özelliklerine ve petrol çıkarma hızına bağlı olarak değişmektedir. Bazı durumlarda oluşan üretim

2.1.3.2 Atık gaz

Kıyıda uzak veya yerleşim yerlerinin çok uzağında bulunan üretim platformlarında petrol ile aynı anda çıkan doğalgazın geri kazanımı, uygun altyapı sisteminin bulunmaması veya yüksek depolama/transfer maliyetinden dolayı zor bir işlemdir. Bu durumda üretilen gaz rezervuar basıncını sağlamak için yeniden yeraltına enjekte edilmekte, platformda güç sağlamak amacıyla kullanılmakta ve yakılmaktadır. Yakılan gazın bileşimine bağlı olarak yanma verimi %64 – 82 arasında değişmektedir. Yakılan bu gazın içerisinde birçok PAH tespit edilmiştir (Alberta Research Council, 1996). Ayrıca doğal gazın yakılması veya atmosfere verilmesi, metan ve diğer hidrokarbonların etkisiyle, sera gazı oluşumuna katkıda bulunmaktadır (Sadiq ve diğ., 2002).

1996 yılında yapılan bir çalışmada üretilen gazların yakılması sonucu oluşan emisyonunda Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından öncelikli olarak belirlenen 16 PAH bileşikleri için konsantrasyonların 300 mg/m³ seviyesine kadar çıktığı saptanmıştır. Gaz yakılmasıyla oluşan PAH'ların üretim atıksuyuna geçme ihtimali oldukça kuvvetlidir. Üretim atıksuyunda bulunan toplam PAH miktarının ne kadarının gaz yakılması sonucu oluşan emisyon sırasında ortaya çıkan PAH'dan kaynaklandığını belirlemek çok zordur (Hawboldt ve Adams, 2005).

Hibernia'daki platformda 2003 yılında yaklaşık 140 milyon m³ gaz yakılmaktadır. Bu miktar üretilen toplam gazı %5'ine karşılık gelmektedir. 2001 yılı değerlerine göre Norveç'teki platformlarda yıllık yaklaşık 500 milyon m³, İngiltere'deki platformlarda yaklaşık 630 milyon m³ gaz yakılmaktadır (Davis, 1999). Yapılan çalışmalarda yakılan gazda en fazla bulunan hidrokarbonlar BTEX, stiren, etinil benzen, etil-metil benzenler, asenaften, bifenil ve floren'dir (Alberta Research Council, 1996). Gaz emisyonunda bulunan tipik PAH konsantrasyonları Çizelge 2.2'de verilmiştir (Hawboldt ve Adams, 2005).

Çizelge 2.2: Gaz yakılmasıyla oluşan emisyonunda bulunan PAH konsantrasyonları.

PAH	mg/m ³
Naftalin	99,39
Fenantren	10
Floren	21,01
Floranten	51,35
Piren	32,37
Asenaften	2,93
Asenaftilin	23,2

Çizelge 2.2: Gaz yakılmasıyla oluşan emisyonunda bulunan PAH konsantrasyonları (devamı).

Antrasen	42,11
Benzo(a)piren	1,03
Benzo(e)piren	0,71
Benz(a)antrasen	17,33
Krisen	2,12
Benzo(g,h,i)perilen	0,26

Üretim atıksuyunda olduğu gibi yakılan gaz miktarı da platformdan platforma farklılık göstermektedir.

Hawboldt ve Adams (2005) tarafından yapılan modelleme çalışmasında, kütleli açıdan değerlendirildiğinde gaz yakılması sonucu emisyonla atmosfere verilen PAH miktarının üretim atıksuyu ile deşarj edilen miktarın çok daha üstünde olduğu saptanmıştır. Ayrıca aynı çalışmada yapılan dispersiyon ve seyrelme modellemesi sonuçlarına göre, platforma yakın bölgede denizdeki PAH konsantrasyonunun havadakine göre önemli oranda daha fazla olduğu ve kirlilik kaynağından uzaklaştıkça her iki ortamdaki (deniz ve hava) PAH konsantrasyonu seviyesinin birbirine yaklaştığı saptanmıştır.

2.1.3.3 Evsel atıksular

Petrol ve doğalgaz üretim faaliyetleri sırasında personelin günlük faaliyetleri sonucunda evsel atıksular oluşmaktadır. Genellikle bu atıksuların arıtılmasında hazır paket arıtma sistemleri kurulmakta ve evsel atıksuların arıtımı sağlanmaktadır. Ülkemizdeki uygulamalarda ise, Mevzuata uygun olarak, kanalizasyon bağlantısının bulunduğu yerde kanalizasyona bağlantı yapılmakta, bulunmadığı yerde, sızdırmalı ya da sızdırmaz olarak hazırlanmış olan fosseptiklerde toplanmakta ve ilgili belediyeler aracılığı ile beldeye ait kanalizasyon sistemine taşınmaktadır.

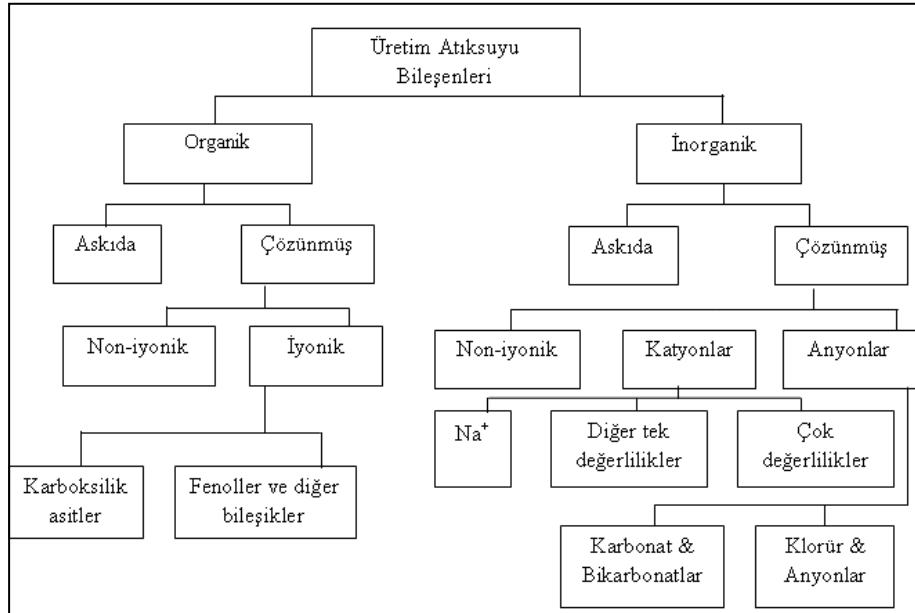
2.2 Üretim Atıksuyu Karakteristiği ve Miktarları

Üretim atıksuyunun fiziksel ve kimyasal özellikleri, bulunduğu coğrafi koşullara, üretim atıksuyunun binlerce yıl içinde bulunduğu jeolojik yapıya ve üretilen hidrokarbon cinsine bağlıdır. Üretim atıksuyunun özellikleri ve hacmi, rezervuarın yaşam süresi boyunca değişkenlik gösterebilmektedir.

2.2.1 Üretim atıksuyu karakteristiği

Petrol ve doğalgaz üretim atıksuyu; çözünebilir ve çözünmeyen olmak üzere, başta çeşitli alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, petrol geri kazanımı için kullanılan fenol, kuyu içi üretim borularında, kuyubaşından petrol- atıksu ayırıcısına giden üretim hatlarında ve atıksu enjeksiyon kuyularındaki enjeksiyon hatlarında elektrokimyasal ve mikrobiyolojik korozyon ile birikinti oluşumunu azaltmak ve önlemek için çeşitli kimyasal ürünler kullanılmaktadır. Bunlar organik, inorganik fosfonat yapılı bileşikler, düz zincirli organik aminler ve formaldehit, gluteraldehit, sodyum hipoklorit, sodyum bisülfid ve benzeri kirleticiler içermektedir. Üretim atıksuyunun tipik bileşimi Şekil 2.7’de verilmektedir.

Üretim atıksuyunun inorganik bileşimi ve bu bileşenlerin konsantrasyonları değişmekle beraber üretim atıksuyu genel olarak; sodyum, kalsiyum, magnezyum, stronsiyum, baryum, potasyum, demir gibi katyonları, karbonat, bikarbonat, klorür, bromür, sülfat, nitrat gibi anyonları ve silikat ve borat gibi yüksüz türleri içermektedir. Değişik iyon türleri yanında üretim atıksuyunda alkanlar, alkenler, alkinler, aromatikler, polinükleer aromatikler ve NSO gruplarını kapsayan hidrokarbonlar olmak üzere çok çeşitli çözünmüş organik maddeleri de içermektedir.



Şekil 2.7: Üretim atıksuyu bileşiminin şematik gösterimi.

Üretim atıksuyunda bulunan başlıca inorganik maddeler şunlardır (Tellez ve diğ., 2005):

- Toplam Çözünmüş Madde, TÇM (100 mg/L → 300.000 mg/L) → ≈ %80'i sodyum klorür
- Tuz (80.000 mg/L → 100.000 mg/L)

Üretim atıksuyundaki tuzluluk değerleri oldukça geniş aralıkta değişiklik göstermektedir. Kuzey Denizi'nde üretim atıksuyunda toplam çözünmüş tuz konsantrasyonu genellikle deniz suyundan yüksektir.

Çizelge 2.3'te temel anyonların üretim atıksuyunda ve deniz suyundaki konsantrasyonları verilmektedir.

Çizelge 2.3: Üretim atıksuyunda ve deniz suyundaki temel inorganik bileşikler (mg/L).

	Dünyada üretim atıksuyunda ortalama konsantrasyonlar (mg/L)	Kuzey Denizi'nde üretim atıksuyunda ortalama konsantrasyonlar (mg/L)	Dünyada deniz suyu ortalama konsantrasyonları (mg/L)
Bikarbonat	771	615	28
Klorür	60874	44630	19000
Sülfat	325	814	900
Sülfid	140	-	-
Nitrat	1	1	0.67
Fosfat	0	0	0.09

Üretim atıksuyunda 2 µm gözenek çaplı filtreden geçebilen kısmı ifade eden toplam çözünmüş katı madde içeriği 300.000 mg/L değerine kadar yükselebilmektedir. İçme suyu için tavsiye edilen toplam çözünmüş katı madde konsantrasyonu 500 mg/L'nin altında iken, sulama amaçlı kullanılacak sular için bu değer 1.000–2.000 mg/L'nin altındadır. Deniz suyunun toplam çözünmüş madde konsantrasyonu genellikle 35.000 mg/L değerindedir (Mondal ve Wickramasinghe, 2008).

Üretim atıksuyu, değişen konsantrasyonlarda çözünen ve çözünmeyen organik petrol bileşenleri de içermektedir. Üretim atıksuyunda bulunan ana hidrokarbon grupları; alkanlar, alkenler, alkinler, aromatikler, polinükleer aromatikler (PAH) ve oksijen, azot ve kükürt içeren karmaşık hidrokarbon bileşikleridir. Bu bileşiklerin yaklaşık % 90'ını oluşturan hakim tür C10 - C30 düz zincirli alkanlardır. Bunlardan 14 ile 18 karbonlu n-alkanlar (C14, C18) en fazla bulunmalarına karşın, karbon sayısı 34 (C34)'e doğru yükseldikçe konsantrasyonları da düşmektedir. Üretim atıksuyunda bulunan n-alkanların sadece % 25'i, 21 ile 34 arasında değişen karbon sayısına (C21,

C34) sahip yüksek molekül ağırlıklı dallanmamış alkanlardır. Ham petrolün gaz kromatografî kullanılarak yapılan analizinde, BTEX gibi aromatiklerin ham petrolün sadece % 2-3'ünü oluşturduğu görülmüştür (Tellez ve diğ., 2002).

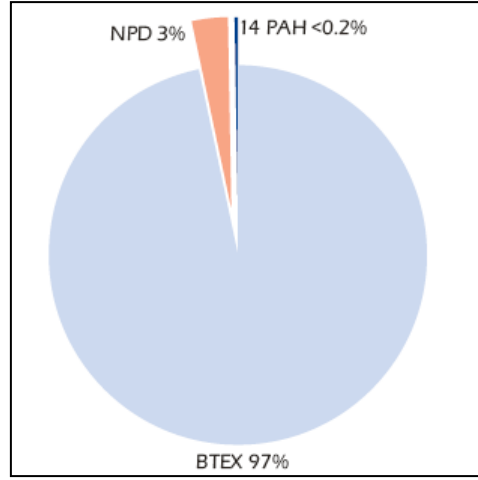
Üretim atıksuyunun aromatik hidrokarbon bileşenlerini belirlemek amacıyla, Kuzey Denizi Ülkeleri'nde petrol ve doğal gaz üretim sahalarında oluşan üretim atıksuları ile ilgili elde edilen sonuçlar Çizelge 2.4'te verilmektedir (OGP, 2002).

Çizelge 2.4: Kuzey Denizi Ülkeleri'nde petrol ve doğal gaz üretim sahalarında oluşan atıksuların aromatik bileşik konsantrasyonları (OGP, 2002).

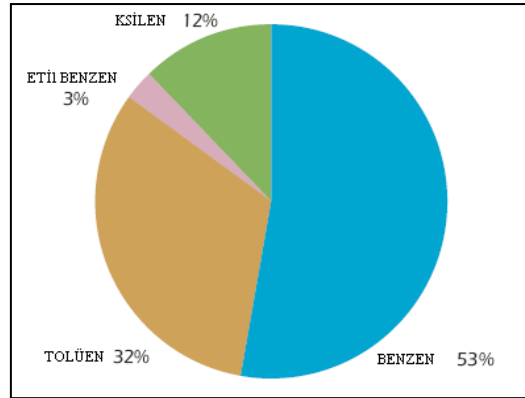
Üretim Tipi	Norveç		İngiltere		Hollanda		Danimarka	
	Petrol	Doğalgaz	Petrol	Doğalgaz	Petrol	Doğalgaz	Petrol	Doğalgaz
BTEX	0,7-24,1	1,9-36	<0,5-34	0,5-2244	0,042-4,8	0,01-1164	8,7-14	-
NPD	0,8-10,4	0,24-0,8	0,007-0,74	0,001-0,74	-	-	0,22-0,436	-
PAH	0,001-0,13	0,003-0,05	0,002-0,12	0,0004-0,23	0,0026-0,1545	0,002-4,125	0,12-0,285	-

Üretim atıksularında aromatik bileşenlerinin büyük bir kısmı suda çözünülebilirlikleri yüksek olan BTEX ve NPD'den oluşmaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların suda çözünürlükleri daha düşüktür. Yağ giderimi sırasında BTEX ve NPD konsantrasyonlarında azalma gözlenmezken, suda çözünürlüğü düşük olan PAH konsantrasyonunda değişim olmaktadır.

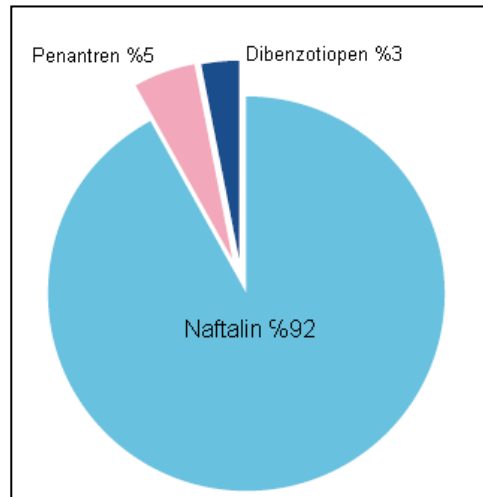
Şekil 2.8'de üretim atıksuyundaki aromatik bileşiklerin yaklaşık olarak yüzdeleri verilmektedir. Aromatik bileşiklerin büyük bir kısmını BTEX'ler oluştururken, PAH'lar oldukça düşük oranda üretim atıksuyunda yer almaktadır. BTEX tüm üretim atıksularında bulunmaktadır. Fakat petrol ve doğal gaz üretim atıksuları arasında konsantrasyon açısından büyük farklılıklar bulunmaktadır. En hafif iki bileşik olan benzen ve toluen doğal gaz üretim atıksuyunda petrol üretim atıksuyuna göre daha yüksek konsantrasyonda bulunmaktadır. Kuzey Denizi üretim atıksularında BTEX bileşenlerinin dağılımı Şekil 2.9'da verilmektedir. Kuzey Denizi'nde bulunan petrol-doğal gaz işletmelerinde oluşan üretim atıksularında bulunan NPD dağılımı ise Şekil 2.10'da gösterilmektedir.



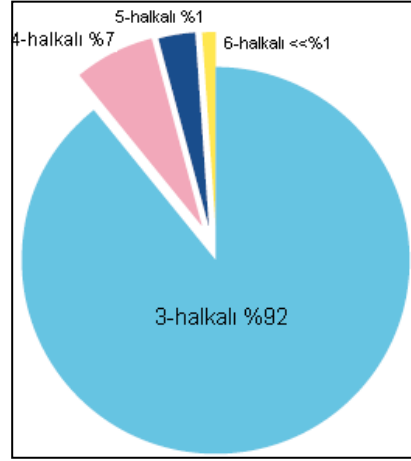
Şekil 2.8: Üretim atıksuyundaki aromatik bileşikler.



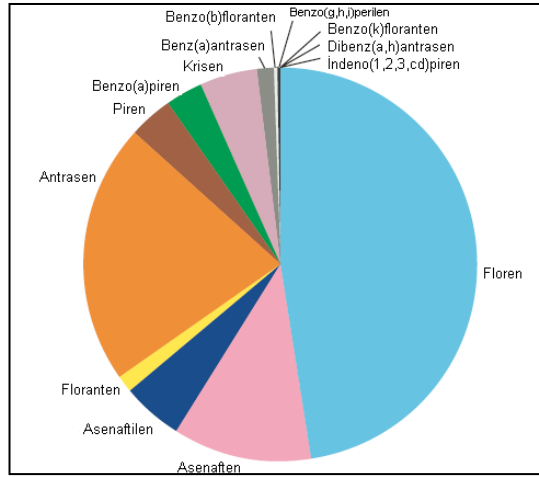
Şekil 2.9: Kuzey Denizi üretim atıksularında BTEX.



Şekil 2.10: Kuzey Denizi'nde oluşan üretim atıksularında NPD dağılımı.



Şekil 2.11: Üretim atıksuyunda PAH dağılımı.



Şekil 2.12: Kuzey Denizi'nde bulunan petrol işletmelerinde oluşan üretim atıksuyunda bulunan PAH'ların tekil bazda dağılımı.

PAH'ların kimyasal yapılarındaki halka sayısı arttıkça, üretim atıksuyundaki konsantrasyonları da azalmaktadır (Şekil 2.11). Şekil 2.12'de PAH grubu içerisindeki tekil maddelerin oranları gösterilmektedir (OGP, 2005).

Üretim atıksuyunda aromatik hidrokarbonların ortalama konsantrasyonları Çizelge 2.5'te verilmektedir. Üretim atıksuyunun karakterizasyonunda zamana bağlı önemli bir değişim olmamaktadır.

Oseberg C Petrol Üretim Sahası'nda oluşan üretim atıksuyunda aromatik hidrokarbon bileşiklerinin rezervuar ömrüne bağlı değişimi Çizelge 2.6'da verilmektedir. Üretim atıksuyunun tekrar enjeksiyonu sonucu kuyuya ulaşan enjekte edilmiş atıksu üretim atıksuyunda seyrelme etkisi yapmaktadır (OGP, 2002).

Çizelge 2.5: Üretim atıksuyunda aromatik hidrokarbonların ortalama konsantrasyonları (µg/L).

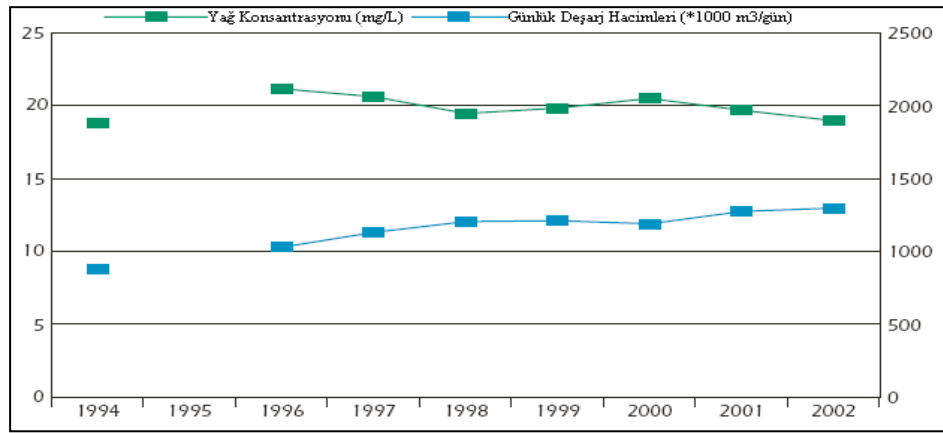
Kirletici	Petrol İşletmeleri	Gaz İşletmeleri	Tanımlanmamış (Petrol/Doğal gaz) İşletmeleri
<i>EPA listesindeki 16 öncelikli PAH</i>			
Naftalin	145	11	108
Penantren	13,6	20,95	10,7
Floren	8,3	13,1	6,7
Asenaften	2	50,1	1,78
Asenaften	0,86	12,6	2,35
Floranten	0,26	35,4	0,29
Antrasen	3,74	110	1,17
Piren	0,63	8	0,47
Benzo(a)piren	0,52	-	0,022
Krisen	0,84	1	0,52
Benz(a)antrasen	0,23	1	0,25
Benzo(b)floranten	0,028	-	0,031
Benzo(k)floranten	0,007	-	0,007
Dibenz(a,h)antrasen	0,005	-	0,005
Benzo(g,h,i)perilen	0,029	-	0,019
İndeno(1,2,3,cd)piren	0,005	-	0,006
<i>Diğer aromatik bileşikler</i>			
Bifenil (fenilbenzen)	163	55,2	18,5
1-Metil Naftalin	94	71,4	68,8
2-Etil Naftalin	13,9	10	12,3
1,4-Dimetil Naftalin	34,9	31,3	31,2
1,2-Dimetil Naftalin	11,9	6,7	10,3
Dibenzotiofen	1	3	0,71

Çizelge 2.6: Oseberg C Petrol Üretim Sahası üretim atıksularında aromatik hidrokarbon bileşiklerinin konsantrasyonu.

Yıl	Konsantrasyon (mg/L)		
	1998	1999	2000
BTEX	5.8±0.5	5.6±0.3	6.6±0.3
NPD	1.6±0.08	1.1±0.03	1.3±0.04
PAH	0.027±0.003	0.016±0.001	0.02±0.001

Petrol ve gaz kuyusu açma işlemlerinde molekül ağırlıkları geniş bir aralıkta değişen ve oldukça karmaşık yapılara sahip poliakrilonitril (NH4-HPAN), күкүртлү фенол reçinesi (SMP), poli tuzu (PAC-141), silikon dengeleme aracı (SSA) ve akrilonitril-akrilomid potasyum (FPK) gibi kimyasal maddeler, tabaka ve derinliğe bağlı olarak ilave edilmektedir. Ayrıca, sondajı kolaylaştırmak ve hidrokarbon akışının karakteristiğini değiştirmek üzere katkı maddesi olarak kullanılabilir. Örneğin,

kayacın geçirgenliğini arttırmak üzere asit, zararlı bakterilerin gelişimini önlemek üzere ise biyositler kullanılmaktadır. Bunların haricinde doğal yollarla meydana gelen kimyasal maddeler de ortaya çıkmaktadır (US EPA, 2000). Tüm bu büyük moleküler bileşikler biyolojik olarak ayrışmaya karşı dayanıklıdır. Üretim atıksuyundaki yüksek KOİ içeriği ve 0,1'in altındaki BOİ/KOİ oranı arıtma açısından önemli problemler oluşturmaktadır (Wang, 2004, Lu ve diğ. (2006)) üretim atıksuyunda KOİ parametresine en büyük katkının yağ ve gresten kaynaklandığını belirlemişlerdir. Kuzey Denizi'nde üretim atıksularının yağ içeriğinin ve günlük atıksu hacimlerinin yıllara göre değişimi Şekil 2.13'te verilmektedir.



Şekil 2.13: Kuzey Denizi'nde üretim atıksuyu yağ içeriği ve miktarlarının yıllara göre değişimi.

Türkiye'de Trakya Bölgesi'ndeki değişik üretim kuyuları için çeşitli zamanlarda yaptırılan atıksu analizi sonuçlarına göre petrol ve doğal gaz üretim atıksuyunun AKM içeriğinin 75 ~ 36.000 mg/L, KOİ içeriğinin 500 ~ 24.500 mg/L, yağ ve gres içeriğinin 30 ~ 1.600 mg/L, sodyum içeriğinin 5.000 ~ 8.000 mg/L arasında olduğu ve değişen miktarlarda diğer mineralleri de içerdiği tespit edilmiştir. Ayrıca petrol üretim atıksularının yağ ve gres, AKM ve KOİ içeriğinin doğalgaz üretim atıksularından daha yüksek olduğu görülmüştür (Koyuncu ve diğ., 2006). Üretim atıksuyu ile ilgili Trakya Bölgesi'nde yapılmış çalışmalar Çizelge 2.7'de verilmektedir.

Çizelge 2.7: Üretim atıksuyu ile ilgili Trakya Bölgesi’nde yapılmış çalışmalar.

Parametreler	Birimler	Doğalgaz Sahası		Petrol ve Doğalgaz Sahası	Petrol Sahası	Doğalgaz Sahası
		Dinlendirilmiş numune	Kuyudan alınan numune			
BOİ,	mg/L	-	-	-	-	620
KOİ	mg/L	443	970	1681	588	20500
AKM	mg/L	72	158	-	-	355
NH ₄ -N	mg/L	16	18.8	-	-	29
Fenol	mg/L	5.5	-	-	-	0.4
CN ⁻	mg/L	< 0.01	< 0.01	-	-	< 0.01
Yağ ve Gres	mg/L	15	-	-	-	380
Tuzluluk	‰	‰013,1	-	‰07,2	‰07,13	-
pH		6.28	-	7,8	7,1	6.25
İletkenlik	µS/cm	21700	-	18770	47600	-
Na	mg/L	5350	3740	4480	18900	7828
Cl ⁻	mg/L	7205	-	3199	16745	-
SO ₄ ⁻²	mg/L	37	50	-	-	28
Cd	mg/L	< 0.2	< 0.2	-	-	< 0.15
Co	mg/L	-	-	-	-	-
Cr	mg/L	< 0.5	< 0.5	-	-	< 0.5
Cu	mg/L	1,552	< 0.1	-	-	< 0.5
Fe	mg/L	22	27.4	-	-	18
Ni	mg/L	-	-	-	-	-
Zn	mg/L	0,353	0.7	-	0,225	<0.1
Pb	mg/L	< 0.5	< 0.5	-	-	< 0.5
Alkalinite	mg/L. CaCO ₃	-	-	-	-	-
Toplam sülfür	mg/L	< 0.1	< 0.1	-	-	< 0.1

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda elde edilmiş, farklı üretim atıksularına ait karakterizasyon değerler Çizelge 2.8’de verilmektedir.

Üretim atıksuyundaki iz elementler de rezervuarların farklı jeolojik özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Doğal gaz üretim atıksuyu petrol üretim atıksuyuna göre daha yüksek, ağır metal konsantrasyonlarına sahiptir.

Çizelge 2.8: Farklı üretim atıksularının karakterizasyonu.

Parametre	Birim	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
pH	-	7,3		7	7,7		7,5	6,3-7,2			7,3±0,2	
BOİ ₅	mg/L							695				
KOİ	mg/L	2.517	285,5					1.300-2.900			431±25	
KOİ _{süzülmüş}	mg/L							900-2.200				
TOK	mg/L	1.033		120	77,4			330-550		70-650		75
Toplam Katı Madde (TKM)	mg/L							78.000-82.000				
Askıda Katı Madde	mg/L							120-220			85±12	
Toplam Hidrokarbon								40-60			126±30	
Yağ ve Gres	mg/L	218,25	81,43	50		21,6		200-240			147±35	
TPH	mg/L	49,25										
Fenol	mg/L	4,51						4,1-4,5	5	1,049		
TÇM	mg/L	80.470		6.000	6.554	1.372	4.435	77.800-81.700				
Amonyak	mg/L	93,7	7,09	15								30
Klorür	mg/L	45.38	2.910	2.400		8,4		40.000-55.000			35.023	7.00
Baryum	mg/L	>0,2										
Kadmiyum	mg/L	0,6						0,6				
Kalsiyum	mg/L	769,3		240	56		1	769				
Krom	mg/L	>0,2						<0,2				
Bor	mg/L			20	28	0,06						25
Demir	mg/L	3,2	0,52									
Bakır	mg/L							0,2				
Kurşun	mg/L	1,5						1,5				
Magnezyum	mg/L			70	9,1		1					
Civa	mg/L	0,003						0,003				
Çinko	mg/L							0,4				
Silisyumoksit	mg/L											225
Nikel	mg/L	1,3	0,03					1,3				
Sülfat	mg/L			30	60	797,3	30					
Bikarbonat	mg/L			800			763					
Sodyum	mg/L				2.252		1.606					
Sertlik		325										325
Naftalin	mg/L							0,106	1,5	0,132		

(1) Bessa ve diğ., 2001, (2) Lu ve diğ.,2006, (3) Funston et ve diğ., 2002, (4) Gulde, 2003, (5) Ramirez, 2002, (6) Sirivedhin ve Dallbauman, 2004, (7) Campos ve diğ., 2002, (8) Hansen ve Davies, 1994, (9) Stephenson, 1992, (10) Tellez ve diğ., 2002, (11) Ganesh, 2006.

Çizelge 2.9’da doğal gaz ve petrol üretim atıksularında ve deniz suyundaki iz element konsantrasyonları verilmektedir.

Çizelge 2.9: Üretim atıksuyu ve deniz suyundaki iz element konsantrasyonları.

	Fe	Hg	Cd	Pb	Zn	Cu	Cr	As	Ni
Petrol Üretim Atıksuyu, (µg/L)									
Aralık		0,04-1,3	0,03-2,5	0,15-2,1	0,07-26,4	0,25-9,5	0,18-5,3	0,5-3,1	0,25-34
Ortalama		0,3	0,6	0,4	5,8	2	2,2	1,4	7,6
Doğal Gaz Üretim Atıksuyu, (µg/L)									
Aralık		1-8,9	0,07-5	0,19-9	0,37-145	0,14-0,6	0,07-1600	-	-
Ortalama		2,3	1,3	4,1	26	0,4	420	-	60
Petrol ve Doğal Gaz Üretim Atıksuları, (µg/L)									
Aralık	0,01-32	0,02-8,9	0,03-14	0,15-9	0,08-85	0,25-9,5	0,07-78	0,5-26	0,25-26
Ortalama		0,9	1,8	2,1	12	1,6	8,2	11	8,5
Deniz Suyu, (µg/L)									
Ortalama	0,008-2	0,00007-0,006	0,001-0,1	0,001-0,1	0,006-0,12	0,03-0,35	0,1-0,55	0,1-1	1-3

Üretim atıksuyunda bulunan spesifik kirleticiler aşağıda verilmektedir (Veil ve diğ., 2004)

Yayıllı Petrol (Suda Dağılmış Halde Bulunan Petrol)

Yayıllı petrol su fazında asılı kalan küçük damlacıklardan oluşmaktadır. Yayıllı petrol deniz dibine ulaşması durumunda, deniz sedimentinde kontaminasyona ve birikmeye neden olarak bentik yaşamı olumsuz etkilemektedir. Yayıllı petrol deniz yüzeyine çıkıp dağılabilmekte ve bunun sonucunda biyolojik oksijen ihtiyacının artmasına sebep olmaktadır (Stephenson, 1992). Üretim atıksuyundaki yayıllı petrol konsantrasyonunu etkileyen faktörler, petrolün özkütlesi, petrol ve su arasındaki arayüzey gerilimi, kimyasal arıtmanın türü ve verimliliği ve fiziksel arıtma ekipmanının türü, büyüklüğü ve verimliliğidir (Ali ve diğ., 1999).

Çözülmüş Organik Bileşenler

Dip suları, üretim atıksuyundaki çözülmüş hidrokarbon miktarını arttıran büyük polar bileşenlere sahiptir. Sıcaklık ve pH organik bileşiğin çözünürlüğünü etkilemektedir (McFarlane ve diğ., 2002). Üretim atıksuyunda doğal olarak bulunan hidrokarbonların yanı sıra organik asit, poliaromatik hidrokarbonlar (PAH), fenol ve

uçucu organik maddeler de bulunmaktadır. Bu hidrokarbonlar üretim atıksuyu toksisitesine katkıda bulunmaktadır ve bu sebeple tekil etkileri ihmal edilebilecek düzeyde olduğu halde, bir araya geldiklerinde ortak etkiden dolayı suda önemli ölçüde toksisite oluşturabilmektedir (Glickman, 1998).

Üretim atıksuyunda çözünürlüğü yüksek olan organik bileşikler, düşük moleküler ağırlıklı (C2-C5) karboksilik asit, ketonlar ve alkollerden oluşmaktadır. Ayrıca, asetik asit ve propiyonik asit, aseton ve metanol de içermektedir. Bazı üretim atıksularında bu maddelerin konsantrasyonu 5.000 ppm'i geçmektedir (Ali ve diğ.,1999). Çözünmüş organik bileşenler, üretim atıksuyundan kolay bir şekilde ayrıştırılamadığından, genellikle denize deşarj edilmekte veya kıyı bölgelere tekrar enjekte edilmektedir. Genel olarak, bir organik bileşiğin moleküler ağırlığı azaldığı zaman üretim atıksuyundaki organik bileşen konsantrasyonu artmaktadır. Daha düşük ağırlıklı bileşikler (BTEX ve naftalin) petrol/su ayırma prosesinde daha yüksek moleküler ağırlığa sahip PAH'lara göre daha düşük verimle giderilmektedir (Utvik, 2003).

Korozyon ve Birikinti Önleyici Kimyasallar

Kuyu içi üretim borularında, kuyubaşından petrol- atıksu ayırıcısına giden üretim hatlarında ve atıksu enjeksiyon kuyularındaki enjeksiyon hatlarında elektrokimyasal ve mikrobiyolojik korozyon ile birikinti oluşumunu azaltmak ve önlemek için çeşitli kimyasal ürünler kullanılmaktadır. Bunlar organik, inorganik fosfonat yapılı bileşikler, düz zincirli organik aminler ve formaldehit, gluteraldehit, sodyum hipoklorit, sodyum bisülfid ve benzeri kirleticiler içermektedir.

Üretim Sonucu Oluşan Katı Maddeler

Üretim atıksuyu, çökelmiş katılar, kum ve silt, karbonat, kil, korozyon ürünleri ve üretim formasyonundan ve kuyu ağzında yapılan işlemlerden kaynaklanan diğer askıda katı maddeleri de içermektedir. Oluşan katı atık miktarları, gözle görülemeyecek değerlerden, konsantre çamur boyutuna kadar değişkenlik gösterebilmektedir. Bu yüksek miktarlar kuyunun ya da üretim atıksuyu arıtma sisteminin verimsiz hale gelmesine sebep olmaktadır. Katı maddeler üretim atıksuyunun arıtımını ve etkisini değiştirmekle beraber ince taneli katılar yağ/su ayırma işlemlerindeki giderme verimini düşürebilmekte, bu durum da üretim atıksuyu deşarj limitlerinin aşılmasına yol açmaktadır (Cline, 1998). Bu nedenle

oluşan katı atıkların düzenli aralıklarla uzaklaştırılması ya da bertarafı gerekmektedir.

Birikinti Oluşumu (Scale)

Birikintiler, üretim sırasında tuzlu su sistemlerinde pH, sıcaklık basınç gibi denge şartları veya değişik kompozisyonda suların karışımı ve karışımların uyumsuzluğu, tuzlu suyun aşırı doymuş hale gelmesine ve buna bağlı olarak üretim atıksuyunda bulunan iyonların çökmesi sonucu meydana gelmektedir (Patton,1981), (Loyd,1992). En sık oluşan birikintiler, kalsiyum karbonat, kalsiyum sülfat, baryum sülfat, stronsiyum sülfat, demir karbonat, demir sülfür, demir(II) hidroksit,demir (III) hidroksitdir. Bu maddeler yüzey ekipmanlarında, kuyu cidarlarında perforelerde tabii çatlaklarda meydana gelmektedir. Boru hatlarını tıkamakta, üretimin düşmesine, çökelti altlarında kabuk altı korozyonu oluşmasına, işletme giderlerinin artmasına neden olmakta, giderilmesi gerekli olan yağlı çamur ve emülsiyonlar meydana getirmektedir (Cline, 1998), (Patton,1981), (Loyd,1992).

Mikroorganizmalar

Petrol ve doğalgaz üretimi işlemleri sırasında bir çok mikroorganizma tipine rastlanmaktadır (Loyd, 1992), (Boivin,1997). Bu mikroorganizmaları oksijen ihtiyacına göre üç ana sınıfta toplamak mümkündür. Bunlar; aerobik mikroorganizmalar, anaeorobik mikroorganizmalar ve fakültatif mikroorganizmalardır. Anaeorobik mikroorganizmalar varlıklarını sürdürebilmek için oksijene ihtiyaç duyarlar. Anaerobik mikroorganizmalar oksijensiz ortamda yaşarlar. Fakültatif mikroorganizmalar ise oksijene ihtiyaç duymazlar fakat oksijenli ortamda da çoğalabilirler ve genellikle aerobik kabul edilirler. Çizelge 2.10'da petrol ve gaz sahası sularında sık karşılaşılan mikroorganizma türleri özellikleri ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 2.10: Petrol ve gaz sahası sularında sık karşılaşılan mikroorganizma türleri.

Mikroorganizma	Özelliği	Genel Türü
Protozea	Hayvan hücresi sınıfındandır.Açık sularda yaşar,mikroskopla kolay teşhis edilir,yüksek bir mikrobiyal aktiviteye sahiptir.	-
Algae ve Diatomlar	Bitki hücresi sınıfındandır.Açık sularda yaşar,yeşil ve koyu yeşil renkte salgı üretir.	-

Çizelge 2.10: Petrol ve gaz sahası sularında sık karşılaşılan mikroorganizma türleri(devamı).

Demir Bakterileri	Metabolik aktiviteleri sırasında $Fe(OH)_3$ oluşturur.Jelatin şeklindedir,açık sularda yaşar.	-Gallionella -Crenothrix
Salgı Üreten Bakteri	Aerobik ve fakültatif bakteri	-Pseudomonas -Flauobacterum
Sülfür Üreten Bakteri (sülfat indirgeyici Bakteri(SRB))	Metabolik aktivitesi ile ortamdaki sülfatı hidrojen sülfüre çevirir; anaerobiktir.	-Desulfovibrio desulfuricans -Clostridium nigrificans
Sülfür Oksitleyici Bakteriler	Sülfürü oksitleyen aerobik bakteridir.Sülfürik asit oluşturur.Kükürt içeren bitkilerin yetiştiği toprak ve açık sularda yaşar.	Beggiatoa Thgiobacillus

Bu mikroorganizma türleri, çoğalmaları ve faaliyetlerini sürdürmeleri için bazı maddelere ihtiyaç duyarlar. Bunlar: azot kaynağı (azot, aminler ve amonyum tuzları), fosfor, potasyum, düşük miktarlarda magnezyum, kalsiyum ve demirdir. Bu mikroorganizmalar enerji kaynağı olarak da metan ve benzeri hidrokarbonları kullanırlar.

Petrol sahası su sistemlerinde mikroorganizma çoğalması sonucunda iki önemli problem ortaya çıkmaktadır. Bunlardan ilki korozyon diğeri fouling olayıdır (Loyd, 1992), (Boivin,1997). Su enjeksiyon sistemlerinde korozyona sebep olan mikroorganizma türlerinden en önemlisi SRB türü mikroorganizmalardır. Boru hatlarında ve kuyunun dış muhafaza borusunda korozyona sebep olurlar. Hava içeren tuzlu su içinde üreyen salgı üreten bakteriler basit oksijen konsantrasyon hücresi gibi davranarak metal yüzeyinde çukur korozyonu oluştururlar. Mikroorganizmaların ağır bir şekilde çoğalması olarak bilinen “*fouling*”, boru hattındaki su akış hızını azaltır ve enjeksiyon kuyularında tıkanmalara sebep olur. Bakteriyel yolla oluşan salgı ve benzeri kombinasyonlar, korozyon ürünleri, birikinti, kil ve diğer maddeler karışık bir yapı oluşturarak enjeksiyonun yapıldığı formasyon yüzeyini tıkayabilirler.

Metaller

Üretim atıksuyunda bulunan metallerin konsantrasyonları, özellikle petrol ve gazın üretildiği formasyonun yaşı ve yapısına bağlı değişkenlik göstermektedir (Utvik, 2003). Üretim atıksuyunda bulunan metaller çoğunlukla, çinko, kurşun, mangan,

demir, stronsiyum ve baryumdan oluşmaktadır. Üretim atıksuyunda bulunan metal konsantrasyonu genellikle deniz suyundan daha fazladır. Bununla beraber, seyrelmenin konsantrasyonu azaltıcı etkisinden dolayı suda yaşayan organizmalar üzerindeki potansiyel etkileri daha düşük olabilmektedir (Stephenson, 1992). Toksisitenin haricinde, metaller üretimle ilgili problemler de oluşturmaktadır. Örneğin, üretim atıksuyu içinde bulunan demir havadaki oksijenle reaksiyona girerek katı madde oluşturabilmekte ve bu da hidrosiklonlar gibi proses ekipmanlarında problemler meydana getirmekte veya enjeksiyon sırasında formasyonlar tıkanabilmektedir (Bansal ve Caudle, 1999).

Doğal Radyoaktif Maddeler (NORM)

NORM jeolojik formasyonlarda bulunmakta ve yeryüzüne üretim atıksuyu ile beraber gelmektedir. Üretim atıksuyunda en çok bulunan NORM bileşenleri radyum-226 ve radyum-228'dir. Bu iki bileşen uranyum ve toryumun bozunması sonucunda oluşmaktadır ve hidrokarbon rezervuarlarındaki belirli kayaçlar ve killeri ilişkilidir. Su yeraltından yüzeye doğru yaklaştıkça, sıcaklık değişimleri radyoaktif elementlerin çökmesine neden olmaktadır (Utvik, 2003). Üretim atıksuyunun radyum kontaminasyonunun oluşturduğu potansiyel tehlike nedeniyle, ABD'de bazı eyaletlerde deşarj edilebilecek radyum miktarını sınırlayan ilave şartlar getirilmiştir. Üretim atıksuyunda bulunan NORM, analitik ölçümler esnasında girişim yaparak negatif hataya neden olabilmektedir (Demorest ve Wallace, 1992).

2.2.1.1 Petrol üretiminden kaynaklanan üretim atıksuyu

Doğal bileşenlerin yanında, petrol üretimi sırasında, üretim atıksuyunda rezervuar basıncını arttırmak üzere kullanılan yeraltı suyu ya da deniz suyu da bulunabilir. Üretim atıksularının birçoğu deniz suyundan daha tuzludur (Cline, 1998). Sondaj ve üretim prosesi sırasında ya da petrol/su ayırıştırması yapılırken kullanılan kimyasallar da üretim atıksuyu içerisinde bulunmaktadır.

Petrol üretiminde kullanılan kimyasallar çok çeşitli ve oldukça karmaşık molekül bileşenleri halinde bulunmaktadır. Bu bileşenler şu maddeleri içermektedir (Cline, 1998):

- Ekipmanda meydana gelebilecek korozyonu azaltmak üzere korozyon inhibitörleri (organik amin bileşikleri) ve oksijen absorblayıcılar (sodyum bisülfid, amonyum bisülfid),
- Birikinti önleyici inhibitörler (fosfonatlar, poliakrilatlar), bakteriyel kirlenmeyi azaltmak için kullanılan dezenfektan olan biyositler (gluteraldehit, formaldehit, sodyum hipoklorit),
- Su-yağ emisyonunu kırmak için emisyon kırıcılar ve durultucular,
- Katı maddeleri tutmak üzere pıhtılaştırıcı, yumaklaştırıcı ve durultucular,
- Parafin birikintilerini azaltacak çözücüler (ağır ve hafif nafta vb.).

Üretim atıksuyunda bulunan bu kimyasallar toksisite ve biyolojik ayrışabilirliği etkilemektedir (Brendehaug ve diğ., 1992).

2.2.1.2 Gaz üretiminden kaynaklanan üretim atıksuyu

Gaz üretimi sırasında ortaya çıkan üretim atıksuyu içerisinde petrol üretimine nazaran daha yüksek miktarda düşük moleküler ağırlıklı benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen (BTEX) gibi aromatik hidrokarbon bileşenleri bulunmaktadır ve bu nedenle, petrol üretimi sonucu ortaya çıkan atıksulardan daha toksiktir. Gaz üretiminden kaynaklanan üretim atıksuyunda BTEX oranı (5,8 – 12,2 mg/L) petrol üretiminden kaynaklanan üretim atıksuyuna (1,3 – 8,7 mg/L) göre daha fazladır (Campos ve diğ., 2002; Tellez ve diğ., 2002). Yapılan çalışmalarda gaz/yoğuşurma platformlarından deşarj edilen üretim atıksularının petrol platformlarından deşarj edilenlerden on kat daha fazla toksik olduğu belirtilmiştir (Jacobs ve diğ., 1992). Buna rağmen, denizlerde gaz üretimi sonrası deşarj edilen üretim atıksuyu miktarının çok daha düşük olması sebebiyle oluşturduğu olumsuz etkiler daha düşük seviyededir.

Gaz prosesi için kullanılan kimyasalların birçoğu dehidrasyon, hidrojen sülfür uzaklaştırıcı ve hidrat inhibe edici kimyasallardan (MEG ve TEG) oluşmaktadır. Bunların yanı sıra, denizlerde gaz ve petrol üretim atıksuları arasında diğer bazı parametrelerde de farklılıklar bulunmaktadır. Örneğin, Kuzey Denizi'nde doğal gaz üretimi sonucu oluşan üretim atıksuyunda pH 8,1 ve klorür yaklaşık 19 g/L civarındadır. Bu bölgede petrol platformlarından deşarj edilen üretim atıksuyunun pH

değeri 6,0 – 7,7 arasında değişmekte ve daha asidik karakterdedir (Jacobs ve diğ., 1992).

2.2.2 Üretim atıksuyu miktarları

Üretim atıksuyu, petrol ve doğalgaz çıkarım işlemleri sırasında oluşan sıvının hacimce en büyük kısmını oluşturmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri'nde karada bulunan gaz ve petrol endüstrisindeki arama ve üretim esnasında ortaya çıkan atıkların yaklaşık %98'lik kısmını üretim atıksuyu oluşturmaktadır ve bu üretim atıksuları gaz/petrol üretiminde ortaya çıkan en büyük hacme sahiptir.

Dünya genelinde oluşan yaklaşık toplam üretim atıksuyu miktarı 9 milyar m³/yıl'dır. ABD'de toplam 902.000 üretim kuyusu bulunmaktadır. Bunların 6.948 tanesi kıyıda uzakta, geri kalanları ise kıyıda yer almaktadır. ABD'de kıyıda uzak işletmelerde oluşan üretim atıksuyu miktarı 120 milyon m³/yıl iken, kıyıda bulunan işletmelerde oluşan üretim atıksuyu miktarı 1,64 milyar m³/yıl'dır (Veil, 2006). Çin'de yılda 50 milyon ton üretim atıksuyu oluşmaktadır (Qiao ve diğ., 2008). Doğalgaz üretiminin artmasına rağmen, doğalgaz kuyuları petrol kuyularından daha az su ihtiva etmektedir.

Petrol ve doğalgaz işletmelerindeki ekonomik değerlendirmelerin gerçekçi yapılabilmesi açısından üretim atıksuyunu etkileyen faktörlerin incelenmesi önemlidir. Üretim atıksuyu, hidrokarbon geri kazanım prosesinin önemli bir parçasıdır (Khatib ve Verbeek, 2003). Bu nedenle su yönetiminin optimizasyonu özellikle hacim ve işletme maliyetlerinin kontrolü açısından önemlidir. Üretim atıksuyu yönetimi uygun şekilde yapılmazsa oldukça büyük çevresel etkilere sebep olabilmektedir.

Kuyu ömrü süresince üretim atıksuyu hacmini etkileyen faktörler aşağıda verilmiştir (Reynolds ve Kiker, 2003):

- Sondaj kuyusunun tipi
- Rezervuar yapısındaki kuyunun yerleşimi
- Su ayırma ve arıtma işletmelerinin türü
- Zenginleşmiş geri kazanım için enjeksiyon
- Mekanik ekipmandaki arızalar

Dünya genelinde su/petrol oranı ortalama 2:1 – 3:1, ABD’de bu değer 7:1’dir. ABD’deki çok eski kuyularda bu değer >50:1 oranına kadar yükselebilmektedir (Veil, 2006). Lee ve diğ. (2002) ABD’deki kuyulardan, bir varil petrol başına ortalama 7 varilden fazla su çıktığını bildirmiştir. API’nın 1985 ve 1995 yıllarında yapmış olduğu üretim atıksuyu araştırmalarına göre petrol üretilen bir kuyunun yaşı arttıkça ortaya çıkan üretim atıksuyu miktarının da arttığı kanıtlanmıştır. Bu araştırmalarda API, petrol-su oranını her 1 varil petrol başına yaklaşık olarak 7,5 varil su olarak hesaplamıştır. Üretim hayatlarının sonuna gelmiş olan ham petrol kuyularında su miktarı bir varil ham petrol üretimi başına 10-20 varil üretim atıksuyu üretimine denk gelebilmektedir. Örneğin, Shell Firması’nın işletme birimlerindeki üretim atıksuyu miktarı 1990’da günlük 2,1 milyon varil iken 2002 yılında bu miktar 6 milyon varilin üzerine çıkmıştır. Su yönetiminin maliyeti çok yüksek olmaya başladığında, açılmış olan petrol kuyusu ekonomik kazanç getirmemeye başlamaktadır.

2.3 Üretim Atıksuyunun Çevresel Etkileri, Yönetimi ve İlgili Deşarj Standartları

2.3.1 Üretim atıksuyunun çevresel etkileri

Petrol ve gaz üretiminden kaynaklanan üretim atıksularının arıtılmadan deşarj edilmesinin alıcı ortam üzerinde önemli çevresel problemlere neden olduğu bilinmektedir. Üretim atıksuyunun çevresel etkileri toplam atıksu bazında veya deşarj edilen sudaki tekil bileşikler ve madde grupları bazında değerlendirilebilmektedir. Bu konuda yapılan ilk çalışmalar toplam atıksu toksisitesi üzerine iken son yıllarda yapılan çalışmalar üretim atıksuyunda bulunan spesifik kirleticiler üzerine yoğunlaşmıştır. Bu açıdan üretim atıksuyunda bulunan başlıca kirletici etmenler; tuzluluk, alifatik bileşikler, BTEX, NPD, PAH’lar, fenol bileşikleri, organik asitler ve iz elementlerdir.

Bu bileşenler üretim atıksuyunun arıtılmasını ve arıtıldıktan sonra uygun şekilde deşarjını oldukça güçleştirmektedir.. Bunun yanı sıra tuzluluk gideriminde kullanılan mevcut teknikler yüksek enerji yoğunluklu teknolojiler olduğundan arıtma maliyetleri yüksektir. Üretim atıksuyundaki hidrokarbon konsantrasyonunun, alıcı su ortamlarında, canlı türü çeşitliliğini olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir.

Üretim atıksuyunda yüksek tuz konsantrasyonu toprakta kullanılabilir su miktarını azaltmakta, kök tarafından emilmeyi sınırlamakta ve ürün verimini azaltmaktadır. Tuz konsantrasyonu yüksek suların körfez sistemlerine etkilerinin araştırıldığı son çalışmalarda, tuzlu suların özellikle akıntının daha düşük olduğu yerlerde yoğunluk tabakalaşmasına sebep olduğu görülmüştür. Yağ ve klorür bileşikleri deşarjın yapıldığı yere yakın sedimentlerde birikmekte, bu durum da bentik faunanın çeşitliliğini olumsuz etkilemektedir. Yüksek tuzluluk ve petrol hidrokarbonları farklı su canlılarında değişen miktarda birikmektedir. Üretim atıksuyunun deşarjına yakın yerlerde kış mevsimini geçiren göçmen kuşların bünyesinde normalin 24 katı daha fazla polinükleer aromatik hidrokarbon biriktiği saptanmıştır.

Oluşan üretim atıksuları ayrılabilir, filtre edilebilir, arıtılabilir veya rezervuar enerjisini arttırmak amaçlı rezervuara geri gönderilebilir. Oluşan atıksu düşük kalitede ise rezervuara geri gönderilmemekte, derin deniz deşarj uygulaması yapılmaktadır. Arıtma uygulanması durumunda üretim atıksuları tarımda sulama amaçlı ve endüstriyel su kaynağı olarak da kullanılmaktadır (IOGCC, 2005). Örneğin Teksas Eyaleti'nde yılda yaklaşık 470.000 m³ üretim atıksuyu oluşmaktadır. Batı Teksas'ta kullanma suyu kaynağı yetersiz ve üretim atıksuyu miktarı yüksek olduğundan dolayı, özellikle kurak bölgelerde üretim atıksuyunun uygun arıtımı sonrasında kullanma suyu olarak kullanılması gündeme gelmiştir. Bu konuda EPA'nın çalışmaları mevcuttur (Patel, 2004).

Çizelge 2.11'de üretim atıksuyunda bulunan NDP (naftalin, dibenzotiofens ve fenantrens) ve EPA tarafından belirlenmiş 16 öncelikli PAH (Benzo(a)anthracene (BAA), Benzo(a)pyrene (BAP), Benzo(b)fluoranthene (BBF), Benzo(k)fluoranthene (BKF), Chrysene, Dibenz(a,h)anthracene, Indeno(1,2,3-cd)pyrene, Acenaphthene, Acenaphthylene, Anthracene, Benzo(ghi)perylene, Fluoranthene, Fluorene, Naphthalene, Phenanthrene, Pyrene) için tipik konsantrasyon değerleri verilmektedir (Hawboldt ve Adams, 2005).

PAH'lar toksik ve özellikle su omurgasızlarında birikici etkisi olan kirleticilerdir (Patin, 1999). Ayrıca PAH'ların kanserojen etkisi de bilinmektedir (ör: BAA, BBF, BAP ve Indeno(1,2,3-cd)pyrene). PAH'lar fotokimyasal olarak parçalanabilmekte ve havada reaktif olmaktadır. Ağır olan PAH bileşikleri organik maddeyi bağlamakta ve parçalanmasına karşı direncini artırmaktadır (Davis, 1999).

Çizelge 2.11: Üretim atıksuyunda bulunan PAH konsantrasyonları (mg/L).

Kirletici	Norveç Petrolü	İngiliz Petrolü	Hollanda Petrolü
NDP	0,8 – 10,8	0,007 – 0,74	0,22 – 0,436
PAH (EPA 16, naftalin ve fenantrens hariç)	0,001 – 0,13	0,002 – 0,12	0,12 – 0,285

Üretim atıksuyunun deşarj edildiği ortama bağlı olarak göstereceği çevresel etkiler de farklı olmaktadır. Örneğin, akarsulara yapılan deşarjlar sonucunda oluşacak çevresel etkiler, denizlere yapılandan oldukça fazladır. Sıcaklık, çözünmüş organik maddeler, hümik asitler, diğer organik kirleticiler gibi birçok değişken üretim atıksuyu deşarjının olumsuz etkisine katkıda bulunmaktadır.

Üretim atıksuyunda bulunan kirleticilerin deşarj edildiği deniz ortamında neden olduğu etkileri tam olarak belirleyebilmek için, bu kirleticilerin fiziksel ve kimyasal prosesler yoluyla taşınımının ve zamanla biyolojik değişimlerinin bilinmesi gerekmektedir.

Üretim atıksuyunun seyrelmesi ve dağılımı

Tuzlu üretim atıksuyu denize deşarj edildiği anda hızla seyrelmeye başlamaktadır. Seyrelme, deşarjın yapıldığı birkaç dakika içinde türbülanslı olarak veya birkaç saat/gün içinde laminar olarak gerçekleşmektedir. Yapılan birçok arazi ve modellemesi sonucu deşarj yapılan noktadan sonraki ilk metreler içinde hızla 30 – 100 kat seyrelmenin olduğu saptanmıştır. Daha uzak mesafelerde ise seyrelme hızı daha yavaştır. Seyrelme hızlarını yüksek doğrulukta tespit etmek üzere geliştirilmiş bazı seyrelme modelleri mevcuttur (Neff, 2002).

Uçuculuk

Deşarj sonrasında, üretim atıksuyunda bulunan düşük ağırlıklı organik maddeler (özellikle alifatik ve aromatic hidrokarbonlar) uçarak havaya karışmakta ya da fotolitik veya biyolojik prosesler yoluyla parçalanmaktadır.

Kimyasal reaksiyonlar

Üretim atıksuyunda bulunan kirleticiler deniz deşarjından sonra birtakım kimyasal proseslere maruz kalabilmektedir. Bu prosesler; çökelme, hidroliz ve oksidasyon olarak sayılabilir. Üretim atıksuyu genelde oksijenle temas halinde olmadığından, içerdiği çoğu tür düşük oksidasyon seviyesine sahiptir. Bunlar suda hızla okside

olmaktadır. Örneğin Fe^{+2} hızla Fe^{+3} 'e okside olmakta ve sonrasında çökelebilen oksihidroksitleri oluşturmaktadır. Birçok katyonik metal bu şekilde bir değişime uğramaktadır. Üretim atıksuyunda bulunan hidrojen sülfür hızla elementel sülfüre okside olmakta ve çökelmektedir. Deniz ortamında üretim atıksuyundaki hidrokarbon bileşiklerini etkileyen az sayıda kimyasal reaksiyon gerçekleşmektedir (OGP, 2005).

Adsorpsiyon ve çökeltme

Farklı fizikokimyasal sebeplerden dolayı, üretim atıksuyundaki inorganik ve organik maddeler, üretim atıksuyunda veya denizde bulunan askıda katı maddelere adsorbe olabilmektedir. Bu proses askıda katı madde miktarı ve tekil maddelerin adsorpsiyon davranışlarına göre sınırlanmaktadır.

Biyolojik parçalanma

Organik maddelerin su ortamında başlıca bozunma yolu biyolojik parçalanmadır. Biyolojik parçalanma su kolonunda ve sedimentte gerçekleşebilmektedir. Su kolonunda genellikle aerobik parçalanma hakim iken, sedimentte ise aerobik veya anaerobik parçalanma gerçekleşmektedir. Organik maddelerin biyolojik parçalanmaya karşı dirençleri kimyasal yapılarına göre değişmektedir. Örneğin fonksiyonel gruba sahip düşük ağırlıklı bileşikler (karboksilik asitler gibi) kolay parçalanabilirken, çok halkalı aromatik hidrokarbonlar daha zor parçalanmaktadır (OGP, 2005).

Deniz ortamında doğal olarak bulunan bakteriler üretim atıksuyunda bulunan maddelerin biyolojik parçalanmasını kontrol etmektedir. Tek hücreli mikroorganizmalar deniz ortamındaki biyokütlenin %50'sinden fazlasını oluşturmaktadır (Melbye ve Brakstad, 2001). Biyolojik parçalanabilirlik, üretim atıksuyunda bulunan başlıca organik maddelerin parçalanmaya karşı direncine ve spesifik organik maddeleri parçalayabilecek mikroorganizma topluluğunun ortamda bulunmasına bağlıdır. Örneğin uzun yıllardır büyük miktarda üretim atıksuyunun deşarj edildiği Kuzey Denizi'ndeki mikroorganizma toplulukları üretim atıksuyunda bulunan organik maddeleri parçalamaya alışmışlardır (Neff, 2002).

Yapılan çalışmalar orta moleküler ağırlıktaki çoğu aromatik hidrokarbon ve fenol bileşiğinin deniz ortamındaki mikroorganizmalar tarafından parçalandığını

göstermiştir. Bazı yüksek moleküler ağırlıktaki organik bileşikler (heterosiklik bileşikler) ise daha zor parçalanmakta ve suda uzun süre kalmaktadır.

Kimyasal madde konsantrasyonuna maruz kalma sürelerine bağlı olarak, mikroorganizmalar üzerindeki etkiler değişebilmektedir. Üretim atıksuyu miktarını, deniz suyundaki konsantrasyonlarını ve su canlıları üzerindeki etkilerini belirleyen başlıca faktörler şunlardır (Georgie, 2001):

- Deşarj etkisiyle alıcı ortamda meydana gelen seyrelme
- Ani ve uzun süreli yağışlar
- Düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların uçuculuğu
- Deniz suyu içerisinde bulunan ve üretim atıksuyu bileşenlerinin konsantrasyonunu etkileyecek diğer kimyasal türleriyle gerçekleşen fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar
- Partiküler madde adsorpsiyonu
- Organik bileşiklerin bozunarak basit bileşiklere dönüşmesi

Denizdeki işletmeler için, bileşenlerin konsantrasyonları, toksisite ve şekli gibi diğer karakteristik özellikleri önemlidir. Bu bileşiklerin etkileri yapılan deşarjın miktarına ve içeriğine; ayrıca deşarj yapılan alıcı ortamın hidrolojik ve fiziksel karakteristiğine göre değişkenlik göstermektedir (Rabalais ve diğ., 1992).

Üretim suyunda bulunan 1 – 3 karbonlu alkilfenoller su canlılarında uyuşturucu zehirli etki gösterdiği düşünülmektedir. 8 ve 9 karbonlu oktil- ve nonil-fenolün östrojen hormonu salgısını biraz etkilediği görülmüştür. Yine üretim suyunda bulunan polar bileşiklerden olan organik asitlerden asetik asitin, deniz suyundaki yüksek çözünürlüğü ve yüksek bozunma hızı nedeniyle, çevresel bir risk teşkil etmediği düşünülmektedir.

Üretim suyundaki iz elementler ya anakayanın çözünmesi ya da rezervuardaki akışkanla birlikte akan katı taneciklerin yapısından kaynaklanmaktadır. Birçoğu “ağır metal” olarak bilinen iz elementlerinin bir kaçının deniz canlılarında önemli oranda biriktiği görülmüştür (Neff, 2002).

Kuzey Denizi’nde faaliyet gösteren Norveç’li petrol şirketlerinin petrol üretiminden kaynaklanan üretim atıksularının çevresel etkileri 1990’ların ortasından beri çeşitli

araştırmalarla takip edilmektedir. Bu araştırmalarda üretim suyu bileşenlerinin analizinde kullanılacak teknik ve numune alma yöntemlerinin belirlenmesi, seyrelme modellerinin doğruluğunun kanıtlanması, balıklarda petrol kaynaklı hidrokarbonların izlenmesi, üretim suyunun deniz canlıları üzerindeki etkilerinin belirlenmesi ve risk değerlendirme modellerinin geçerliliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu alışmalar sonucunda;

- Mevcut seyrelme modelleri üretim suyunun deniz deşarjında çevresel etkilerinin tahmininde oldukça doğru sonuçlar vermektedir.
- Mevcut bilgi ve verilere göre üretim suyu deniz ortamında çok az risk teşkil etmektedir.
- Norveç sularında yaşayan balıklarda petrol hidrokarbon birikimi gözlenmemiştir.

Avustralya’da Bass Strait bölgesine deşarj edilen üretim sularının çevresel etkileri dispersiyon modeli ve saha ölçümleri kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan modelleme sonucunda deşarjdan on metre ötede toksisite limitlerinin aşıldığı hesaplanmıştır. Ancak yapılan ölçümlerde deşarjdan 20 metre ötede 20000 kat seyrelme meydana geldiği ve üretim suyu deşarjından kaynaklanan kirleticilerin etkilerinin modellemeden daha az olduğu ortaya çıkmıştır.

Bunların dışında, denizlerde tankerlerle taşınan petrol önemli bir çevresel risk oluşturmaktadır. Tanker kazaları sonucunda su ortamına yayılan petrol sudaki canlı türlerinin yok olmasına, dolayısıyla su ekosisteminin değişmesine neden olmaktadır. Örneğin; ABD’nin Alaska Eyaleti’nde 1989 yılında meydana gelen tanker kazasında 40 milyon litre petrol okyanusta 28.000 km²’lik alana yayılmıştır. Kaza sonucu 250.000 - 500.000 civarında deniz kuşları, en az 1.000 su samuru, 312 fok, 250 kelaynak, 22 balina ve milyarlarca somon ve balık yumurtası yok olmuştur. Dökülen petrol bir yıl sonra temizlenmesine rağmen deniz canlıları üzerindeki etkileri hala devam etmektedir. Pembe somon popülasyonunda gelişme geriliği dahil olmak üzere tüm okyanus canlılarında popülasyon azalması görülmektedir. Deniz fokı ve ördeklerde dahi kirlenmiş toprak ve petrol kalıntılarıyla beslendikleri için kazayı takibeden yıllarda yüksek ölüm oranları görülmüştür (Url-6).

Tanker kazaları sonucunda 1970'lerde toplam 1.342.000 ton, 80'lerde 1.176.000 ton, 90'larda 1.138.000 ton, 2000 – 2006 arasında 186.000 ton ham petrol su ortamına karışmıştır (ITOPF, 2007).

Kanada'da üç farklı petrol şirketinin kendi üretim atıksularının açık denizlerde deşarjı ile ilgili hazırladıkları çevresel etki değerlendirme raporları Fraser ve diğ. (2006) tarafından incelenmiştir. Bu raporlarda, deşarj noktasından 0,5 – 15 km. uzaklıklarda üretim atıksuyunun 1.000 kat seyreltiği belirtilmektedir. Raporların tümünde seyrelme etkisi göz önünde bulundurularak üretim atıksuyu deşarjının çevresel etkilerinin önemsiz olduğu belirtilmiştir. Bunlardan Husky petrol şirketi ciddi çevresel etkinin ancak "yüksek veya orta şiddete sahip, 100 km²'den daha büyük bir alanı etkileyen ve bir yıldan daha uzun süren etkiler" meydana geldiğinde söz konusu olabileceğini belirtmiştir. Fraser ve diğ. (2006) ise bunların tümünün aynı anda meydana gelmesinin zor olduğunu, halbuki daha küçük çaplı (1 km²) durumlarda bile ciddi etkilerin söz konusu olabileceğini belirtmişlerdir. Bunun yanı sıra hazırlanan çevresel etki değerlendirmelerinde belirli bir canlı türüne ait deneysel veriler bulunmadığından ve farklı türler değişik oranlarda etkilenebileceğinden, yapılan çevresel etki değerlendirme çalışmalarının bilimsel geçerliliğinin olabilmesi için belirli bir türe özgü deneysel verilerin kullanılarak hazırlanması gerektiği belirtilmiştir.

Akut toksisite

Petrol ve gaz üretimi yapılan kıyı ötesi platformların hacimsel ve toksik açıdan deniz kirlenmesine neden olan en önemli kirleticisi üretim atıksuyu oluşturmaktadır. Özellikle aromatik ve fenol fraksiyonlarının biyolojik ayrışabilirliği ve seyrelmenin hızlı olmasından dolayı karışım bölgesinde toksik etki daha yüksek olabilmektedir. Akut toksisiteye katkıda bulunan üretim atıksuyundaki başlıca bileşenler, çözünmüş aromatik ve fenol hidrokarbonlardır (Frost ve diğ., 1998). PAH'lar mutajenik ve kanserojenik etkilere yol açmaktadır. PAH'ların toksik etkisi bileşiğin türüne, maruz kalmaya (akut veya kronik), organizmaya ve çevresel şartlara bağlıdır. Suda yaşayan organizmalar için düşük moleküler ağırlıklı PAH'lar yüksek moleküler ağırlıklı PAH'lara göre daha düşük toksik etkiye sahiptir. Moleküler ağırlığın artmasıyla PAH birikmesi artmaktadır; fakat hücre membranından geçmeleri zorlaşmaktadır. Altı ve daha yüksek halkaya sahip moleküller hücre membranından geçememektedir (OGP, 2005).

Yapılan çalışmalara göre, üretim atıksuyunda EPA listesinde yer alan 16 poliaromatik hidrokarbon (PAH) için konsantrasyonlar 0,7 – 100 mg/L arasında değişmektedir (Sadiq ve diğ., 2002). Buna ilaveten, özellikle deniz işletmelerinde, mevcut ayırma ekipmanları, yasal limitleri sağlayacak şekilde yağ-gres giderimini tamamen karşılayamamaktadır. Bu tür durumlarda kimyasallar kullanılmakta; ancak bu kimyasalların bir kısmı toksik etkiye sebep olmaktadır.

Çizelge 2.12’de yapılan bir modelleme çalışması sonucu su ortamında toksik etkiye neden olabilecek minimum PAH konsantrasyonları verilmektedir (OGP, 2002).

Çizelge 2.12: Su ortamında toksik etkiye neden olabilecek minimum PAH konsantrasyonları.

Bileşikler	Toksisite Birimi	Trofik Seviye	Konsantrasyon değeri (µg/L)	Etki Faktörü	PNEC (µg/L)
BTEX Benzen Etilbenzen Toluen Ksilen	NOEC (20 gün) LC ₅₀ (96 saat)	Crustacea (M) Crustacea (M)	170 490 1000 1200	10 1000 10 1000	17 0,49 100 1,2
Naftalin Naftalin	NOEC (21 gün) LC ₅₀ (96 saat) NOEC (40 gün)	Crustacea (F) Balık (F) Crustacea (M)	21	10	2,1
PAH (2-3 Halkalı) Fenantren Antrasin	NOEC (60 gün) NOEC (21 gün)	Balık (F) Crustacea (F)	1,5 0,63	10 50	0,15 0,013
PAH (4+) Krizen Piren Benzo(a)piren	NOEC (21 gün) - NOEC (42 gün)			100 - 100	0,014 - 0,063

BTEX’lerin ise deniz ortamında yaşayan organizmalara olan akut toksik etkisi polar olmayan narkoz ve özellikle solungaçların geçirimsizliğinin artması şeklindedir. Genellikle artan moleküler ağırlıkla toksisite artmaktadır (OGP, 2005).

Kronik toksisite

Üretim atıksuyu ile deşarj edilen PAH miktarları, üretim atıksuyunun hacim ve konsantrasyonun bir fonksiyonudur. Üretim atıksuyu miktarı oldukça değişkenlik göstermekle birlikte genellikle yüksektir. Örneğin 2003 yılında Kanada’daki Newfoundland ve Labrador’daki Hibernia platformundan 6700 m³/gün atıksu deşarjı yapılmıştır. Üretim atıksuyundaki PAH konsantrasyonu düşük olmakla birlikte yüksek atıksu hacmi nedeniyle alıcı ortamda kronik etki oluşturmaktadır (Hawboldt ve Adams, 2005).

EPA'ya göre ABD'deki petrol ve doğalgaz işletmelerinden çıkan üretim atıksularının alıcı ortamdaki etkilerini belirlemek üzere yapılan toksisite testi sonuçlarına göre ABD'deki alıcı su ortamlarında önemli bir toksisite problemi olmadığı gözlenmiştir.

Genellikle düşük moleküler ağırlıklı PAH'lar yüksek moleküler ağırlıklı PAH'lara göre su ortamında yaşayan organizmalara daha düşük toksik etki oluştururlar. Bu durum yüksek moleküler ağırlıklı PAH'ların hücre membranından geçememesi sonucu organizma bünyesinde daha fazla birikmesi ile açıklanabilir. Bu aromatik bileşikler içerisinde en düşük toksisiteye sahip grup mono-aromatiklerdir. Aromatiklerin kronik toksisiteye neden olduğu minimum konsantrasyon 0.65 µg/L'dir.

OGP (2002) üretim atıksuyunda bulunan birçok PAH bileşiği için akut ve kronik toksisite değerlerini belirlemiştir (Çizelge 2.13).

2.3.2 Üretim atıksuyunun yönetimi

Üretim atıksuyu doğru teknik ve düşük maliyetle yönetilmelidir. Üretim atıksuyu yönetiminde bertaraf yöntemi olarak, genellikle alıcı ortama deşarj ve yeraltına enjeksiyon yöntemleri uygulanmaktadır. Karada oluşan üretim atıksuyunun büyük bir kısmına enjeksiyon uygulanırken, denizde oluşan üretim atıksuların büyük bir kısmı uluslararası sözleşme ve standartlara göre deşarj edilmektedir.

API (1997)'nin yaptığı bir çalışmaya göre ABD'de karadaki üretim tesislerindeki üretim atıksularının bertarafı amacıyla kullanılan yöntemlerin dağılımı Çizelge 2.14'te verilmektedir.

Çizelge 2.13: Aromatik hidrokarbonların akut ve kronik toksisite seviyeleri.

Bileşikler	Akut Toksisite (µg/L)	Kronik Toksisite (µg/L)
NDP		
Naftalin	4872	195
C1-Naftalin	1422	569
C2-Naftalin	406	16,2
C3-Naftalin	83,4	3,3
Fenantren	274	11,0
C1- Fenantren	64,4	2,6
C2- Fenantren	25,6	1,0
C3- Fenantren	7,4	0,30
Dibenzotiofen	352	14,1
C1- Dibenzotiofen	141	5,6
C2- Dibenzotiofen	27,2	1,1
C3- Dibenzotiofen	15,6	0,62

Çizelge 2.13: Aromatik hidrokarbonların akut ve kronik toksisite seviyeleri
(devamı)

DAF		
Asenaftilen	898	35,9
Fluoren	731	29,3
Antrasin	298	11,9
Fluorantin	54,6	2,2
Piren	60,7	2,4
Benzantrasen	9,8	0,39
Krizen	11,2	0,45
Benza(b)fluoren	14,4	0,57
Benzo(k)fluoren	8,6	0,34
Benzo(a)piren	7,6	0,30
Benzo(ghl)perilen	2,4	0,09

Çizelge 2.14: ABD’de 1995 yılında kara işletmelerindeki üretim atıksularının bertaraf yöntemleri.

Yöntem	Üretim atıksuyu Yüzdesi
Üretimde Basınç Arttırma için Yapılan Enjeksiyon	%57
Bertaraf için Enjeksiyon	%36
Yararlı Kullanım	%4
Buharlaştırma ve Sızma Havuzları	%2
Arıtma ve Deşarj	%1
Asfalt Zeminde Kullanımı	%<1

Petrol kuyularının aktif süresini ve verimliliğini arttırmak amaçlı kullanılan önemli yöntemlerden biri petrol yatağının altına veya yakın yerlerine su enjeksiyonu yapmak ve böylece petrolün yüzeye çıkışına desteğin sağlanmasıdır. Bu yöntem tüm dünyada karada ve denizde petrol çıkarma faaliyetlerinde kullanılmaktadır. Yüzeyde enjekte edilmesi gerekenden daha fazla su oluştuğunda, bu atıksuyun arıtımı ve deşarjı önem kazanmaktadır (Arnold ve diğ., 2004). Enjeksiyon yapılan su, petrol oluşum katmanında oluşabilecek doğal su içeriğine yakın olmalı, gözenekli olan jeolojik formasyonu tıkayacak özellikte olmamalıdır. Enjeksiyon ile bertaraf yöntemi özellikle denizdeki üretim faaliyetlerinde oldukça yüksek maliyetlidir.

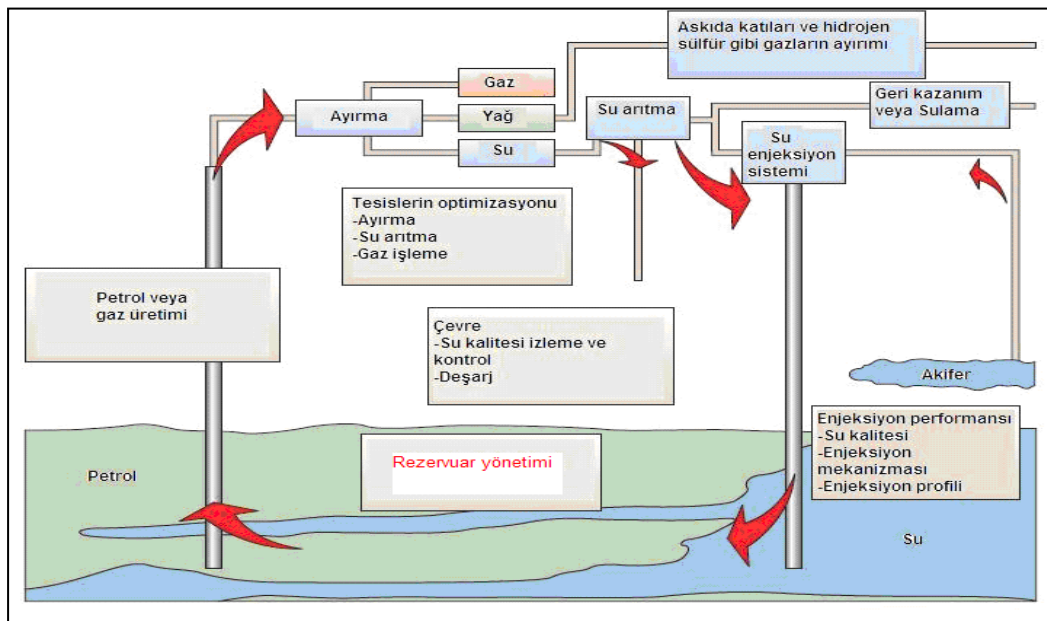
Kirliliği engellemek amacıyla ilk değerlendirilmesi gereken alternatif atıkların kaynağında azaltılmasıdır. Üretim sonrasında oluşan atıkların yönetimi, işletmeciler tarafından yasal ve finansal zorunlulukları sağlanarak, insan ve çevre sağlığına zarar vermeyecek şekilde kontrol altında tutulmalıdır. İşletmeciler çıkan atıkların tehlikeli atık sınıfında olup olmadıklarını da kontrol etmelidir. Atıklar tehlikeli atık sınıfında olmasalar bile, yapıları incelenerek buna uygun şekilde bir atık yönetimi

uygulanmalıdır. Belirli durumlarda bu belirleme esnasında hatalar olabilmekte ve atık yönetimi konusunda uygun bir yöntem seçilememektedir.

Arıtılan üretim atıksuyu, çeşitli şekillerde değerlendirilebilmektedir. Bunlar arasında,

- Alıcı ortama deşarj
- Yeraltı rezervuarlarına deşarj
- Enjeksiyon kuyusuna deşarj
- Tarımsal sulama suyu olarak kullanım

sayılabilir (Şekil 2.14) (Arnold ve diğ., 2004).



Şekil 2.14: Arıtılan üretim atıksuyunun değerlendirilmesi (Arnold ve diğ., 2004).

2.3.3 Üretim atıksuyu ile ilgili standartlar

2.3.3.1 Üretim atıksuyunun deşarjı ile ilgili standartlar

Oluşan üretim atıksuları, gerekli deşarj limitlerini sağladıktan sonra alıcı ortama deşarj edilmesi gerekmektedir. Türkiye’de “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Çizelge 11.03: Petrol Sanayii (Hidrokarbon Üretim Tesisleri)”ndeki limit değerleri sağlayacak şekilde deşarj edilmelidir (Çizelge 2.15).

ABD’de petrol üretim tesislerinde oluşan atıksuların deşarjı için düzenlemeler EPA tarafından yapılmaktadır. EPA, petrol ve doğalgaz üretim tesisleri için üretim yerine bağlı olarak farklı deşarj standartları belirlemiştir. Bu kapsamda petrol ve doğalgaz

üretim tesisleri; kara, deniz ve kıyı şeridi olmak üzere üç ana başlık altında toplamıştır. Okyanuslarda yer alan tesisler deniz kapsamına girmekte, kara üzerinde yer alan denizler kara kapsamına girmekte, kıyı şeridi dahilindeki su ve sulak alanlarda gerçekleştirilen çalışmalar ise kıyı şeridi kapsamında değerlendirilmektedir.

Çizelge 2.15: SKKY Çizelge 11.03 Petrol Sanayii (Hidrokarbon üretim tesisleri).

Parametre	Birim	Kompozit numune (2 saatlik)	Kompozit Numune (24 saatlik)
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	(mg/L)	300	250
Askıda Katı Madde	(mg/L)	200	100
Yağ ve Gres	(mg/L)	20	10
Hidrokarbonlar	(mg/L)	15	10
Amonyum Azotu	(mg/L)	20	10
Sodyum	(mg/L)	250	200
Serbest Klor	(mg/L)	0,3	-
Sülfat	(mg/L)	2000	1700
Demir	(mg/L)	10	8
Fenol	(mg/L)	2	1
Toplam Siyanür	(mg/L)	1	0,5
Sülfür	(mg/L)	2	1
Civa	(mg/L)	-	0,05
Kadmiyum	(mg/L)	0,15	0,10
Çinko	(mg/L)	1	0,5
Kurşun	(mg/L)	1	0,5
Krom	(mg/L)	0.5	0,2
Bakır	(mg/L)	1	0,5
Balık Biyodeneyi	-	6	4
pH	-	6-9	6-9

ABD’de denizde deşarj limiti için sadece yağ-gres parametresine sınırlama getirilmiştir (aylık ortalama = 29 mg/L, günlük maksimum = 42 mg/L). Bu yaklaşımda yapılan temel kabul, yağ ve gresin kontrol altında tutulması durumunda diğer kirleticilerin de kontrol edilebileceği görüşüdür.

Brezilya’da petrol üretim atıksularının arıtımı için yerel deşarj standartlarında yer alan limit değerler aşağıda verilmektedir (Campos ve diğ., 2002):

- KOİ = 250 mg/L
- NH₄-N = 5 mg/L
- Fenoller = 0,2 mg/L

Birçok ülke üretim atıksularının deşarjı için çok sıkı limitler getirmiştir. Örneğin Çin için verilmiş olan deşarj standartları Çizelge 2.16’da verilmektedir (Delin ve diğ., 2007).

Çizelge 2.16: Çin’de belirli parametreler için uygulanan deşarj limitleri.

Parametre	Deşarj Standardı
pH	6 – 9
KOI (mg/L)	150
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	25
Toplam-P (mg/L)	1,0
Yağ (mg/L)	10

Yağ limitini belirlemek üzere yapılan bölgesel anlaşmalar ve belirlenmiş deşarj limit değerleri Çizelge 2.17’de verilmiştir (Veil, 2006).

Çizelge 2.17: Farklı anlaşmalarda yağ parametresi için belirlenen deşarj limit değerleri.

Anlaşma	Yağ parametresi için limit değer
OSPAR (Kuzey Doğu Atlantik)	30 mg/L
HELCOM (Baltık Denizi)	15 mg/L; BAT yaklaşımı ile 15 mg/L sağlanamazsa 40 mg/L
Kuveyt Anlaşması (Kızıl Deniz Bölgesi)	40 mg/L; mak. 100 mg/L
Barselona Anlaşması (Akdeniz)	40 mg/L; mak. 100 mg/L

Ülkeler bazında uyulan anlaşmalar ve yağ parametresi için limit değerler Çizelge 2.18’de verilmiştir.

Çizelge 2.18: Farklı ülkelerin yağ parametresi için belirlenen deşarj limit değerleri.

Ülke	Yasal Dayanak	Yağ için Limit Değer
ABD	40 CFR 435	29 mg/L 42 mg/L mak
Arnavutluk	Barselona Anlaşması	40 mg/L 100 mg/L mak
Cezayir	Barselona Anlaşması	40 mg/L 100 mg/L mak
Avustralya (Batı)		30 mg/L 50 mg/L mak
Bahreyn	Kuveyt Anlaşması	40 mg/L 100 mg/L mak
Belçika	OSPAR Anlaşması	30 mg/L
Brazilya		20 mg/L mak
Kanada	Act RSC, 1987	40 mg/L ort 80 mg/L mak
Çin	GB 4914-85	30 – 50 mg/L ort 75 mg/L mak
Kolombiya	SEPC	%80 yağ giderimi
Danimarka (Kuzey Denizi)	OSPAR Anlaşması	30 mg/L

Çizelge 2.18: Farklı ülkelerin yağ parametresi için belirlenen deşarj limit değerleri (devamı).

Danimarka (Baltık Denizi)	HELCOM Anlaşması	15 mg/L mak 40 mg/L (alternatif)
Mısır	Decree No. 338/95	15 mg/L mak 40 mg/L mak (alternatif)
Estonya	HELCOM Anlaşması	15 mg/L mak 40 mg/L (alternatif)
Finlandiya (Kuzey Denizi)	OSPAR Anlaşması	30 mg/L
Finlandiya (Baltık Denizi)	HELCOM Anlaşması	15 mg/L mak 40 mg/L (alternatif)
Fransa (Akdeniz)	Barselona Anlaşması	40 mg/L ort 100 mg/L mak
Fransa (Kuzey Denizi)	OSPAR Anlaşması	30 mg/L
Almanya (Baltık Denizi)	HELCOM Anlaşması	15 mg/L mak 40 mg/L (alternatif)
Almanya (Kuzey Denizi)	OSPAR Anlaşması	30 mg/L
Yunanistan	Barselona Anlaşması	40 mg/L ort 100 mg/L mak
Endonezya	MD KEP 3/91; 42/97	75 mg/L ort
İran	Kuveyt Anlaşması	40 mg/L ort 100 mg/L mak
Irak	Kuveyt Anlaşması	40 mg/L ort 100 mg/L mak
İrlanda (Kuzey Denizi)	Rules & Procedures for Offshore Petroleum Exploration Operations	30 mg/L
İsrail	OSPAR Anlaşması Barselona Anlaşması	40 mg/L ort 100 mg/L mak
İtalya	Dm 28.7.1994	40 mg/L ort
Kuveyt	Kuveyt Anlaşması	40 mg/L ort 100 mg/L mak
Lübnan	Barselona Anlaşması	40 mg/L 100 mg/L mak
Libya	Barselona Anlaşması	40 mg/L 100 mg/L mak
Litvanya	HELCOM Anlaşması	15 mg/L mak 40 mg/L (alternatif)
Monako	Barselona Anlaşması	40 mg/L 100 mg/L mak
Fas	Barselona Anlaşması	40 mg/L 100 mg/L mak
Hollanda	Mining reg. 1996; Reg. 687/ 1224, 1987 OSPAR Anlaşması	40 mg/L ort 100 mg/L mak
Nijerya	Act No. 34/68; Regs 1992	40 mg/L ort 72 mg/L mak
Norveç	OSPAR Anlaşması	30 mg/L
Polonya	HELCOM Anlaşması	15 mg/L mak 40 mg/L (alternatif)
Portekiz	OSPAR Anlaşması	30 mg/L
Katar	Kuveyt Anlaşması	40 mg/L ort 100 mg/L mak
Umman	Kuveyt Anlaşması	40 mg/L ort 100 mg/L mak
Rusya	Water Code 1995/ GOST 1977	0,05 mg/L MPC
Rusya (Baltık Denizi)	HELCOM Anlaşması	15 mg/L mak 40 mg/L (alternatif)
İngiltere	OSPAR Anlaşması	30 mg/L

Çizelge 2.18: Farklı ülkelerin yağ parametresi için belirlenen deşarj limit değerleri (devamı).

İspanya (Akdeniz)	Barselona Anlaşması	40 mg/L 100 mg/L mak
İspanya (Kuzey Denizi)	OSPAR Anlaşması	30 mg/L
İsveç (Batlık Denizi)	HELCOM Anlaşması	15 mg/L mak 40 mg/L (alternatif)
İsveç (Kuzey Denizi)	OSPAR Anlaşması	30 mg/L
Suriye	Barselona Anlaşması	40 mg/L 100 mg/L mak
Tayland	NEQA 1992: Gov. Reg. 20/90	100 mg/L mak
Tunus	Order of 1989	10 mg/L mak
Türkiye (Akdeniz)	Barselona Anlaşması	40 mg/L 100 mg/L mak
Venezuela	Decree No. 833/1995	20 mg/L

Uluslararası sözleşmelerde, deniz işletmelerinde hidrokarbon deşarjı için, belirlenen limit 40 ppm'dir.

Karadaki üretim tesisleri

ABD'deki Temiz Su Yasası'nın çıkarılmasından sonra yapılan düzenlemelerde, ülkeden geçen 98. meridyenin batısı hariç, arıtılmış üretim atıksularının yüzeysel sulara deşarjı yasaklanmıştır. 98. meridyenin batısında yüzeysel sulara deşarj edilecek üretim atıksuyuna da ancak tarım ve yaban hayatı gelişiminde kullanılabilecek düzeyde arıtma sağlanması şartıyla izin verilmiştir (Ganesh ve diğ., 2006)

Kıyı şeridi üretim tesisleri

ABD'de (Alaska dışında) kıyı şeridinde bulunan petrol ve doğalgaz işletmelerinde oluşan üretim atıksuları denize deşarj edilememektedir. ABD'deki kıyı şeridi için deşarj limitleri Çizelge 2.19'da verilmektedir.

Çizelge 2.19: ABD'de Kıyı Şeridi için Deşarj Limitleri (Veil ve diğ., 2004).

Tesis tipi	Kirletici Parametre	Standart
Kıyı şeridinde oluşan üretim atıksuyu	-	Deşarj yapılamaz
Kıyı şeridinde oluşan üretim atıksuyu (Cook Inlet-Alaska)	Yağ ve Gres	42 mg/L (günlük maksimum) 29 mg/L (aylık ortalama)

Denizdeki üretim tesisleri

Denizlerdeki petrol ve doğalgaz tesislerinin denizlere deşarjına uluslararası anlaşma ve standartlara uygun olarak izin verilmektedir. Deşarj standartları Çizelge 2.20'de verilmektedir.

Çizelge 2.20: Denizdeki Petrol ve Doğalgaz Tesisleri için Deşarj Limitleri (Tellez ve diğ., 2002).

Tesis tipi	Kirletici Parametre	Standart
Denizde oluşan üretim atıksuyu	Yağ ve Gres	42 mg/L (günlük maksimum) 29 mg/L (aylık ortalama)

2.3.3.2 Üretim atıksuyunun enjeksiyonu ile ilgili standartlar

Yeraltına enjeksiyon yöntemi, üretim atıksuları için en çok kullanılan bertaraf yöntemidir. Kıyıda bulunan üretim atıksularının %90'dan fazlası enjeksiyon kuyuları ile bertaraf edilmektedir (API, 1997). ABD'de üretim atıksularının enjeksiyonu için EPA'nın "Yeraltına Enjeksiyon Kontrol Düzenlemeleri" dikkate alınmaktadır.

Yeraltına enjeksiyon yöntemiyle üretim atıksuyunun bertarafı için iki yöntem uygulanmaktadır. Bu yöntemler; atıksuyun bertarafı amacıyla yeraltına rezervuarlarına ve üretimi arttırma amacıyla atıksu enjeksiyon kuyularına verilmesidir. Atıksu, farklı şekillerde bertaraf amaçlı enjekte edilmektedir. Örneğin; Appalachian eyaletinde (ABD), üretim atıksu kuyusuna enjeksiyon yöntemi (annular injection) uygulanmaktadır. Bu yöntemde sıvı, kuyu içinde bulunan üretim borusu ve sondaj muhafaza boruları arasındaki boşluktan pompalanmaktadır (US EPA, 1992). Üretimi arttırma amaçlı enjeksiyon da, formasyon basıncının oldukça düşük olduğu yerlerde uygulanmaktadır. Zenginleştirilmiş geri kazanım için kullanılan üretim atıksuyu, toplam üretim atıksuyunun yaklaşık %57'sini oluşturmaktadır (API, 1997). Bu yöntem, formasyondaki basıncı arttırarak petrolü kuyu boyunca ötelemekte ve ikincil geri kazanıma katkıda bulunmakta olup, suyun enjeksiyondan önce tamamen arıtılmasını, katı madde, mikroorganizma ve oksijen barındırmamasını gerektirmektedir. Tüm bu maddeler petrol kuyusunu kirletme potansiyeline sahiptir. Özellikle enjekte edilecek üretim atıksuyunda sülfat indirgeyici bakteri giderilmemiş ise ortamdaki hidrojen sülfür konsantrasyonu yükselmekte ve ekipmanlarda korozyona neden olmaktadır.

Enjeksiyon suyunda genellikle yüksek kalite aranmakta ve bu amaçla da bir takım fiziksel ve kimyasal metodlara başvurulmaktadır. Enjeksiyon suyunun kalitesi aşağıda özetlenen yedi potansiyel problemin düzeltilmesi veya ortadan kaldırılması ile ayarlanır. Bu problemler aşağıda belirtilmiştir:

- Korozyon
 - Birikinti (Scale)
- } Ekipmanın korunması

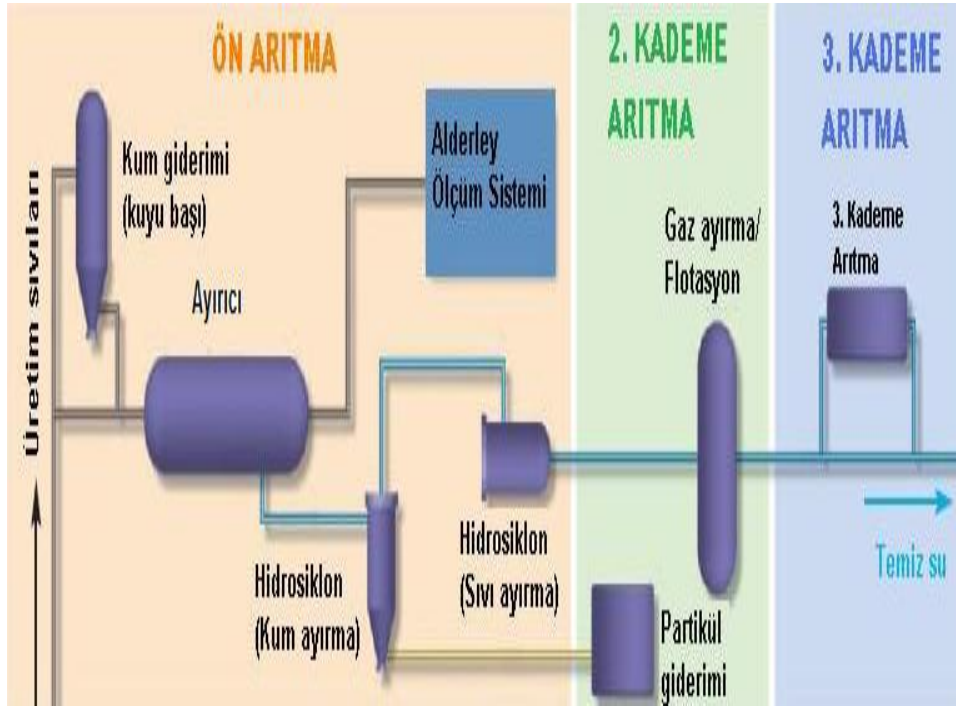
• Su Uygunluğu • Su/Kil Etkileşimi • Askıda Katı Madde	}	Formasyonun Korunması
• Mikrobiyolojik Aktivite • Yağ	}	Ekipman ve Formasyonun Korunması

Bu problemleri oluşturan su özellikleri enjektivitenin azalması; bir diğer deyişle tıkanma ve korozyon oluşumunu etkileme yönünden Çizelge 2.21’de verilmiştir.

Çizelge 2.21: Tıkanma ve korozyon oluşturma yönünden su özelliklerinin önemi.

Özellik	Tıkanma	Korozyon
pH	Demir oksit ve kalsiyum karbonat çözünürlüğünü etkiler	Düşük pH asidik etki yapar.
Sıcaklık	CaCO_3 , CaSO_4 çözünürlüğünü düşürür. BaSO_4 çözünürlüğünü artırır.	Korozyon hızını artırır.
Bulanıklık	Kolloidal madde artışına işaret eder.	
Askıda Katı Madde	Tıkanma eğilimini artırır.	
Mikroorganizma	Tıkanma yaratır	Korozif H_2S oluşturur.
Ca^{+2}	CO_3^{-2} ve SO_4^{-2} şeklinde çökebilir.	
Mg^{+2}	OH ve CO_3^{-2} şeklinde çökebilir.	
Ba^{+2}	Çözünmeyen BaSO_4 oluşturur.	
Na^{+}	Birikinti çözünürlüğünü artırır.	Elektrolittir.
$\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}$	Bileşikleri tıkanmaya neden olabilir.	Konsantrasyon hücreleri oluşturur.
Cl^{-}	Birikinti çözünürlüğünü artırır.	Suyun korozifliğini artırır.
SO_4^{-2}	Ba^{+2} ve Ca^{+2} ile reaksiyona girerek birikinti oluşturur.	
$\text{HCO}_3^{-}, \text{CO}_3^{-2}$	Çözünmeyen birikinti oluşturur.	
O_2	Fe^{+2} yi Fe^{+3} e dönüştürerek çözünmeyen demiroksitler oluşturur.	Çok koroziftir.
CO_2	CaCO_3 'ün çözünürlüğünü artırır.	Asidik gazdır. Koroziftir.
H_2S	FeS çöktürür.	
Yağ	Filtreleri ve iyon değiştiricileri tıkar	

Bu problemlerin bir kısmı uzaklaştırma teknikleri uygulanarak; bir kısmı ise katkı maddesi ilavesi ile giderilmektedir. Bu problemlerden askıda katı madde, yağ ve korozif gazlar sırası ile ortam filtreleri, sıyırıcılar ve degazör gibi ekipmanların kullanıldığı uzaklaştırma tekniklerini gerektirmektedir. Birikinti veya korozyon oluşturma, su/kil etkileşme eğilimi ve mikrobiyal aktivite ise korozyon veya birikinti inhibitörleri, biyosit gibi kimyasal katkı maddelerinin kullanımı ile giderilebilmektedir.



Şekil 2.15: Üretim atıksuyunda uygulanan genel arıtma kademeleri.

2.4 Üretim Atıksuyu Arıtımı

2.4.1 Üretim atıksuyu arıtma yöntemleri

Üretim atıksuyunun organik ve inorganik bileşimi petrol çıkarılan formasyonun jeolojik yapısına, petrol bileşimine, kullanılan yardımcı kimyasal maddelere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Yapısındaki bu değişiklik, üretim atıksuyuna uygulanacak arıtma tekniklerinin de farklılık göstermesine neden olmaktadır. Bunun yanısıra kullanım amacına bağlı olarak da üretim atıksuyunun arıtılma derecesi ve dolayısıyla uygulanacak arıtma teknikleri değişiklik göstermektedir (Şekil 2.15). Genel olarak organik madde giderimi için biyolojik yöntemler (konvansiyel biyolojik arıtma ve son zamanlarda biyolojik membran reaktörleri), inorganik madde giderimi için klasik filtrasyon, membran filtrasyonu veya kimyasal arıtma uygulanmaktadır. Yağ ve AKM giderimi için sıyırma, flotasyon, çöktürme gibi fiziksel yöntemler uygulanmaktadır.

Çizelge 2.22: Üretim atıksuyunda uygulanan temel işlemler ve uygulamaları (Hayes ve Arthur, 2004).

Kirletici	Yağ giderme	AKM giderimi	Demir giderimi	Ca & Mg giderimi	Yumuşatma Çözümü organiklerin giderimi	İz organiklerin giderimi	Tuzlu su giderme & konsantre	Adsorbsiyon hızı (SAR)	Silikat ve bor giderimi
Arıtma yöntemi									
API ayırıcı	x	X							
Derin filtre	x	X							
Hidrosiklon	x	X							
Gaz flotasyonu	x	X							
Ultrafiltrasyon	x	X							
Kum filtrasyonu		X							
Havalandırma ve çökeltme		X	x						
Çöktürme ile yumuşatma				x					X
İyon değişimi			x	x					X
Biyolojik arıtma					x				
Aktif karbon						x			
Ters osmoz							X		
Distilasyon							X		
Don. Çözülme buharlaşması					x		X		
Elektrodiyaliz					x		X		
Kimyasal ilavesi								x	

Değişik kirleticileri gidermek amacıyla uygulanabilecek genel arıtma yöntemleri Çizelge 2.22’de verilmiş ve her bir arıtma sistemi hakkında özet bilgiler sırasıyla Çizelge 2.23, Çizelge 2.24 ve Çizelge 2.25’te özetlenmiştir.

Çizelge 2.23: Üretim atıksuyunun 1. kademe arıtımını (Askıda katı madde giderimi) sağlayan prosesler (Hayes ve Arthur, 2004).

1. kademe arıtma	Temel işlem	Teknoloji tanımı	Kullanımı	Etki gücü	Sınırlamaları
	Çöktürme	Partiküllerin çökmesi için gerekli şartları sağlayacak uzun bekletme sürelerine sahip tanklar veya bekletme havuzları	Petrol ve gaz endüstrisinde uzun süredir kullanılmaktadır	Akım salınımlarını dengeleyecek şekilde tasarlanabilir. Büyük partikülleri giderir.	İnce partikülleri gidermez.

Çizelge 2.23: Üretim atıksuyunun 1. kademe arıtımını (Askıda katı madde giderimi) sağlayan prosesler (Hayes ve Arthur, 2004) (devamı).

	<i>Tabakalı filtre</i>	Partiküler madde giderimi sağlayan tabakalı granüler malzemeden oluşur. İki tabakalı bir filtre; 1)kum ve antrasit, 2) aktif karbon ve kum, 3)reçine ve kum, ve 4) aktif karbon, kum ve garnetten yapılabilir. Sürekli geri yıkama yatak düzenlenmesini temin eder.	Bir çok endüstride askıda katı madde gideriminde etkili bir şekilde kullanılmaktadır.	Filtre yatağının yenilenmesi otomatik olarak yapılır. Büyük partiküler maddelerin ve floküle olabilecek partiküllerin giderimi	İnce partikülleri gidermez.
	<i>Kartuş filtre</i>	Kartuş filtre içeren bir tüpten oluşur. Bir ön arıtma aracı olarak kullanılır. Su ultrafiltrasyon altındaki basınçla filtreden geçirilir.	Petrol ve gaz endüstrisinde ticari uygulamalarda kullanılmaktadır.	Temini kolaydır. Çok çeşitli tipleri vardır. Düşük basınç kayıpları olur. Etkili bir partikül giderme yöntemidir.	İnce partikülleri gidermez.

Çizelge 2.24: Üretim atıksuyunun 2. kademe arıtımını (Çözülmüş organiklerin giderimi) sağlayan prosesler (Hayes ve Arthur, 2004).

	Temel işlem	Teknoloji tanımı	Kullanımı	Etki gücü	Sınırlamaları
2. kademe arıtma	Biyolojik arıtma	Çok sayıda biyolojik proses çözülmüş yağları, uçucu asitleri ve diğer çözülmüş organikleri karbondioksit dönüştürebilir. Üretim atıksuyu arıtımında etkili olan bir proses, granüler aktif karbonun kullanıldığı akışkan yataklı biyofilm sistemidir (GAC-FBR prosesi)	GAC-FBR ticari olarak mevcut olup 15000 mg/L TÇM konsantrasyonuna kadar etkili bir şekilde kullanılabilir.	Yer tasarrufu sağlar. Organik bileşiklerin gideriminde son derece esnek. Anaerobik, denitrifikasyon ve aerobik olarak çalıştırılabilir. Çeşitli üretimlerinde yüksek performans gösterir. %98 BTEX giderimi sağlar.	100 mg/L den daha fazla TOK konsantrasyonların da denitrifikasyon modunda çalışmayı gerektirir. Bu da geniş hacim ve nitrik asit ve/veya nitrat gerektirir.
	Aktif karbon	Sabit bir yataktan oluşur. Su kolondan geçerken organik bileşikler carbon malzemenin yüzeyinde adsorplanır. Tükenen karbon genellikle kolon dışında rejenere edilir. Genellikle iz organiklerin ve bazı inorganiklerin gideriminde kullanılır.	Kentsel ve endüstriyel uygulamalarda etkili bir şekilde kullanılmaktadır. 20 ppm altındaki konsantrasyonlarda en iyi sonucu verir.	Bazı organik bileşiklerin gideriminde mükemmel bir verim sağlar. BTEX giderim verimi %99 un üzerinde olabilir.	100 mg/l den daha fazla TOK konsantrasyonların da aktif karbon hızla tükenir.

Çizelge 2.25: Tuzluluk giderme veya konsantre etme amaçlı üretim atıksuyu arıtma prosesleri (Hayes ve Arthur, 2004).

Tuzluluk giderme veya konsantre etme	Temel işlem	Teknoloji tanımı	Kullanımı	Etki gücü	Sınırlamaları
	Ters osmoz	Çözünenin osmotik basıncından daha büyük bir basınç uygulayıp suyun yarı geçirgen bir membrandan süzülmesini sağlayarak belirli bir kimyasal türün bir çözeltiden ayrılmasını sağlayan bir membran prosesidir.	ABD’de 2000 tesiste 800 MG/gün lük suyu arıtan ve en çok kullanılan tuzluluk giderme yöntemidir. Petrol ve gaz uygulamalarında kullanımı gelişme aşamasındadır. Yeni membranlar mevcuttur.	Deniz suyu ve tuzlu su arıtımında performansı iyidir. Yer tasarrufu sağlar. Çok değişken TÇM konsantrasyonlarına uygulanabilir. Organik madde ve tuz giderilir.	Deneme amaçlı test tesisleri; - Membran üzerinde yağ birikiminden, - Birikintilerden neden olduğu membranın sıyrılmasından dolayı membran kirlenmesi - Zayıf geri kazanım oranı <%65
	Kompresörlü buhar distilasyonu	Bu proseste suyun buharlaşması için gerekli ısı bir kazanın ısıtılmasından ziyade, buharın basınçlanmasından gelir. Bu proseste bir kap üzerinde vakum oluşmasını sağlayan bir kompresör kullanılarak suyun 40 ile 60 °C’de kaynaması sağlanır.	Ticari olarak 120 ~120000 bbl/gün kapasiteleri mevcuttur. Genellikle oteller ve endüstrilerde kullanılır. Ayrıca tatlı su sıkıntısı çeken sondaj bölgelerinde kullanılır. Henüz üretim atıksuyunda kullanılmamaktadır.	Konsantre sularda bile %98’e kadar geri kazanım oranı elde edilebilir. Değişik kompresörler kullanılarak kirlenme, tıkanma, çökeltme problemleri en aza indirilir.	Üretim atıksuyunun düşük ve orta TÇM konsantrasyonlarında ters osmoz ve elektrodialize göre daha çok enerji gerektirir. Uçucu organikler de üretilen suya karışır.
	Donma çözülme buharlaşması	Üretim atıksuyunun demineralizasyonu için sürücü kuvvet yaratmak amacıyla doğal prosesler olan donma ve buharlaşmayı birleştiren bir prosestir. Donma kristalizasyonu ve çözülme çevrimlerini kullanarak bir taraftan daha konsantre bir tuzlu su oluşurken bir taraftan da demineralize su elde edilir. Buharlaşma yazın tuzluluğu daha da azaltmak için kullanılır.	Bu teknik henüz ortaya çıkışının ilk yıllarındadır. Mevcut iki ticari tesise ait performans değerleri bulunmaktadır.	Enerji ihtiyacı düşüktür. Mevcut buharlaştırma tesislerinin yenilenmesinde kullanılabilir.	Sadece yeterli sayıda don görülen günü olan yerlerde kullanılabilir. Alan ihtiyacı fazladır. İş gücü önemli bir maliyet oluşturur.
	Elektrodializ	Çözümlerden iyonları ayırabilen, konsantre edebilen ve saflaştırabilen, elektrikle çalışan bir membran ayırma prosesidir. Bu proseste iyonlar, bir doğru akım ile iyon seçici membranlar arasından geçirilir. Katyon değiştirici membranlar ve anyon değiştirici membranlar ardışık olarak dizilir.	Ticari olarak 1960’dan beri mevcuttur. Gıda, kimyasallar ve ilaç sektörü değişik endüstrilerde kullanılmaktadır. Üretim atıksuyunda henüz ticari olarak kullanılmamaktadır.	Yüksek geri kazanım oranı vardır, >%92. kirlenmeye karşı dirençlidir ve düşük basınçta çalıştırılırlar.	15000 üzerindeki TÇM konsantrasyonlarında enerji gereksinimi oldukça fazladır. BTEX veya naftalin gibi PAH ları gidermez.

Üretim atıksuyu arıtımında uygulanan genel yaklaşım atıksudan yağın ayrılması ve demineralizasyondur. Yağın uzaklaştırılması amacıyla, santrifüjler, havalı yüzdürücüler, hidrosiklonlar, membran ayırıcılar ve adsorblayıcılar kullanılmaktadır.

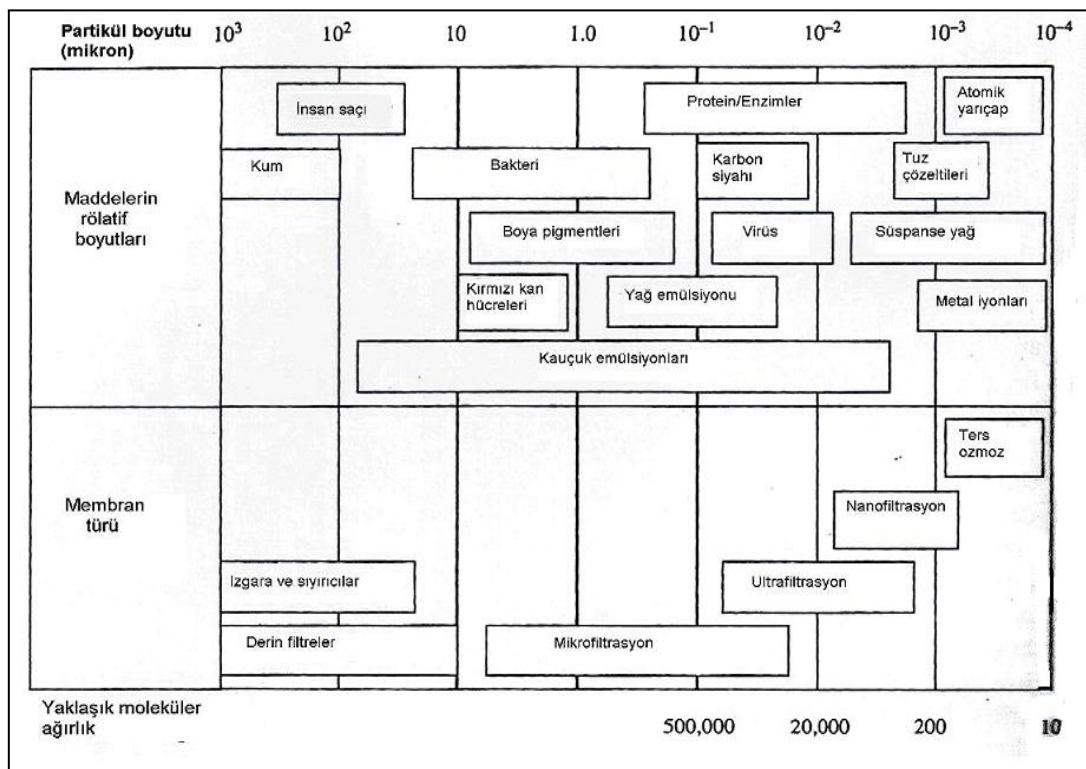
Yağ ve gres türleri atıksularda serbest, dispersiyon veya emülsiyon halinde bulunmaktadır. 150 μm 'den daha büyük yağ parçacıkları “*serbest yağ*”, 120-150 μm arasındaki yağ damlacıkları “*dispersiyon haldeki yağ*”, 20 μm 'den daha küçük yağ damlacıkları içeren su “*emülsiyon haldeki yağ*” olarak adlandırılmaktadır. Yağ partiküllerinin büyüklüğünün yanı sıra yağın atıksudaki fiziksel formuna göre de sınıflandırma yapılmaktadır. Tabakin ve diğ. (1978), yağ kategorilerini aşağıdaki şekilde sınıflandırmıştır:

- *Serbest yağ*: Durgun şartlarda atıksu yüzeyine hızlı bir şekilde yükselen yağ.
- *Mekanik dispersiyon*: Elektriksel yükler veya diğer kuvvetler altında stabilize olabilen ince yağ damlacıkları.
- *Kimyasal olarak stabilize olabilen emülsiyonlar*: Yağ su yüzeyinde yüzey aktif maddelerle stabilize olabilen yağ damlacıkları.
- *Çözünmüş yağ*: Genellikle 5 μm 'den daha küçük ve kimyasal olarak çözünmüştürler.
- *Yağlı partiküller*: Atıksuların partiküler madde yüzeyine yapışan yağlar.

Yağlı atıksu arıtımında serbest ve emülsiyon halindeki iki tür yağın giderilmesi gerekmektedir. Serbest yağ sudan daha hafiftir, yüzeye hızlı bir şekilde çıkabilmektedir. Bundan dolayı yüzebilen yağ olarak isimlendirilmektedir. Genel olarak 250 μm çapından daha büyük olan yağlar bu gruba girmektedir.

Emülsiyon haldeki yağlar ya yüzeye çıkamadıklarından ya da birçok yağ-su ayırıcılarında giderilemeyecek kadar yavaş yükseldiklerinden, genellikle sudan ayrılmaya karşı direnç göstermektedir. Yağ-su ayırmada yağ özellikleri çok önemlidir. Reçine, asfaltlar ve vakslar gibi bileşikler stabil emülsiyonların oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Nickle profirin deniz suyunda yağı stabilize eden bir bileşiktir. Yoğunluk ve vizkositedeki değişimler, stabil emülsiyonların oluşumu ve emülsiyon damlacıklarının dispersiyonu etkili yağ-su gideriminde önemli faktörlerdir.

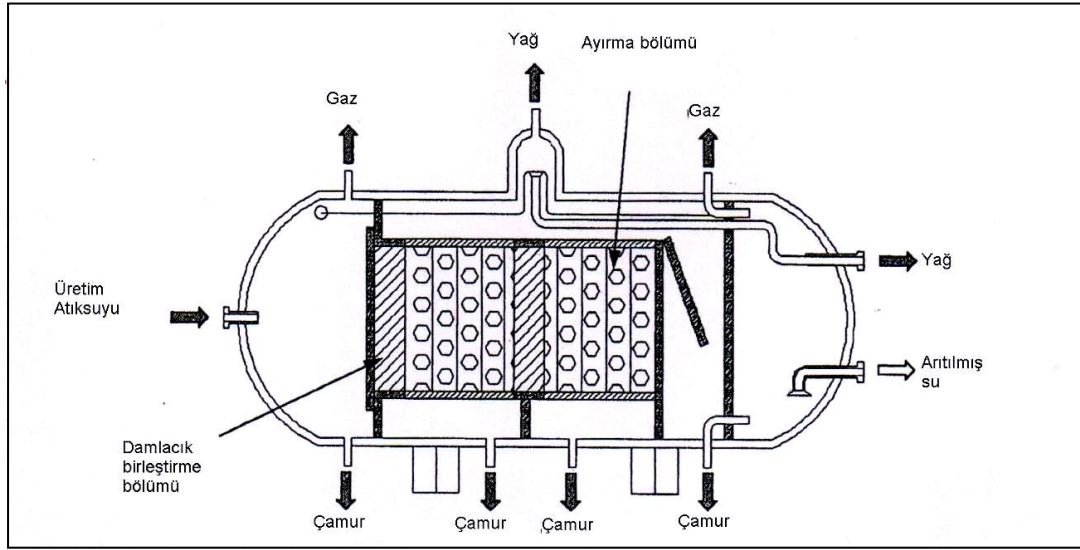
Genel olarak yağ-su ayırımında kullanılan ön arıtma yöntemleri graviteli ayırma, santrifüj ve filtrasyon işlemlerini içermektedir. Graviteli çöktürme ve santrifüj ile ayırma büyük ölçüde yoğunluk farklarına bağlı olmasına rağmen, filtrasyon moleküler boyut ve basınç farkına bağlıdır. Viskozite yağ-su ayırımında önemli bir fiziksel büyüklüktür. Yağ damcıklarının boyutları graviteli ayırma, santrifüj ve filtrasyon proseslerinde önemli bir rol oynamaktadır. Şekil 2.16'da yağ partiküllerinin boyutlarına göre uygulanabilecek arıtma metodu verilmektedir.



Yüzten yağ gideriminde kullanılan standart ünite API ayırıcıdır. Diğer iki graviteli ayırıcı paralel levha (PPI) ve oluklu levha (CPI) tipidir. PPI ve CPI üniteleri API'ye

göre daha az yer kaplar ve daha ekonomiktir. Şekil 2.17’de CPI verilmektedir. Bu modülde yağlı atıklar önce küçük yağ damlacıklarının daha büyük yağ damlalarına dönüştüğü bölümden geçmektedir. Büyüyen yağ damlaları daha sonra su ile birlikte yağ – su – çamur ayırımının gerçekleşeceği bölüme girmektedir.

Genel olarak konvansiyonel ayırıcılar 150 µm veya daha büyük yağ damlarını ayırabilmektedir. Eğer daha küçük damlaların giderilmesi isteniyorsa bir CPI ayırıcının kullanılması gerekir.

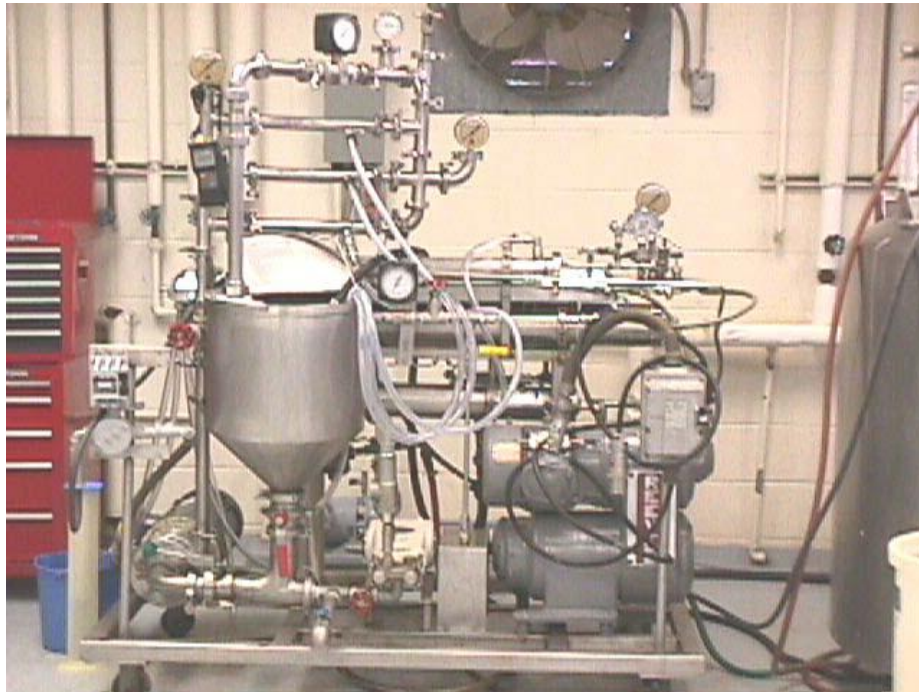


Şekil 2.17: Oluklu levha tipi ayırıcı.

Emülsiyon haldeki yağın ayrılmasında ikinci kademe arıtma birimleri uygulanmaktadır. Burada yağ – su emülsiyon yapısının kırılması gerekir. Emülsiyon kırma kimyasal, elektriksel veya fiziksel metotlarla yapılmaktadır. Emülsiyon kırma için kullanılan yaygın metotlar:

- *Kimyasal metot:* Emülsiyon kırma için kullanılan kimyasal metotlar asidifikasyon ve koagülasyondur. pH ayarlama ve koagulan eklenmesi yaygın olarak kullanılmaktadır.
- *Flotasyon:* Bu proseste yağlı atıksuya ince hava kabarcıkları verilerek yağ ve suyun özgül ağırlık farkından dolayı birbirinden ayrılması sağlanır. En çok kullanılan flotasyon sistemi çözülmüş hava flotasyonu (DAF)’dur.
- *Filtrasyon:* Membran filtrasyonu bir çok endüstride kullanılan yaygın bir prosestir. Kullanılan membran filtrasyon sistemleri mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters ozmoz sistemleridir.

- *Hidrosiklon*: Emülsiyon kırma ve sudan yağ ayırımı için kullanılan fiziksel bir metottur. Bu metot, giriş suyundaki katıları da ayırmada etkili olabilecek, faz ayırmada etkili kuvvetlerin artırılmasına dayanmaktadır.
- *Elektriksel prosesler*: Elektroflotasyon ve elektrokoagülasyon, yağ – su ayırma ünitesinde elektrik akımının kullanıldığı destabilizasyon teknikleridir. Demineralizasyon amacıyla ise mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, iyon değişimi ve ters osmoz (TO) kullanılmaktadır (Patel, 2004). Roberts (1994), TO prosesi ile demineralizasyon maliyetinde önemli bir azalma sağlandığını göstermiştir. Siddiqui (2002), deneysel çalışmalar sonucu maksimum tuz giderimi ve arıtma verimi için TO ünitesinin kullanılmasını önermiştir. Üretim atıksuyundan TÇM gideriminde mevcut en iyi teknolojinin TO prosesi (Şekil 2.18) olduğu ve bu proses ile üretim atıksuyundan %95 TÇM giderilebildiği saptanmıştır (Patel, 2004).



Şekil 2.18: Petrol üretim atıksuyu arıtımı için kurulmuş laboratuvar ölçekli ters osmoz sistemi (Patel, 2004)..

2.4.2 Literatürde yer alan arıtma çalışmaları

Campos ve diğ. yapmış olduğu çalışmada (2000) Campos Havzası'ndaki (Rio de Janerio Eyaleti, Brezilya) açık deniz petrol işletmelerinden kaynaklanan üretim atıksuyunun arıtılması incelenmiştir. Kaba filtrasyon sonrasında yüksek tuzluluk içeren atıksu karışık selüloz ester (MCE) membranlardan geçirilmiş ve KOİ, TOK,

yağ-gres ve fenol parametrelerinde sırasıyla %35, %25, % 92 ve %35'e varan giderim verimleri elde etmişlerdir. Süzüntü çıkışı 2mm çapında poliester partikülleri içeren 1 L'lik airlift reaktörlere beslenmiştir. Bu reaktör 210 gün boyunca, üç farklı hidrolik bekletme süresinde (48, 24 ve 12 saat) işletilmiştir. En düşük hidrolik bekletme süresinde dahi KOİ için %65, TOK için %80, fenol için %65 ve amonyum için %40 giderim verimi elde edilmiştir. Nihai çıkış suyundaki KOİ ve TOK konsantrasyonları sırasıyla 230 ve 55 mg/L olarak gözlenmiştir. Mikrofiltrasyon ve biyolojik arıtmanın beraber kullanılmasıyla gaz kromatografi analizleri ve *Artemia salina* ile yapılan zehirlilik testleri sonuçlarında giderim veriminin oldukça arttığı ortaya konulmuştur.

Yüzey aktif madde içeren yağlı atıksularda yapılan çalışmalarda, MBR sistemlerde mikroorganizma konsantrasyonu 48 g/L'ye kadar çıkabildiği gözlenmiştir (Scholz and Fuchs, 1999). Farklı yükleme aşamalarında, 13,3 saatlik hidrolik bekletme süresinde fuel-oil ve makine yağı içeren atıksuların MBR sisteminde %99,99 oranında giderim hızı elde edilmiştir. Fuel-oil'in maksimum biyolojik olarak ayrışması günlük 0,82 g hidrokarbona eşdeğer gelmektedir. Deneysel çalışmalar sırasında elde edilen KOİ ve TOK giderim verimleri sırasıyla fuel-oil için %94-94 ve makine yağı için %97-98'dir.

Petrol üretim atıksuyu için kinetik katsayıların belirlenmesi amacıyla yapılan bir çalışmada (%99 TPH gideriminde), Y (mg AKM/mg TPH) = 0,44; KS (mg/L) = 1,36; k (mg TPH/mg AKM.gün) = 3,28; kd (1/gün) = 0,04 bulunmuştur (Tellez ve diğ., 1995).

Alberti ve diğ. (2007) yapmış olduğu çalışmada filtrasyon işleminde mikrofiltrasyon membranları kullanılarak ve mikroorganizmalara substrat olarak hidrokarbon verilerek batık MBR ile KOİ ve hidrokarbon giderim verimleri incelenmiştir. Hidrokarbon konsantrasyonunun yüksek olduğu anlarda bile giderim veriminin %93 ile %97 arasında değişkenlik gösterdiği gözlenmiştir.

Reid ve diğ. (2006) tarafından yapılmış olan başka bir çalışmada ise batık MBR'ye ani yüksek (5 g/L'ye kadar) tuz yüklemeleri yapılarak çeşitli parametreler incelenerek tuzluluğun etkisi incelenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda, yüksek tuzluluğun hem membran geçirgenliğine hem de KOİ ve NH_3-N giderimine olumsuz etki yapmaktığı; ancak tuz faktörü ortadan kaldırıldığında membran geçirgenliğinin dengeye ulaştığı ve KOİ ile NH_3-N giderim veriminde de iyileşme görülmektedir.

Moslehi ve diğ. MBR kullanılarak ağır metal giderimini klasik aktif çamur sistemi ile karşılaştırmalı olarak incelemiş ve bunun sonucunda MBR’de arıtma veriminin daha yüksek olduğunu kanıtlamışlardır. Bu çalışma süresince MBR’deki başlangıç mikroorganizma konsantrasyonu 2000 mg/L olup ilerleyen aşamalarda 2700 mg/L’ye ulaşmış ve bu konsantrasyonda çalışma devam ettirilmiştir (2008). Bu çalışma göz önüne alındığında MBR’de mikroorganizma konsantrasyonunun, alışılan değere (8000 – 10.000 mg/L) ulaşmadığı görülmektedir.

Petrol endüstrisinin uymak zorunda olduğu sıkı deşarj standartlarının sağlanabilmesi için Siemens Firması Memjet Membran Biyoreaktörünü geliştirmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda geliştirilen biyoreaktör sistemi ile petrol üretim atıksularında bulunan başlıca kirleticiler olan AKM, amonyak, toplam azot, bulanıklık, koliform parametreleri uygun derecede arıtılmıştır. Yapılan arıtma sonucunda, atıksuda AKM konsantrasyonu 1 mg/L’nin altına, bulanıklık 0,1 NTU’nun altına ve silt yoğunluk indeksi (SDI) 3’ün altına indirilmiştir (Siemens, 2008).

2.5 Membran Biyoreaktör (MBR) Sistemleri

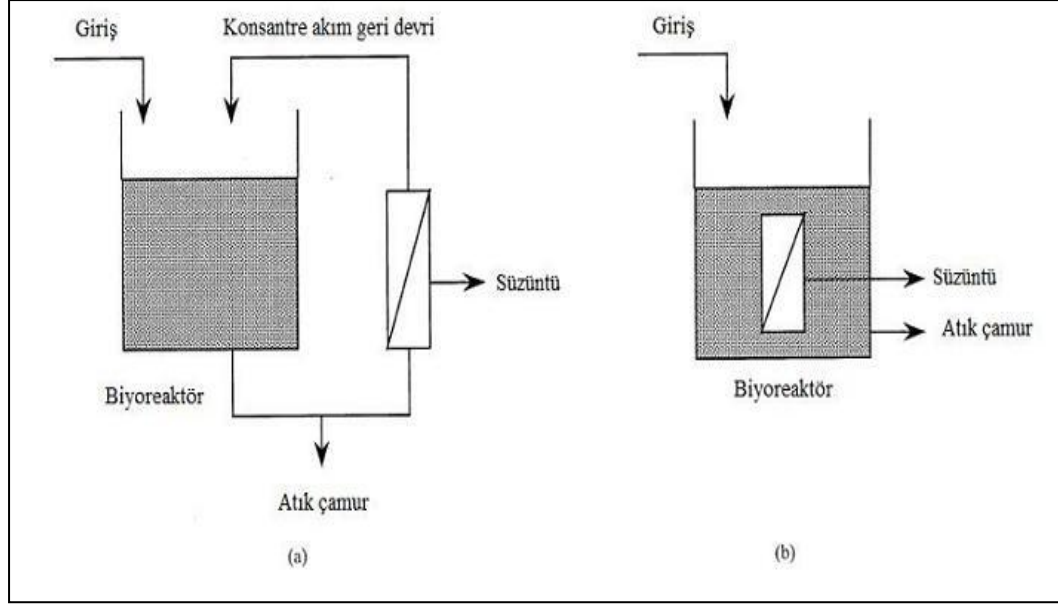
Aktif çamur sistemleri yaygın olarak endüstriyel atıksuları arıtmada kullanılmaktadır. MBR sistemler ise klasik aktif çamur sisteminin geliştirilmiş bir halidir (Scholz and Fuchs, 1999).

KOİ üzerinden kurulan kütle dengesi incelendiğinde, giriş KOİ konsantrasyonunun yaklaşık %90’ı karbondioksit yükseltgenmektedir ve reaktördeki askıda katı madde konsantrasyonu çamur atılması olmadan neredeyse sabittir (Yamato ve diğ., 1989).

MBR sistemler, yüksek kalitede çıkış suyu istenildiği durumlarda (örneğin, deşarjın banyo kullanım suyu olarak kullanılması ya da suyun yeniden kullanımı) ya da mikroorganizmanın özelleşmesinin gerektiği (örneğin, yüksek derecede kirli sular, etkin nitrifikasyon ihtiyacı) durumlarda oldukça etkin bir arıtma sağlamaktadır (Gander ve diğ., 2000).

MBR sistemlerde filtrasyon biyoreaktör içinde (Şekil 2.19a) ya da dışında (Şekil 2.19b) gerçekleştirilmektedir. Ultrafiltrasyon (UF) ya da mikrofiltrasyon (MF) membranları ile rejected maddeler (genel olarak katı maddeler ve mikroorganizmalar) tutulup suyun membrandan geçişi sağlanmaktadır (Gander ve

diğ., 2000). Bu sebeple mikrofiltrasyon membranların kullanımı bu seçiciliği sağlamak açısından yeterli görülmektedir (Alberti ve diğ., 2007).



Şekil 2.19: a) Ayrı filtrasyon ünitesi ile side-stream MBR, konsantre akım biyoreaktör içine geri devretilmektedir; (b) Batık MBR, filtrasyon ünitesi biyoreaktörün içindedir.

MBR sistemlerde tübüler ve hollow-fiber membranlar kullanılmakla beraber, tübüler membranlar çoğunlukla yan-akışlı olarak, hollow-fiber membranlar ise membran biyoreaktörlerde daldırılmış olarak kullanılmaktadır. Batık boşluklu fiber (hollow-fiber) membranlar kullanıldığında, arıtılmış su ölü uç filtrasyon yöntemiyle transmembran basıncı uygulanarak toplanır. MBR sistemlerdeki kısıtlayıcı faktörlerden bir tanesi biyokütleinin membran yüzeyine tutunmalarıdır bu sebeple membran temizleme işlemi öncesinde, membran işletmesi süresince stabil koşullar elde edebilmek için süzöntü akısının critical akıdan daha düşük olması gerekmektedir (Pollice ve diğ., 2005).

Çizelge 2.26’da çeşitli arıtma proseslerinde oluşan çamur miktarları verilmektedir.

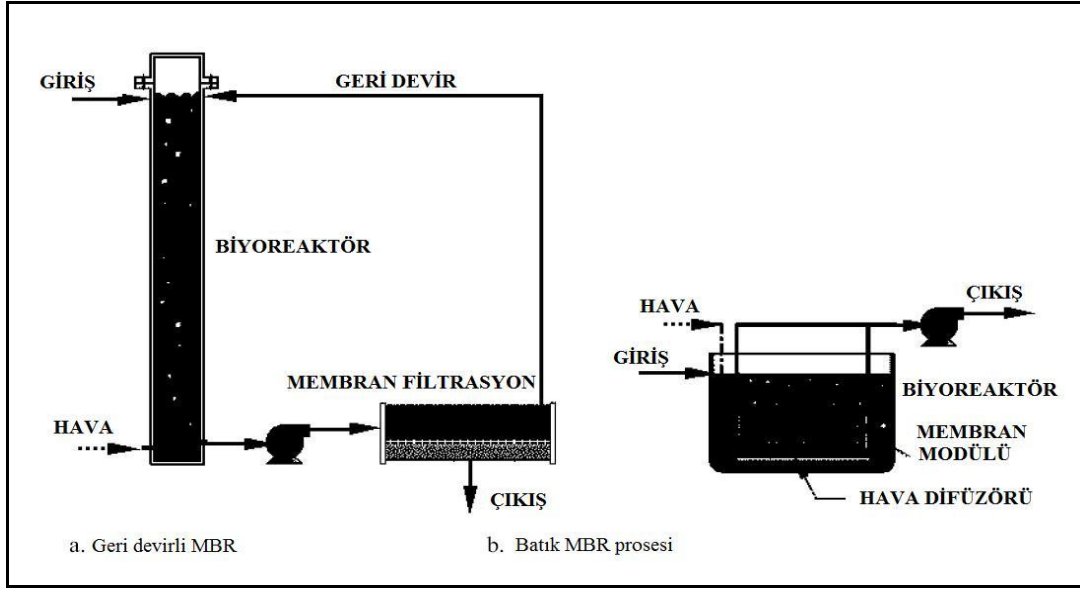
Çizelge 2.26: Çeşitli atıksu arıtma proseslerine ait çamur üretimleri.

Arıtma Prosesi	Çamur üretimi (kg/kg BOİ)
Batık MBR	0,0 – 0,3
Biyolojik havalandırmalı filtre (BAF)	0,15 – 0,25
Damlatmalı filtre	0,3 – 0,5
Klasik aktif çamur	0,6

Membran biyoreaktörlerin yüksek tuzluluğa sahip atıksuların arıtma uygulamalarında kullanımı ile düşük biyolojik parçalanma hızının ve çamur çökme problemlerinin üstesinden gelinmektedir. MBR sistemlerinde yüksek mikroorganizma konsantrasyonunun kullanımıyla organik madde gideriminde artış meydana gelmektedir ve bunun sonucunda oluşan çamur miktarı düşmekte ve kurulan tesisin alanı daralmaktadır (Visvanathan ve diğ., 2000). Ayrıca, MBRde bulunan mikroorganizmanın seçiminde biyolojik flok oluşturma özelliği ve çökme karakteristiğine bağlı özelliklerin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Buna rağmen membranın tıkanmasıyla MBR akısında hızlı bir düşüş görülmektedir. Bunun sonucunda da enerji tüketimi artmakta ve kimyasal temizleme işleminin tekrarlanma sıklığı artmaktadır. Bu sorunlar MBR sistemlerin atıksu arıtma işlemlerinde kullanım alanı daraltmaktadır. Membranın tıkanması (a) biyofilm büyümesinden ya da membranın üst yüzeyinde tutunarak büyüyen bakteri floklarından ve (b) makromoleküllerin gözenek girişlerine ya da membranın iç gözenek yapısına çökmesinden kaynaklanabilmektedir. Makromoleküller atıksudan gelen protein, hücre dışı polimerler ya da biyolojik ayrışma sonucu oluşan uzun zincirli organik yan ürünlerden kaynaklanabilmektedir.

MBR sistemleri iki temel proses üzerine taranmıştır: (1) biyolojik ayrıştırma ve (2) katı madde ve biyolojik ayrıştırmadan sorumlu mikroorganizmaların membran filtrasyon yöntemiyle arıtılmış sudan ayrıştırılmasına dayanan proses (Manem ve Sanderson, 1996).

MBR sistemlerinin iki ana biçimi vardır: (1) Batık MBR (ya da birleşik MBR)- bu sistemlerde membran biyoreaktöre batırılarak temiz su ya vakumla çekilmekte ya da biyoreaktöre basınç uygulanmaktadır; (2) Geri devirli MBR- bu sistemde tam karışım halinde bulunan arıtılmış su yüksek basınç ile alınarak biyoreaktör dışında bulunan bir membran modüle devrettirilir (Şekil 2.20). Süzüntü membrandan yüksek çapraz akış hızıyla çekilir ve besleme tarafında konsantre hale gelmiş mikroorganizma biyoreaktöre geri devrettirilir. Fazla çamur, çamur yaşını sabit tutmak üzere uzaklaştırılmakta ve membran belirli aralıklarla hava ya da su ile geri yıkama yapılarak ya da kimyasal temizleme ile temizlenir (Visvanathan et al. 2000).



Şekil 2.20: Membran biyoreaktör prosesine ait akış şeması.

2.5.1 Membran proseslerin avantajları

MBR proseslerin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- *Yüksek kaliteli arıtılmış su:* MBR proseslerin kullanıldığı biyolojik arıtma sistemlerinde AKM, KOİ, BOİ ve patojen giderim verimi oldukça yüksektir. Bu sebeple, arıtılmış su doğrudan yüzeysel sulara verilebilmekte ya da soğutma, tuvalet sifon sistemlerinde ve sulama suyu olarak kullanılabilecek nitelikte olmaktadır.
- *İşletme koşullarında esneklik sağlaması:* Çamur bekletme süresi (ÇBS), hidrolik bekletme süresinden tamamen bağımsızdır. Yavaş-büyüyen mikroorganizmanın (örn: nitrifikasyon bakterileri) gelişmesini sağlamak üzere uzun ÇBS ile çalışılabilmektedir.
- *Küçük tesis alanı ihtiyacı:* MBR sistemlerinde yüksek biyokütle konsantrasyonlarında çalışılabildiğinden yüksek hacimsel yükleme hızı uygulanabilmekte bunun sonucunda da biyoreaktör hacmi küçülmektedir. Buna ek olarak, BOİ ve AKM giderimi için ileri arıtımda kullanılan ikinci çöktürme tankı, çamur yoğunlaştırma ya da ileri arıtma MBR proseslerde gerekli değildir.
- *Çöktürme özelliğinden bağımsız olma:* Membran biyoreaktör içinde bulunan mikroorganizmalar, biyolojik flok oluşturma ya da çökeltme özelliklerinden bağımsız olarak seçilmektedir (Manem and Sanderson, 1996).

- *Düşük çamur üretimi:* Düşük F/M oranı ile sistemin işletilmesi ile atılan çamur miktarı da azalmaktadır.
- *Yüksek ayrışma hızı:* yüksek tangential hızlar flok boyutunu sınırlandırarak mikroorganizmanın kütle transfer hızını etkilemektedir.

2.5.2 Başlıca dizayn parametreleri

Ekonomik açıdan uygun bir MBR sistemini devreye almak için bir çok parametre göz önünde bulundurulmalıdır. Bunlar arasında, membran seçimi, membran performansı (süzüntü akısı, transmembran basıncı, viskozite), mikroorganizmaların biyolojik performansı (biyokütle konsantrasyonu, CBS, HBS, F/M oranı) ve ekonomik etkenler (enerji tüketimi, çamur arıtımı ve bertaraf maliyeti) bulunmaktadır. Bu parametreler birbirini etkileyebilmekte ve bir parametrenin değişimiyle diğer parametrede olumlu bir değişim gözlemlenebilmektedir. Örneğin, yüksek biyokütle konsantrasyonu uzun CBS gerektirmekte bunun sonucunda da atılan çamur miktarı ve çamur bertarafı için harcanan maliyet azalmaktadır. Öte yandan yüksek çamur yaşında, çamurun viskoz bir yapıya ulaşması, bununla beraber organik kısmın ayrışabilmesi ve mikroorganizmanın büyüebilmesi için ihtiyaç duyduğu oksijen miktarının artmasıyla enerji maliyeti de artmaktadır (Manem and Sanderson, 1996; Visvanathan et al. 2000).

2.5.3 Besi elementi ihtiyacı

Scholz ve Fuchs'un yapmış oldukları çalışmada (1999), petrol gideriminde kullanmak üzere kurmuş oldukları MBR sisteminde, zamanla fazla çamur oluşumunun azaldığı görülmüştür. Buna dayanarak, biyokütle için gerekli olan bes elementleri ihtiyacının da azaldığı söylenmektedir. Bu iki bulgudan yola çıkılarak, MBR sistemlerin bu avantajından da yararlanıp bes elementleri bakımından zayıf ve çoğunlukla dışarıdan ilave bes elementleri ihtiyacı olan endüstriyel atıksu arıtımında kullanılabileceği ortaya koyulmaktadır.

1 kg petrolün biyolojik olarak ayrıştırılabilmesi için, klasik sistemlerde 120 g azot, 20 g da fosfor ilavesi gerekmektedir (Atlas and Bartha, 1993; Kunz, 1992). Ancak MBR sistemin bes elementleri ihtiyacı incelendiğinde fuel-oil'in biyolojik olarak ayrıştırılabilmesi için gerekli olan azot miktarı 6,7 g ve fosfor miktarı 0,8 g'dır, bunların sonucunda da KOİ:N:P oranı 100:0,75:0,09 olarak hesaplanmaktadır.

Bu sonuçlara dayanarak, MBR sistemlerde yüksek biyokütle konsantrasyonu filtrasyon yöntemiyle ayrılarak biyolojik reaktöre yapılacak kirletici yükü arttırılabilir ve bu kirleticilerin biyolojik olarak ayrışabilirliği oldukça yüksek olur. Böylelikle, MBR sistemlerde yağ konsantrasyonu sıfıra yakın bir süzüntü akımı elde edilir. Deneysel çalışma boyunca süzüntü incelendiğinde, yağ konsantrasyonu yüksek miktarda arttırıldığında çıkış suyunda oldukça düşük bir yükselme meydana gelmiştir (Scholz ve Fuchs, 1999).

2.5.4 Membran performansı

Membran prosesin performansı şu özelliklerle ölçülmektedir:

- Rejection: besleme akımındaki ve süzüntü akımındaki hedef kirleticinin birbirine olan oranı ile ifade edilmektedir.
- Spesifik süzüntü akısı (birim basınç başına düşen akı) ya da süzüntü: Bazen hidrolik rezistant türünden de ifade edilebilmektedir.

2.5.4.1 Rejeksiyon (Membranda tutulma)

Membranda tutulma, biyolojik ya da biyolojik olmayan partiküllerin adsorpsiyon ya da süzme yöntemiyle ayrılmasıdır.

2.5.4.2 Süzüntü akısı

Süzüntü akısının düşüşü, besleme suyu (içeriği), membran türü (yapısı, konfigürasyonu, alanı ve yapı maddesi) ve işletme şartları (hidrodinamik) gibi çok sayıda etkenden etkilenmektedir.

Süzüntü akısı genellikle zamanla azalmaktadır ancak basınç ya da işletme akısının artmasıyla artmaktadır (Çizelge 2.27) ve spesifik akı neredeyse her zaman trans-membran basıncının düşmesi ile artmaktadır. Örneğin başlangıç specific akı değeri 733 L/m²/sa/bar olarak belirlenen bir düşük basınçlı batık membran prosesi ile 300 L/m²/sa/bar akı değerine sahip side-stream HF sistem ile karşılaştırılmaktadır (Trouve ve diğ., 1994).

Membran tıkanma problemi en fazla sistemin başlangıç işletme anında ya da basınç ve akının değişmesi durumunda meydana gelmektedir (Gander ve diğ., 2000).

Çizelge 2.27: Çeşitli MBR sistemler için spesifik akı düşüş hızı.

Membran konfigürasyonu	Akı/akı değişimi	Basınç/basınç değişimi	Zaman (gün)	Specific akı düşüş hızı (m/gün ² /bar)	Kaynak
Batık membran, P+F, PS 0,4 µm	0,5	0,06	0,04	208	1
Batık membran, P+F, PS, 0,4 µm	0,1	0,70	0,2	0,7900	2
Ayrık akım, tübüler, seramik, 0,1 µm	2,9	1,80	22	0,7300	3
Batık membran, P+F, PS, 0,4 µm	0,9	0,06	39	0,3800	4
Batık membran, HF, PE, 0,1 µm	0,2	0,70	70	0,0040	5
Ayrık akım, P+F, PS, 2000 kDa	0,5	3,90	165	0,0008	6

¹Gander ve diğ., 1999; ²Ishida ve diğ., 1993; ³Ghyoot ve diğ., 1997; ⁴Gander ve diğ., 1999; ⁵Chiemchaisri ve diğ., 1992; ⁶Sato ve Ishii, 1991.

2.5.4.3 Membran tıkanması

Membran biyoreaktörler diğer membran proseslerde olduğu gibi tıkanma problemi kısıtlayıcı bir faktördür. Tıkanma membran hidrolik direncindeki artışa neden olan etkene verilen genel bir terimdir. Bu sorun sub-critical akıda işleterek ve/veya tıkanmaya direnç gösteren malzemeden yapılan membran kullanımı ile giderilebilir (Gander ve diğ., 2000).

Membran biyoreaktörler KOİ ve BOİ konsantrasyonu yüksek atıksuları biyolojik olarak etkin bir şekilde arıtabilmektedir ancak diğer membran proseslere benzer şekilde tıkanma problemi bu prosesi etkileyen kısıtlayıcı bir etkindir ve membran performansında ciddi düşüslere sebep olmaktadır (Gander ve diğ., 2000, Chang ve Kim, 2005). Biyokütle konsantrasyonuna bağlı olarak, süzüntü akısı transmembran basıncının artmasıyla artmaktadır. Critical akıya ulaşıldığında, süzüntü akısı basınçla orantılı olarak artmamaktadır ve critical akının üzerindeki işletme şartlarında membran yüzeyindeki biyokütle birikimi kısıtlayıcı etkindir (Ognier ve diğ., 2004; Howell ve diğ., 2004).

Tıkanma, genel anlamıyla membranın hidrolik dayanıklılığını arttıran olumsuz durumdur ve atıksu akımında türbülans etkisi yaratarak/arttırarak, kritik akının altındaki işletme koşullarını sürdürerek ve/veya tıkanmaya karşı dayanıklı membran türü seçilerek bu etki azaltılabilmektedir (Gander ve diğ., 2000).

2.6 Biyolojik Arıtma

2.6.1 Yüksek tuzluluğun biyolojik atıksu arıtma süreçlerine etkisi

Atıksu arıtmada, tuzun biyolojik süreçlere etkisi üzerine yazılan raporlar incelendiğinde birbirleri arasında tutarsızlık gözlenmektedir. Bazı raporlar yüksek tuzluluğun ya da NaCl'in organik giderim verimindeki olumsuz etkileri ve çamur çökeltme sorunları üzerinde yoğunlaşırken (Burnett, 1974), diğerleri sabit NaCl yüklemelerinde biyolojik arıtma sistemlerinin organik giderim verimini etkilemediğini hatta bunun sonucunda biyokütlenin flok oluşumunda iyileşme gözlendiğini belirtmektedir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde, elde edilen farklı sonuçlarda, biyokütle aklımasyonunun ve tuz konsantrasyonunun önemli etkenler olduğu görülmektedir (Hamoda and Al-Attar, 1995).

Yüksek tuzluluk içeren atıksuların arıtılmasına dair daha önceden yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde tuzluluğun BOİ₅ giderim verimini düşürdüğü, ikinci çöktürme tankında çamur çökeltmesine ve katı madde kaybına bağlı olarak çıkış suyunda bulanıklılığın arttığı ve aktif çamur sistemindeki tam karışım halinde bulunan mikroorganizmada değişiklik meydana getirdiği ortaya konmuştur (Dalmacija *et al.*, 1996; Woolard and Irvine, 1995; Kargı and Dincer, 1998). Kargı ve Uygur (1996), damlatmalı filtre ve döner biyolojik kontaktör gibi havalandırmalı tutunarak çoğalan sistemlerde çok sayıda olumsuz etkisinin olduğunu belirtmektedir. KOİ giderim verimi tuz içeriğinin 20 g/L'nin üzerine çıkmasıyla düşmektedir.

Yüksek tuzluluğun klasik biyolojik sistemlerdeki etkisi yüksek ozmotik strese ya da organik maddelerin parçalanmaları sırasında meydana gelen reaksiyonları inhibe etmesi ile bağlantı kurulabilmektedir. Bunun yanında, yüksek tuz içeriği hücre çözünmesine neden olmaktadır bunun sonucunda da çıkış suyunda katı madde konsantrasyonunda artış görülmektedir. Düzgün flok oluşumunu sağlayan protozoa popülasyonu da yüksek tuz içeriğinden etkilenmekte ve popülasyonda düşüş gözlenmektedir. Mikroorganizmaların tuza adapte olabilmeleri beklenmesine rağmen bu adaptasyonun da belli bir sınırı vardır. Bu sebeple konvansiyonel sistemler %3'ten daha yüksek tuz içeriğine sahip atıksuların arıtımında kullanılamamaktadır (Woolard and Irvine, 1995).

Yüksek tuzluluğa alışkın olmayan bakteriler, yüksek tuzluluğa maruz kaldıklarında tuzluluğun inhibe edici ya da öldürücü etkisine maruz kalmaktadırlar ve bunun

sonucunda (>%1 tuz konsantrasyonu) bakteri hücrelerinde plazmoliz ve/veya hücre aktivitelerinde kayıp meydana gelmektedir (Dincer ve Kargı, 2001; Kargı ve Dincer, 1996).

Ayrıca, mikrobiyolojik topluluklar tuzluluk ile değişkenlik gösterirler. Tuzluluk aktif çamurun fiziksel ve biyokimyasal yani hidrofobik, süzülebilirlik, çökebilirlik, biyoflokülasyon özelliklerini belirgin olarak etkiler.(Reid ve diğ., 2006).

2.6.2 Tuza alışmış ve halofilik mikroorganizmalar

Organik madde ve azot giderim verimini arttırmak üzere, tuzlu atıksuların biyolojik arıtımında bulunan tuza alışmış mikroorganizmalar üzerine çeşitli araştırmacılar tarafından deneysel olarak birçok çalışma yapılmıştır (Nishihara ESRC Ltd., 2001; Woolard and Irvine, 1995; Hinteregger and Streichsbier, 1997; Park and Choi, 1999; Kargı and Dincer, 2000). Tuza alışmış mikroorganizmalar, büyümeleri süresince yüksek tuz içeriğine karşı olumsuz yönde etkilenmeyenlerdir. Halofilik mikroorganizmaların (örn. *Halobacter halobium*) aktif çamur kültüründe kullanılmalarıyla %2'nin üzerinde tuz içeriğine sahip atıksularda daha iyi bir arıtma verimi elde edilmiştir (Kargı and Dincer, 2000).

Woolard ve İrvine (1995), moderate halofilik bakteri kültürünü tuzla toprağından izole edip kesikli çalışan reaktöre besleyerek yüksek tuzlu atıksuların arıtmasını incelemişlerdir. Bu çalışma sonucunda %15 tuzluluk içeriğine sahip tuzlu sularda, %99'un üzerinde fenol gideriminin mümkün olduğunu gözlemlemişlerdir.

Mikroorganizmalar

Yüksek tuzluluğa sahip (>2.000 mg/L TÇM) ortamlarda suda nispeten çözünemeyen hidrokarbon substratları ile büyüyen mikroorganizmaların hücrelerinde sorun oluşmaktadır. Bilinen tüm hidrokarbon oksitleyici enzimlerin hücreye bağlanması gerektiğinden, mikroorganizmalar bu substratla doğrudan temas halinde bulunmalı ya da hidrokarbonu çözünür hale getirecek şekilde değişkenlik göstermelidir (Tellez ve diğ., 2002). Bunun haricinde, hidrokarbonu ayrıştıran birçok organizma hücre dışına emülsiyon yapıcı madde ya da biyosüpfektan (mikroorganizmalar tarafından üretilen yüzey ve iç yüzey gerilimi azaltabilen amfilik bileşikler (Konar ve Kahyaoğlu, 2006)) üreterek hidrokarbon kullanımını gerçekleştirmektedir.

Petrol üretim atıksuyundaki tuzluluk çok yüksek olduğundan ve hidrokarbon çözünürlüğü ve biyolojik olarak ayrıştırılması bu ortamda gerçekleşeceğinden, mikroorganizmaların büyümeleri ve stabil hale gelmeleri yüksek tuz konsantrasyonundan kaynaklanan ozmotik etkiden ötürü gözle görülür şekilde düşüş göstermektedir (Atkinson, 1992). Örneğin sodyum klorür yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu oldukça büyük derecede çevresel strese yol açabilmektedir ve bunun sonucunda da mikrobiyal yıkıma, biyokütle azalmasına ve çözünmüş organik madde konsantrasyonunda artışa neden olmaktadır (Tellez ve diğ. 2002). Ancak mikroorganizmalar yüksek tuzluluğa aklime olduğunda TPH giderim verimlerinde %95 ve üzerinde giderim verimi elde edilebilmektedir (Tellez, 1991).

2.6.3 Havalandırmalı arıtma

Daha önceden yapılan çalışmalar, 20 g/L'nin üzerindeki tuz konsantrasyonlarında aktif çamur süreçlerinin işletmesi sırasında flok oluşumunda azalma, çıkış suyunda katı madde bulunma substrat kullanım hızında ani düşüşler meydana geldiğini belirtmektedir (Burnett, 1974).

Mikroorganizmaların oluşturduğu floklar üzerinde yapılan mikroskopik incelemeler (Burnett, 1974) tuzlu atıksulardaki değişimlerin mikroorganizma flok ekolojisinde de değişime neden olduğunu ortaya koymaktadır.

Tokuz ve Eckenfelder (1979) düşük F/M oranında sürekli beslenen aktif çamur sistemlerinde inorganik tuzun (NaCl ve Na₂SO₄) etkisini gözlemlemişlerdir.

Dalmacija ve diğ. (1996), üretim atıksuyunun kirletici özelliklerinin ve yüksek (29 mg/L civarı) tuzluluğun aktif çamur prosesleri üzerinde olumsuz etkilere sebep olduğunu belirtmektedir. Yüksek hidrolik yüklemelerin (2,5 m³/m³*gün) aktif çamurun reaktörden yıkanmasına sebep olmaktadır. Ancak toz aktif karbon (TAK) ilavesi ile çamur hacim indeksinin yükseltmiş ve biyolojik ayrışma hızını arttırmıştır. Bunun sebebi aktif karbon yüzeyinde oluşan biyofilm tabakası olduğu belirtmektedir.

Çizelge 2.28, yapılan çalışmalar sonucunda yüksek tuzluluğun klasik aktif çamur sistemlerindeki olumsuz etkenlerini ortaya koymaktadır.

Tellez ve diğ. (1995), üretim atıksuyu üzerine yapmış oldukları çalışmada biyolojik ayrışma sırasındaki biyokinetik katsayıları ortaya koymuşlardır. Bu çalışmada ticari amaçlı kullanılan bir bakteri (Petrobac-S) kullanılmıştır. Bu bakteri, özellikle orta

derecede tuzluluğa sahip atıksulardaki ham ya da işlenmiş hidrokarbonları ayrıştırmak üzere özel olarak biçimlendirilmiştir. TÇM'nin 50 g/L'den 100 g/L'ye çıkması sonucunda, maksimum büyüme hızı 0,137 h⁻¹'den 0,047 h⁻¹'ye düşmektedir. Yarı hız sabitinde (K_s) ise daha yüksek tuz konsantrasyonlarında oldukça düşük bir artma gözlenmektedir. K_s maksimum büyüme hızının yarısındaki substrat konsantrasyonu olarak tanımlanmaktadır. Substrat için benzerlik seviyesi K_s cinsinden belirtilebilmektedir.

Çizelge 2.28: Yüksek tuzluluğun klasik aktif çamur sistemlerine olumsuz etkileri.

Yazarlar	Deney	Sonuçlar
Ludzack and Noran (1965)	2 – 3 haftanın üzerindeki çalışma süresi ile giriş suyundaki Cl konsantrasyonunun 100 mg Cl/L'dan 20.000 Cl/L'ye çıkarılması.	- Katı madde kaybı → durultucunun etkilenmesi - BOİ ₅ gideriminde %10 oranında düşüş - Nitrifikasyonun inhibisyona uğraması
Burnett (1974)	TÇM konsantrasyonunun 35,5 g NaCl/L'ye çıkarılması.	- 6 gün sonrasında BOİ ₅ giderim veriminin %97'den %25'e düşmesi - Rotiferlerde ani ölüm - Çıkış suyunda bulanıklık
Tokuz & Eckenfelder (1979)	35 g NaCl/L'den daha düşük konsantrasyon ve düşük F/M oranıyla sürekli aktif çamur sistemi işletilmesi. Tuz konsantrasyonunun >35 g/L olması.	- BOİ gideriminde ciddi bir düşüş gözlenmemekte - Düşük F/M oranı sonucunda çıkış AKM miktarında artış gözlenmemekte - Protozoa popülasyonunda öncelikle düşüş gözlenmekte, ardından yok olma. - Çıkış suyunda AKM konsantrasyonu artmakta.
Hamoda & Al-Attar (1995)	Tuz konsantrasyonunun 10 g/L ve 30 g NaCl/L'ye çıkarılması.	- Substrat tüketim hızında düşüş. - Ancak biyokütlelerin tuza toleranslı türlerin seçilimi doğrultusunda artması (Zoogaea ramugera, Halobacteriaceae vb. halofilik bakteriler).
Dalmacija et al. (1996)	29g/L tuz içeriğine sahip üretim atıksuyu	- Hidrolik yüklemenin 2,5 m ³ /m ³ *gün olması ile aktif çamurun yıkanması
Kargi & Uygur (1996)	RBC için tuz içeriğinin %1'in üzerine çıkarılması	- KOİ giderim verimi ve hızında düşüş - %5 tuz içeriğinde KOİ gideriminin %60'a düşmesi. - Tuz konsantrasyonunun artması doğrultusunda KOİ giderim veriminde düşüş.

2.6.4 Aktif çamur flokları ve mikroorganizmaları

2.6.4.1 Aktif çamur floklarının karakteristikleri

Aktif çamur flokları yaşayan ve ölü bakteriyel hücrelerin konglomeratlarıdır, genellikle filamentli türler, yoğunlaşmış tuzlar, tutulmuş inorganik partiküller (kum) ve organik lifler içerirler. Bir çamur matriksi tarafından bir arada tutulurlar, hücre çevresinde polimerik elemanlar bulundurulur ve bunu sağlayan kimyasal bağlı kütlelerdir. Bu bağlı kütleler Ca^{+2} gibi 2 değerli katyonlar alabilirler ve önemli bir rol oynarlar serbest yaşayan bakteriler, protozoalar ve yüksek sayıdaki organizmalar floklar çevresinde ve su ile floklar arasında ortaya çıkarlar.

Yaşayan hücrelerin yüzdesi yüksek yüklü arıtma tesislerinde çamur yükünü yükseltir. Yaşayan ve ölü hücreler arasındaki fark genellikle görüntü ya da diğer hiçbir yolla ayırt edilemezler. Bu yalnızca gelişmiş araştırmalar uygulanarak sağlanabilir.

Proses operatörleri hızlı çöken, kuvvetli yoğunlaşmış flokları tercih ederler. Pratikte bu “ideal flok” daima sağlanamaz. Flok kalitesinin izlenmesi, mikroskopik çamur araştırmasının önemli bir görüşüdür (Ozturk,2007).

2.6.4.2 Morfolojik karakteristikler

Sekil

Aktif çamur floklarının şekilleri düzensizliği gidermek için daha fazla ya da daha az dairesel olarak değiştirilebilir. Floklarının çökme hızının azalması düzensiz şekilli olmalarına bağlıdır. Daireleşmiş floklar genellikle çok zor sağlanır. Birçok tesiste 30 floklar dairesele yakın ya da daha azdır. Bu çoğunlukla rastlanan flok tipidir. Floklar bazen belirgin ve düzensiz şekillenmektedir (Ozturk, 2007).

Yapı

Flok yapısını tanımlarken en önemli noktalar şu şekilde belirlenebilir;

- Yoğun floklar; içlerinde kapalı bir yığından diğerine giden bakteriler bulunur. Floklar genellikle kahverengidir.
- Açık floklar; içinde su akışı olan flok partikülleri vardır. Eğer daha seyrekse, floklar daha hızlı çöker.

Havalandırma kombinasyonu ve 0,3 kg BOI / kg MLSS.gün den küçük bir çamur yükü ile yoğun floklar sağlanmaktadır, bu durumda filamentli bakteriler ortaya çıkmaktadır. Yüksek çamur yükü ve bu havalandırma sistemi ile floklar genellikle düzensiz şekillenmiştir ve sonuç olarak daha açıktırlar.

Eğer yüzey aeratörleri uygulanmaktaysa daha az yoğun flock oluşmaktadır. Bunlar genellikle belirgindir. Çeşitli küçük flock partiküllerinin içeriği ana floğu oluşturur. Bu aeratör yanındaki bölgedeki türbülansın sonucudur. Böylece floklar daha küçük parçalara ayrılmaktadır (Ozturk, 2007).

Direnc

Mikroskobik çamur araştırması gerçekleştirilirken; dayanıklı ve zayıf floklar arasında bir ayrım yapılmalıdır. Dayanıklı bir flock bir yere bağlıdır; floğun kendindeki ve çevresindeki sıvı farklı biçimde ayrılmıştır. Bu ayrım zayıf bir floкта yapılamaz; flockla sıvı arasındaki ara yüzeyin yeri kesinlikle tanımlanamaz; çünkü eğer bakteri floklarla sınırlanırsa; bu kesin bir durum değildir ve birçok hücre flock kenarlarında ortaya çıkar. Zayıf floklar kolaylıkla zarar görebilirler. 31 Bakteriler flokları şekillendirir; bu yüzden onlar zayıf nutrientlerin bulunduğu bir çevrede yaşamlarını sürdürebilirler. Flokların direnci temelde çamur yükü uygulamasına dayanmaktadır: yüksek çamur yükü daha zayıf flock oluşturmaktadır. Popülasyondaki bu çözüm Gram boyama sonuçları tarafından kanıtlanmaktadır. Yüksek yüklü tesislerden kaynaklanan floklar en çok Gram negatif bakterileri içermektedir. Birçok Gram pozitif hücreleri oluşmuşsa; düşük bir çamur yükü uygulanmış demektir. Gram pozitif bakteriler hidrofobik hücre yüzeyi içermektedir. Bunun sonucu olarak; onlar bir diğer bakteriye bağlı olarak tercihen de su fazı içinde asılı şekilde bulunmaktadır (Ozturk,2007).

Boyut

Bir çamur floğunun boyutu yerine bağlıdır. Makroskobik çamur floklarının boyutu çamur çöktüğü zaman şekillenmektedir fakat bu hedeflenen bir durum değildir. 10 mm'lik makroskobik çaplar hiç kohezyon olmadığında zorluk gösteriler ve kolay parçalanmazlar. Düşük miktardaki konglomeratlar; daha küçük partikül miktarlarını içerirler (gerçek aktif çamur flokları gibi). Bu flokların boyutları 10 µm'den 20 µm'ye kadar değişebilir; bazen mm'den daha da küçük olurlar. Flokların çapları standart bir mikrometre tarafından belirlenmektedir. Üç boyut sınıfı ayırt edicidir:

- Küçük floklar: $\text{çap} < 25 \mu\text{m}$
- Orta boyutlu floklar: $\text{çap } 25\text{-}250 \mu\text{m}$
- Geniş floklar: $\text{çap} > 250 \mu\text{m}$

Eğer genişlerse; yoğun flokların çökmesi daha hızlıdır. Verilen aktif çamur içindeki flok boyutları uyuşmazlık gösterir. Küçük floklar neredeyse her zaman ortaya çıkarlar. Eğer yüzdeleri çok yüksek değilse; çamur battaniyesi içinde tutularak sudan uzaklaştırılmaktadırlar (son arıtma). Küçük flokların yüksek bir yüzdesi (%25) çamur içindeki boşaltmayla ve akışla sonuçlanabilir.

Havalandırma sistemi kullanımı arıtma tesisi içindeki flok boyutu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Yüzey aeratörleri kullanıldığı zaman flokların boyutu $25 \mu\text{m}$ 'den $32\ 250 \mu\text{m}$ 'ye ulaşabilir. Havayla temas etmek flokları genişletir (oran: $25\text{-}1000 \mu\text{m}$; genellikle $> 500 \mu\text{m}$).

Küçük flokların yüksek yüzdesi (% 20-30) herhangi bir arıtma tesisi için farklı nedenlere sahip olabilir:

- Akış içindeki kompleks etmenler. Her bileşen floktan iki değerli katyonları çeker, onların daha küçük partiküllere ayrılmasına neden olur.
- Aşırı derecede düşük bir çamur yükü ($< 0.025 \text{ kg BOİ} / \text{kg MLSS.gün}$). Floklar; flok içindeki hücrelerin çevresindeki polimerik kapsüllerin indirgenmesi/ tüketiminden dolayı parçalara ayrılır.
- Havalandırma tankı içindeki aşırı türbülanslı şartlar.
- Al tuzlarının eklenmesi. Alüminyum iyonları flok içindeki (hidrofobik) hücrelerin yüzey özelliklerini büyük olasılıkla değiştirir.
- Çamurun zehirlenmesi.

2.6.4.3 Flok kompozisyonu

Çeşitlilik

Bir çamur floğu genellikle mikro-organizmaların belli bir oranını içermektedir. Bu geniş tür çeşitliği sayesinde, bir aktif çamur sistemi çok değişkendir ve birçok farklı bileşen aynı anda tespit edilebilmektedir. Tür çeşitliliği mikroskopik ($\times 100$ objektif) olarak görülebilmektedir.

Çeşitliliğin küçük bir oranı ile tesis daha yararlanılabilir hale gelmektedir, çünkü işletim performansı tamamen bakteriyel yükün sınırlı bir miktarının fonksiyonuna bağlıdır. Eğer türlerin geniş bir oranı varsa; fonksiyona son veren bakterinin rolü sıklıkla diğer organizmalar tarafından üstlenilebilmektedir. 33 Düşük çeşitlilik yalnızca dengesiz bir akış (spesifik nutrientlerin eksikliği) ile beslenmiş endüstriyel arıtma tesislerinin yüksek yüklerinde sağlanmaktadır. Bu seyrek olarak gerçekleşen bir durumdur ve bu yüzden analiz şekillerinden bahsedilmemektedir.

2.7 MBR Sistemi ve Aktif Çamur Sistemlerinin Karşılaştırılması

Çizelge 2.29’da MBR sistem ile klasik aktif çamur sistemlerinin performansları karşılaştırılmaktadır.

Çizelge 2.29: Klasik aktif çamur sistemi ile membran biyoreaktörlerin “refinery” atıksuları için işletme parametrelerinin karşılaştırılması.

ATV Standardı (1986)	Birim	Membran Biyoreaktör	Klasik Aktif Çamur Sistemi
Çamur yükleme hızı	kg/kg/gün	0,6 – 0,8	0,15 – 0,30
Hacimsel yükleme hızı	kg/m ³ /gün	8,6 – 12,9	0,75 – 1,00
Çamur konsantrasyonu*	kg/m ³	15 – 25	3 – 5
KOİ/N/P oranı		100/0,75/0,09	100/1,7/0,3
Fazla çamur	kg/kg	0,09 – 0,11	0,3 – 0,5
pH		7,0 – 7,8	7,3 – 7,8
KOİ giderim verimi	%	97	82
Yağ	ppm	0,036 – 0,350	0,75 – 2,00
Yağ giderim verimi	%	99,9	82,0

*Çamur konsantrasyonu işletmeden işletmeye değişkenlik göstermektedir.

Çizelge 2.30’da ise konvansiyonel aktif çamur sistemleri ile MBRs’lerin işletme şartları karşılaştırılmaktadır.

İncelendiğinde konvansiyonel aktif çamur sistemleri düşük AKM konsantrasyonlarında çalıştırılırken MBR sistemlerinin daha 8-10 g/L AKM konsantrasyon aralığında çalıştırıldığı görülmektedir.

Bunun dışında MBR sistemlerinde geniş spektrumlu mikroorganizma türleri bulunurken konvansiyonel aktif çamur sistemlerinde sadece flok yapıcı bakteri türleri bulunmaktadır. MBR sisteminin bu özelliği sayesinde değişken karakterizasyondaki atıksularda etkin bir arıtma sağlanmaktadır. MBR sistemlerinde membranın biyokütleli atık sudan ayırması ile çıkış kalite suyu da yüksek olmaktadır.

Çizelge 2.30: Konvansiyonel aktif çamur sistemleri ile MBRs'lerin işletme şartları (ATS, 2009).

Konvansiyonel Aktif Çamur Sistemi	MBR Sistemleri
Düşük AKM konsantrasyonu (3 – 5 g/L)	Yüksek AKM konsantrasyonu (8 – 30 g/L)
Düşük aktif çamur yaşı	Yüksek aktif çamur yaşı
Sadece flok yapıcı bakteri	Tüm bakteri türleri bulunmaktadır
Büyüme hızı yüksek olan bakteriler	Düşük çamur üretimi
Bileşene özel bakteri bulunma olasılığı düşüktür	Bileşene özel bakteri bulunma olasılığı yüksektir
Çamur devri yapılı	Çamur devri yapılmaz
Düşük çıkış suyu kalitesi (yeniden kullanım için ileri arıtma gereklidir)	Yüksek kalite çıkış suyu

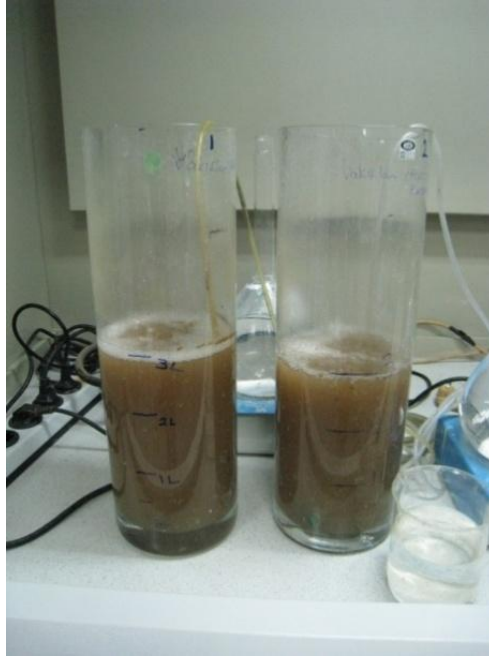
3. MATERYAL METOD

3.1 Deney Düzenegi

MBRs'de hem petrol hem de doğalgaz üretimi yapılan bir kuyudan alınan üretim atıksuyu ile çalışılmıştır. İki farklı yerden alınmış olan çamur numunesi atıksuya alıştırıldıktan sonra MBR sistemine ilave edilmiştir.

3.1.1 MBR isteminin kurulumu için yapılan ön çalışmalar

MBR sisteminde kullanılmak üzere 2 adet, etkin hacmi 3 L olan cam reaktör kullanılmıştır. Reaktörler içerisinde tam karışım difüzörlerle yapılan havalandırma ile sağlanmıştır. Kurulan reaktörlerin görünümü Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Arıtılabilirlik çalışması için kurulan ardışık kesikli reaktörler.

Kurulan reaktörler havalandırmalı ardışık kesikli reaktör (AKR) olarak işletilmiştir. Reaktörlerin havalandırmalarının eşit ve sabit olması sağlanmaktadır. AKR'lerin çalışma kademeleri:

- Doldurma (Besleme)
- Karıştırma ve havalandırma (21.5 saat)
- Dinlendirme (2 saat)
- Boşaltma (0.5 saat)

Her bir reaktör için kullanılan atıksu kaynakları, besleme hacimleri, besi element ilaveleri ve aşı kaynakları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Ardışık kesikli reaktörlerin, doldurma kademesinde Çizelge 3.1'de verilen atıksu hacimleri ve besi elementleri ile reaktörlere besleme yapılmaktadır. Bu kademe sonunda reaktörde atıksu hacmi 3 L'dir. Karıştırma ve havalandırma kademesi yaklaşık olarak 21,5 saat sürmekte ve sonrasındaki dinlendirme kademesinde reaktörler 2 saat çökmeye bırakılmaktadır. Boşaltma kademesinde ise yaklaşık olarak 0,5 saat boyunca üst sıvı faz sistemden uzaklaştırılıp, hacim 1 L'ye düşürülmektedir. Daha sonra tekrar doldurma kademesinde belirtilen işlemler uygulanmaktadır.

Çizelge 3.1: Reaktörler için kullanılan atıksu kaynağı, besleme hacmi, besi elementi ve aşı kaynağı.

Reaktör	Besleme Hacim (mL)	Besi Elementi*	Aşı Kaynağı
Kesikli Reaktör-1	500 -1000	NH ₄ Cl (38200 mg/L) KH ₂ PO ₄ (5300 mg/L) K ₂ HPO ₄ (6700 mg/L)	İstanbul Büyükşehir Belediyesi İSTAÇ Kompost Tesisi'nde oluşan evsel nitelikli atıksuların arıtılması için kullanılan pilot ölçekli ardışık kesikli reaktörlerden alınan çamur
Kesikli Reaktör-2	500 -1500	NH ₄ Cl (38200 mg/L) KH ₂ PO ₄ (5300 mg/L) K ₂ HPO ₄ (6700 mg/L)	Şile-Kömürcüoda Katı Atık Düzenli Depolama Sahası'nda bulunan sızıntı suyu arıtma tesisi membran biyoreaktöründen alınan konsantre çamur

*Tüm besi elementleri 1L'lik konsantre stok çözelti olarak hazırlanmış ve her bir reaktör için günlük 10 mL olacak şekilde ilave edilmiştir.

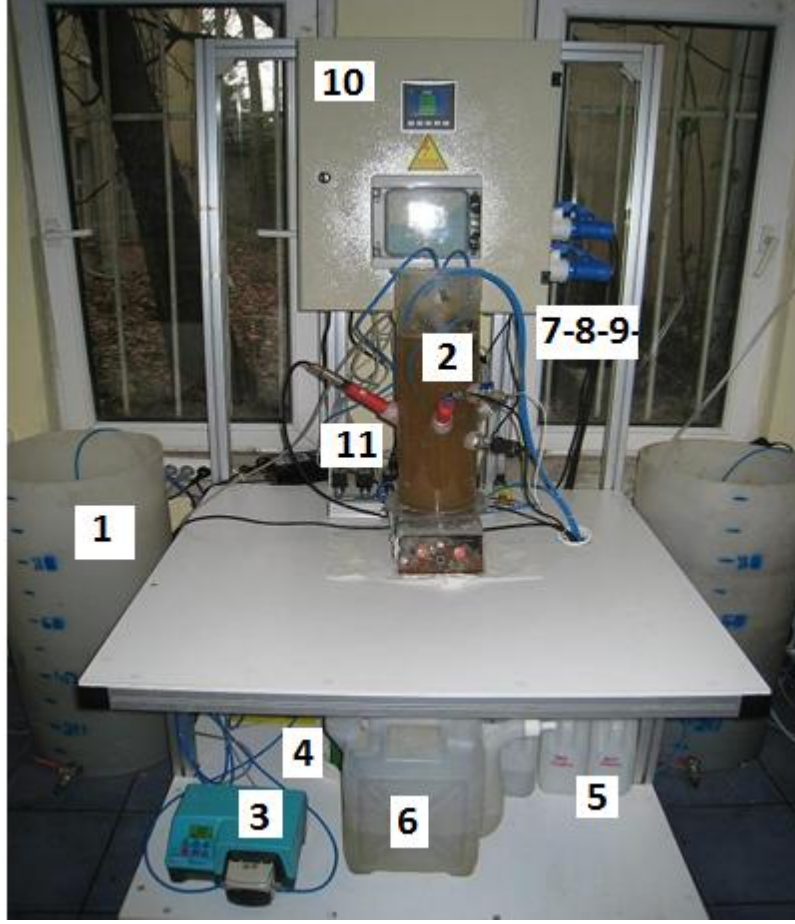
3.1.2 Membran biyoreaktör (MBR) sistemi

3.1.2.1 Deney düzeneği

Membran biyoreaktör sistemi aşağıda verilen ünitelerden oluşmaktadır:

1. Besleme Tankı
2. Reaktör
3. Besleme ve Vakum Pompaları
4. Sıvı ve Kimyasal Geri Yıkama Pompaları
5. Asit, Baz ve Çamur Tankları (3 litre)
6. Süzüntü Suyu Toplama Tankı (11 litre)
7. pH, ORP, Sıcaklık, çözülmüş oksijen problemleri
8. On-line Seviye Sensörü
9. pH, Sıcaklık, çözülmüş oksijen, Seviye Transmitterleri
10. PLC ve Pano Ünitesi
11. Yönlendirme Selenoid Valfleri
12. Scada Yazılım
13. Vakum ve Basınç Ölçüm Sistemi

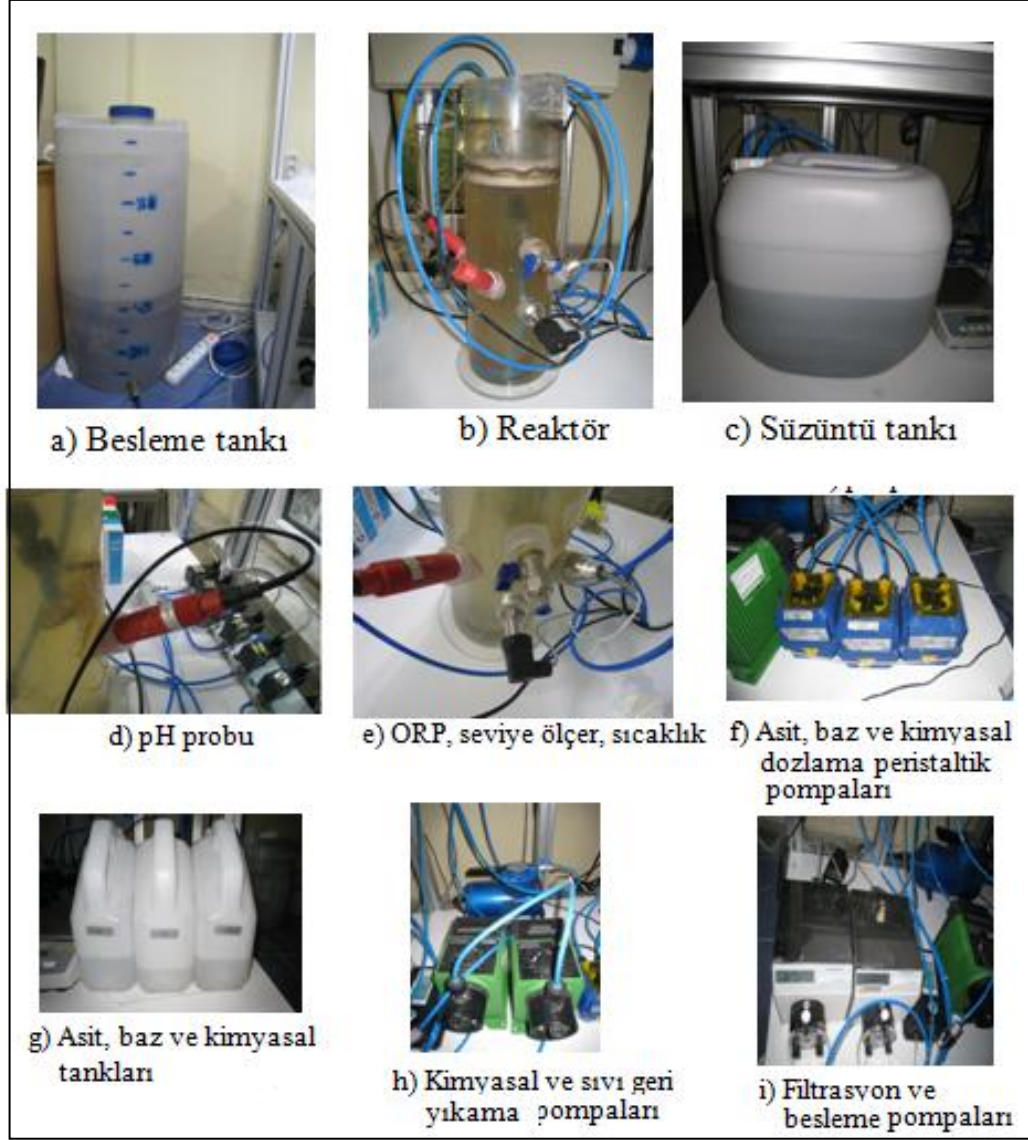
Atıksu, ham su tankından atıksu besleme pompası ile ozonlama tankına gelmekte ve burada, ozonlama ile kompleks bileşikler daha basit yapıları bileşiklere çevrilerek biyolojik olarak ayrıştırılabilirliğin artması hedeflenmektedir.



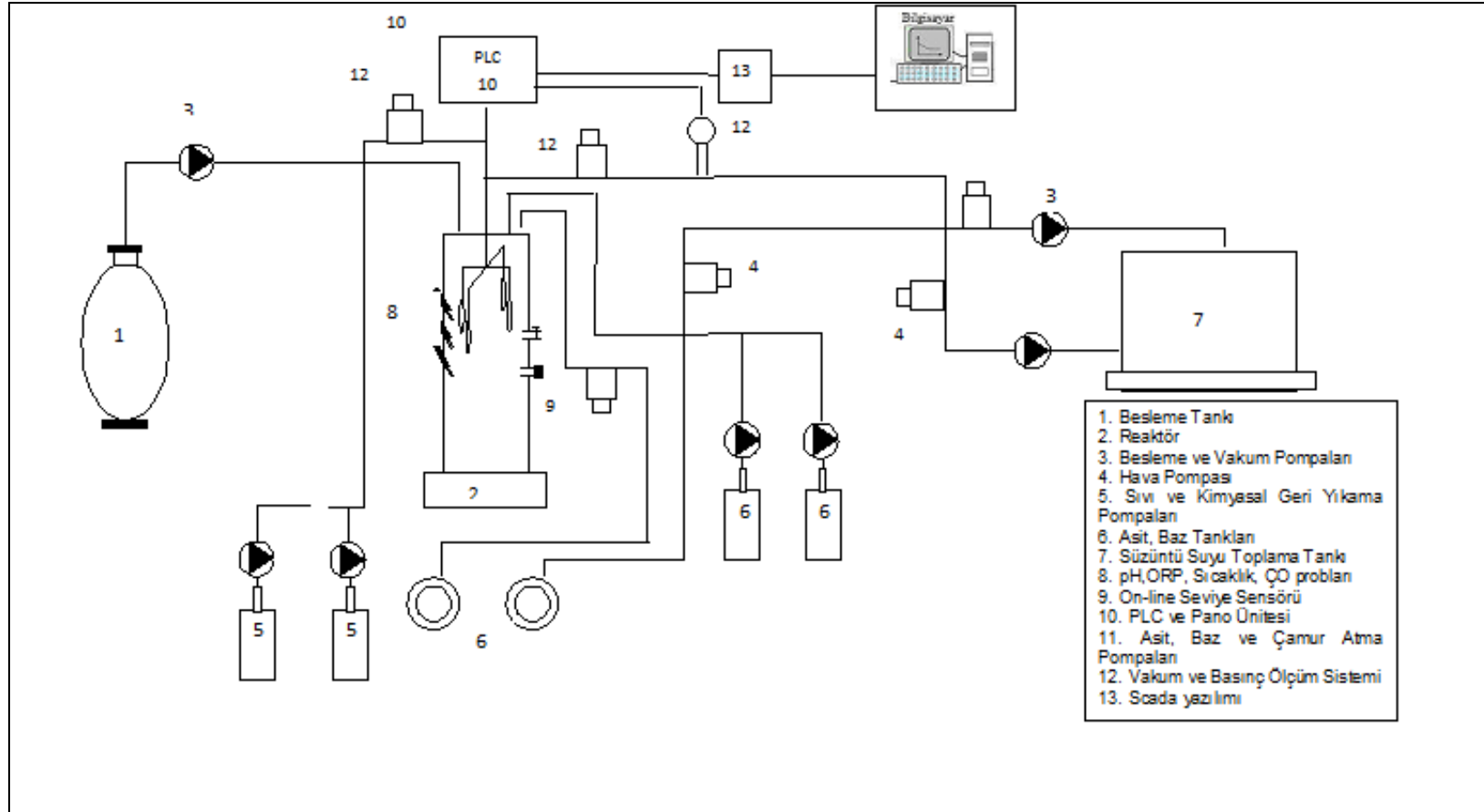
Şekil 3.2: Membran biyoreaktör (MBR) sistemi.

Besleme tankından (Şekil 3.3a) besleme pompası (Şekil 3.3j) yardımı ile ozonlama ünitesine (Şekil 3.3b) giren atıksu, ozonlama sonrasında reaktöre (Şekil 3.3c) geçmektedir. Atıksu scada sistemine girilen filtrasyon süresi boyunca ince boşluklu elyaf membrandan (Hollow Fiber) süzülerek süzüntü tankında toplanmaktadır. Bu sırada reaktör üzerinde bulunan pH, çözülmüş oksijen ve sıcaklık problemleri (Şekil 3.3 ve Şekil 3.3f) ile bu parametreler eş zamanlı olarak kontrol edilmekte ve bu parametreler için istenen alt-üst limit değerlerin dışına çıkılması halinde ilgili selenoid pompalar (Şekil 3.3g) devreye girerek değerleri istenen seviyeye getirmektedir. pH arttığında asit dozlama pompası ile asit tankından 0,1 N sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi reaktör içerisine pompalanmaktadır. pH azaldığında ise, baz dozlama pompası devreye girerek baz tankından 0,1 N sodyum hidroksit (NaOH) baz çözeltisi reaktör içerisine pompalanmaktadır. İki adet hava pompası vardır. Birinci hava pompasının fonksiyonu, reaktör içindeki oksijen konsantrasyonunu düzenlemek, diğer hava pompasının fonksiyonu ise membranın tıkanması sonrasında hava ile geri yıkamanın sağlanmasıdır. Membranın tıkanması halinde, kimyasal, sıvı

ve hava selenoidleri (Şekil 3.3i) yardımı ile seçilen geri yıkama türleri ve süreleri sonucunda membran tıkanıklığının giderilmesi sağlanmaktadır. Membranda geri yıkama, scada sistemine girilen sürenin sonunda ya da basınca bağlı olarak devreye girebilmektedir.



Şekil 3.3: Laboratuvar ölçekli membran biyoreaktör sistemi üniteleri (devamı).



Şekil 3.4: MBR şematik akım şeması.

3.1.2.2 Sistemin işletilmesi

MBRs sürekli bir sistem olarak işletilmektedir. Bu sistemde atıksu, arıtma tankına sürekli beslenmekte olup, dinlendirme ve ardından boşaltma işlemi için ek bir süreye ihtiyaç duyulmamaktadır.

Reaktör içerisinde bulunan atıksu boşluklu fiberlerden vakum basıncı ile emilmekte ve süzüntü tankında toplanmaktadır. Bu işlem sonucunda, reaktör içerisindeki atıksu seviyesi belli bir seviyenin altına indiğinde, besleme pompası devreye girerek reaktöre atıksu beslenmektedir.

MBRs'de sürekli olarak pH ve çözünmüş oksijen ölçümü yapılmaktadır. pH değeri 6,5 – 8,5 aralığı dışına çıktığında otomasyon sistemi devreye girmekte ve pH düzenlemesi yapmaktadır. Benzer şekilde çözünmüş oksijen konsantrasyonu 3 mg/L'nin altına indiği anda havalandırma devreye girerek çözünmüş oksijen konsantrasyonunu sabit tutmaktadır.

MBRs'de arıtma performansını belirlemek amacıyla, süzüntüde günlük olarak KOİ analizi yapılmakta, biyolojik aktiviteyi gözlemlemek amacıyla AKM ve UAKM konsantrasyonları yine günlük olarak ölçülmektedir. Gerekli olan günlük KOİ yüklemesini sağlamak için akı değeri ölçülmektedir. Akının düştüğü durumlarda süzüntü pompasının devir oranı artırılarak giriş kirlilik yükü artırılmaktadır. Akının devir oranı artırılarak dengelenemediği durumda ise membran yüzeyinde kimyasal yıkama yapılarak, yüzeyde biriken kirliliğin uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Aynı şekilde, vakum basıncının arttığı durumlarda, süzüntü miktarı da önemli ölçüde azalmış ise membran yüzeyinde kirlenme oluştuğu anlaşılarak membranlar kimyasal yıkamaya tabi tutulmaktadır. Günlük ölçümlerin dışında kontrol amaçlı olarak yağ-gres ve TPH parametreleri de ölçülmektedir.

3.1.2.3 Deneysel sistematik

MBRs devreye alınırken, Reaktör-1 ve Reaktör-2'nin işletimleri süresince oluşan petrol ve doğalgaz üretim kuyusunda oluşan üretim atıksuyuna alışmış çamur aşısı olarak kullanılmıştır. Kesikli reaktörlerde oluşan fazla çamur ayrı bir reaktörde toplanarak üretim atıksuyu ile besleme işlemine devam edilmiş ve biyolojik aktivitenin devamlılığını sağlamak için çözünmüş oksijen, sıcaklık ve pH gibi parametreler kontrol altında tutulmuştur. Böylelikle MBR sisteminde oluşması

muhtemel sorunlar sonrasında sistemde yeni çamur ihtiyacı doğduğunda, üretim atıksuyuna alışımlı olan çamurun kullanılabilir durumda olması sağlanmıştır.

MBR sistemine ait deneysel sistematik Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2: MBRs için işletme planı.

İşletme Aralığı (gün)	İşletme süresi (gün)	F/M oranı (kg KOİ /kg UAKM /gün)	Çamur Yaşı (gün)
1. gün - 48. gün	48	0,43	-
49. gün-63.gün	15	0,3	
64. gün - 93. gün	30	0,16	
94. gün - 130. gün	37	0,1	
131. gün - 135. gün	5	0,16	
136. gün - 148. gün	13	0,23	-
149. gün - 169. gün	21	0,31	
170. gün - 182.gün	13	0,23	
183.gün - 190.gün	8	0,29	-
191. gün - 197. gün	7	0,34	
198. gün - 208. gün	10	0,35	
209. gün - 241. gün	33	0,33	30
242. gün - 260. gün	12	0,41	
261. gün - 282. gün	19	0,24	

*98. günde 30 günlük çamur yaşı ile çalışmalara devam edilmesine karar verilmiş; ancak sistem takip edildiğinde UAKM konsantrasyonu düştüğünden ve 100. günde sistemde oluşan sorundan ötürü çamur atma işlemine son verilmiştir.

MBR sisteminde KOİ parametresi süzüntü suyunda günlük olarak, giriş atıksuyunda ise 3-4 günlük periyotlarla ve her besleme tankı yenilenmesinde alınan numunelerle incelenmiştir. Benzer şekilde, biyoreaktör içerisindeki AKM ve UAKM konsantrasyonları da günlük olarak ölçülmüştür.

3.1.3 MBRs’de kullanılacak olan membranları özellikleri, hazırlanması ve temizlenmesi

3.1.3.1 Membranların özellikleri

Deneysel çalışmalarda, ince boşluklu (Hollow fiber) membranlar kullanılmıştır. Polipropilen malzeme kullanılarak imal edilmiş olan ince boşluklu membranın iç çapı 0,24 mm ve dış çapı 0,31 mm’dir. Ticari olarak 150 cm uzunlukta hazırlanan fiberlerin gözenek çapı 0,1 mikrondur (Şekil 3.5) Membranlar Zena Membranes firmasından temin edilmiş olup, teknik özellikleri Çizelge 3.3’te verilmiştir.



Şekil 3.5: Deneysel çalışmalarda kullanılan MF membranının görünümü.

Çizelge 3.3: MF membranının teknik özellikleri.

Özellik	Birim	Nominal değer	Minimum değer	Maksimum değer
Fiber iç çapı	mm	0,240	0,220	0,260
Fiber dış çapı	mm	0,310	0,290	0,320
Fiber et kalınlığı	mm	0,035	0,030	0,040
Fiber uzunluğu	cm	150	145	155
Fiber gözenek boyutu	Mikron	0,1x0,7		0,2x0,9
Fiber hacimsel porozite	%	50	43	57
Musluk suyu akısı	L/m ² /sa (1.0 bar, 25°C)	300	250	400
Dayanıklılığı	N/fiber	2	1,7	

Reaktör içinde başlangıçta toplam 200 adet (yüzey alanı ~ 0.047 m²), ilerleyen dönemde ise 400, 600 ve 800 adet fiber bulunacak şekilde membran lifleri arttırılmıştır. Reaktör içerisinde toplamda 200 adet fiber bulundurulduğu dönemde reaktöre iki adet 100 telden oluşan membran demeti yerleştirilmiştir. Membran sayısı 400, 600 ve 800’e arttırılmak istendiğinde ise adet başına 100 membran lifi yerine

200 membran lifi ile membran demeti hazırlanmıştır. Mevcut durumda MBR-1’de reaktöre 4 adet 200 telden oluşan, MBR-2’de ise reaktör içerisinde 4 adet 100 telden oluşan membran çifti yerleştirilmiştir.

3.1.3.2 Membranların hazırlanması

Her bir fiberin uzunluğu yaklaşık 24 cm’dir. 40 cm uzunluğunda kesilen membranların uç kısımları yapıştırılmıştır. Membranın hazırlanmasındaki tüm aşamalar ayrıntılı olarak Şekil 3.6’da verilmiştir.



Şekil 3.6: Membran yapımı adımları.

40 cm uzunluğunda kesilen (Şekil 3.6a) 100 adet membran telinin uçları mümkün olduğu kadar bir araya getirilmeye çalışılmıştır. U oluşturacak şekilde membranlar ikiye katlanmış ve uç kısımları birleştirilmiştir. Hepsinin aynı boyda olmasını sağlamak için fazla kısımlar kesilmiştir. Poliüretan esaslı yapıştırıcı olarak iki bileşenli Henkel Macroplast UK 8103 kullanılmıştır. Membran destesinin ucunun yaklaşık 10 cm’lik kısmı geniş bir kap içinde hazırlanan yapıştırıcıya batırılarak

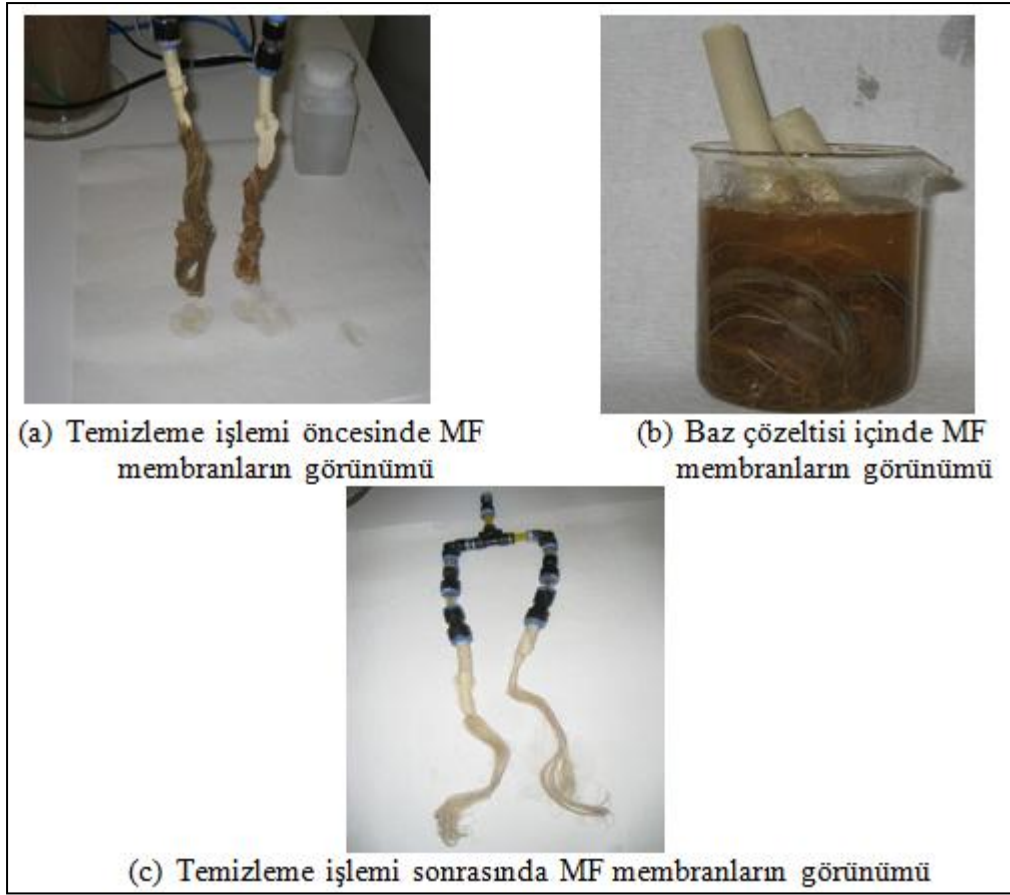
yapıştırıcının tüm tellere nüfuz etmesi sağlanmıştır (Şekil 3.6b ve Şekil 3.6c). Daha sonra yapışkanlı kısım 1 cm çapında 7 cm uzunluğunda pnömatik hortumun içinden (Şekil 3.6d) dikkatli bir şekilde geçirilmiştir. Tüm membran tellerinin hortumun diğer ucundan çıktığına emin oluncaya kadar teller çekilmiştir (Şekil 3.6e). Hortumun içinin tamamının yapıştırıcı ile dolması için bir enjektör vasıtasıyla yapıştırıcı hortuma üst kısımdan alttan taşınmaya kadar enjekte edilmiştir (Şekil 3.6f). Reaktörde kullanılacak membranların uzunluğunun toplam 24 cm olması planlanmıştır. Bu uzunluk korununcaya kadar hortumun dışındaki kısımlara da yapıştırıcı sürülmüştür (Şekil 3.6g). Daha sonra membranlar oda sıcaklığında 2 gün kurumaya bırakılmıştır (Şekil 3.6h).

Membranlar kuruduktan sonra hortumun alt ucundan itibaren 2 cm'lik kısım kesilerek atılmıştır. Kesilen kısım incelenerek, membranların yapıştırıldığı bölümde hiç hava kabarcığı kalmadığı, yapıştırıcının bu bölümün tamamına nüfuz ettiği teyit edilmiştir. Daha sonra membranların sızdırmazlığını test etmek üzere (Şekil 3.6i) membranlar 1 L hacminde su dolu bir behere daldırılarak pompa ile bu membranlardan vakum etkisi altında su çekilmeye çalışılmıştır. Hiç su çıkmadığı gözlemlendiğinde yapıştırma işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğine ve membranların sızdırmaz olduğuna karar verilmiştir.

Membranları sistemde kullanmaya başlamadan önce, yüzeylerini hidrofilik hale getirmek amacıyla 20 dakika içlerinden 1+1'lik etil alkol+distile su karışımı (Şekil 3.6j) sirküle ettirilmiştir. Takip eden 10 dakika boyunca da distile su (Şekil 3.6k) sirküle ettirilmiştir.

3.1.3.3 Membranların temizlenmesi

MBR reaktörler içerisinde bulunan membranlar, zamanla akının ya da basıncın düşmesi sonucunda reaktörden çıkartılarak sırasıyla % 2'lik hidroklorik asit (HCl) çözeltisinde 2 saat, 1 N sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinde 1 gün ve % 0,4'lük sodyum hipoklorit (NaOCl) çözeltisinde 2 saat bekletilmiştir. Her bir çözelti değişiminde ve reaktörlere yerleştirilmeden önce, membranlar distile su ile yıkanmıştır. Yıkama öncesi ve yıkama sonrasındaki membranların görünümü Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7: Yıkama öncesi ve yıkama sonrasındaki membranların görünümü.

3.2 Çalışma Kapsamında Kullanılan Üretim Atıksuyunun Özellikleri

Yapılan literatür taraması sonucunda üretim atıksuyunun özelliklerinin zamanla değişkenlik gösterdiği görülmüştür. Bu doğrultuda, deneysel çalışmalarda kullanılacak olan üretim atıksuyunun özelliklerini ortaya koymak üzere sekiz ay süresince petrol ve doğalgaz üretimi yapılan kuyudan numuna alınarak (Şekil 3.8) karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sekiz aylık dönemin ilk altı ayında ardışık aylarda ölçüm yapılmış, son iki ölçüm ise yaklaşık tüm mevsimlere ait karakterizasyon sonucuna sahip olunması açısından birer aylık boşluklarla yapılmıştır.



Şekil 3.8: Numune alımı.

Karakterizasyon çalışması kapsamında ölçülen parametreler ve numune saklama koşulları sırasıyla Çizelge 3.4’te verilmektedir.

Çizelge 3.4: Ölçülen parametreler, numuna saklama koşulları ve süresi.

Parametreler	Saklama Koşulları	Saklama Süresi
pH Sıcaklık, Tuzluluk, Toplam Çözünmüş Madde (TÇM) ve İletkenlik		
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Yağ ve Gres	Asidik Ortam, sülfürik asit (H ₂ SO ₄) ile (pH < 2)	28 gün
Askıda Katı Madde (AKM)		
Toplam Petrol Hidrokarbonları (TPH)	Asidik Ortam, hidroklorik asit (HCl) ile (pH<2)	Asitlendirerek 14 gün, asitlendirmeden 7 gün

Çalışmada kullanılan üretim atıksuyuna ait myıllık üretim miktarlarına göre karışım değerleri Çizelge 3.5’te verilmektedir.

Çizelge 3.5: Trakya bölgesinden alınan yıllık üretim atıksu miktarlarına göre kuyulardan alınacak atıksu oranları

Kuyu İsimleri	Karışım Miktarları (%)
Kuyu-1	50
Kuyu-2	6,5
Kuyu-3	6
Kuyu-4	20
Kuyu-5	1
Kuyu-6	1,5
Kuyu-7	15

3.2.1 Toplam çözünmüş katı madde (TÇM)

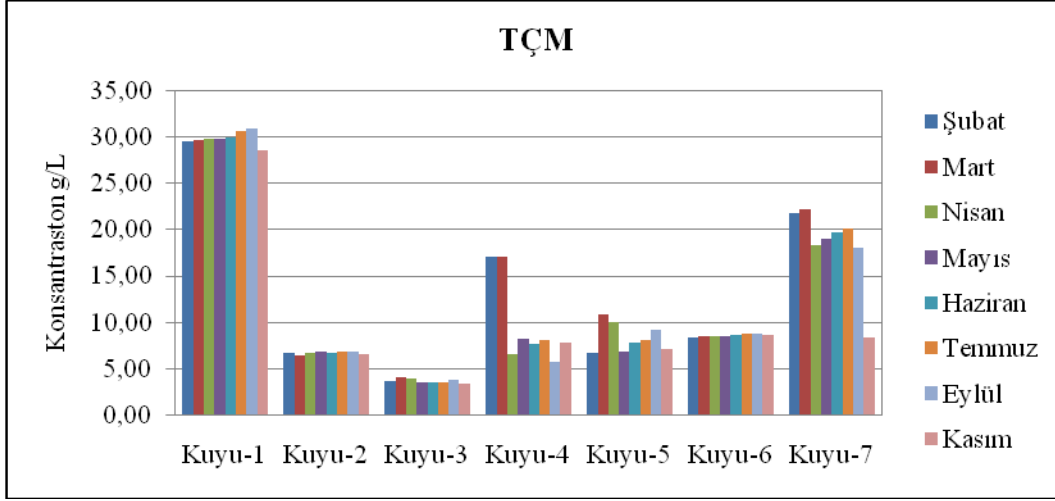
Eylül 2009 ayından Kasım 2009 ayına kadar yedi kuyudan numune alınmaya devam edilmiş ve numunelerin her birinde TÇM analizi yapılmıştır. Karakterizasyon çalışması kapsamında her numune için üç defa ölçüm yapılarak, TÇM konsantrasyonlarının ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 3.6). Aylara göre farklı kuyulardan alınan numunelerdeki TÇM konsantrasyonlarının değişimi’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.6’ya göre kuyularda oluşan üretim atıksularına ait ortalama TÇM değerleri karşılaştırıldığında, Kuyu-7’ de oluşan üretim atıksuyu dışında diğer kuyularda oluşan atıksularda Eylül 2009 ve Kasım 2009 aylarında TÇM konsantrasyonunda önemli bir değişim gözlenmemektedir. Ancak Kuyu-4’te oluşan üretim atıksuyunun TÇM konsantrasyonu, 8 ayı içeren ortalama TÇM konsantrasyonuna göre azalmaktadır. Kuyu-7’de oluşan üretim atıksuyunun TÇM konsantrasyonu ise Eylül ayında ortalama konsantrasyona göre büyük bir değişkenlik göstermezken, Kasım ayında ciddi bir azalma görülmektedir.

Şekil 3.9’a göre, en yüksek toplam çözünmüş madde konsantrasyonunun Kuyu-1’in üretim atıksuyunda ölçüldüğü gözlenmektedir. Kuyu-1’den alınan numunelerdeki TÇM konsantrasyonları 30.000 mg/L seviyelerinde iken, Kasım ayı haricinde Kuyu-7’den alınan numunelerdeki TÇM konsantrasyonları 20.000 mg/L seviyelerindedir. Diğer kuyularda oluşan üretim atıksularında ise ortalama TÇM konsantrasyonu genel olarak 10.000 mg/L nin altındadır.

Çizelge 3.6: Aylara göre farklı kuyulardan alınan numunelerde ortalama TÇM konsantrasyonları (g/L) ve standart sapma değerleri.

Kuyu adı	Birim	ŞUBAT		MART		NİSAN		MAYIS		HAZİRAN		TEMMUZ		EYLÜL		KASIM		GENEL ORTALAMA	
		Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma
Kuyu-1	g/L	29,567	0,153	29,700	0,000	29,733	0,058	29,867	0,058	30,000	0,000	30,567	0,058	30,900	0,000	28,600	0,566	29,867	0,190
Kuyu-2	g/L	6,640	0,020	6,443	0,021	6,710	0,010	6,793	0,015	6,720	0,000	6,803	0,042	6,817	0,021	6,520	0,085	6,681	0,026
Kuyu-3	g/L	3,733	0,021	4,047	0,012	3,927	0,006	3,573	0,006	3,467	0,006	3,537	0,021	3,760	0,080	3,425	0,021	3,684	0,025
Kuyu-4	g/L	17,023	0,075	17,083	0,055	6,600	0,000	8,240	0,010	7,663	0,012	8,137	0,012	5,763	0,164	7,745	0,049	9,782	0,054
Kuyu-5	g/L	6,743	0,025	10,793	0,015	10,017	0,006	6,823	0,006	7,750	0,000	8,073	0,029	9,173	0,214	7,110	0,071	8,310	0,071
Kuyu-6	g/L	8,390	0,035	8,490	0,010	8,467	0,012	8,557	0,006	8,617	0,012	8,763	0,015	8,820	0,000	8,580	0,000	8,585	0,011
Kuyu-7	g/L	21,833	0,058	22,200	0,000	18,267	0,051	19,007	0,428	19,717	0,021	20,100	0,000	18,067	0,021	8,360	0,042	18,444	0,143



Şekil 3.9: Aylara göre farklı kuyulardan alınan numunelerde TÇM konsantrasyonlarının değişimi.

3.2.2 Tuzluluk

Karakterizasyon çalışmaları kapsamında tüm kuyularda oluşan üretim atıksularının Eylül ve Kasım aylarındaki tuzluluk değerlerinin ortalaması, standart sapması ve genel durumu yansıtan sekiz ayı içeren ortalama ve standart sapma değerleri Çizelge 3.7’de verilmiştir.

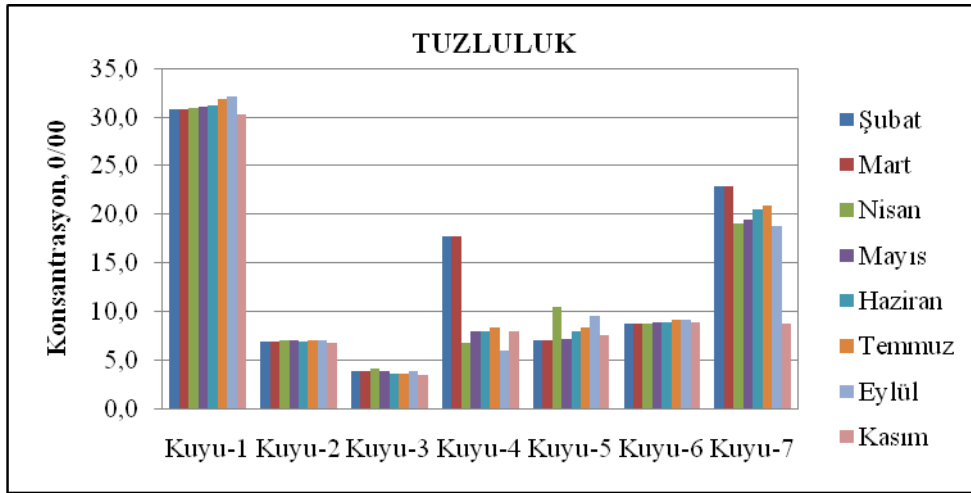
Şekil 3.10’da ise farklı kuyulardan alınan numunelerdeki tuzluluk konsantrasyonlarının değişimi gösterilmektedir.

Tuzluluk parametresinin değişimi, TÇM parametresi ile paralellik göstermektedir. 8 ay boyunca yapılan ölçümler sonucunda Kuyu-1’den alınan üretim atıksuyu ortalama TÇM konsantrasyonu % 31,1 ile en yüksek, Kuyu-3’ten alınan üretim atıksuyu ise % 3,8 ile en düşük tuzluluk konsantrasyonuna sahiptir.

Kuyu-1, Kuyu-2, Kuyu-3, ve Kuyu-6’da oluşan üretim atıksuyu numunelerinin tuzluluk konsantrasyonunda aylara bağlı olarak önemli bir değişim gözlenmezken, Kuyu-4’te oluşan üretim atıksuyunda Şubat ve Mart aylarına göre diğer aylarda tuzluluk konsantrasyonunda ciddi bir azalma meydana gelmiştir. Kuyu-7’de oluşan üretim atıksuyunda tuzluluk konsantrasyonu Eylül ayında ortalama tuzluluk değerine yakın iken, Kasım ayında tuzluluk değerinde büyük ölçüde bir azalma meydana geldiği görülmektedir.

Çizelge 3.7: Aylara göre farklı kuyulardan alınan numunelerde ortalama tuzluluk konsantrasyonları (ağırlıkça %) ve standart sapma değerleri

Kuyu adı	Birim	ŞUBAT		MART		NİSAN		MAYIS		HAZİRAN		TEMMUZ		EYLÜL		KASIM		GENEL ORTALAMA	
		Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma
Kuyu-1	‰	30,80	0,17	30,90	0,10	30,93	0,06	31,03	0,12	31,20	0,00	31,80	0,00	32,10	0,00	30,30	0,00	31,13	0,07
Kuyu-2	‰	6,87	0,06	6,70	0,00	7,00	0,00	7,00	0,00	6,90	0,00	7,00	0,00	7,03	0,06	6,81	0,01	6,91	0,03
Kuyu-3	‰	3,90	0,00	4,20	0,00	4,10	0,00	3,83	0,23	3,60	0,00	3,63	0,06	3,90	0,10	3,45	0,07	3,83	0,08
Kuyu-4	‰	17,77	0,06	17,83	0,06	6,80	0,00	7,93	0,98	7,90	0,00	8,40	0,00	5,90	0,10	7,90	0,15	10,05	0,33
Kuyu-5	‰	7,00	0,00	11,20	0,00	10,40	0,00	7,10	0,00	8,00	0,00	8,33	0,06	9,50	0,17	7,55	0,21	8,64	0,09
Kuyu-6	‰	8,73	0,06	8,80	0,00	8,80	0,00	8,87	0,06	8,90	0,00	9,10	0,00	9,10	0,00	8,90	0,00	8,90	0,03
Kuyu-7	‰	22,83	0,06	23,17	0,06	19,03	0,06	19,40	0,26	20,50	0,00	20,90	0,00	18,80	0,00	8,70	0,00	19,17	0,09



Şekil 3.10: Aylara göre farklı kuyulardan alınan numunelerde tuzluluk konsantrasyonlarının değişimi.

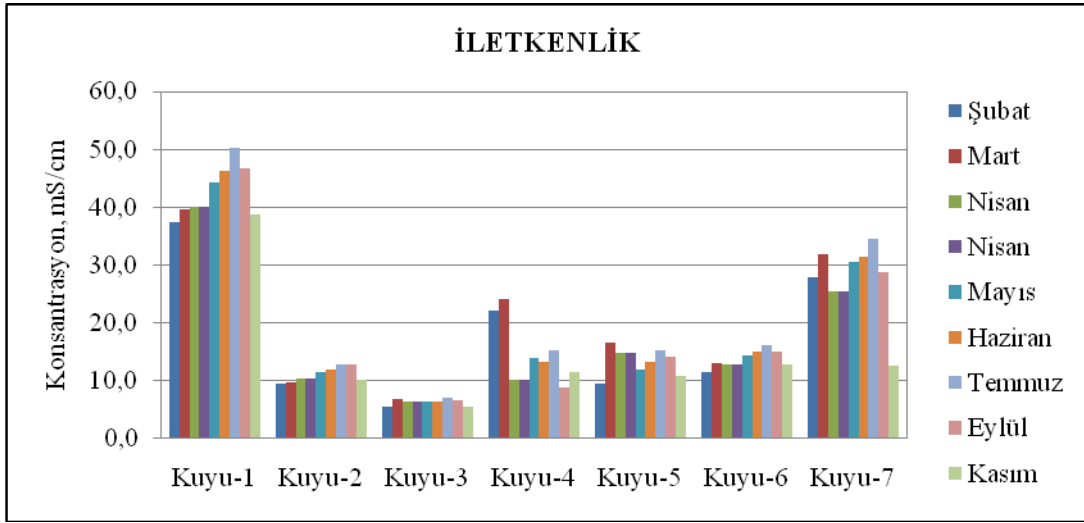
3.2.3 İletkenlik

Karakterizasyon çalışmaları kapsamında tüm kuyularda oluşan üretim atıksularının Eylül ve Kasım aylarındaki iletkenlik değerlerinin ortalaması ve standart sapması ve genel durumu yansıtan sekiz aylık ortalama ve standart sapma değerleri Çizelge 3.8’de verilmekte, farklı kuyulardan alınan numunelerdeki iletkenlik konsantrasyonlarının değişimi ise Şekil 3.11’de gösterilmektedir.

8 aylık ortalamalar incelendiğinde, en yüksek ve en düşük iletkenlik değerine sahip atıksuların olduğu kuyular, sırasıyla Kuyu-1 ve Kuyu-3’tür. İletkenlik değeri ile atıksu içerisindeki çözünmüş katı madde konsantrasyonu arasında doğru orantı söz konusudur. Kuyu-1, Kuyu-2, Kuyu-3, Kuyu-5 ve Kuyu-6’da Eylül ve Kasım ayındaki iletkenlik değerleri sekiz aylık ortalama ile karşılaştırıldığında, büyük bir değişim olmadığı görülmektedir. Kuyu-4’te oluşan üretim atıksuyun iletkenlik değerinde Şubat ve Mart aylarına göre diğer aylarda önemli seviyede azalma eğilimi gözlenmiştir. Kuyu-7’de oluşan atıksuda ise iletkenlik değeri Eylül ayında ortalamaya yakın iken, Kasım ayında önemli seviyede bir azalma meydana gelmiştir.

Çizelge 3.8: Aylara göre farklı kuyulardan alınan numunelerde ortalama iletkenlik değerleri (mS/cm) ve standart sapma değerleri.

Kuyu adı	Birim	ŞUBAT		MART		NİSAN		MAYIS		HAZİRAN		TEMMUZ		EYLÜL		KASIM		GENEL ORTALAMA	
		Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma
Kuyu-1	mS/cm	37,4	0,115	39,6	0,379	40,07	0,153	44,27	0,058	46,30	0,265	50,27	0,153	46,67	0,058	38,65	0,354	43	4,606
Kuyu-2	mS/cm	9,4	0,050	9,6	0,122	10,35	0,020	11,46	0,072	11,85	0,035	12,62	0,035	12,62	0,035	10,06	0,057	11,00	1,303
Kuyu-3	mS/cm	5,5	0,044	6,6	0,021	6,28	0,035	6,27	0,012	6,27	0,031	6,90	0,017	6,41	0,050	5,41	0,057	6,20	0,522
Kuyu-4	mS/cm	22,0	0,173	24,0	0,346	9,96	0,031	13,79	0,006	13,22	0,119	15,22	0,110	8,80	0,031	11,41	0,085	14,80	5,492
Kuyu-5	mS/cm	9,5	0,133	16,5	0,173	14,77	0,096	11,75	0,044	13,24	0,035	15,04	0,205	13,94	0,196	10,79	0,028	13	2,362
Kuyu-6	mS/cm	11,5	0,140	12,8	0,051	12,68	0,032	14,34	0,038	14,92	0,030	16,09	0,031	14,84	0,053	12,76	0,028	13,74	1,540
Kuyu-7	mS/cm	27,8	0,551	31,7	0,058	25,33	0,153	30,37	0,321	31,43	0,058	34,43	0,058	28,67	0,058	12,40	0,007	27,77	6,797



Şekil 3.11: Aylara göre farklı kuyulardan alınan numunelerde iletkenlik değerlerinin değişimi.

3.2.4 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)

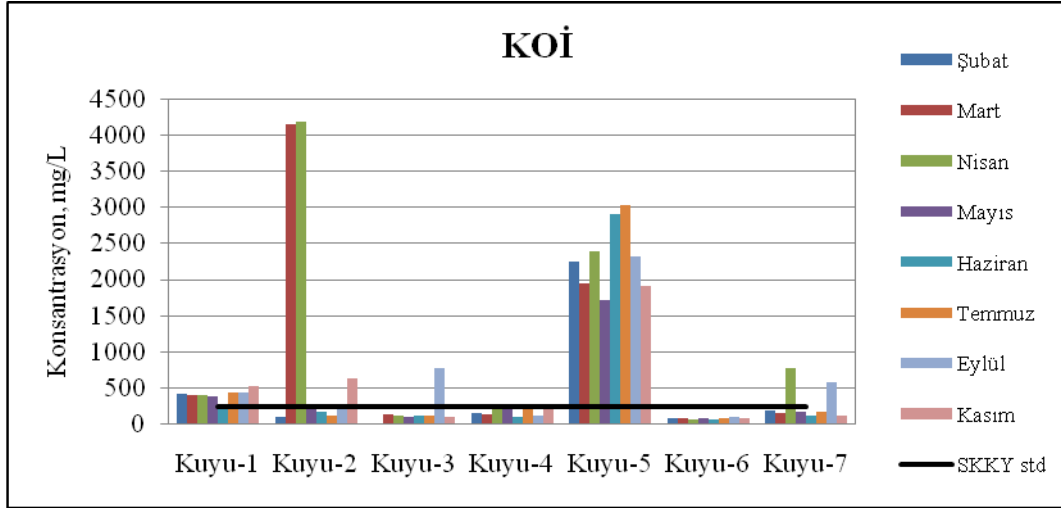
Eylül ve Kasım aylarında farklı kuyulardan alınan numunelerde ortalama KOİ konsantrasyonları ve standart sapma değerleri Çizelge 3.9’da, aylara göre farklı kuyulardan alınan numunelerdeki KOİ konsantrasyonlarının değişimi ise Şekil 3.12’de gösterilmektedir.

Şubat ayında Yulaflı Kuyusu’ndan alınan atıksu numunesi yüksek miktarda kondensat içerdiğinden, numunelerde patlama riskinden dolayı KOİ deneyleri yapılamamıştır.

Çizelge 3.10’a göre ortalama değerler karşılaştırıldığında; en yüksek KOİ konsantrasyonu Kuyu-5’te üretim atıksuyunda 3038 mg/L olarak, en düşük KOİ konsantrasyonu ise Kuyu-6 üretim atıksuyunda 79 mg/L olarak ölçülmüştür.

Çizelge 3.9: Aylara göre farklı kuyulardan alınan numunelerde ortalama KOİ konsantrasyonları (mg/L) ve standart sapma değerleri.

Kuyu adı	Birim	ŞUBAT		MART		NİSAN		MAYIS		HAZİRAN		TEMMUZ		EYLÜL		KASIM		GENEL ORTALAMA	
		Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma
Kuyu-1	mg/L	411	5,774	400	5,292	402	2	389	3,055	224	6,429	431	6,028	436	7	520	1,414	402	73
Kuyu-2	mg/L	102	1,155	4155	16,803	4185	189,358	275	21,656	173	14,295	115	22,338	220	17	627	2,121	1231	1949
Kuyu-3	mg/L	-	-	130	0,000	110	1,528	105	1,732	118	1,528	110	4,000	770	3	101	1,414	206	268
Kuyu-4	mg/L	150	0,577	142	6,351	199	6,658	216	4,000	93	1,000	208	4,509	114	2	265	4,950	173	48
Kuyu-5	mg/L	2256	27,154	1943	52,915	2382	14,468	1709	2,000	2908	7,638	3029	9,539	2311	54	1912	16,263	2306	476
Kuyu-6	mg/L	81	4,163	80	2,309	69	2,517	74	2,000	69	2,309	74	1,528	97	4	87	2,121	79	9
Kuyu-7	mg/L	191	2,082	148	4,583	773	2,517	180	7,506	124	8,505	166	8,660	580	0	120	8,485	285	258



Şekil 3.12: Aylara göre farklı kuyulardan alınan numunelerde KOİ konsantrasyonlarının (mg/L) değişimi (SKKY std = 250 mg/L).

Şekil 3.10’da, Kuyu-1, Kuyu-4 ve Kuyu-6’dan alınan numunelerde aylara göre KOİ konsantrasyonunda önemli bir değişim olmadığı görülmektedir. Kuyu-3 ve Kuyu-7’den alınan numunelerde Eylül ayında, Kuyu-2’den alınan numunede ise Kasım ayında KOİ konsantrasyonunda ortalama KOİ konsantrasyonuna göre bir miktar artış gözlenmiştir.

3.3 Analiz Yöntemleri

Çalışmalarda kullanılan cihazlar ve parametrelerin ölçüm yöntemleri ise Çizelge 3.10’da verilmektedir.

Çizelge 3.10: Atıksuda karakterizasyon ve arıtılabilirlik çalışmaları kapsamında ölçülen parametreler, analiz yöntemleri ve analizlerde kullanılan cihazlar.

Parametre		Analiz Yöntemi	Cihaz Markası
İletkenlik, TÇM, Tuzluluk ve Sıcaklık	Karakterizasyon	-	Hach Sension 5
	Arıtılabilirlik	-	Crison
pH	Karakterizasyon	-	Thermo Orion 720 A
	Arıtılabilirlik	-	Crison
AKM	Karakterizasyon / Arıtılabilirlik	2540 D:103-105°C Gravimetrik Yöntem	-
UAKM	Karakterizasyon / Arıtılabilirlik	2540 E : 550°C Gravimetrik Yöntem	-

Çizelge 3.10:Atıksuda karakterizasyon ve arıtılabilirlik çalışmaları kapsamında ölçülen parametreler, analiz yöntemleri ve analizlerde kullanılan cihazlar (devamı).

KOİ	Karakterizasyon / Arıtılabilirlik	5220 B Titrimetrik Yöntem	-
Çözünmüş Oksijen	Karakterizasyon	-	WTW Oxi 340i
	Arıtılabilirlik	-	Crison
ORP	Arıtılabilirlik	-	Crison
TKN	Karakterizasyon	Titrimetrik Yöntem	Gerhardt
Yağ – Gres	Karakterizasyon / Arıtılabilirlik	5520 D Soksilet Gravimetrik Yöntem	-

3.3.1 Sıcaklık, pH ve oksidasyon redüksiyon potansiyeli (ORP)

Sıcaklık, pH ve ORP parametrelerinin analizinde Crison MultiMeter 44 marka cihaz kullanılmıştır.

3.3.2 Askıda katı madde (AKM)

Katı Madde (AKM), Standart Metodlar'da verilen 2540 D no'lu metoda göre gravimetrik olarak tayin edilmiştir (AWWA, 2005). AKM, filtre kağıdının ve süzme sonrası üzerindeki kalıntının 103°C'de 1 saat kurutulduktan sonra tartılması ve tara farkının bulunmasıyla hesaplanmıştır. AKM parametresinin analizinde 0,45 µm gözenekli Millipore AP 40 filtre kağıdı kullanılmıştır.

3.3.3 Uçucu askıda katı madde (UAKM)

UAKM değeri, Standart Metodlar'da verilen 2540 E no'lu metoda (AWWA, 2005) göre, askıda katı madde tayini sonrası filtre kağıdı ve üzerindeki kalıntının 550°C'de 30 dakika yakılması ile oluşan ağırlık kaybı üzerinden hesaplanmıştır. UAKM parametresinin analizinde 0,45 µm gözenekli Millipore AP 40 filtre kağıdı kullanılmıştır.

3.3.4 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)

Karakterizasyon ve arıtılabilirlik çalışmaları kapsamında KOİ parametresi, Standart Metodlar'da verilen 5220 B no'lu metoda göre titrimetrik olarak tayin edilmiştir (AWWA, 2005).

3.3.5 Yağ-gres

Karakterizasyon ve arıtılabilirlik çalışmaları kapsamında yağ-gres parametresi, Standart Metodlar'da verilen 5520 D Soksilet Ekstraksiyon Metoduna göre gravimetrik olarak tayin edilmiştir (AWWA, 2005).

3.3.6 Toplam petrol hidrokarbonları (TPH)

Üretim atıksularında TPH Tayininde “Water Quality: Determination of Hydrocarbon Oil Index- Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography (Hidrokarbonların Tayini - Bölüm 2: Çözücü ekstraksiyonu ve gaz kromatografi yöntemi) “ (TS EN ISO 9377-2, 2000) isimli standart test metodu kullanılmıştır.

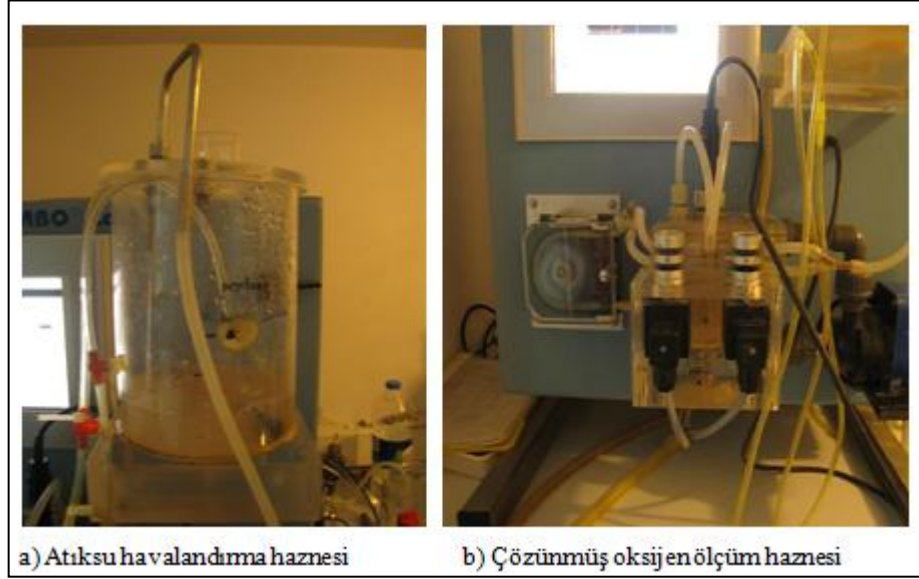
Bu analiz yönteminde yeraltı, yerüstü ve dağıtım sularından alınan örneklerdeki düz zincirli ve dallanmış alifatik, alisiklik, aromatik veya alkil değişkenli aromatik hidrokarbonlar ayrılmakta ve toplam petrol hidrokarbonlarının miktarı tayin edilmektedir.

Numunelerde buharlaşma ya da biyodegradasyon gibi hidrokarbon miktarını etkileyebilecek olayları önlemek için bu numuneler asitlendirilerek saklanmaktadır. Numuneler eğer asitlendirme işlemi yapılmışsa 14 gün, yapılmamışsa 7 gün içinde analiz edilmekte ve analiz öncesinde $5^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında muhafaza edilmektedir.

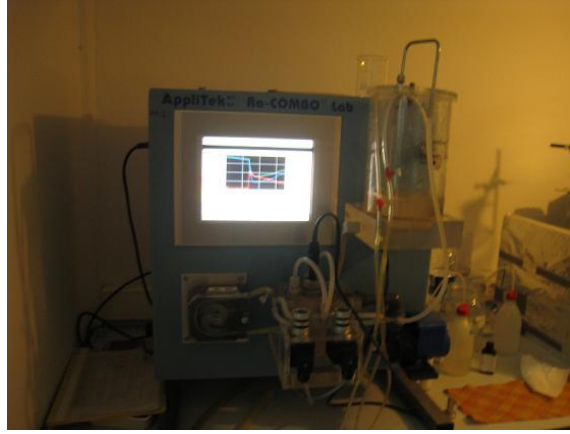
3.3.7 Respirometre analizi

Respirometre analizleri Applitek Ra-COMBO Lab marka cihaz ile yapılmıştır. Respirometre ölçümü, önceden tanımlanan deneysel şartlar altında biyokimyasal oksijen tüketim hızının ölçümü amacıyla kullanılmaktadır. Respirometre biyokütlenin sıvı fazdan çözünmüş oksijeni tüketme anında yapılan ölçüme dayanmaktadır. En sık kullanılanı, oksijen tüketim hızı (OUR) ölçümüdür. Yapılan bu çalışmalarda, petrol ve doğalgaz üretim kuyularında oluşan üretim atıksu numunesine gerekli besi maddesi ve pH ayarlaması yapıldıktan sonra respirometre cihazında ölçülen OUR yardımı ile biyokütlenin solunum aktivitesindeki değişim izlenmiştir.

Respirometre cihazına ait görüntüler ve cihazın genel görünümü sırasıyla Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'te verilmiştir.



Şekil 3.13: Respirometre cihazının bölümleri



Şekil 3.14: Respirometre cihazının genel görünümü.

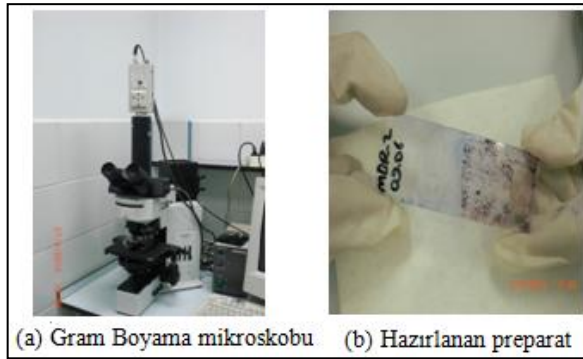
Mikroorganizmalar yeni çevresel şartlara uyum sağladıkları alışma safhasından sonra, ortamdaki mevcut substratı kullanarak 2 ile 18 saat arasında maksimum oksijen tüketim hızına ulaşırlar. Substrat sınırlandıkça aktivite azalır ve sistem içsel solunum safhasına ulaşır. Gözlenen düşük OTH, biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik maddelerin tükendiğinin dolayısı ile sistemin dengeye ulaştığının bir göstergesi olabileceği gibi, parçalanma ile oluşan ara ürünlerin mikroorganizmaya toksik etki göstererek OTH'ı azaltması da dikkate alınmalıdır (Genç, 2007).

3.3.8 Partikül boyut dağılımı analizi

Üretim atıksuyundaki ve membran biyoreaktör sistemi içerisinde bulunan partiküllerin boyut dağılımlarının ölçümü Malvern Mastersizer, 2000 Hydro 2000 G marka cihaz ile lazer yapılmıştır (0,02-2000 μm).

3.3.9 Gram boyama

Gram boyamada Olympos BX50 model araştırma mikroskobu (aksesuarlarıyla birlikte) kullanılmaktadır. Alınan çamur numuneleri, boyamadan önce renksiz orijinal preparatlar üzerinde belirli ölçeklerde incelenmiştir. Gram boyama yapmak için hazırlanmış preparatın üzerine kristal viyole boyası damlatılıp 1 dakika beklenir ve iyot-lugol çözeltisi ile yıkanarak kristal viyole uzaklaştırılır. Preparata tekrar iyot-lugol çözeltisi damlatılarak 1 - 2 dakika bekletilip, distile su ile yıkanarak iyot-lugol çözeltisi uzaklaştırılır. Preparatın üzerine %96 'lık etil alkol veya eter – aseton çözeltisi damlatılarak 15 - 30 saniye beklenir, distile su ile yıkanır ve karşıt boya olarak safranin damlatılır ve 40 - 50 saniye bekletilir. Preparat distile su ile yıkanarak havada kendi halinde kurumaya bırakılır, preparata immersiyon yağı damlatılır ve değişik (100X, 40X, 20X, 10X, 4X) objektiflerle incelenir. Gram boyama mikroskobu ve hazırlanan preparatlar'de verilmektedir.



Şekil 3.15: Gram boyamada kullanılan cihaz ve hazırlanan preaparat örneği.

3.3.10 Moleküler teknikler kullanılarak mikroorganizmaların tanımlanması

3.3.10.1 Numune saklama

Moleküler analizler için alınan numunelerin listesi MBR reaktörü için Çizelge 3.11'de verilmiştir. Numuneler steril koşullarda 15 mL'lik otoklavlı tüplere alınarak; 14,000 rpm de, +4°C'de 15 dakika santrifüj edilmiştir. Üst faz döküldükten sonra kalan biyokütle Fosfat tamponlu medya (PBS) ile iki kere yıkanarak -20°C'de DNA ekstraksiyonu için saklanmıştır.

Çizelge 3.11: Moleküler analizler için MBR reaktörlerinden alınan numunelerin listesi.

M2-133	18/05/2010	MBR reaktör içi 10 Mayıs kesikli reaktör çamuru kullanılmaya başlandı.
M2-146	31/05/2010	MBR reaktör içi, kesikli reaktörlerden yeni çamur ilavesi sonrası Kuyu-7 ile beslendi
M2-153	07/06/2010	MBR reaktör içi, köpürme sonrası
M2-170	24/06/2010	MBR reaktör içi
M2-170	24/06/2010	MBR filtre yüzeyi yıkama-orta yüzey reaktör (HCl)
M2-170	24/06/2010	MBR filtre yüzeyi yıkama-iç yüzey (NaOH)
M2-178	02.07.2010	MBR reaktör içi
M2-197	21.07.2010	MBR reaktör içi
M2-244	06.09.2010	MBR reaktör içi
M2-269	01.10.2010	MBR reaktör içi
M2-269	01.10.2010	MBR filtre yüzeyi yıkama-dış yüzey reaktör (HCl)
M2-269	01.10.2010	MBR filtre yüzeyi yıkama-orta yüzey (NaOH)
M2-269	01.10.2010	MBR filtre yüzeyi yıkama-iç yüzey (HOCl)
M2-283	15.10.2010	MBR reaktör içi
M2-283	15.10.2010	MBR filtre yüzeyi yıkama-dış yüzey reaktör (HCl)
M2-283	15.10.2010	MBR filtre yüzeyi yıkama-orta yüzey (NaOH)
M2-283	15.10.2010	MBR filtre yüzeyi yıkama-iç yüzey (HOCl)
M2-301	02.11.2010	MBR reaktör içi
M2-301	02.11.2010	MBR filtre yüzeyi yıkama-dış yüzey reaktör (HCl)
M2-301	02.11.2010	MBR filtre yüzeyi yıkama-orta yüzey (NaOH)
M2-301	02.11.2010	MBR filtre yüzeyi yıkama-iç yüzey (HOCl)

3.3.10.2 DNA ekstraksiyonu

Örneklerdeki DNA'lar 1 mL konsantre biyokütleden ZR Soil Micobe DNA Kit (Zymo Research Corp., USA) ile üreticinin protokolleri kullanılarak ekstrakte edilmiştir.

DNA ekstraksiyonunda kullanılan deneysel prosedür:

- 1 mL biyokütle ZR BashingBead™ Lysis tüpüne alınmıştır (Şekil 3.16).



Şekil 3.16: DNA ekstraksiyonu.

- 2 mL'lik mekanik parçalayıcıya yerleştirilerek yüksek hızda 5 dakika süre ile çalkalama işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 3.17).



Şekil 3.17: DNA ekstraksiyonunda kullanılan mekanik parçalayıcı (bead beater).

- ZR BashingBead™ Lysis tüpünün mikrosantrifüjde >10000 rpm hızda 1 dakika süreyle santrifüjü yapılmıştır.
- 400 µL üst faz Zymo-Spin™ IV Spin Filter toplama tüpüne nakledilerek 7000 rpm'de 1 dakika süre ile santrifüj uygulanmıştır.
- Soil DNA Binding Buffer'dan 1200 µL alınarak, toplama tüpündeki süzüntüye ilave edilmiştir.
- Bir önceki basamakta hazırlanmış olan karışımdan 800 µL alınarak, toplama tüpü içerisinde bulunan Zymo-Spin™ IIC kolona ilave edilmiş ve 10000 rpm'de 1 dakika süre ile santrifüj uygulanmıştır.
- Toplama tüpü içerisindeki sıvı alınarak bir önceki basamak tekrar edilmiştir.
- Zymo-Spin IIC kolonuna 200 µL DNA Pre-Wash Buffer ilave edilmiş ve Zymo-Spin™ IIC kolonu yeni bir toplama tüpü içerisinde 10000 rpm'de 1 dakika süre ile santrifüj edilmiştir.
- 500 µL Soil DNA Wash Buffer, Zymo-Spin™ IIC Kolonu içerisine ilave edilerek 10000 rpm'de santrifüj edilmiştir.
- Zymo-Spin™ IIC kolonu 1,5 mL mikrosantrifüj kabına nakledilmiş ve 100 µL DNA Elution Buffer doğrudan kolon filtreye ilave edilmiştir. DNA'nın kolondan

süzülebilmesi için 30 saniye boyunca 10000 rpm’de santrifüj yapılmıştır. Sonrasında numuneler -20°C’de saklanmıştır.

PZR Amplifikasyonu

Örneklerden DNA ekstraksiyonu ile izole edilen DNA’lar (1 µL) bakteri için PZR amplifikasyonunda kullanılmıştır. PZR, 50 µL reaksiyon çözeltileri içinde 1.25 ünite *Taq* DNA polimeraz (DreamTaq Green DNA Polymerase, Fermentas, Vilnius, Lithuania) kullanılarak yapıldı. PZR numune hazırlama UV steril kabinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.18). PZR karışımlarında 5 µL 10X PZR tamponu, 3 µL 50mM konsantrasyonda MgCl₂, herbiri 10mM olacak şekilde 1 µL deoksiniükleosit trifosfat (dNTP), 10mM konsantrasyonda 1 µL ön ve ters primerler, 1 µL *Taq* DNA polimeraz (5 U/µL) ve 49 µL’ye tamamlanması için nükleazdan arındırılmış su kullanılmıştır. Daha sonra 1 µL ekstrakte edilmiş DNA numuneleri eklenmiştir. Örnekler BioRAD Mycycler kullanılarak amplifiye edilmiştir (Şekil 3.19). PZR tekniğinde, BAC-968F-GC (5-CGC CCG GGG CGC GCC CCG GGC GGG GCG GGG GCA CGG GGG GAA CGC GAA GAA CCT TAC-3) forward primeri ve BAC-1401R (5-GCG TGT GTA CAA GAC CC-3) reverse primeri kullanılarak bakterilerde 16S rRNA içinde V6 ve V8 bölgesi hedeflenmiştir.

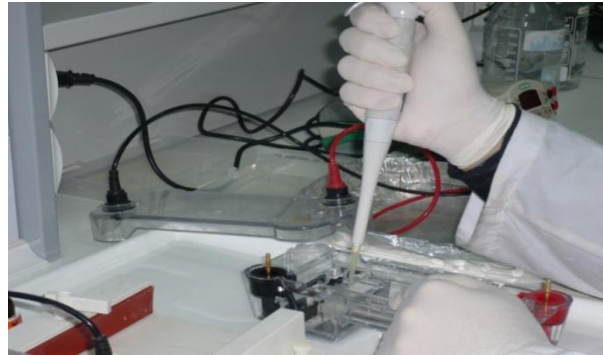


Şekil 3.18: PZR numune hazırlama kabini.

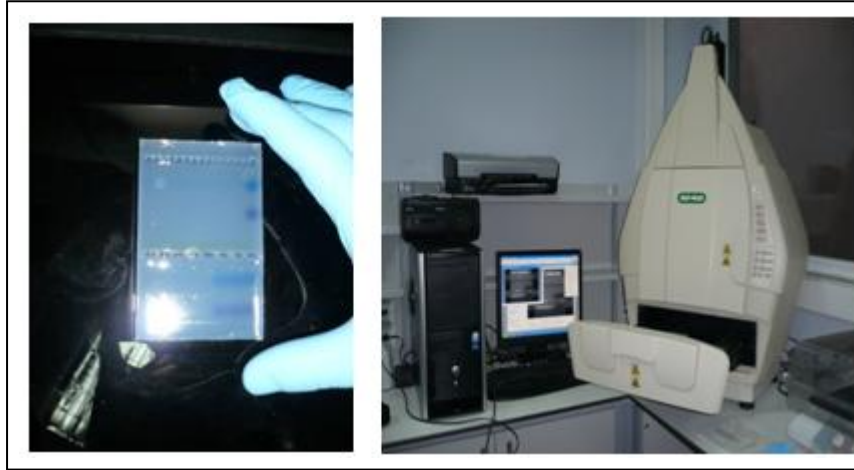


Şekil 3.19: PZR amplifikasyonunda kullanılan BioRAD Mycycler.

PZR reaksiyon karışımında 94°C’de 5 dakika ön denatürasyon, onu takiben 30 çevrim 94°C’de 30 saniye denatürasyon, 1 dakika (bakteriler için birleşme sıcaklığı 56°C) primer birleşmesi ve 72°C’de 1,5 dakika uzatma yapılmıştır. Son çevrimden sonra örnekler 72°C’de 5 dakika son uzatma basamağına girmiştir ve anında +4°C’ye soğutulup korunmuştur. PZR reaksiyonundan çıkan örneklerin (1 µL) boyutu ve verimini ölçebilmek için %0,8 (wt/vol)’lik agarose jel elektroforez (Biorad) cihazında, 1xTAE tamponla birlikte, 100 voltta 20 dakika koşturularak kontrol edilmiştir (Şekil 3.20). Ürünlerin kalitesi ve miktarı DNA belirleyici (1kb DNA Ladder Plus, MBI Fermentas) ile belirlenmiştir. Agarose jel, ethidyum bromür ile boyanmış ve koşturulmuş jel resimleri BioRad’ın görüntüleme cihazıyla görüntülenmiştir (Şekil 3.21) (GelDoc, BioRad, Hercules, CA).



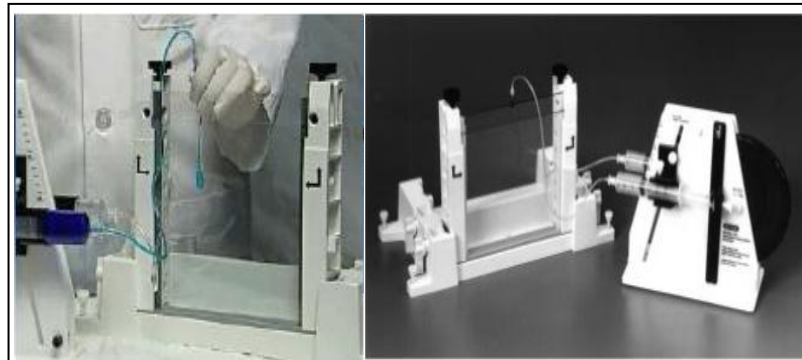
Şekil 3.20: PZR ürünlerinin agarose jel elektroforeze yüklenmesi.



Şekil 3.21: PZR yüklü agaroz jelin BioRad cihazında görüntülenmesi.

3.3.10.3 Denatüre gradyan jel elektroforez (DGJE)

PZR deneyinden gelen GC eklenmiş amplifikasyonlar üre ve formamidden oluşan jellerde %8 poliakrilamid (37.5:1 akrilamid/bisakrilamid) Dcode TM sistem ekipmanları kullanılarak koşturulmuştur (BioRad, Hercules, CA). Gradyanlar %0 ve %100 stok çözeltisi kullanılarak %40 akrilamid/bis çözeltisiyle hazırlanmıştır (37.5:1 akrilamid/bis, BioRad, Cat. No: 161-0148 çözeltileri). %100'lük çözelti 7 M üre (AppliChem Cat.No: A5470,5000), %40 (h/h) formamid (Merck Cat.No: 1.09684.1000) ve gliserol (Merck Cat.No: 1.04093.2500) içermektedir. Jelin donmasından önce donmayı hızlandırmak amacı ile karışıma %10 amonyum sülfat (Merck Cat.No: 1.01200.1000) ve TEMED (AppliChem Cat.No: A1148,0250) eklenmiştir. PAG gradyan sağlayıcı sistem (DCode System, BioRad, Hercules, CA) sayesinde bakteri uygulamaları için %35-55 denatüre gradyan değerlerini sağlayarak sandöviç adı verilen sisteme pompalanmıştır (Şekil 3.22). Gelbond® PAG film (Amersham Pharmacia Biotech, 80-1129) jelin polimerizasyonunu desteklemek ve jelin kullanımını kolaylaştırmak için cam tabanın üstüne yerleştirilmiştir.



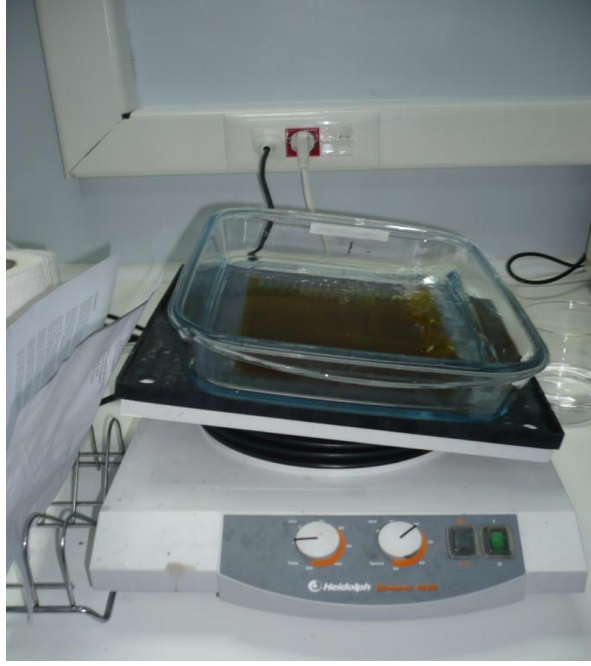
Şekil 3.22: Poliakrilamid jelin gradyan oluşturucu sistem ile dökülmesi (DCode System, BioRad, Hercules, CA).

10 µL PZR ürünleri 3 µL yükleme boyası ile seyreltildikten sonra polimerize olan jele yüklenmiştir. 1x TAE tamponu içinde ilk olarak 5 dakika 200 voltta sonraki 16 saat boyunca 85 voltta koşturulmuştur (Şekil 3.23). Elektroforez ısı 60°C dir. Elektroforez işleminden sonra Gelbond PAG film tarafından sağlanan jel çıkartılmış ve Sanguinetti (1994) tarafından yayınlanan protokole göre gümüş boyaması yapılmıştır (Şekil 3.24). DGJE bantlarının görüntüleri tarama yapılarak saklanmıştır.



Şekil 3.23: DGJE için kullanılan elektroforez cihazı.

MBR sisteminde Vakıflar Kuyusu'ndan alınan ham üretim atıksuyu ile yürütülen çalışmalarda elde edilen aşı referans profil olarak kullanılmış olup numunelerdeki mikrobiyal topluluklarının birbirine olan benzerliğini veren dendogramlar BioNumerics v4.0 software package (Applied Maths) programı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.24: DGJE jelinin boyanmasında kullanılan çalkalayıcı.

İstatistik Analizler

Mikrobiyal topluluklarının birbirine olan benzerlik değerlerinin eksene ifadesi Temel Bileşenler Analizi (TBA) yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Bu amaçla Kanonik Korelasyon Analizi (CCA) jel üzerindeki türlerin ordinatları ve zenginliğinin çevresel değişkenlere göre uyalamak için kullanılmıştır (Ter Braak ve diğ., 1995). Değişkenlerle olan regresyon analizi CANOCO, v.4.5, for Windows (Microcomputer Power, Ithaca, NY) kullanılarak yapılmıştır (Leps ve diğ. 2003). Mikrobiyal toplulukların her bir çevresel değişken için ağırlıklı ortalama vektörü eksenlerde gösterilerek verilmiştir.

Dizin Analizi

Bakteri profillerinin elde edildiği poliakrilamit jellerinden bantlar steril jilet ile kesilerek 1,5 µL'lik tüplere aktarılmıştır. Yaklaşık 75 µL PZR pürifikasyon kitindeki (Roche High Pure Plasmid Isolation Kit, USA) binding buffer eklenerek 70°C'de 3 saat bekletilmiştir. Sonrasında kitin prosedürü uygulanarak saf DNA elde edilmiştir. Saf DNA'lar PZR uygulanarak V6-V8 bölgesi çoğaltılmıştır. Sonrasında tekrar PZR pürifikasyon kiti kullanılarak ürünler dizin analizi için Ankara ODTÜ Teknokent'te bulunan REFGEN firmasına gönderilmiştir. Elde edilen sekans analizlerin veri bankalarındaki homoloji araştırması BLAST (Altschul vd., 1997), programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

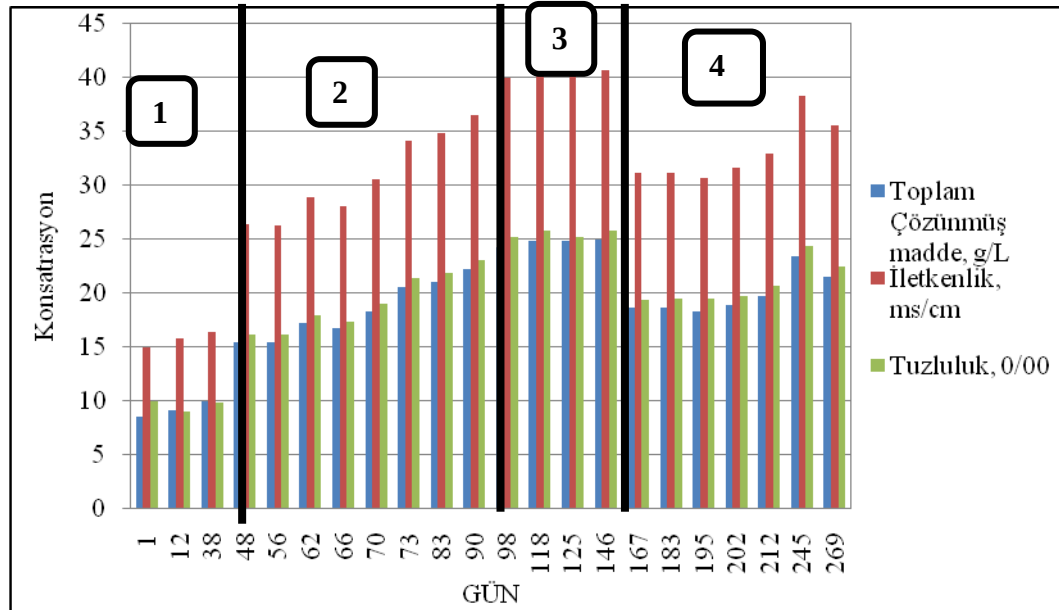
4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 MBR Sistemi ile Yapılan Ön Arıtma Sonuçları

MBR sisteminde biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları yaklaşık 11 aylık süre boyunca petrol ve doğalgaz üretim kuyusundan oluşan üretim atıksuyu ile gerçekleştirilmiştir. MBR sistemi sürekli olarak beslenmektedir. Yapılan çalışmada yüksek tuzluluk içeren üretim atıksuyunun MBR sistem içerisindeki biyokütle ve mikroorganizma popülasyonuna olan etkisi incelenmiştir. Ayrıca Trakya bölgesinden elde edilen üretim atıksuyun karakterini yansıtmaları için bu bölgeden çıkan atıksular yıllık debileri oranında karıştırılarak sistem bu üretim atıksuyu ile işletilmiştir. Üretim atıksuyunun KOİ konsantrasyonu değişken olması sebebi ve günlük oluşan süzöntü suyu hacminin sabit tutulması ile sisteme yüklenen günlük KOİ miktarı değişkenlik göstermektedir.

4.1.1 Sistem giriş atıksuyunun TÇM, tuzluluk, iletkenlik konsantrasyonları

Şekil 4.1’ de MBR sistemin beslendiği üretim atıksuyunun TÇM, iletkenlik, tuzluluk değerleri verilmiştir.

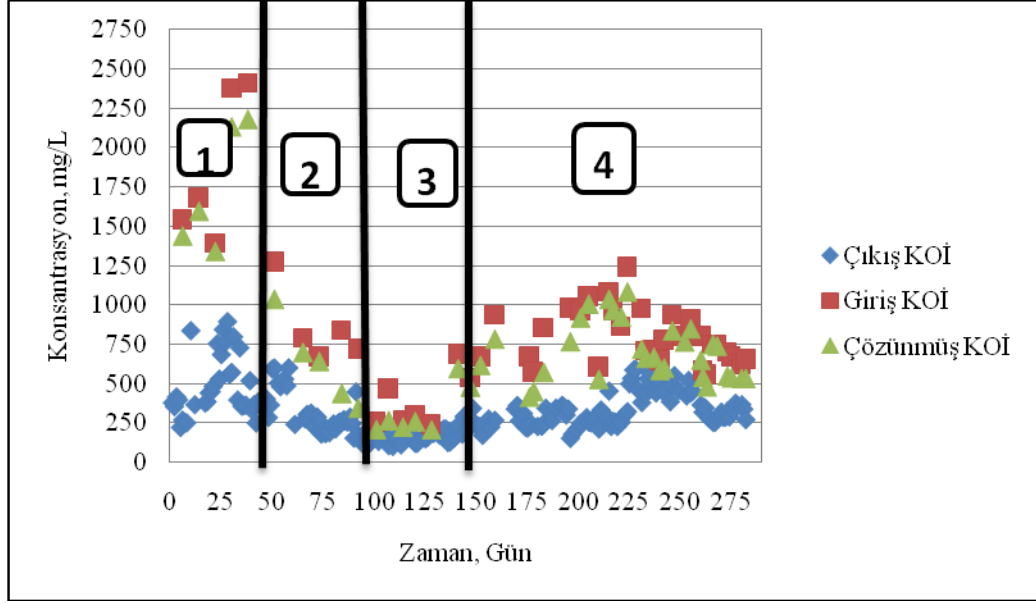


Şekil 4.1: MBR sistemin beslendiği üretim atıksuyunun TÇM, iletkenlik, tuzluluk değerleri.

İşletilen MBR sistemde Trakya bölgesinden çıkarılan petrol ve doğalgaz üretim atıksuları ile işletilmiştir. Bu bölgede birden fazla kuyu ile çalışılmış ve atıksuyun karakteristiğini tam olarak yansıtması amacıyla çalışılan tüm kuyulardan yıllık üretim miktarlarına göre karışım hazırlanmıştır. Sistem hazırlanan karışık üretim atıksuyu ile işletilmiştir. Sistemin işletildiği üretim atıksuyunun TÇM, iletkenlik, tuzluluk değerleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Yapılan çalışmada yüksek tuzluluğa sahip üretim atıksuyunun MBR ile ön arıtımı amaçlanmıştır. Bu nedenle mikroorganizmaların yüksek tuzluluğa aklımasyonu nedeniyle tuzluluğu düşük olan üretim atıksuyu (Kuyu-5) ile beslemeye başlanarak kademeli karışık atıksu ile karıştırılarak arttırılmıştır. İlk 48 günlük süreçte tuzluluk değeri diğer kuyulara göre daha düşük olan üretim kuyusunun atıksuyu (Kuyu-5) ile başlanmıştır. İlk aşamada TÇM konsantrasyonu yaklaşık 10 mg/L’dir. İkinci aşamada TÇM değeri kademeli olarak arttırılmıştır. Bu aşamada TÇM 15 mg/L konsantrasyondan kademeli olarak arttırılarak yaklaşık olarak 25 mg/L konsantrasyona ulaşılmıştır. Sistemin 98. gününde üretim atıksuyunun TÇM konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Üçüncü aşama olarak sistem 146. güne kadar yüksek tuzlulukta işletilmiştir. Üretim atıksuyunun KOİ değerleri tuzluluk konsantrasyonunun yükselmesiyle düşüş göstermiştir. Dördüncü aşamada giriş KOİ değerlerini yükseltmek amacıyla TÇM değeri 20 mg/L civarında tutulmuştur.

4.1.2 KOİ giriş-çıkış konsantrasyonları

Şekil 4.2’de MBR reaktörüne beslenen KOİ ve çıkış KOİ konsantrasyonlarının değişimi verilmiştir. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi MBR sistem tuzluluğun ve giriş KOİ değerlerinin değişkenlik gösterdiği 4 ana aşamada ve birden fazla kuyudan alınan üretim atıksuyunun debiler oranında karışımı ile işletilmiştir. Bu üretim atıksuyunun giriş KOİ değeri bölgesel ve mevsimsel olarak 200-500mg/L arasında ve TÇM değerlerinin yaklaşık 25 g/L olduğu görülmüştür. Bu nedenle biyokütleinin alışıması için atıksuyun alındığı kuyulardan KOİ değeri yüksek ve TÇM değeri düşük olan üretim atıksuyu (Kuyu-5) beslenmiş ve sistem 48 gün bu şekilde işletilmiştir. İkinci aşamada tuzluluk değerleri kademeli olarak arttırılmaya başlanmıştır. Aynı zamanda bu aşamada Şekil 4.2’ te görüldüğü gibi tuzluluk değerleri arttırılırken giriş KOİ konsantrasyonlarında azalma olmuştur. Sistem ikinci aşamanın sonunda tamamıyla üretim atıksuyun TÇM değerlerine ulaşmıştır.

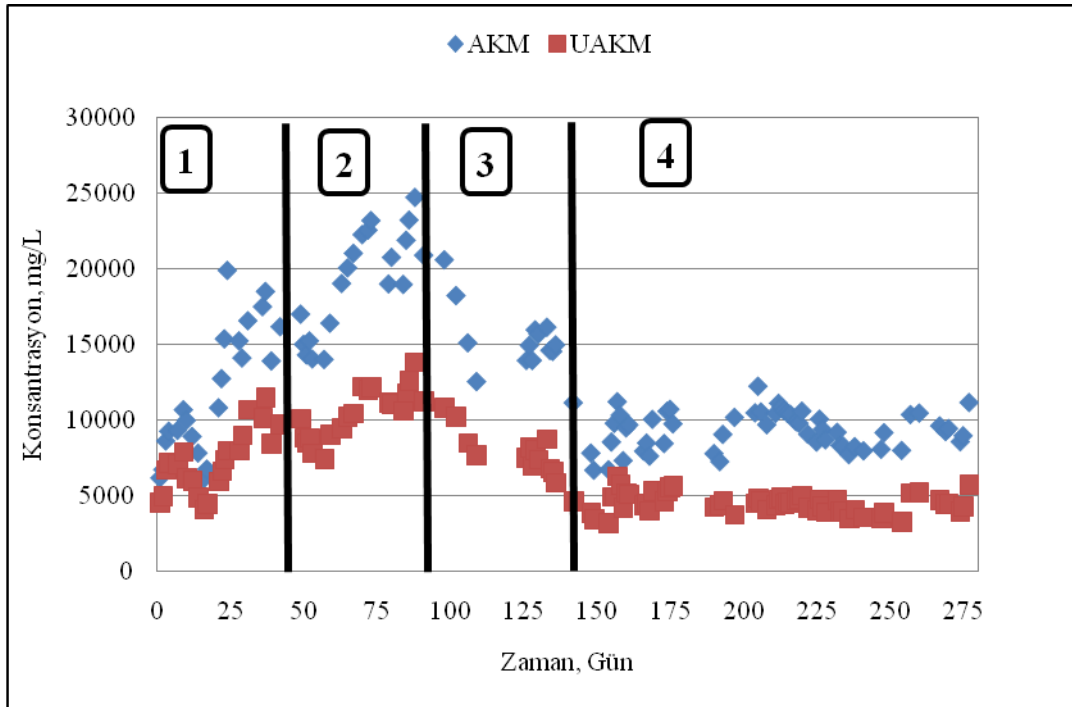


Şekil 4.2: MBR sistemi giriş KOİ ve çıkış KOİ konsantrasyonları.

Üçüncü aşamada ise sistem üretim atıksu ile işletilmiştir. Bu aşamada KOİ değerlerinin yaklaşık 200 mg/L civarına kadar azaldığı görülmüştür. Giriş KOİ değerlerinin düşmesi sistemdeki UAKM konsantrasyonunu olumsuz yönde etkilemiştir. Son aşamada ise giriş KOİ değerini yükselterek sistemdeki UAKM konsantrasyonun yükseltilmesi amaçlanmış ve beslenen atıksuya KOİ değeri yüksek olan üretim atıksu eklenmiştir. Giriş KOİ değeri yaklaşık olarak 800 mg/L civarında tutulmuştur. Sistemin birinci aşamasında çıkış KOİ değerlerinde değişiklikler gözlenmiş fakat ikinci ve üçüncü aşamalarda 250mg/L civarında olduğu görülmüştür. Dördüncü aşamada ise sistem 30 günlük çamur yaşı ile işletilmiş ve çıkış KOİ değerlerinde artış görülmüştür. Fakat tekrar 250 mg/L civarında olduğu görülmüştür.

4.1.3 Sistem içerisindeki AKM Ve UAKM konsantrasyonları

Şekil 4.3'te MBR'a ait AKM ve UAKM konsantrasyonları verilmiştir. Şekil 4.3' te görüldüğü gibi MBR sistem yaklaşık 300 gündür işletilmektedir. Sistem yaklaşık olarak 7000 mg/L AKM ve 5000 mg/L UAKM konsantrasyonları ile başlatılmıştır. Tuzluluk ve KOİ değerlerine göre 4 ana aşamada işletilmiş ve bu etkenlere bağlı olarak AKM ve UAKM konsantrasyonlarında değişimler meydana gelmiştir.



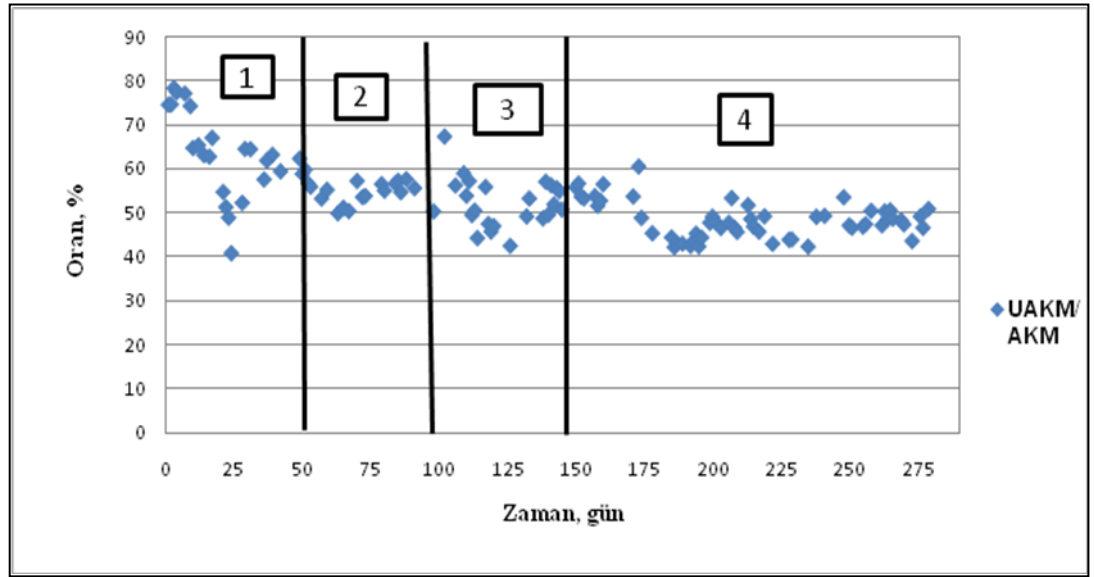
Şekil 4.3: MBR sistemi AKM ve UAKM konsantrasyonları.

Sistem birinci aşamada biyokütlenin aklımasyonu nedeniyle KOİ değeri yaklaşık 2000 mg/L civarında olan üretim atıksuyu ile işletilmiştir. Bu aşamada AKM ve UAKM konsantrasyonlarında artış gözlenmiş AKM konsantrasyonu 20000 mg/L, UAKM konsantrasyonu ise 10000 mg/L civarına yükselmiştir. İkinci aşamada beslenen atıksuyun TÇM, tuzluluk, iletkenlik değerleri kademeli olarak arttırılmaya başlanmıştır. İkinci aşamanın başlangıcında AKM ve UAKM konsantrasyonlarında bir miktar azalma gözlenmiş fakat hemen ardından tekrar artmış ve sırasıyla 25000 mg/L ve 15000 mg/L konsantrasyonlarına ulaşmışlardır. Sistemin ikinci aşamada AKM ve UAKM konsantrasyonları ve sistem performansı açısından verimli olarak işlediği gözlemlenmiştir. Sisteme beslenen atıksu ikinci aşamanın sonunda yüksek tuzluluk içeren üretim atıksu değerlerine ulaşmıştır. Bu dönemde 30 günlük çamur yaşına başlanmış fakat 100. Günde meydana gelen teknik aksaklık sonucunda (pompa gerçekleşen) devam ettirilmemiştir. Sisteme beslenen atıksu miktarında ciddi bir düşüş yaşanmış ve buna bağlı olarak AKM ve UAKM konsantrasyonlarında azalma meydana gelmiştir. Sistem üçüncü aşamada yüksek tuzluluk ve düşük KOİ konsantrasyonu içeren üretim atıksu ile beslenmiştir. Ayrıca sistemde yaşanan aksaklık nedeniyle AKM ve UAKM konsantrasyonlarındaki azalma devam etmiştir. Sistem bu üretim atıksuyu ile 146. güne kadar işletilmiştir. Sistem dördüncü aşamada UAKM konsantrasyonun yükselmesi için giriş KOİ değerlerinin arttırılması amacıyla

giriş KOİ konsantrasyonu yüksek olan üretim atıksuyundan giriş atıksuyuna ilave edilmiştir. Giriş KOİ değeri yaklaşık 800 mg/L civarında sabit tutulması hedeflenmiştir. Dördüncü aşamada AKM konsantrasyonu 10000 mg/L ve UAKM konsantrasyonu 5000 mg/L civarında sabitlenmiştir. Sistem stabilizasyonundan sonra 30 günlük çamur yaşı ile işletilmiştir.

4.1.4 Sistem içerisindeki AKM/UAKM oranı

Şekil 4.4'te MBR sistemine ait UAKM/AKM oranları verilmektedir.



Şekil 4.4: MBR sistemi, AKM ve UAKM oranları.

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi sistemin başlangıcında UAKM/AKM oranının %80 olduğu görülmektedir. Giriş üretim atıksuyunun TÇM, tuzluluk ve iletkenlik değerleri yüksek olmasına karşın düşük KOİ konsantrasyonu ile işletilen sistemin UAKM/AKM oranı ilk aşamadan itibaren yaklaşık olarak %50 -%60'dır. Üçüncü aşamadan sonra

4.1.5 MBR sistemin F/M oranları

MBR sisteme ait F/M oranları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

İşletildiği süre boyunca MBR sistemin giriş KOİ konsantrasyonlarında belirgin değişimler ve buna bağlı olarak UAKM konsantrasyonlarında da zamana göre azalış ve artışlar olduğu sırasıyla Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 'de görülmektedir. Bu değişimler sistemin F/M oranlarını etkilemiştir. Çizelge 4.1 incelendiğinde, sistemin devreye alınmasının ardından ilk 48 günlük sürede aynı üretim atıksuyu (Kuyu-5) ile

işletildiği için F/M oranının 0,43, günlük KOİ yüklemesinin yaklaşık 1500 mg ve reaktör içerisindeki UAKM konsantrasyonunun 7887 mg olduğu belirlenmiştir. Bu değerin MBR sistemin işletildiği süre zarfında en yüksek F/M oranı olduğu görülmektedir. Sistemin tuzluluk konsantrasyonunun arttırıldığı ve aynı anda KOİ konsantrasyonun azaldığı aşamada F/M oranlarında da düşüş grlmştir. 94. ve 130. günler arası giriş KOİ değerleri 300 mg/L'ye kadar düştüğü için F/M oranı 0,07 'ye kadar azalmıştır. Bu zaman diliminden sonraki dönemde giriş KOİ konsantrasyonunu yükseltme yoluna gidilmiş ve F/M oranlarında yükselme grlmştir.

MBR sistem 98. Günde 30 günlük çamur yaşı işletilmeye başlanmış ancak mikroorganizma konsantrasyonunda belirgin bir azalma meydana geldiği için çamur yaşı uygulaması iptal edilmiştir. Sistem tekrar dengeye ulaştığında (209. günden itibaren) 30 günlük çamur yaşı tekrar uygulanmaya başlanmıştır.

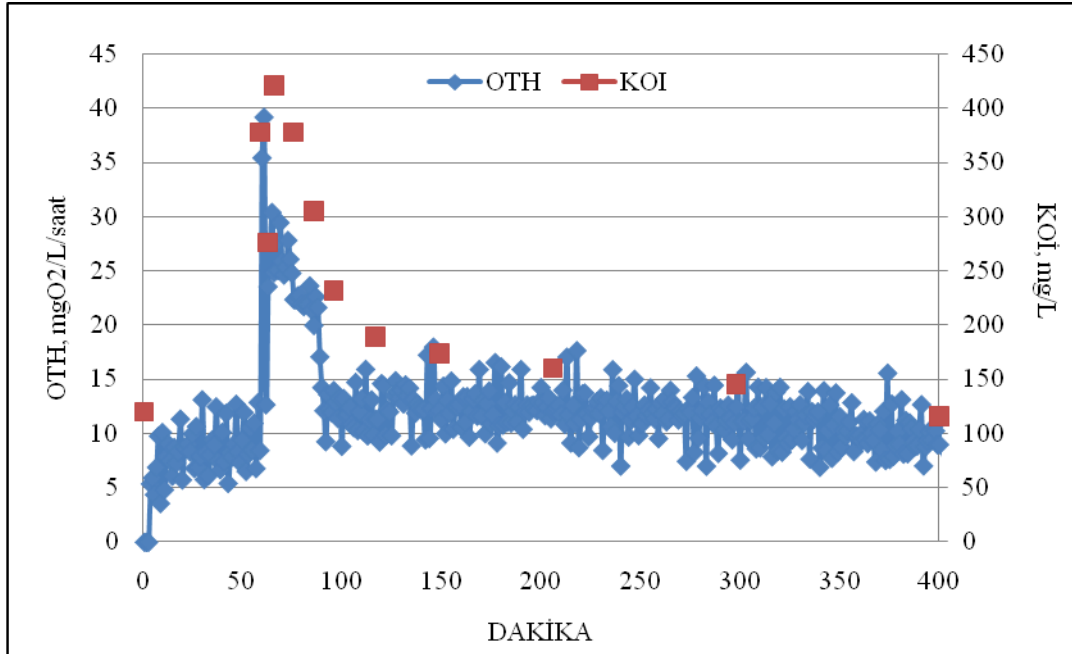
Çizelge 4.1: MBR sistemi işletme parametreleri.

İşletme Aralığı (gün)	İşletme süresi (gün)	Giriş KOİ konsantrasyonu (mg/L)	Günlük KOİ yüklemesi (mg KOİ/gün)	UAKM konsantrasyonu (mg/L)	Reaktör içindeki UAKM miktarı (kg)	F/M oranı (kg KOİ /kg UAKM /gün)	Çamur Yaşı (gün)
1. gün - 48. gün	48	1541	15415	7887	38685	0,43	-
49. gün - 63. gün	15	1187	11989	8593	39613	0,30	
64.gün- 93. gün	30	767	9203	11494	57694	0,16	
94*. gün-130. gün	37	310	2789	8592	41273	0,07	
131. gün-135. gün	5	599	4795	6847	32406	0,15	
136. gün-146. gün	11	644	5148	4762	22004	0,24	
147. gün-169. gün	23	725	5797	4225	19504	0,30	
170. gün-182. gün	13	634	5074	4683	21638	0,23	
183. gün-190. gün	8	858	6868	5166	23469	0,29	
191.gün-197. gün	7	971	7769	4901	22631	0,34	
198.gün-208. gün	11	982	7856	4536	20966	0,37	30
209.gün-241. gün	33	863	6907	4506	20800	0,33	
242.gün-260.gün	19	845	6762	3587	16556	0,41	
261.gün-280.gün	22	667	5337	4834	22313	0,24	

*94. günde ise 30 günlük çamur yaşı ile çalışmalara devam edilmesine karar verilmiş ancak sistem takip edildiğinde UAKM konsantrasyonu düştüğünden ve 100. günde sistemde oluşan sorundan ötürü çamur atma işlemine son verilmiştir. Bu şartlardaki çalışma süresi kısa olduğundan dolayı yukarıdaki çizelgede çamur yaşı bölümünde verilmemiştir.

4.1.6 Respirometre sonuçları

MBR sistemi için yapılmış olan respirometre deneyi sonucunda elde edilen oksijen tüketim hızları Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5: MBR sistemine ait oksijen tüketim hızı ve KOİ giderimi sonuçları.

MBR sisteminde, KOİ giderim verilerinden görüleceği gibi atıksu eklendikten sonra 150. dakikaya kadar yaklaşık olarak %60 giderim elde edilmiştir. OTH profilinden görüldüğü üzere, OTH'ın yüksek olduğu 50 ve 100 dakikalar arası kolay ayrışan organik madde giderimine ve sonrasındaki 300 dakika yavaş ayrışan organik madde giderimine karşılık gelmektedir. MBR sisteminde aklime edilen mikroorganizma tarafından, yaklaşık 6 saatlik sürenin sonunda, üretim atıksuyunun tamamının giderildiği görülmektedir.

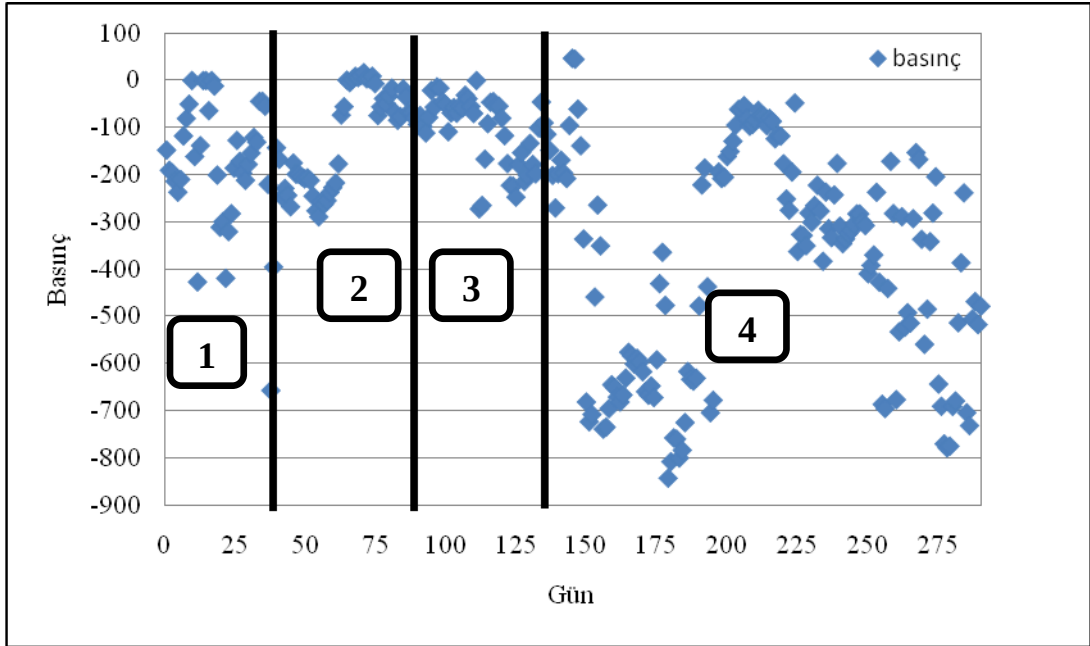
Elde edilen respirometrik profiller kullanılarak, aklime edilmiş aktif çamur numunesinin aktivitesine dair bilgi vermesi amacıyla Heterotrofik dönüşüm oranları hesaplanmış ve Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2: OTH profilleri doğrultusunda hesaplanan Parametreler (20 °C).

Parametre	Birim	MBR Çamuru	Literatür
Heterotrofik dönüşüm oranı, Y_H	gKOİ/gKOİ	0,44	0,40-0,85

4.1.7 Sistemin basınç değerleri

Şekil 4.6’da MBR sisteme ait basınç değişim grafiği verilmektedir.



Şekil 4.6: MBR sistemi basınç değişim grafiği.

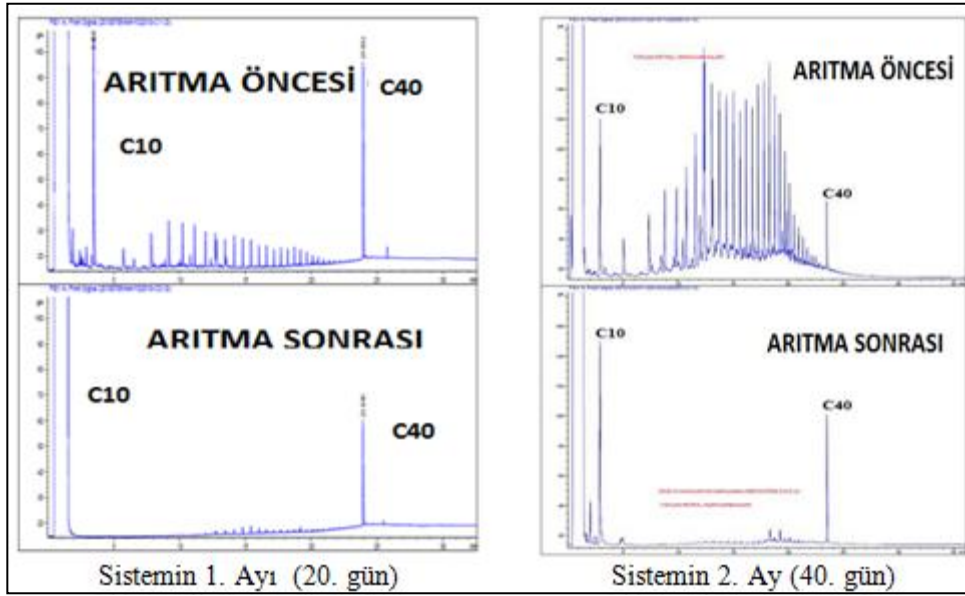
Şekil 4.6’da verilmekte olan grafik incelendiğinde MBR sistemde vakum basıncı ile arıtılmış su toplandığından basınç değerleri eksi (-) değerlerde verilmiştir. MBR sisteminde belirlenen filtrasyon süresinin ardından geri yıkama yapılmaktadır. Bu geri yıkama sayesinde membranda tıkanmaya neden olan maddeler giderilmektedir. Membran yüzeyinde birikme (kirlilik) arttıkça basınç da artmaktadır. Dolayısıyla basınç değerleri bu tıkanmanın bir göstergesidir. Basınç değerleri sistemin ilk üç aşamasında -300 değerinin altına düşmemesine rağmen dördüncü aşamada -800 değerlerine ulaşmaktadır. Sistemin yüksek tuzluluk ve düşük KOİ konsantrasyonlarında işletildiği üçüncü aşamadan itibaren basınç değerlerinde belirgin bir azalma görülmüştür. Bunun sebebi üçüncü aşama koşullarında MBR reaktör içerisinde bulunan aktif çamur yapısındaki bozulmalar olarak öngörülmüştür. Aktif çamur yapısının bozulması sonucunda flok yapısının dağılması ve istenilen boyuttan küçük partikül yapısının oluşması membran gözeneklerinin daha hızlı bir şekilde tıkanmasına neden olmuş ve basınç değerlerini düşürmüştür.

4.2 MBR Sistemin Değişik Tuzluluk ve Koi Konsantrasyonunda İşletildiği Aşamalar

4.2.1 MBR sistemin yüksek KOİ ve düşük tuzluluk konsantrasyonu ile işletildiği aşama

TPH Dağılım Grafikleri:

Şekil 4.7 'de MBR sistemin birinci aşamasında giriş ve çıkış TPH dağılım grafikleri verilmektedir.

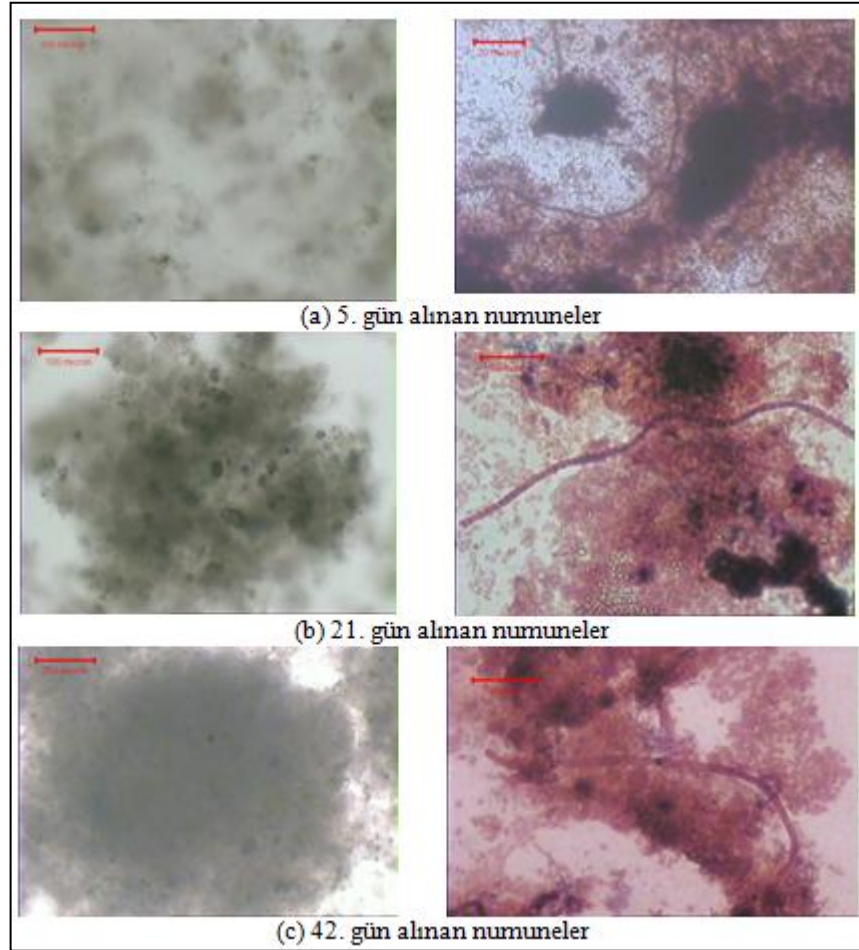


Şekil 4.7: Birinci aşama MBR sistemde arıtma öncesi ve sonrası TPH dağılım grafikleri.

Şekil 4.7 incelendiğinde, MBR sistemin arıtma sonrasında TPH konsantrasyonlarında önemli bir giderim olduğu görülmektedir. TPH, n-C₁₀ ile n-C₄₀ arasında kalan pikler tarafından temsil edilmektedir. n-C₁₀ pikinin öncesinde yer alan pikler benzen, toluen, etilen ve ksilen (BTEX) türevleri olarak tanımlanmıştır. Arıtma sonrası numunenin kromatogramında bu pikler gözlenmemektedir. Bu doğrultuda, TPH dağılımında MBR ile gerçekleştirilen arıtma sonrasında yüksek miktarda azalma olduğu görülmektedir. Üretim atıksuyunun çok değişken bir karakteristiğe sahip olması dolayısıyla TPH konsantrasyonlarında da değişkenlikler görülmektedir.

Gram Boyama

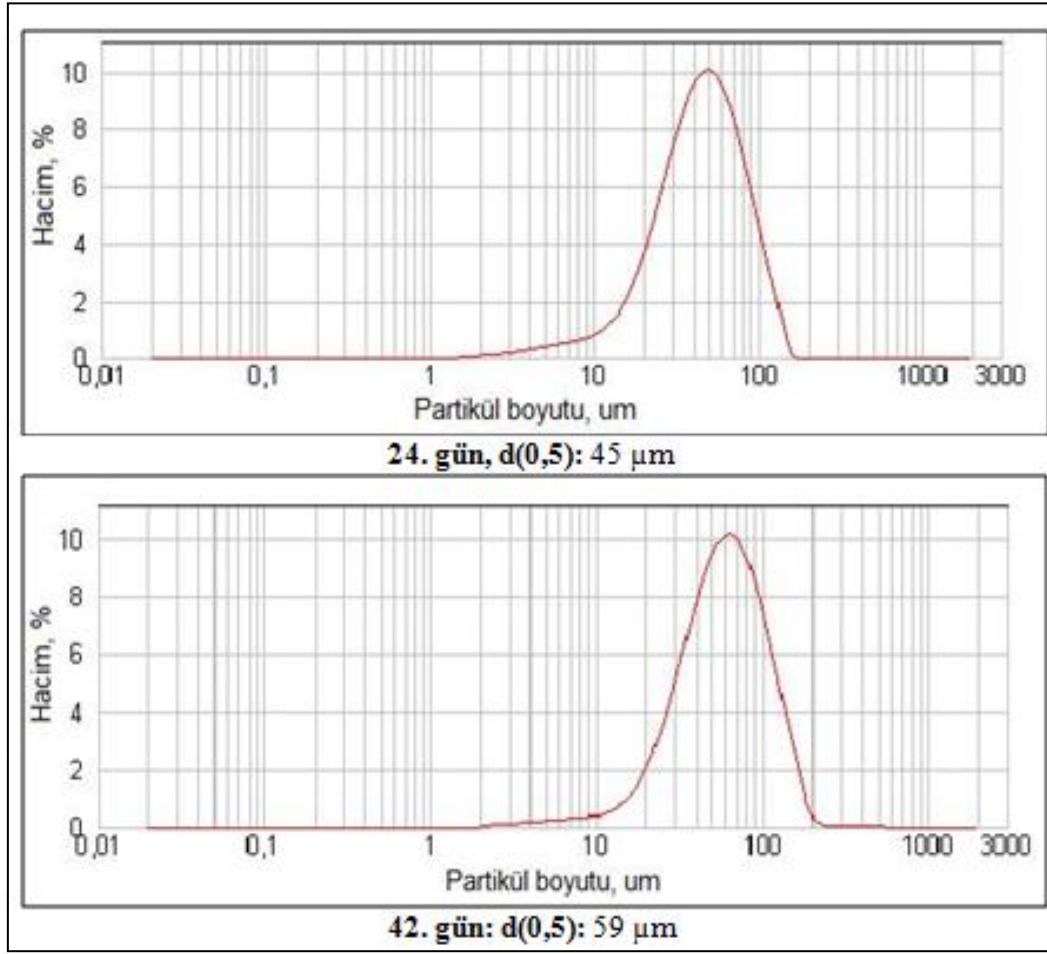
Şekil 4.8’de karışık atıksu ile işletilen MBR sistemin birinci aşamasında yapılan gram boyama analizlerinin görünüşleri verilmiştir.



Şekil 4.8: : Birinci aşama MBR sistemin gram boyama çalışmaları.

MBR sistem ilk aşama olarak tuzluluk değeri yaklaşık olarak 8g/L ve giriş KOİ değeri 2000 mg/L olan atıksu ile beslenmiş ve mikrobiyolojik gram boyama çalışmaları ile MBR sistem içerisindeki biyokütle yapısı incelenmiştir. Aktif çamur yapısında seyrek ve dağınık olan flok yapısının ilerleyen süreçte büyüme gösterdiği ve daha sıkı bir yapıya dönüştüğü görülmüştür. Flokların büyümesi ve sıkılaşması sistem içerisindeki çamurun daha iyi bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca yapılan incelemelerde filamentli yapılara rastlanmıştır.

Partikül Boyutu Analizi:



Şekil 4.9: Birinci aşama MBR sistem içerisindeki aktif çamur yapısında yapılan partikül boyut dağılım analizi grafikleri.

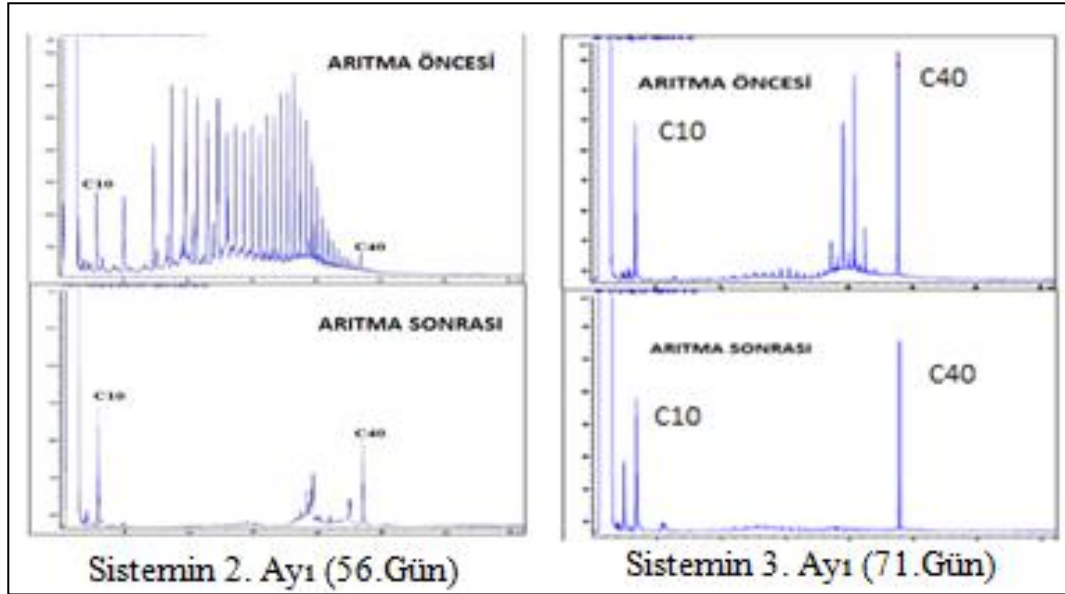
MBR sistemine ait partikül boyut dağılım analizi sonuçları incelendiğinde biyoreaktör içerisindeki partiküllerin 45 µm'den 59 µm'ye arttığı ve bunun sonucunda membran üzerindeki tıkanmada azalma olduğu görülmektedir.

Şekil 4.9'da görülen partikül boyut dağılımı deneyinde sistemin başlangıçtaki partikül boyut dağılımı yaklaşık olarak 0,45 µm iken bu değerin zamana bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Yapılan incelemelere göre partikül boyutunun küçük olmasının membran gözeneklerinin tıkanmasında büyük etkisi olduğu söylenebilir. Partikül boyutunun artması membran tıkanmasını azaltıcı yönde etki göstermektedir. Ayrıca yapılan gram boyama çalışmalarında flok yapılarının büyüme gösterdiği görülmüş ve deney sonuçların paralellik gözlenmiştir.

4.2.2 MBR sistemde kademeli olarak tuzluluk konsantrasyonunun arttırıldığı aşama

TPH Dağılım Grafikleri:

Şekil 4.10'da MBR sistemin birinci aşamasında giriş ve çıkış TPH dağılım grafikleri verilmektedir.

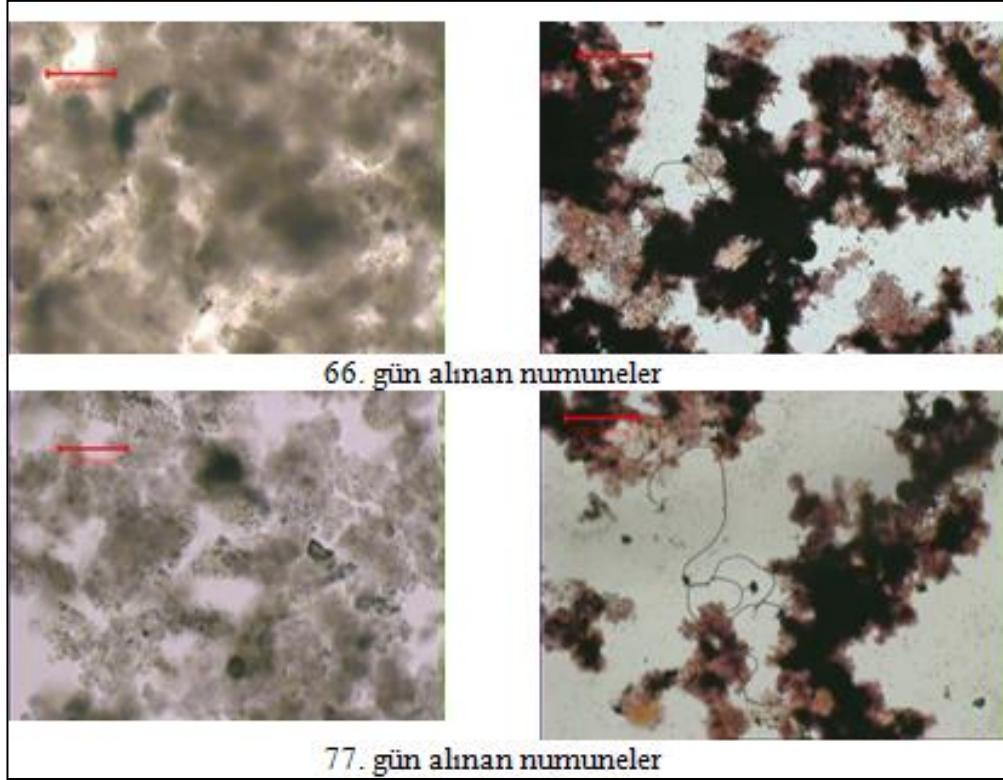


Şekil 4.10: İkinci aşama MBR sistemde arıtma öncesi ve sonrası TPH dağılım grafikleri.

MBR sistemde 56. günde ve 71.günde alınan numunelerde TPH analizi yapılmıştır. Şekil 4.10'da görüldüğü üzere C10 ve C40 pikleri arasında bulunan toplam hidrokarbon piklerinin, arıtma sonrasında görülmediği ve Toplam Hidrokarbonların etkin bir şekilde giderildiği gözlenmiştir. Sistemin 56. gününde yüksek konsantrasyonda TPH bulunduğu ve arıtma sonrası piklerin giderildiği, sistemin 71. gününde ise alınan TPH numunesinde C40 pikine yakın olan zor ayrışan piklerin daha belirgin olduğu ve çıkış numunesinde tamamıyla giderildiği görülmektedir. Aynı zamanda dönemsel olarak TPH değerlerinin üretim atıksuda değişkenlik gösterdiği görülmüştür.

Gram Boyama

Şekil 4.11’de MBR sistemin ikinci aşamasında yapılan gram boyama analizlerinin görünüşleri verilmiştir.

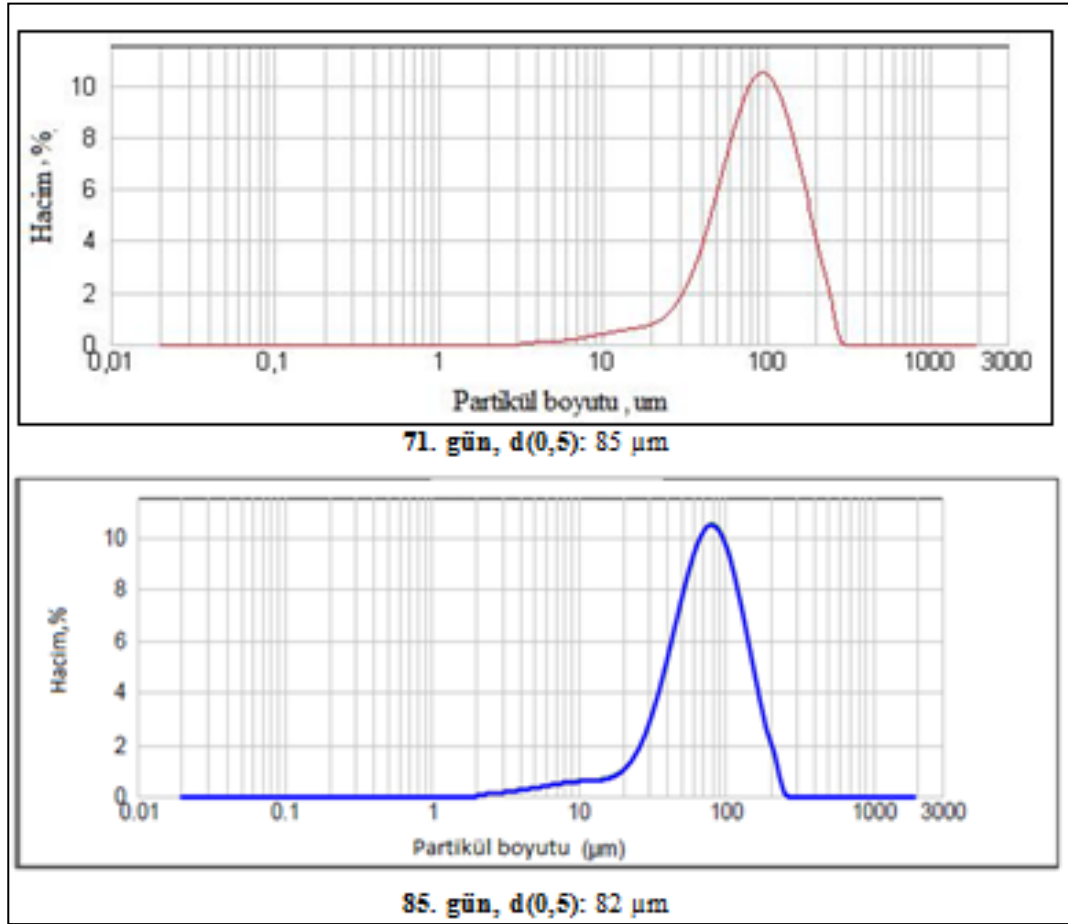


Şekil 4.11: İkinci aşama MBR sistemin gram boyama çalışmaları.

Sistemin performansının çok yüksek olduğu ikinci aşamada aktif çamur yapısının iyi olduğu yapılan incelemelerle belirlenmiştir. Şekil 4.11’de görüldüğü gibi aktif çamurdaki flok yapılarının sistemin 66. ve 77. günlerinde sıkı yoğun ve büyük bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca yapılan gram boyama çalışmalarında filamentli yapılara rastlanmıştır. Bu filament yapıların aktif çamuru olumlu olarak etkilediği yani flokların daha sıkı ve yoğun bir yapı meydana getirmelerinde etken olduğu öngörülmüştür. İkinci aşamanın sonunda sistem yüksek tuzluluk ve düşük KOİ konsantrasyonunda işletilmeye başlanmıştır.

Partikül Boyut Analizi

Şekil 4.12’de ikinci aşamada MBR sisteme ait partikül boyut dağılımı analiz değerleri verilmektedir.



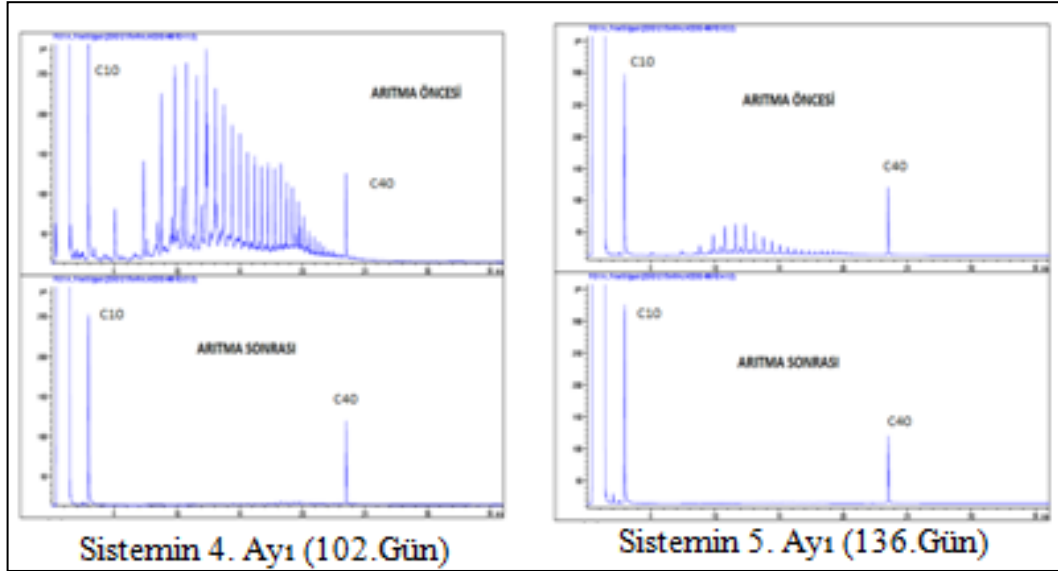
Şekil 4.12: İkinci aşamada MBR sistem içerisindeki aktif çamur yapısında yapılan partikül boyut dağılım analizi grafikleri.

Şekil 4.12’de görülen sistemin 71. ve 85. günlerinde yapılan partikül boyut dağılımı sırasıyla 85 ve 82µm olarak tespit edilmiştir. Sistem performansının en iyi olduğu ikinci aşamada partikül boyut analizlerinin birinci aşamaya göre artış gösterdiği görülmektedir. Ayrıca bu aşamada elde edilen partikül boyut analizi sonuçlarının sistem performansı, elde edilen süzüntü miktarı ve membran tıkanma durumları üzerine olumlu etki ettiği belirlenmiştir. Yapılan incelemelere göre partikül boyutunun küçük olmasının membran gözeneklerinin tıkanmasında büyük etkisi olduğu görülmüştür. Partikül boyutunun artması membran tıkanmasını azaltıcı yönde etki göstermektedir.

4.2.3 MBR sistemin yüksek tuzluluk ve düşük Koi konsantrasyonunda işletildiği aşama

TPH Dağılım Grafikleri:

Şekil 4.13’de MBR sistemin üçüncü aşamasında giriş ve çıkış TPH dağılım grafikleri verilmektedir.

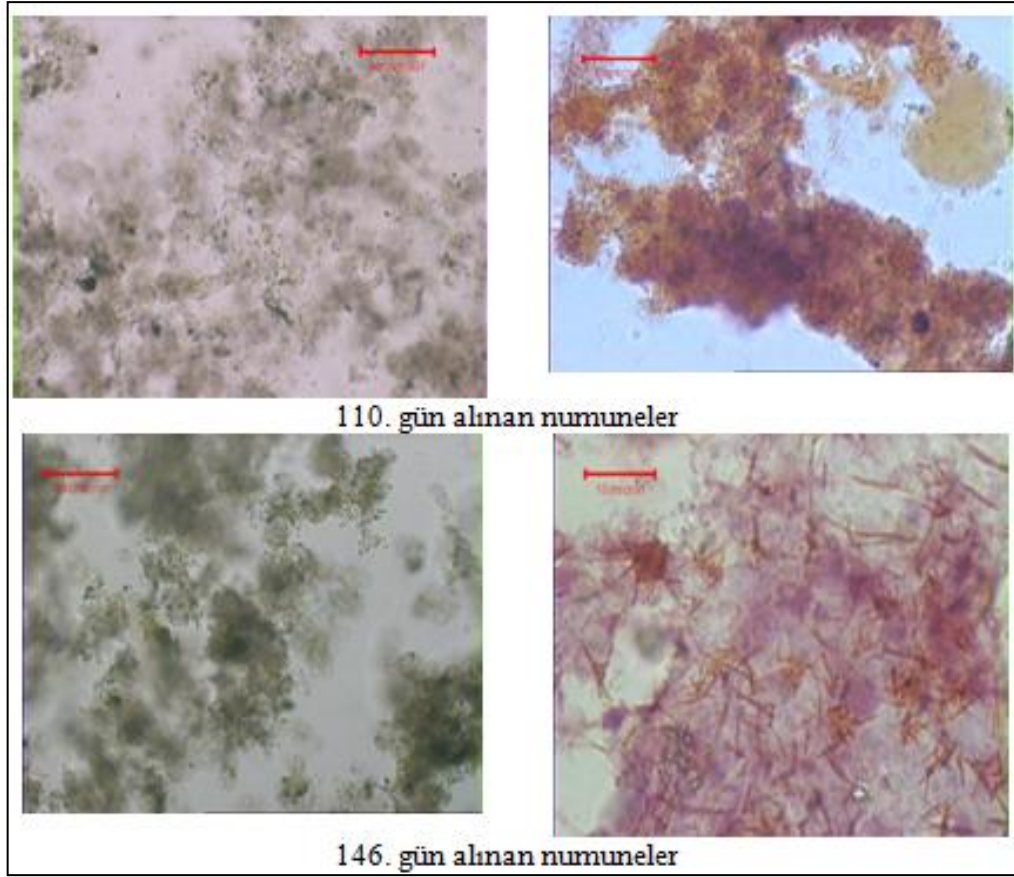


Şekil 4.13: Üçüncü aşama MBR sistemde arıtma öncesi ve sonrası TPH dağılım grafikleri.

Şekil 4.13’de görüldüğü üzere arıtma öncesinde görülen TPH piklerinin giderildiği ve arıtım sonrası piklerin ölçülmediği gözlenmiştir. Üçüncü aşamada giriş KOİ konsantrasyonunun düşük ve tuzluluğun yüksek olması nedeniyle aktif çamurda bozulmalar meydana gelmiştir. Buna rağmen sistem TPH giderimini sağlamıştır.

Gram Boyama:

Şekil 4.14’te MBR sistemin üçüncü aşamasında yapılan gram boyama analizlerinin görüntüleri verilmiştir. MBR sistem üçüncü aşamada tam karışımli üretim atıksuyunun karakteristik özelliğine ulaşmıştır. Bu aşamada sistem yüksek tuzluluk (25g/L) ve düşük KOİ konsantrasyonu (200-300 mg/L) ile işletilmiş ve MBR sistemin AKM ve UAKM konsantrasyonunda belirgin bir düşüş gerçekleşmiştir. Yüksek tuzluluğun ve düşük KOİ konsantrasyonunun MBR aktif çamur yapısını olumsuz etkilendiği ayrıca sistemde bu aşamada gerçekleşen teknik aksaklığın (pompada gerçekleşen) bu süreci hızlandığı görülmüştür.

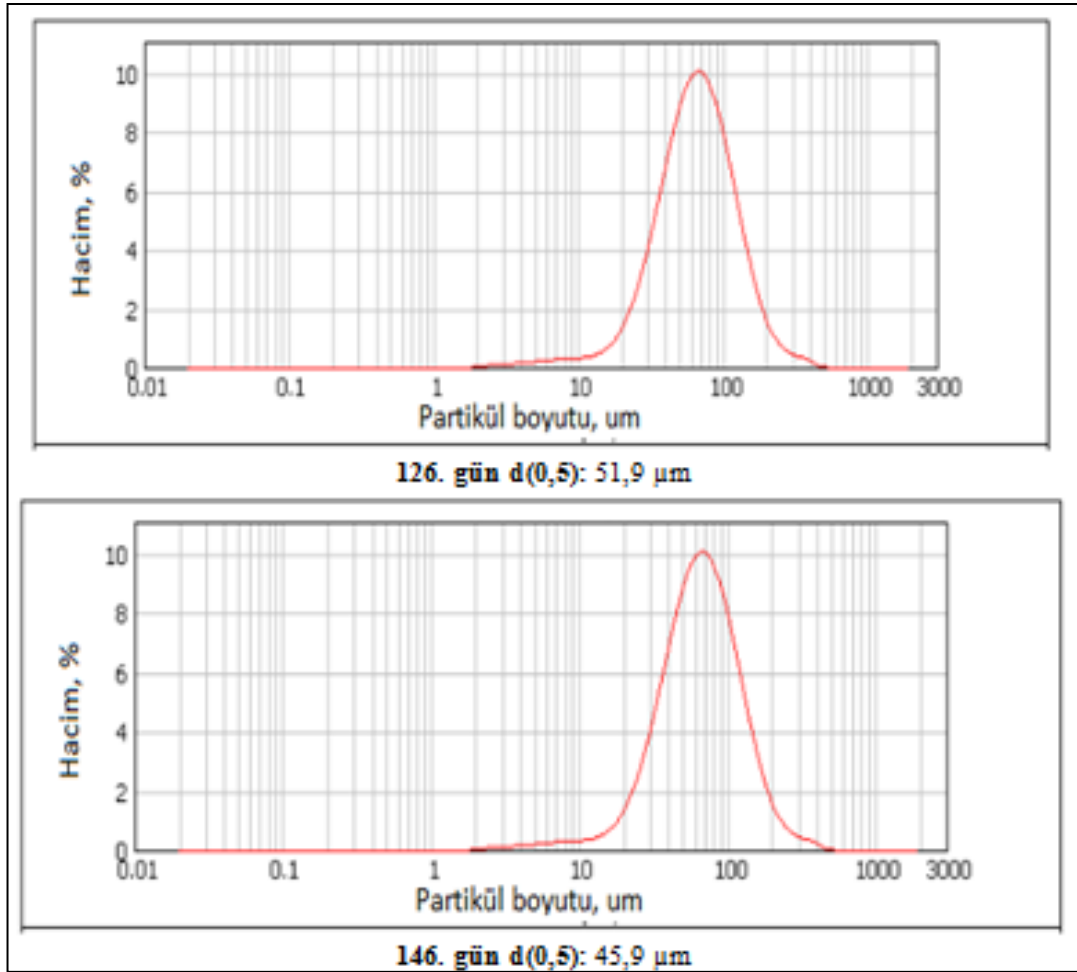


Şekil 4.14: Üçüncü aşama MBR sistemin gram boyama çalışmaları.

Şekil 4.14’te görüldüğü üzere sistemin 110. ve 146. günlerinde yapılan gram boyama çalışmalarında aktif çamur ve flok yapısında serbestleşme ve dağılmalar görülmüştür. İkinci aşamada tespit edilen sıkı flok yapısının dağıldığı ve aktif çamur yapısında serbest halde bulunan çok miktarda partikül olduğu gözlenmiştir. Bu serbest partiküller membranların daha hızlı tıkanmasına ve istenilen süzöntü hacminin elde edilememesine neden olmuştur.

Partikül Boyut Analizi:

Şekil 4.15’te üçüncü aşamada MBR sisteme ait partikül boyut dağılımı analiz değerleri verilmektedir.



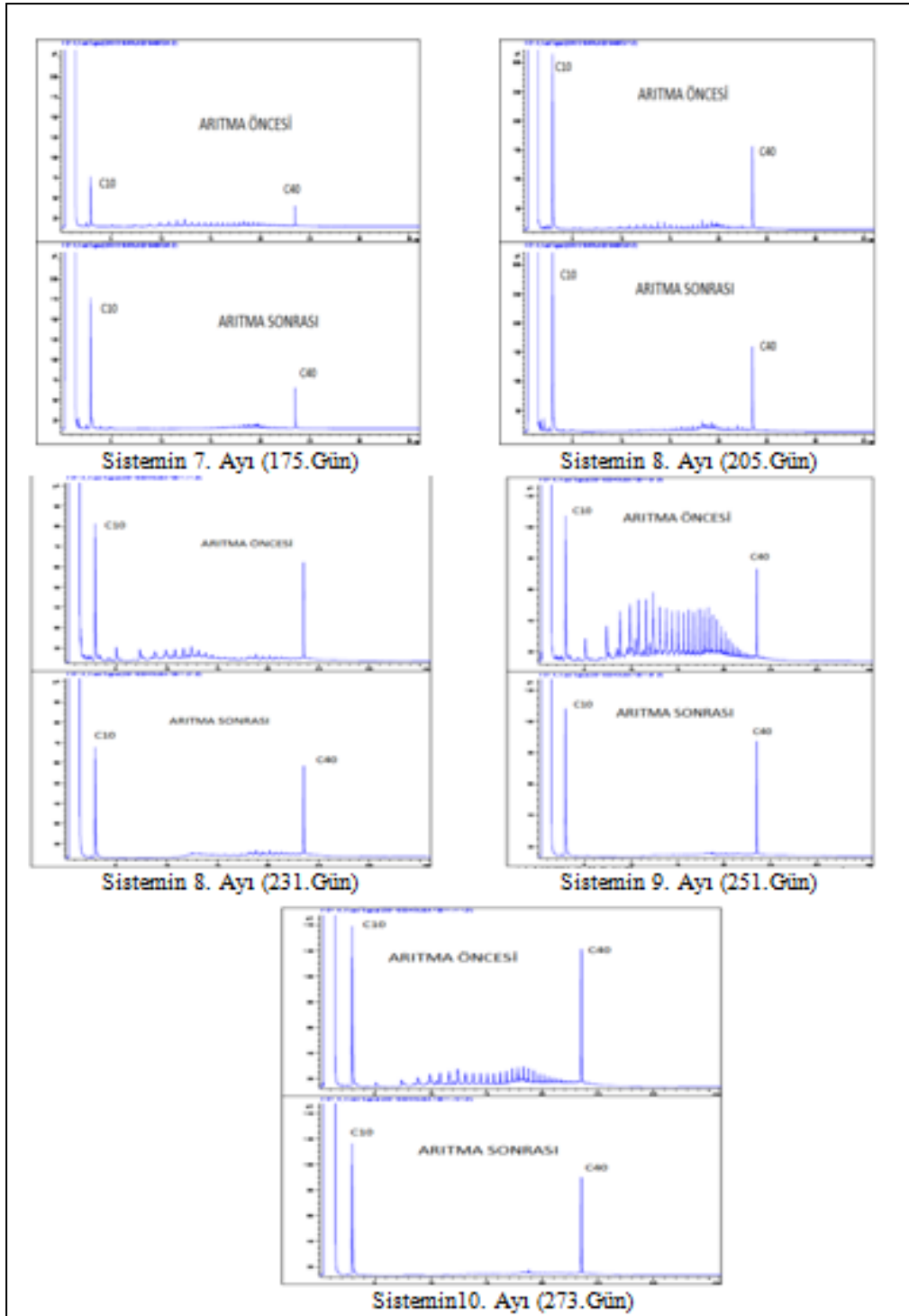
Şekil 4.15: Üçüncü aşamada MBR sistem içerisindeki aktif çamur yapısında yapılan partikül boyut dağılım analizi grafikleri.

Şekil 4.15'te görüldüğü gibi üçüncü aşamada sistemin 126. ve 146. gününde yapılan partikül boyut dağılım analizleri sırasıyla 51,9 ve 45,9 µm'dir. Üçüncü aşama ve ikinci aşama partikül boyut analizi sonuçları karşılaştırıldığında aktif çamur yapısında bulunan partikül boyutlarında belirgin bir küçülme olduğu belirlenmiştir. Yapılan gram boyama çalışmalarında tespit edilen flok yapısının bozulması ve dağılma göstermesi partikül boyut dağılımı analizi sonuçlarıyla paralellik göstermektedir.

4.2.4 MBR sistemin tekrar düşük tuzluluk konsantrasyonunda işletildiği aşama

TPH Dağılım Grafikleri:

Şekil 4.16'da MBR sistemin son aşamasında giriş ve çıkış TPH dağılım grafikleri verilmektedir.



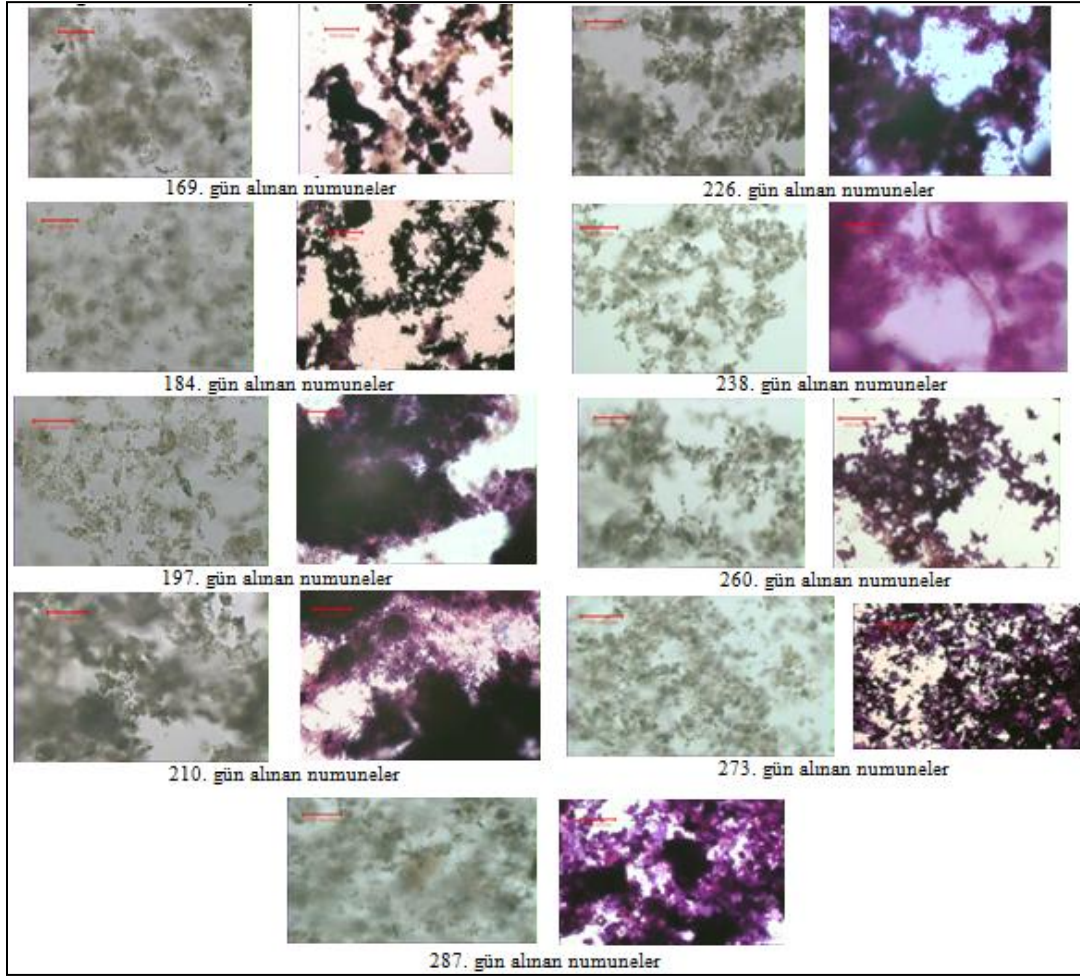
Şekil 4.16: Dördüncü aşama MBR sistemde arıtma öncesi ve sonrası TPH dağılım grafikleri.

Şekil 4.16’da görüldüğü üzere son aşamada yapılan TPH dağılım analizlerinde giderim sağlandığı görülmektedir. Üretim atıksuyunun karakteri gereği giriş TPH konsantrasyonlarında belirgin dalgalanmalar olduğu ve aydan aya göre değişiklik gösterdiği görülmektedir. Ancak çıkış değerlerinde herhangi bir değişiklik olmadığı ve giderim sağlandığı görülmüştür. Dört ana aşamada işletilen MBR sistemin, giriş

TPH konsantrasyonlarında değişiklik olsa bile TPH gideriminde herhangi bir farklılık göstermediği her aşamada görölmüştür.

Gram Boyama:

Şekil 4.17’de MBR sistemin dördüncü aşamasında yapılan gram boyama analizlerinin görünümüleri verilmiştir.



Şekil 4.17: Dördüncü aşama MBR sistemin gram boyama çalışmaları.

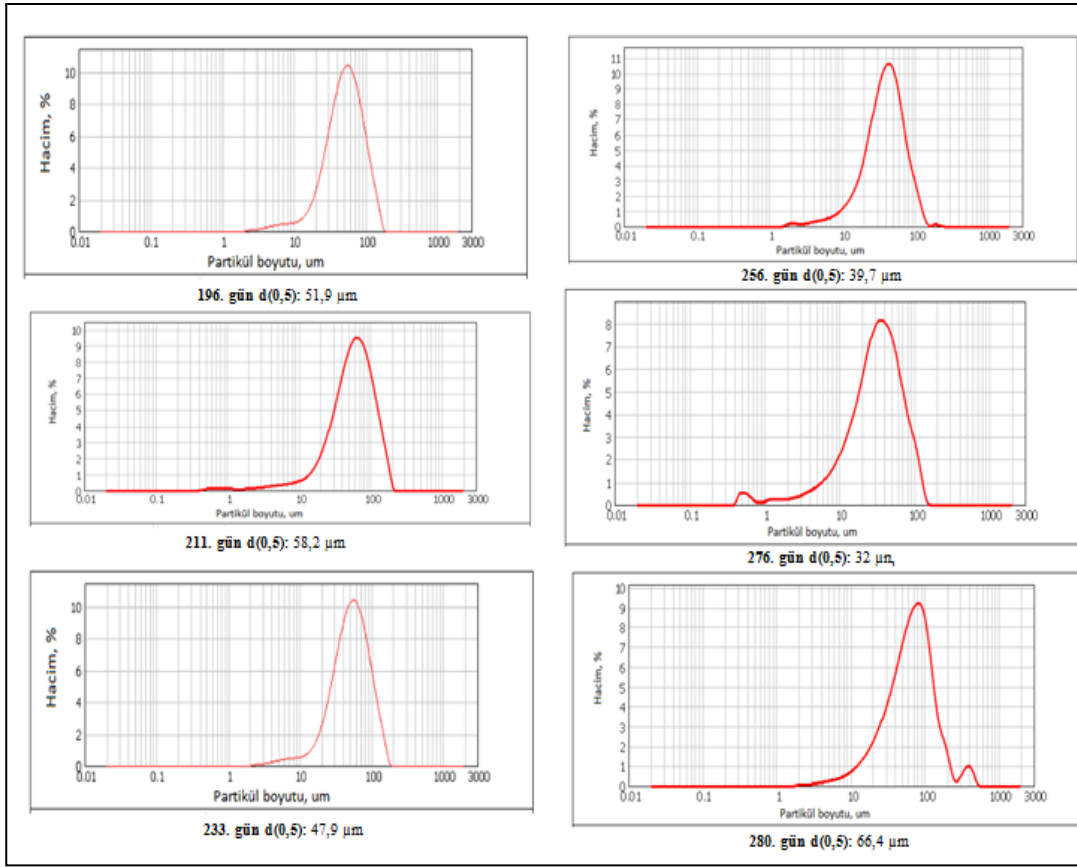
Yaklaşık 130 günlük periyot olan son aşamada yapılan gram boyama çalışmalarında aktif çamur yapısının birbirine benzerlik gösterdiği Şekil 4.17’de görölmüştür. Üçüncü aşamada AKM ve UAKM konsantrasyonunda düşüş meydana gelmiştir. Sistem dördüncü aşamada 10000mg/L AKM ve 5000 mg/L UAKM konsantrasyonunda stabil olmuştur. Gram boyama çalışmalarında flok yapılarının gevşek ve dağınık olduğu ve dördüncü aşama boyunca aktif çamurun benzer bir yapıyla devam ettiği belirlenmiştir. Ayrıca az sayıda filament bakterilere rastlanmıştır.

Dört aşamada işletilen MBR sistem ilk aşamasından itibaren ele alındığında, yapılan gram boyama çalışmaları sistemin birinci ve ikinci aşamalarında aktif çamurun sıkı, yoğun ve büyük flok yapılarına ve filamentli bakterilere sahip olduğunu göstermiştir. Üçüncü aşamada tuzluluğun ve düşük KOİ konsantrasyonlarının etkisi ile aktif çamur yapısında bozulmalar meydana gelmiş ve MBR sistemin performansında düşüş yaşanmıştır. Yapılan bu incelemeler sonucunda aktif çamur yapısının MBR sistem performansına, membran tıkanmalarına etki ettiği belirlenmiştir. Filamentli bakterilerin çamur yapısında fazla sayıda bulunması kabarma ve köpürme problemlerine neden olsa da bu tip bakterilerin bulunmaması da olumsuz etki etmektedir. Filamentli bakterilerin aktif çamurda büyük, yoğun ve sıkı bir flok yapısı oluşturmaya pozitif yönde etki ettiği gözlenmiştir. Ancak az sayıda filament bulunması flok yapısının gevşek ve tam gelişmemiş olmasına neden olmakta ve aktif çamur yapısında çok sayıda serbest partikül bulunmasına yol açmaktadır. Buna bağlı olarak membran gözeneklerinin daha hızlı tıkanmasına ve sistemin düşük performansta çalışmasına yol açmıştır. Ayrıca yapılan partikül boyut dağılımı analizleri gram boyama çalışmalarında elde edilen sonuçları her aşamada desteklemektedir.

Partikül Boyut Analizi:

Şekil 4.18’de Dördüncü aşamada MBR sisteme ait partikül boyut dağılımı analiz değerleri verilmektedir. Şekil 4.18’de görüldüğü üzere son aşamada yapılan partikül boyut dağılımı analizleri 32 µm ve 66 µm arasında zamana bağlı olarak değişkenlik göstermiştir.

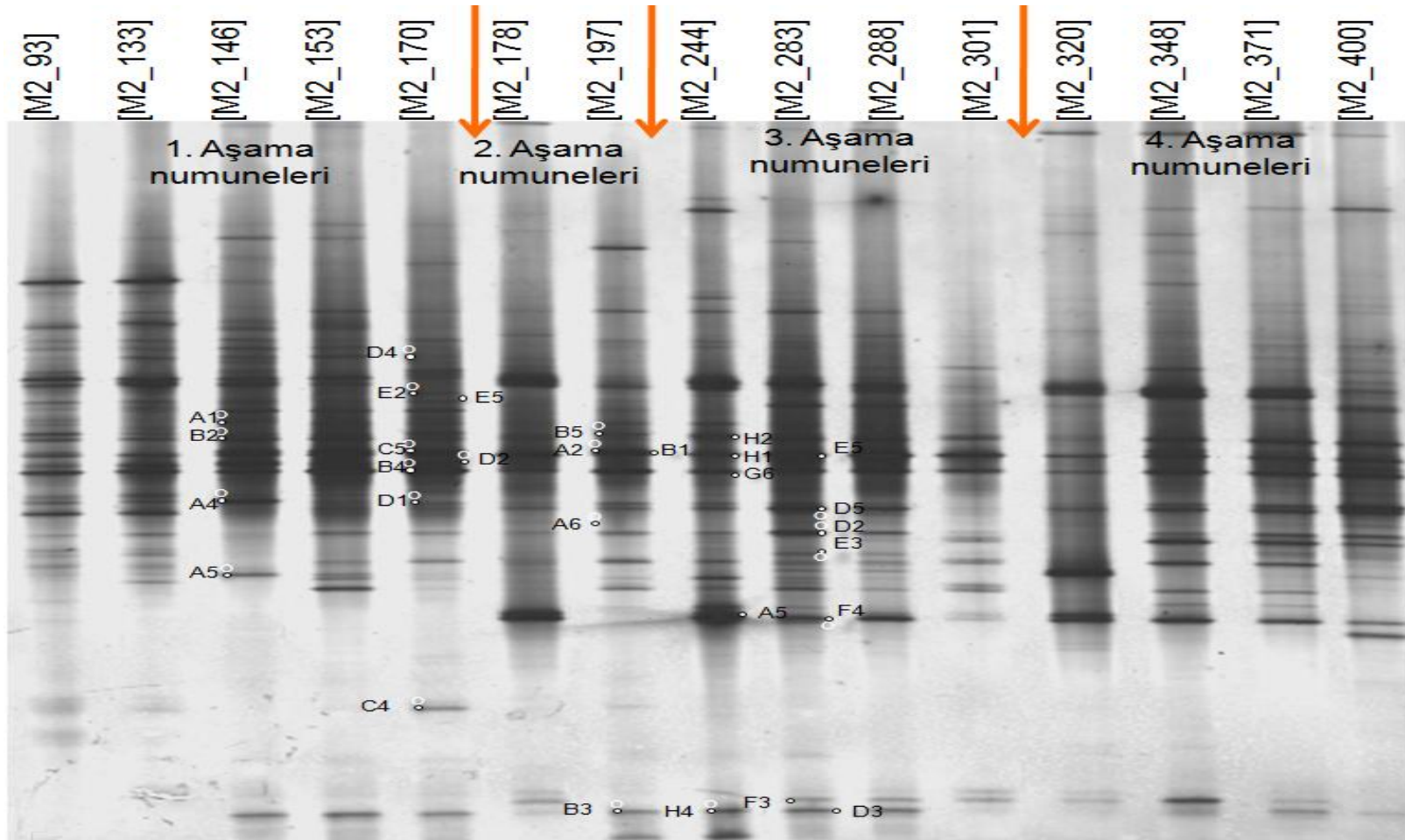
Dört aşama boyunca yapılan partikül boyut dağılımı analizleri incelendiğinde sistemin başlangıç aşamasında partikül boyut dağılımının 45-50 µm civarı olduğu, ikinci aşamada yaklaşık olarak 85 µm olduğu görülmüştür. Üçüncü ve dördüncü aşamalarda partikül boyut dağılımının zamana göre 30 µm ve 60 µm civarında değiştiği gözlenmiştir. Birinci ve ikinci aşamada yapılan gram boyama çalışmalarına göre sistem içerisindeki aktif çamur yapısında flokların büyüme gösterdiği ve daha sonraki aşamalarda ise flok yapısında bozulma ve küçülme gösterdiği görülmüştür. Bu sonuçlar gram boyama sonuçları ve MBR sistem performansı ile ilişkilendirildiğinde aşamalarda aktif çamur yapısı ile partikül boyut dağılımının paralellik gösterdiği görülmüştür.



Şekil 4.18: Dördüncü aşamada MBR sistem içerisindeki aktif çamur yapısında yapılan partikül boyut dağılım analizi grafikleri.

4.3 MBR sistemde moleküler teknikler kullanılarak yapılan mikrobiyolojik çalışmalar

Debiler oranında karıştırılmış atıksu ile beslenen membran reaktörlerindeki mikrobiyal popülasyonunun değişimini gözlemek amacıyla zamana bağlı olarak alınan numunelerde kültür izolasyonundan bağımsız, PZR (Polimeraz Zincir Reaksiyonu) ile birlikte kullanılan DGJE (Denatüre Gradyan Jel Elektrofrez) moleküler teknikleri uygulanmıştır. PZR uygulanan bakteri DNA'ları (16S ribozomal V6-V8 bölgeleri) DGJE'de koşturularak reaktör çamurlarında dominant bakteriler incelenmiştir. Genel olarak bakıldığında izole edilen mikroorganizmaların içerdiği çamur profilinin çok fazla değişmediği gözlenmiştir. Debiler oranında karıştırılmış atıksu ile beslenen biyokütlenin kendi içerisindeki profillerde farklılık gözlenmesine rağmen önemli oranda değişmediği kabul edilebilir. Şekil 4.19 'da MBR sistemin ilk aşama bakteri popülasyonuna ait V6-V8 DNA bölgesinin karşılaştırılmasından elde edilen DGJE profili verilmiştir.



Şekil 4.19: MBR sisteminin aşamalı olarak bakteri popülasyonuna ait V6-V8 DNA bölgesinin karşılaştırılmasından elde edilen DGJE profili ve dendogramı.

Membran Biyoreaktör içi biyokütlenin yapısını ortaya koyabilmek için M2-93 kodlu numune referans alınarak mikrobiyolojik incelemeleri yapılmış ve mikrobiyal profilleri elde edilmiştir. Sistem farklı tuzluluk konsantrasyonlarında işletilmiştir. Birinci aşama olarak düşük tuzluluk ve yüksek KOİ konsantrasyonunda , ikinci aşama kademeli olarak tuzluluğun arttırıldığı ve buna bağlı olarak KOİ konsantrasyonunda azalma gerçekleşen aşamada, üçüncü olarak yüksek tuzluluk ve düşük KOİ konsantrasyonunu içeren aşamada ve son olarak sistem tekrar düşük tuzluluk ve yüksek KOİ konsantrasyonunda işletilmiştir. Mikrobiyolojik çalışma ile farklı aşamalarda işletilen sistemde bu farklılıklara göre mikroorganizma türleri ve hangi türlerin baskın olduğu incelenmiştir. Debiler oranında karıştırılmış atıksu ile beslenen sistemin Şekil 4.19’da DGJE profilinde görüldüğü üzere dönemsel mikrobiyal yapının birbirine benzerlik gösterdiği görülmüştür.

DGJE profili dört ana aşama olarak ele alındığında birinci aşamada dominant türlerin fenol parçalayan bakteri türü(A1), krom ile kirlenmiş topraklardan elde edilen bakteri türü (B2), yağlı kumdan izole edilen bakteri türü (D4), Sahil deniz suyundan izole edilen bakteri türü (E2), derin su sedimentinde bulunan bakteri türü(A5), esmer yosun deniz planktonu (E5), Fenol parçalayan denitrifikasyon bakteri türü (C5), *Roseomonas lacus* bakteri türü (D1), *Escherichia coli* bakteri türü (B4) olduğu yapılan çalışma ile tespit edilmiştir. Bu türlerin ilk aşamada oldukça yoğun oldukları ancak sonraki aşamalarda yoğunluklarının azalmasına rağmen var oldukları görülmektedir. Ayrıca bu türlerin ilk aşamaya göre yoğunluklarının azalması ile DGJE profilinden de görüleceği gibi başka türlerin oluştuğu görülmüştür. Tespit edilen bu türler, hidrokarbon içeriği ve tuzluluğu yüksek olan atıksu ile işletilen MBR sisteminin içerisindeki biyokütlenin bu şartlara uyum sağladığını göstermektedir. Yapılan inceleme sonucu DGJE profili Şekil 4.19’da görüldüğü gibi birinci aşamada görülen nitrobenzen ile kirlenmiş nehir sedimentinden elde edilen bakteri türünün (C4) diğer aşamalarda olmadığı görülmüştür.

İkinci aşamada yani tuzluluğun kademeli olarak arttırıldığı ve KOİ konsantrasyonunun azaldığı dönemdeki baskın olan türler incelendiğinde yine fenol parçalayan bakteri türünün (B5), deniz su kültüründen izole edilen bakteri türünün (B1) var olduğu görülmüştür. Bu türlerin üçüncü aşamada, ikinci aşamaya göre daha yoğun olarak devam ettiği DGJE profilinden görülmektedir. Ayrıca ikinci aşamada, birinci aşamadan farklı olarak hidrokarbon ile kirlenmiş topraklardan izole edilen

bakteri türünün (A2) olduğu tespit edilmiştir. Birinci aşamadaki türlerin ikinci aşamada da devam ettiği ve farklı olarak biyokütlenin, atıksuyun özelliklerine adapte olduğunu gösteren hidrokarbon ile kirlenmiş topraklardan izole edilen bakteri türünün olduğu görülmüştür.

Üçüncü aşamadaki türler incelendiğinde ilk iki aşamada olan türlerin devam ettiği gözlenmiştir. Bulunan türler deniz sedimentinden izole edilen bakteri türü (F3), deniz su kültüründen izole edilen bakteri türü (D5), esmer yosun deniz planktonu (E5), derin su sedimentinden izole edilen bakteri türü (A5), ağır metal ve yağ ile kirlenmiş topraklardan izole edilen bakteri türü (F4) olarak tespit edilmiştir. İkinci aşamada tespit edilen termal sularda bulunan bakteri türü (B3), üçüncü aşamada tespit edilen deniz sedimentinden izole edilen bakteri türü (F3) ve yağ ile kirlenmiş yüzey sularında bulunan bakteri türü (D3) klonlarının her aşamada mevcut olduğu ancak yoğunluklarının az olduğu gözlenmiştir. Üçüncü aşama yani tuzluluğun yüksek olduğu dönemde bu türlerin biraz daha baskın olduğu tespit edilmiştir. Son olarak üçüncü aşamada tespit edilen ağır metal ve yağ ile kirlenmiş topraklardan elde edilen bakteri türünün (F4) daha önceki aşamalarla belirgin olmadığını ve üçüncü aşamadan sonra belirginleşerek devam ettiği görülmüştür.

DGJE profilindeki klonlar incelendiğinde son aşamada mevcut olan türlerin farklılık göstermediği görülmüştür. Son aşamada bakteri türlerinin farklılık göstermemesi biyokütlenin atıksuya yüksek oranda adapte olduğunu, tuzluluk seviyenin düşürülmesine rağmen bakteri türlerinde değişim olmadığını göstermiştir.

MBR sistemin işletildiği dört aşama birbiriyle karşılaştırıldığında biyokütle içerisindeki türlerin söz konusu aşamalara göre çok büyük farklılık göstermediği görülmüştür. Ancak bakteri türlerinin aşamalara göre yoğunluk farklılıkları olduğu gözlenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmada kademeli olarak tuzluluğun arttırılması, biyokütlenin yüksek tuzluluğa uyum sağladığını ve mikrobiyolojik inceleme ile bulunan türlerin bu sonucu desteklediği görülmüştür.

Çizelge 4.3: DGJE analizinde bulunan türlerin tanımlanması.

Band No:	En benzer tanımlanan tür	Uzunluk (bp)	Benzerlik (%)	İzolasyon kaynağı	Tanımlı tür	Benzerlik (%)	Taksonomi	İzolasyon kaynağı
B2	clone AGS-HB11-1 16S ribosomal RNA gene	1015	99	Granüler çamur	Thauera sp	95	Bacteria; Proteobacteria; Betaproteobacteria; Rhodocyclales Rhodocyclaceae; Thauera	Krom ile kirlenmiş toprak
A4	clone SINH839 16S ribosomal RNA gene	1015	96	Xiaochaidan Lake	Legionella beliardensis strain Montbeliard	93	Bacteria; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Legionellales Legionellaceae; Legionella	-
A2	Porphyrobacter sp	1009	99	Hidrokarbon ile kirlenmiş toprak			Bacteria; Proteobacteria; Alphaproteobacteria; Sphingomonadales Erythrobacteraceae; Porphyrobacter	
A1	clone AGS-HB11-1 16S ribosomal RNA gene	1353	96	Granüler çamur	Azoarcus sp	93	Bacteria; Proteobacteria; Betaproteobacteria; Rhodocyclales Rhodocyclaceae; Azoarcus	Fenol parçalayan denitrifikasyon bakteriler
E5	clone Tat-08-009_43_92 16S ribosomal RNA gene	1073	99	Kuru mikrobiyal yüzey	Planctomycete GMD21C08 small subunit ribosomal RNA gene	85	Bacteria; Planctomycetes; Planctomycetacia; Planctomycetales Planctomycetaceae	Esmer yosun deniz bakteriplanktonu
E2	Iodide-oxidizing bacterium SE-1 gene for 16S rRNA, partial sequence	1342	95	Sahil deniz suyun	-		Bacteria.	-
D5	Rhodobacteraceae bacterium	1082	94	Deniz su kültürü			Bacteria; Proteobacteria; Alphaproteobacteria; Rhodobacterales Rhodobacteraceae	
D4	clone:YWB28	364	98	Derin yer altı suları	Fusibacter sp. enrichment culture	92	Bacteria; Firmicutes; Clostridia; Clostridiales; Clostridiales Family XII. Incertae Sedis; Fusibacter; environmental samples	Yağlı kum
D2	Alpha proteobacterium	1170	97	Aktif çamur	-		Bacteria; Proteobacteria; Alphaproteobacteria	-
D1	Roseomonas lacus	1175	94	-			Bacteria; Proteobacteria; Alphaproteobacteria; Rhodospirillales; Acetobacteraceae; Roseomonas	
C5	Uncultured sludge bacterium H35 16S ribosomal RNA gene, partial sequence	1348	95	Aktif çamur	Azoarcus sp	95	Bacteria; Proteobacteria; Betaproteobacteria; Rhodocyclales; Rhodocyclaceae; Azoarcus	Fenol parçalayan denitrifikasyon bakteriler

Çizelge 4.3:DGJE analizinde bulunan türlerin tanımlanması (devamı).

C4	clone D17 16S ribosomal RNA gene, partial sequence	1276	95	Nitrobenzen ile kirlenmiş nehir sedimenti	Aquimonas sp	93	Bacteria; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Xanthomonadales; Xanthomonadaceae; Aquimonas; environmental samples	Taze su
B4	Escherichia coli	1122	98	-	-		Bacteria; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Enterobacteriales; Enterobacteriaceae; Escherichia	-
D3	clone ARDBACWH64 16S ribosomal RNA gene, partial sequence	1343	92	su, Himalatt Tuz Gölü, Algerian Çölü	Hoeflea sp	88	Bacteria; Proteobacteria; Alphaproteobacteria; Rhizobiales; Phyllobacteriaceae; Hoeflea	Yağ ile kirlenmiş yüzey sularında
E3	clone ambient_uncontrolled-23 16S ribosomal RNA gene	1399	92	-	Thauera sp	91	Bacteria; Proteobacteria; Betaproteobacteria; Rhodocyclales; Rhodocyclaceae; Thauera	Krom ile kirlenmiş sularda
F4	clone TDNP_Bbc97_26_4_65 16S ribosomal RNA gene	1366	91	biofilm	Porphyrobacter sp	90	Bacteria; Proteobacteria; Alphaproteobacteria; Sphingomonadales; Erythrobacteraceae; Porphyrobacter	Ağır metal ve yağ ile kirlenmiş topraklardan elde edilen örneklerde
F3	clone AS-31 16S ribosomal RNA gene	1361	94	Biofilm ve aktif çamurdan elde edilen örnekler	Thauera sp	93	Bacteria; Proteobacteria; Betaproteobacteria; Rhodocyclales; Rhodocyclaceae; Thauera	Deniz sedimenti
H4	Pseudomonas stutzeri	1135	99	bağırsak	-		Bacteria; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Pseudomonadales; Pseudomonadaceae; Pseudomonas	-
B3	clone AGS-HL2-1 16S ribosomal RNA gene	1053	99	Granüler çamur	Aquimonas voraii	99	Bacteria; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Xanthomonadales; Xanthomonadaceae; Aquimonas	Termal su
G6	clone 2C229208 16S ribosomal RNA gene	1173	95	Delaware Bay	Lysobacter taiwanensis	93	Bacteria; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Xanthomonadales; Xanthomonadaceae; Lysobacter	Termal su
A5	Sufflavibacter maritimus	1044	91	benthic sediment; water depth: 1868m	-		Bacteria; Bacteroidetes; Flavobacteria; Flavobacteriales; Flavobacteriaceae; Sufflavibacter	-
B5	clone A1_S1_G3	1167	92	microbial mat petola	Azoarcus sp	97	Bacteria; Proteobacteria; Betaproteobacteria; Rhodocyclales; Rhodocyclaceae; Azoarcus	Fenol parçalayan denitrifikasyon bakterileri
B1	Rhodobacteraceae bacterium	1110	93	Deniz su kültürü	-		Bacteria; Proteobacteria; Alphaproteobacteria; Rhodobacterales; Rhodobacteraceae	-

5. SONUÇLAR

Hidrokarbon içeriği yüksek ve değişik tuz konsantrasyonları içeren üretim atıksuyu ile işletilen Membran Biyoreaktör içindeki mikroorganizma türlerinin ve aktif çamur yapısının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmalar kapsamında ulaşılan sonuçlar aşağıda verilmektedir:

5.1 Membran Biyoreaktör Sisteminde Yapılan Çalışmalar

MBR sistem yaklaşık olarak 280 gün boyunca dört ana aşamada işletilmiştir. Bu aşamalar üretim atıksuyun tuzluluk konsantrasyonlarına göre belirlenmiştir. Sistem ilk aşama olarak tuzluluk konsantrasyonu düşük(8-10g/L), ikinci olarak tuzluluğun kademeli olarak arttırıldığı(10-25g/L) aşamada, üçüncü aşamada yüksek tuzlulukta(25g/L) ve son olarak tekrar düşük tuzluluk(20g/L) konsantrasyonunda işletilmiştir. Sistem içerisinde bulunan aktif çamur yapısı bu dört aşama boyunca gram boyama çalışmaları ve partikül boyut analizleri yapılarak izlenmiştir. Ayrıca her aşamada mikrobiyolojik çalışmalarla tür analizleri yapılmıştır. MBR sistemde bu dört aşama boyunca giriş çıkış KOİ konsantrasyonları, TPH, AKM veUAKM parametreleri izlenmiştir.

MBR sisteminde, işletme süresi boyunca sistemde teknik ve otomasyon kaynaklı aksaklıklar meydana gelmiştir. Çalışmanın ilk 209 günlük süresi içerisinde çamur uzaklaştırılması yapılmadan çalışmalar sürdürülmüştür. 209. günden itibaren 280. güne dek sistem 30 günlük çamur yaşında işletilmiştir. Bu süre zarfında günlük KOİ yüklemesi ve UAKM konsantrasyonunda değişiklikler meydana gelmiştir. KOİ yüklemesi 200-2500 mg aralığında, UAKM konsantrasyonu 5000-1500 mg/L konsantrasyon aralığında ve F/M oranı ise 0,07 ile 0,43 aralığında değişkenlik göstermiştir.

Biyolojik ayrışabilir kısmın ortaya konması açısından gerçekleştirilen respirometre deneyi sonucunda, KOİ giderim verilerinden görüleceği gibi atıksu eklendikten sonra 150. dakikaya kadar yaklaşık olarak %60 giderim elde edilmiştir. OTH profili

incelendiğinde atıksuyun biyolojik sisteme girmesinin ardından yaklaşık 6 saatlik süre sonunda üretim atıksuyunda KOİ parametresinin tamamen giderildiği görülmektedir.

MBR sisteminde arıtmakta olan üretim atıksuyunun giriş KOİ konsantrasyonları incelendiğinde yaklaşık 200-2500 mg/L aralığında değişkenlik gösterdiği, çıkış konsantrasyonunun ise ortalama 340 mg/L olduğu görülmektedir.

Biyolojik sistem içerisindeki AKM ve UAKM konsantrasyonlarına ait değerler incelendiğinde değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Değişik tuz konsantrasyonları içeren üretim atıksuyu ile işletilen MBR sistemin başlangıç koşullarında biyokütle konsantrasyonu 5000 mg/L civarında olduğu, ilerleyen zaman zarfında ise 15000 mg/L biyokütle konsantrasyonuna ulaştığı belirlenmiştir. Üretim atıksuundaki tuz konsantrasyonunun maksimum seviyeye ulaşması nedeniyle AKM ve UAKM konsantrasyonunda düşüş gözlenmiştir. Sistem tekrar 10000 mg/L AKM ve 5000 mg/L UAKM konsantrasyonunda sabitlenmiştir. Ayrıca sistemin UAKM/AKM oranı %80 ile başlamış ve zamanla %50 civarına düştüğü görülmüştür. Üretim atıksuyunun tuzluluk konsantrasyonlarında görülen değişimin UAKM/AKM oranı üzerinde büyük bir etken olmadığı öngörülmüştür.

MBR sistemde değişik tuz konsantrasyonunun biyokütle üzerine etkisinin incelenmesi için gram boyama çalışmaları, partikül boyut analizleri ve mikrobiyolojik incelemeler yapılmıştır. Sistem tuz konsantrasyonu bakımından dört ana aşamada işletilmiş ve bu dört aşama boyunca aktif çamur içerisinde bulunan flok yapısı ve partikül boyut dağılım analizi çalışmaları yapılmıştır. Sistemin ilk aşamasında düşük tuz konsantrasyonu içeren üretim atıksu ile işletilmiş ve aktif çamur yapısındaki flokların oluşmaya ve büyümeye başladığı gözlenmiştir. Bu aşamada aktif çamur yapısındaki partiküllerin sırasıyla 45 µm ve 59 µm olduğu tespit edilmiştir. İkinci aşamada üretim atıksuyun tuz konsantrasyonu kademeli olarak arttırılmış ve yapılan gram boyama çalışmalarında flok yapısının sıkı yoğun ve büyük floklara sahip olduğu bu durumun sistem performansını olumlu etkilediği görülmüştür. Ayrıca partikül boyutlarının 80 µm civarına yükseldiği belirlenmiştir. Üçüncü aşamada ise üretim atıksuyunun tuz konsantrasyonu 25 g/L civarına ulaşmış, KOİ konsantrasyonu 250 mg/L civarına azalmıştır. Ayrıca sistemde teknik bir arıza yaşanmıştır. Bunlara bağlı olarak biyokütle konsantrasyonunda azalma ve yapısında bozulmalar meydana gelmiştir. Yapılan partikül boyut analizi sonucunda

partiküllerin tekrar 50 µm civarına düştüğü görülmüştür. Son aşamada AKM ve UAKM konsantrasyonu tekrar dengeye ulaşmış ancak aktif çamur yapısının sistem performansını olumlu etkileyecek seviyede olmadığı görülmüştür. Partikül boyut dağılımı sonucunda yine 50 µm civarında kaldığı flok yapısında büyüme olmadığı görülmüştür. Dört aşama boyunca yapılan çalışmalar aktif çamur yapısının MBR sistem performansı ile doğrudan ilişkili olduğunu göstermiştir. Aktif çamur yapısında bulunan partiküllerin boyutlarının membran tıkanmasında etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca yapılan bu çalışmadan MF membranlarının kullanılması nedeniyle tıkanma probleminin olabileceği MF yerine UF membranlarının kullanılmasının daha efektif olacağı öngörülmüştür. Tıkanma problemi bu iki tip membranda farklı olarak gerçekleşmektedir. MF membranlarında gözeneklerin iç kısmının tıkanması ve geri yıkama işlemi ile yeterince geri dönüşüm sağlanamamaktadır. Ancak UF membranlarında gözenek ağzının tıkanması ve geri yıkama işlemi ile tıkanma problemine karşı daha iyi sonuçlar vereceği öngörülmüştür.

Sistemde otomatik olarak ölçülen basınç değerleri incelendiğinde ilk aşamada ortalama -300 mbar civarında olduğu görülmektedir. İkinci aşamada basınç değerleri -100 mbar civarında olduğu görülmüştür. Aktif çamur yapısındaki flokların sıkı olması, serbest partikül bulunmaması, büyüyen partikül yapısına sahip olması membran tıkanmalarında azalma ve sistem performansının iyi olmasıyla paralellik göstermektedir. Üçüncü aşamada biyokütle yapısının bozulması ve serbest partiküllerin fazla miktarda olmasıyla membran tıkanmalarında artış ve buna bağlı olarak basınç değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Son aşamada sistem biyokütle konsantrasyonu açısından dengeye ulaşmış ancak flok yapısı istenilen şekilde sıkı ve yoğun hale gelememiştir. Buna bağlı olarak basınç değerlerinin -700 mbar civarına kadar ulaştığı görülmüştür.

Basınç değerleri membrandaki kirlenmeye bağlı olarak düşmekte ve yapılan kimyasal yıkamalar sonrasında basınç değerleri artmaktadır. Basınç düşüşünün arttığı ve süzöntü akısının düştüğü durumlarda membranlar sistem dışına alınarak kimyasal yıkama gerçekleştirilmiştir.

Üretim atıksuyundaki önemli kirlenici parametrelerden bir diğeri de TPH parametresidir. TPH dağılım grafikleri ve çıkış konsantrasyonları incelendiğinde TPH kirlenicisinin etkin bir şekilde giderildiği görülmektedir.

Yapılan mikrobiyolojik incelemede birçok tür bulunmuştur. Aşamalar bazında incelendiğinde türlerin çok fazla farklılık göstermemesine rağmen yoğunluk açısından dönemsel olarak farklılık göstermiştir. Farklılık gösteren türlere bakıldığında sistemde kademeli olarak tuzluluğun arttırıldığı ve yüksek tuz konsantrasyonunda işletildiği dönemlerde atıksuyun karakteristiğine bağlı olarak hidrokarbon ve tuz konsantrasyonuna adaptasyon gösteren bakterilerin yoğunluğunun diğer aşamalara göre daha fazla olduğu görülmüştür. Genel olarak bulunan türlere bakıldığında atıksuyun karakterine uyumlu türler olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Alberti F., Bienati B., Bottino A., Capannelli G., Comite A., Ferrari F., and Firpo R.,** 2007. Hydrocarbon removal from industrial wastewater by hollow-fibre membrane bioreactors. *Desalination*, **204**, 24 – 32.
- Atay, B.,** 2011. Hidrokarbon İçeren Tuzlu Atıksuların Membran Biyoreaktör (Mbr) İle Ön Arıtma Sonrası Nanofiltrasyon (Nf) Ve Ters Osmoz (To) Membranları İle Arıtımının Araştırılması, İstanbul Teknik Üniversitesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, Türkiye.
- Atlas R. M. and Bartha R.,** 1993. *Microbial Ecology. Fundamentals and Applications*, 3rd ed. The Benjamin/Cummings Publishing Comp. Inc, Redwood, CA, 393 – 399.
- Atkinson, J.F.,** 1992. *Use of solar ponds to reclaim salt products from brine water from oil and gas well operations in New York*, Plenum Press, New York, USA.
- ATV,** 1986. *Organic Polluted Wastewater from Selected Industries (Organisch Verschmutzte Abwasser Sonstiger Industriegruppen)*, 190 – 227, ATV-Handbuch Bd. VI. Ernst & Sohn, Germany,
- Burnett W.E.,** 1974. The effect of salinity variations on the activated sludge process. *Water & Sewage Works*, **121**, 37 – 55.
- Chang I.S., and Kim S.N.,** 2005. Wastewater treatment using membrane filtration — effect of biosolids concentration on cake resistance. *Process Biochem.*, **40**, 1307–1314.
- Campos J.C., Borges R.M.H., Filho A.M.O., Nobrega R., and Sant’Anna Jr. G.L.,** 2002. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. *Water Research*, **36**, 95 – 104.
- Dalmacija B., Karlovic V., Tamas Z., and Miskovic D.,** 1996. Purification of high salinity wastewater by activated sludge process. *Wat. Res.*, **30** (2), 295-298.
- Dincer A.R. and Kargi F.,** 2001. Performance of rotating biological disc system treating saline wastewater, *Process Biochem.*, **36**, 901–906.
- Gander M., Jefferson B., and Judd S.,** 2000. Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations, *Seperation and Purification Technology*, **18**, 119 – 130.
- Hamoda M.F. and Al-Attar I.M.S.,** 1995. Effects of high sodium chloride concentrations on activated sludge treatment. *Wat. Sci. Tech.*, **31** (9), 61-72.

- Hinteregger C. and Streichsbier F.**, 1997. *Halomonas* sp., a moderately halophilic strain, for biotreatment of saline phenolic wastewater. *Biotechnology Letter*, **19** (11) 1099-1102.
- Kargi F. and Dincer A.R.**, 1996. Effect of salt concentration on biological treatment of saline wastewater by fed-batch operation, *Enzyme Microb. Technol.*, **19**, 529–537.
- Kargi F. and Dincer A.R.**, 1998. Saline wastewater treatment by halophile-supplemented activated sludge culture in an aerated rotating biodisc contactor, *Enzyme and Microbial Technology*. **22**, 427-433.
- Kargi F. and Dincer A.R.**, 2000. Use of Halophilic bacteria in biological treatment of saline wastewater by fed-batch operation, *Wat. Environ. Res.*, **72** (2) 170-174.
- Kargi F. and Uygur A.**, 1996. Biological Treatment of Saline Wastewater in an Aerated Percolator Unit Utilizing Halophilic Bacteria, *Env. Tech.*, **17**, 325-320.
- Konar V., Kahyaoğlu M.**, 2006. The Utilization of Industrial Waste Substrate for Rhamnolipid Biosurfactants Production and Application Potential. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, **12**.
- Kunz P.**, 1992. *Environmental Process Technology. (Umweltbioverfahrenstechnik)*. Vieweg, Germany.
- Ludzack F.J. and Noran D.K.**, 1965. Tolerance of high salinity by conventional wastewater treatment process. *Journal WPCF*, **37** (10) 1404-1416.
- Manem and Sanderson**, 1996: *Membrane bioreactors in Water Treatment Membrane Processes*, Chapter 17, AWWA. Lyonnaise des Eaux. Water Research Commission of South Africa. McGraw-Hill, USA.
- Nishihara ESRC**, 2001. *Technical details of the yeast cycle system*, Personal Communication & Company Process Catalog.
- Ognier S., Wisniewski C., and Grasmick A.**, 2004: Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: a local flux concept, *Journal of Membrane Science.*, **229**, 171–177.
- Orhon D., Karahan Ö., and Sözen S.**, 1999. The Effect Of Residual Microbial Products On The Experimental Assessment Of The Particulate Inert COD, In WasteWaters., *Wat. Res.*, **33** (14), İTÜ, Maslak, Istanbul, Türkiye.
- Ozturk A.**, 2007. Filamentli bakterilerin sebep olduğu kabarma ve şişme problemleri. Sakarya Üniversitesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya.
- Park Y.H. and Choi M.H.**, 1999. Growth of *Pichia guilliermondii* A9, an osmotolerant yeast, in waste brine generated from Kim Chi production. *Bioresource Technology*, **70**, 231-236.
- Pollice A., Brookes A., Jefferson B., and S. Judd**, 2005. Sub-critical flux fouling in membrane bioreactors: a review of recent literature, *Desalination*, **174**, 221–230.

- Reid E., Liu Xingrong, and Judd S.J.**, 2006. Effect of high salinity on activated sludge characteristics and membrane permeability in an immersed membrane bioreactor, *Journal of Membrane Science*, **283**, 164 – 171.
- Scholz W. and Fuchs W.**, 1999. Treatment of Oil Contaminated Wastewater in a Membrane Bioreactor. *Water Research*, **34**, 3621 – 3629.
- Tellez G. T., Nirmalakhandan N., and Gardea-Torresdey J. L.**, 1995. Evaluation of biokinetic coefficients in degradation of oilfield produced water under varying salt concentrations. *Wat. Res.*, **29** (7), 1711-1718.
- Tellez G. T., Nirmalakhandan N., and Gardea-Torresdey J. L.**, 2002. Performance Evaluation of an Activated Sludge System for Removing Petroleum Hydrocarbons from Oilfield Produced Water, *Advances in Environmental Research*, 455 – 470.
- Tellez, G.T.**, 1991. Bioreclamation of New Mexico Oilfield Produced Wastewaters: Characterization and Feasibility Study, *Masters Thesis*, New Mexico State University, USA.
- Tokuz R.Y. and Eckenfelder W.W.**, 1979. The effect of inorganic salts on the activated sludge process performance. *Wat. Res.*, **13**, 99-104.
- Url-1** <http://www.petrol.itu.edu.tr/question/faq_t.html>, alındığı tarih 09.08.2008.
- Url-2** <<http://www.pigm.gov.tr/olusumu.php>>, alındığı tarih 26.02.2010.
- Url-3** <<http://www.pmo.org.tr/index.php>>, alındığı tarih 26.02.2010.
- Url-4** <<http://www.bykfrm.com/ekonomi-finans-borsa/220810-komsularda-var-da-bizde-yok-mu.html>>, alındığı tarih 26.02.2010.
- Url-5** <<http://www.enerjikaynaklari.net>>, alındığı tarih 01.03.2010.
- Url-6** <www.wikipedia.org>, alındığı tarih 01.03.2010.
- Url-7** < <http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi>>, alındığı tarih 20.04.2011.
- Woolard C.R. and Irvine R.L.**, 1995. Treatment of hypersaline wastewater in the sequencing batch reactor. *Wat. Res.*, **29** (4) 1159-1168.
- Woolard C.R. and Irvine R.L.**, 1995. Response of a periodically operated halophilic biofilm reactor to changes in salt content. *Wat. Sci. Tech.*, **31**(1) 41-50.
- Visvanathan C., Aim B. R., and Parameshwaran**, 2000. Membrane separation bioreactors for wastewater treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **30** (1) 1-48.
- Yamamoto K., Hiasa M., Mahmood T., and Matsuo T.**, 1989. Direct solid–liquid separation using hollow fibre membranes in an activated sludge aeration tank, *Water Sci. Te.*, **21**, 43-54.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Selvihan Elidüzgün

Doğum Yeri ve Tarihi: 11 Şubat 1985, Fatih/İSTANBUL

Adres: Zuhuratbaba mah. Muhat sk. No:5 D/18 Bakırköy– İstanbul /TÜRKİYE

Lisans Üniversite: İstanbul Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü