

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROKARBON İÇEREN TUZLU ATIKSULARIN
MEMBRAN BİYOREAKTÖR (MBR) İLE ÖN ARITMA SONRASI
NANOFİLTRASYON (NF) VE TERS OSMOZ (TO) MEMBRANLARI İLE
İLERİ ARITIMININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burcu ATAY

Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği

Programı : Çevre Bilimleri ve Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail KOYUNCU

HAZİRAN 2010

**HİDROKARBON İÇEREN TUZLU ATIKSULARIN
MEMBRAN BİYOREAKTÖR (MBR) İLE ÖN ARITMA SONRASI
NANOFİLTASYON (NF) VE TERS OSMOZ (TO)
MEMBRANLARI İLE İLERİ ARITIMININ ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Burcu ATAY
(501081706)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 9 Haziran 2010

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. İsmail KOYUNCU (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Cumali KINACI (İTÜ)
Doç. Dr. Bülent MERTOĞLU (MÜ)**

HAZİRAN 2010

ÖNSÖZ

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

Karşılaştığım her türlü sorunda görüşlerini aldığım, fikir danıştığım Arş. Gör. M. Evren ERŞAHİN'e, Arş. Gör. Hale ÖZGÜN'e ve Arş. Gör. Necati KAYAALP'e,

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

Çalışmam süresince büyük yardımlarını gördüğüm Selime Erdem'e ve Katı Atık Laboratuvarı'nda çalışan arkadaşlarıma

Çok teşekkür ederim.

Her zaman, hayatımın her anında; ilgisini, hoşgörüsünü, sabrını hissettiğim ve daima, verdiğim kararlarda benim yanımda olan aileme şükranlarımı arz ederim.

Haziran, 2010

Burcu ATAY

Çevre Mühendisi

Bu çalışma 107G091 numaralı TÜBİTAK KAMAG Projesi kapsamında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

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	2
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	12
2.1.3.3. Evsel atıksular	14
2.2. Üretim Atıksuyu Karakteristiği ve Miktarları	15
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
2.3. Üretim Atıksuyunun Çevresel Etkileri, Yönetimi ve İlgili Deşarj Standartları	31
2.3.1. Üretim atıksuyunun çevresel etkileri	31
2.3.2. Üretim atıksuyunun yönetimi	40
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.....	59
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.....	63
2.6.1. Yüksek tuzluluğun biyolojik atıksu arıtma süreçlerine etkisi.....	63
2.6.2. Tuza alışmış ve halofilik mikroorganizmalar	65
2.6.3. Havalandırmalı arıtma	66
2.7. MBR Sistemi ve Aktif Çamur Sistemlerinin Karşılaştırılması	68
2.8. Ön-Ozonlama Prosesi	69
3. MATERYAL METOD	71
3.1. Deney Düzeneği	71
3.1.1. MBR isteminin kurulumu için yapılan ön çalışmalar	71
3.1.2. Membran biyoreaktör (MBR) sistemi.....	73
3.1.2.1. Deney düzeneği	73
3.1.2.2. Sistemin işletilmesi	78
3.1.2.3. Deneysel sistematik.....	78
3.1.3. MBR sisteminde kullanılacak olan membranları özellikleri, hazırlanması ve temizlenmesi	79
3.1.3.1. Membranların özellikleri.....	79
3.1.3.2. Membranların hazırlanması.....	81
3.1.3.3. Membranların temizlenmesi.....	83
3.1.4. Basınçlı membran sistemi	84
3.1.5. Ön-ozonlama reaktörü	91
3.2. Çalışma Kapsamında Kullanılan Üretim Atıksuyunun Özellikleri	92
3.3. Analiz Yöntemleri	95
3.3.1. Sıcaklık, pH ve oksidasyon redüksiyon potansiyeli (ORP)	96
3.3.2. Askıda katı madde (AKM).....	96
3.3.3. Uçucu askıda katı madde (UAKM)	97
3.3.4. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ).....	97
3.3.5. Toplam fosfor (TP)	97
3.3.6. Toplam kjeldahl azotu (TKN).....	97
3.3.7. Yağ-gres	97
3.3.8. Toplam petrol hidrokarbonları (TPH).....	97

3.3.9. KOİ fraksiyonları	98
3.3.10. Respirometre analizi	99
3.3.11. Partikül boyut dağılımı analizi.....	100
3.3.12. Ön-ozonlama deneyleri.....	100
4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI	101
4.1. MBR Sistemi ile Yapılan Ön Arıtma Sonuçları	101
4.1.1. İşletme koşulları.....	101
4.1.2. KOİ fraksiyonları.....	103
4.1.3. Ön-ozonlama süresinin ve dozunun belirlenmesi	106
4.1.4. Respirometre sonuçları	107
4.1.5. KOİ Giriş-Çıkış Konsantrasyonları	109
4.1.6. Sistem içerisindeki AKM ve UAKM konsantrasyonları	113
4.1.7. Biyolojik arıtma çıkışında toplam kjeldahl azotu (TKN) ve toplam fosfor (TP) kontrolü.....	116
4.1.8. Mikrobiyolojik incelemeler	117
4.1.9. Yağ-gres konsantrasyonu.....	118
4.1.10. Basınç değişim grafikleri	119
4.1.11. TPH dağılım grafikleri.....	119
4.1.12. Partikül boyut dağılımı analizi.....	121
4.2. Yüksek Basıncılı Sistemde Elde Edilen Arıtma Sonuçları.....	123
4.2.1. Akı değerleri	123
4.2.2. İletkenlik değerleri	124
4.2.3. KOİ konsantrasyonları	125
4.2.4. SEM analizi.....	125
4.2.4.1. NF90 membranı	125
4.2.4.2. NF270 membranı	126
4.2.4.3. BW30 membranı	127
4.2.5.1. NF90 membranı	128
4.2.5.2. NF270 membranı	129
4.2.5.3. BW30 membranı	129
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	131
5.1. Membran Biyoreaktör Sisteminde Yapılan Çalışmalar.....	131
5.2. Yüksek Basıncılı Membran Sisteminde Yapılan Çalışmalar	133
5.3. Yapılan Çalışmaların Değerlendirilmesi	134
KAYNAKLAR	135

KISALTMALAR

AKM	: Askıda Katı Madde
BAF	: Biyolojik Havalandırmalı Filtre
DAF	: Çözünmüş Hava Flotasyonu
HBS	: Hidrolik Bekletme Süresi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MBR	: Membran Biyoreaktör
MCE	: Karışık Selüloz Ester
MF	: Mikro-filtrasyon
NORM	: Doğal Organik Maddeler
OTH	: Oksijen Tüketim Hızı
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
TO	: Ters Osmoz
TP	: Toplam Fosfor
TPH	: Toplam Petrol Hidrokarbonları
UF	: Ultra-filtrasyon

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2. 1 : Doğalgazın Özellikleri	11
Çizelge 2. 2 : Gaz yakılmasıyla oluşan emisyonda bulunan PAH konsantrasyonları.	14
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.	21
Çizelge 2. 7 : Üretim atıksuyu ile ilgili Trakya Bölgesi'nde yapılmış çalışmalar.....	21
Çizelge 2. 8 : Farklı üretim atıksularının karakterizasyonu.	22
Çizelge 2. 9 : Üretim atıksuyu ve deniz suyundaki iz element konsantrasyonları. ...	23
Çizelge 2. 10 : Petrol ve gaz sahası sularında sık karşılaşılan mikroorganizma türleri.	27
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.	44
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).	50
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.	62
Çizelge 2. 28 : Yüksek tuzluluğun klasik aktif çamur sistemlerine olumsuz etkileri.	66
Çizelge 2. 29 : Klasik aktif çamur sistemi ile membran biyoreaktörlerin “refinery” atıksuları için işletme parametrelerinin karşılaştırılması.	68
Çizelge 2. 30 : Konvansiyonel aktif çamur sistemleri ile MBRs’lerin işletme şartları (ATS, 2009).	68
Çizelge 3. 1 : Reaktörler için kullanılan atıksu kaynağı, besleme hacmi, besi elementi ve aş kaynağı.	72
Çizelge 3. 2 : MBR sistemi için işletme planı.	79
Çizelge 3. 3 : MF membranın teknik özellikleri.	80
Çizelge 3. 4: Deneylerde kullanılan NF membranların özellikleri.	87
Çizelge 3. 5: Deneylerde kullanılan TO membranların özellikleri.	88
Çizelge 3. 6: MBR sonrası ileri arıtma için uygulanan deney planı.	91
Çizelge 3. 7 : Ölçülen parametreler, numuna saklama koşulları ve süresi.	93
Çizelge 3. 8 : Atıksuda karakterizasyon ve arıtılabilirlik çalışmaları kapsamında ölçülen parametreler, analiz yöntemleri ve analizlerde kullanılan cihazlar.	95
Çizelge 4. 1: MBR-1 sistemi işletme parametreleri.	102
Çizelge 4. 2: Denklemden kullanılan kısaltmalar.	105
Çizelge 4. 3: İnert KOİ çalışması sonuçları.	105
Çizelge 4. 4: Üretim suyuna ait KOİ fraksiyonları.	105
Çizelge 4. 5: Vakıflar Kuyusu KOİ fraksiyonlarının ortalama yüzdesel dağılımı.	106
Çizelge 4. 6: Seçilen ozon dozu için BOİ/KOİ oranının zamanla değişimi.	107
Çizelge 4. 7: OTH profilleri doğrultusunda hesaplanan parametreler (20 °C).	108
Çizelge 4. 8: OTH profilleri doğrultusunda hesaplanan parametreler-2 (20 °C).	109
Çizelge 4. 9: MBR sisteminde reaktör içi ve süzöntü KOİ konsantrasyonlarının karşılaştırılması.	112
Çizelge 4. 10: MBR sisteminde UAKM/AKM oranları en düşük, en yüksek ve ortalama değerleri.	116
Çizelge 4. 11: Arıtma çıkışında TP ve TKN konsantrasyonları.	116
Çizelge 4. 12: MBR yağ-gres konsantrasyon değişimleri ve giderme verimi	118
Çizelge 4. 13: Üretim atıksuyuna ait ham ve arıtma sonrası TPH konsantrasyonları ve TPH giderim verimleri.	121
Çizelge 4. 14: İletkenlik giriş-çıkış değerleri ($\mu\text{S}/\text{cm}$) ve giderim verimleri (%).	124
Çizelge 4. 15: Çalışılan membran türlerinin farklı basınçlardaki KOİ konsantrasyonları (mg/L) ve giderim verimleri (%).	125

ŞEKİL LİSTESİ

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,.....	7
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).	13
Şekil 2. 7 : Üretim atıksuyu bileşiminin şematik gösterimi.	16
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	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 2. 21: Molekül Boyutuna göre C-C bağının kırılma hızının değişimi (Mantzavinos ve Psillakis, 2004).	70
Şekil 3. 1 : Arıtılabilirlik çalışması için kurulan ardışık kesikli reaktörler.	71
Şekil 3. 2 : Membran biyoreaktör (MBR) sistemi.	74
Şekil 3. 3 : Laboratuvar ölçekli membran biyoreaktör sistemi üniteleri	76
Şekil 3. 4 : MBR-1 şematik akım şeması.	77
Şekil 3. 5 : Deneysel çalışmalarda kullanılan MF membranın görünümü.	80
Şekil 3. 6 : Membran yapımı adımları	82
Şekil 3. 7: Membran temizleme adımları.	84
Şekil 3. 8: Laboratuvar ölçekli basınçlı membran sisteminin genel görünümü.	85
Şekil 3. 9: Basınçlı membran sistemine ait akım şeması.	86
Şekil 3. 10: Kullanılan membran boyutu (16,4 x 9,5 cm).	88
Şekil 3. 11: Laboratuvar ölçekli yüksek basınçlı membran sisteminin üniteleri.....	90

Şekil 3. 12: Numune alımı.	93
Şekil 3. 13 : Üretim atıksuyu karakterizasyonunun aylık değişimi	95
Şekil 3. 14 : KOİ fraksiyonları deney düzeneği.	98
Şekil 3. 15 : Respirometre cihazının bölümleri.	99
Şekil 3. 16 : Respirometre cihazının genel görünümü.	100
Şekil 4. 1: Üretim atıksuyunun ön-ozonlama etkisiyle zaman ve dozlama bazında değişimi	107
Şekil 4. 2: MBR sistemine ait oksijen tüketim hızı ve KOİ giderimi sonuçları.	108
Şekil 4. 3: MBR sistemine ait oksijen tüketim hızı ve KOİ giderimi sonuçları.	109
Şekil 4. 4: MBR sistemi KOİ konsantrasyonları.	110
Şekil 4. 5: 30 günlük çamur yaşı süresince ham su ve ön-ozonlama uygulamasının ardından giriş ve çıkış KOİ konsantrasyonlarının detaylı karşılaştırması.	110
Şekil 4. 6: MBR sistemi çıkış konsantrasyonu- SKKY std. karşılaştırması.	111
Şekil 4. 7: MBR sisteminde KOİ giderimverimleri yüzdesi.	111
Şekil 4. 8: MBR sistemindeki HBS.	113
Şekil 4. 9: MBR sistemi AKM ve UAKM konsantrasyonları.	113
Şekil 4. 10: 30 günlük çamur yaşı süresince ham su ve ön-ozonlama uygulamasının ardından AKM ve UAKM konsantrasyonlarının detaylı karşılaştırması.	115
Şekil 4. 11: MBR sistemi, AKM ve UAKM oranları.	115
Şekil 4. 12: MBR sisteminden farklı zamanlarda alınan numunelerde yapılan mikrobiyolojik incelemeler.	117
Şekil 4. 13: MBR sistemi basınç değişim grafiği.	119
Şekil 4. 14: Üretim atıksuyunun MBR arıtılması ile TPH gideriminin ham su ve arıtma sonrasındaki karşılaştırması (aylık).	120
Şekil 4. 15: MBR arıtma sonrası TPH dağılım grafikleri.	120
Şekil 4. 16: Üretim atıksuyunda ve MBR sisteminde partikül boyut dağılımı analizi grafikleri.	122
Şekil 4. 17: Çalışılan membranlara ait basınca bağlı akı değişim grafikleri.	123
Şekil 4. 18: NF90 membranının farklı ölçeklerde temiz ve MBR çıkış suyunun arıtılmasının ardından elde edilen SEM görüntüleri.	126
Şekil 4. 19: NF270 membranının farklı ölçeklerde temiz ve MBR çıkış suyunun arıtılmasının ardından elde edilen SEM görüntüleri.	127
Şekil 4. 20: BW30 membranının farklı ölçeklerde temiz ve MBR çıkış suyunun arıtılmasının ardından elde edilen SEM görüntüleri.	128
Şekil 4. 21: Temiz NF90 membranı ile MBR ön arıtma sonrası kirlenmiş haliyle FTIR spektrumları.	128
Şekil 4. 22: Temiz NF270 membranı ile MBR ön arıtması sonrasında kirlenmiş haliyle NF270 membranı FTIR spektrumlarının karşılaştırılması.	129

HİDROKARBON İÇEREN TUZLU ATIKSULARIN MEMBRAN BİYOREAKTÖR (MBR) İLE ÖN ARITMA SONRASI NANOFİLTASYON (NF) VE TERS OSMOZ (TO) MEMBRANLARI İLE İLERİ ARITIMININ ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Membran biyoreaktör sistemi (MBR); evsel ve endüstriyel atıksu arıtımında oldukça hızlı bir şekilde konvansiyonel aktif çamur sistemlerin yerini almaya başlamıştır. MBR sistemlerinde ultra- veya mikro-filtrasyon membranları kullanılarak biyokütlenin reaktör içerisinde kalması sağlanmaktadır. MBR, özellikle yüksek kalitede çıkış suyunun istenildiği veya kirlilik seviyesi yüksek, toksik atıksuların arıtımında etkili bazı özel mikroorganizma türlerinin reaktör içerisinde tutulmasının gerektiği durumlarda oldukça etkin bir arıtma sağlamaktadır.

Doğal enerji kaynakların oluşum süreçleri incelendiğinde, çevresel yan etkilerinin bulunmayacağı düşünülebilmektedir. Ancak bu kaynaklardan faydalanmak adına uygulanan üretim faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan kirliliğin çevre boyutu oldukça yüksek olabilmektedir ve geliştirilen teknolojiler yardımı ile yok edilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmanın amacı; hidrokarbon ve tuzluluk içeriği yüksek olan atıksuların MBR ile arıtılabilirliğinin ve hidrokarbonların membran biyoreaktörler ile giderim verimlerinin araştırılmasıdır. Bu amaçla, Trakya petrol ve doğalgaz üretim sahasından alınan üretim atıksuyu laboratuvar ölçekli MBR sisteminde ön arıtma yapılmış, ardından yüksek basınçlı membran sistemi ile ileri arıtma gerçekleştirilmiştir. MBR sisteminde yapılan çalışmalarda kirlilik yükünü gözlemlemek 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. Membran yüzeyindeki tıkanmalar ise basınç değişimleri ile gözlemlenmiştir. Yüksek basınçlı membran sisteminde ise KOİ, TPH, SEM, FTIR, iletkenlik, basınç ve akı değişimleri incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada MBR sistemi ile ön arıtma gerçekleştirilmiş, ardından yüksek basınçlı membran sistemi ile nihai arıtma gerçekleştirilmiştir.

MBR sistemi, farklı günlük KOİ yüklemeleri, farklı biyokütle konsantrasyonlarında ve çalışılan atıksuda ön-ozonlama işlemi uygulanarak, 30 günlük çamur yaşı periyodunda işletilmiştir. Ön-ozonlama uygulanmayan birinci periyodda UAKM konsantrasyonu 10000-14000 mg/L aralığında, ön-ozonlama uygulanan ikinci periyodda ise 8000-11000 mg/L aralığında değişkenlik göstermiştir.

Nihai arıtma için kullanılan yüksek basınçlı sistemde nanofiltrasyon ve ters osmoz membranları ile çeşitli basınç değerlerinde çalışarak etkin membran türü ve uygun işletme basıncı belirlenmiştir.

INVESTIGATION OF TREATMENT OF SALINE HYDROCARBONS CONTAINING WASTEWATERS BY PRETREATMENT WITH MEMBRANE BIOREACTOR (MBR) AND TERTIARY TREATMENT OF NANOFILTRATION (NF) AND REVERSE OSMOSIS (RO) MEMBRANES

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.

When generation of natural energy sources are investigated, it would be considered that they do not have any side effects. But the actions that are done to benefit from these sources can cause an extremely high environmental effects and should be destroyed by developed technologies.

The aim of this study is to investigate the treatment of wastewaters containing high hydrocarbon and salinity content with membrane bioreactors (MBR) systems. For this purpose, a lab-scale MBR system is used for pretreatment and a high pressured system is used for tertiary treatment of produced water which is generated from oil and gas production well from Trakya Region. “Chemical Oxygen Demand (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 (MLVSS)” parameters are investigated to observe the persistence of the system. The fouling of the membrane are investigated by the pressure variation.

Experimental studies consist of two stages. Pretreatment studies with MBR system is carried out in first stage and tertiary treatment is done by high pressured membrane system.

MBR system is operated with daily different COD loadings, biomass concentrations and pre-ozonation is applied during 30 days of sludge age periods. MLVSS concentrations changed between 10000-14000 during the first period and 8000-11000 mg/L during the second 30 days of sludge age operation period.

Effective membrane type and suitable operation pressures are tested and determined in high pressured membrane system by using ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis membranes.

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.

Petrol endüstrisi, metal işletmeleri, kompresör kondensatları ve soğutmada kullanılan çeşitli kimyasallar sonucu oluşan birçok endüstriyel atıksu içeriğinde hidrokarbonlar bulunmaktadır.

Petrol endüstrisi, metal işletmelerinin kompresör kondensatları ve soğutma kimyasalları gibi birçok endüstriyel atıksu içeriğinde hidrokarbonlar bulunmaktadır. Günümüzde uygulanan klasik biyolojik arıtma yöntemleri hidrokarbon giderimi açısından verimli çalışmamaktadır (Scholz ve 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 ve sonrasında nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (TO) membranları ile arıtılmasının incelenmesidir. Bu sebeple, laboratuvar ölçekli sistemde, Trakya petrol üretim sahalarından alınan atıksular ile deneyler yapılarak, hidrokarbonların membran biyoreaktörlerle (MBR) giderim verimleri araştırılmış ve yüksek basınçlı membran sistemi kullanılarak deşarj standartlarının karşılanması hedeflenmiştir. Bu hedeflerin yanı sıra; çalışma kapsamında üretim atıksuyu ön-ozonlamaya tabi tutularak ön-ozonlamanın etkisi de 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 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 kayalarındaki 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, butan 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.



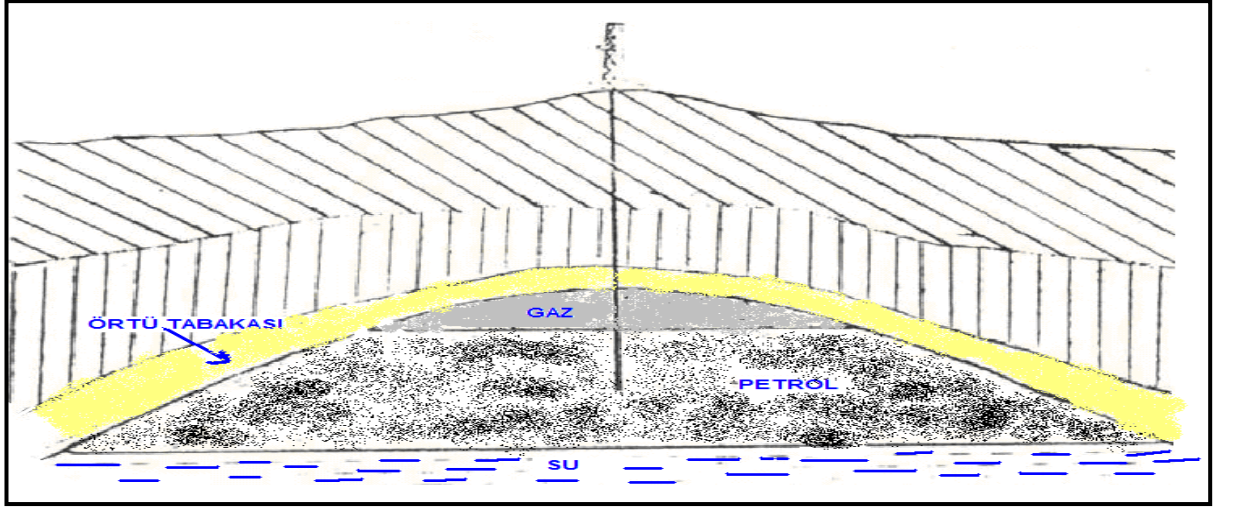
Şekil 2. 1 : Farklı Petrol Örnekleri.

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).

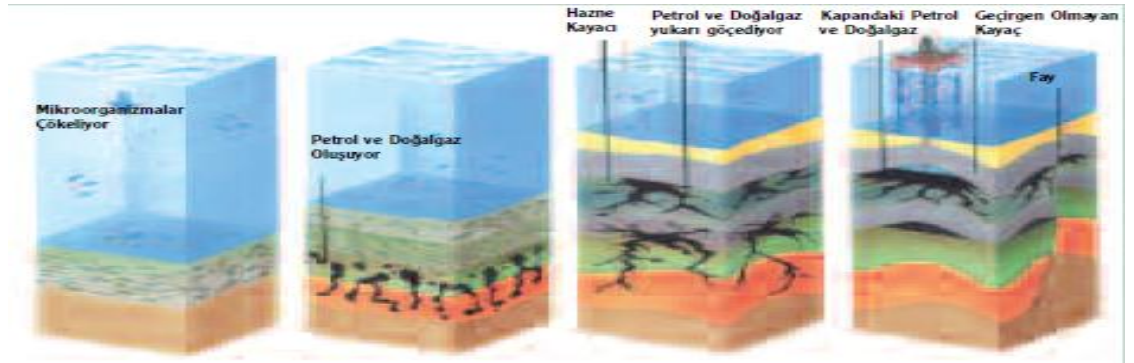
Doğalgaz da petrol gibi doğada kendiliğinden oluşmaktadır. Doğalgaz, milyonlarca yıl önce yaşamış bitki ve hayvan artıklarının zamanla yeryüzü kabuğunun derinliklerine gömülüp kimyasal ayrıma uğraması sonucu ortaya çıkmaktadır. Organik madde olarak bilinen bu bitki ve hayvan artıkları doğal süreçler 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 ayrışarak 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

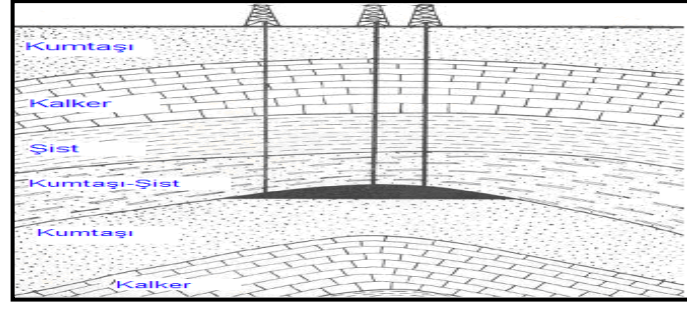
Petrolü toplu halde içinde tutan ve aynı zamanda koruyan özel yapılara “*strüktür*” adı verilmektedir. Petrolün içinde toplandığı strüktür yapıları (petrol kapanları) şu şekillerde oluşmaktadır:

- Tektonik olaylar neticesinde
- Stratigrafik (tabakalaşma) olayları sonucunda

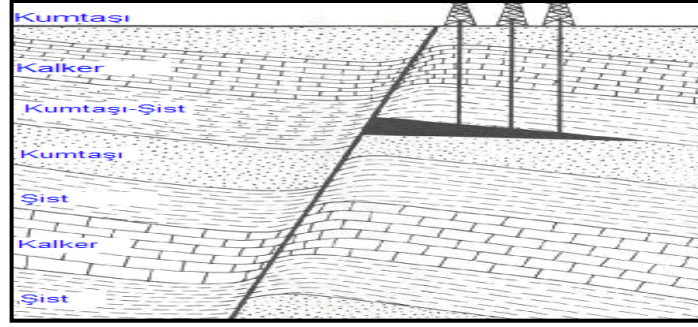
En önemli kapanlar, tektonik kaynaklı olanlardır. Bu kapanlar tektonik olaylar sonucu oluşmakta ve bu olaylar yer kabuğunu kıvrımlı (fay, horst, graben) hale sokarak, petrolün toplanması için bol gözenekli yapılar meydana getirmektedir. Stratigrafik kapanların meydana gelişi ise denizlerin karalara hücum etmesi (transgresyon) veya geri çekilmesi (regresyon) olaylarıyla yakından ilgilidir. Pek çok çeşidi bulunan strüktür yapılarından en önemli olanları Şekil 2. 4’te görülmektedir.

Farklı yerlerden çıkarılan petrolerin 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.

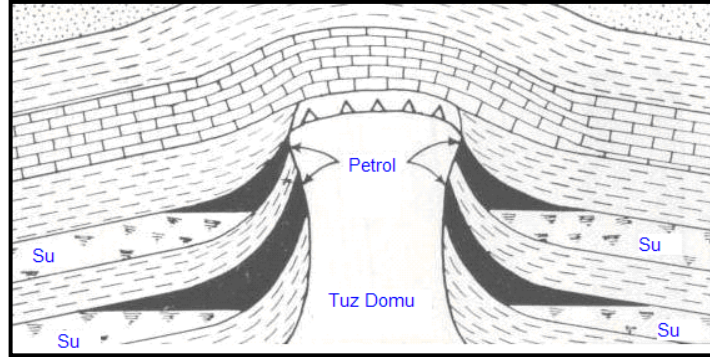
- Birinci Basamak: Denizlerde yaşayan balık, yosun, plankton vb. canlıların ölüp gömülmeleri. Bu basamak biyolojik oluşum (biyogenesis) olarak tanımlanmaktadır.
- İkinci Basamak: Katı organik maddelerin katalitik yollarla protopetrol ya da mikropetrol olarak adlandırılan sıvıya dönüşmesi. Bu basamak katalitik oluşum (katagenesis) olarak tanımlanmaktadır.



a)



b)



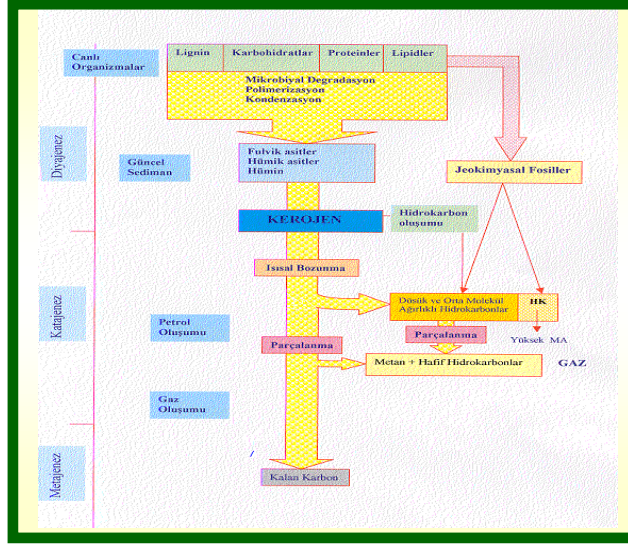
c)

Şekil 2. 4 : Petrol strüktür yapıları (petrol kapanları): a) Antiklinal kapanı, b) Fay Kapanı, c)Tuz Domu Kapanı (Url-3).

- 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 yer kabuğunda 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 ısısal 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. Petrol ve gaz depoları 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 (Url-2).

Petrolün yoğunluğu, kimyasal bileşimine ve viskozitesine göre değişmektedir. En hafif olarak bilinen Rus petrolünün özgül ağırlığı $0,650 \text{ g/cm}^3$ ve en ağır olarak bilinen Meksika petrolünün özgül ağırlığı ise $1,080 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Petrolün viskozite değeri çok önemlidir. Çünkü bu değer petrolün özellikle boru hattı içerisindeki akışkanlığını göstermektedir. Viskozite değeri yüksek olan petrol boru içerisinde zor akarken, viskozite değeri düşük olan ise daha kolay akmaktadır (Url-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 CH_4 (metan) gazı oluşturmaktadır. Geri kalan kısmını ise %2,411 C_2H_6 (etan), %0,736 C_3H_8 (propan), %0,371 C_4H_{10} (bütan), %0,776 N_2 (azot), %0,164 C_5H_{12} (pentan) ve % 0,085 CO_2 (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 (Url-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
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

atıksuyu üretilen petrol miktarının on katı kadar olabilmektedir (Campos ve diğ., 2002). Çin’de yılda 50 milyon ton üretim atıksuyu oluşmaktadır (Qiao ve diğ., 2008). Amerika’da, üretimden kaynaklanan atıksuyun hacmi, üretilen petrol hacminin 8 katıdır. Amerikan Petrol Enstitüsü (API) tarafından yılda 15 milyar varilin üzerinde üretim atıksuyu üretildiği belirtilmiştir.

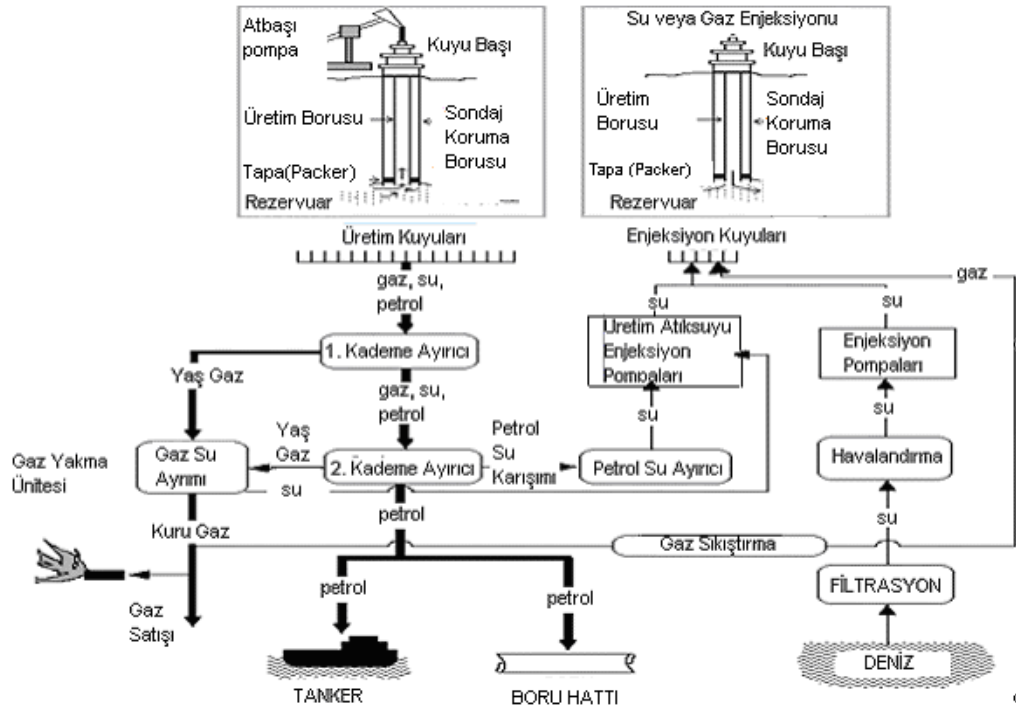
Son yıllarda çevre bilincinin gittikçe artması ve daha sıkı hale getirilen deşarj standartları sonucu, üretim atıksularının arıtımı konusu ilgi çekici hale gelmiş ve bu konuda yapılan araştırmalar artmıştır. Bu atıksular uygun arıtım sonrasında birçok endüstriyel ve tarımsal uygulamada kullanılmak üzere önemli bir potansiyel oluşturmaktadır (Vlasopoulos ve diğ., 2006). Su kıtlığının ciddi boyutta olduğu günümüzde, tuz giderimi yapılmış petrol ve gaz endüstrisi üretim atıksuyu, kurak bölgelere içme suyu sağlama kaynakları arasında cazip bir seçenek olarak görülmektedir (Li ve diğ., 2004; Tao ve diğ., 1993; Visvanathan ve diğ., 2000; Sirivedhin ve diğ., 2004).

Petrol kaynaklı kirlenmenin önemli bir diğer sebebi de gemi kazalarından kaynaklanmaktadır. Dünyada üretilen petrolün büyük bir kısmı deniz yoluyla taşınmaktadır. Son 15 yıl içerisinde toplam 360 milyon Amerikan galonu (1 galon = 3,785 litre) petrol, yalnızca Arabistan Körfezi bölgesinde sızmıştır (Al-Obeidani ve diğ., 2008).

Petrol ve doğalgaz üretim sahası için genel akım şeması Şekil 2. 10’de verilmektedir.

2.1.3.2. Atık gaz

Kıyıdan 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).



Şekil 2. 6 : Petrol ve doğalgaz üretim sahası proses akım şeması (TPAO Petrol ve Doğal gaz Üretiminde Korozyon ve Kontrolü Kurs Notları, 2008).

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/m^3 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 m^3 gaz yakılmaktadır. Bu miktar üretilen toplam gazı %5'ine karşılık gelmektedir. 2001 yılı değerlerine göre Norveç'teki platformlarda yıllık yaklaşık 500 milyon m^3 , İngiltere'deki platformlarda yaklaşık 630 milyon m^3 gaz yakılmaktadır (Davis, 1999). Yapılan çalışmalarda yakılan gazda en fazla bulunan hidrokarbonlar BTEX, stiren, etinil benzen, etil-metil benzenler, asenaftilen, bifenil ve floren'dir (Alberta Research Council, 1996). Gaz emisyonunda bulunan tipik PAH konsantrasyonları Çizelge 2. 2'de verilmiştir (Hawboldt ve Adams, 2005). Üretim atıksuyunda olduğu gibi yakılan gaz miktarı da platformdan platforma farklılık göstermektedir.

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
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

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.

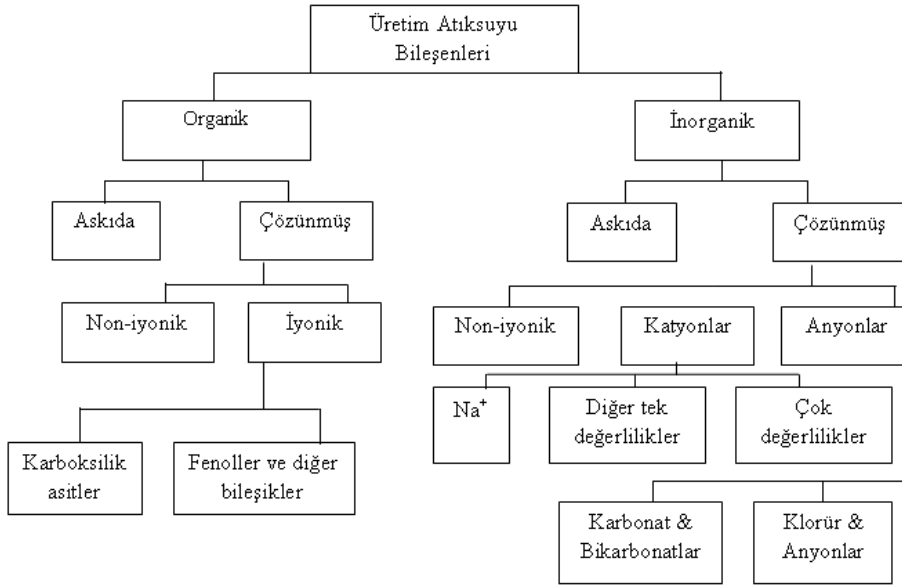
2.2.1. Üretim atıksuyu karakteristiği

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.

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

- Toplam Çözünmüş Madde, TÇM (100 mg/L → 300.000 mg/L) → $\approx$ %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.



Şekil 2. 7 : Üretim atıksuyu bileşiminin şematik gösterimi.

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).

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 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 C_{10} - C_{30} düz zincirli alkanlardır. Bunlardan 14 ile 18 karbonlu n-alkanlar (C_{14} , C_{18}) en fazla bulunmalarına karşın, karbon sayısı 34 (C_{34})'e doğru yükseldikçe konsantrasyonları da düşmektedir. Üretim atıksuyunda bulunan n-alkanların sadece % 25'i, 21 ile 34 arasında değişen karbon sayısına (C_{21} , C_{34}) sahip yüksek molekül ağırlıklı dallanmamış alkanlardır. Ham petrolün gaz kromatografi 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).

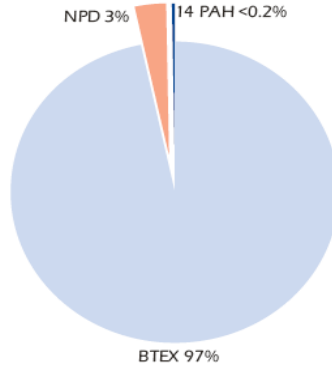
Üretim atıksularında aromatik bileşenlerinin büyük bir kısmı suda çözünülebilirlikleri yüksek olan BTEX ve NPD'den oluşmaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların suda çözünürlükleri daha düşüktür. Yağ giderimi sırasında BTEX ve NPD konsantrasyonlarında azalma gözlenmezken, suda çözünürlüğü düşük olan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

Çizelge 2. 4 : Kuzey Denizi Ülkeleri'nde petrol ve doğal gaz üretim sahalarında oluşan atıksuların aromatik bileşik konsantrasyonları (OGP, 2002).

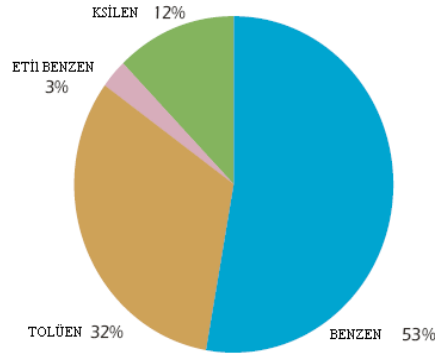
	Norveç		İngiltere		Hollanda		Danimarka	
Üretim Tipi	Petrol	Doğalgaz	Petrol	Doğalgaz	Petrol	Doğalgaz	Petrol	Doğalgaz
BTEX	0,7-24,1	1,9-36	<0,5-34	0,5-2244	0,042-4,8	0,01-1164	8,7-14	-
NPD	0,8-10,4	0,24-0,8	0,007-0,74	0,001-0,74	-	-	0,22-0,436	-
PAH	0,001-0,13	0,003-0,05	0,002-0,12	0,0004-0,23	0,0026-0,1545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

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-

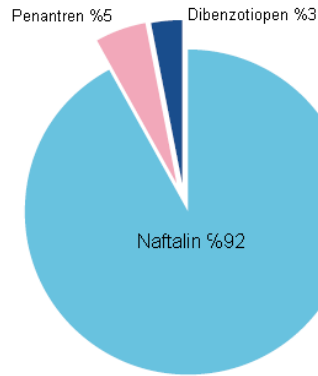
doğal gaz işletmelerinde oluşan üretim atıksularında bulunan NPD dağılımı ise Şekil 2. 10'de gösterilmektedir.



Şekil 2. 8 : Üretim atıksuyundaki aromatik bileşikler.

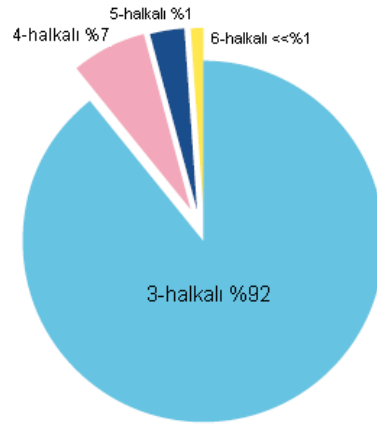


Şekil 2. 9 : Kuzey Denizi üretim atıksularında BTEX.

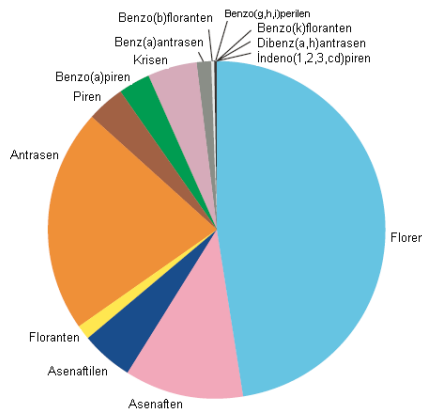


Şekil 2. 10 : Kuzey Denizi'nde oluşan üretim atıksularında NPD dağılımı.

PAH'ların kimyasal yapılarındaki halka sayısı arttıkça, üretim atıksuyundaki konsantrasyonları da azalmaktadır (Şekil 2. 11). Şekil 2. 12'te PAH grubu içerisindeki tekil maddelerin oranları gösterilmektedir (OGP, 2005).



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.

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).

Petrol ve gaz kuyusu açma işlemlerinde molekül ağırlıkları geniş bir aralıkta değişen ve oldukça karmaşık yapılara sahip poliakrilonitril (NH₄-HPAN), kükürlü fenol 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.

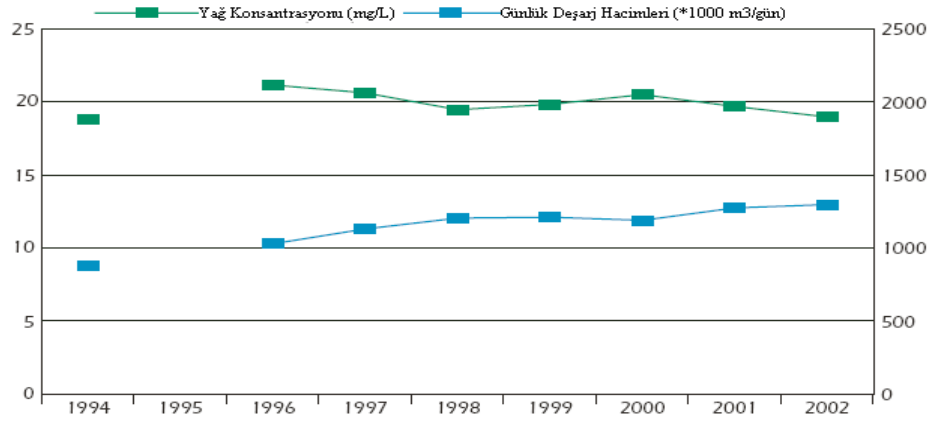
Çizelge 2. 5 : Üretim atıksuyunda aromatik hidrokarbonların ortalama konsantrasyonları (µg/L).

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

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.

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
NH₄-N	mg/L	16	18.8	-	-	29

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

Parametreler	Birimler	Doğalgaz Sahası		Petrol ve Doğalgaz Sahası	Petrol Sahası	Doğalgaz Sahası
		Dinlendirilmiş numune	Kuyudan alınan numune			
Fenol	mg/L	5.5	-	-	-	0.4
CN⁻	mg/L	< 0.01	< 0.01	-	-	< 0.01
Yağ ve Gres	mg/L	15	-	-	-	380
Tuzluluk	‰	‰13,1	-	‰7,2	‰7,13	-
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	-
SO₄⁻²	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 değerleri Çizelge 2.8’de verilmektedir.

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	
BOİ₅	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	

Çizelge 2.8 : Farklı üretim atıksularının karakterizasyonu (devam).

Parametre	Birim	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
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				
Silisyumoksi t	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.

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. 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

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

	Fe	Hg	Cd	Pb	Zn	Cu	Cr	As	Ni
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):

Yayılı petrol (suda dağılmış halde bulunan petrol)

Yayılı petrol su fazında asılı kalan küçük damlacıklardan oluşmaktadır. Yayılı petrol deniz dibine ulaşması durumunda, deniz sedimentinde kontaminasyona ve birikmeye neden olarak bentik yaşamı olumsuz etkilemektedir. Yayılı petrol deniz yüzeyine çıkıp dağılabilmekte ve bunun sonucunda biyolojik oksijen ihtiyacının artmasına sebep olmaktadır (Stephenson, 1992). Üretim atıksuyundaki yayılı 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).

Çözünmüş organik bileşenler

Dip suları, üretim atıksuyundaki çözünmüş 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, glutraldehit, 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

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. Anaeorobik 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.

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.

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.	-
Algea ve Diatomlar	Bitki hücresi sınıfındandır.Açık sularda yaşar,yeşil ve koyu yeşil renkte salgı üretir.	-
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

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 doğalgaz 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, 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 yanısıra 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, hümit 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, deşarj 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 kısmının 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 balına 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 kirlenici kaynağını 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 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	NOEC (20 gün)	Crustacea (M)	170	10	17
Etilbenzen	LC ₅₀ (96 saat)	Crustacea (M)	490	1000	0,49
Toluen			1000	10	100
Ksilen			1200	1000	1,2
Naftalin	NOEC (21 gün)	Crustacea (F)			
Naftalin	LC ₅₀ (96 saat)	Balık (F)	21	10	2,1
	NOEC (40 gün)	Crustacea (M)			
PAH (2-3 Halkalı)					
Fenantren	NOEC (60 gün)	Balık (F)	1,5	10	0,15
Antrasin	NOEC (21 gün)	Crustacea (F)	0,63	50	0,013
PAH (4+)					
Krizen	NOEC (21 gün)			100	0,014
Piren	-			-	-
Benzo(a)piren	NOEC (42 gün)			100	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)

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
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

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. 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
Buharlaşma 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.

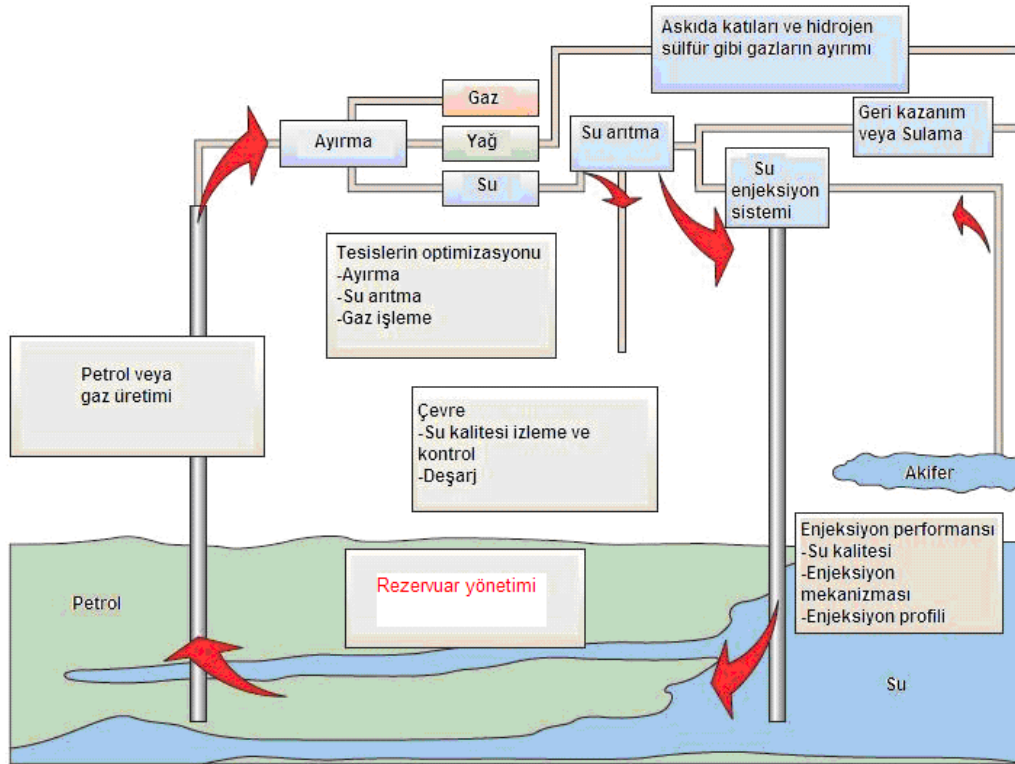
Kirliliği engellemek amacıyla ilk değerlendirilmesi gereken alternatif atıkların kaynağında azaltılmasıdır. Üretim sonrasında oluşan atıkların yönetimi, işletmeciler tarafından yasal ve finansal zorunlulukları sağlanarak, insan ve çevre sağlığına zarar vermeyecek şekilde kontrol altında tutulmalıdır. 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
KOİ (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.

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

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
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
Morokko	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

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

Ülke	Yasal Dayanak	Yağ için Limit Değer
Rusya (Baltık Denizi)	HELCOM Anlaşması	15 mg/L mak 40 mg/L (alternatif)
Suudi Arabistan	Kuveyt Anlaşması	40 mg/L 100 mg/L mak
İngiltere	OSPAR Anlaşması	30 mg/L
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
Vietnam	Decision No. 333/QB 1990	40 mg/L
Yugoslavya	Barselona Anlaşması	40 mg/L 100 mg/L mak

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'de 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	}	Ekipmanın Korunması
☐ Birikinti (Scale)		
☐ Su Uygunluğu	}	Formasyonun Korunması
☐ Su/Kil Etkileşimi		
☐ Askıda Katı Madde		
☐ Mikrobiyolojik Aktivite	}	Ekipman ve Formasyonun Korunması
☐ Yağ		

Bu problemleri oluşturan su özellikleri enjektivitinin azalması; bir diğer değişle 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 ₂ S 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.
Fe ⁺² , Fe ⁺³	Bileşikler 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.	
HCO ₃ ⁻ , 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 ₂ S	FeS çöktürür.	
Yağ	Filtreleri ve iyon değiştiricileri tıkar	

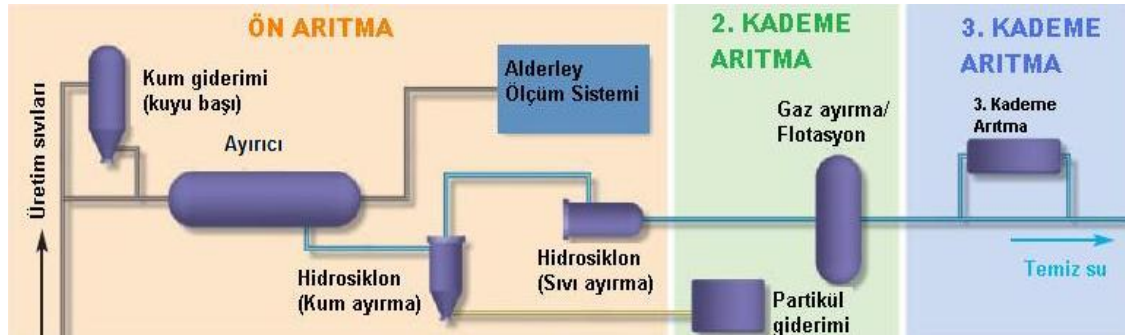
Bu problemlerin bir kısmı uzaklaştırma teknikleri uygulanarak; bir kısmı ise katkı maddesi ilavesi ile giderilmektedir. Bu problemlerden askıda katı madde, yağ ve korozif gazlar sırası ile ortam filtreleri, sıyrıcılar ve degazör gibi ekipmanların kullanıldığı uzaklaştırma tekniklerini gerektirmektedir. Birikinti veya korozyon

oluşturma, su/kil etkileşme eğilimi ve mikrobiyal aktivite ise korozyon veya birikinti inhibitörleri, biyosit gibi kimyasal katkı maddelerinin kullanımı ile giderilebilmektedir.

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.



Şekil 2. 15 : Üretim atıksuyunda uygulanan genel arıtma kademeleri.

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

Kirletici	Yağ giderme	AKM giderimi	Demir giderimi	Ca & Mg giderimi	Yumuşatma	Çözülmüş organiklerin giderimi	İz organiklerin giderimi	Tuzluluk giderme & konsantrasyon	Sodyum Adsorbsiyon hızı (SAR) ayarlama	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 & 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	

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

Çizelge 2. 23 : Üretim atıksuyunun 1. kademe arıtımını (Askıda katı madde giderimi) sağlayan prosesler (Hayes ve Arthur, 2004).

	Temel işlem	Teknoloji tanımı	Kullanımı	Etki gücü	Sınırlamaları
1. kademe arıtma	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.
	Tabakalı filtre	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.
	Kartuş filtre	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 (Çözünmüş 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 çözünmüş yağları, uçucu asitleri ve diğer çözünmüş 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 esnekler. Anaerobik, denitrifikasyon ve aerobik olarak çalıştırılabilir. Çeşitli üretimlerinde yüksek performans gösterir. %98 BTEX giderimi sağlar.	100 mg/L den daha fazla TOK konsantrasyonlarında 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. Tüklenen 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 konsantrasyonlarında 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
	<i>Ters osmoz</i>	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 sıyırılmasından dolayı membran kirlenmesi - Zayıf geri kazanım oranı <%65
	<i>Kompresörlü buhar distilasyonu</i>	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.
	<i>Donma çözülme buharlaşması</i>	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.
	<i>Elektrodializ</i>	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.

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:

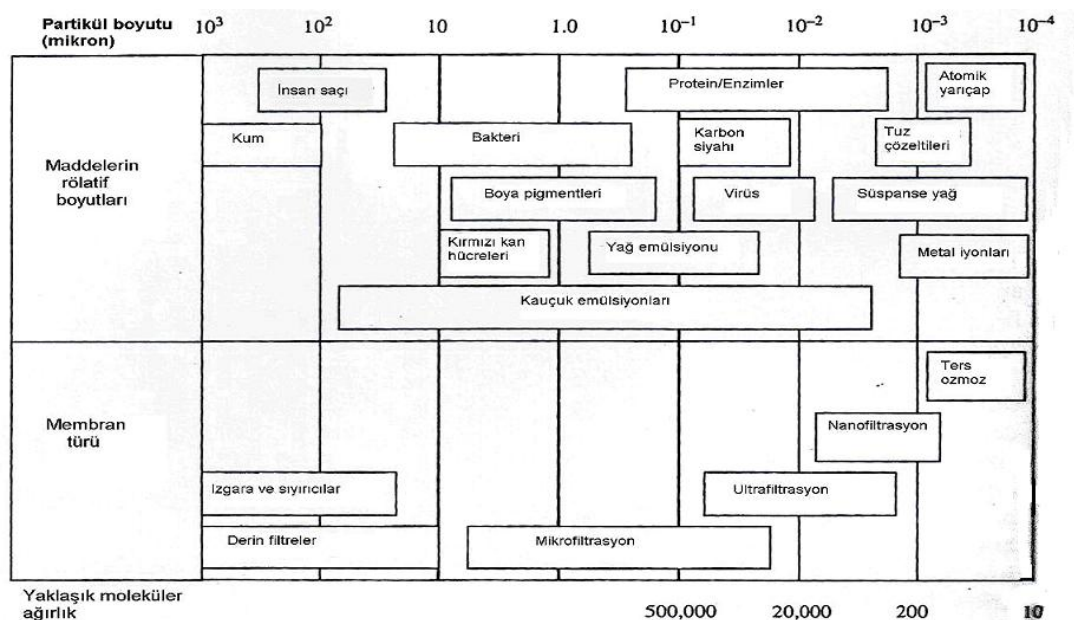
- Serbest yağ: Durgun şartlarda atıksu yüzeyine hızlı bir şekilde yükselen yağ.
- Mekanik dispersiyon: Elektriksel yükler veya diğer kuvvetler altında stabilize olabilen ince yağ damlacıkları.
- Kimyasal olarak stabilize olabilen emülsiyonlar: Yağ su yüzeyinde yüzey aktif maddelerle stabilize olabilen yağ damlacıkları.
- Çözülmüş yağ: Genellikle 5 µm'den daha küçük ve kimyasal olarak çözülmüş türler.
- 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 vizkozitedeki değişimler, stabil emülsiyonların oluşumu ve emülsiyon damlacıklarının dispersiyonu etkili yağ-su gideriminde önemli faktörlerdir.

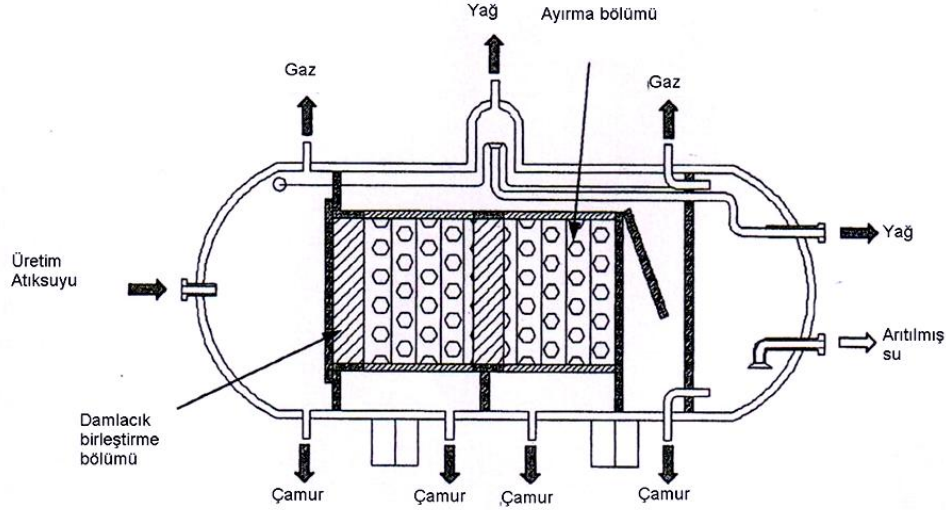
Yağlı atıksu arıtımı, ön arıtma ve ikinci kademe arıtma sistemleri olmak üzere iki grupta sınıflandırılmaktadır. Ön arıtma sudan ve emülsiyon haldeki yağdan yüzebilen yağları ayırmak için kullanılmaktadır. Bu sistem sudan daha düşük yoğunluğa sahip yağ veya gres giderimi için uygundur. Sıyırıcılar veya graviteli ayırma bu gruba ait

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.



Yüzen 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 çözünmüş 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 ulaşır 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).

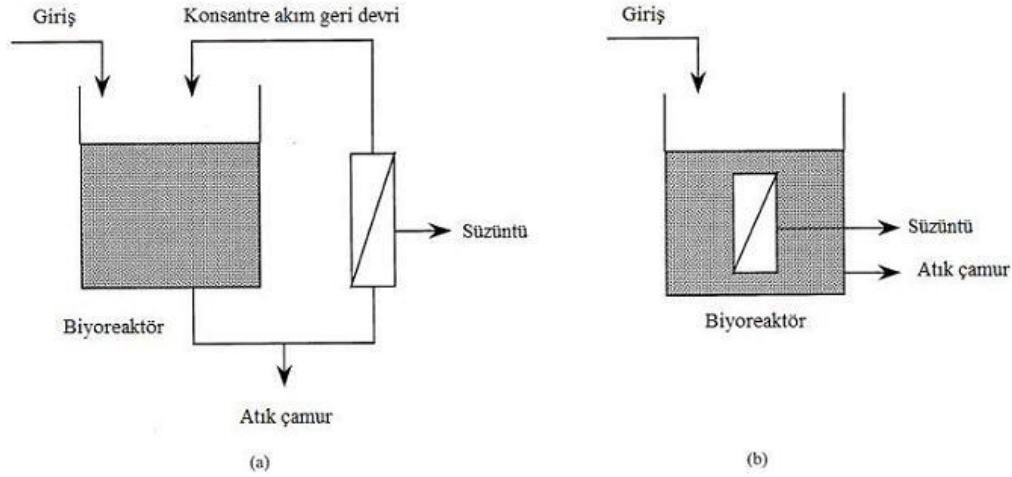
2.5. Membran Biyoreaktör (MBR) Sistemleri

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. 19-a) ya da dışında (Şekil 2. 19-b) gerçekleştirilebilir. 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 devrettirilmektedir; (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 biyokütlenin membran yüzeyine tutunmalarıdır bu sebeple membran temizleme işlemi öncesinde, membran işletmesi süresince stabil koşullar elde edebilmek için süzüntü akısının critical akıdan daha düşük olması gerekmektedir (Pollice ve diğ., 2005). Çizelge 2. 26’te 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 çökelme 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 gerekmemektedir. 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).

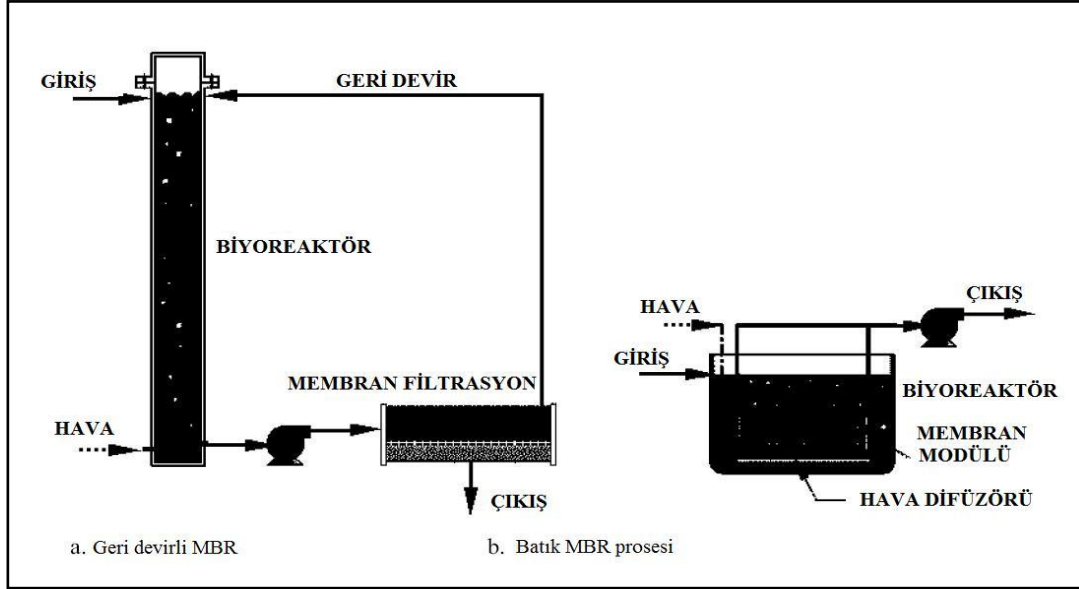
MBR sistemlerinin iki ana biçimi vardır: (1) Batık MBR (ya da birleşik MBR)- bu sistemlerde membran biyoreaktöre batırılarak temiz su ya vakumla çekilmekte ya da biyoreaktöre basınç uygulanmaktadır; (2) Geri devirli MBR- bu sistemde tam karışım halinde bulunan arıtılmış su yüksek basınç ile alınarak 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).

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.



Şekil 2. 20 : Membran biyoreaktör prosesine ait akış şeması.

- 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 arıtmada 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 çökelme 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, ÇBS, 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 ÇBS 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 sifıra yakın bir süzüntü akımı elde edilir. Deneyisel 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).

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.

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

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 etkidir 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 etkidir (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'ün 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 gözlemlendiğini belirtmektedir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde, elde edilen farklı

sonuçlarda, biyokütle aklımasyonunun ve tuz konsantrasyonunun önemli etkenler olduğu görölmektedir (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 çökelmesine ve katı madde kaybına bağılı olarak çıkış suyunda bulanıklılığın arttığı ve aktif çamur sistemindeki tam karışım halinde bulunan mikroorganizmada değışiklik meydana getirdiğı 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 içeriğı hücre çözünmesine neden olmaktadır bunun sonucunda da çıkış suyunda katı madde konsantrasyonunda artış görölmektedir. 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).

Moreover, the microbial community is also altered by salinity changes. Additionally, salinity significantly affects the physical and biochemical properties of the activated sludge, leading to changes in surface charge, hydrophobicity, filterability, settlement and bioflocculation (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; Kargi 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 (Kargi and Dincer, 2000).

Woolard ve Irvine (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 biyosüperfektan (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. Havalandırılmalı 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.

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 bulanıklılık

Çizelge 2. 28: Yüksek tuzluluğun klasik aktif çamur sistemlerine olumsuz etkileri (devam).

Yazarlar	Deney	Sonuçlar
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 olmakta. - 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 (Zooglea 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.

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.

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.

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

Çizelge 2. 9 incelendiğinde 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 biyokütleyi atık sudan ayırması ile çıkış kalite suyu da yüksek olmaktadır.

2.8. Ön-Ozonlama Prosesi

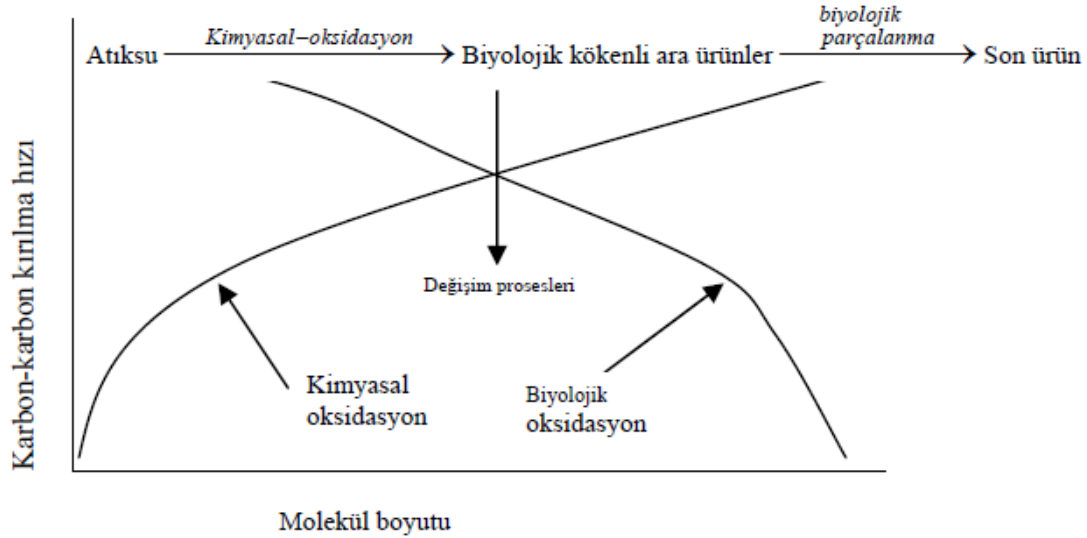
Biyolojik oksidasyon öncesinde kimyasal oksidasyon uygulaması (ön-ozonlama prosesi), hücrenin içindeki enzimler tarafından bütünüyle biyolojik olarak ayrıştırılamayan organik maddeleri daha küçük, başlangıca oranla daha fazla çözünmüş ve biyolojik olarak daha kolay ayrışabilir ara ürünlere dönüştürmektedir. Ön ozonlama adımı sonucunda mikroorganizmalar üzerinde inhibe edici ve / veya toksik özellik gösteren atıksudaki organik bileşikler parçalanmakta ve genellikle de başlangıca oranla toksisitesi daha düşük ürünler oluşmaktadır (Ollis, 2001).

Biyolojik arıtım birimlerinde parçalanabilirliği düşük, zehir/engelleyici etki gösteren atıksuların arıtılabilmesi için birleşik arıtım sistemleri önerilmektedir. Bu sistemlerde atıksular ön arıtım biriminden geçirildikten sonra biyolojik arıtım birimine verilmektedir. Ön arıtım biriminin amacı kirleticide fizikokimyasal veya biyokimyasal değişimler yaratarak atıksuyun zehirlilik/engelleyici etkisini azaltmak ve biyolojik parçalanabilirliğini artırmaktır (Genç, 2007)

Kimyasal oksidasyon metotları ile mineralizasyonu tamamlamak son derece pahalı olabilir. Bunun için potansiyel olarak etkili bir alternatif olarak birleşik sistemler önerilmektedir. Bu sistem biyolojik parçalanmaya dirençli organik maddelerin, biyolojik olarak çok kolaylıkla parçalanabilen ara ürünlere dönüşümünü sağlayan kimyasal oksidasyon ön arıtım adımı ve ardından bu ara ürünlerin biyolojik oksidasyonla biyogaz, biyokütle ve suya dönüşümünün sağlayan ikinci adımdan oluşmaktadır. Kimyasal ön arıtım ozon ile oksidasyon, foto/fotokatalitik oksidasyon (UV), hidrojen peroksit oksidasyonu, elektrokimyasal oksidasyon ve ıslak oksidasyonunu içerir. Biyolojik oksidasyon ise aerobik ve anaerobik, saf ve karışık, ortama alıştırılmış veya alıştırılmamış kültürü içerir. Genellikle ön arıtım proseslerinde hedef bileşiğin sulu faz oksidasyonunda hidroksil radikallerinin oksidasyon mekanizması etkindir (Mantzavinos ve Ark., 1999).

Ön arıtım basamağında, kimyasal olarak okside olmuş ara ürünler tam oksidasyona karşı dirençli oldukları için tam mineralizasyon oldukça pahalıdır. Ara ürünlerin karbondioksit ve suya tam oksidasyonu için daha ileri oksidatif şartlar gerektirir,

çünkü kimyasal C-C bağlarının bölünme hızı molekül boyutu azalması ile azalır. Bu yüzden ön arıtım basamağında kısmi oksidasyon ile biyolojik olarak parçalanabilen ara ürünlere dönüşüm sağlandıktan sonra tam oksidasyonun biyolojik oksidasyon biriminde sağlanması önerilmektedir. Bu yolla hücre duvarından geçemeyen büyük moleküller, hücreye girebilen ara ürünlere dönüşümü sağlanır. Biyolojik oksidasyonun hızı genellikle molekül boyutu azalması ile artar. Bu durum Şekil 2.21’de gösterilmiştir (Mantzavinos ve Psillakis, 2004).



Şekil 2. 21: Molekül Boyutuna göre C-C bağının kırılma hızının değişimi (Mantzavinos ve Psillakis, 2004).

Kullanılan oksitleyici maddelerin/kimyasalların kalıntıları ardından gelecek biyolojik arıtmı engellemesi bir dezavantajdır. Çok kuvvetli oksitleyici madde olan ozonun (O_3) kullanımı bu bakımdan avantajlıdır. Arıtım sonunda kalıntısı kalmaz ve tuz derişiminde artış gözlenmez. Atığa uygun ön arıtım tipinin ve optimum işletme şartlarının uygulanması ile zehirlilik azaltılabilmektedir (Kajitvichyanukul ve Ark., 2006; Kajitvichyanukul ve Suntronvipart, 2006; Chakchouk ve Ark., 1994).

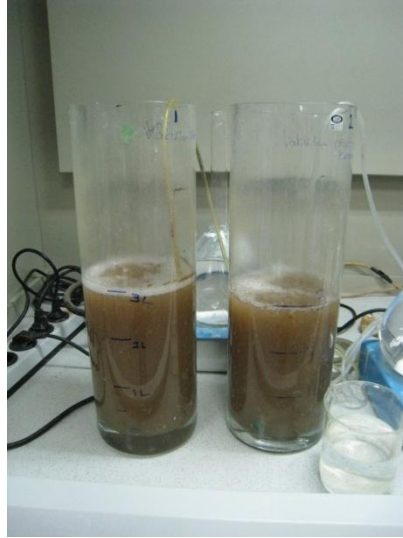
3. MATERYAL METOD

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:

1. Doldurma (Besleme)
2. Karıştırma ve havalandırma (21.5 saat)

3. Dinlendirme (2 saat)

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

*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

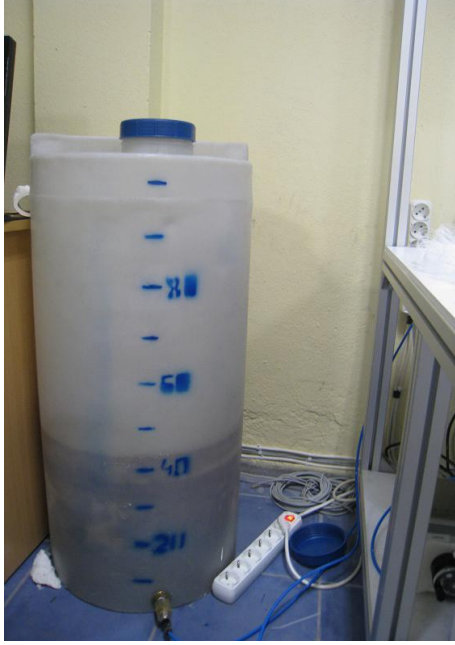
Membran biyoreaktör sistemi aşağıda verilen ünitelerden oluşmaktadır:

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

Membran biyoreaktör sistemi 1'e ait deney düzeneğinin görünümü ve akım şeması sırasıyla Şekil 3. 2 ve Şekil 3. 4'te verilmiştir.

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.

tıkanması sonrasında hava ile geri yıkamanın sağlanmasıdır. Membranın tıkanması halinde, kimyasal, sıvı ve hava selenoidleri (Şekil 3. 3-i) 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.



(a) Besleme tankı



(b) Ozon ünitesi



(c) "Reaktör



(d) Süzüntü tankı

Şekil 3.3: Laboratuvar ölçekli membran biyoreaktör sistemi üniteleri.



(e) pH probu



(f) ORP, seviye ölçer, sıcaklık



(g) Asit, baz ve kimyasal dozlama peristaltik pompaları



(h) Asit, baz ve kimyasal tankları

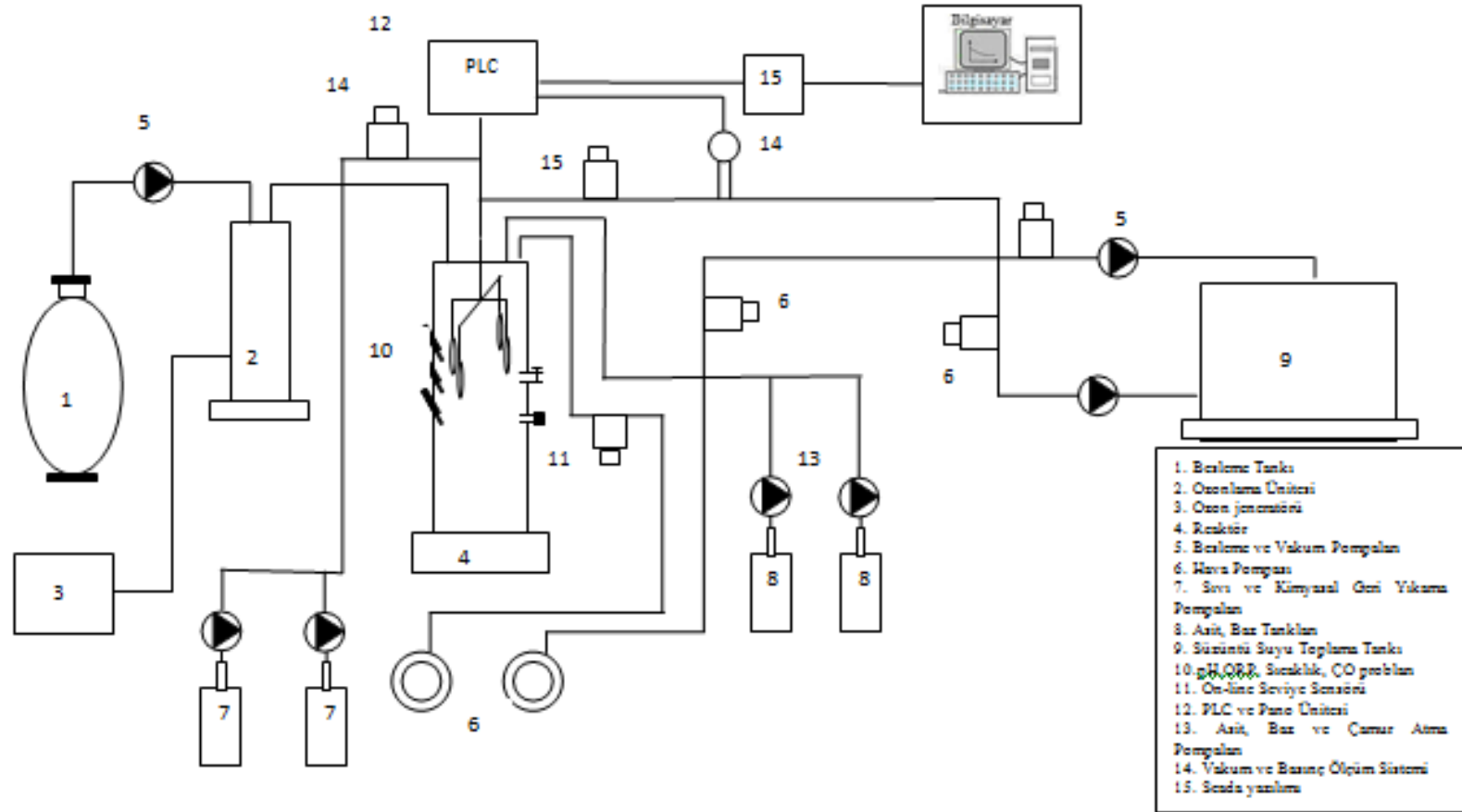


(i) Kimyasal ve sıvı geri yıkama pompaları



(j) Filtrasyon ve besleme pompaları

Şekil 3. 3 : Laboratuvar ölçekli membran biyoreaktör sistemi üniteleri (devamı).



Şekil 3. 4 : MBR-1 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 arttırılarak giriş kirlilik yükü arttırılmaktadır. Akının devir oranı arttırılarak 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 olduğu 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 alışmış olan çamurun kullanılabilir durumda olması sağlanmıştır.

MBR sistemine ait deneysel sistematik Çizelge 3. 2’de verilmiştir.

Çizelge 3. 2 : MBR sistemi için işletme planı.

İşletme Aralığı (gün)	İşletme süresi (gün)	F/M oranı (kg KOİ /kg UAKM /gün)*	Çamur Yaşı (gün)
1. gün - 10. gün	10	0,5	-
11. gün - 29. gün	19	0,5	
30. gün - 66. gün	37	0,3	
67. gün - 85. gün	19	0,3	
86. gün - 100. gün	15	0,2	
101. gün - 149. gün	49	0,5	
150. gün - 161. gün	12	0,2	
162. gün - 227.gün	66	0,6	
228.gün - 242.gün	15	0,5	30
243. gün - 253. gün	11	0,4	
254. gün - 283. gün	30	0,4	
284. gün - 288. gün	5	0,3	
289. gün - 297. gün	9	0,4	
298. gün – 331. gün	34	0,5	

*97. 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.MBR sisteminde 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 membranın görünümü.

Çizelge 3. 3 : MF membranın 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 $\sim 0.047 \text{ m}^2$), 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 sisteminde 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.



(a) 40 cm uzunluğunda 100 adet kesilen membran lifler



(b) Membran uçlarının birleştirilip yapıştırılması



(c) Yapıştırıcının membran üzerine sürülmesi



(d) Membranın pnömatik hortum içinden geçirilmesi



(e) Membranın pnömatik borunun ucundan çıkarılması



(f) Enjektör ile yapıştırıcının ilavesi

Şekil 3.6: Membran yapımı adımları.



(g) Membran uçlarına yapıştırıcı ilavesi



(h) Membranların kurumaya bırakılması



(i) Sızdırmazlık testi



(j) Etil alkol + distile su karışımı



(k) Distile su ile sirkülasyon

Şekil 3. 6 : Membran yapımı adımları (devamı).

40 cm uzunluğunda kesilen (Şekil 3. 6-a) 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. 6-b ve Şekil 3. 6-c).

Daha sonra yapışkanlı kısım 1 cm çapında 7 cm uzunluğunda pnömatik hortumun içinden (Şekil 3. 6-d) dikkatli bir şekilde geçirilmiştir. Tüm membran tellerinin hortumun diğer ucundan çıktığına emin oluncaya kadar teller çekilmiştir (Şekil 3. 6-e). Hortumun içinin tamamının yapıştırıcı ile dolması için bir enjektör vasıtasıyla yapıştırıcı hortuma üst kısımdan alttan taşıncaya kadar enjekte edilmiştir (Şekil 3. 6-f). Reaktörde kullanılacak membranların uzunluğunun toplam 24 cm olması planlanmıştır. Bu uzunluk korununcaya kadar hortumun dışındaki kısımlara da yapıştırıcı sürülmüştür (Şekil 3. 6-g). Daha sonra membranlar oda sıcaklığında 2 gün kurumaya bırakılmıştır (Şekil 3. 6-h).

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. 6-i) 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. 6-j) sirküle ettirilmiştir. Takip eden 10 dakika boyunca da distile su (Şekil 3. 6-k) 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.



(a) Temizleme işlemi öncesinde MF membranların görünümü



(b) Baz çözeltisi içinde MF membranların görünümü



(c) Temizleme işlemi sonrasında MF membranların görünümü

Şekil 3. 7: Membran temizleme adımları.

3.1.4. Basınçlı membran sistemi

Laboratuvar ölçekli deneysel çalışmaların ikinci aşamasını, basınçlı membran sistemi ile üretim atıksuyunun ön ve nihai arıtılmasının gerçekleştirilmesidir. Bunun için hem düşük basınçta (0-6 bar aralığı) hem de yüksek basınçta (40-50 bar) çalıştırılabilen bir deneysel çalışma sistemi kurulmuştur. Laboratuvar ölçekte işletilen bu basınçlı membran sistemi aşağıdaki kısımlardan oluşmaktadır:

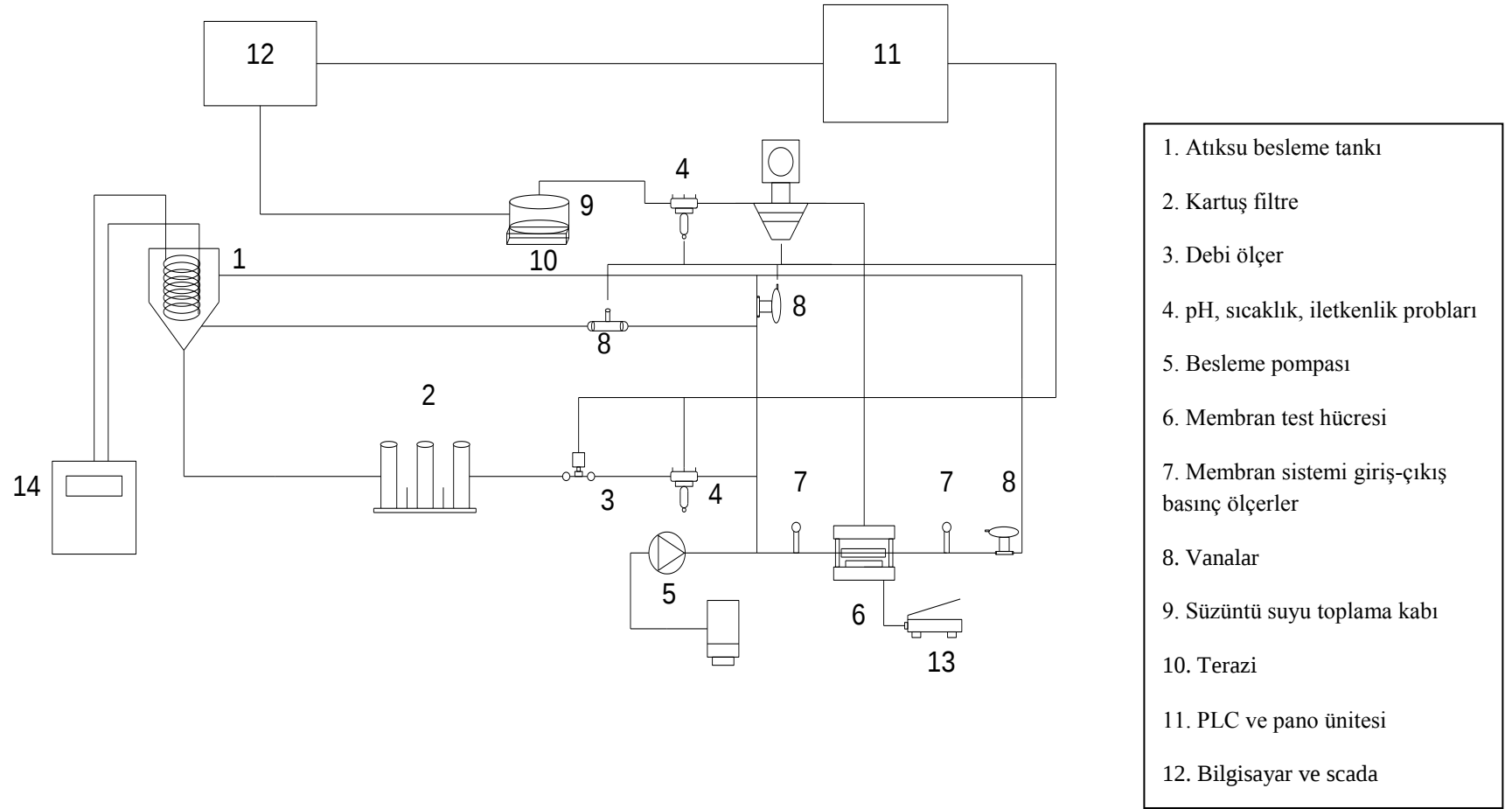
- 1- Atıksu besleme tankı
- 2- Kartuş filtre
- 3- Debi ölçer

- 4- pH, sıcaklık, iletkenlik problemleri
- 5- Besleme pompası
- 6- Membran test hücresi
- 7- Membran sistemi giriş-çıkış basınç ölçerler
- 8- Vanalar
- 9- Süzüntü suyu toplama kabı
- 10- Terazî
- 11- PLC ve pano ünitesi
- 12- Bilgisayar ve scada
- 13- Hidrolik el pompası
- 14- Soğutma sistemi

Basınçlı membran sisteminin görünümü ve bu sisteme ait akım şeması sırasıyla Şekil 3. 8’de ve Şekil 3. 13’da verilmiştir.



Şekil 3. 8: Laboratuvar ölçekli basınçlı membran sisteminin genel görünümü.



Şekil 3. 9: Basınçlı membran sistemine ait akım şeması.

Kullanılan membran test hücresi, membran üreticisi GE Infrastructure Water & Process Technologies Firması'ndan temin edilmiştir. Paslanmaz çelikten imal edilmiş bu hücre CAT Pumps marka yüksek basınç pompası ile oluşturulan basınçla işletilmektedir. Bu basınç maksimum 70 bar'dır.

Membran hücresinin genişliği 21,6 cm, uzunluğu 16,5 cm ve yüksekliği 5,3 cm'dir. Membran hücre muhafazasının genişliği 27,6 cm, uzunluğu 22,9 cm ve yüksekliği 20,3 cm'dir. Membran hücresi alttan basınç uygulanarak sıkıştırılmakta ve bu şekilde uygulanan besleme akımındaki basınca dayanıklı olması sağlanmaktadır. Membran hücre muhafazasında bulunan pistonu uygulanan bu basıncın, besleme akımı basıncından büyük olması gerekmektedir. Membran hücre muhafazası piston sistemine uygulanan basınç, hidrolik el pompası ile gerçekleştirilmektedir. Hidrolik el pompasının markası CFTMAK olup, bu pompa ile uygulanabilecek maksimum basınç 700 bar'dır.

Paslanmaz çelikten imal edilmiş olan besleme tankının hacmi 10 L'dir. Besleme tankının içerisinde işletme sıcaklığını 25 C°'de (± 1 C°) tutma amaçlı bir soğutma tertibatı mevcuttur. Bu tertibat spiral yapıda borulardan oluşmaktadır. Soğutucudan gelen soğuk su, besleme tankı içerisine yerleştirilmiş spiral yapıda borular yardımıyla atıksuyu istenilen sıcaklıkta tutmaktadır. Isınan su ise tekrar soğutucuya gönderilmektedir. Bu sirkülasyon sayesinde besleme tankının sıcaklığı istenilen değerde tutulmaktadır.

Deneylerde kullanılan nanofiltrasyon (NF 90 ve NF 270) ve ters osmoz (BW30 ve XLE) membranlara ait özellikler sırasıyla Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3. 4: Deneylerde kullanılan NF membranların özellikleri.

Parametreler	NF90	NF270
Membran malzemesi	Poliamid	Poliamid
Maksimum işletme sıcaklığı	35°C	45°C
Maksimum işletme basıncı	41 bar	35 bar
pH aralığı	4 – 11	3 – 10
Moleküler ağırlık engelleme sınırı (MWCO)	200 Da	200–300 Da
Giderim yüzdesi – NaCl çözeltisi için	85 – 95	40 – 60

Çizelge 3. 5: Deneylerde kullanılan TO membranların özellikleri.

Parametreler	BW30	XLE
Saf su geçirgenliği	$6,7 \times 10^{-7}$ m/s.bar	$1,9 \times 10^{-6}$ m/s.bar
Temas açısı	$41 \pm 2^\circ$	$48 \pm 3^\circ$
Tuz giderim yüzdesi	% 99,5 (NaCl)	% 95 (MgSO ₄)
Zeta potansiyeli	-20 mV	-3 ± 2 mV

Basınçlı membran sisteminde kullanılan membran alanı 155 cm² olup, membranın boyutunu gösteren görüntü Şekil 3. 10'da verilmiştir.



Şekil 3. 10: Kullanılan membran boyutu (16,4 x 9,5 cm).

Sistemin İşletilmesi

Tanktaki besleme suyu ilk olarak kartuş filtreye (Şekil 3. 11-b) iletilmektedir. Kartuş filtrede 5-10 mikron boyutundaki partiküller, sisteme zarar vermemeleri için tutulmaktadır. Buradan çıkan atıksuda debi, pH, iletkenlik, sıcaklık değerleri online olarak (Şekil 3. 11-c) ölçülmektedir. Besleme pompası (Şekil 3. 11-d) ile çekilen atıksuyun frekans konvertörü ile debisi arttırılmaktadır. Konsantre üzerindeki vana ile basınç arttırılmakta, bunun sonucu olarak su membrandan süzölmektedir. Membran çıkışında ölçülen basınç değerleri ile membran öncesi basınç değerleri ortalamalarının farkı transmembran basıncı olmaktadır. Sistemde çıkış basıncı otomatik olarak ayarlanabilmektedir. Giriş basıncını ayarlamak için vana durum (Şekil 3. 11-e) ayarlaması yapılmaktadır. Basınç çok fazla yükselirse sistemde bulunan emniyet vanası devreye girmekte ve atıksuyu besleme tankına geri göndermektedir. Membran test hücresinde akım, konsantre akımı ve süzöntü akımı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Konsantre akımı, besleme tankına geri devir ettirilirken, süzöntü akımı akıyı belirleyebilmek amacıyla tartı üzerinde bulunan bir

kapta toplanmaktadır. Ayrıca süzüntü akımı hattı üzerinde yer alan iletkenlik, sıcaklık ve pH prob haznesinde bu parametreler ölçülmektedir. Sistem Scada'dan takip edilmekte ve veriler bilgisayarda depolanmaktadır.



(a) Besleme tankı (1), Soğutucu borular (2)



(b) Kartuş filtre (3), Debimetre(4)



(c) İletkenlik,sıcaklık,pH problelerinin olduğu hazne (5), (6)



(d) Motor (7), Besleme pompası (8)

Şekil 3.11: Laboratuvar ölçekli yüksek basınçlı membran sisteminin üniteleri.



(e) Vanalar (9)



(f) Kütlesel debi (10), Membran girişi (11) Membran çıkışı (12) Basınç ölçerler, PLC ekranları (13)



(g) Membran test hücresi



(h) Tartı ve süzüntü toplama kabı



(i) Soğutma sistemi



(j) Hidrolik el pompası

Şekil 3. 11: Laboratuvar ölçekli yüksek basınçlı membran sisteminin üniteleri (devamı).

Arıtılabilirlik çalışmaları esnasında ham su ve arıtılmış sularda izlenen parametreler iletkenlik, sıcaklık, pH, akı, KOİ, TPH ve yağ-gres'dir. Sistemde kullanılan tüm membranlarda SEM ve FTIR analizleri yapılmıştır.

Deneysel Sistematik

Basınçlı membran sisteminde MBR ile yapılan ön arıtma sonrasında ileri arıtma uygulanması ön görülmüştür. Bu sebeple nanofiltrasyon ve ters osmoz membranları kullanılarak deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

Çalışma süresince iki farklı türde NF membranı (NF 270, NF 90) ve TO membranı (BW30) kullanılmıştır.

Çizelge 3. 6'da üretim atıksuyu için uygulanan membran türleri ve işletme basınçları verilmektedir.

Çizelge 3. 6: MBR sonrası ileri arıtma için uygulanan deney planı.

Deney no	Uygulanan membran tipi	Basınç değerleri
1	NF90	3 bar
		6 bar
		9 bar
		12 bar
2	NF270	3 bar
		6 bar
		9 bar
		12 bar
3	BW30	5 bar
		10 bar
		15 bar
		20 bar

Akı ölçümü KERN marka tartı aracılığı ile yapılmıştır. Zamana bağlı olarak elde edilen süzüntü akımı terazi üzerinde bulunan kapta toplanmıştır. Ağırlık cinsinden okunan süzüntü akımı dönüştürücü yardımıyla dakikada bir bilgisayara aktarılmakta ve burada akı değeri Denklem 3.1'de gösterildiği gibi hesaplanmaktadır.

$$Ak_1 (J_v) (L/m^2.sa) = \frac{Y \frac{gr}{sn} \times 0.001 \frac{lt}{gr} \times 3600 \frac{sn}{st}}{0.0155m^2} \quad (3.1)$$

Y: Süzüntü akımı (g)

3.1.5. Ön-ozonlama reaktörü

Ön-ozonlama işlemleri, yaklaşık 6 cm çapında ve 120 cm yüksekliğinde, kullanılan etkin hacmi 3 L olan cam bir reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Saf oksijen ozon jeneratöründen geçtikten sonra, ozonlama tankının alt kısmından difüzör ile verilmektedir. Tüm deney düzeneğinde ozon gazının geçmekte olduğu hatta teflon

hortum ve cam malzeme kullanılmıştır. Ozon jeneratörü tarafından üretilen ozon miktarı, ozon reaktörüne distile su doldurulmasının ardından çıkan ozon gazı, içerisinde %2'lik potasyum iyodür (KI) çözeltisi bulunan ardışık iki gaz yıkama şişesinde tutularak sodyum tiyosülfat çözeltisi ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ile titre edilerek titrimetrik yöntemle hesaplanmıştır.

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. 12) 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 3.12: Numune alımı.



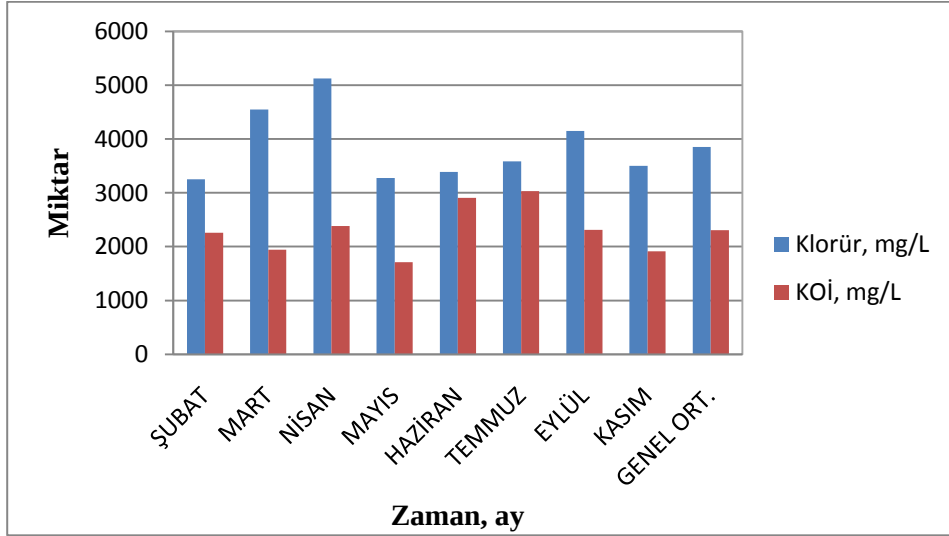
Şekil 3. 12: Numune alımı (devam).

Karakterizasyon çalışması kapsamında ölçülen parametreler ve numune saklama koşulları sırasıyla Çizelge 3. 7’te verilmektedir.

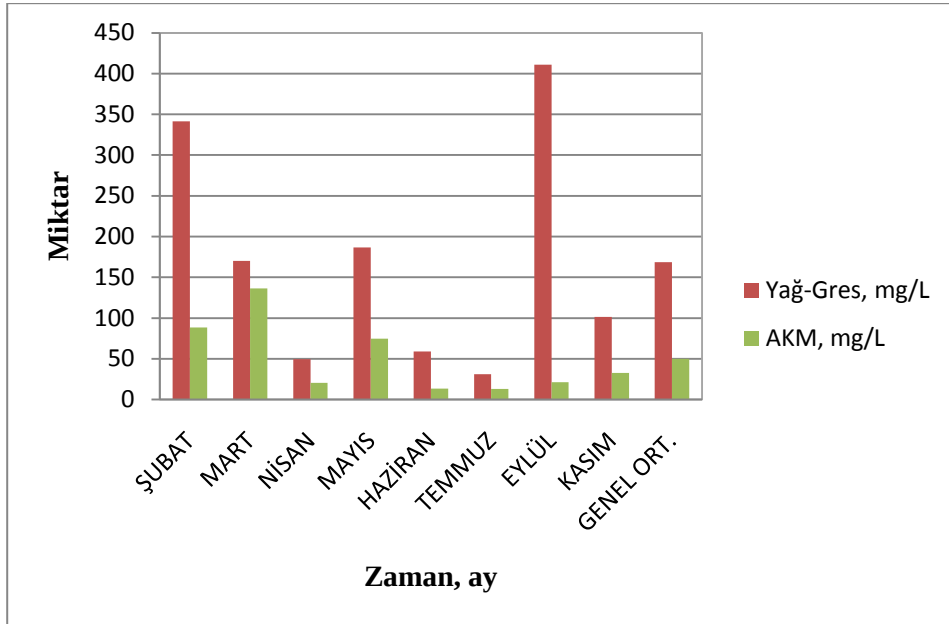
Çizelge 3. 7 : Ölçülen parametreler, numuna saklama koşulları ve süresi.

Parametreler	Saklama Koşulları	Saklama Süresi
pH Sıcaklık, Tuzluluk, Toplam Çözülmüş Madde (TÇM) ve İletkenlik		
Klorür		
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Yağ ve Gres	Asidik Ortam, sülfürik asit (H ₂ SO ₄) ile (pH < 2)	28 gün
Askıda Katı Madde (AKM)		
Amonyum Azotu Toplam Kjeldahl Azotu (TKN)		
Fosfor, Sodyum, Potasyum, Kalsiyum, Magnezyum, Baryum, Stronsiyum, Sülfat, Demir, Sülfür, Kadmiyum, Çinko, Kurşun, Krom, Bakır, Nikel, Civa	Asidik Ortam, nitrik asit (HNO ₃) ile (pH<2)	6 ay
Toplam Petrol Hidrokarbonları (TPH)	Asidik Ortam, hidroklorik asit (HCl) ile (pH<2)	Asitlendirerek 14 gün, asitlendirmeden 7 gün
Balık biyodeneyi (Toksosite Testi)		
Siyanür	Bazik Ortam, sodyum hidroksit (NaOH) ile (pH>12)	14 gün
Fenol	Asidik ortam, sülfürik asit (H ₂ SO ₄) ile (pH<2)	Ekstraksiyon süresine kadar 28 gün
Benzen-Toluen-Etilbenzen- Ksilen (BTEX)	Asidik Ortam, hidroklorik asit (HCl) ile (pH<2)	Asitlendirerek 14 gün, asitlendirmeden 7 gün

Çalışmada kullanılan üretim atıksuyuna ait sekiz aylık karakterizasyon sonuçları parametreler bazında ve genel ortalama değerleri ile beraber Şekil 3. 13'da verilmektedir.

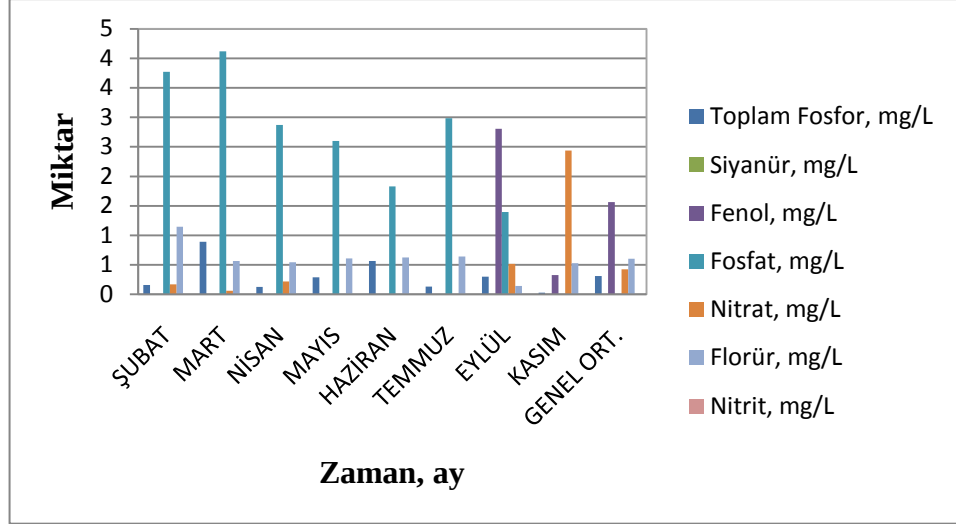


(a) Klorür ve KOİ miktarlarındaki aylık değişim.



(b) Sülfat, yağ-gres, AKM miktarlarındaki aylık değişim.

Şekil 3.13: Üretim atıksuyu karakterizasyonunun aylık değişimi.



(c) Toplam fosfor, siyanür, fenol, fosfat, nitrat, florür ve nitrit miktarlarındaki aylık değişim.

Şekil 3. 13 : Üretim atıksuyu karakterizasyonunun aylık değişimi (devam).

Şekil 3. 13-a incelendiğinde KOİ konsantrasyonunun yaklaşık 1700-3000 mg/L aralığında, klorür konsantrasyonunun ise 3200-5100 mg/L aralığında değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Benzer şekilde tüm parametrelerde aydan aya yüksek bir değişim olduğu görülmektedir.

Parametreler bazındaki değişimler biyolojik arıtma sistemleri için oldukça önemli ve MBRs'nin değişken atıksu karakterizasyonlarında etkin bir arıtma yöntemi olduğu literatür çalışmalarında da görülmektedir.

3.3. Analiz Yöntemleri

Çalışmalarda kullanılan cihazlar ve parametrelerin ölçüm yöntemleri ise Çizelge 3. 8'te verilmektedir.

Çizelge 3. 8 : 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

Çizelge 3.8 : Atıksuda karakterizasyon ve arıtılabilirlik çalışmaları kapsamında ölçülen parametreler, analiz yöntemleri ve analizlerde kullanılan cihazlar.

Parametre		Analiz Yöntemi	Cihaz Markası
AKM	Karakterizasyon / Arıtılabilirlik	2540 D:103-105°C Gravimetrik Yöntem	-
UAKM	Karakterizasyon / Arıtılabilirlik	2540 E : 550°C Gravimetrik Yöntem	-
KOİ	Karakterizasyon / Arıtılabilirlik	5220 B Titrimetrik Yöntem	-
Klorür, Sülfat, Nitrat, Bromür, Florür, Nitrit	Karakterizasyon	İyon Kromatografisi	Dionex ICS – 3000
Çözünmüş Oksijen	Karakterizasyon	-	WTW Oxi 340i
	Arıtılabilirlik	-	Crison
ORP	Arıtılabilirlik	-	Crison
TKN	Karakterizasyon	Titrimetrik Yöntem	Gerhardt
Amonyak Azotu	Karakterizasyon	Amonyak Probu	Orion 95-12 Model Amonyak Seçici Elektrodu
Toplam Fosfor	Karakterizasyon	Kolorimetrik Yöntem	Pharmacia LKB Novaspec II
Yağ – Gres	Karakterizasyon / Arıtılabilirlik	5520 D Soksilet Gravimetrik Yöntem	-
TPH	Karakterizasyon / Arıtılabilirlik		
Partikül Boyut Dağılım Analizi	Arıtılabilirlik	Lazer Okuma Yöntemi	Malvern Mastersizer Hydro 2000G

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. Toplam fosfor (TP)

Toplam fosfor konsantrasyonları için Standart Metodlar 4500-P B no'lu metoda göre konsantre sülfürik asit ve nitrik asit ile parçalama yapıldıktan sonra renklendirme uygulanmış ve kolorometrik olarak ölçüm yapılmıştır (AWWA, 2005). Çalışmadaki atıksuyun fosfor konsantrasyonlarının düşük olması nedeniyle, fosfor standartları düşük konsantrasyonlar için hazırlanıp, kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır.

3.3.6. Toplam kjeldahl azotu (TKN)

Standart Metodlar 4500 B no'lu metoda (AWWA, 2005) göre, asidik ortamda potasyum sülfat ve bakır sülfat katalizörlüğünde parçalama işlemi gerçekleştirildikten sonra, distilasyon işlemi takiben titrasyon yöntemiyle Toplam Kjeldahl Azotu (TKN) analizi gerçekleştirilmiştir.

3.3.7. 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).

3.3.8. 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.

3.3.9. KOİ fraksiyonları

Üretim atıksuyunun KOİ fraksiyonlarının belirlenmesi amacıyla 3 adet 1 L hacimli reaktör kurularak 30 gün boyunca işletilmiştir.



Şekil 3. 14 : KOİ fraksiyonları deney düzeneği.

Partiküler inert KOİ deneyinde, üç adet 1 L hacimli kesikli reaktörler sürekli havalandırılarak oksijen konsantrasyonu 6 mg/L'nin üzerinde olacak şekilde işletilmiştir. İlk iki reaktör sırasıyla ham atıksu ve süzölmüş atıksu ile beslenirken üçüncü reaktör çözönmüş inert KOİ değeriinin bulunabilmesi için süzölmüş atıksuya eş KOİ konsantrasyonuna sahip glikoz çözöltisi ile beslenmiştir (Orhon ve diğ., 1999). Tüm reaktörler başlangıç biyokötle konsantrasyonu 50 mg/L olacak şekilde, önceden hem atıksuya hem de glikoz çözöltisine alıştırmış mikroorganizmalar ilave edilmiştir. Kullanılan mikroorganizmalar ön çalışma esnasında işletilmekte olan kesikli reaktörlerden alınarak, KOİ yükünün %50'si ham atıksudan, %50 glikoz



Şekil 3. 16 : 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).

3.3.11. 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).

3.3.12. Ön-ozonlama deneyleri

Üretim atıksuyunda uygulanan ön ozonlama işlemlerinde kullanılmak üzere ozon üretimi, saf oksijen tankından ve Sander marka S1000 model, 1000 mg.O₃/sa kapasiteli ozon jeneratörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI

4.1. MBR Sistemi ile Yapılan Ön Arıtma Sonuçları

MBR sisteminde biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları yaklaşık 10 aylık süre boyunca petrol ve doğalgaz üretim kuyusundan oluşan üretim atıksuyu ile gerçekleştirilmiştir. MBR sistemi sürekli olarak beslenmektedir. Üretim atıksuyunun KOİ konsantrasyonu değişken olması sebebi ve günlük oluşan süzüntü suyu hacminin sabit tutulması ile sisteme yüklenen günlük KOİ miktarı değişkenlik göstermektedir.

Biyolojik sistemlerde elde edilecek en düşük KOİ konsantrasyonunu belirlemek açısından atıksuyun KOİ fraksiyonlarının belirlenmesi önem taşımaktadır. KOİ fraksiyonlarının belirlenmesi iki amaçla yapılmaktadır:

1. İşletilmekte olan sistem konfigürasyonunu belirlemek için (havalı/havasız arıtma seçeneğine karar verilmesi)
2. İşletilmekte olan sistemin etkinliğinin ortaya konması için.

Bu çalışmada havalı arıtma sonuçlarının etkinliğinin gözlenmesi amacı ile KOİ fraksiyonları saptanmıştır.

4.1.1. İşletme koşulları

MBR-1 sisteme ait işletme parametreleri Çizelge 4. 1’de verilmiştir.

Çizelge 4. 1: MBR-1 sistemi işletme parametreleri.

İşletme Aralığı (gün)	İşletme süresi (gün)	Giriş KOİ konsantrasyonu (mg/L)*	Günlük KOİ yüklemesi (mg KOİ/L/gün)*	UAKM konsantrasyonu (mg/L)*	Reaktör içindeki UAKM miktarı (kg)*	F/M oranı (kg KOİ /kg UAKM /gün)*	Çamur Yaşı (gün)
1. gün - 10. gün	10	1220	0,7	1600	8120	0,5	-
11. gün - 29. gün	19	2870	1,7	3670	18630	0,5	
30. gün - 66. gün	37	1430	1,0	3325	16880	0,3	
67. gün - 85. gün	19	2040	1,2	3750	19040	0,3	
86. gün - 100. gün	15	1635	0,7	3130	15890	0,2	
101. gün - 149. gün	49	2140	1,3	2940	14930	0,5	
150. gün - 161. gün	12	1090	0,8	4500	22850	0,2	
162. gün - 227.gün	66	2200	4,3	6900	35030	0,6	
228.gün - 242.gün	15	1800	3,7	7500	38080	0,5	
243. gün - 253. gün	11	1900	3,7	9400	47730	0,4	
254. gün - 283. gün	30	2540	4,9	13100	66510	0,4	30
284. gün - 288. gün	5	2420	2,9	10900	55340	0,3	
289. gün - 297. gün	9	2340	2,9	7550	38330	0,4	
298. gün – 331. gün	34	1960	3,8	8000	40620	0,5	

*97. 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.

Çizelge 4. 1 incelendiğinde, sistemin devreye alınmasının ardından ilk 29 günlük sürede F/M oranı 0,5'te işletildiği görülmektedir. Bu süre içerisinde F/M oranı sabit kalırken günlük KOİ yüklemesi yaklaşık 3600 mg'dan 8600 mg'a, reaktör içerisindeki UAKM konsantrasyonu da 1600 mg/L'den 3670 mg/L'ye çıkmıştır. Her iki değişken de yaklaşık 2,3 katına çıktığından F/M oranı sabit kalmıştır. Bu değişim incelendiğinde günlük yükleme miktarı arttığında mikroorganizma konsantrasyonunun da aynı oranda arttığı gözlenmiştir. Sonraki 37 günlük süre içerisinde UAKM konsantrasyonu eşdeğer konsantrasyonda bulunurken giriş KOİ yüklemesi ilk 29 günde ölçülen KOİ konsantrasyonunun yarısına düşmüştür. Bunun sonucunda F/M oranı 0,25'e düşmüştür. Çizelge 4. 1 incelendiğinde bazı zaman dilimlerinde (örneğin 150. gün-161. gün) KOİ konsantrasyonunun düşmesine rağmen UAKM konsantrasyonunda artış olduğu görülmektedir. Bunun sebebi sistemde oluşan aksaklıklar sonucunda, sistem içerisindeki mikroorganizmanın yenilenmesi ya da hedeflenen daha yüksek miktardaki mikroorganizma konsantrasyonuna ulaşabilmek için stok çamur reaktöründen MBR sisteme çamur ilave edilmiş olmasıdır.

MBR sisteminde, ilk 227 gün süresince bir çok kez sistemsel aksaklıklar meydana gelmiştir. Bu sebeple bu periyotta çamur yaşı ile çalışılamamıştır. 254-283. günler arasında ise 30 günlük çamur süresinde etkin bir şekilde işletilmiş bu süre boyunca F/M oranı 0,4; reaktör içerisindeki mikroorganizma konsantrasyonu yaklaşık 13100 mg/L ve günlük giriş KOİ yüklemesi biyoreaktör içerisindeki litre başına yaklaşık 4,9 mg dolaylarında tutulmuştur. 283. günde meydana gelen aksaklık sonucunda MBR sistemi 284-297. günler arasında adaptasyon süreci beklenmiş, ardından 298-331. günler arasında ham atıksuya ön-ozonlama işlemi uygulanarak deneyler sürdürülmüştür. Bu süreçte ise günlük KOİ yüklemesi litre başına yaklaşık 3,8 mg ve biyokütle konsantrasyonu yaklaşık 8000 mg/L dolaylarında işletilmiştir.

4.1.2. KOİ fraksiyonları

$$t=0 \text{ için 1. reaktörde} \quad C_{T0}=S_{so}+X_{so}+S_i+X_i \quad (3.2)$$

$$2.\text{reaktörde} \quad S_{T0}=S_{so}+S_i \quad (3.3)$$

$$t=\infty \text{ için} \quad S_{so}=0, \quad X_{so}=0, \quad X_A=0$$

$$1. \text{ reaktörde} \quad C_{T1} = S_{p1} + X_{p1} + S_i + X_i \quad (3.4)$$

$$S_{T1} = S_{p1} + S_i \quad (3.5)$$

$$2. \text{ reaktörde} \quad C_{T2} = S_{p2} + X_{p2} + S_i \quad (3.6)$$

$$S_{T2} = S_{p2} + S_i \quad (3.7)$$

Atıksu ve süzölmüş atıksu reaktörünün partiküler inert mikrobiyal ürünlerine ilişkin KOİ değeri hesaplamalarında:

$$X_{p1} = X_{p2} (\Delta C_{T1} / \Delta C_{T2}) \quad (3.8)$$

$$X_{p2} = C_{T2} - S_{T2} \quad (3.9)$$

denklemleri kullanılmıştır.

$$\Delta C_{T1} = C_{T0} - C_{T1} \quad (3.10)$$

$$\Delta C_{T2} = S_{T0} - S_{T2} \quad (3.11)$$

Partiküler inert KOİ değerinin hesaplamalarında

$$X_i = C_{T1} - S_{T1} - X_{p1} \quad (3.12)$$

denklemleri kullanılmıştır.

Atıksuyun ve süzölmüş atıksuyun çözünmüş inert mikrobiyal ürünlerinin KOİ değerlerinin hesaplanmasında

$$S_{p1} = (S_{T1} - S_{T2}) / 1 - (\Delta C_{T2} / \Delta C_{T1}) \quad (3.13)$$

$$S_{p2} = S_{p1} (\Delta C_{T2} / \Delta C_{T1}) \quad (3.14)$$

denklemleri kullanılmıştır.

$$Y_{sp} = S_{p1} / C_{so} = S_{p2} / S_{so} \quad Y_{xp} = X_{p1} / C_{so} = X_{p2} / S_{so} \quad (3.15)$$

Denklemlerde kullanılan kısaltmalar Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4. 2: Denkleimde kullanılan kısaltmalar.

Sembol	Açıklama
C_{T1}	Atıksu reaktörünün başlangıç KOİ değeri
C_{T2}	Süzülmüş atıksu reaktörünün nihai KOİ değeri
X_{p1}	Atıksu reaktörünün partiküler inert mikrobiyal ürünlerine ilişkin KOİ değeri
X_{p2}	Süzülmüş atıksu reaktörünün partiküler inert mikrobiyal ürünlerine ilişkin KOİ değerleri
X_i	Partiküler inert KOİ değerleri
S_{p1}	Atıksu reaktörünün çözünmüş inert mikrobiyal ürünlerine ilişkin KOİ değerleri
S_{p2}	Süzülmüş Atıksu reaktörünün çözünmüş inert mikrobiyal ürünlerine ilişkin KOİ değerleri
S_i	Çözünmüş inert KOİ değerleri
S_{s0}	Biyolojik ayrışmaya hazır koi
X_{s0}	Partiküler yavaşça biyolojik olarak ayrışabilir KOİ değeri

İnert KOİ çalışmalarından elde edilen sonuçlar Çizelge 4. 3'te verilmektedir.

Çizelge 4. 3: İnert KOİ çalışması sonuçları.

	1.reaktör		2.reaktör		3. reaktör
Üretim Atıksuyu	C_T	S_T	C_T	S_T	S_T
GİRİŞ	1064	1028	1068	1024	892
ÇIKIŞ	249	155	199	146	124

Yukardaki basamaklar izlenerek üretim atıksuyu için elde edilmiş KOİ fraksiyonları Çizelge 4. 4'te verilmektedir.

Çizelge 4. 4: Üretim suyuna ait KOİ fraksiyonları.

X_{p1}	49mg/L	S_{p1}	120 mg/L
X_{p2}	53 mg/L	S_{p2}	111 mg/L
ΔC_{T1}	815 mg/L	S_i	35 mg/L
ΔC_{T2}	882 mg/L	S_{s0} (2. reak. için)	993 mg/L
X_i	45 mg/L	X_{s0} (2. reak. için)	16 mg/L

$$Y_{sp} = S_{p1}/C_{s0} = S_{p2}/S_{s0} \quad (3.15)$$

$$= 0,12 \sim 0,11$$

$$Y_{xp} = X_{p1}/C_{s0} = X_{p2}/S_{s0} \quad (3.16)$$

$$= 0,05 = 0,05$$

KOİ fraksiyonlarının Vakıflar Kuyusu için ortalama yüzdesel dağılımı Çizelge 4. 5'te verilmektedir.

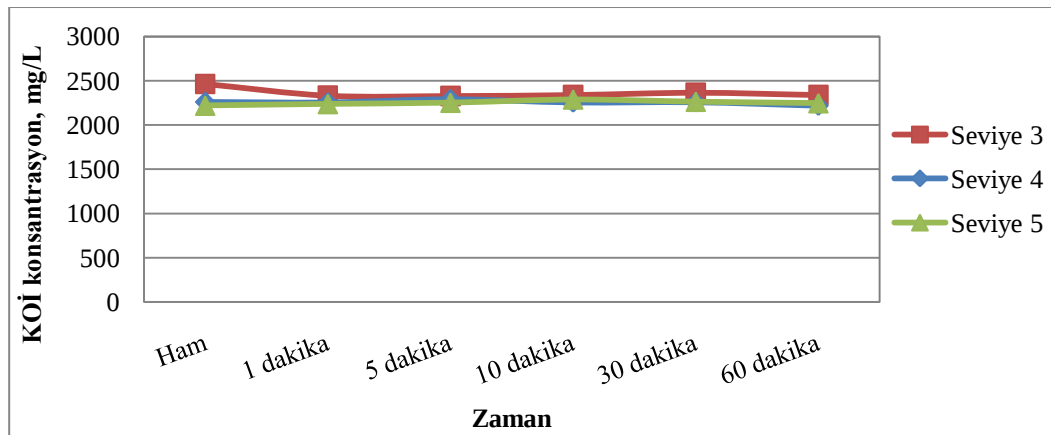
Çizelge 4. 5: Vakıflar Kuyusu KOİ fraksiyonlarının ortalama yüzdesel dağılımı.

X_i	4	S_p	10
X_p	5	S_{s0}	92
S_i	3	X_{s0}	1

KOİ fraksiyonlarının çalışılan üretim atıksuyu için dağılımına göre biyolojik ayrışabilir (çözünmüş ve partiküler birlikte) KOİ miktarı toplam atıksuyun %93'ü kadardır. Geri kalan %7'lik kısmı inert KOİ'yi oluşturmaktadır. Biyolojik arıtma sırasında mikrobiyal metabolitlerden dolayı oluşacak çözünmüş inert miktarı ise yaklaşık %10'dur. Başlangıçta atık içerisindeki çözünmüş inert miktarı da %3 olduğu için biyolojik arıtma ile giderilecek KOİ yüzdesi en fazla %87 olarak hesaplanabilir. Ham atıksuyun toplam KOİ'si 2000 mg/L alınırsa biyolojik arıtma sonrası çıkış akımında çözünmüş KOİ miktarının yaklaşık 260 mg/L olması beklenir.

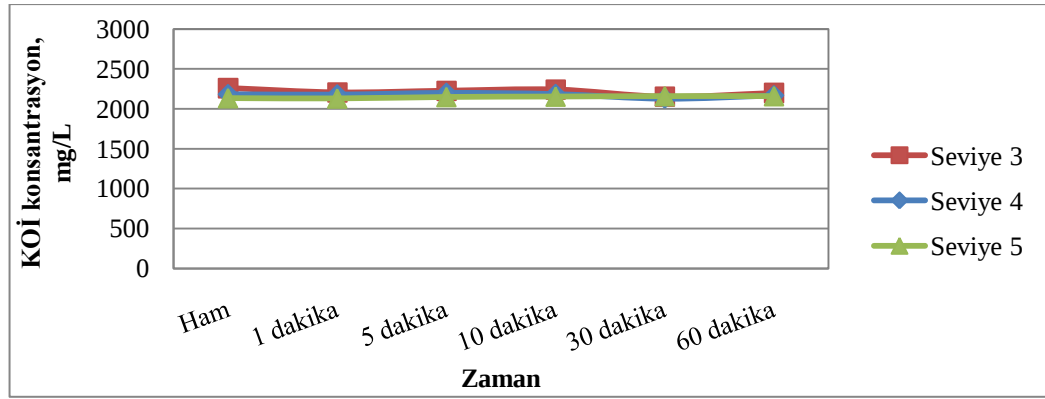
4.1.3. Ön-ozonlama süresinin ve dozunun belirlenmesi

Ön-ozonlama işlemleri için ozon dozunun ve süresinin belirlenmesi amacıyla farklı sürelerde ve ozon dozlarında KOİ ve BOİ konsantrasyonları incelenmiştir. KOİ sonuçları ve BOİ/KOİ oranları sırasıyla Şekil 4. 1 ve Çizelge 4. 6'da verilmektedir.



(a) Toplam KOİ

Şekil 4.1: Üretim atıksuyunun ön-ozonlama etkisiyle zaman ve dozlama bazında değişimi.



(b) Çözünmüş KOİ

Şekil 4. 1: Üretim atıksuyunun ön-ozonlama etkisiyle zaman ve dozlama bazında değişimi (devam).

Şekil 4. 1 incelendiğinde toplam ve çözünmüş KOİ konsantrasyonlarının zaman ve dozaj bazında yüksek miktarda değişim göstermediği görülmektedir. Bunun yanı sıra 10. dakikanın ardından KOİ konsantrasyonunda düşük miktarda bir azalma meydana geldiği gözlenmektedir.

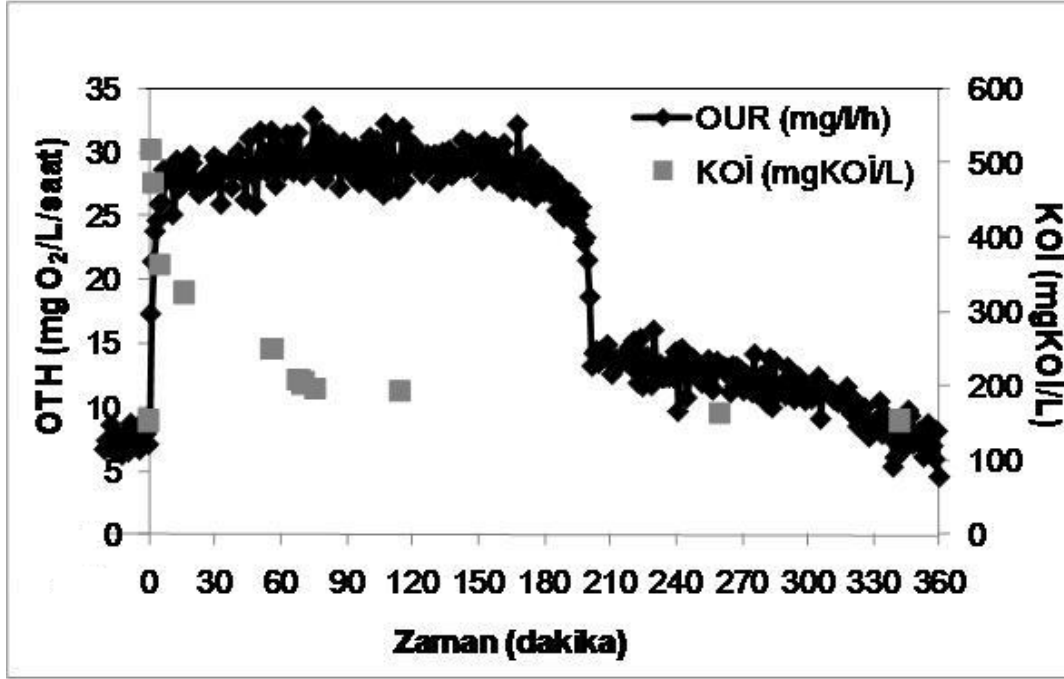
Çizelge 4. 6: Seçilen ozon dozu için BOİ/KOİ oranının zamanla değişimi.

	KOİ Değerleri (mg/L)	BOİ Değerleri (mg/L)	BOİ/KOİ
Ham Su	1996	1454	0,73
1 dakika	1965	1369	0,70
5 dakika	1987	1344	0,68
10 dakika	1972	1262	0,64
30 dakika	1939	1239	0,64
60 dakika	1944	1074	0,55

Çizelge 4. 6 incelendiğinde başlangıç ham su değerinde BOİ/KOİ oranı 0,73 iken zamana bağlı olarak oranın azaldığı görülmektedir. KOİ konsantrasyonları ve BOİ/KOİ oranları incelendiğinde 13 mg*O₃/L/sa konsantrasyona karşılık gelen 3. seviyede 10 dakika süresince ön-ozonlama yapılmasına karar verilmiştir.

4.1.4. Respirometre sonuçları

MBR sistemi için yapılmış olan respirometre deneyi sonucunda elde edilen oksijen tüketim hızları Şekil 4. 2’de verilmektedir.



Şekil 4. 2: MBR sistemine ait oksijen tüketim hızı ve KOİ giderimi sonuçları.

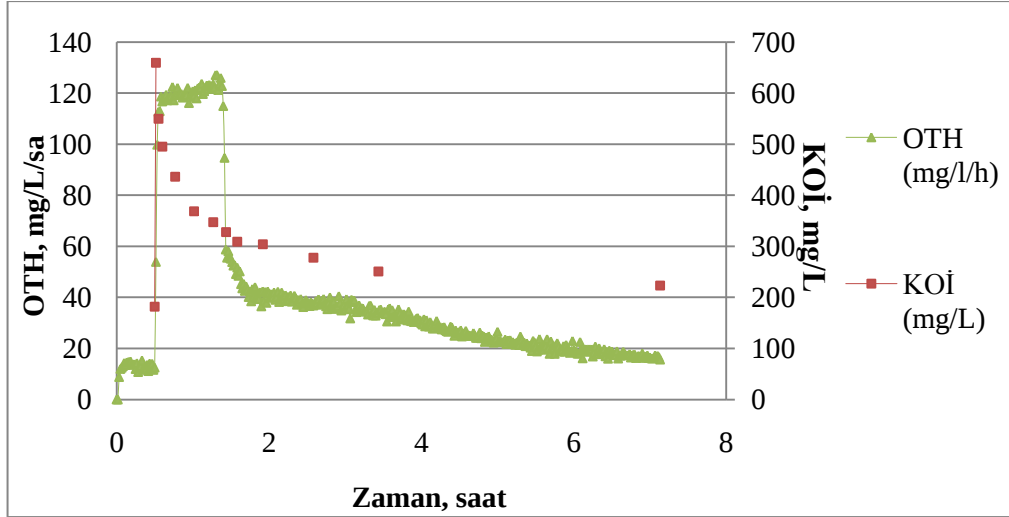
Şekil 4. 2 incelendiğinde, KOİ giderim verimlerinden görüleceği gibi, ilk 15 dakika içerisinde yaklaşık %60 ve 2 saat sonunda %78 giderim elde edilmiştir. OTH profilinden görüldüğü üzere, OTH'ın yüksek olduğu ilk 210 dakika kolay ayrışan organik madde giderimine ve sonrasındaki 150 dakika yavaş ayrışan organik madde giderimine karşılık gelmektedir. MBR sisteminde aklime edilen mikroorganizma tarafından, 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 ve Heterotrofik içsel solunum hızları hesaplanmıştır (Çizelge 4. 7).

Çizelge 4. 7: OTH profilleri doğrultusunda hesaplanan parametreler (20 °C).

Parametre	Birim	MBR Çamuru	Literatür
Heterotrofik dönüşüm oranı, Y_H	gKOİ/gKOİ	0,89	0,40-0,85
Heterotrofik içsel solunum hızı, b_H	gün ⁻¹	0,05	0,10-0,25

Respirometrik incelemeler MBR sisteminin sistematığının oturmasının ardından tekrar edilmiştir. Deney sonucunda elde edilen OTH-KOİ grafiği ve heterotrofik dönüşüm oranları sırasıyla Şekil 4. 3 ve Çizelge 4. 8'de verilmektedir.



Şekil 4. 3: MBR sistemine ait oksijen tüketim hızı ve KOİ giderimi sonuçları.

Şekil 4. 3 incelendiğinde ilk 15 dakika içerisinde yaklaşık %35'inin ve 65 dakika içerisinde yaklaşık %45'inin giderildiği görülmektedir. OTH profili inlenediğinde ilk 85 dakika içerisinde kolay ayrılan organik maddele gideriminde ve sonrasındaki 165 dakika içerisinde yavaş ayrılan organik madde giderimine karşılık gelmektedir. Gerçekleştirilen ikinci respirometre deneyinde de yaklaşık 6 saatlik sürenin sonunda, üretim atıksuyunun tamamen giderildiği görülmektedir.

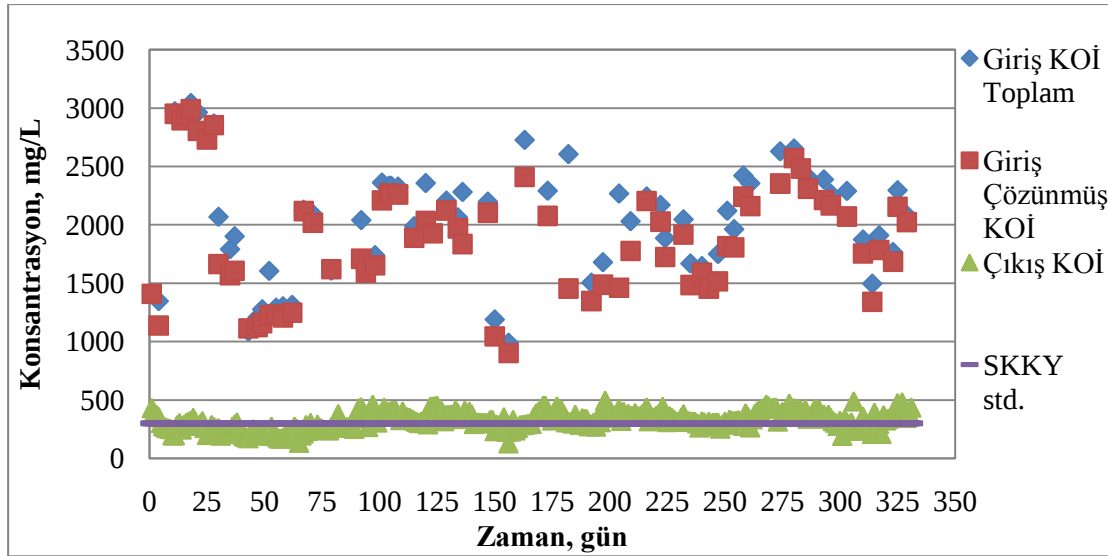
Çizelge 4. 8: OTH profilleri doğrultusunda hesaplanan parametreler-2 (20 °C).

Parametre	Birim	Respirometre sonucunda hesaplanan değer	Günlük KOİ beslemesi sonucu hesaplanan değer
Heterotrofik dönüşüm oranı, Y_H	gKOİ/gKOİ	0,56	0,67

Çizelge 4. 8 incelendiğinde respirometre sonucunda ve günlük KOİ yüklemesi sonucunda hesaplanan heterotrofik dönüşüm oranlarının sırasıyla 0,56 ve 0,67 gKOİ/gKOİ olduğu ve birbirine yakın çıktığı görülmektedir.

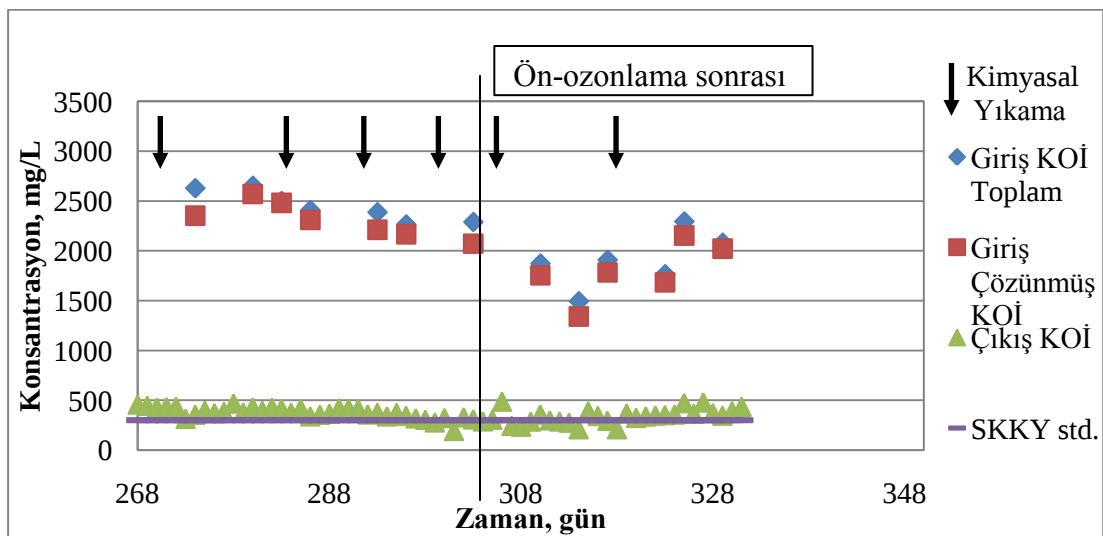
4.1.5. KOİ Giriş-Çıkış Konsantrasyonları

Şekil 4. 4'de, MBR reaktörüne beslenen KOİ ve çıkış KOİ konsantrasyonlarının değişimi verilmiştir.



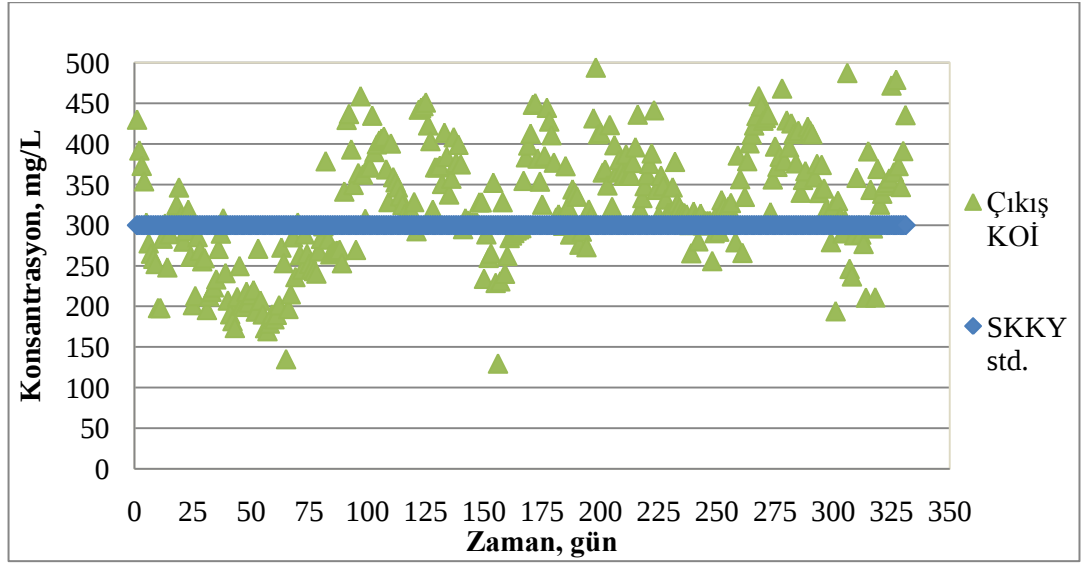
Şekil 4. 4: MBR sistemi KOİ konsantrasyonları.

Literatür çalışmalarında, üretim atıksuyuna ait karakterizasyon değerleri incelendiğinde bölgesel ve mevsimsel değişiklikler meydana geldiği görülmüştür. Yapılan bu çalışma kapsamında da karakterizasyon sonuçları değerlendirildiğinde aynı değişkenlik gözlenmiştir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak, Şekil 4. 4 incelendiğinde giriş atıksuyu KOİ değeri 1000-3000 mg/L konsantrasyon aralığında, tüm çıkış konsantrasyonlarının ise 500 mg/L'nin altında olduğu görülmektedir. Şekil 4. 5'te 30 günlük çamur yaşlarında ham su ve ön-ozonlama uygulamasının ardından KOİ giriş-çıkış konsantrasyonlarındaki değişim ve Şekil 4. 6'de çıkış KOİ konsantrasyonu daha detaylı olarak verilmektedir.



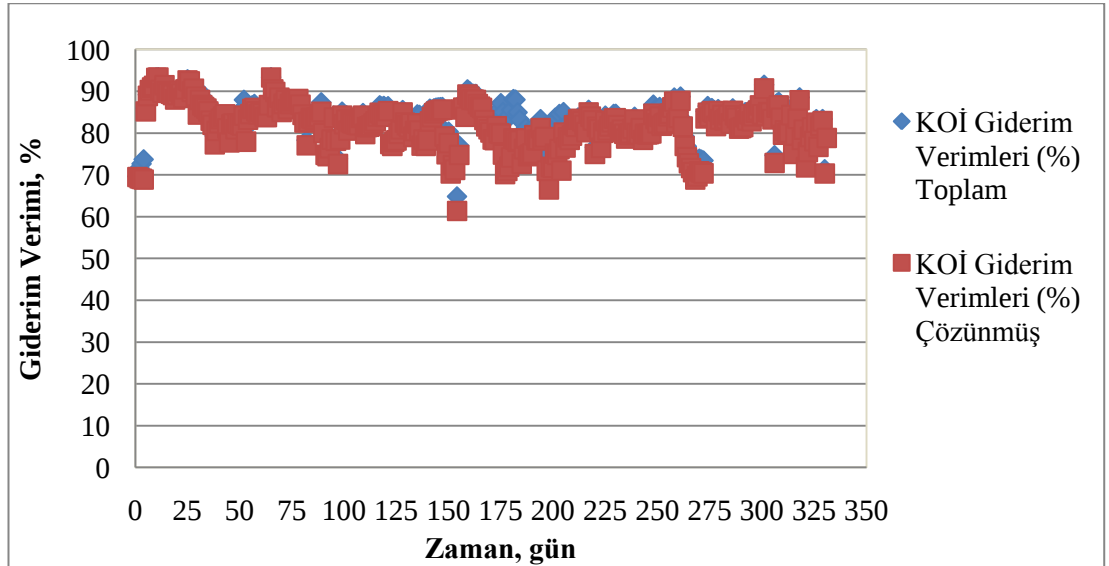
Şekil 4. 5: 30 günlük çamur yaşı süresince ham su ve ön-ozonlama uygulamasının ardından giriş ve çıkış KOİ konsantrasyonlarının detaylı karşılaştırması.

Şekil 4. 5 incelendiği takdirde ön-ozonlamanın çıkış KOİ konsantrasyonu yönünde etkin bir iyileşme gerçekleştirmediği görülmektedir.



Şekil 4. 6: MBR sistemi çıkış konsantrasyonu- SKKY std. karşılaştırması.

Şekil 4. 6 incelendiğinde çıkış KOİ konsantrasyonunun en yüksek yaklaşık 490 mg/L ve ortalama yaklaşık 320 mg/L olarak hesaplanmaktadır. Bu durum sonucunda, genel ortalama göz önünde bulundurulduğunda KOİ çıkış konsantrasyonlarının 2 saatlik kompozit numune standardını yüksek oranda sağladığı görülmektedir. Şekil 4. 7’de sistemdeki KOİ giderim performansı yüzde cinsinden verilmektedir.



Şekil 4. 7: MBR sisteminde KOİ giderimverimleri yüzdesi.

Şekil 4. 7 incelendiğinde en düşük KOİ giderim veriminin toplam ve çözünmüş KOİ parametresi için sırasıyla % 65 ve %61’dir. Benzer şekilde en yüksek giderim

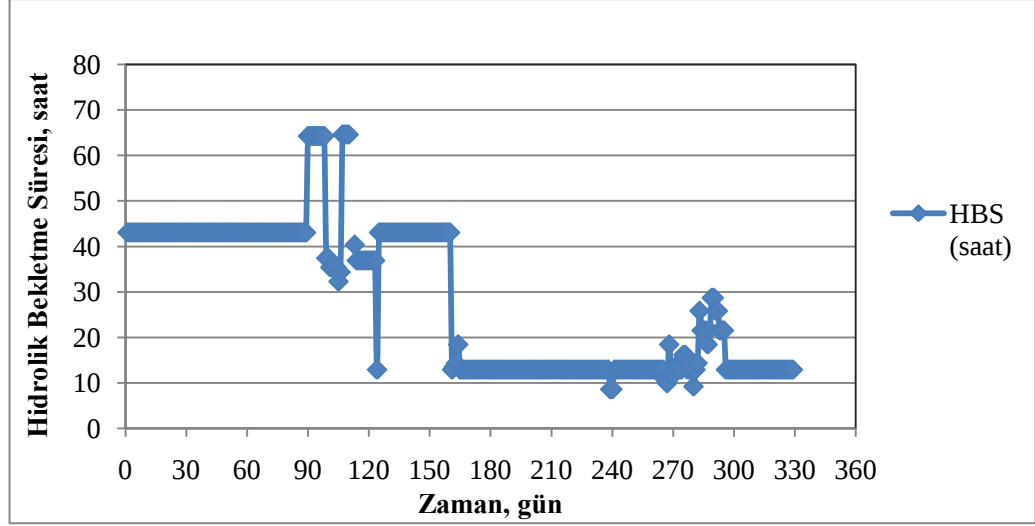
verimleri hem toplam hem de çözünmüş KOİ parametresi için %93'tür. Ortalamada ise sırasıyla %84 ve %82'lik bir giderim elde edilmesi söz konusudur.

MBR sistemi işletilirken süzüntü suyunda yapılan KOİ ölçümünün yanı sıra, biyoreaktör içerisinde de KOİ konsantrasyonu ölçülmüştür. Böylelikle membran filtrasyonun ve üzerinde oluşan kek tabakasının arıtma giderimine etkisi incelenmesi amaçlanmıştır. Çizelge 4. 9'da biyoreaktör içerisinde ve membran çıkışında ölçülmüş KOİ konsantrasyonları ile toplam ve çözünmüş KOİ giderim verimleri verilmektedir.

Çizelge 4. 9: MBR sisteminde reaktör içi ve süzüntü KOİ konsantrasyonlarının karşılaştırılması.

Gün	KOİ konsantrasyonu (mg/L)			Giderim Verimi (%)	
	Biyoreaktör içi toplam	Biyoreaktör içi çözünmüş	Membran çıkışı	Toplam	Çözünmüş
209	434	375	361	17	4
234	646	573	321	50	44
241	442	421	309	30	27
244	515	490	300	42	39
251	502	481	292	42	39
255	493	416	323	35	22
256	526	520	327	38	37
262	594	581	335	44	42
272	964	960	436	55	55
274	898	681	356	60	48
276	914	899	372	59	59
280	1173	1147	429	63	63
286	1497	1481	340	77	77
293	1300	1260	375	71	70
308	340	265	240	31	10
328	870	510	370	57	26
330	925	876	436	53	50

Çizelge 4. 9 incelendiğinde KOİ gideriminin en düşük %4 ve en yüksek %77 oranında membran yüzeyinde gerçekleştiği görülmektedir. Bu durumda, bu değişkenliğin sebebini ortaya koymak için incelenmesi gereken bir diğer değişken hidrolik bekletme süresidir (HBS) (Şekil 4. 8).

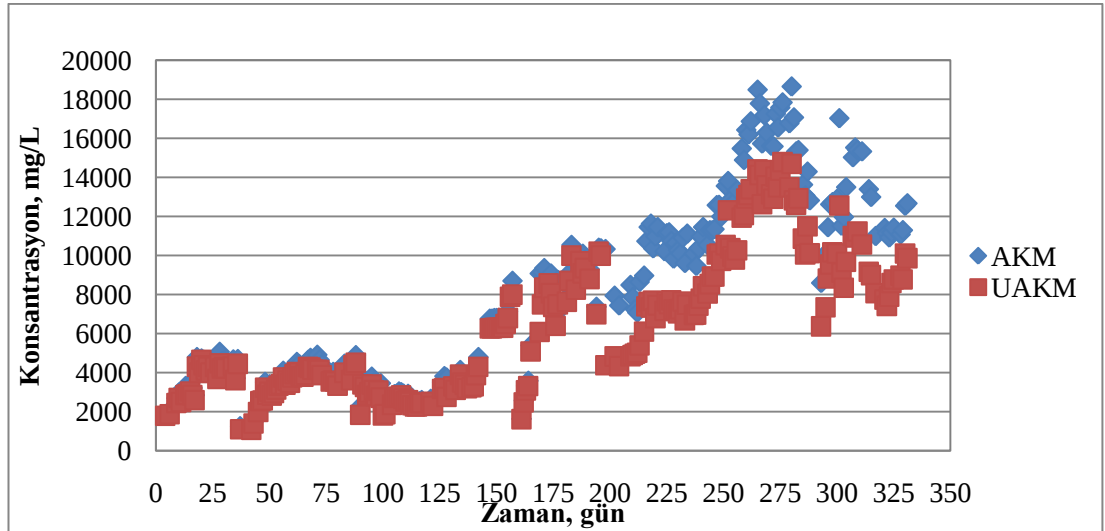


Şekil 4. 8: MBR sistemindeki HBS.

Şekil 4. 8 incelendiğinde, Çizelge 4. 9’da analizi yapılan günlerde HBS’nin eşit olduğu görülmektedir. Ancak giriş KOİ konsantrasyonları incelendiğinde, 270. güne dek KOİ konsantrasyonunun yükseldiği görülmektedir (Şekil 4. 4). Bu durumda, reaktör içerisindeki KOİ miktarının yükselmesine karşılık çıkış konsantrasyonunda bir değişkenlik olmamasının sebebinin, membran yüzeyinde birikmiş olan biyokütle tarafından da arıtma işleminin devam etmesi ve bir miktar kirleticinin hem biyokütle tarafından hem de membran tarafından meydana gelen tutulmadan olduğu söylenebilir.

4.1.6. Sistem içerisindeki AKM ve UAKM konsantrasyonları

Şekil 4. 9’te MBR-1’e ait AKM ve UAKM konsantrasyonları verilmiştir.



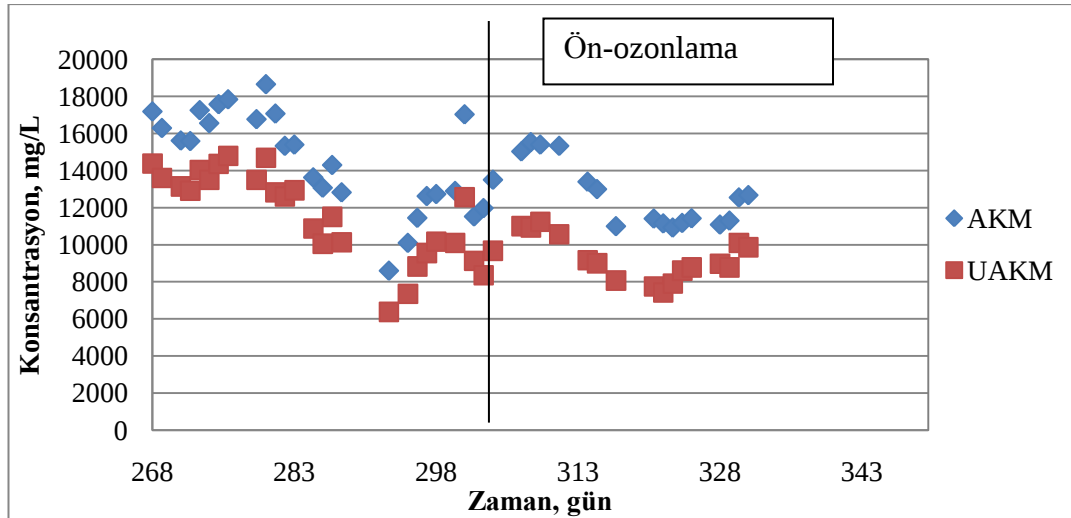
Şekil 4. 9: MBR sistemi AKM ve UAKM konsantrasyonları.

Şekil 4. 9 incelendiğinde AKM ve UAKM konsantrasyonlarının sabit bir değerde kalmadığı, bazı bölgelerde ani azalmalar meydana geldiği görülmektedir. Sistemde meydana gelen teknik ve otomasyon aksaklıklarından dolayı reaktör içerisindeki biyokütlenin canlılığını yitirdiği dönemlerde MBR sistemine, üretim atıksuyu ile beslenen kesikli reaktörlerde geliştirilen biyokütle ilave edilmiştir.

MBR sisteminin devreye alınmasının ardından ilk 30 günlük dönemde biyokütle konsantrasyonu en yüksek 4000–5000 mg/L konsantrasyon aralığına ulaşmıştır. Meydana gelen teknik ve otomasyon aksaklıklarının ardından sisteme yeniden çamur ilave edilmiş ve tekrar aynı biyokütle konsantrasyonu aralığına ulaşılmıştır.

MBR sistemlerin en önemli avantajlarından birisi, yüksek biyokütle konsantrasyonu ile işletilebilmeleridir. Bu nedenle MBR sisteminin biyokütle konsantrasyonunun 10000 mg/L'nin üzerinde tutulması hedeflenmiştir. Bu konsantrasyona ulaşmak amacıyla sisteme kesikli reaktörlerden çamur (biyokütle) ilavesi yapılmış ve süzöntü miktarı başlangıçta günlük 3 L iken 10 L'ye arttırılmıştır.

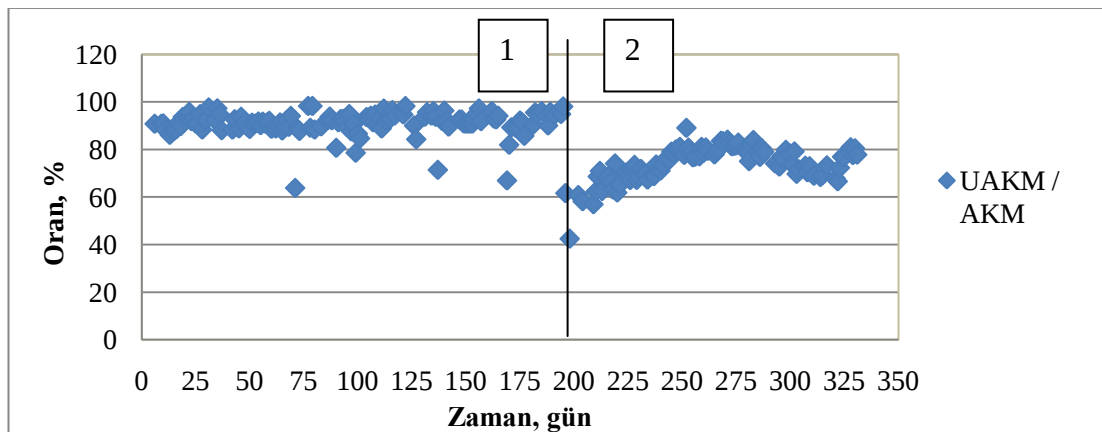
240. ve 250. günler arasında süzöntü miktarı yükseldiğinden biyokütle konsantrasyonunda ani artış gözlenmiştir. Membranlara vakum uygulanması sonucunda süzöntü elde edilmektedir ve bu esnada basınç eksi (-) değerleri göstermektedir. Pompa, basıncın (-) olduğu en düşük pompa gücünde çalıştırılmasına rağmen, sistemden çıkmış olan süzöntü miktarı hedeflenenin %50'sinden daha fazla olmuştur (15 L/gün'ün üzerinde). Süzöntü miktarının artması ile 800 adet olan fiber sayısı 400'e indirilerek sistem çalışmasına devam edilmiştir. Sistemdeki bu değişikliğin sebebinin biyoreaktör içerisindeki partikül boyut dağılımının değişmiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4. 10'de 30 günlük çamur yaşı süresince AKM ve UAKM konsantrasyonlarındaki değişimler detaylı olarak verilmektedir.



Şekil 4. 10: 30 günlük çamur yaşı süresince ham su ve ön-ozonlama uygulamasının ardından AKM ve UAKM konsantrasyonlarının detaylı karşılaştırması.

Şekil 4. 10 incelendiğinde ön-ozonlama işleminin uygulamadığı ilk 30 günlük çamur yaşı periyodunda AKM konsantrasyonunun 16000-18000 mg/L civarında, ön-ozonlama işleminin uygulandığı ikinci 30 günlük çamur yaşı periyodunda ise AKM konsantrasyonu başlangıçta 16000 mg/L civarında iken 12000 mg/L dolaylarına dek azaldığı görülmektedir. AKM konsantrasyonunda gelen ani düşüşün nedeni olarak ön-ozonlama işlemi sonrasında atıksu içerisinde kalan serbest radikallerin mikroorganizmaları etkilemesi olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4. 11’de MBR sistemine ait UAKM/AKM oranları verilmektedir.



Şekil 4. 11: MBR sistemi, AKM ve UAKM oranları.

Şekil 4. 11 incelendiğinde 197. günde sistemde oluşan köpürme problemi sonucunda biyokütle kaybı meydana gelmiştir. Aynı tarihler göz önünde bulundurularak Şekil 4. 9 incelendiğinde UAKM konsantrasyonunun yaklaşık 10000 mg/L’den yaklaşık 4000 mg/L konsantrasyonuna kadar düşmüştür. Karşılaşılan bu sorun sonrasında

tekrar stok reaktörden çamur eklenerek sistem işletmesine devam edilmiştir. Ancak bu dönemden sonra UAKM/AKM oranında yüksek bir azalma meydana gelmektedir, bu sebeple UAKM/AKM oranları incelenirken işletme süresi iki ayrı periyoda bölünmüştür. Çizelge 4. 10'te UAKM/AKM oranlarının en yüksek, en düşük ve ortalama değerleri verilmektedir.

Çizelge 4. 10: MBR sisteminde UAKM/AKM oranları en düşük, en yüksek ve ortalama değerleri.

Oran	1. Bölge	2. Bölge	Genel Ortalama
En yüksek	98	89	89
En düşük	64	42	69
Ortalama	91	74	79

Çizelge 4. 10 incelendiğinde, sistemde sorun meydana gelmeden önce UAKM/AKM oranının 2. Bölgeden daha yüksek olduğu görülmektedir. Örneğin UAKM/AKM oranı 1. Bölgede en yüksek %98 iken 2. Bölgede bu oran %89'a düşmüştür. Benzer şekilde en düşük UAKM/AKM oranı %64'ten %42'ye ve ortalama değer ise %91'den %74'e düşmüştür. Ancak genel ortalama incelendiğinde en yüksek, en düşük ve ortalama değerler sırasıyla %89; %69 ve %79 olarak görülmektedir.

4.1.7. Biyolojik arıtma çıkışında toplam kjeldahl azotu (TKN) ve toplam fosfor (TP) kontrolü

Çalışılan atıksuyun karakteristiğinden ötürü biyolojik sisteme verilmeden önce verilmekte olan besi elementlerinin fazlalığının denetlenmesi açısından arıtma çıkışından alınan numunelerde (Çizelge 4. 11) TP ve TKN konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla analizler yürütülmüştür.

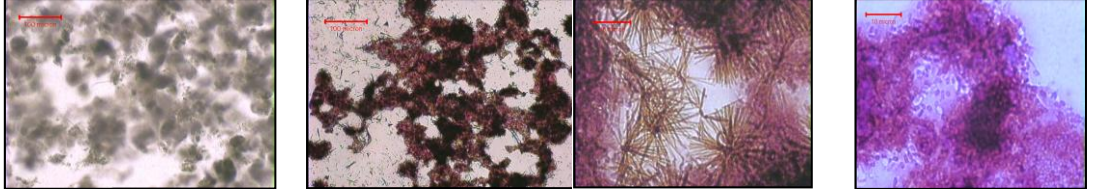
Çizelge 4. 11: Arıtma çıkışında TP ve TKN konsantrasyonları.

Gün	Toplam Fosfor (mg/L)	TKN (mg/L)
300	<0,1	5
306	<0,1	5
312	<0,1	3
315	<0,1	10
319	<0,1	9
322	<0,1	4
330	<0,1	3

Yapılan analizler sonucunda, çıkış TP ve TKN konsantrasyonlarının SKKY standardını sağladığı görülmüştür.

4.1.8. Mikrobiyolojik incelemeler

MBR sisteminde çeşitli dönemlerde alınan numunelerde mikrobiyolojik incelemeler yapılarak çamur karakterindeki değişimler gözlemlenmiştir.



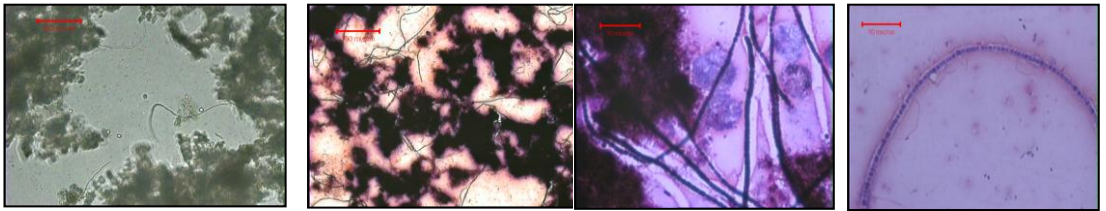
(a) 279. gün alınan numuneler.



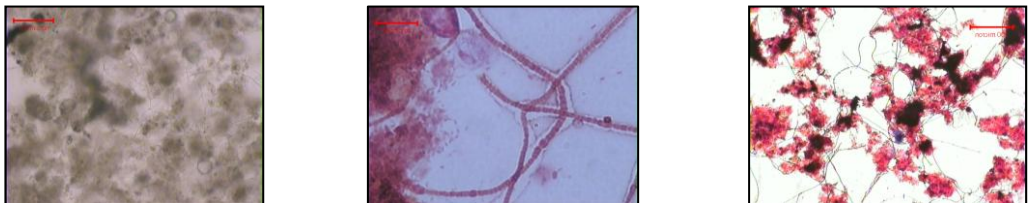
(b) 286. gün alınan numuneler.



(c) 292. gün alınan numuneler.



(d) 293. gün alınan numuneler.



(e) 300. gün alınan numuneler.

Şekil 4. 12: MBR sisteminden farklı zamanlarda alınan numunelerde yapılan mikrobiyolojik incelemeler.

279. günde alınan numunelerde, serbest silli protozoalar çok miktarda görülmüştür. Flok renkleri koyu ve sayıları fazladır. Yıldızlı (radial) yapılara rastlanmıştır. Bu yapıların çok büyük ve çok küçük boyutlarda olduğu belirlenmiştir.

286. günde alınan numunelerde, dönemsel olarak filamentli bakterilerin yoğunlaştığı gözlenmiştir.

292. günde alınan numunelerde, flokların çok gevşediği, filamentlerin çok sayıda olduğu ve büyük flokların dağıldığı görülmüştür. Protozoaya rastlanmamıştır. Ayrıca alınan ilk numunelerde görülen yıldızlı yapılara rastlanmamıştır. Flok yapısından bağımsız bakteriler görülmüştür.

293. günde alınan numunelerde yapılan incelemelere göre flokların gevşekleştiği, silli protozoaların ve filamentlerin sayıca arttığı tespit edilmiştir. Boyama sonrasında ise flokların küçüldüğü ve dağınıklaştığı belirlenmiştir.

300. günde alınan numunelerde filamentlerin sayısı oldukça fazladır. Ayrıca çok sayıda protozoa görülmüştür. Filamentlerin atıksuyun değişken karakterine bağlı olarak artması mümkündür.

4.1.9. Yağ-gres konsantrasyonu

Şekil 4. 14'da MBR sistemi giriş-çıkış yağ-gres konsantrasyonlarındaki değişim verilmiştir.

Çizelge 4. 12: MBR yağ-gres konsantrasyon değişimleri ve giderme verimi

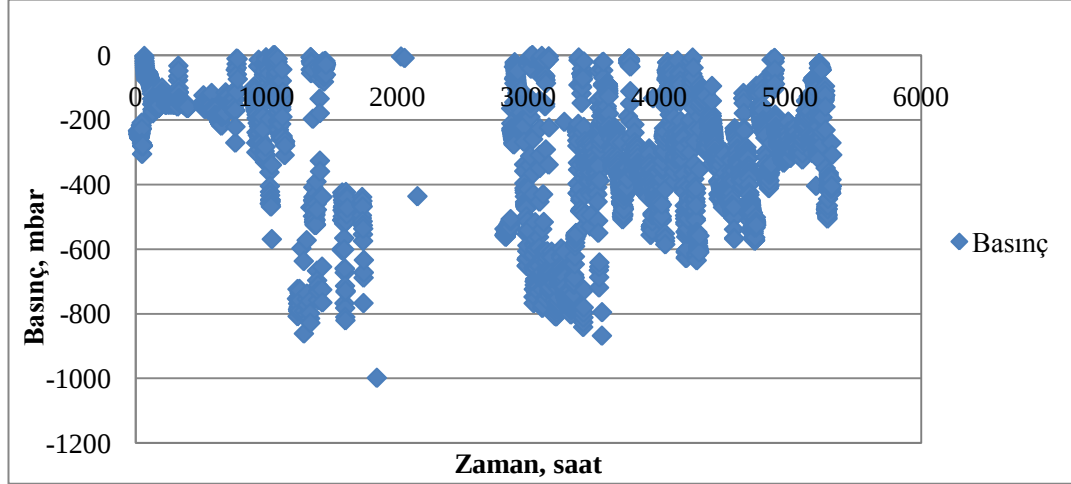
Zaman	Giriş yağ-gres konsantrasyonu (mg/L)	Çıkış yağ-gres konsantrasyonu (mg/L)	Giderim verimi (%)
110. gün	36	11	69
113. gün	31	13	59
121. gün	47	7	85
160. gün	39	12	69
188. gün	50	13	74
223. gün	42	15	63
248. gün	40	12	69

MBR sisteminde giriş yağ-gres konsantrasyonlarının, karakterizasyon sonuçlarına nazaran daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi petrol ve doğalgaz üretim kuyusundan alınan üretim atıksuyunun MBR sisteminde, besleme tankına alınmasının ardından üzerindeki yağ tabakasının uzaklaştırılmasıdır. Çizelge 4. 12

incelendiğinde, yağ-gres giderme veriminin yaklaşık % 60 ile %85 aralığında değiştiği görülmektedir.

4.1.10. Basınç değişim grafikleri

Şekil 4. 13’de MBR sisteme ait basınç değişim grafiği verilmektedir.



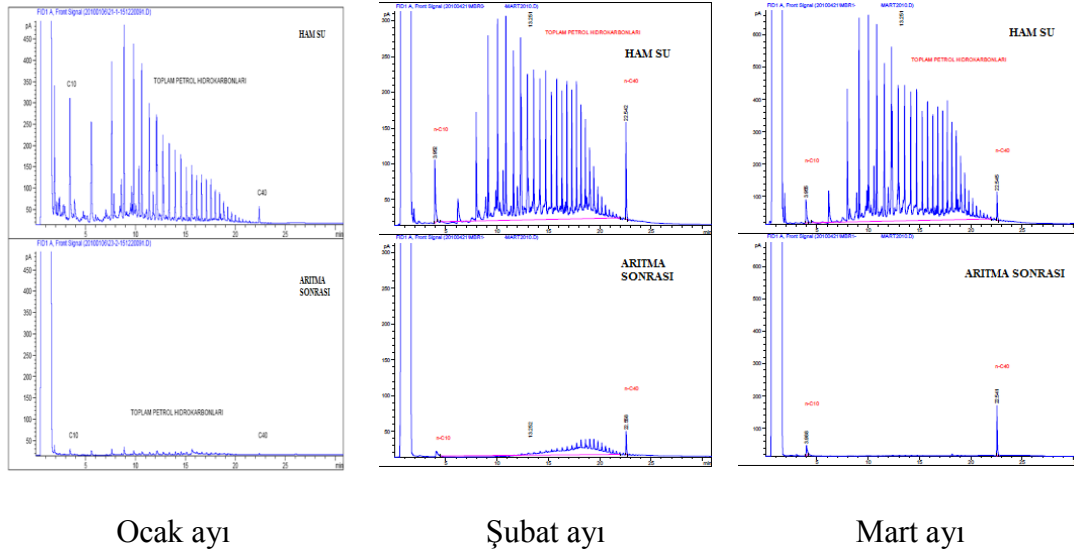
Şekil 4. 13: MBR sistemi basınç değişim grafiği.

Şekil 4. 13’de 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 incelendiğinde ilk 1200 saatlik kısımda basınç değerlerinin ortalama -200 mbar civarında olduğu görülmektedir. Basınç değerlerindeki değişikliğin sebebi yapılan geri yıkamalar ve kimyasal yıkamalar sonucunda membranların temizlenmiş olmasıdır. Membran basıncı -500 mbar mertebesine indiğinde ya da süzüntü miktarı istenilen miktarlara ulaşmadığında membran biyoreaktör dışarısına alınarak kimyasal yıkamalar yapılmıştır.

4.1.11. TPH dağılım grafikleri

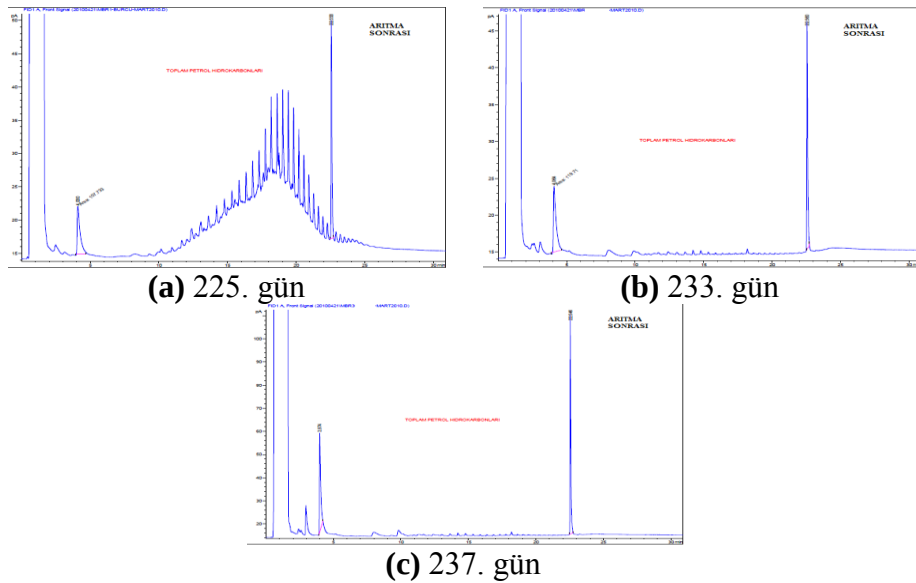
Üretim atıksuyunda giderilmesi gerekli olan bir diğer önemli parametre ise “Toplam Petrol Hidrokarbonları”dır. Analizler süzüntü tankında uzun süreli toplanan kompozit numunelerle yapılmıştır. Şekil 4. 14’da TPH dağılım grafiklerinin giriş

ham atıksu ile karşılaştırmaları ve Şekil 4. 15’da ise MBR çıkış suyunda elde edilen TPH dağılım grafikleri yer almaktadır.



Şekil 4. 14: Üretim atıksuyunun MBR arıtılması ile TPH gideriminin ham su ve arıtma sonrasındaki karşılaştırması (aylık).

Ham üretim atıksuyunun ve MBR sisteminde arıtılması sonrası alınan numunelerde TPH dağılımları karşılaştırılmalı olarak incelendiğinde, MBR’de arıtma sonrasında TPH dağılımlarında önemli bir giderim elde edilmiştir. 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 dağılımının arıtma sonrasında yüksek miktarda azalma gösterdiği görülmüştür.



Şekil 4. 15: MBR arıtma sonrası TPH dağılım grafikleri.

Şekil 4. 15 incelendiğinde tüm dağılım piklerinde azalma olduğu görülmektedir. En yüksek pik, Şekil 4. 15-a’da gözlenmesine rağmen, ham atıksu pikleri incelendiğinde bu değerin oldukça düşük olduğu görülmektedir.

Çizelge 4. 13: Üretim atıksuyuna ait ham ve arıtma sonrası TPH konsantrasyonları ve TPH giderim verimleri.

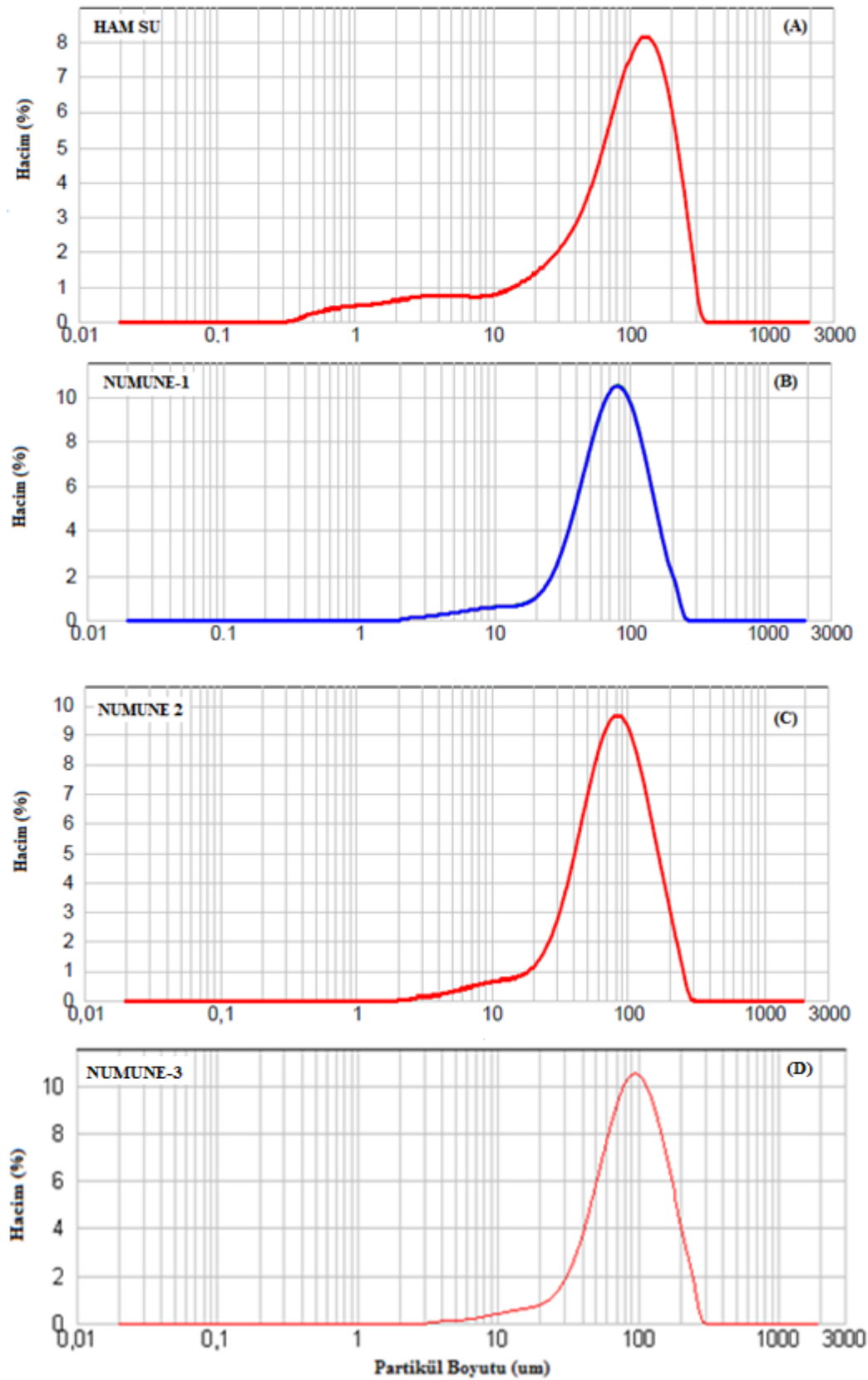
Gün	Giriş Konsantrasyonu (ppm)	Çıkış Konsantrasyonu (ppm)	Giderim Verimi (%)
225. gün		185	82
233. gün	1030	<8	99
237.gün		<8	99
245.gün	2210	<8	99

Çizelge 4. 1 incelendiğinde 225. gün ölçümü yapılan çıkış numunesi haricinde tüm numunelerde %99 oranında bir giderim verimi elde edilmiştir. 225. gün numunesinde ise %82 oranında giderim elde edilmiştir.

4.1.12. Partikül boyut dağılımı analizi

Şekil 4. 16’de ham su ve MBR sisteminde yapılmış olan partikül boyut dağılımı analizlerine ait grafikler verilmiştir.

Analiz sonuçları incelendiğinde ham su içerisindeki partiküllerin ortalama boyut değeri 90 µm; membran biyoreaktör içerisindeki mikroorganizmaların ortalama boyut değeri ise ilk alınan numunede 73 µm, ikinci numunede 76 µm ve üçüncü numunede 89 µm’dir. Yapılan analizler sonucunda ilerleyen dönemle birlikte partikül boyutunun arttığı ve buna bağlı olarak membran tıkanmasında azalma gözlenmiştir.



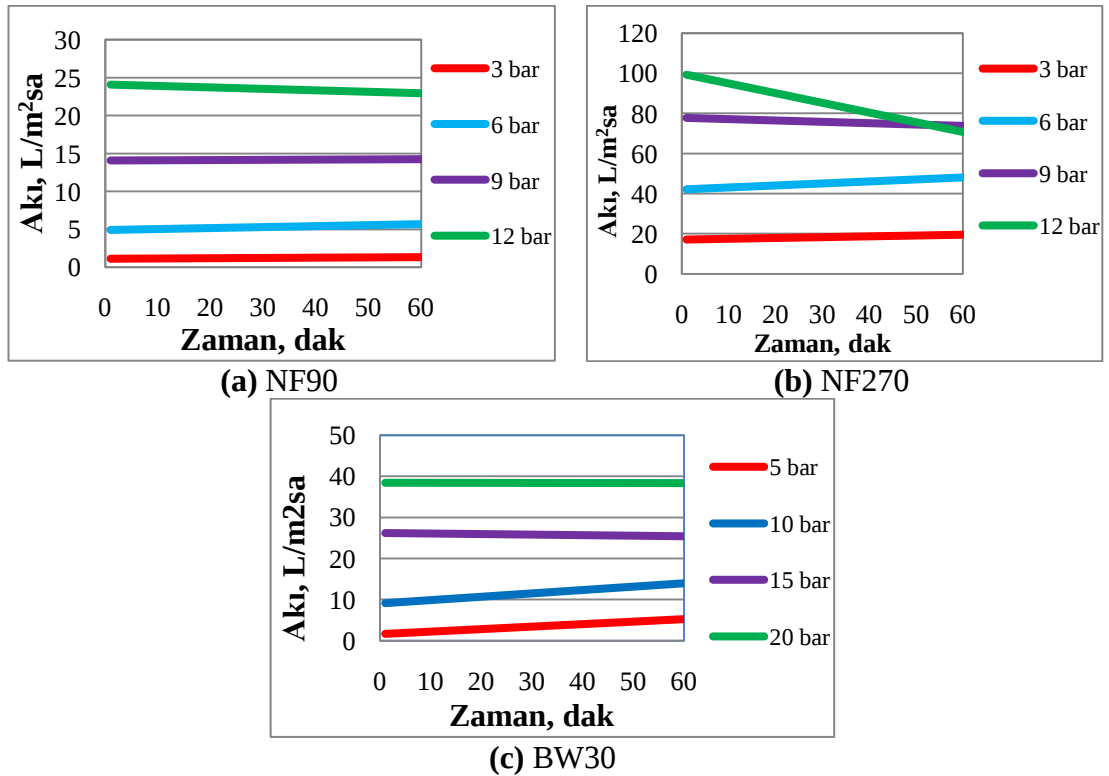
Şekil 4. 16: Üretim atıksuyunda ve MBR sisteminde partikül boyut dağılımı analizi grafikleri.

4.2. Yüksek Basıncılı Sistemde Elde Edilen Arıtma Sonuçları

MBR sisteminde ön arıtmaya tabi tutulan üretim atıksuyu, sonrasında nanofiltrasyon ve ters osmoz membranları kullanılmıştır. Çalışma kapsamında membranlara ait akı, iletkenlik ve KOİ değerleri incelenmiştir. Yüksek basınçlı membran sisteminde, çalışılan her bir membranda, farklı basınçlar altında 60 dakika boyunca deneyler sürdürülmüştür. NF membranlarında 3-6-9-12 bar basınçlarında çalışılırken TO membranında 5-10-15-20 bar basınçlarında çalışılmıştır.

4.2.1. Akı değerleri

Şekil 4. 17’te çalışılan membranlara ait akı değişim grafikleri verilmektedir.



Şekil 4. 17: Çalışılan membranlara ait basınca bağlı akı değişim grafikleri.

Şekil 4. 17 incelendiğinde, en yüksek akının her işletme basıncı için NF90 membranından elde edildiği gözlenmiştir. Membran yüzeyindeki tıkanmaya bağlı olarak akının zamanla düşmesi beklenirken, NF90 membranında 6 barda, NF270 membranında 3 ile 6 barda ve BW30 membranında 5 ile 10 barlık işletme basınçlarında akının arttığı görülmektedir. Akının bu basınçlarda artma sebebi sistemin zamanla sıcaklık artışına uğrayıp membran geçirgenliğinin artmasıdır. En yüksek akı değerlerine sahip NF270 membranı incelendiğinde, her bir basınç yükseltme kademesinde akının da arttığı görülmektedir. 3-6 ve 9 bar basınçlarında

yapılan çalışmalarda 60 dakika süresinde, akı miktarında yüksek bir değişiklik görülmezken 12 bar basıncında çalışılırken akı miktarı başlangıç anından 60 dakikalık işletme süresi sonuna dek %30'luk bir düşüş göstermiştir. Akı değerleri göz önüne alındığında NF270 membranının en etkin membran olduğu görülmektedir.

4.2.2. İletkenlik değerleri

Yüksek basınçlı membran sisteminde iletkenlik değerleri, ham atıksu membran hücrelerine girmeden önce ve arıtılmış su membran hücresinin çıkışında ölçülerek elde edilmiştir. Çizelge 4. 14'da iletkenlik giriş-çıkış değerleri ve giderim verimleri verilmektedir.

Çizelge 4. 14: İletkenlik giriş-çıkış değerleri ($\mu\text{S}/\text{cm}$) ve giderim verimleri (%).

Membran	İşletme Basınçları (bar)	İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		Giderim Verimleri (%)
		Giriş	Çıkış	
NF 90	3	12730	10980	14
	6	12780	9450	26
	9	12930	4490	65
	12	13405	1270	91
NF 270	3	13545	11115	18
	6	13620	10055	26
	9	13910	9185	34
	12	14100	8470	40
TO BW30	5	12890	3915	70
	10	13100	2565	80
	15	13325	550	96
	20	13980	345	98

Çizelge incelendiğinde iletkenlik parametresinde en yüksek giderim verimi %98 ile BW30 membranı ile 20 barda yapılan çalışmada elde edilmiştir. NF270 membranı ile yapılan çalışmalarda ise en düşük giderim verimleri elde edilmiştir. BW30 membranı ile yapılan çalışmalarda en düşük işletme basıncında dahi %70'lik bir giderim verimi elde edilmiştir.

4.2.3. KOİ konsantrasyonları

Çizelge 4. 15’de farklı basınçlarda ve farklı membran türlerinde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen KOİ konsantrasyonları ve giderim verimleri verilmektedir.

Çizelge 4. 15: Çalışılan membran türlerinin farklı basınçlardaki KOİ konsantrasyonları (mg/L) ve giderim verimleri (%).

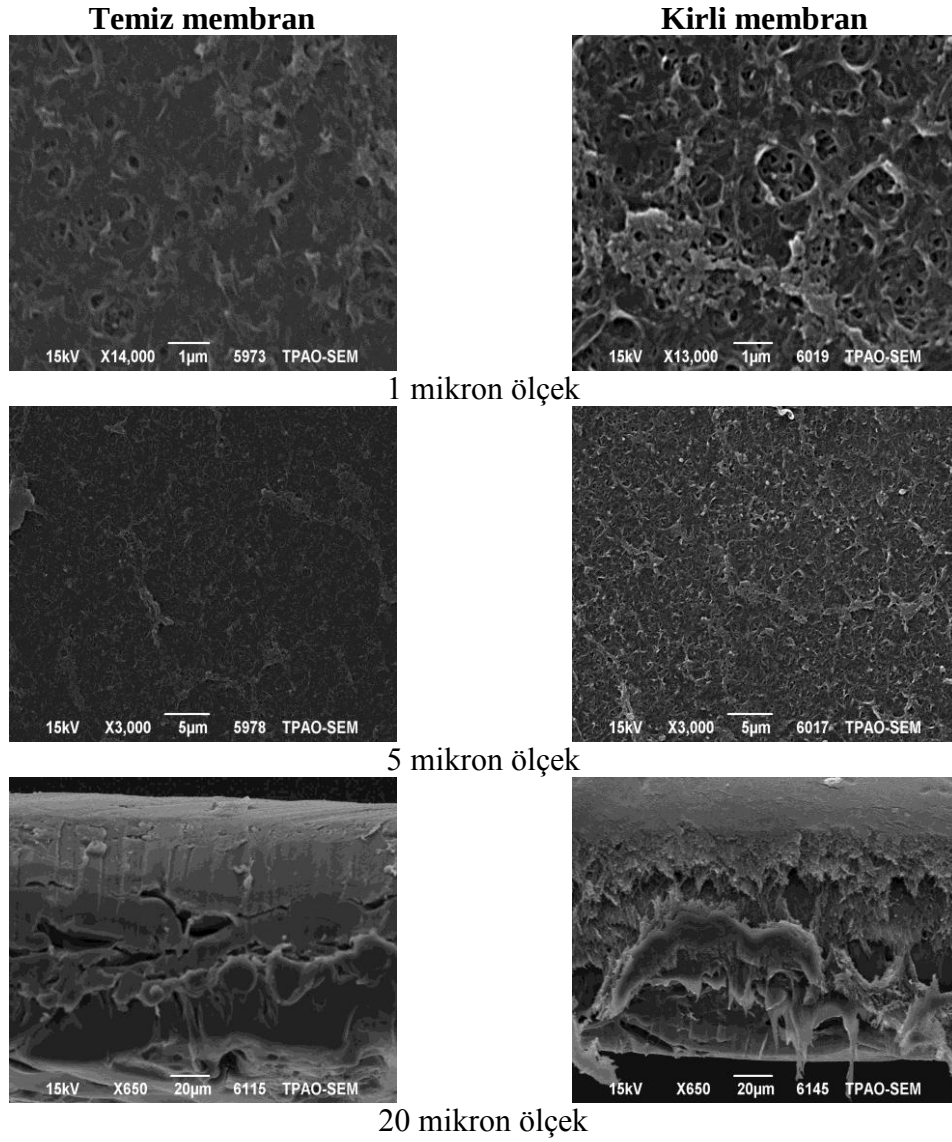
Membran	İşletme Basınçları (bar)	KOİ (mg/L)	Giderim Verimleri (%)
Ham Su		370	
NF90	3	250	33
	6	135	63
	9	65	83
	12	20	95
Ham Su		300	
NF270	3	110	64
	6	95	69
	9	70	77
	12	50	83
Ham Su		400	
TO BW30	5	260	35
	10	85	78
	15	45	89
	20	35	91

Çizelge 4. 15 incelendiğinde NF90 ve BW30 membranlarının en düşük işletme basınçları altında sırasıyla %33 ve %35 mertebesinde giderim verimi elde edilirken, aynı şartlar altında NF270 membranı için elde edilen değer %64’tür. En yüksek işletme basınçları incelendiğinde ise NF90 ve BW30 membranlarında sırasıyla %95 ve %91 giderim verimi gözlenirken, NF270 membranında %83 mertebesinde giderim verimi elde edilmiştir. NF90, NF270 ve BW30 membranları ile deşarj standartları, güvenli bölgede kalarak, sağlanmak istendiğinde çalışılması gereken en düşük işletme basınçları sırasıyla 6-3 ve 10 bardır.

4.2.4. SEM analizi

4.2.4.1. NF90 membranı

Üretim atıksuyunun NF90 membranı ile arıtımında temiz ve arıtma sonrası SEM görüntüleri, değişik ölçeklerde Şekil 4. 18’te verilmiştir. 2 farklı ölçekte (1-5mikron) plan görüntüsü, 20 mikron ölçekte kesit görüntüsü verilmiştir.



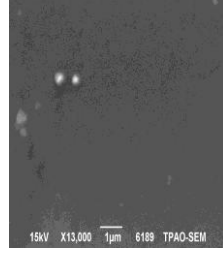
Şekil 4. 18: NF90 membranının farklı ölçeklerde temiz ve MBR çıkış suyunun arıtılmasının ardından elde edilen SEM görüntüleri.

1 mikron ve 5 mikron ölçekli görüntüleri incelendiğinde, NF90 membranının ön arıtma sonrası gözenek çaplarında belirgin bir tıkanma görülmemektedir. Bu durum, kirliliğin büyük ölçüde ön arıtmada giderildiğini göstermektedir. NF90 membranında akının zamanla azalmaması da membranlarda tıkanma olmadığının bir diğer göstergesidir.

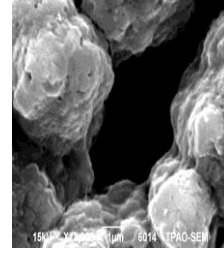
4.2.4.2. NF270 membranı

NF270 membranının farklı ön arıtmalar sonrası Vakıflar kuyusu üretim atıksuyunun arıtımında, membranın temiz ve arıtma sonrası görüntüleri değişik ölçeklerde (2 farklı ölçekte (1-5 mikron) plan görünümü, 20 mikron ölçekte kesit görüntüsü), Şekil 4. 19’te verilmiştir.

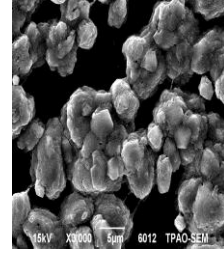
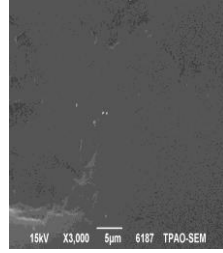
Temiz membran



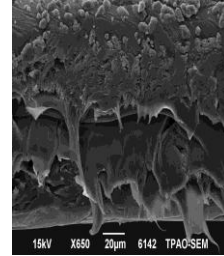
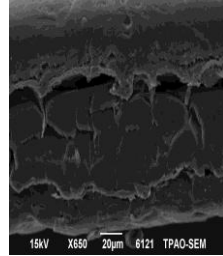
Kirli membran



1 mikron



5 mikron



20 mikron

Şekil 4. 19: NF270 membranının farklı ölçeklerde temiz ve MBR çıkış suyunun arıtılmasının ardından elde edilen SEM görüntüleri.

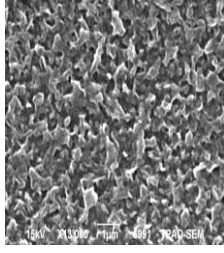
1 mikron ve 5 mikron ölçekli görüntülere bakıldığında NF270 membranının, MBR ön arıtma sonrası gözenek çaplarında belirgin bir tıkanma görülmemektedir.

4.2.4.3. BW30 membranı

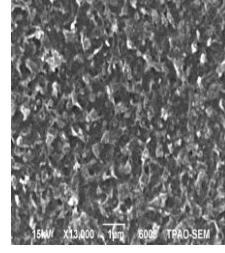
BW30 membranının MBR ön arıtması sonrası uygulamalarında, membranın temiz ve arıtma sonrası SEM görüntüleri değişik ölçeklerde (2 farklı ölçekte (1-5 mikron) plan görüntüsü, 20 mikron ölçekte kesit görüntüsü), Şekil 4. 20’te verilmiştir.

1 mikron ve 5 mikron ölçekli görüntülere bakıldığında, ön arıtmalar sonrasında kullanılan BW30 membranları ile temiz BW30 membranı arasında belirgin bir farklılık görülmemektedir. Buna göre, kirlilik gideriminin büyük bir kısmının ön arıtmada gerçekleştiği söylenebilir.

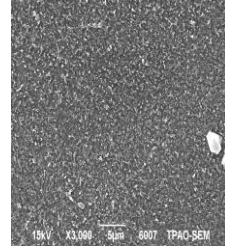
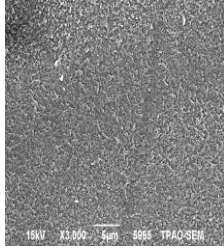
Temiz membran



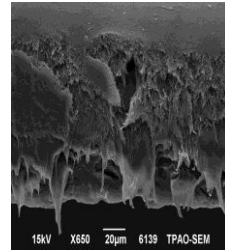
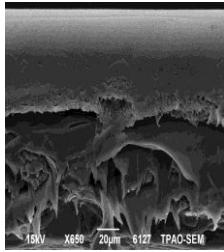
Kirli membran



1 mikron



5 mikron



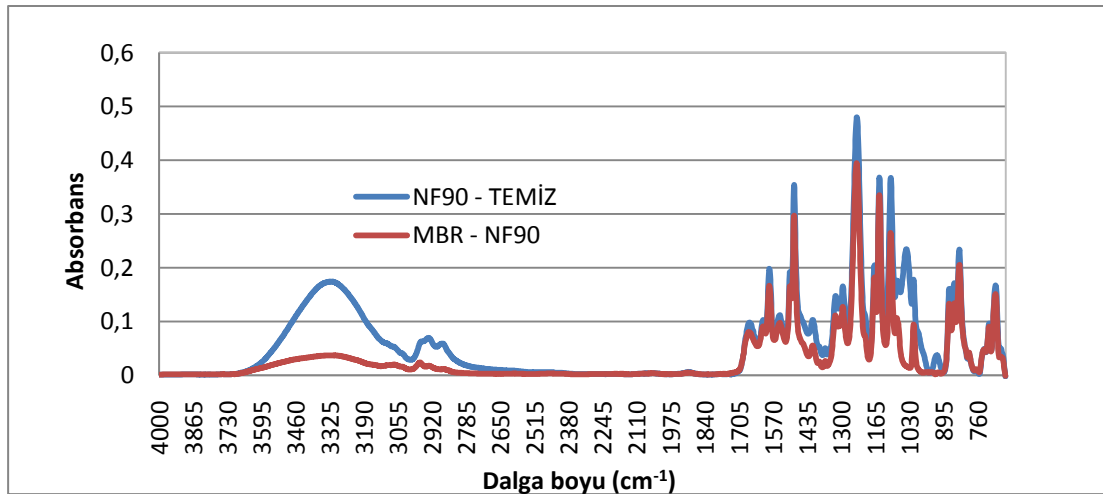
20 mikron

Şekil 4. 20: BW30 membranının farklı ölçeklerde temiz ve MBR çıkış suyunun arıtılmasının ardından elde edilen SEM görüntüleri.

4.2.5. FTIR Spekturumları

4.2.5.1. NF90 membranı

Poliamid yapıdaki NF90 membranına ait FTIR spekturumu değerleri, Şekil 4. 21’te verilmiştir.

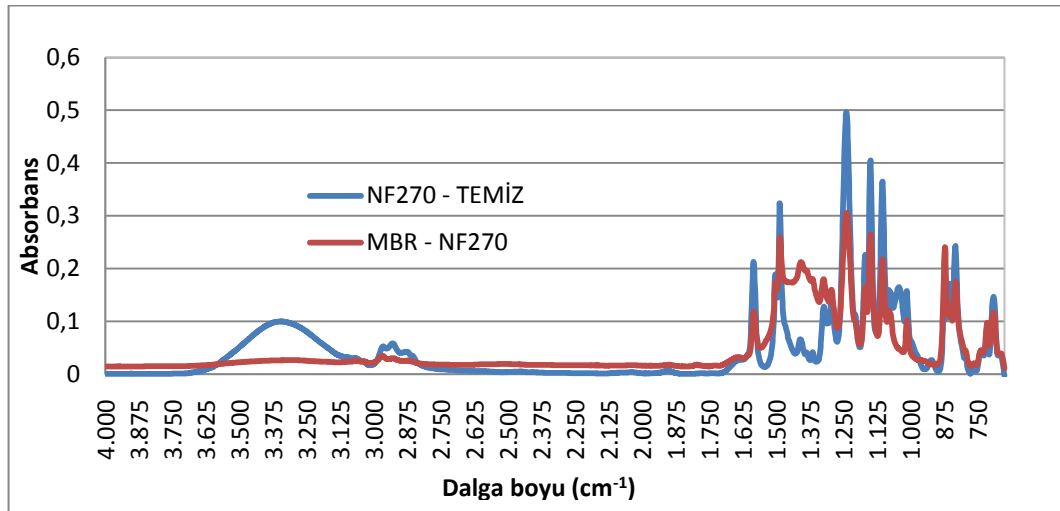


Şekil 4. 21: Temiz NF90 membranı ile MBR ön arıtma sonrası kirlenmiş haliyle FTIR spekturumları.

Şekil 4. 21'te poliamid yapısındaki NF90 temiz membranına ait pikler incelendiğinde 2650-3595 cm^{-1} dalga boyları aralığında temiz ve kirli membran yüzeyleri karşılaştırıldığında piklerde azalma görülmektedir ve bunun sebebinin arıtma sırasında membran yüzeyinde görülen birikmeler ve değişimlerdir.

4.2.5.2. NF270 membranı

Üretim atıksuyunda MBR sistem ile ön arıtmanın ardından uygulanmış poliamid yapıdaki NF270 membranına ait FTIR spekturumu sonuçları Şekil 4. 22'da verilmiştir.

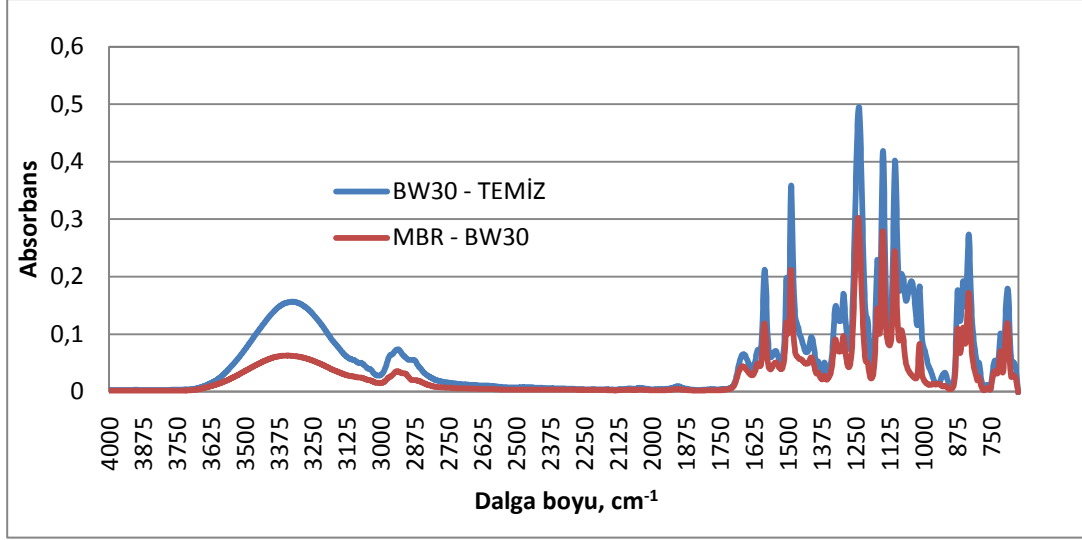


Şekil 4. 22: Temiz NF270 membranı ile MBR ön arıtması sonrasında kirlenmiş haliyle NF270 membranı FTIR spekturumlarının karşılaştırılması.

NF270 membranı, NF 90 membranı ile karşılaştırıldığında NF90 membranında 2650-3595 cm^{-1} dalga boyları aralığında 0,2 absorbans değeri gözlenirken NF270 membranında bu pikler 2680-3640 cm^{-1} dalga boylarında ve 0,1 absorbans değeri civarında gözlenmektedir. Piklerin farklı dalga boylarında gözlenmesi membran yapısındaki değişimlerden kaynaklanmaktadır.

4.2.5.3. BW30 membranı

Üretim atıksuyunda MBR sistem ile ön arıtmanın ardından uygulanmış poliamid yapıdaki BW30 membranına ait FTIR spekturumu sonuçları Şekil 4. 22'da verilmiştir.



Şekil 0.1. Temiz BW30 membranı ile MBR ön arıtması sonrasında kirlenmiş haliyle BW30 membranı FTIR spekturumlarının karşılaştırılması.

BW30 membranında da, NF270 membranı, ve NF 90 membranına benzer şekilde 2650-3640 cm⁻¹ dalga boylarında temiz membran pikleri 0,2 değerine ulaşırken, kirli membranda absorbans değeri 0,1'in altında inmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Hidrokarbon içeriği yüksek ve tuzlu üretim atıksuyunun MBR sistemi ile ön arıtması sonrasında yüksek basınçlı membran sistemi kullanılarak deşarj standartlarının sağlanması hedeflenmiştir. Bu çalışmalar kapsamında ulaşılan sonuçlar aşağıda verilmektedir:

5.1. Membran Biyoreaktör Sisteminde Yapılan Çalışmalar

MBR sisteminde, işletme süresi boyunca sistemde teknik ve otomasyon kaynaklı aksaklıklar meydana gelmiştir. Çalışmanın ilk 227 günlük süresi içerisinde çamur uzaklaştırılması yapılmadan 1600-6900 mg/L UAKM konsantrasyonu aralığında, F/M oranı 0,17-0,62 aralığında ve günlük KOİ yüklemesi 3600-21800 mg aralığında olmak üzere çalışmalar sürdürülmüştür. 228. günden itibaren 297. güne dek sistem 30 günlük çamur yaşında işletilmiştir. Bu süre zarfında günlük KOİ yüklemesi ve UAKM konsantrasyonu arttırılmıştır. KOİ yüklemesi 14700-2500 mg aralığında ve UAKM konsantrasyonu 7500-1300 mg/L konsantrasyon aralığında, F/M oranı ise 0,27 ile 0,50 aralığında değişkenlik göstermiştir.

Petrol ve doğalgaz üretim kuyusundan alınan üretim atıksuyunun, havalandırılmalı biyolojik arıtma sisteminin kullanılmasının ardından ulaşabilecek en düşük KOİ konsantrasyonun bilinmesi açısından KOİ fraksiyonlarının ortaya konması önem taşımaktadır. Yapılan deneyler sonucunda, üretim atıksuyunun biyolojik olarak ayrışabilir (çözünmüş ve partiküler maddelerle birlikte) KOİ miktarı toplam atıksu KOİ miktarının yaklaşık %93'ü kadar olduğu hesaplanmıştır. Geri kalan %7'lik kısım ise atıksuyun inert KOİ miktarına denk gelmektedir. Bununla birlikte, biyolojik aktivite sonrasında oluşan mikrobiyal metabolitlerden oluşacak çözünmüş inert miktarının KOİ olarak eşdeğer yüzdesi ise yaklaşık olarak %10'dur. Bu durumda, giriş KOİ konsantrasyonu yaklaşık 2000 mg/L olan üretim atıksuyunun, biyolojik arıtma sonrası çıkış akımında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun yaklaşık 260 mg/L olması beklenmektedir.

Biyolojik ayrışabilir kısmın ortaya konması açısından gerçekleştirilen bir diğer çalışma ise respirometre deneyidir. Bu deney sonucunda, ilk 15 dakika içerisinde KOİ parametresi bazında yaklaşık %60 ve 2 saat sonucunda ise %78 giderim elde edilmiştir. OTH profili incelendiğinde atıksuyun biyolojik sisteme girmesinin ardından yaklaşık 6 saatlik süre sonunda üretim atıksuyunda KOİ parametresinin tamamen giderildiği görülmektedir. Heterotrofik dönüşüm oranı ve heterotrofik içsel solunum hızları ise sırasıyla 0,89 g KOİ/ gKOİ ve 0,05 gün⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

MBR sisteminde arıtmakta olan üretim atıksuyunun giriş KOİ konsantrasyonları incelendiğinde yaklaşık 1000-3000 mg/L aralığında değişkenlik gösterdiği, çıkış konsantrasyonunun ise ortalama 265 mg/L olduğu görülmektedir. KOİ giderim verimi ortalamaları ise toplam ve çözünmüş KOİ parametreleri için sırasıyla %84 ve %83 olarak hesaplanmıştır. MBR sistemi çıkışında ölçülen KOİ değeri dışında, reaktör içerisindeki tam karışımdan alınan numunelerde de KOİ parametresi incelenerek, membranın ve membran yüzeyindeki kek tabakasının KOİ giderim verimine etkisi araştırılmıştır. Bu deneyler sonucunda, reaktör içinden süzüntü akımına geçen KOİ değerinde %4 ile %59 arasında değişkenlik gösteren giderim verimlerinin meydana geldiği ortaya konmuştur.

Biyolojik sistem içerisindeki AKM ve UAKM konsantrasyonlarına ait değerler incelendiğinde değişken AKM ve UAKM konsantrasyon aralıklarında çalışıldığı görülmektedir. Başlangıç koşullarında biyokütle konsantrasyonu 2000-4500 mg/L aralığında tutulmuş, ilerleyen zaman zarfında ise 13000 mg/L biyokütle konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Sistemin işletme süresi boyunca UAKM/AKM oranı ilk 200 günlük sürede ortalama %91, sistemde meydana gelen aksaklık sonrasında ise %74'e düşmüştür. Ancak genel ortalamaya bakıldığında UAKM/AKM oranının %79 olduğu görülmektedir.

Ön-ozonlama çalışmaları, 10 dakika süresince 13 mg*O₃/L/sa ozon dozunda sürdürülmüştür. Ön-ozonlama sonrasında KOİ konsantrasyonunda bir düşüş gözlenmezken, BOİ/KOİ oranında zamanla azalma meydana gelmiştir. Biyoreaktör çıkışındaki KOİ konsantrasyonları incelendiğinde, ön-ozonlama sonrasında çıkış konsantrasyonlarında bir değişim gözlenmemiştir. AKM ve UAKM konsantrasyonları incelendiğinde ise ön-ozonlama sonrasında konsantrasyonların ilk aşamada azaldığı, sonrasında stabil hale geldiği görülmektedir.

Farklı zamanlarda alınan çamur numunelerinde mikroskopik incelemeler yapılmış, dönemsel olarak filamentli bakterilerin arttığı, flok yapısında değişim gözlenmiştir.

Sistem girişindeki ve çıkış suyundaki yağ-gres konsantrasyonları ölçüldüğünde, giriş atıksuyunun 30-50 mg/L aralığında, çıkış konsantrasyonunun ise 15 mg/L'den düşük olduğu görülmektedir. Giderim verimleri incelendiğinde ise %59-85 aralığında değişkenlik gösterdiği görülmektedir.

Sistemde otomatik olarak ölçülen basınç değerleri incelendiğinde ortalama -300 mbar civarında olduğu görülmektedir. 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 kirletici parametrelerden bir diğeri de TPH parametresidir. TPH dağılım grafikleri ve çıkış konsantrasyonları incelendiğinde TPH kirleticisinin etkin bir şekilde giderildiği görülmektedir. TPH giderim verimleri %82-99 aralığında değişkenlik göstermektedir.

Biyoreaktör içerisindeki ve ham suda bulunan partiküllerin boyut dağılımının ortaya konması açısından partikül boyut dağılım analizleri gerçekleştirilmiştir. Ardışık 3 ay yapılan iki ölçüm sonucunda biyoreaktör içerisindeki partiküllerin sırasıyla ortalama 73, 76 ve 89 µm olduğu görülmüştür. Partikül boyutlarının zamanla birlikte arttığı görülmektedir.

5.2. Yüksek Basıncılı Membran Sisteminde Yapılan Çalışmalar

Yüksek basınçlı membran sisteminde iki farklı nanofiltrasyon (NF) membranı ve bir adet ters osmoz (TO) membranı ile çalışmalar sürdürülmüştür.

60 dakika süresince membranlara ait akı değerleri incelendiğinde, membran yüzeyinde meydana gelen tıkanmalar sonucunda akının zamanla azaldığı görülmektedir. En hızlı tıkanma NF 270 membranında 12 barlık işletme basıncında gözlenirken, çalışılan diğer membranlar (NF90 ve BW30 membranları) ile kıyaslandığında en yüksek akının da yine NF270 membranından elde edildiği görülmektedir. NF90 ve BW30 membranlarında sırasıyla 12 bar ve 20 bar değerindeki en yüksek işletme basınçlarında dahi elde edilen akı miktarı sırasıyla 25 ve 40 L/m².sa'tır. Bu iki membranın aksine, NF270 membranında en düşük işletme

basıncı olan 3 barda dahi 20 L/m².sa'lık akı elde edilmiş ve 12 bar basıncında 100 L/m².sa'ten 80 L/m².sa'e ulaşan bir akı grafiği gözlenmektedir.

İletkenlik parametresi incelendiğinde BW30 membranının tuz gideriminde etkin olduğu görülmektedir. BW30 membranında en düşük işletme basıncında %70'lik bir giderim verimi elde edilmişken NF90 ve NF270 membranında bu değer sırasıyla %14 ve %18'i bulmuştur. İletkenlik giderimi açısından en düşük giderim verimleri NF270 membranında elde edilmişken en yüksek giderim verimleri ise BW30 membranında elde edilmiştir.

Membranların özellikleri KOİ giderimi bazında incelendiğinde, yüksek işletme basınçlarında çalışması halinde NF90 ve BW30 membranlarında yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Ancak akı miktarları ve uyulması gereken deşarj standardı göz önüne alındığında; NF90 membranının deşarj standardını sağlayabilmesi için en düşük 6 bar basınç altında çalışması gerekmektedir ve bu basınç altında elde edilen akı değeri 5 L/m².sa civarındadır. BW30 membranı ile deşarj standardının sağlanması hedeflendiğinde çalışması gereken işletme basıncı en düşük 10 bardır ve bu durumda akı değeri 10-12 L/m².sa civarındadır. Ancak, NF270 membranı incelendiğinde, çalışması gereken en düşük işletme basıncı 3 bar olup bu basınç altında elde edilen akı miktarı 20 L/m².sa'tir. işletme maliyetleri göz önünde bulundurularak, NF270 membranı ile yapılan çalışmalarda basınç 6 ve 9 barlara arttırıldığında akı değerleri de sırasıyla 40 ve 80 L/m².sa mertebelerine ulaşmaktadır.

5.3. Yapılan Çalışmaların Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmalar sonucunda, MBR sistemi ile üretim atıksuyunda organik madde gideriminin etkin bir şekilde gerçekleştirildiği görülmüştür. Ancak deşarj standartları incelendiğinde ileri arıtma ihtiyacı duyulmaktadır. Yüksek basınçlı membran sistemlerinde iki farklı nanofiltrasyon ve bir adet ters osmoz membranı ile çalışmalar sürdürülmüştür. Deneysel çalışmalar sonucunda akı ve giderim verimleri baz alındığında NF270 membranın yüksek bir performans gösterdiği ancak iletkenlik gideriminde yetersiz kaldığı görülmüştür. İletkenlik parametresinin deşarj standartlarını sağlamaması durumunda NF270 membranı sonrasında ters osmoz sistemi kurularak tuz gideriminin sağlanması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Url-1 <http://www.petroil.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?option=com_content&view=article&id=15:petrol-nedir&catid=22:bilimsel&Itemid=18>, 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>>

Url-6 <www.wikipedia.org>

Alberti F., Bienati B., Bottino A., Capannelli G., Comite A., Ferrari F., Firpo R., 2007: Hydrocarbon removal from industrial wastewater by hollow-fibre membrane bioreactors. *Desalination*. Vol 204. pp. 24 – 32.

Atlas R. M. and Bartha R., 1993: *Microbial Ecology. Fundamentals and Applications*, 3rd ed. The Benjamin/Cummings Publishing Comp. Inc, Redwood, CA, pp. 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.

ATV, 1986: *Organic Polluted Wastewater from Selected Industries (Organisch Verschmutzte Abwasser Sonstiger Industriegruppen).* ATV-Handbuch Bd. VI. Ernst & Sohn, Germany, pp. 190 – 227.

Burnett W.E., 1974: The effect of salinity variations on the activated sludge process. *Water & Sewage Works*, pp. 37 – 55.

Chakchouk M., Hamdi M., Foussard Jn., Debellefontaine H., 1994: Complete treatment of olive mill wastewaters by a wet air oxidation process coupled with a biological step, *Environmental Technology*, 15 (4), 323-332.

- Chang I.S., and Kim S.N.**, 2005: Wastewater treatment using membrane filtration — effect of biosolids concentration on cake resistance. *Process Biochem.*, Vol. 40. pp 1307–1314.
- Campos J.C., Borges R.M.H., Filho A.M.O., Nobrega R., Sant’Anna Jr. G.L.**, 2002: Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. *Water Research*. Vol. 36. pp. 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., Kargi F.**, 2001: Performance of rotating biological disc system treating saline wastewater, *Process Biochem.* Vol. 36. pp. 901–906.
- Gander M., Jefferson B., Judd S.**, 2000: Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations. *Separation and Purification Technology*, Vol 18, pp 119 – 130.
- Genç N.**, 2007: Atıksu ve Arıtma Çamurlarının Biyolojik Parçalanabilirliğinin Geliştirilmesinde Ön Arıtımın Önemi. *Trakya Univ J Sci*, 9(1): 15–24, 2008 ISSN 1305–6468.
- 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.
- Kajitvichyanukul P., Lu Mc., Liao Ch., Wirojanagud W., Koottatep T.**, 2006: Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials B*, 135, 337-343.
- Kajitvichyanukul P, Suntronvipart N**, 2006: Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method, *Journal of Hazardous Materials B*, 138, 384-391.
- Kargi F., Dincer A.R.**, 1996: Effect of salt concentration on biological treatment of saline wastewater by fed-batch operation, *Enzyme Microb. Technol.* Vol. 19 pp. 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*. Sayı: 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: *Chapter 17: Membrane bioreactors* in Water Treatment Membrane Processes. AWWA. Lyonnaise des Eaux. Water Research Commission of South Africa. McGraw-Hill.
- Mantzavinos D, Psillakis E**, 2004: Review Enhancement of Biodegradability of Industrial Wastewaters by Chemical Oxidation Pre-Treatment, *Journal of Chem. Technology and Biotechnology*, 79, 431.
- Mantzavinos D, Sahibzada M, Livingston Ag, Metcalfe Is, Hellgardt K**, 1999: Wastewater treatment: wet air oxidation as a precursor to biological treatment, *Catalysis Today*, 53, 93-106.
- Nishihara ESRC**, 2001: Technical details of the yeast cycle system, Personal Communication & Company Process Catalog.
- Ollis, D.F.**, 2001: On the need for engineering models of integrated chemical and biological oxidation of wastewaters, *Water Science and Technology*, Vol. 44, No.5, pp. 117-123.
- Ognier S., Wisniewski C. and Grasmick A.**, 2004: Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: a local flux concept. *Journal of Membrane Science*. Vol. 229 pp. 171–177.
- Orhon D., Karahan Ö., Sözen S.**, 1999. The Effect Of Residual Microbial Products On The Experimental Assessment Of The Particulate Inert COD In WasteWaters. İTÜ, Maslak, İstanbul, Türkiye, *Wat. Res.* Vol. 33, No. 14.
- 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 Technolog.*, 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*. Vol. 174 pp. 221–230.
- Reid E., Liu Xingrong, Judd S.J.**, 2006: Effect of high salinity on activated sludge characteristics and membrane permeability in an immersed membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*. Vol. 283. pp. 164 – 171.

- Scholz W. and Fuchs W.**, 1999: Treatment of Oil Contaminated Wastewater in a Membrane Bioreactor. *Water Research*. Vol. 34, pp. 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., Gardea-Torresdey J. L.**, 2002: Performance Evaluation of an Activated Sludge System for Removing Petroleum Hydrocarbons from Oilfield Produced Water. *Advances in Environmental Research*. pp. 455 – 470.
- Tellez, G.T.**, 1991. Bioreclamation of New Mexico Oilfield Produced Wastewaters: Characterization and Feasibility Study. New Mexico State University, Masters Thesis, May 1991.
- Tokuz R.Y. and Eckenfelder W.W.**, 1979: The effect of inorganic salts on the activated sludge process performance. *Wat. Res.*, 13, 99-104.
- 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 Technol.*, 30 (1) 1-48.
- Yamamoto K., Hiasa M., Mahmood T., Matsuo T.**, 1989: Direct solid-liquid separation using hollow fibre membranes in an activated sludge aeration tank, *Water Sci. Technol.* 21 (3) 43–54.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Burcu Atay

Doğum Yeri ve Tarihi: 24 Haziran 1986, Üsküdar/İSTANBUL

Adres: Çolak İsmail Sokak Güven Apartmanı No:23 Daire:14 Suadiye – İstanbul /TÜRKİYE

Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

Yayın Listesi:

- **Ersahin M., Ozgun H., Kayaalp N., Atay B., Kiratli T., Erdem S., Koyuncu I. and Kinaci C.,** 2009: Determination of Chemical Oxygen Demand in High-Salinity Produced Water. First International Conference on Advances in Wastewater Treatment and Reuse. 10 – 12 Kasım 2009, Tahran Üniversitesi, İran.
- **Atay B., Erdem S., Yılmaz F., Elidüzgün S., Köse B., Erşahin M. E., Özgün H., Kayaalp N., Altınbaş M., Atay Ş. D., Hoşhan P., Eren E., Sayılı S., Kınacı C., Koyuncu İ.,** 2010: Hidrokarbon İçeren Petrol ve Doğalgaz Üretim Atıksularının Membran Biyoreaktör (MBR) İle Arıtımı. 16-18 Haziran 2010, İTÜ 12. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu.