

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PETROL RAFINERİSİ ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNDA
BİYOLOJİK OLARAK KARBON VE AZOT
GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Müh. Pervin ERYAVUZ**

Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Program : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2003

**PETROL RAFINERİSİ ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNDA
BİYOLOJİK OLARAK KARBON VE AZOT
GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Müh. Pervin ERYAVUZ
(501991067)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 Haziran 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Mayıs 2003**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nazik ARTAN
Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Orhan YENİGÜN (BÜ)
Doç. Dr. Emine UBAY ÇOKGÖR (İ.T.Ü)**

HAZİRAN 2003

ÖNSÖZ

Gerek lisans gerekse yüksek lisans eğitimi boyunca desteğini benden esirgemeyen ve kendisinden çok şey öğrendiğim değerli hocam Prof. Dr. Nazik ARTAN'a çok teşekkür ederim

Tezimi için bana destek veren TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi yönetimi ile Teknik Servisler Müdürlüğü elemanlarına, deneysel çalışmam sırasında gösterdikleri yardımdan ötürü Doç. Dr. Emine UBAY ÇOKGÖR'e; çalışmam sırasında çok değerli yardımlarda bulunan Araş. Gör. Hakan DULKADI ROĞLU'ya çok teşekkür ederim

Çalışmam boyunca bana büyük destek veren sevgili eşim Mustafa ERYAVUZ'a ve canım aileme, her zaman fiikleriyle, desteğiyle yanımda olan dostum Y. Mith. Selda MURAT'a çok teşekkür ederim

Haziran, 2003

Pervin ERYAVUZ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi

GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2

2 LİTERATÜR İNCELEMESİ

2.1 Petrol Rafinerisi Endüstrisi Tanıtımı	3
2.1.1 Hammadde ve Ürünler	3
2.1.2 Üretimde Yer Alan Prosesler	4
2.2 Petrol Rafinerisi Endüstrisinde Atıksu Oluşumu	11
2.2.1 Atık kategorizasyon	11
2.2.2 Atıksu Kaynakları, Miktar ve Özellikleri	12
2.3 Petrol Rafinerisi Endüstrisi Atıksu Arıtma Alternatifleri	22
2.4 Biyolojik Arıtma	24
2.4.1 Karbon Giderimi	24
2.4.1.1 KOİ Fraksiyonları	24
2.4.1.2 Kolay Ayrışabilir KOİ, Ss, Belirleme Yöntemi	27
2.4.1.3 Heterotrofik Mikrobiyal Çoğalma	29
2.4.1.4 Heterotrofik Mikrobiyal Bozunma	29
2.4.2 Biyolojik Olarak Amonyum Azotu Giderimi	30
2.4.2.1 Azot Fraksiyonları	30
2.4.2.2 Nitrifikasyon Prosesi	33
2.4.2.3 Ototrofik Mikrobiyal Çoğalma	33
2.4.2.4 Ototrofik Mikrobiyal Bozunma	34
2.4.2.5 Ototrofik Mikroorganizmalar İçin Maksimum Spesifik Çoğalma Hızı Belirleme Yöntemi	34
2.4.2.6 Petrol Rafinerisi Endüstrisi Atıksuyunda Nitrifikasyon Çalışmaları	37

3 TÜPRAŞ İZMİT RAFİNERİSİ TANITIMI

3.1 Tesiste Yer Alan Prosesler	39
3.2 Tesis Atıksu Kaynakları, Miktar ve Özellikleri	40
3.3 Atıksu Arıtma Tesisi	43

4 DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Deney Düzeni	49
4.1.1 Kolay Ayrışabilir KOİ Belirlenmesi	49
4.1.2 Otrofik Mikroorganizmanın Maksimum Spesifik Çoğalma Hızı Belirlenmesi	49
4.2 Analiz Yöntemi	50
4.2.1 Kolay Ayrışabilir KOİ Belirlenmesi Analiz Yöntemi	50
4.2.2 Otrofik Mikroorganizmanın Maksimum Spesifik Çoğalma Hızı Belirlenmesi Analiz Yöntemi	50
4.3 Deneysel Sonuçlar	50
4.3.1 Kolay Ayrışabilir KOİ Sonuçları	50
4.3.2 Otrofik Mikroorganizmanın Maksimum Spesifik Çoğalma Hızı Sonuçları	51
4.4 Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi	52
4.4.1 Kolay Ayrışabilir KOİ Belirlenmesi Sonuçlarının Değerlendirilmesi	52
4.4.2 Otrofik Mikroorganizmanın Maksimum Spesifik Çoğalma Hızı Belirlenmesi Sonuçlarının Değerlendirilmesi	53

5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER

KAYNAKLAR

EKLER

ÖZGEÇMİŞ

KISALTMALAR

LPG	: Sıvılaştırılmış petrol gazı (Liquefied petroleum gas)
AKK	: Akışkan katalitik kraking (fluid catalytic cracking)
TEL	: Kurşun tetra etil
AKM	: Ası da katı madde
TAKM	: Toplam ası da katı madde
UAKM	: Uçucu ası da katı madde
ÇHY	: Çözünmüş hava ile yüzdürme
DH	: Dengeleme havuzu
EDS	: Eğik düzlemseparatörü
OTH	: Oksijen tüketim hızı
BOİ₅	: B yoksun oksijen ihtiyacı
KOİ	: K yoksun oksijen ihtiyacı
TKOİ	: Toplam KOİ
TOK	: Toplam organik karbon
TAKM	: Toplam ası da katı madde
API	: Amerikan petrol enstitüsü (American Petroleum Institute)

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2 1 At kategori bazı nda atıksu miktar ve yağ ayrılma birimi çıkış akımı karakteri	13
Tablo 2 2 Tablo 2 2 Atık kostik özellikleri	17
Tablo 2 3 Proseslerde oluşan atıksuyun genel özellikleri	18
Tablo 2 4 Proseslerde oluşan atıksuların çeşitli parametreler açısından kalitatif özellikleri	19
Tablo 2 5 Yıllara göre deşarj yükü	20
Tablo 2 6 Hama atıksu özellikleri	20
Tablo 2 7 At kategorizasyon bazı nda atıksu miktarları	21
Tablo 2 8 Bazı proseslere ait atıksu miktar ve özellikleri	21
Tablo 2 9 Farklı rafineri konfigürasyonlarında oluşan atıksu miktar ve özellikleri	22
Tablo 2 10 Literatürde yer alan biyolojik olarak amonyumazot u giderim oranları	37
Tablo 2 11 Literatürde yer alan nitrifikasyon ve denitrifikasyon hızları	38
Tablo 2 12 Literatürde yer alan farklı fenol içeriğine sahip atıksularda biyolojik olarak amonyum azot u giderim oranları	38
Tablo 3 1 Kırli Su Sıyrma Ünitesi atıksu akımı miktar ve çıkış akımı özellikleri	41
Tablo 3 2 Tanklardan yapılan dreyn sonucu oluşan atıksuyun özellikleri	41
Tablo 3 3 Rögar sisteminde toplanan atıksu miktar ve özellikleri	42
Tablo 3 4 Reçine rejenerasyonu ve balast suyu akımı miktarı	43
Tablo 3 5 Rafineri atıksu arıtma biriminin akımları	44
Tablo 3 6 Rafineri yağlı atıksu arıtma tesisi kimyasal arıtma verimi	46
Tablo 3 7 Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde yer alan Petrol Rafinerisi Endüstrisi'ne ait yasal limitler	47
Tablo 3 8 Biyolojik arıtma birimi olan aktif çamur havuzu giriş ve çıkış akımı 2002 yılı değerleri	48
Tablo 4 1 Ötrofik mikroorganizmanın maksimum spesifik çoğalma hızı belirlenmesi deneyinde kullanılan atıksuların özellikleri	51
Tablo 4 2 Ötrofik mikroorganizmanın maksimum spesifik çoğalma hızı belirlenmesi için kurulan reaktörlere ilave edilen kimyasallar ve reaktör şartları	52
Tablo 4 3 Lineer metod ile elde edilen $\hat{\mu}_A$ değerleri	54
Tablo 4 4 Lineer olmayan metod ile elde edilen $\hat{\mu}_A$ değerleri	54
Tablo A 1 TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi su kullanımı ve atıksu oluşum miktarları	61
Tablo A 2 TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi atıksu akım miktarları	62
Tablo A 3 TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi, analiz yapılan atıksu akımları kirlilik yükleri atıksu akım miktarları	63

Tablo A4	2002 yılı rafineri yağı atıksu arıtma tesisi giriş akı m değerleri.....	64
Tablo A5	2002 yılı rafineri yağı atıksu arıtma tesisi çıkış akı m değerleri.....	65

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1	Griş akı mndaki KOİ bileşenleri..... 26
Şekil 2.2	Çıkış akı mnda çözünmüş KOİ bileşenleri 26
Şekil 2.3	Çıkış akı mnda partiküller KOİ bileşenleri 27
Şekil 2.4	OTH zaman grafiği..... 28
Şekil 2.5	Griş atıksu akı mnda bulunan azot bileşenleri 30
Şekil 2.6	Çıkış atıksu akı m organik azot bileşenleri 32
Şekil 2.7	Çıkış atıksu akı m partiküller azot bileşenleri..... 32
Şekil 4.1	Byolçjik arıtma giriş toplama atıksu OTH grafiği 51
Şekil A1	TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi proses akı mşeması..... 66
Şekil A2	TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi su kullanımı ve atıksu oluşumu akı mşeması..... 67
Şekil A3	TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi yağlı atıksu arıtma tesisi şeması.. 68
Şekil B1	Set 1.1'e ait NOx sonuçları..... 70
Şekil B2	Set 1.2'ye ait NOx sonuçları 70
Şekil B3	Set 2.1'e ait NOx sonuçları 71
Şekil B4	Set 2.2'ye ait NOx sonuçları 71
Şekil B5	Set 3.1'e ait NOx sonuçları 72
Şekil B6	Set 3.2'ye ait NOx sonuçları 72
Şekil B7	Set 4.1'e ait NOx sonuçları 73
Şekil B8	Set 4.2'ye ait NOx sonuçları 73
Şekil B9	Set 1.1'e ait lnNOx sonuçları 74
Şekil B10	Set 1.2'ye ait lnNOx sonuçları 74
Şekil B11	Set 2.1'e ait lnNOx sonuçları 75
Şekil B12	Set 2.2'ye ait lnNOx sonuçları 75
Şekil B13	Set 3.1'e ait lnNOx sonuçları 76
Şekil B14	Set 3.2'ye ait lnNOx sonuçları 76
Şekil B15	Set 4.1'e ait lnNOx sonuçları 77
Şekil B16	Set 4.2'ye ait lnNOx sonuçları 77

SEMBOL İSTESİ

C_T	: Toplam KO_2 konsantrasyonu, [MKO_2/L^3]
G	: Toplam inert KO_2 , [MKO_2/L^3]
C_S	: Toplam biyolojik olarak ayrışabilir KO_2 , [MKO_2/L^3]
X_I	: Partiküler inert KO_2 konsantrasyonu, [MKO_2/L^3]
S_I	: Çözünmüş inert KO_2 konsantrasyonu, [MKO_2/L^3]
S_S	: Kolay ayrışabilir KO_2 konsantrasyonu, [MKO_2/L^3]
X_S	: Hırdızlabilen KO_2 konsantrasyonu, [MKO_2/L^3]
f_{XS}	: Toplam KO_2 bileşeninin yavaş ayrışabilir KO_2 oranı, [MKO_2/MKO_2]
f_{SS}	: Toplam KO_2 bileşeninin kolay ayrışabilir KO_2 oranı, [MKO_2/MKO_2]
S_H	: Kolay hırdızlabilen KO_2 konsantrasyonu, [MKO_2/L^3]
S_T	: Gıışakıda toplam çözünmüş KO_2 konsantrasyonu, [MKO_2/L^3]
S_P	: Çözünmüş inert metabolik ürün konsantrasyonu, [MKO_2/L^3]
X_H	: Aktif biyokütle konsantrasyonu, [$MUAKM L^3$]
X_P	: Partiküler inert metabolik ürün konsantrasyonu, [MKO_2/L^3]
Y_H	: Heterotrofik biyokütle dönüşüm oranı, [$MUAKM/MKO_2$]
$\hat{\mu}$	: Heterotrofik biyokütlelerin maksimum spesifik çoğalma hızı, [$1/T$]
K_S	: Organik madde için yarı doygunluk sabiti, [MKO_2/L^3]
b_H	: Heterotrofik biyokütle spesifik bozunma hızı, [$1/T$]
f_{EX}	: Biyokütlenin inert bileşeni
f_{ES}	: Çözünmüş inert ürünlere dönüşen biyokütle bileşeni
C_{TKN}	: Gıışakıda toplam kj hel dal azotu
C_N	: Gıışakıda toplam organik azot
S_N	: Gıışakıda çözünmüş organik azot
X_N	: Gıışakıda partiküler organik azot
S_{NH}	: Gıışakıda amonyum azotu, [$MN L^3$]
S_{NI}	: Gıışakıda çözünmüş inert azot, [$MN L^3$]
X_{NI}	: Gıışakıda partiküler inert azot, [$MN L^3$]
S_{ND}	: Gıışakıda çözünmüş ayrışabilir organik azot, [$MN L^3$]
X_{ND}	: Gıışakıda partiküler ayrışabilir organik azot, [$MN L^3$]
C_{ND}	: Gıışakıda toplam ayrışabilir organik azot, [$MN L^3$]
i_{SI}	: Gıış çözünmüş inert KO_2 bileşeninin azot fraksiyonu, [MN/MKO_2]
i_{XI}	: Gıış partiküler inert KO_2 bileşeninin azot fraksiyonu [MN/MKO_2]
S_{NP}	: Gıışakıda çözünmüş ayrışmaz metabolik azot ürünü, [$MN L^3$]
X_{NB}	: Aktif biyokütle azot içeriği, [ML^3]
X_{NP}	: Endojen biyokütle azot içeriği, [ML^3]
$\hat{\mu}_A$	: Ototrofik biyokütlenin maksimum spesifik çoğalma hızı, [$1/T$]
K_{NH}	: Amonyak için yarı doygunluk sabiti, [ML^3]
b_A	: Ototrofik biyokütle spesifik bozunma hızı, [$1/T$]
X_A	: Aktif ototrofik biyokütle konsantrasyonu, [$MUAKM L^3$]
Y_A	: Ototrofik biyokütle dönüşüm oranı, [$MUAKM L^3$]
S_{NO}	: Oksitlenmiş azot konsantrasyonu, [$MN L^3$]

PETROL RAFİNERİSİ ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNDA BİYOLOJİK OLARAK KARBON VE AZOT GİDERİMİ

ÖZET

Petrol rafinerisi endüstrisi, dünyanın artan enerji ve petrol ürünlerine olan ihtiyacı göz önüne alındığında oldukça önemli bir endüstri dalıdır. Bununla birlikte endüstride hammadde olarak kullanılan ham petrol içindeki ve rafineri prosesleri sonucu oluşan kirlilik yüksektir. Petrol rafinerisi endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtımında biyolojik arıtma yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Fakat atıksuda bulunması muhtemel inhibitör maddelerden dolayı biyolojik arıtmada verim kayıpları yaşanabilmektedir.

Bu çalışmada öncelikle petrol rafinerisi endüstrisine ait proses ve atıksu bilgileri araştırılmıştır. Bu araştırma sonucunda endüstri atıksu kaynakları, özellikleri belirlenmiştir. Endüstriye ait alt kategorizasyon yaklaşımı ve alt kategorilere ait atıksu miktar ve kirleticiler yükleri incelenmiştir. Aynı zamanda biyolojik olarak karbon ve azot giderimi esasları ile daha önce petrol rafinerisi endüstrisinde azot giderimi ile ilgili yapılmış çalışmaların sonuçları sunulmuştur.

Bu çalışmada kapsamında TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi'ne ait prosesler, atıksu kaynakları ve özellikleri incelenmiştir. Rafineriye ait atıksu arıtma tesisinin performansı incelenerek amonyumazot u gideriminde problemler yaşandığı tespit edilmiştir.

Biyolojik olarak karbon ve azot gideriminin gerçekleştiği sistemlerde nitrifikasyon prosesinin sağlanabilmesi için en önemli parametrelerden biri maksimum spesifik çoğalma hızı katsayısıdır. Bu yüzden TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi biyolojik arıtma girişatıksuyu ve mevcut aktif çamur tesisinden alınan biyokütle ile deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Aynı zamanda kimyasal arıtma giriş akımı ile de aynı deneyler yapılmıştır. Bunun amacı, kimyasal arıtma sonucu nitrifikasyon prosesi açısından, biyolojik arıtmada gerçekleşen değişimi görmektir. Bununla birlikte sistemin denitrifikasyon potansiyelini görmek amacıyla da respirometrik çalışma yapılarak, biyolojik arıtma giriş akımında bulunan kolay ayrışabilir ve toplam biyolojik olarak ayrışabilir KÖ bileşenleri belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalar sonunda maksimum spesifik çoğalma hızı belirlenirken, kullanılan lineer yöntem esas alındığında, paralel çalışmalar için biyolojik arıtma giriş akımında $0,81 \text{ gün}^{-1}$, kimyasal arıtma giriş akımı için ise $0,70 \text{ gün}^{-1}$ değerleri elde edilmiştir. Atıksuda bulunan kolay ayrışabilir KÖ bileşeni ise toplam KÖ'nin %31'i, toplam biyolojik ayrışabilir KÖ ise %76'sı olarak tespit edilmiştir.

BIOLOGICAL REMOVAL OF CARBON AND NITROGEN IN PETROLEUM REFINERY INDUSTRY

SUMMARY

Petroleum refinery industry is one of the most important industry with respect to growing demand of energy and petroleum products. Meanwhile, pollution potential of the industry is high because of crude oil content and the processes used. Biological treatment is widely used to treat petroleum refinery wastewater. Since the wastewater contains inhibitor fractions on biological treatment systems, biological treatment efficiency can be decreased.

In this study, first of all process and wastewater features of the industry was investigated. Sub-categorization and the amount of wastewater and the pollution constituents of the industry were investigated. Meanwhile, theoretical bases of biological removal of carbon and nitrogen were determined. Former studies on nitrogen removal in petroleum refinery industry were described.

In the scope of this study, the processes, sources and the constituents of wastewater in TÜPRAŞ İzmit Refinery were investigated. It was found that there were some problems about biological removal of nitrogen in the refinery wastewater treatment system.

Maximum specific autotrophic growth rate is one of the most important parameter for the systems in which biological removal of carbon and nitrogen occurs. So, some experimental studies were carried out by using the biomass and the biological treatment inlet wastewater stream of TÜPRAŞ İzmit Refinery wastewater system. In addition, same experimental procedure was carried out for the inlet stream of chemical treatment unit in the system. The aim of this study is to investigate the progressing of nitrification potential thanks to chemical treatment. Respirometric evaluation of biological treatment inlet stream was carried out to determine denitrification potential of the system. Readily biodegradable and total biodegradable fraction of the wastewater were examined by the respirometric study. The result of the linear method which was used to determine maximum autotrophic specific growth rate of parallel sets is $0,81 \text{ day}^{-1}$ for the biological treatment inlet stream, $0,70 \text{ day}^{-1}$ for the chemical treatment inlet stream. The readily biodegradable COD fraction is 31 % total biodegradable fraction is 76 % of wastewater.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlamı Ve Önemi

Sanayi ve endüstri gruplarında yaşanan hızlı büyümenin yol açtığı kirlenmenin kontrol altında tutulması ve gittikçe sıklaşan deşarj standartlarının sağlanabilmesi amacıyla birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalarda nutrient giderimi sıklıkla ele alınmaktadır.

Amonyum azotu, içme suyu kalitesinde bozulmaya, tatlı ve tuzlu su ortamında yaşayan balıklara toksik etkiye yol açmaktadır. Bu nedenle, yüksek amonyumazotu içeriğine sahip rafineri atık suyu ve benzerlerinin bu parametre açısından kontrol altına alınması oldukça önemlidir. Rafineri endüstrisi dünyanın artan enerji ihtiyacı ve petrol türevleri kullanımı göz önüne alındığında oldukça önemli bir endüstri dalıdır. Bununla birlikte gerek ham petrol içinde bulunan, gerekse ham petrolün işlenmesi sırasında oluşan kirlilik yüksektir.

Amonyumazotunun giderilmesi için genellikle biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Karbon giderimi için dizayn edilmiş biyolojik sistemlerin azot giderimine yönelik uyarlanması ekonomik açıdan tercih edilmektedir. Bunun yanında nitrifikasyon sıcaklık, pH, alkalinite gibi parametreler ve özellikle rafineri endüstrisi atık suyunda bulunması muhtemel inhibitörlerden etkilenmektedir.

Petrol Rafinerisi Endüstrisi atıksuyunun biyolojik arıtılabilirliğinin belirlenmesi ve optimize edilmesi amacıyla atıksu karakterizasyonu ve kinetik, stokiometrik katsayıların belirlenmesi oldukça önemlidir.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsam

Bu çalışmanın amacı, TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi atıksu karakterizasyonunun ve kinetik stokiometrik katsayıların belirlenmesidir. Çalışmanın kapsam aşağıdaki şekildedir.

1. bölümde çalışmanın anlam ve önemi belirtilerek amaç ve kapsam verilmiştir.
2. Bölümde literatür araştırması verilmiştir. Öncelikle rafineri endüstrisi ve bu endüstriye ait atıksu özellikleri ile ilgili bilgi verilmiştir. Bununla birlikte nitrifikasyon temel esasları tanıtılmış, atıksu karakterizasyonu proses kinetiği, KOİ bileşenleri ile bu çalışma kapsamında ele alınan katsayıların belirlenmesinde kullanılan yöntemler anlatılmıştır.
3. bölümde TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi'nde bulunan prosesler, atıksu arıtma tesisi ve atıksu özellikleri ile ilgili bilgi verilmiştir.

Deneysel çalışmanın yer aldığı 4. bölümde deney düzeni, analiz yöntemleri ve elde edilen sonuçlar verilmiş ve sonuçların değerlendirilmesi yapılmıştır.

Son olarak bölüm 5'te bu çalışmadan elde edilen sonuçlar özetlenmiş ve öneriler sunulmuştur.

2. Ü TERATÜR ARAŞ TI RMASI

2.1 Petrol Rafi nerisi Endüstrisi

Petrol rafinerisi endüstrisi, ham petrolü benzin, residual fuel oil, jet yakıtı, ısıtma yağı ve gazı ve petrokimya ürünleri gibi petrol ürünlerine çevrildiği kuruluşlardır. Petrol rafinerisi çok çeşitli fiziksel ayırma ve kimyasal reaksiyon proseslerini içermektedir. Kullanılan proseslerin ve üretilen ürünlerin çeşitliliğinden dolayı petrol rafinerileri genellikle ürün miktar ve çeşidine değil, ham madde tüketimine göre karakterize edilirler.(EPA, 1982)

2.1.1 Hammadde ve Ürünler

Petrol rafinerisi endüstrisinde ana hammadde ham petroldür. Ham petrol bulunduğu coğrafik bölgeden çıkarılmış doğal halde ya da katran kumundan (tar sand) geri kazanım yoluyla elde edilmiş sentetik halde olabilir. Ham petrol, çok sayıda hidrokarbondan oluşmuş bir karışımdır ve çıkarıldığı bölgeye bağlı olarak kompozisyon ve fiziksel özellikleri açısından farklılık gösterir. Genel elemental kompozisyonu ağırlıkça %84-87 karbon, %11-14 hidrojen, %0-3 sülfür, %0-1 azot, %0-2 oksijen, %0-1 su ve %0-0,1 mineral tuzlar şeklindedir. Bunun yanında eser miktarda demir, arsenik, krom ve vanadyum gibi metaller içerebilir. Ham petrol hidrokarbon içeriğine göre parafinik, naftenik, asfaltik, karışık ve aromatik olarak sınıflandırılır (Geadaş, 1987).

Petrol rafinerisi endüstrisinde üretilen belli başlı ürünler aşağıda verilmektedir.

Yakıt gazı: Rafineri prosesleri sırasında açığa çıkan ve rafinerilerde yakıt olarak kullanılan, içinde hidrojen, metan, etan gibi küçük moleküllü hidrokarbonların ağırlıkça fazla bulunduğu bir gaz karışımdır.

Sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG): İçinde ağırlıklı olarak propan ve bütanın bulunduğu, ısınmaya amaçlı olarak evlerde mutfaklarda yaygın kullanımı olan, elektrik santralleri ile motorlu taşıtlarda otogaz olarak kullanılan yakıttır.

Benzin: Motorlu taşıtlarda yakıt olarak kullanılır. İki tür benzin üretilmektedir; kurşunsuz süper benzin ve kurşunlu süper benzin. Her iki tür benzinin oktan sayısı 95'dir. Oktan benzinin motor içindeki yanıcılığının ölçüsüdür. Kurşun, benzinde oktan değerini arttırmak için katılan bir katkı maddesidir.

Jet yakıtı: Uçaklarda kullanılan benzindir. Ham petrol ünitelerinde üretilen kerosene'den elde edilir. Kerosene, kükürt giderme ünitelerinde istenen özelliklere kavuşturulur ve gerekli katkı maddeleri katıldıktan sonra yakıt haline gelir.

Gaz yağı: Evlerde ısınmaya amaçlı olarak kullanılan yakıt türüdür. Ham petrol ünitelerinde üretilen kerosen'den üretilir. Jet yakıtına oranla talep miktarı çok düşüktür. Kullanılabilmesi için içindeki kükürt bileşenlerinin giderilmesi gerekmektedir.

Motorin: Kamyon gibi taşıma araçlarında kullanılan yakıt türüdür.

Fuel oil: Ham petrolün en ağır ve beyaz ürüne dönüştürülen kısmından üretilir. Günümüzde evlerde ısınmaya amaçlı olarak ve fabrikalarda enerji kaynağı olarak kullanılır. Rafinerilerde yakıt olarak da kullanılmaktadır.

Asfalt: Yol yapımında kullanılan, ham petrolün en ağır kısmından üretilen üründür. Ayrıca izolasyon malzemesi olarak da kullanılır.

2.1.2 Üretimde Yer Alan Proses ve İşletmeler

Ham petrol ve ürün depolama: Ham petrol depolaması, ilk fraksiyonlara ayırma ünitelerinin yeterli derecede şarj alabilmesi için yapılmaktadır. Ara ürün depolama, rafineri içindeki akımın dengelenmesini sağlar. Son ürün depolama ise nihai ürünlerin satış, paçal işlemleri ile ürün ihtiyacındaki değişim durumunda rafinerinin kötü yönde etkilenmesi için yapılır.

Ham petrol, ara ve nihai ürünler, kapasitesi birkaç ton barrel'den 100 barrel'in üzerindeki miktara kadar değişen çelik tanklarda depolanırlar. Genel olarak

operasyon zamanlanması, su ve katı maddenin yeterli derecede çökmesine olanak sağlar. Çöken su tabakası birikme hızına bağlı olarak belli periyotlarda tanktan dreyn edilir (Jones, 1973).

Ham petrol tuzunun ayrılması: Ekipmanların tıkanmasını engellemek, fırınlarda koku oluşumunu azaltmak ve korozyonu minimize etmek için ham petrolün içinde bulunan inorganik tuzlar ile askıda katı maddenin uzaklaştırılması işlemidir. Tuz giderimi prosesi, aynı zamanda arsenik ve diğer safsızlıkların, ki bunlar katalitik kraking katalizleri için zehirleyicidir, giderilmesini de sağlar (Jones, 1973).

Genelde tüm tuz arındırma proseslerinde bir yağın sudan ayrılmasını kolaylaştıran ki nyasal (de mül sifier) ve çöktürme tankı kullanılır. Tuzlar ham petrol içerisinden iki yöntemle alınır. İlk yöntemde, ham petrol ve içerdiği tuz özelliğine uygun bir ki nyasal ile temiz suyun petrol ile karıştırılması ve ardından ısıtılarak gravite ile su ve petrolün ayrılması esastır. İkinci metotta su ve ham petrolün ayrılabilmesi için yüksek voltajlı elektrik kullanılır. Elektrik dağılmış haldeki su zerreciklerinin birleşmesini sağlar. Her iki yöntemde de ham petrol den geçirilen çeşitli safsızlıkların bulunduğu atıksu arıtılmak üzere deşarj edilir, tuzundan arındırılmış petrol ise çöktürme tankının üst yüzeyinden alınır (EPA 1982).

Ham petrolün bileşenlerine ayrılması: Petrolün farklı kaynağa noktalarına sahip ara ürünlere ayrılmasını sağlayan prodestir (EPA 1982). Kullanılan ham petrol türü ve elde edilmek istenen ürünlere bağlı olarak farklı kombinasyonlarda “bileşenlere ayırma” seçenekleri vardır (Jones, 1973). Bunlar, ön bileşenlere ayırma ve atmosferik bileşenlere ayırma, vakum ile bileşenlere ayırma ve üç aşamalı ham petrol distilasyonudur (EPA 1982).

Ön bileşenlerine ayırma, ham petrol den çok hafif bileşenleri ayırma prosesidir. Atmosferik bileşenlere ayırma işlemine oranla daha düşük sıcaklık ve basınç şartlarında gerçekleşir. Ham petrol tuzunu ayırma prosesinden çıkan suların ön ayırma kolonuna taşınma ihtimali mevcuttur.

Atmosferik ortamda bileşenlerine ayırma, ısıtılmış ham petrolü aşağıdaki bileşenlerine ayırır;

-hafif tepe ürünleri (C₅ ve daha hafif)

-kerosene, ısıtma ve gaz yağı ayrı bir kolon veya seri haldeki kolonların tepelerinde ayrılabilir. Her bir kolonda daha ağır ürünler meydana gelir.

-dip ürün (residual veya reduced ham petrol)

Vakum ile bileşenlere ayırma, ham petrol şarjının üçte biri atmosferik bileşenlerine ayırma kolonunda dip ürün (residu) olarak kalır. Bu akım vakum kolonuna gönderilerek daha fazla ağır ürün ve dip kısımda asfalt ünitesi şarjını oluşturan (deasfaltering şarjını oluşturan) akım meydana gelir.

Üç aşamalı ham petrol distilasyonu, Kullanılan ham petrol türü ve elde edilmek istenen ürünlere bağlı olarak farklı kombinasyonlarda fraksiyon seçenekleri vardır. Üç aşamalı ham petrol distilasyonu (Crude distillation-3 steps) tam olarak aşağıda yer almaktadır.

- Daha hafif bileşenin üretildiği atmosferik fraksiyonlama

- Ön vakumbölümü; iyi fraksiyonlanmış makine yağı üretilen ve daha sonraki propan deasfaltering işlemi için akımla üretilen bölüm

-İkinci vakum bölümü; yüksek vakum için dizayn edilmiştir. İhtiyaç fazlası atmosferik dip ürün veya yağlama yağı üretimine uygun olmayan ve deasfaltering işleminde kullanılmayacak olan ihtiyaç fazlası ön vakum bölümü ürünleri işlenir (Jones, 1973).

Kraking Termal kraking ağır petrol bileşenlerini daha hafif molekül ağırlıklı, örneğin ısıtma yağı, bileşenlerine dönüştürür. Katolitik kraking de termal kraking prosesi esaslı olmakla birlikte reaksiyonlar kataliz ortamında, daha düşük sıcaklık ve basınç şartlarında gerçekleşir. Hidrokraking dizel, gaz yağı ve dip ürün petrol bileşenlerini benzin, yüksek kalitede dizel, LPG ve düşük sülfür içerikli yakıt yağı (fuel oil)'na dönüştürür. Hidrokraking temel olarak hidrojen ortamında gerçekleşen katolitik kraking prosesi dir (The Worldbank Environmental Report, 1988).

Refining Refining prosesi naftaları yüksek oktanlı benzine (benzin) dönüştürür ve petrokimya için aromatikler ile uçak benzinini üretir. Bu proses benzin kalitesini geliştirir, ancak ürün miktarına etki etmez.

Platforming en yaygın reforming proses çeşididir. Tipik bir platforming ünitesi üç kısma ayrılır;

-reaktör-ısıtıcı: şarj akımı ve geri döngü gaz akımı ısıtılır ve kataliz bulunan bir seri reaktörden geçer.

-separatör (ayırıcı)-drum: gaz ve likit kısma ayrılır ve gaz kısmı kompresör ile reaktöre geri döndürülür.

-stabilizer (kararlaştırıcı): separatörde ayrılmış likit kısmı istenen buhar basıncı sağlanmak üzere stabilize edilir.

İzomerizasyon: İzomerizasyon, hafif naftayı (light gasoline) yüksek oktanlı izomerlerine dönüştürerek yüksek oktanlı motor yakıtı elde etmek üzere kullanılan prosesdir. Alkilasyon için gerekli olan normal bütanın izobütana dönüştürülmesi de yüksek oktan elde etmek için prosesin kullanılması sebebidir. İzomerizasyonun en büyük uygulama alanı izobütan üretimi içindir.

İsomerate, tipik bir izomerizasyon prosesidir. Bu prosesin ilk kısmı bir izomer ayırma (splitter)'dir. Ayırma işleminde, izoparafinler normal parafinlerden ayrılır. Normal parafinler daha sonra ısıtılır, basınçlandırılır ve aktif hydrogenation katalizinden geçirilir. Bu kataliz, normal pentan ve normal heksanın eşdeğer yüksek oktanlı izomerlerine dönüşümünü sağlar. Reaktanlar bir gaz-likit separatöründen geçer, bu separatörde hidrojen geri döngü yapılmak üzere ayrılır. Likit faz ise bir kararlaştırıcıya gönderilir. Bu kararlaştırıcıda motor yakıtı için paçal (blending) stoğu veya sentetik izomerler ürün olarak ayrılır. Ürün hazırlama fraksiyonları tek geçişli (once-through) veya geri dönüşümlü olarak dizayn edilebilir.

Hydrotreating: Oksijenleri doyurmak ve sülfür, azot, oksijen ve diğer safsızlıkları, hafif ve ağır naftadan (straight-run) veya kraking ünitelerinde oluşan ağır naftadan (cracked petrol fraksiyonlarından) ayırmak için kullanılan prosesdir.

En çok kullanılan hydrotreating prosesi unifining'dir. Unifining

-katalitik reforming şarjının ön artıtım

-tüm dizellerin koku, renk ve depolama kapasitesinin geliştirilmesi

-fırının yakıtının (furnace oil) yanma özelliklerini, dizel yakıtının setan numarasını, benzinin kurşun etkisini geliştirerek

-katalitik kraking şarjının ön arıtım için kullanılır.

Unifining prosesi nin en önemli ekipmanları reaktör ve fraksiyonator'dur. Şarj akımı, geri döndürülen hidrojen akımı ile birleştirilir ve reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılarak reaktöre verilir. Reaktörden çıkan ürünler soğutulur ve bir hidrojen ayrıştırıcısına (separatör), geri döngü akımının tepeden alınıp sisteme verilmesi amacıyla alınır ve daha sonra bir fraksiyonator'e, ürün içinden hafif nafta ve hidrojen sülfür (H_2S) alınması için gönderilir (Jones, 1973).

Poli merizasyon: Poli merizasyon prosesinde olefin stokları (özellikle propilen) yüksek oktanlı poli merlere dönüştürülür. Bu üniteler genellikle bir şarj arıtma birimi (H_2S merkaptan ve azot bileşikleri arıtılır), katalitik reaktör, asit giderme bölümü ve bir gaz kararlaştırıcısından oluşur. Katalist genellikle fosforik asittir. Bazı eski metotlarda ise sülfirik asit kataliz olarak kullanılır (EPA, 1982). Asit kataliz, destek malzemesi olmaksızın likit, ince bir filmtabakası veya bir katı içinde tutulmuş şekilde olabilir (Jones, 1973). Katalitik reaksiyon $147-224^{\circ}C$ sıcaklık ve 11,2-137 atmbasınc altında gerçekleşir. Basınc ve sıcaklık değerleri, kullanılan yan proseslere göre değişir (EPA, 1982).

Alkilasyon: Alkilasyon, bir katalist kullanılarak, dikkatle kontrol altında tutulan sıcaklık, basınc şartlarında izoparafin (genellikle izobütan) ve olefinden (propilen, bütilen, amilen) reaksiyon sonucu yüksek oktanlı alkilate üretilmesidir. Üretilen alkilate benzin paçallama bileşeni olarak kullanılır. Aynı zamanda propan ve bütan da üretilir. Genellikle kataliz olarak sülfirik asit kullanılmakla beraber hidroflorik asit de kullanılabilir. Reaktörden çıkan ürünler bir kataliz geri kazanım ünitesinde ayrıştırılır ve kataliz reaktöre geri gönderilir. Hidrokarbon akımı fraksiyonator (ayrılma) birimine gönderilmeden önce kostik ve su ile yıkanır (EPA, 1982).

Solvent arıtım: Solvent arıtım, şarj akımını oluşturan hidrokarbon karışımından yağlama yağı fraksiyonları veya aromatiklerin alınması prosesi dir (Jones, 1973). Rafineriler, şarj akımında bulunan tercihedilen ve edilmeyen bileşenlerin çözünürlük derecelerine bağlı olarak çok geniş çerçevede solvent prosesleri kullanabilirler. Esas olarak çapraz akım ekstraksiyonu, solvent ve ürünün ısıtma ve fraksiyonlama ile

ayrılma sı ile solvent geri kazanım adımlarını içerir. Solvent ekstraksiyonu prosesi ile naftenikler, doymuş hidrokarbonlar, sülfür ve diğer inorganikler ayrılır ve yüksek saflıkta ürün elde edilir (EPA, 1982).

Gres üretimi: Bu proste tüm şarj bileşenlerinin kesin ağırlık kontrolü, detaylı karıştırma, hızlı ısıtma ve soğutma, öğütme, su giderimi (dehidrasyon) ve hava giderimi (deaeration, gerekli olduğu hallerde) adımları yer alır (Jones, 1973). Şarj akımlı bileşenleri, inorganik kil veya diğer katkı maddeleri içeren sabun ve petrol yağıdır (EPA, 1982).

Gres öncelikle bir sabun ve yağlama yağı karışımıdır. Gresin özellikleri içerdiği sabun bileşeninin özelliklerine göre belirlenir. Örneğin sodyum bazlı sabunlar suda çözünebilir ve bu yüzden su ile temas edilen prosesler için uygun değildir. Kalsiyum bazlı sabun içeren gres ise su bulunan proste kullanılabilir. Sabun hammaddesi olarak ya satın alınır ya da yardımcı proses olarak rafineride üretilir (EPA, 1982).

Asfalt üretimi: Asfaltik şarj akımı, istenen asfalt ürünlerini elde etmek için 203⁰ C-280⁰ C arası sıcak hava ile temas ettirilir. Kesikli ve sürekli prosesler kullanılmakla birlikte kesikli proseslerin kullanımı daha yaygındır geri kazanım olmayan bakır sülfat, çinko klorür, demir klorür, alüminyum klorür, fosfor pentaoksit ve diğer tür katalizler kullanılabilir. Kataliz, prosteden çıkan su ile kontamine olmaz (EPA, 1982).

Kurutma ve tatlılaştırma: Bu proses benzin, kerosen, jet yakıtı, evsel ısıtma yağı ve diğer middle distillate akımları içerisinde sülfür bileşenlerinin giderilmesi için uygulanır. Tatlılaştırma hidrojen sülfür, merkaptan ve tiolenlerin (benzinin TEL katkı maddesi ile karışabilirliğini azaltır ve kötü kokuya sebep olur) giderimi amacıyla uygulanır.

En önemli tatlılaştırma operasyonları olan, merkaptan veya disülfidlerin oksidasyonu, merkaptan giderilmesi ve tüm sülfür bileşimlerinin parçalanarak (destruction) giderilmesi işlemi kurutma, tuz filtreleri veya absorpsiyon yapılan kil yataklarıyla gerçekleştirilir. Ürünlerin ayrılmasını gerçekleştirmek için bazı durumlarda elektrik alanı da kullanılabilir (EPA, 1982).

Yağlama yağı son işlemleri: Arıtılan solvent ve waksları giderilen yağlama yağı stokları daha sonra renk verici maddeler ve diğer istenmeyen bileşikleri giderilmesi amacıyla, kil veya asit ile arıtılır. Sürekli kontakt filtrasyon en yaygın kullanıma mal olan prosesdir (EPA, 1982). Bu süreçte kil adsorbenti yağ akımı içerisine ilave edilir ve oluşan yağ-kil çamuru (slurry) bir boru tipli (pipe-still) ısıtıcıya girer. Burada gerçekleştirilen tek geçişli (once-through) operasyon ile maksimum kontakt ısı elde edilir. Isıtıcıdan çıkan çamur bir sıyrık kolonuna girer ve buhar ile sıyrılır. Kolon alt akımı ise bir vakum filtreye gönderilir. Filtre edilen yağ ilave ürün kontrolü gerçekleştirilmesi için yüksek vakum sıyrıcısına gönderilir. Asit arıtımından sonra yağlama yağının nötralize edilmesi gereklidir. Nötralizasyon genellikle yağın rengi giderilmesinin de aynı anda yapıldığı kontak filtrasyon ile gerçekleştirilir (Jones, 1973).

Paçallama ve paketleme: Paçallama nihai petrol ürünlerinin piyasaya talepleri ve kalite spesifikasyonlarını karşılayacak hale getirildiği son adımdır (EPA, 1982). Üretilen motor ve uçak benzinleri; straight-run ve cracked benzin, reformate, alkilate ve diğer bileşenlerin paçallanması ile elde edilir. Her bir bileşenin miktarı, elde edilmesi istenen benzinin özelliğine göre değişir. Yakıtı geliştirerek üzere katkı maddeleri de ürüne ilave edilir. Benzinde kullanılan en yaygın katkı maddesi kurşun tetraetil'dir. Kurşun tetraetil, oktan sayısını arttırmak için ilave edilir. Diğer katkı maddeleri ise anti-rust, anti-oksidadant ve antiicingtir. Dizel yakıtı, yağlama yağı, gres, vaks ve asfalt farklı rafineri akımları ve katkı maddelerinin paçallanması ile elde edilen diğer önemli ürünlerdir (Jones, 1973).

Hidrojen üretimi: Hidrotreating ve hidrokraking proseslerinin kullanımının hızla artması sonucu, reforming ve diğer proseslerde yan ürün olarak üretilen hidrojen miktarından daha fazlasına ihtiyaç duyulmaktadır. Hidrojen üretimi için çoğunlukla kullanılan yöntem buhar reforming'tir. Bu yöntemde rafineri gazı şarj olarak kullanılır ve bu gaz içerisindeki sülfür bileşenleri, katalizin aktivasyonunu azalttığı için giderilir.

Sülfürü giderilen şarj akımı yüksek sıcaklıkta buhar ile karıştırılarak hidrojen fırınlarına gönderilir. Burada şarj akımı hidrojen, karbon monoksit ve karbondioksit dönüştürülür. Fırınlardan çıkan gaz buhar ve kondanse ile soğutularak shift katalizinin bulunduğu dönüştürücüye (converter) gönderilir. Burada karbon monoksit, buhar ile reaksiyona girerek hidrojen ve karbondioksit üretimi gerçekleştirilir.

Çı üş an karbondi oksit a m n n çö zeltisi tara fından absorplanıp bu çö zelti n n reakti vat ö r i ç i nde ısı tıl m ası sonuc u at m sfere atılır.(EPA 1982)

2.2 Petrol Rafinerisi Endüstri si nde Atı k su Ç uş u mu

2.2.1 Alt kategorizasyon

Rafineri endüstri si n n kompleks yapısı , geleneksel olarak alt kategorizasyon belirlenmesi ni güç leşt i rmektedir Bu sebeple EPA tara fından matematik modelleme yolu ile alt kategorizasyona temel teş kil edecek atı k su akı m m i ktarı ve proses de ğ i ş kenleri n n korelasyonu yapı lmı ş tır. Sonuç olarak endüstri 5 alt kategori de ele alı nabil mektedir. (EPA 1982)

- 1- Ha m petrol (Topping) rafinerileri
- 2- Kraki ng rafineriler
- 3- Petroki nya prosesi i çeren rafineriler
- 4- Ya ğ la ma ya ğ rafinerileri
- 5- B i rleş i k rafineriler

Alt kategorilerde yer alan temel rafineri operasyonları a ş a ğ ı da veril mektedir.

Ha m petrol (Topping): Ha m petrol fraksiyonlara ayır ma üniteleri ile katalitik refor m i ng prosesleri n n i çerir. Bunun yanında başka prosesler de yer alabilir. Fakat bu alt kategori, koki ng, visbreaki ng gi bi ter mal ve katalitik kraki ng prosesleri n n yer al dı ğ ı endüstrilere uygulanmaz.

Kraki ng Ha m petrol fraksiyonlara ayır ma üniteleri ile kraki ng prosesleri ni i çerir. Bunun yanında başka prosesler de yer alabilir. Fakat bu proseslerin, di ğ er alt kategorilerde tanı mlanma m ş ol m ası gerekmektedir.

Petroki nya (petroki nya prosesi i çeren): Ha m petrol fraksiyonlara ayır ma üniteleri, kraki ng ve petroki nya prosesleri ni i çerir. M a kine ya ğ ı üreti m i hari ç olmak üzere di ğ er prosesler de bu alt kategoride yer alabilir.

Yağlama yağı: Ham petrol fraksiyonlara ayırma üniteleri, kraking ve makine yağı üretimi proseslerini içerir. Petrokimya prosesi hariç olmak üzere diğer prosesler de bu alt kategoride yer alabilir.

Birleşik Ham petrol fraksiyonlara ayırma üniteleri, kraking makine yağı üretimi ve petrokimya proseslerini içerir. Bunun yanında başka prosesler de yer alabilir. (EPA, 1982).

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde sadece atıksu deşarj kalitesi esas alınmış olup petrol rafinerisi endüstrisi için tek bir tablo verilmiş ve altkategorizasyon tanımlanması yapılmıştır.

2.2.2 Atıksu Kaynakları, Miktarları ve Özellikleri

Petrol rafinerisi endüstrisinde su; ham petrol tuzunun giderilmesi, korozyon engellenmek için hatlara su enjeksiyonu, amonyum tuzlarının çözündürülerek uzaklaştırılması, ekipmanlarda soğutma amaçlı, buhar elde edilmesi ve ünite sahalarının yıkanması amacıyla kullanılmaktadır.

Bu endüstriden kaynaklanan en önemli kirleticiler; BOI_5 , KOI , TOX , TAKM yağ ve gres, fenolik bileşenler, amonyum azotu, sülfür, toplam krom +6 değerlikli krom ve pH'dır (The Worldbank Environmental Report, 1988).

Atıksu akım miktar ve karakteri, rafineride yer alan operasyonlara göre değişim göstermektedir. Tablo 2.1'de altkategoriler bazında atıksu kirleticiler ve miktarları verilmiştir. Kirleticiler, yağ ayırma separatörü çıkış akımı için ifade edilmiştir (The Worldbank Environmental Report, 1988).

Tablo 2.1 Altkategori bazında atıksu miktar ve yağ ayırma birimi çıkış akımı karakteri (The Worldbank Environmental Report, 1988).

Parametreler	Alt kategori				
	Ham petrol	Kraki ng	Petroli nya	Yağ la ma yağı	B rleş i k
Atıksu m ³ / 1000 m ³ şarj	67	93	109	117	235
BCl ₅ kg/ 1000 m ³ şarj	3, 4	73	172	217	197
KCl kg/ 1000 m ³ şarj	37	217	463	543	329
TOK kg/ 1000 m ³ şarj	8	41	149	109	139
TAKM kg/ 1000 m ³ şarj	12	18	49	72	58
Yağ- Gres kg/ 1000 m ³ şarj	8, 3	31	53	120	75
Fenoller kg/ 1000 m ³ şarj	0, 03	4	7, 7	8, 3	3, 8
Amonyum kg/ 1000 m ³ şarj	1, 2	28	34	24	20
Sül fi dler kg/ 1000 m ³ şarj	0, 05	0, 94	0, 86	0, 01	2
Topla m Gr kg/ 1000 m ³ şarj	0, 01	0, 25	0, 23	0, 05	0, 49
Cr ⁺⁶ kg/ 1000 m ³ şarj	0, 007	0, 15	0, 13	0, 02	0, 3

Petrol rafinerisi endüstrisinde yer alan proseslerde oluşan atıksuyun özellikleri aşağı da veril mektedir.

Ham petrol ve ürün depolama: Ham petrol ve ürün depolama dan kaynaklanan atıklar genellikle serbest ve emülsiy e halde yağ ile askıda katı maddedir. Depolama sırasında ham petrol içinde bulunan su ve askıda katı madde ayrılır, petrolün alt kısmında su birikir ve katı maddeler ise dip kısmında çamur halini alır.

Ara ürün depolama ise sıklıkla polysülfid içerikli atıksu ile demirsülfür'ün oluşturduğu askıda katı maddeye sebep olur.

Son ürün depolama yüksek BOI_5 , alkali ve kurşun tetraetil içerikli atıksu oluşumuna sebep olur. Tank temizleme prosesi, yüksek miktarda yağ KOI , askıda katı madde ile düşük miktarda BOI_5 oluşumuna sebep olur. Sızıntı, dökülme, atmosferik veya iyi havalandırması bulunmayan tanklar ve uygun olmayan depolama atıkları aynı zamanda hava kirleticilerdir. Hidrokarbonların buharlaşma yoluyla atmosfere karışması neticesinde kirliliğe sebep olurlar (Jones, 1973).

Ham petrol tuzunun alınması: Ham petrol tuzunun alınması (desalter) ünitesinde sürekli olarak oluşan atıksu emülsiyeye halde ve bazı zamanlarda ise serbest yağ, amonyak, fenol ve askıda katı madde içerir. Amonyak çoğu rafineride korozyon kontrolü amacıyla ilave edilmektedir. Bu kirleticiler nispeten yüksek BOI_5 ve KOI değerine sebep olur (Jones, 1973). Tuz alma prosesi sonrası oluşan desalter sularının genel karakteri olarak yüksek klorituzluk (2-15 gr/lit), düşük sülfür (10 mg/lit) ve fenol (5-20 mg/lit) içeriği, pH değeri 7-8 ve 100-200 mg/lit değerinde emülsiyeli hidrokarbon içeriği verilebilir (Berne ve diğ. 1995). Desalter atıksuyu, temiz su kaynaklarına deşarj edilmesi durumunda problem yaratacak olan yeterli miktarda kloritler ve diğer çözünmüş maddeleri içerir. Aynı zamanda ısı problemi de yaratırlar. Desalter atıksuyunun sıcaklığı genelde 95°C (200°F)'nin üzerindedir (Jones, 1973).

Ham petrol bileşenlerine ayırma (fraksiyonlama): Ham petrol bileşenlerine ayırma prosesinden atıklar genelde üç kaynaktan oluşur. Birincisi, diğer ayırma kolonuna gönderilmeden önce hidrokarbonların birleştirildiği tepedranlarının dibinden boşaltılan su. Bu su, atıksu kanalizasyon sistemine dreyn edilmektedir. Bu atıksu, özellikle kirli ham petrol işlendiği durumda sülfidlerin önemli bir kaynağıdır. Aynı zamanda önemli miktarda yağ, klorit, merkaptan ve fenol içerir.

İkincisi, numune alma noktalarından deşarj edilen sıvı. Ayrılabilir yağ içermekle birlikte, bu yağın kanalizasyon sisteminde emülsiyeye hale gelme ihtimali vardır.

Üçüncüsü, vakum distilasyon kısmında basınç düşürücü olarak kullanılan barometrik kondanselerde oluşan, oldukça kararlı yağ emülsiyonlarını içeren atıksudur (Jones, 1973). Atıksu miktarı şarj akımının %3-4 kadardır (Berne ve diğ. 1995). Fakat, barometrik kondanser yerine yüzey kondanseri kullanıldığı zaman yağ buharları su ile temas geçmeyecek ve dolayısıyla emülsiyonlar oluşmayacaktır (Jones, 1973).

Termal kraking Bu proste atıksuyun en büyük kaynağı, su ile hidrokarbon bileşenlerinin ayrıldığı fractionatör tepesidir. Atıksuda farklı yağ fraksiyonları, yüksek BOI_5 , KOI , amonyumazotu, fenol ve sülfür bulunur. Atıksuyun pH değeri yüksek olup yüksek alkaliniteye sahip olabilir (Jones, 1973).

Katalitik kraking Katalitik kraking üniteleri bir rafineride bulunan kirli suların en büyük kaynaklarından. Katalitik kraking ünitesinden gelen kirliliğin kaynakları; steam sıyrıcıları ve fraksiyonatördeki (ayırılma bölgesi) tepesi akımları toplayıcılarıdır. Bu toplayıcılar, katalitik reaksiyon sonucu oluşan değişik hidrokarbon fraksiyonlarını ayırmak ve geri döngüsünü sağlamak için kullanılırlar. Bu prosten kaynaklanan kirlenmeler; yağ sülfürler, fenol ve amonyaktır. Bu kirlenmeler, yüksek BOI_5 ve KOI konsantrasyonuna sahip alkali bir atıksuda bulunurlar. İşlenen ham petrol türüne bağlı olarak atıksuda bulunan sülfür ve fenol konsantrasyonu değişir.

Kullanılmış katalizin rejenerasyonu, hava kirliliği problemi ne yol açan CO üretir. Genellikle, oluşan atık gaz bir CO yakıcıda yakılarak hava kirliliği önlenmiş ve ısı geri kazanımı sağlanmış olur (Jones, 1973).

Hidrokraking Hidrokraking prosesi, parçalanmış (krak yapılmış) maddenin içinde bulunan sülfür miktarını düşürdüğü için çıkan atıksuyun sülfür içeriği yüksektir. Sülfür bileşenlerinin çoğu gaz ürünler içinde olup bu gaz, H_2S giderimi veya geri kazanım amacıyla bir arıtma birimine gönderilir.

Hidrokraking reaktörü ardından gelen faz ayırıcı (separatör) ve ayırılma (fraksiyonatör) kısımlarında, suyun içinde çözünmüş olan bir kısım H_2S toplanır. Bu bölümde oluşan suyun sülfür içeriği yüksek olup fenol ve amonyak da içerir (Jones, 1973).

Polimerizasyon Proste kullanılan kataliz asit olmakla birlikte oluşan atıksu alkali karakterdedir. Bunun sebebi, asitik katalizin bir kısım prosese geri döndürülürken bir kısmın kostik ile yıkanmasıdır. Atıksuyun çoğu, reaktöre verilen şarj akımının önceden kostik sıyrıcı ve yıkama kolonunda arıtılması sonucu ortaya çıkar. Atıksu yüksek sülfür, nerkaptan ve amonyum içerir. Atık kataliz periyodik olarak sistemden alınır ve asit karakterde katı madde problemi ne yol açar (Jones, 1973).

Alkilasyon: Sülfirik asit ile alkilasyon prosesinde atıksuyun en büyük kaynağı alkilasyon reaktöründen çıkan hidrokarbonların nötrale edildiği bölümde oluşan atıktır. Bu atıksu çözünmüş ve askıda katı madde, sülfür, yağ ve diğer kirlleticileri içerir. Tepe drenajlarında toplanan su içinde değişik oranlarda yağ, sülfür ve diğer kirleticiler bulunmakla birlikte oluşan toplam atıksuya oranla miktar azdır. Pek çok rafineride reaktörden çıkan atık sülfirik asit akımında asit geri kazanım sağlanır. Elde edilen temiz asit diğer akımların nötralizasyonunda veya satış amaçlı olarak kullanılır (EPA, 1982).

Hidroflorik asit alkilasyonunda ise atık asit ve kostik akımı bulunmamaktadır. Florid içeren sızıntı ve döküntüler kirliliğe yol açar. Atıksu, ayrılmama (fraksiyonator) tepe drenajında oluşur (Jones, 1973).

Isomerizasyon: Sülfür ve amonyak atıksuda bulunması muhtemel olmayan kirleticilerdir. İzomerizasyon atıkları, fenol ve oksijen ihtiyacı açısından da düşük kirliliğe sahiptir (Jones, 1973).

Reforming: Reforming nispeten temiz bir prosesdir. Oluşan atık miktarı düşüktür ve hiçbir atık akımı yüksek konsantrasyonlarda ve önemli kirleticiler içermez. Oluşan atıksu alkali dır ve en büyük kirleticiler sülfürdür. Sülfür, sıyrma (stripper) kolonu tepe toplama drenajında mevcuttur. Sıyrma kolonu, reaktör çıkış akımında bulunan ince hidrokarbonların uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. Tepe toplama drenajı, hidrokarbon buharları içinde bulunan suyu depolar. Sülfürlerin yanında atıksu az miktarda amonyak, merktan ve yağ da içerir (Jones, 1973).

Solvent arıtım: Bu prosesde oluşan atıksuda en fazla bulunan kirleticiler solventtir. Çoğunlukla solvent, içerdiği fenol, glikol ve aminlerden dolayı yüksek BO₅ değerine sebep olurlar. İdeal şartlarda tüm solvent, kayıp olmaksızın prosese geri gönderilir; fakat sızıntı, kaçak durumunda kayıplar yaşanmaktadır. En büyük atıksu kaynağı ayrılmama kolonu dip akımıdır. Yağ ve solvent atıksuda bulunması en muhtemel kirleticilerdir (Jones, 1973).

Hidrotreating: Atık karakterizasyonu, şarj akımı ve kullanılan yan proseslere bağlıdır. Atıksu akımları, ayrılmama tepe drenajı ile buhar sıyrıcıları ve kirliliği su sıyrma kolonu dip kısmından kaynaklanır. En önemli kirleticiler sülfür ve

amonyaktır. Eğer şarj akımının kaynağı noktası yeterince yüksek ise, fenol de bir kirlenici olarak oluşur.

Gres üretimi: Bu süreçte oluşan atıksu miktarı oldukça düşüktür. Pompalarda oluşan kaçak durumunda çok az miktarda yağ atıksu sistemine gitmektedir. Kesikli sistemlerin yıkanması sırasında daha fazla atıksu oluşur. Bu atıksu içinde yağ ve sabun bulunmaktadır (EPA, 1982).

Asfalt üretimi: Asfalt üretimi sürecinde oluşan atıksu yüksek konsantrasyonda yağ içerir ve oksijen ihtiyacı fazladır. Düşük miktarda fenol de atıksuda bulunması muhtemel kirlenici dir (EPA, 1982).

Kurutma ve tatlılaştırma: Bu süreçte atık kostik oluşur. Atık kostik içerdiği en yüksek kirlenici konsantrasyonuna göre sülfidik veya fenolik kostik olarak adlandırılır.. Fenolik atık kostik içinde fenol, kresol, ksilenol, sülfür bileşikleri ve nötral yağlar bulunur. Sülfidik kostik sülfür açısından zengindir ve fenol içermez. Atık kostik yüksek BOI_5 ve KCI konsantrasyonuna sahiptir. Fenolik kostik akım genellikle fenolik maddelerin geri kazanılması amacıyla satılır. Atık kostik özellikleri Tablo 2.2’de verilmiştir

Tablo 2.2 Atık kostik özellikleri (Berne ve Cordonnier, 1995)

Parametre	Sülfidik kostik	Fenolik kostik
Na OH (%)	5	12- 18
Sülfür (gr/lt)	2-5	10- 25
RSH (gr/lt)	5- 10	10- 30
Fenoller (gr/lt)	1-5	10- 40

Bu süreçten kaynaklanan diğer atıksu akımları, temizlenen ürünlerin su ile yıkanması ve temizleme çözeltisinin (örneğin sodyum plumbite, Na_2PbO_2) rejenerasyonu sonucu oluşur. Bu akım düşük miktarda yağ ve temizleme çözeltisi içerir (EPA, 1982)

Yağlama yağı son işlemler: Yağlama yağının asit ile temizlenmesi sürecinde durulama suyu, çamur ve numune alma noktalarında kaçaklar ile ünite duruş zamanlarında asit içerikli atıksu oluşur. Bu atıksuyun aynı zamanda çözünmüş ve askıda katı madde, sülfatlar ve kararlı emülsiyeye yağ içeriği de yüksektir.

Asit çamurunun arıtma sırasında yakma, nötrale etme ve sülfirik asitin geri kazanım uygulamaları kullanılabilir. Nötralizasyon sonucu organik ve inorganik kirleticileri yüksek atıksu oluşur. Geri kazanımda ise asit, sülfür bileşikleri ve emülsiyel yağ içeren atıksu oluşur.

Kıl ile arıtma az miktarda atıksu oluşumuna yol açar. Kıl, emülsiyel yağ ve serbest yağ atıksuda en çok bulunan kirleticilerdir (EPA, 1982).

Paçalama ve paketleme: Diğer proseslere oranla temiz bir prosesdir. Çünkü kaçak yolu ile oluşabilecek ürün kayıplarının engellenmesi için oldukça dikkat gösterilmektedir. Bu prosesin en büyük atıksu kaynağı, ürün dolumu öncesi yıkanan tankerler ve tanker yollarının su ile yıkanmasıdır (EPA, 1982). Aynı zamanda periyodik tanker temizliği sırasında güçlü hidrolik jet kullanımı ile kalın kirtabakası ve asfaltik çamurlar uzaklaştırılmış olur. Bazı uygulamalarda 0,1-3 gr/lt deterjan kullanımı, bazen de sıcak veya alkali su kullanımı uygulanır. Oluşan emülsiyonlar çok kararlı ve konsantre haldedir. Aslında katı madde içeriği de oldukça yüksektir (Berne ve Cordonnier, 1995). Benzin tankları dibinde biriken çamur, içinde yüksek oranda kurşun bulunabileceğinden, atıksu sistemine gönderilmemelidir (EPA, 1982).

Hidrojen üretimi: Buhar reforming prosesinde atıksu, sülfür giderme işleminde kaynaklanmaktadır. Bu akımda yağ, sülfür bileşikleri ve fenol içerilmektedir (EPA, 1982).

Proses atıksularının genel özellikleri Tablo 2.3 ve Tablo 2.4’de verilmektedir.

Tablo 2.3 Proseslerde oluşan atıksuyun genel özellikleri (Geadaş, 1987)

Proses	Atıksuda bulunan kirleticiler
Hidrotreating	hidrojen sülfür, amonyumazotu
Termal kraking	amonyumazotu, azotlu bileşenler, hidrojen sülfür, nerkaptanlar, naftenik asitler, organik asitler
Katalitik kraking	fenoller, hidrojen sülfür, karbondi sülfid, disülfidler, triofenler ve karbonil sülfürler, amonyumazotu, siyanid ve siyanatlar
Reforming	benzen, toluen, ksilen KCI parametresi olarak depolama tanklarının drenaj suyunda bulunabilir
Alkilasyon	sülfatlar, alkil sülfonatlar ve hidroflorik asit

Tablo 2.4 Proseslerde oluşan atıksuların çeşitli parametreler açısından kalitatif özellikleri (EPA, 1982)

Üretim Prosesi	Akım	BOI	KOI	Fenol	Sulfur	Yağ	Emülsiyeye yağ	pH	Sıcaklık	Amonyum	Klorür	Asitlik	Alkalinite	Asılda katı madde
Hidrokarbon ve ürün depolama	XX	X	XXX	X	*	XXX	XX	0	0	0	*	0	*	XX
Hidrokarbon tuzunun ayrılması	XX	XX	XX	X	XXX	X	XXX	X	XXX	XX	XXX	0	X	XXX
Hidrokarbon distilasyon	XXX	X	X	XX	XXX	XX	XXX	X	XX	XXX	X	0	X	X
Termal kraking	X	X	X	X	X	X		XX	XX	X	X	0	XX	X
Katalitik kraking	XXX	XX	X	XXX	XXX	X	X	XXX	XX	XXX	X	0	XXX	X
Hidrokraking	X	*	*	XX	XX	*	*	*	XX	XX	*	*	*	*
Polymerizasyon	X	X	X	0	X	X	0	X	X	X	X	X	0	X
Alkilasyon	XX	X	X	0	XX	X	0	XX	X	X	XX	XX	0	XX
Izomerizasyon	X	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Refinaj	X	0	0	X	*	X	0	0	X	X	0	0	0	0
Solvent arıtım	X	*	X	X	*	*	X	X	0	*	*	0	X	*
Asfalt Üfleme	XXX	*	XXX	X	*	XXX	*	*	*	*	*	*	*	*
Devakining	X	X	XXX	X	*	X	0	*	*	*	*	*	*	*
Hidrotreating	X	X	X	*	*	*	0	XX	*	XX	0	0	X	0
Kurutma ve tatlılaştırma	XXX	XXX	X	XX	*	0	C	XX	0	X	0	X	X	XX

XXX = En fazla XX = Orta X = Düşük 0 = Önemli değil * = veri yok

Kanada’da gerekleştirilen araştırma kapsamında elde edilen rafinerilere ait kirletic i yük ve konsantrasyon değerleri Tablo 2.5’de verilmektedir.

Tablo 2.5 Yıllara göre deęarj yükü (Ceadah, 1987)

Para metre	Yıllara göre deęarj yükü (kg/gün)				
	1972	1975	1977	1980	1983
Yağ ve gres	8300	9.000	6000	2980	1923
TAKM	20900	15.900	15900	7175	5154
Fenol	1800	900	900	200	97
Sülfür	4600	3.400	900	50	63
Amonyumazotu	10900	6.700	3500	1533	1205
Hamm petrol řarjı (1000 m ³ /gün)	270	320	320	320	256

Amerika Birleşik Devletleri’nde gerçekleştirilen çalışma sonucu rafinerilere ait kirletic i yük ve konsantrasyon değerleri ile alt kategorilere ait atıksu miktarları Tablo 2.6 ve Tablo 2.7’de verilmektedir.

Tablo 2.6 Hamatıksu zellikleri (EPA, 1982)

Para metre	Konsantrasyon (ng/lt)	Yük (kkg/ yıl)
BQI	133,2	57405,4
TAKM	92,1	39691,8
Yağ ve Gres	150,6	64909,6
KQI	442,7	190836,3
Amonyum	14,1	6070,1
TOK	112,2	48348,8
Sülfür	5,2	2257,1
Toplamfenol	22,5	9719,1

Tablo 2.7 Alt kategori zasyon bazı nda atıksu miktarları (EPA, 1982)

<u>Alt kategori</u>	<u>Rafineri sayısı</u>	<u>Alt kategori bazı nda toplama atıksu</u> <u>* MG yıl</u>	<u>Alt kategori bazı nda ortalama atıksu</u> <u>* MG yıl</u>	<u>Toplam akımlaki oran</u>
Topping	85	10.880	0,128	0,0258
Kraking	103	135.857	1,319	0,3218
Petroki nya	24	84.816	3,534	0,2008
Yağlama yağı	20	88.080	4,404	0,2086
Birleşik	11	102.597	9,327	0,2400
Tüm alt kategoriler	243	422.230	1,738	1,0000

* Milyon galon/yıl

Fransa’da gerçekleştirilen bir başka araştırma sonucunda bazı proseslerden kaynaklanan atıksu miktarı şarjın yüzde oranı olarak oluşan kirleticilerin ise konsantrasyon değerleri verilmiştir. Aynı çalışmada farklı rafineri konfigürasyonlarına bağlı olarak oluşacak atıksu miktarı ve kirletici konsantrasyonları da belirtilmiştir.

Tablo 2.8 Bazı proseslere ait atıksu miktar ve özellikleri (Berne ve Cordonnier, 1995)

<u>Parametreler ve şarj oranları</u>	<u>Topping</u>	<u>Vakum distilasyon</u>	<u>Akışkan katatilik kraking</u>	<u>Hidrodesülfürizasyon</u>	<u>Buhar kraking</u>
% Şarj	2,5-3,5	3-4	6-12	3-6	15-35
pH	6-7	6-7	8-9,5	5-6	6-8,5
HS, RSH	20-200	10-50	500-3000	3000-5000	10-20
Cl ⁻	5-100	5-50	10-50	10-30	10-30
CN			5-200	5-10	
NH ₄	10-60	5-30	300-3000	1500-3000	
Fenoller	10-30	5-10	80-300	10-20	20-30
Hidrokarbon	30-60	5-20	5-60	5-20	30-50

Tablo 2.9 Farklı rafineri konfigürasyonlarında oluşan atıksu miktar ve özellikleri (Berne ve Cordonnier, 1995)

Parametreler ve atıksu miktarları	Basit (kapasite 4 MI/yıl) + Soğutma kulesi	Basit (kapasite 3 MI/yıl)	AKK (kapasite 2000 T/gün) + Soğutma kulesi	Basit (kapasite 3 MI/yıl) + Yağlama yağ ünitesi	Kompleks (kapasite 8 MI/yıl), AKK kondan suları içeriyor
Atıksu miktarı m ³ /saat	400	40	40	450	850
BCI ₅ (ng/lt)	45-70	35-50	350-580	80-180	75-200
KCl (ng/lt)	200-350	120-150	800-1650	160-400	200-350
Hidrokarbonlar (ng/lt)	5-10	5-10	8-15	5-10	18-30
Fenoller (ng/lt)	<1-3	<2	150-500	<1-3	<1-3

2.3 Petrol Rafinerisi Endüstrisi Atıksularının Arıtma Alternatifleri

Rafinerilerde oluşan atıksuyu dört grupta ele almak mümkündür. Bunlar; yüzey ve tank dreynlerinden kaynaklanan sular, soğutma suları, proses suları ve evsel atıksu. Yüzey ve tank dreynlerinden oluşan sular, yıkama, ekipman kaçakları ile tankların dreyn edilmesi sonucu oluşan sulardır. Rafineride su kullanımı en yoğun olduğu birimlerden biri soğutma sistemidir. Genelde soğutma suları proseste yer alan hidrokarbon akımları ile temas etmediğinden dolayı proseslerde oluşan atıksuya oranla kirlilik özelliği düşüktür. Pek çok soğutma suyu sisteminde su sisteminde geri devir yaptırılır ve belli kademede kirliliğe ulaştığında atıksu arıtma tesisine dreyn edilerek soğutma suyu sisteminin temizlenmesi sağlanır. Soğutma suyu olarak kullanılan sular genellikle kromat, fosfat içerikli bakteri oluşumu ve birikinti engelleyici kimyasallar içerir. Pek çok rafineride ise kromat bazlı kimyasal kullanımdan vazgeçilmiştir. Genel anlamda yağlı proses akımı ile temas etmesine rağmen, ekipmanlarda oluşan sızıntı durumunda soğutma suları da kontamine olabilir.

Proseste kullanılan su, toplam oluşan atıksuyun önemli bir oranıdır. Proseslerde oluşan atıksuyun özellikleri bölüm 2.2.2’de anlatılmaktadır.

Petrol rafinerilerinde genellikle atıksudaki yağ, su ve katı fazın ayrıldığı, fiziksel ve kimyasal yöntemler ile emülsiyeye haldeki yağın atıksudan ayrıldığı birincil arıtma kullanılmaktadır. Bu arıtmanın ilk bölümünde bir API separatörü veya diğer tür separatörler kullanılmaktadır. Burada amaç, atıksuda bulunan serbest yağın separatörden geçerken yüzeye çıkması, aynı esnada çökebilir katıların da separatör dip kısmında toplanarak bir çamur biriktirme bölümünde alınmasıdır. Fiziksel ve kimyasal olarak atıksudaki emülsiyeye haldeki yağın giderilmesinde ise çözünmüş hava yüzdürme prosesi uygulanmaktadır. Çözünmüş hava ile yüzdürme prosesinde atıksuyun içinde çözündürülen hava, yağ ve askıda katı maddelerin yüzeye çıkmasını sağlamaktadır. Demir hidroksit, alüminyum hidroksit gibi kimyasalların kullanımı ile de askıda katı madde giderimi iyileştirilebilir. (EPA, 1995)

Yağ ve katı madde gideriminin ardından ikincil arıtma olarak biyolojik sistemler kullanılmaktadır. Biyolojik arıtma seçeneği olarak aktif çamur, dmatmalı filtre ve döner biyodisk gibi sistemler kullanılabilir. (EPA, 1995)

Yüksek miktarda çözünmüş hidrojen sülfür ve diğer organik sülfür bileşenleri ile amonyum içeren sular kirli su olarak adlandırılan suların ayrı bir akımla toplanarak ön arıtmadan geçirilir. (EPA, 1995) Ön arıtma olarak gaz veya buhar akımı ile kirli su sıyrma prosesi kullanılmaktadır. (EPA, 1995) Sıyrma, sıvı faz içerisinden uçucu maddelerin giderilmesi prosesi. Bu proseste amaç, yüksek hacimli atıksu içinden düşük miktarlarda uçucu kirliliğin giderilmesidir. Giderilmesi hedeflenen kirliliğin miktarının çok olması durumunda, geri kazanım gerçekleşmediği sürece, ekonomik olmaktadır. Aynı zamanda uçuculuğu az olan parametreler için de bu yöntem uygun değildir. Sıyrma işlemi için buhar, fuel gaz, doğal gaz veya atık baca gazı sıyrıcı olarak kullanılabilir. (API, 1956). Bazı rafinerilerde deşarj limitlerinin sağlanabilmesi için aktif karbon, antrasit kömür, veya kum filtresi kullanımı ile arıtma sonrası suda kalan safsızlıkların, biyokütle, katı madde, trace element ile inorganik ve organik kimyasalların arıtım gerçekleştirilir. (EPA, 1995)

2.4 Biyolojik Arıtma

2.4.1 Karbon Giderimi

2.4.1.1 KOİ Fraksiyonları

Aktif çamur teorisinin gelişimini belli bir noktaya kadar engelleyen ve karışıklığa yol açan sebeplerden biri atıksuda bulunan organik madde konsantrasyonunun etkili ölçüm yönteminin eksikliği olmuştur. Üç farklı ölçüm yöntemi kabul görmüş ve yaygın kullanıma malan bulmuştur. Bunlar BO_5 , TOK ve KOİ. Tüm bu parametreler içinde KOİ substrat, biyokütle ve tüketilen oksijen arasında elektron eşdeğerliği açısından bağlantı sağlamaktadır (Henze ve diğ. 1987).

KOİ parametresi, organik karbonun farklı formlarını bir arada göstermektedir ve biyolojik olarak ayrışma özelliklerine göre sınıflandırmaya yapılmaktadır. Buna göre giriş akımı toplam KOİ parametresinin iki önemli bileşeni vardır; toplam inert (biyolojik olarak ayrışamayan) KOİ, G_1 , ve toplam biyolojik olarak ayrışabilir KOİ, C_{S1} .

$$C_{T1} = G_1 + C_{S1} \quad (2.1)$$

İnert bileşen, çözünmüş inert KOİ, S_1 , ve partiküler inert KOİ, X_1 , olmak üzere iki kısma ayrılmaktadır.

$$G_1 = X_1 + S_1 \quad (2.2)$$

Giriş akımı çözünmüş inert KOİ, S_1 , reaktörde gerçekleşen biyokimyasal reaksiyonlardan etkilenmeden sistemden çıkar. Partiküler inert KOİ, X_1 , ise aktif çamur içinde tutularak birikme uğramakta ve sistemden çamur atımı sırasında uzaklaştırılmaktadır.

Biyolojik olarak ayrışabilir Kİ, C_{S1} , kolay ayrışabilir Kİ, S_{S1} , ve yavaş ayrışabilir Kİ, X_{S1} , olmak üzere iki kısma ayrılır.

$$C_{S1} = S_{S1} + X_{S1} \quad (2.3)$$

Bir kısım yavaş ayrışabilir Kİ, X_{S1} , çözünmüş formda olabilir. Kolay ayrışabilir Kİ, S_{S1} , direkt olarak heterotrofik bakteri tarafından absorblanabilen bileşenlerden oluşur. (Henze ve diğ. 1987)

Yavaş ayrışabilir Kİ, X_{S1} , 'in özelliği, hücre duvarından geçememeleri ve absorblanabilenleri için hücre dışı hidrolize ihtiyaç duymalarıdır. Aşağıdaki ifade yavaş ayrışabilir Kİ, X_{S1} , 'ye aittir.

$$X_{S1} = f_{XS} C_T \quad (2.4)$$

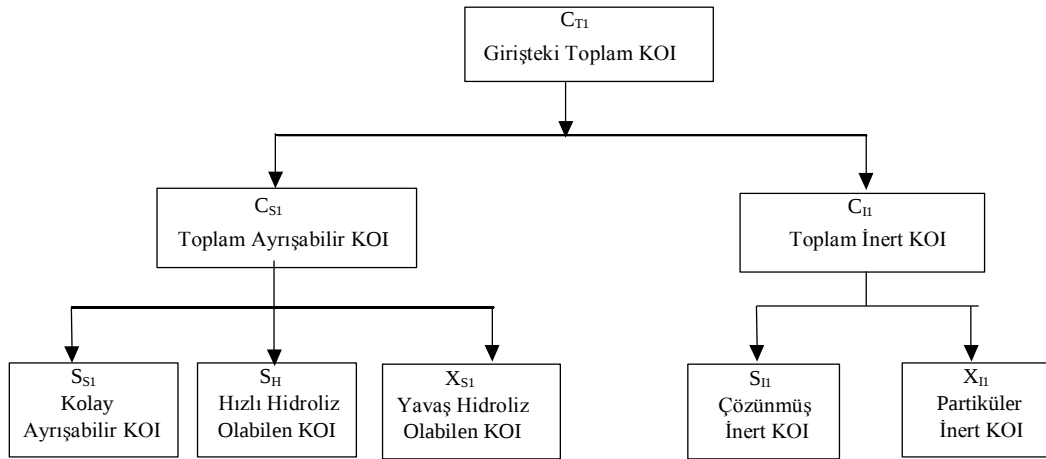
Bu durumda biyolojik olarak ayrışabilir Kİ, C_{S1} , şu şekilde ifade edilir.

$$C_{S1} = (f_{SS} + f_{XS}) C_T \quad (2.5)$$

Hidroliz, yavaş ayrışabilir Kİ, X_{S1} , kullanımı için hız kısıtlayıcı adıdır. Atıksuda yer alan çeşitli bileşenler için farklılık göstereceğinden yavaş ayrışabilir Kİ, X_{S1} , hidroliz hızını tek bir değer ile karakterize etmek güç olmaktadır. Sonuç olarak bu grupta yer alan organik maddeler hızlı hidroliz olabilen Kİ, S_{H1} , ve yavaş hidroliz olabilen Kİ, X_{S1} , olmak üzere iki ayrı bileşen olarak tanımlanmaktadır. (Orhon ve Artan, 1994)

$$C_{S1} = S_{S1} + S_{H1} + X_{S1} \quad (2.6)$$

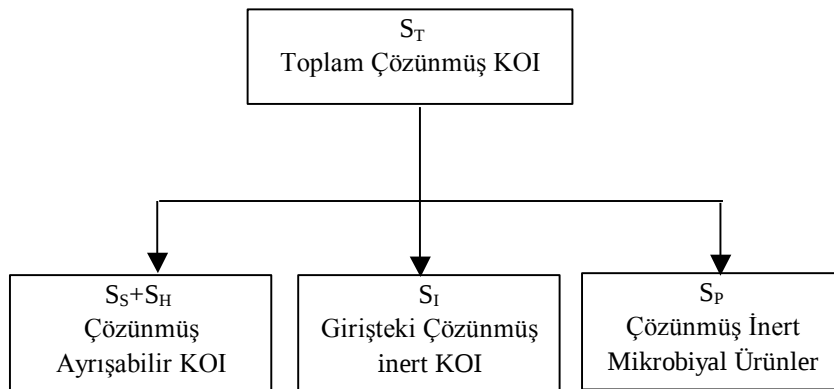
yavaş ayrışabilir Kİ, X_{S1} , 'in kolay ayrışabilir Kİ, S_{S1} , 'e dönüşümünün gerçekleştiği hidrolizde enerji tüketimi, dolayısıyla elektron alıcısı tüketimi gerçekleşmektedir (Henze ve diğ. 1987).



Şekil 2.1 Giriş akı mındaki KOİ bileşenleri (Orhon ve Artan, 1994)

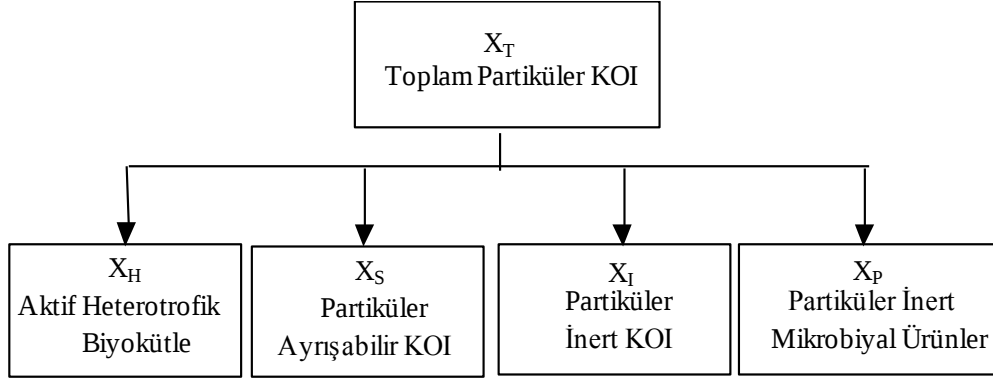
Biyolojik arıtmanın çıkış suyu, giriş akı mından daha farklı bir yapı sergilemektedir. Çıkıştaki toplam çözünmüş KOİ (S_T); atıksuda inert bileşeni (S_I), biyolojik oksidasyon sonrası kalan az miktarda ayrışabilir KOİ (S_S+S_H) ve çözünmüş inert metabolik ürün (S_P)'yi içermektedir (Orhon ve Artan, 1994). Çıkış akı mındaki çözünmüş KOİ bileşenlerinin dağılımı Şekil 2.2'de gösterilmektedir.

$$S_T = S_{I1} + S_P + S_H + S_S \quad (2.7)$$



Şekil 2.2 Çıkış akı mında çözünmüş KOİ bileşenleri (Orhon ve Artan, 1994)

Partiküler KOİ'nin çıkış akındaki dağılımı ise 4 grupta toplanmaktadır. Aktif biyokütle (X_H), kullanılmadan kalan yavaş ayrışabilir KOİ (X_S), aktif çamurda biriken partiküler inert KOİ (X_I), ve seçilen modele göre içsel solunum veya ölüm yenilenme fazları sırasında oluşan partiküler inert organik ürünler (X_P), çıkış akındaki KOİ bileşenlerini oluşturmaktadır. Çıkış akındaki partiküler KOİ bileşenlerinin dağılımı Şekil 2.3'de gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Çıkış akında partiküler KOİ bileşenleri (Ghoni ve Artan, 1994)

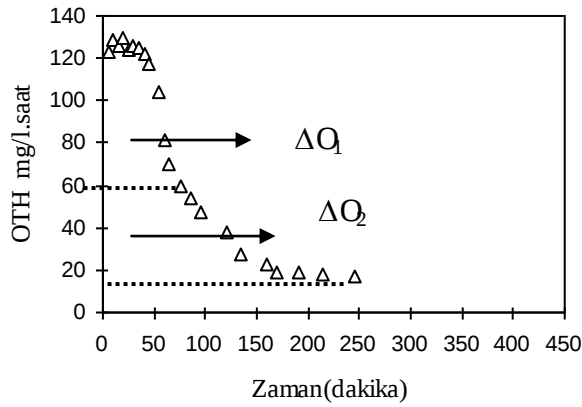
2.4.1.2 Kolay Ayrışabilir KOİ, S_s , Belirleme Yöntemi

Kolay ayrışabilir KOİ, S_s , bileşeninin belirlenmesi için önerilen yöntemlerin büyük çoğunluğu respirometrik analizlere dayanmaktadır. Bu yöntemler içinde kesikli aerobik reaktörler, işletme kolaylığı ve reaktör hidroliğinden bağımsız olması nedeniyle tercih edilmektedir (Çokgör ve diğ. 1998).

Kolay ayrışabilir KOİ bileşeninin belirlenmesi için Ekan ve diğ. (1986) tarafından önerilen yöntemde aerobik ve/veya anoksik şartlarda işletilen kesikli reaktörlerde OTH ve/veya ATH (azot tüketim hızı) ölçümü yapılmaktadır.

Respirometrik analiz sonucu elde edilen OTH zaman grafiğinde ilk aşamada görülen en yüksek OTH seviyesi, atıksuda başlangıçta olan ve hidroliz olabilen KOİ bileşeninin hidrolizi sonucu oluşan kolay ayrışabilir KOİ tüketiminden dolayı gerçekleşmektedir. OTH seviyesi, kolay ayrışabilir KOİ'nin maksimum çoğalma aşaması için yeterli olduğu bölgeye kadar sabit kalmakta, daha sonra hidroliz sırasında oluşan kolay ayrışabilir KOİ'nin çoğalma sürecinde kullanıldığı bölgeye

kadar düşmektedir. Sonuç olarak bu iki bölge arasında kalan alan sadece kolay ayrışabilir KOİ'nin tüketilmesi sırasında harcanan oksijen miktarını verecektir (Orhon ve Artan, 1994). Toplam atıksu ile gerçekleştirilen deneylerde ise, kolay ayrışabilir KOİ bileşeninin harcanması sırasında tüketilen oksijen miktarı, OTH zaman grafiğinde eğimin yön değiştirdiği nokta esas alınarak belirlenmektedir. İlk bölgedeki OTH seviyesi ile son bölgedeki OTH seviyesi arasında kalan alan ise, toplam biyolojik olarak ayrışabilir KOİ'nin tüketilmesi sırasında harcanan oksijen miktarını vermektedir. Buna göre kolay ayrışabilir KOİ ile toplam biyolojik olarak ayrışabilir KOİ'nin belirlenmesi için, Şekil 2.4 ve denklem 2.8 ve 2.9'da verilen esaslar çerçevesinde hesap yapılmaktadır.



Şekil 2.4 OTH zaman grafiği

$$S_{s1} = \frac{\Delta O_1}{1 - Y_H} \quad (2.8)$$

$$C_{s1} = \frac{\Delta O_1 + \Delta O_2}{1 - Y_H} \quad (2.9)$$

2.4.1.3 Heterotrofik Mikrobiyal Çoğalma

Aktif çamur sistemlerinde; çoğalma prosesi için kullanılan bağıntı Monod modelidir.

$$\frac{dX}{dt} = \hat{\mu} \frac{S}{K_S + S} X \quad (2.10)$$

Substrat giderim hızı Monod denklemine göre;

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\hat{\mu}}{Y} \frac{S}{K_S + S} X \quad (2.11)$$

olarak ifade edilmektedir (Othon ve Artan, 1994).

2.4.1.4 Heterotrofik Mikrobiyal Bozunma

Mikrobiyal bozunma prosesi, hücresel kütle kaybı olarak tanımlanmaktadır. Mikrobiyal bozunmanın temel mekanizması, bakım enerjisi oluşturabilmek için biyokütlenin ayrışmasıdır. Aktif biyokütle miktarının içsel çözünüm prosesi ile azalması aşağıda verilen birinci dereceden hız ifadesi ile tanımlanmaktadır.

$$\frac{dX_H}{dt} = -b_H X_H \quad (2.12)$$

Bozunma sırasında bir kısmı biyokütle reaksiyona devam edemeyerek aktif çamur içinde birikir. Bu bileşenin, X_P , sistemden uzaklaştırılması çamur atılım ile gerçekleştirilmektedir. İnert organik mikrobiyal ürün hız ifadesi şöyledir;

$$\frac{dX_P}{dt} = f_{EX} b_H X_H \quad (2.13)$$

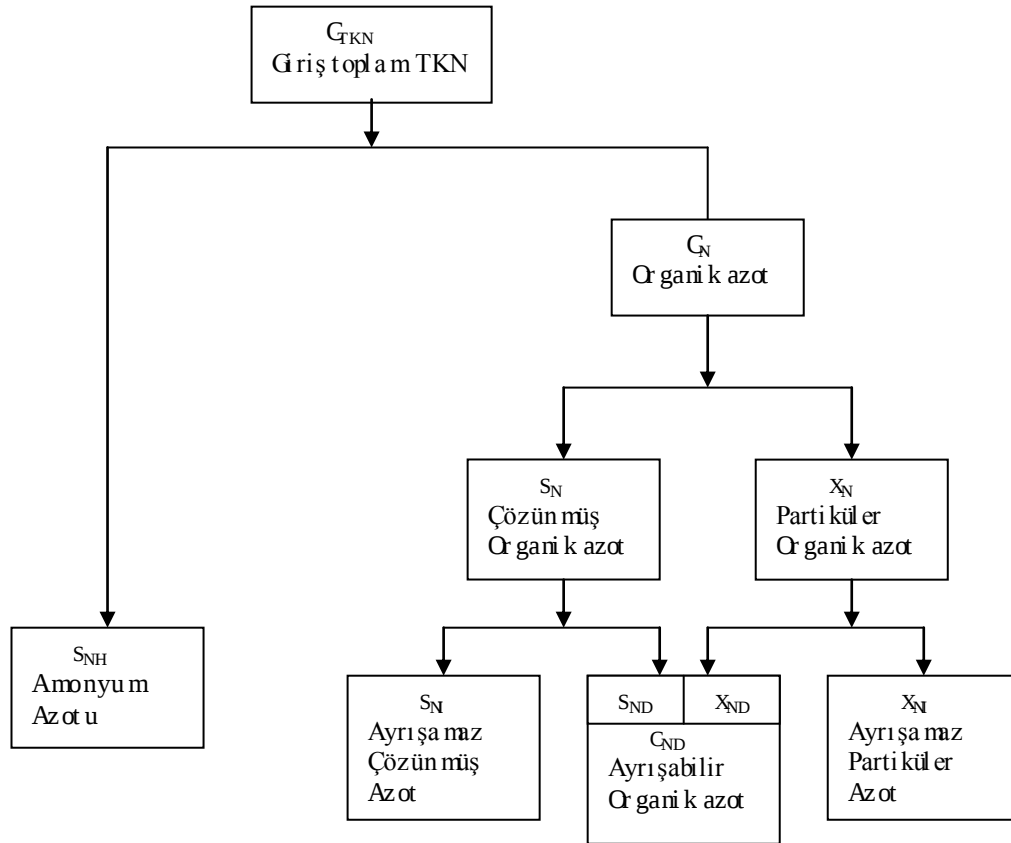
Aynı şekilde aktif biyokütlenin bir kısmı, f_{ES} , içsel çözünüm ile oksitlenmez ve inert çözünmüş mikrobiyal ürüne dönüştürülür.

$$\frac{dS_P}{dt} = f_{ES} b_H X_H \quad (2.14)$$

2.4.2 Biyolojik Olarak Amonyum Azotu Giderimi

2.4.2.1 Azot Fraksiyonları

Atıksuda bulunan azot bileşenleri için iki farklı kategorizasyon yapılabilir. İlk kategorizasyon biyolojik olarak ayrışabilir ve ayrışamaz, ikinci kategorizasyon ise çözünmüş ve partiküler bileşenleri tanımlar. Şekil 2.5’de giriş atıksu akımında bulunan azot bileşenleri gösterilmektedir (Orhon ve Artaç, 1994).



Şekil 2.5 Giriş atıksu akımında bulunan azot bileşenleri (Orhon ve Artaç, 1994)

Biyolojik olarak ayrışabilir organik azot çözünmüş, S_{ND} , ve partiküler, X_{ND} , formlardır. Amonyak azotu, hücre sentezinde veya nitrifikasyon süreci sırasında NO_2 ve NO_3 ’e yükseltgenmek üzere atıksuda bulunmaktadır. Partiküler organik azot, X_{ND} , heterotrofik mikrobiyal aktivite sonucu hidroliz ile çözünmüş organik azota, S_{ND} , dönüştürülür. Çözünmüş organik azotun, S_{ND} , amonyum azotuna dönüşümü, benzer heterotrofik aktivite ile gerçekleştirilen amonifikasyon süreci ile meydana gelir. Biyolojik olarak ayrışabilir organik azotun amonyağa dönüşümü üç günün üzerindeki çamur yaşına sahip sistemlerde gerçekleşmektedir.

Biyolojik olarak ayrışamayan azot bileşikleri, aynı tür KO fraksiyonlarının oranı olarak ifade edilir.

$$S_{N1} = i_{SI} S_1 \quad (2.15)$$

$$X_{N1} = i_X X_1 \quad (2.16)$$

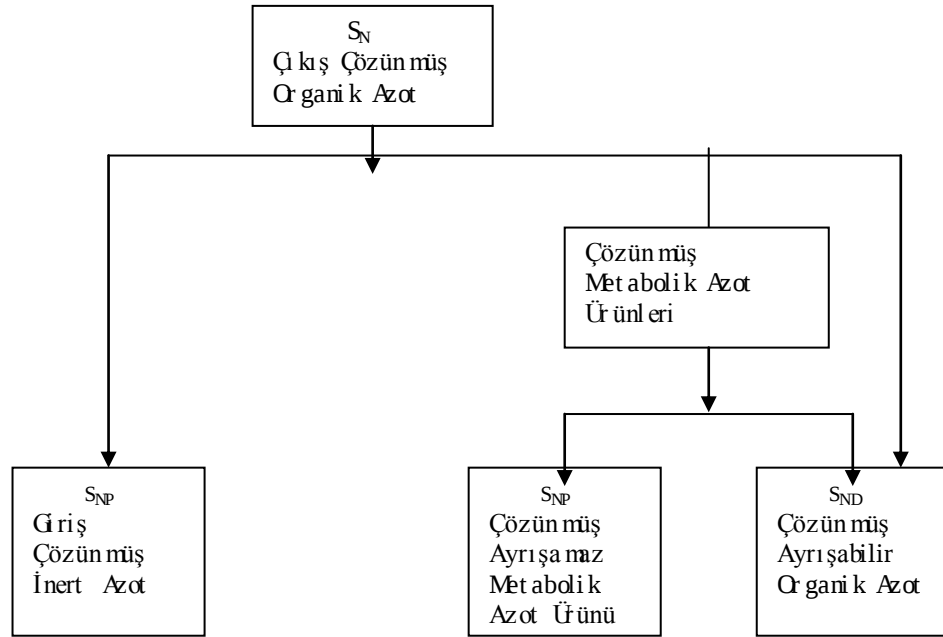
Giriş akımındaki toplam biyolojik olarak ayrışabilir azot, C_{ND1} , giriş TKN değeri ile biyolojik olarak ayrışamaz azot bileşenleri ve amonyum azotunun farkı olarak ifade edilmektedir.

$$C_{ND1} = S_{ND1} + X_{ND1} = C_{TKN1} - S_{NH1} - S_{N1} - X_{N1} \quad (2.17)$$

Biyolojik asimilasyon ve oksidasyon için kullanılabilecek azot bileşenleri şu şekilde hesaplanmaktadır.

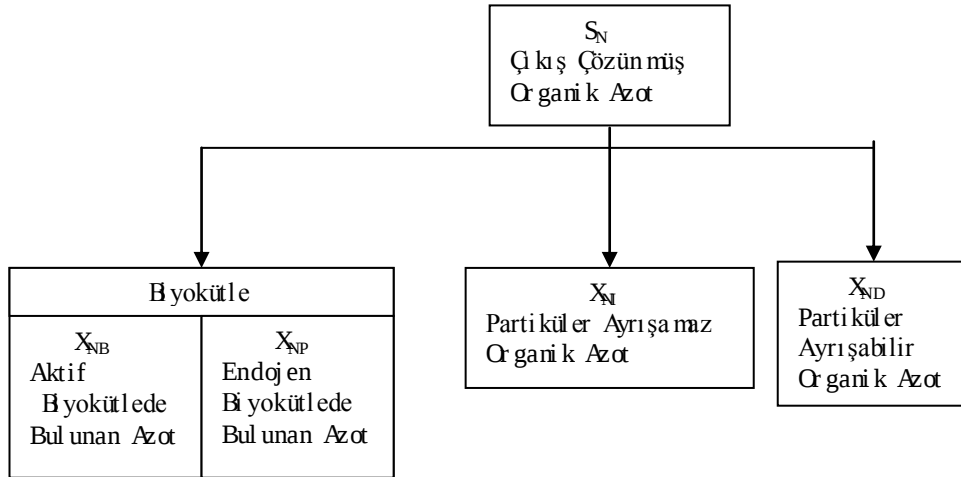
$$S_{NH1} + C_{ND1} = C_{TKN1} - S_{N1} - X_{N1} \quad (2.18)$$

Çıkış suyu akımında bulunan çözünmüş organik azot S_N , giriş akım inert bileşeni, S_{NI} , biyolojik arıtma sırasında giderilemeden kalan ayrışabilir organik azot, S_{ND} , ve çözünmüş inert metabolik ürün, S_{NP} , içermektedir. Çıkış akımındaki çözünmüş organik azot bileşenleri Şekil 2.6'da gösterilmektedir (Ghoni ve Artan, 1994)



Şekil 2.6 Çi kış atıksu akım organik azot bileşenleri (Orhon ve Artaç, 1994)

Çi kış akımındaki partiküler azot, X_{NI} , arıtma sırasında giderilememiş ayrışabilir organik azot, X_{ND} , aktif biyokütlenin azot bileşeni, X_{NB} , ve endojen biyokütlenin azot bileşeni, X_{NP} , 'den oluşmaktadır. Çi kış akımındaki partiküler azot bileşenleri Şekil 2.7de gösterilmektedir (Orhon ve Artaç, 1994)

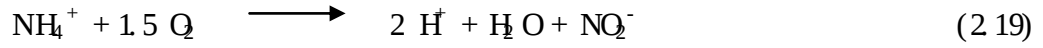


Şekil 2.7 Çi kış atıksu akım partiküler azot bileşenleri (Orhon ve Artaç, 1994)

2.4.2.2 Nitrifikasyon Prosesi

Nitrifikasyon prosesi, nitrosomonas ve nitrobakter isimli iki bakteri türü tarafından gerçekleştirilen, aerobik ortamda amonyağın ilk olarak nitrite, daha sonra da nitrata yükseltgenmesi ile gerçekleşmektedir. Bu bakteriler enerji ihtiyaçlarını inorganik azotun oksidasyonu, sentez için gerekli karbon ihtiyaçlarını ise inorganik karbonu kullanarak gidermektedirler. Amonyağın nitrite dönüştürülmesi nitrosomonas, nitritin nitrata dönüştürülmesi ise nitrobakter türü tarafından gerçekleştirilmektedir. Aşağıda bu iki dönüşüme ait reaksiyon ifadeleri verilmiştir.

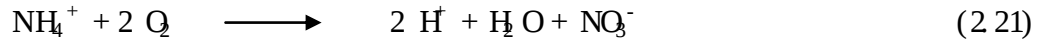
Amonyağın nitrite oksitlendiği reaksiyon;



Nitritin nitrata oksitlendiği reaksiyon;



2.19 ve 2.20 no'lu reaksiyonların birleştirilmesiyle amonyağın toplam oksidasyon reaksiyonu elde edilmiştir.



2.4.2.3 Ototrofik Mikrobiyal Çoğalma

Nitrosomonas bakterisinin çoğalma prosesi atıksuda bulunan amonyum azotu ile sınırlanırken, nitrobacter çoğalması nitrit azotu ($\text{NO}_2\text{-N}$) konsantrasyonu ile sınırlanmaktadır. Sıra ile gerçekleşen bu iki proste nitrosomonas bakterisinin çoğalma katsayısı daha düşük olmakta, amonyumun nitrite oksitlenmesi nitrifikasyon için sınırlayıcı adımlardır. Sonuç olarak, nitrifikasyon bakterileri için çoğalma kinetik ifadesi Monod modeli ile tanımlanmaktadır.

$$\mu_A = \hat{\mu}_A \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \quad (2.22)$$

Ototrofik çoğalma için proses hızı, spesifik çoğalma hızı ile nitrifikasyon bakterisi konsantrasyonunun çarpımı şeklinde ifade edilir.

$$\frac{dX_A}{dt} = \mu_A X_A \quad (2.23)$$

Bu durumda mikrobiyal çoğalma kinetiği aşağıdaki şekilde yazılabilir (Orhon ve Artan, 1994).

$$\frac{dX_A}{dt} = \hat{\mu}_A \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} X_A \quad (2.24)$$

2.4.2.4 Ototrofik Mikrobiyal Bozunma

Ototrofik mikrobiyal bozunma aşağıda verilen birinci dereceden hız ifadesi ile tanımlanır.

$$\frac{dX_A}{dt} = -b_A X_A \quad (2.25)$$

Bu prosesin bir diğer etkisi, salınan organik azotun daha sonraki adımda amonyağa dönüştürülmesi (ammonifikasyon) prosesi ile azot çevriminin sağlanmasıdır (Orhon ve Artan, 1994).

2.4.2.5 Ototrofik Mikroorganizmaların Maksimum Spesifik Çoğalma Hızı Belirleme Yöntemi

Nitrifikasyon bakterisi maksimum spesifik çoğalma hızı katsayısı, $\hat{\mu}_A$, nutrient gideriminin yapıldığı single-sludge aktif çamur prosesi için oldukça önemli bir katsayıdır. Yavaş çoğalan nitrifikasyon bakterilerinin aktif çamur sisteminde yaşayabilmeleri ve sonuç olarak sistemin dizaynında kullanılacak çamur yaşının belirlenmesi açısından gereklidir (Derin ve diğ. 2000). Bu katsayının deneysel olarak belirlenebilmesi için Sözen (1995) tarafından önerilen yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemde, nitrifikasyon proses kinetiğinin içerdiği çözünmüş oksijen, amonyum azot ve oksitlenmiş azot bileşenlerinden oksitlenmiş azot oluşumu ele alınmaktadır.

Bunun sebebi, ilk iki bileşenin heterotrofik çoğalma ile de ilgili olması, üçüncü bileşenin ise direkt nitrifikasyon prosesi ile ilgili olmasıdır. Oksitlenmiş azot konsantrasyonu aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir.

$$\frac{dS_{NO}}{dt} = \frac{\mu_A}{Y_A} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} X_A \quad (2.26)$$

Bu yokütle net çoğalma hızı ve bu ifadenin integrasyonu sonucu elde edilen ifade aşağıda verilmiştir.

$$\frac{dX_A}{dt} = (\mu_A - b_A) X_A \quad (2.27)$$

$$X_A = X_{AO} e^{(\mu_A - b_A)t} \quad (2.28)$$

Denkle m2. 28’ de bulunan X_A ifadesi denkle m2. 26’ da yerine konduğunda aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.

$$\frac{dS_{NO}}{dt} = \frac{\mu_A}{Y_A} X_{AO} e^{(\mu_A - b_A)t} \quad (2.29)$$

Denkle m 2. 29’un integrasyonu yapıldığında ise elde edilen oksitlenmiş azot konsantrasyonu aşağıdaki kütle dengesi ile ifade edilmiş olmaktadır.

$$S_{NO} - S_{NOI} = \frac{\mu_A}{Y_A(\mu_A - b_A)} X_{AO} e^{(\mu_A - b_A)t} - \frac{\mu_A X_{AO}}{Y_A(\mu_A - b_A)} \quad (2.30)$$

Bu çalışmada $\hat{\mu}_A$ belirlemek için iki farklı yöntem kullanılmıştır. Bu iki yöntem lineer ve lineer olmayan metod olarak isimlendirilmiştir.

1. Yöntem Lineer metod

Lineer metodda denkle m 2. 30’un en sağında bulunan ifade, deneyin başlangıç aşamasında oksitlenmiş azot, S_{NOI} , ile bakteri konsantrasyonunun, X_{AO} , çok düşük

olması sebebiyle ihmal edilmektedir. Bu durumda elde edilen ifade denklem 2.31’de verilmiştir.

$$S_{NO} \approx \frac{\mu_A}{Y_A(\mu_A - b_A)} X_{AO} e^{(\mu_A - b_A)t} \quad (2.31)$$

Denklem 2.31’in doğal logaritması alınması sonucu ifade lineer şekle getirilmiş olmaktadır.

$$\ln S_{NO} = \ln \frac{\mu_A}{Y_A(\mu_A - b_A)} X_{AO} + (\mu_A - b_A)t \quad (2.32)$$

Reaktörlerde elde edilen oksitlenmiş azot konsantrasyonunun doğal logaritmasının zaman karşı grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi $\hat{\mu}_A - b_A$ değerini vermektedir. b_A değeri olarak $0,05 \text{ gün}^{-1}$ kabul edilebilmektedir (Sözen, 1995)

2. Yöntem Lineer Olmayan Metot

Bu metotta denklem 2.30’un en sağında bulunan ifade ihmal edilmekte, denklem 2.33 ve 2.34’de gösterildiği şekilde düzenlenmektedir.

$$(S_{NO} - S_{NOI}) \frac{Y_A(\mu_A - b_A)}{X_{AO}\mu_A} + 1 = e^{(\mu_A - b_A)t} \quad (2.33)$$

$$(S_{NO} - S_{NOI})k + 1 = e^{at} \quad (2.34)$$

Denklem 2.34’de bulunan k ve a ifadesi aşağıda gösterilmektedir.

$$k = \frac{Y_A(\mu_A - b_A)}{X_{AO}\mu_A} \quad (2.35)$$

$$a = (\mu_A - b_A) \quad (2.36)$$

Elde edilen denklem 2.34, Fibonacci tekniği ile çözülerek a katsayısı, dolayısıyla $\hat{\mu}_A - b_A$ değeri bulunmuş olmaktadır. b_A değeri olarak $0,05 \text{ gün}^{-1}$ kabul edilebilir (Sözen, 1995)

2.4.2.6 Petrol Rafinerisi Endüstrisinde Nitrifikasyon Uygulamaları

Amoco Texas City rafinerisinde yapılan çalışmada, atıksu arıtma tesisi giriş akımı ile beslenen 37,9 lt'lik pilot tesisler kurulmuş ve 20gün, 60gün çamur yaşı ile 14°C , 26°C ve 31°C reaktör sıcaklıkları, KOİ/ Noram 9 ve 15 için amonyumazotu giderim oranları aşağıdaki şekilde bulunmuştur (Grieves ve diğ. 1977).

Tablo 2.10 Literatürde yer alan biyolojik olarak amonyum azotu giderim oranları (Grieves ve diğ. 1977)

Çamur yaşı (Gün)	KOİ/ N	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Amonyumazotu (ng/lt)		
			Giriş	Çıkış	Giderim (%)
20	9	26	25,4	0,2	99
20	9	31	25,8	0,5	98
20	15	14	19,3	14,5	25
60	15	14	19,3	5,1	74

Cappai ve diğ. (2002) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada tam kapasite çalışan bir petrol rafinerisi atıksu arıtma tesisinden alınan aktif çamur ile laboratuvar ölçekli AKR kurulmuştur. Bu reaktörde rafineri atıksuyu ile balast suyunun birlikte biyolojik arıtılabilirliği incelenmiştir. Kurulan AKR reaktöründe 4 farklı operasyon koşulu için işletme gerçekleştirilmiş ve atıksuda NH_3 , KOİ ve NO_3^- analizleri yapılmıştır. Farklı operasyon koşulları ve elde edilen deney sonuçları aşağıda verilmiştir.

Koşul 1: sadece rafineri atıksuyu ile besleme

Koşul 2: 400 mg/lt Cl konsantrasyonu (%0,07 tuzluluk) sağlayacak oranda rafineri atıksuyu ile balast suyu karışımı ile besleme

Koşul 3: 800 mg/lt Cl konsantrasyonu (%0,14 tuzluluk) sağlayacak oranda rafineri atıksuyu ile balast suyu karışımı ile besleme

Koşul 4: 1600 mg/lt Cl konsantrasyonu (%0,28 tuzluluk) sağlayacak oranda rafineri atıksuyu ile balast suyu karışımı ile besleme

İlk üç operasyon koşulu için elde edilen nitrifikasyon ve denitrifikasyon hızları Tablo 2.11’de verilmiştir.

Tablo 2.11 Literatürde yer alan nitrifikasyon ve denitrifikasyon hızları

Operasyon koşulu	Aktif çamur UAKM (ng/l)	Nitrifikasyon hızı ng NO ₃ /g UAKM*gün		Denitrifikasyon hızı ng NO ₃ /g UAKM*gün	
		aerobik	Maksimum	anoksik	Maksimum
1	1310	32	36	38	61
2	1582	36	37	40	42
3	1120	93	121	51	127

Fenol ve amonyum azotunun biyolojik olarak arıtımının incelendiği bir çalışmada sentetik olarak hazırlanan rafineri atıksuyu ile beslenen AKR işletilmiş ve çalışma boyunca KOI, NO₃⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻ ve fenol tayini yapılmış ve sistemde çözünmüş oksijen, pH redoks potansiyeli takip edilmiştir. Reaktörler 260 dakika aerobik ve 100 dakika anoksik şartlarda (toplam 360 dakika/çevrim) işletilmiştir. Sonuç olarak atıksuyun farklı fenol konsantrasyonları için amonyum azotu ve fenol giderim oranları Tablo 2.12’de görüleceği üzere elde edilmiştir (Silva ve diğ., 2002)

Tablo 2.12 Literatürde yer alan farklı fenol içeriğine sahip atıksularda biyolojik olarak amonyum azotu giderim oranları (Silva ve diğ., 2002)

Beslene çözeltisi fenol konsantrasyonu (ng/l)	Amonyum azotu giderimi (%)	Fenol giderimi (%)
25	62,7	99,4
50	95,1	99,4
100	92,5	99,7

3. TÜPRAŞ İZMİT RAFINERİSİ TANITIMI

3.1 Tesiste Yer Alan Prosesler

TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi'nde yer alan prosesler; proses üniteleri ve yardımcı tesisler olarak iki grupta adlandırılmaktadır. Üretim yapıldığı proses üniteleri grubunda yer alan birimler; ham petrol üniteleri, asfalt ünitesi, unifi ner/refor ner/desülfürizer üniteleri, hidrokraking ünitesi, AKK (akışkan katalitik kraking) ünitesi, kükürt ünitesi ve izomerizasyon ünitesidir. Proseslerin gösterildiği akışması Şekil A1'de verilmiştir. Her bir ünite de gerçekleşen prosesler aşağı da sunulmaktadır.

Ham petrol üniteleri: ham petrol tuzunun ayrılması, ham petrol bileşenlere ayırma (atmosferik ve vakum şartlarında)

Asfalt ünitesi: vakum ile bileşenlere ayırma ve asfalt üretimi

Unifi ner / refor ner/ desülfürizer: nafta akışından hidrojen ortamında safsızlıkların giderildiği nafta hydrotreating oktan artışının sağlandığı platforming kerosen ve dizel akışlarının sülfürünün giderildiği desülfürizasyon

Hidrokraking hidrojen üretimi (steam reforming prosesi ile), hydrotreating ve unikraking

AKK (Fluid Catalytic Cracking): akışkan katalitik kraking kurutma ve tatlılaştırma, kostik nötralizasyon

Kükürt üretimi: Claus prosesi ile elementel kükürt elde edilmesi

İzomerizasyon: unifi ning, Penex

Yardımcı tesisler grubunda yer alan üniteler ise; buhar, elektrik üretimi, soğutma suyu sistemi, ham petrol ve ürün depolama tankları işletilmesi, atıksu arıtma ve fleyr sistemidir.

3.2 Tesis Atıksu Kaynakları, Miktar ve Özellikleri

Rafineride atıksu oluşum kaynakları şu şekilde ifade edilebilir; proses ünitelerinde yağ hidrokarbon ve su fazlarının ayrıldığı toplama kapları (dram), ham petrol ve ürün depolama tanklarının diğinde biriken sular, sahayı kama suları, soğutma suyu ve kazan besleme suyu sisteminde yapılan blöfler, ham petrol tuzunun alınması ünitesinde oluşan tuzlu su (desalter suyu), demineralize su üretim tesisinde kullanılan iyon değiştirici reçinelerin rejenerasyonu sonucu oluşan su, evsel atıksu, kraking ünitelerinde oluşan sülfürlük ve fenolik kostik içeren sular, laboratuvar atıksuyu ile balast tanklarına yük boşaltan gemilerin bastığı mahsul buluşmuş balast suları ile yağış sularıdır. Rafineri su kullanımı ve atıksu oluşumunu gösteren akım şeması ile su-atıksu miktarları Şekil A2, Tablo A1 ve Tablo A2’de verilmiştir.

Proses üniteleri toplama kaplarında oluşan sular ile nötralize edilmiş sülfürlük ve fenolik kostik içeren sular, içerdikleri yüksek fenol, sülfür ve amonyum azotunun giderilebilmesi için bir ön arıtma birimi olan Kirli Su Sıyrma ünitesine gelir. Bu ünite de aynı zamanda ham petrol tuzunun ayrılması prosesi sırasında oluşan tuzlu suyun (desalter suyu) da arıtıldığı bir kolon bulunmaktadır. 2002 yılı itibarıyla bu ünite de arıtılan atıksu miktarı ile ünite çıkış atıksuyunun özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tanklardan yapılan dreyn sonucu atıksu oluşumu sürekli değil kesiklidir. Bunun sebebi, tanklarda yeterli faz ayrımının gerçekleşmesi için belli bir süre beklenildikten sonra dreynlerin gerçekleştirilmesi dir. Bu atıksuyun özellikleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.1 Kırli Su Sıyırma Ünitesi atıksu akı mni ktar ve çıkış akı m özellikleri

Tari h	Akı m ni ktarı m ³ /saat	Para metre ng/l		
		Sülfür	Fenol	Amonyum Azot u
Ocak 2002	50	9	54	-
Şubat 2002	41	5	40	-
Mart 2002	41	15	77	-
Nisan 2002	48	5	55	14
Mayıs 2002	43	5	16	13
Haziran 2002	47	2	-	11
Temmuz 2002	63	2,7	-	11,4
Ağustos 2002	102	9,5	-	21,8
Eylül 2002	104	17	-	11,4
Ekim 2002	67	3	-	5,8
Kasım 2002	4	-	-	-
Aralık 2002	58	-	-	-
Ortalama 2002	56	6,8	48,4	12,6

Tablo 3.2 Tanklardan yapılan dreyn sonucu oluşan atıksuyun özellikleri

Tari h	Para metre ng/l		
	Sülfür	Fenol	Amonyum Azot u
Ocak 2002	76	10	-
Şubat 2002	347	61	-
Mart 2002	64	92	357
Nisan 2002	383	61	542
Mayıs 2002	284	56	120
Haziran 2002	352	-	267
Temmuz 2002	408	-	265
Ağustos 2002	308	-	247
Eylül 2002	240	-	215
Ekim 2002	38	-	46
Kasım 2002	-	-	13
Aralık 2002	-	-	7
Ortalama 2002	308	56	208

Rafineri rögar sisteminde toplanan tüm suların atıksu arıtma tesisi ne giriş noktaları Bölüm 3.3’de ele alınmıştır. Bu akımın miktar ve özellikleri ise Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.3 Rögar sisteminde toplanan atıksu miktar ve özellikleri

Tarih	Akım Miktarı m ³ /saat	Parametre mg/Lt		
		Sülfür	Fenol	Amonyum Azotu
Ocak 2002	402	12	14	-
Şubat 2002	392	10	8	-
Mart 2002	423	26	9	-
Nisan 2002	422	31	24	13
Mayıs 2002	403	13	8	15
Haziran 2002	372	7,1	-	5,7
Temmuz 2002	392	6,1	-	9,2
Ağustos 2002	370	8,9	-	20,4
Eylül 2002	333	19,3	-	9,8
Ekim 2002	352	10	-	7,3
Kasım 2002	425	-	-	19,4
Aralık 2002	434	-	-	4,9
Ortalama 2002	393	14	13	12

Ünitelerde acil bir durum veya duruş yaşanmadığı sürece yüksek fenol, sülfür ve amonyum azotu içerikli suları ön arıtma birimi olan kirli su sıyırma ünitesine gönderdiklerinden, rögar sistemine verilen suyun fenol, sülfür ve amonyum azotu konsantrasyonu düşüktür. (Tablo 3.3)

Soğutma suyu ve kazan besleme suyu sisteminde yapılan blöf miktarı sırasıyla şarj akımının %10’u ile %1’i kadardır. Bu akımlarda kirletici karakterini gözlemlemek için ayrı bir analiz programı uygulanmaktadır.

Balast tanklarında toplanan balast suyu ve demineralize su hazırlama sisteminde kullanılan iyon değiştirici reçinelerin rejenerasyonu sonucu oluşan sular, balast suyu arıtma birimine gelmektedir. Akım miktarı Tablo 3.4’de yer almaktadır.

Tablo 3.4 Reçi ne rejenerasyonu ve balast suyu akım miktarı

Tari h	Akı m Mı kt arı m ³ /saat	
	Reçi ne rejenerasyon	Bal ast
Ocak 2002	32	43
Şubat 2002	31	30
Mart 2002	33	35
Nisan 2002	33	22
Mayıs 2002	33	38
Haziran 2002	33	30
Temmuz 2002	33	21
Ağustos 2002	33	24
Eylül 2002	33	23
Ekim 2002	33	32
Kasım 2002	33	19
Aralık 2002	33	14
Ortalama 2002	32,7	27,5

Atıksuda numune alınarak analiz yapılan akımlar için oluşturulan kirlilik yükü değerleri Tablo A3’de verilmiştir.

3.3 Rafineri Atıksu Arıtma Tesisi

Rafineride iki adet ön arıtma, dört adet de ana arıtma tesisi bulunmaktadır. Bu sistemler ile sistemlerde arıtılan atıksular Tablo 3.5’de yer almaktadır.

Biyolojik arıtma birimi olan aktif çamur sistemi, yağlı atıksu arıtma ve evsel atıksu arıtma tesislerinde bulunmaktadır. Bu çalışmada ele alınan sistem yağlı atıksu arıtma tesisidir. Tesise ait şema Şekil A3’de verilmiştir.

Yağlı atıksu arıtma tesisi 1982 yılında inşaa edilmiş ve işletmeye alınmıştır. Tesisi kapasitesi 500 m³/saat olup, arıtıma gelen atıksu akımları Tablo 3.5’de özetlenmiştir.

Tablo 3.5 Rafineri atıksu arıtma biriminin akımları

Arıtma Birimi	Arıtılan Atıksular
Kostik nötralizasyon ünitesi	Katallik kraking ünitelerinde oluşan sülfürlük ve fenolik kostik içeren sular
Kirli su sıyrma ünitesi	Kostik nötralizasyon ünitesi çıkış akımı, proses ünitelerinde bulunan toplama kaplarında oluşan fenol, sülfür ve amonyum azotu içeriği yüksek sular, ham petrol tuzunun ayrılma ünitesi de oluşan tuzlu su (desalter suyu)
Yağlı su arıtma tesisi	Sel suları arıtma tesisi çıkış akımı, kirli su sıyrma ünitesi çıkış akımı, rögarlara dreyn edilerek suretiyle kapalı sistem tanklarında toplanan ünite dreyn ve laboratuvar suları
Yağış suları arıtma tesisi	Tankların dib kısmında biriken su ile rafineri açık kanal sisteminde toplanan yağmur suları ve ünite yıkanma suları
Balast suları arıtma tesisi	Yük getiren gemilerin bastığı balast suları ve demineralize su üretiminin tesisinde kullanılan iyon değiştirici reçinelerin rejenerasyonu sonucu oluşan su
Evsel atıksu arıtma tesisi	Ünite ve ofislerde oluşan evsel atıksu

Şekil A3’ de bulunan şemadan görüleceği üzere arıtma tesisinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yapılmaktadır. 20000 m³ hacime sahip iki adet kapalı sistem tankında depolanan suların, bu tanklarda bulunan ısıtma tertibatının da etkisiyle su, yağ ve katı fazının ayırımı gerçekleştirilmektedir. Üst seviyede toplanan yağ ham petrol ünitelerinde tekrar işlenmek üzere geri kazanılmakta, su fazı ise arıtma birimine gönderilmektedir. Tankların dibinde biriken katı faz, tankların devre dışı edilmesi suretiyle temizlenmektedir. Kirli su sıyrma ünitesi çıkış akımı direkt olarak yağlı atıksu arıtma tesisi dengelenme havuzuna alınmaktadır. Aynı zamanda sel suları arıtma ünitesinde yağ ve çökebilir katı maddelerin giderilmesinin ardından bu sular da dengelenme havuzuna gönderilmektedir. Operasyon şartlarına göre kirli su sıyrma ünitesi çıkış ve sel suları arıtma ünitesi giriş akımlarının, kapalı sistem tanklarına alınabilme seçeneği vardır.

Kapalı sistem tanklarından arıtma tesise gelen atıksu öncelikle yağ ve çökebilir katı maddelerin gravite ile ayrılması esasına göre çalışan eğik düzlemseparatörlerinden geçmektedir. Ardından, akış şekasından da görüleceği üzere, dengeleme havuzunda diğer akımlar ile karışmaktadır. Dengeleme havuzu çıkışına oksidasyon amacıyla H_2O_2 dozlaması yapılmaktadır. Dengeleme havuzunun ardından hızlı karıştırma ve yavaş karıştırma havuzları ile çözünmüş hava ile yüzdürme (dissolved air flotation) sistemi bulunmaktadır. Hızlı karıştırma havuzuna katyonik polimer ilavesi yapılmakta, gerekli dozaj miktarı Jar-Test sonucuna göre belirlenmektedir. Çözünmüş hava ile yüzdürme sisteminin çıkış akımı aktif çamur havuzuna gitmektedir. Dengeleme havuzu çıkış ve aktif çamur havuzu giriş akımında yapılan analizlere göre kimyasal arıtma verimi Tablo 3.6’da yer almaktadır. Tablo 3.6’ dan görüleceği üzere sistemin hızlı karıştırma, yavaş karıştırma ve çözünmüş hava ile yüzdürme biriminde ortalama olarak %48 AKM ve %47 yağ parametreleri giderimi verimi elde edilmiştir.

Yağlı atıksu arıtma tesisinde yer alan aktif çamur havuzu toplam 8900 m³ hacime sahip, paralel çalışan iki havuzdan oluşmaktadır. Havuzda, her birinin kapasitesi 75 kW olan 8 adet yüzey havalandırıcı bulunmaktadır. Sistem sabit çamur yaşımda çalıştırılmakta, havuz içerisindeki bakteri konsantrasyonu 3000-5000 mg/l AKM olacak şekilde kesikli olarak çamur atımı gerçekleştirilmektedir. Çamur atım sıklığı, son çökeltme havuzu geri döngü AKM konsantrasyonu, aktif çamurda köpük oluşumu, KÖİ giderim verimi.. gibi etkenler de belirlenmektedir. Son çöktürme havuzu çıkış akımı öncelikle “son durultucu” olarak isimlendirilen, katı madde giderimi ve son çökeltim havuzundan bakteri kaçması durumunda sistemi rahatlatmak amacıyla tesis edilmiş havuza alınır. Bu havuz çıkış akımı ise “labirent havuzları” ismi sistemden geçerek denize deşarj edilir.

SKKY’de petrol rafinerisi endüstrisine ait tabloda yer alan sınır değerler Tablo 3.7’de verilmektedir.

Tablo 3.7 Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde yer alan Petrol Rafinerisi Endüstrisi'ne ait yasal limitler

Parametre	2 saatlik kompozit numune	24 saatlik kompozit numune
BÖ ₅ (mg/lt)	100	50
AKM(mg/lt)	120	60
Yağ ve gres (mg/lt)	20	10
Amonyum azotu (mg/lt)	40	20
Hidrokarbonlar (mg/lt)	15	10
Sülfür (mg/lt)	2	1
Fenol (mg/lt)	2	1
Krom Cr^{+6} (mg/lt)	0,2	0,1
Toplam siyanür, CN (mg/lt)	2	1
pH	6-9	6-9

Yağlı atıksu arıtma tesisi aktif çamur havuzu arıtma performansı Tablo 3.8'de verilmiştir. Toplam Kjeldahl azotu ölçümleri 2002 yılının son dört ayında, ayın belli dönemlerinde ölçülmüştür. Dolayısıyla toplam Kjeldahl azotu ve amonyum azotu ortalama değerleri, bu günlerde alınan sonuçlar üzerinden hesaplanmıştır. Buna göre 2002 yılı son dört aylık dönemde aktif çamur havuzu giriş ve çıkış amonyum azotu ile TKA değerleri sırasıyla 24 mg/lt-32 mg/lt ; 43 mg/lt-49 mg/lt'dir. Tablo 3.8'den görüleceği üzere biyolojik arıtma ünitesiinde amonyum azotu gideriminde sorunlar yaşanmakta, yasal sınır değer olan 20 mg/lt NH_4^+ 'ün ;(24 saatlik kompozit numune için geçerli sınır değer) üzerinde kalınmaktadır..

Sülfür parametresinin analizi dengeleme havuzu ve ünite deşarj akımında yapılmaktadır.

2002 yılına ait aylık ortalama ünite şarj ve deşarj değerleri Tablo A4 ve Tablo A5'de verilmiştir.

Tablo 3.8 Biyolojik arıtma birimi olan aktif çamur havuzu giriş ve çıkış akımları 2002 yılı değerleri

	AKTİF ÇAMUR GİRİŞ			AKTİF ÇAMUR ÇIKIŞ		
	NH ₄	TKA	KOİ	NH ₄	TKA	KOİ
OCAK	28	-	442	19	-	100
ŞUBAT	62	-	447	51	-	78
MART	89	-	538	76	-	110
NİSAN	74	-	523	62	-	94
MAYIS	66	-	673	57	-	148
HAZİRAN	51	-	605	39	-	139
TEMMUZ	58	-	541	50	-	120
AĞUSTOS	63	-	546	53	-	114
EYLÜL	45	61	455	42	66	100
EKİM	25	47	556	32	70	147
KASIM	26	35	380	21	27	64
ARALIK	8	28	393	5	32	69
ORTALAMA	50	43	508	42	49	107

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Deney Düzeni

4.1.1 Kolay Ayrışabilir KOİ Belirlenmesi

Kolay ayrışabilir KOİ bileşeninin belirlenmesi için TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi biyolojik arıtma giriş atıksuyu ile yaklaşık 5 ay öncesinde nitrifikasyon bakterisi dozlaması yapılmış aktif çamur havuzundan alınan biyokütle kullanılarak kurulan aerobik kesikli reaktörde OTH ölçümü yapılmıştır. Reaktöre 2 lt atıksu, 2,02 lt aktif çamur konulmuş olup toplam hacim 4,02 lt'dir. F/Moranı ise 0,132'dir. Yeterli miktarda makro ve mikro besin maddesi ilavesi solüsyon A ve solüsyon B ile sağlanmıştır. Aynı zamanda, nitrifikasyon prosesi sonucu oksijen tüketimini engellenmesi için reaktöre Hach-For mül 2533TM marka nitrifikasyon inhibitorü eklenmiştir. Reaktör sıcaklığı 20⁰ C de sabit tutulmuş olup karışım manyetik karıştırıcı ile sağlanmıştır.

4.1.2 Ototrofik Mikroorganizmanın Maksimum Spesifik Çoğalma Hızı Belirlenmesi

Maksimum spesifik çoğalma hızının belirlenmesi için faaliyette olan ve yaklaşık 5 ay öncesinde nitrifikasyon bakterisi dozlaması yapılmış aktif çamur havuzundan alınan biyokütle ile biyolojik arıtma giriş ve kimyasal arıtma giriş atıksuyu kullanılarak 2 lt'lik kesikli reaktörler kurulmuştur. Reaktörler 100-150-200 ve 250 mg/lt UAKM konsantrasyonunda çalıştırılmıştır. Biyolojik arıtma giriş akımı ile kurulan reaktörler, 100 ve 150 mg/lt UAKM'ye sahip olan Set 1, 200 ve 250 mg/lt UAKM'ye sahip olan ise Set 2 olarak adlandırılmış paralel reaktörlerdir. Biyolojik arıtma giriş ve kimyasal arıtma giriş akımı ile 150 mg/lt UAKM konsantrasyonunda kurulan paralel reaktörler Set 3 ve Set 4 olarak adlandırılmıştır. Havalandırma ve karıştırma, reaktör içinde çözünmüş oksijen konsantrasyonu 2 mg/lt'den büyük olacak şekilde, difüzör

ile sağlanmıştır. Alkalinite ilavesi Na_2CO_3 , atıksuda fosfor besin maddesinin azlığından dolayı fosfat ilavesi H_3PO_4 (%85 ve %52'lik) ile yapılmıştır. Bu iki niyasal ile aynı zamanda pH ayarlanması da gerçekleştirilmiştir. Reaktör sıcaklıkları $23-25^\circ\text{C}$ arasında tutulmuştur. Deneyler 7-18 gün süre ile devam etmiştir. Reaktörlerden alınan numunelerde, nitrifikasyon prosesinde gerçekleşen, amonyum azotunun oksitlenmesi sonucu oluşan NO_2 ve NO_3 'ın toplamını tayini için NO_x ölçümü yapılmıştır.

4.2 Analiz Yöntemi

4.2.1 Kolay Ayrışabilir KOİ Belirlenmesi Analiz Yöntemi

Bu çalışmada askıda katı madde (AKM), uçucu askıda katı madde (UAKM), amonyumazotu, sülfür ve yağ-gres ölçümleri Standart Metotlar (1992)'da belirtilen yöntemlere göre yapılmıştır. Toplam Kjeldahl azotu (TKA) ve KOİ deneyleri ise sırasıyla HACH 399 ve HACH 2165 (Reactor digestion method) metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. BOI_5 deneyinde HACH manometrik metot kullanılmıştır. Fenol deneyi, TS 6227/1988 metodu ile yapılmıştır. OTH ölçümleri Manoterm RA1000 respirometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

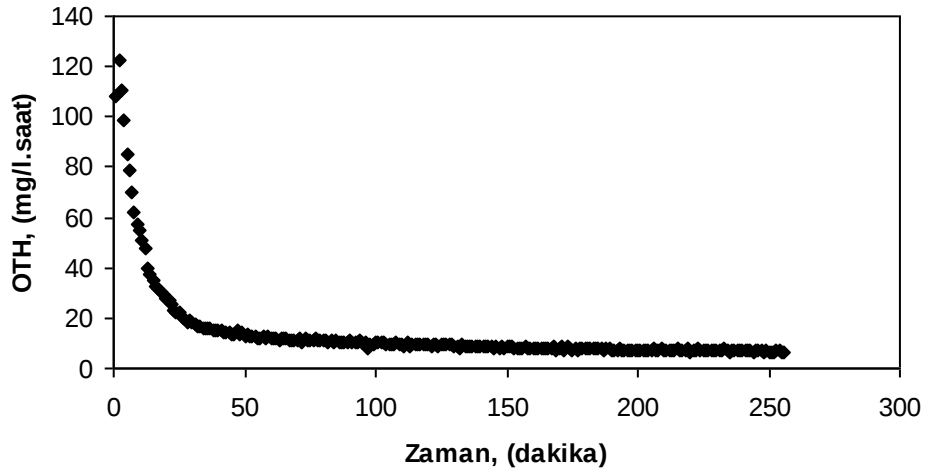
4.2.2 Ototrofik Mikroorganizmanın Maksimum Spesifik Çoğalma Hızı Belirlenmesi Analiz Yöntemi

Kurulan reaktörlerden alınan numuneler Whatman GF/C filtre kağıdı ile süzülmüş ve elde edilen süzintüde oksitlenmiş azot tayini hidrazin indirgeme metodu ile çalışan Chem Lab otomatizörde yapılmıştır.

4.3 Deneysel Sonuçlar

4.3.1 Kolay Ayrışabilir KOİ Sonuçları

Deneyde kullanılan atıksu özellikleri Tablo 4.1'de bulunan Set 5'e ait atıksu özelliklerdir. OTH ölçümü sonucu elde edilen OTH-zaman grafiği Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Biyolojik arıtma giriş toplamatıksu OTH grafiği

4.3.2 Ototrofik Mikroorganizmanın Maksimum Spesifik Çoğalma Hızı Sonuçları

Deneyde dört set halinde olmak üzere toplam sekiz adet reaktör kurulmuş olup kullanılan atıksu özellikleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1 Ototrofik mikroorganizmanın maksimum spesifik çoğalma hızı ve kolay ayrışabilir Kİ belirlenmesi deneyinde kullanılan atıksuların özellikleri

Parametre	Set 1	Set 2	Set 3	Set 4	Set 5
AKM (mg/lt)	33	29	43	106	17
Yağ (mg/lt)	35,9	40,4	11,2	100,3	34,2
pH	9,4	9,2	9,2	9	8,6
TKİ (mg/lt)	391	382	485	537	229
BO ₅ (mg/lt)	-	70	-	-	-
Amonyumazotu (mg/lt)	45,2	58,2	49,7	34	15,3
TKA (mg/lt)	-	-	69	-	27
Sülfür (mg/lt)	-	28,3	25,2	31,3	0,54
Fenol (mg/lt)	-	7,5	20	15	2,5

Kurulan sekiz adet reaktöre ilave edilen maddeler ile reaktör şartları Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.2 Ötrotrofik mikroorganizmanın maksimum spesifik çoğalma hızı belirlenmesi için kurulan reaktörlere ilave edilen kimyasallar ve reaktör şartları

	İlave edilen maddeler		Reaktör şartları		
	Na ₂ CO ₃ (ng)	H ₃ PO ₄ (ng)	pH	Sıcaklık (° C)	UAKM (ng/l)
Set 1.1	100	223	8,2	25	100
Set 1.2	100	203	8,3	25	150
Set 2.1	110	327	7,8	23	200
Set 2.2	113	335	7,8	23	250
Set 3.1	148	383	7,9	25	150
Set 3.2	152	315	7,7	25	150
Set 4.1	156	248	7,8	25	150
Set 4.2	307	415	7,5	25	150

Deney sonucunda tüm setlere ait NO_x sonuçları grafik olarak Şekil B1- B8’de verilmiştir.

4.4 Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

4.4.1 Kolay Ayrışabilir KOİ Belirlenmesi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Giriş atıksuyundaki kolay ayrışabilir KOİ’nin bulunduğu bölgede toplam tüketilen oksijen miktarı 13,26 mg/l olarak hesaplanmıştır. Toplam biyolojik olarak ayrışabilir KOİ üzerindeki çoğalma sırasında tüketilen oksijen miktarı ise 32,4 mg/l bulunmuştur. Heterotrofik dönüşüm oranı 0,63 gKOİ/gKOİ seçilmiş olup Bölüm 2.4.1.2’de anlatılan esaslar çerçevesinde, hacim düzeltmesi yapılarak, hesaplanan S_{S1} ve C_{S1} değerleri şu şekilde elde edilmiştir;

$$S_{S1} = \frac{13,26}{1-0,63} \frac{4,02}{2}$$

$$S_{S1} = 70 \text{ mg/l}$$

$$C_{s1} = \frac{32,4}{1-0,63} \frac{4,02}{2}$$

$$C_{S1} = 175 \text{ mg/l}$$

Sonuç olarak biyolojik arıtma giriş atıksuyunun toplam KOİ bileşeni nin % 76'sı biyolojik olarak ayrışabilir, süzül müş atıksu KOİ bileşeni nin %58'i kolay ayrışabilir bileşenden oluştuğu belirlenmiştir. Kolay ayrışabilir KOİ bileşeni nin toplam KOİ içerisindeki oran ise %31 olarak elde edilmiştir.

4.4.2 Ototrofik Mikroorganizmanın Maksimum Spesifik Çoğalma Hızı Belirlenmesi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Ötrotrofik mikroorganizmanın maksimum spesifik çoğalma hızı belirlenmesi için kullanılan yöntemler Bölüm 2.4.2.5’de anlatılmıştır. Lineer yöntemle yapılan değerlendirme için çizilen $\ln NO_x$ grafiklerinde, deney başlangıcında mikroorganizmanın alışma süreci ile deney sonunda, ortamda oksitlenebilecek amonyumazotunun kalmadığı dönemler dikkate alınmıştır. Grafikler Şekil B9-B16’da verilmiştir.

Bölüm 2.4.2.5’de anlatıldığı üzere $\ln \text{NO}_x$ -za man grafiklerinde doğrunun eğimi $\hat{\mu}_A - b_A$ değerini vermektedir. b_A değeri olarak $0,05 \text{ gün}^{-1}$ kabul edilmiştir (Sözen, 1995). Sonuç olarak Set 1, 2, 3 ve Set 4 için elde edilen $\hat{\mu}_A$ değerleri Tablo 4.3’de gösterilmektedir.

Tablo 4.3 Lineer metot ile elde edilen $\hat{\mu}_A$ değerleri

	Set 1.1	Set 1.2	Set 2.1	Set 2.2	Set 3.1	Set 3.2	Set 4.1	Set 4.2
$\hat{\mu}_A - b_A$	0,30	0,32	0,61	0,64	0,79	0,73	0,63	0,67
$\hat{\mu}_A$ (gün ⁻¹)	0,35	0,37	0,66	0,69	0,84	0,78	0,68	0,72

Lineer olmayan metotta ise Fibonacci tekniği uygulanmıştır (Sözen, 1995). Yapılan çözüm sonucu elde edilen $\hat{\mu}_A$ değerleri Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.4 Lineer olmayan metot ile elde edilen $\hat{\mu}_A$ değerleri

	Set 1.1	Set 1.2	Set 2.1	Set 2.2	Set 3.1	Set 3.2	Set 4.1	Set 4.2
$\hat{\mu}_A - b_A$	0,25	0,31	0,49	0,58	0,66	0,89	0,22	0,75
$\hat{\mu}_A$ (gün ⁻¹)	0,3	0,36	0,54	0,63	0,71	0,94	0,27	0,80

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada öncelikle literatür araştırması yapılarak Petrol Rafinerisi Endüstrisi ve bu endüstri de atıksu oluşum yerleri ve atıksu özellikleri belirlenmiştir. Daha sonra TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi incelenmiş ve rafineriye ait atıksu kaynakları, atıksu miktarları, özellikleri ve biyolojik arıtma biriminin bulunduğu yağlı atıksu arıtma sistemi ele alınmıştır. Buna göre arıtma tesisinde gerçekleşen arıtma verileri incelenmiştir. 2002 yılına ait tesis analiz sonuçları incelendiğinde arıtma tesisinin kimyasal arıtma bölümünde %48 AKM, %47 yağ ve %29 Kİİ gideriminin gerçekleştiği görülmüştür. Bununla birlikte biyolojik arıtı mverimini ise, %79 Kİİ ve %15 amonyumazotu olup, amonyumazotu parametresi değeri yasal sınır değerini üzerinde gerçekleşmiştir. Petrol rafinerisi endüstrisinde azot bileşeni olarak yasal sınırlanma yalnızca amonyumazotudur. Halihazırda işletmede olan biyolojik arıtma biriminin karbon giderimini amacıyla tesis edilmiştir. Amonyumazotunu gideriminin mevcut biyolojik arıtma biriminde iyileştirilmesi amacıyla nitrifikasyon prosesi ele alınmış ve nitrifikasyon kinetiği incelenmiştir. Karbon ve azot gideriminin birlikte gerçekleştiği biyolojik sistemlerde, karbon gideren heterotrofik mikroorganizmaya nazaran daha yavaş çoğalan nitrifikasyon bakterilerinin sistemde çoğalmalarını sağlamak için maksimum spesifik ototrofik çoğalma hız katsayısının belirlenmesi gerekmektedir. Bu noktadan hareketle, TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi aktif çamur havuzundan alınan biyokütle ve biyolojik arıtma giriş akımı ile kimyasal arıtma giriş akımından alınan atıksu ile gerçekleştirilen aerobik kesikli deneylerde maksimum spesifik ototrofik çoğalma hız katsayısı belirlenmiştir. Bununla birlikte, sistemin denitrifikasyon potansiyelini görebilmek amacıyla atıksuyun kolay ayrışabilir Kİİ ve toplam biyolojik olarak ayrışabilir Kİİ bileşeni de, yapılan respirometrik çalışma sonucu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Kolay ayrışabilir KOİ belirlenmesi için faaliyette olan TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi aktif çamur biriminden alınan biyokütle ve biyolojik arıtma giriş atıksuyu ile kurulan aerobik kesikli ve 0,132 F/M oranına sahip reaktörde respirometrik çalışma yapılmış ve S_s değeri 70 mg/lt olarak bulunmuştur. Toplam olarak ayrışabilir KOİ bileşeni ise 175 mg/lt bulunmuştur. Bu durumda atıksuyun toplam KOİ bileşeninin %76'sı biyolojik olarak ayrışabilir, süzülmüş KOİ bileşeninin ise %58'i kolay ayrışabilir KOİ'den oluşmaktadır.
2. Maksimum ototrofik çoğalma hızı belirlenmesi için biyolojik arıtma giriş ile kimyasal arıtma giriş atıksuları ve mevcut biyolojik arımdan alınan biyokütle kullanılmıştır. Öncelikle iki set halinde biyolojik arıtma giriş atıksuyu kullanılarak 100-150-200 ve 250 mg/lt UAKM konsantrasyonuna sahip reaktörler kurulmuş ve oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde $\hat{\mu}_A$ değeri lineer yöntemi için sırasıyla 0,35, 0,37, 0,66, 0,69 gün⁻¹, lineer olmayan yöntem için ise sırasıyla 0,3, 0,36, 0,54, 0,63 gün⁻¹ olarak elde edilmiştir. Daha sonraki kimyasal arıtma giriş ve biyolojik arıtma giriş atıksuyu ile iki set halinde toplam dört adet paralel reaktör kurulmuştur. Reaktörler, 150 mg/lt UAKM konsantrasyonda hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde biyolojik arıtma giriş akımı için lineer ve lineer olmayan yöntem sonucu $\hat{\mu}_A$ değeri olarak sırasıyla 0,84-0,78 gün⁻¹ ve 0,71-0,94 gün⁻¹ değerleri elde edilmiştir. Aynı şekilde kimyasal arıtma giriş akımında yapılan çalışmada ise sırasıyla 0,68-0,72 ve 0,27 ve 0,80 değerleri bulunmuştur. Set 4.1 için lineer ve lineer olmayan yöntem ile elde edilen değerler birbirinden oldukça farklıdır. Lineer metod sonucu elde edilen değerler ele alındığında ise kimyasal arıtma sonucu $\hat{\mu}_A$ değerinde yaklaşık %15 artış olduğu görülmektedir.
3. Daha sonraki çalışmalarda petrol rafinerisi endüstrisi atıksuyunun biyolojik arıtılabilirliği, kinetik ve stokiyo-metrik katsayıların belirlenmesi ve özellikle nitrifikasyon prosesi veriminin farklı ortam ve atıksu şartları için saptanması faydalı olacaktır.

KAYNAKLAR

- API**, 1956. Manuel on Disposal of Refinery Wastes, Volume III Chemical Wastes, Fourth Edition, USA
- Berne, E and Cordonnier, J**, 1995. Industrial Water Treatment. Editions Technip, Paris
- Ekan, G A, Dold P L and Mirais, G v R**, 1986. Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems, Wät. Sci. Tech. 18 (6), 91-114
- Geadah, M L**, 1987. Environmental Status Report for the Canadian Petroleum Refining Industry 1983-1984, Report EPS 1/PN 1, Minister of Supply and Services Canada.
- Grieves, C G and Stenstrom M K**, 1977. Activated carbon improves effluent quality in refinery sludge process, Industrial Wastes, July/ August
- Henze, M, Grady, J. P. L Jr., Gujer, W, Mirais, C v. R and Mitsuo, T**, 1987. Activated Sludge Model No. 1, IAWPRC Task Group on Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment
- Jones, H R**, 1973. Pollution Control in the Petroleum Industry, Pollution Technology Review No. 4, Noyes Data Corporation.
- Orhon, D and Artan, N**, 1994. Modelling of Activated Sludge Systems. Technomic Publishing Co Inc., Lancaster, Pennsylvania, USA
- Orhon, D Genceli, E A, Sözen, S**, 2000. Experimental evaluation of the nitrification kinetics for tannery wastewaters, Wät. SA Vol. 26
- Silva, M R, Coelho, M A Z, Araujo, O Q E**, 2002. Minimization of phenol and ammoniacal nitrogen in refinery wastewater employing biological treatment, Engenharia Técnica, Edição Especial, page 33-37
- Sözen, S**, 1995. Nitrifikasyon- Denitrifikasyon Kinetiğinin Deneysel Karakterizasyonu. Doktora Tezi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

The Worldbank Environment Guidelines, Environmental Department, 1988,
page 337-347

Ubay, Çokgör, E, Sözen, S, Orhon, D, Henze, M **1998. Respirometric analysis**
of activated sludge behaviour –I. Assessment of the readily biodegradable
substrate. *Wat. Res.*, Vol.32, No.2, 461-475

US Environmental Protection Agency, 1982. Development Document for Effluent
Limitations Guidelines New Source Performance Standards and Pretreatment
Standards for the Petroleum Refining Point Source Category

US Environmental Protection Agency, 1995. Profile of the Petroleum Refining
Industry, Office of Compliance Sector Notebook Project, EPA/310-R-95-013

EKLER

EK A
TÜPRAŞ İZMİT RAFİNERİSİ BİLGİLERİ

Tablo A5 2002 yılı rafineri yağlı atıksu arıtma ünitesi çıktı şakımı değerleri

AY	pH	Fenol	Sulfür	NH ₄ -N	KOİ	BOİ ⁵	AKM	Yağ
Ocak	7,5	0,94	0,53	19,1	91	31	40	26,2
Şubat	7,6	0,96	0,48	51,5	73	34	36	34,1
Mart	7,5	1,07	0,78	76,5	110	37	43	22,5
Nisan	7,5	0,88	0,41	62,4	102	31	55	18,2
Mayıs	7,4	1	0,95	57	156	49	65	22,3
Haziran	7,4	0,79	0,79	38,8	161	43	62	25
Temmuz	7,4	0,65	0,89	48,4	122	37	44	12,8
Ağustos	7,3	0,3	1,17	37,7	104	44	47	10,8
Eylül	6,8	0,41	0,86	35,8	83	37	42	12,2
Ekim	7,7	0,54	0,8	30,2	108	45	41	10,6
Kasım	7,2	0,26	0,44	19	59	20	18	8,5
Aralık	7,4	0,44	0,41	4,4	65	16	22	8
Ortalama	7,4	0,69	0,71	40,1	103	35	43	17,6

Tablo A4 2002 yılı rafineri yağlı atıksu arıtma ünitesi giriş akımı değerleri

AY	pH	Fenol	Sulfür	NH ₄ - N	KOİ	BOİ ⁵	AKM	Yağ
Ocak	8,6	16,52	19,03	29	641	185	129	98,8
Şubat	8,8	11,75	46,85	62,3	627	194	170	95,9
Mart	9,1	20,41	83,93	88,2	791	230	118	72,6
Nisan	8,8	13,96	68,88	75,8	830	235	188	107,8
Mayıs	8,9	14,14	58,23	66,4	821	272	171	100,2
Haziran	8,5	25,94	60,16	54,4	919	212	233	134,6
Temmuz	8,8	16,73	58,27	56,6	693	188	146	113,9
Ağustos	9	11,36	54,16	62,6	854	194	182	110,6
Eylül	8,6	7,89	34,19	44,9	552	187	60	75,1
Ekim	9,4	9,44	22,92	25,8	618	175	70	76
Kasım	8,4	9,27	34,17	25,6	492	171	51	50
Aralık	8,4	10,12	5,23	7,9	536	103	72	87
Ortalama	8,8	14	45,5	49,9	698	196	133	93,5

Sıyrılmış atıksular

Yağlı atıksu

labirent ki

direyin
leri
ve
açık
kanal

Labirent kanalı

EDS : Eğik düzlem separatörü

ÇHT : Çözünmüş hava ile yüzdürme

Şekil A3 TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi yağlı atıksu arıtma tesisi şeması

Tablo A3 TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi, analiz yapılan atıksu akımları kirlilik yükleri

Atıksu akımlarının oluşu	Ortalama	Amonyum azotu			Sülfür			Fenol			Yağ			
		Ham Pet	mg / lt	kg / gün	mg / lt	kg / gün	mg / lt	kg / gün	mg / lt	kg / gün	mg / lt	kg / gün		
Yağlı atıl	398	0,3547	12	###	###	14	###	###	13	###	###	-	-	-
Kirli su	57	0,0508	3436	###	###	7008	###	###	686	###	###	-	-	-
Tuzlu (des	62	0,0553	9	###	13,4	24,5	###	36,5	18,6	###	27,7	47,2	###	70,2
Tank dreyr	20	0,0178	208	###	99,8	308	###	###	56	###	26,9	-	-	-
Toplam	537	0,4786		###	###		###	###		###	###		###	70,2

Tablo A2 TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi, atıksu akım miktarları

Atıksu akımları	Atıksu oluşumu	
	Ortalama m^3 / saat	Ortalama $\text{m}^3 / \text{ton Ham Petrol}$
Yağlı atıksu	398	0,3547
Kirli su	57	0,0508
Tuzlu (desalter) su	62	0,0553
Balast suyu	28	0,0250
Reçine rejenerasyon atıksuyu	14	0,0125
Evsel nitelikli atıksu	30	0,0267
Açık kanal	42	0,0374
Tank dreynleri	20	0,0178
Toplam	651	0,5802

Tablo A1 TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi su kullanım ve atıksu oluşum miktarları

Su kullanım amacı	Su kullanımı		Atıksu oluşumu	
	Ortalama m ³ / saat	Ortalama m ³ / ton Ham Petrol	Ortalama m ³ / saat	Ortalama m ³ / ton Ham Petrol
Demineralize su	298	0,2656	101	0,0900
Reçine rejenerasy	14	0,0125	14	0,0125
Soğutma suyu	223	0,1988	22,3	0,0199
Servis suyu	244	0,2175	244	0,2175
Yangın suyu	230	0,2050	230	0,2050
Toplam	1009	0,8993	611	0,5448

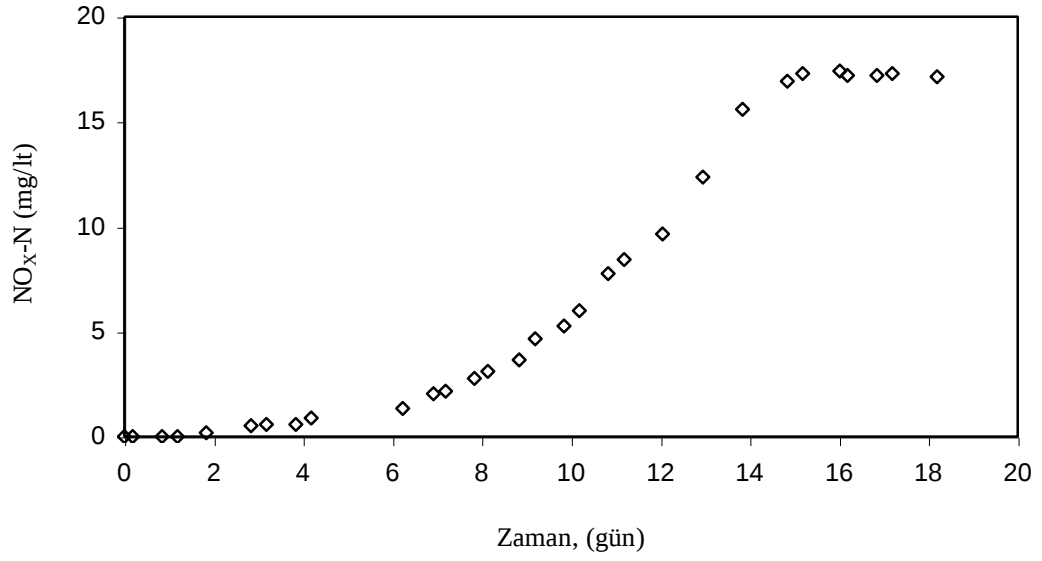
Şekil 4 TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi su kullanımı ve atıksu oluşum akım şeması

Şekil . T Ü P R A Ş İ z m i t R a f i n e r i s i p r o s e s a k ı m ş e m a s ı

EK B

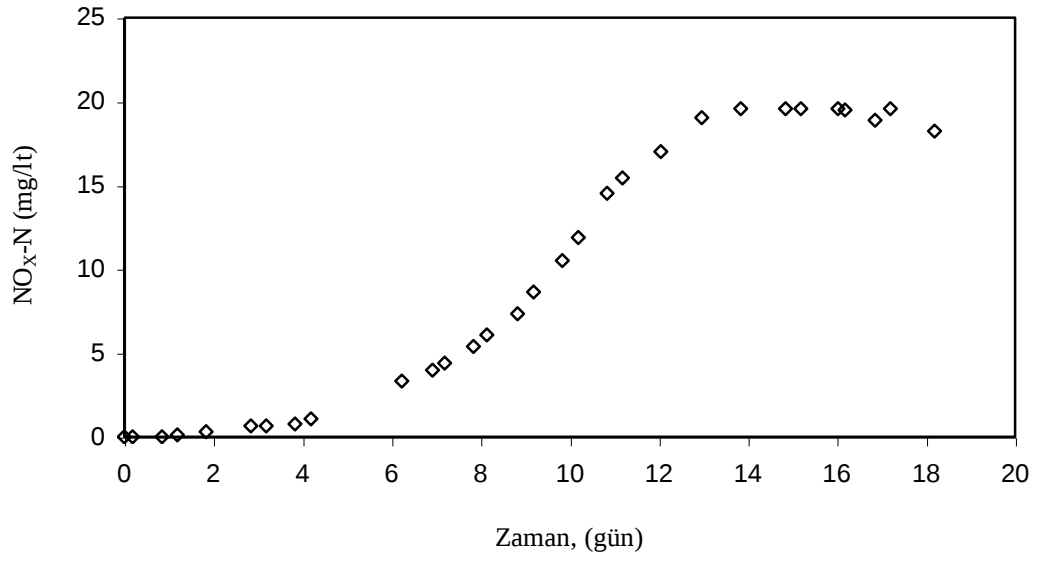
TÜM DENEY SETLERİNE AİT NO_x ve lnNO_x DEĞERLERİ

1.SET-100 mg/lt UAKM



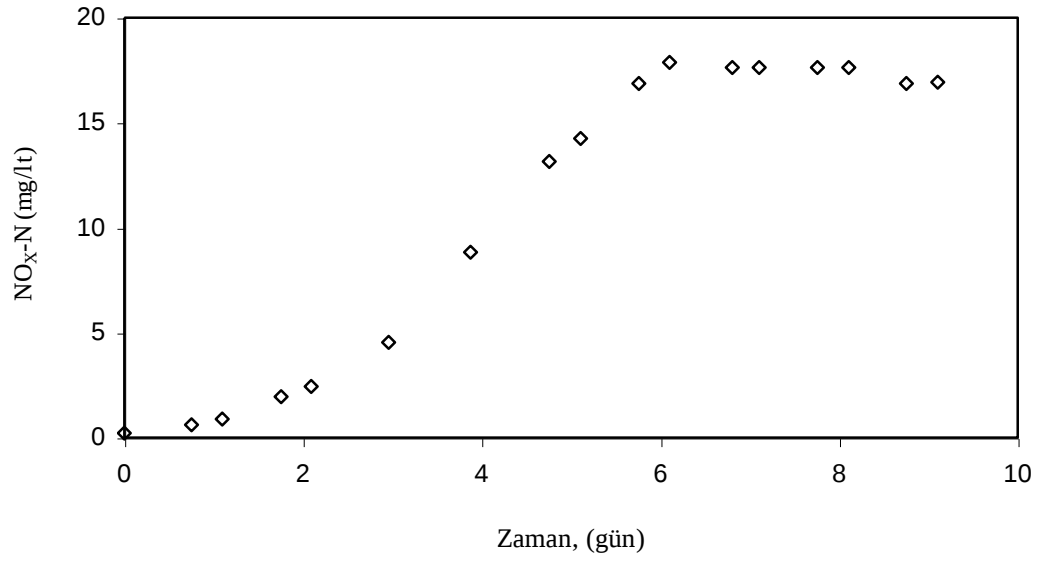
Şekil B1 Set 1.1'e ait NO_x sonuçları

1.SET-150 mg/lt UAKM



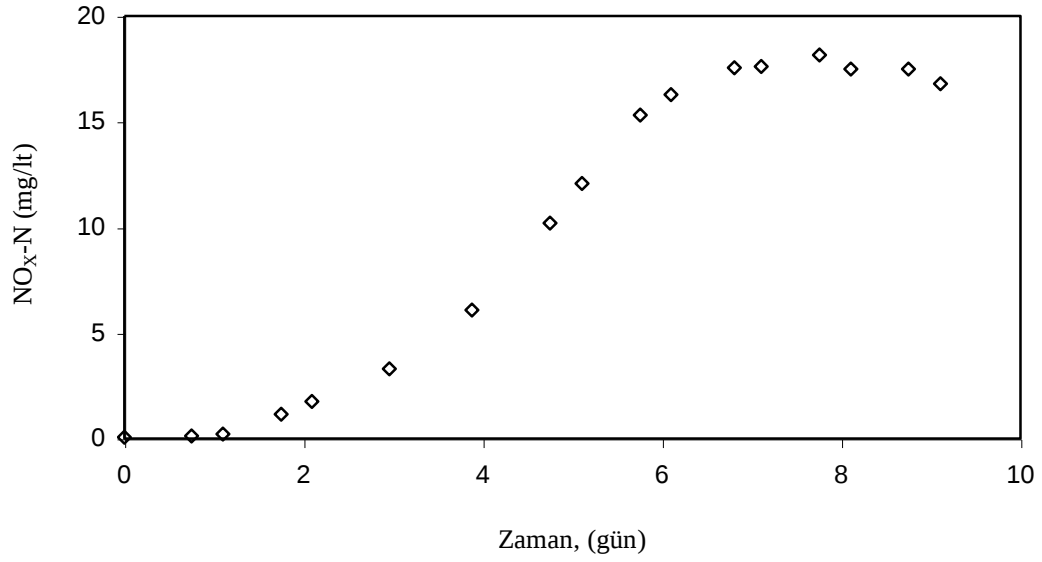
Şekil B2 Set 1.2'ye ait NO_x sonuçları

2.SET-200 mg/lt UAKM



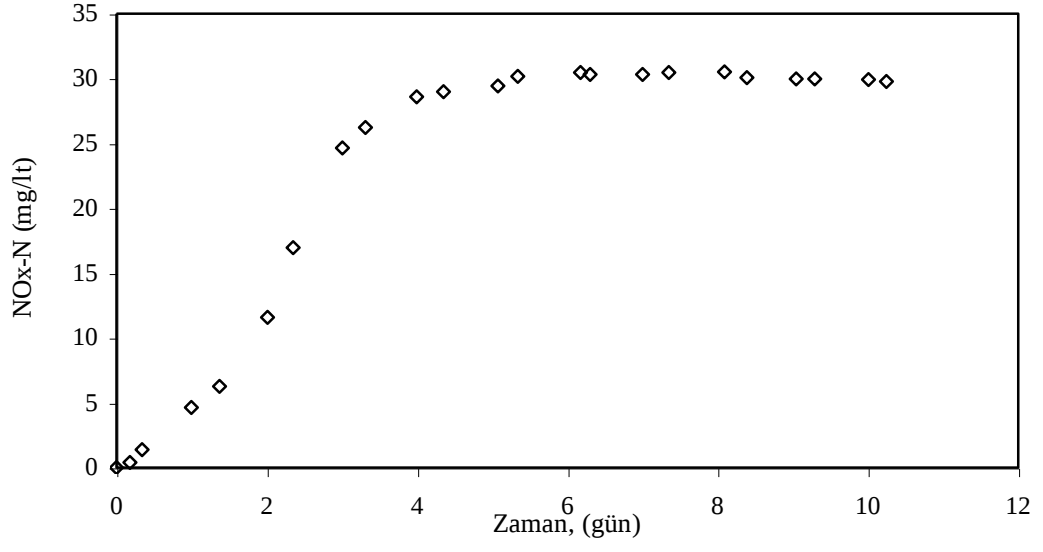
Şekil B3 Set 2 1'e ait NO_x sonuçları

2.SET-250 mg/lt UAKM



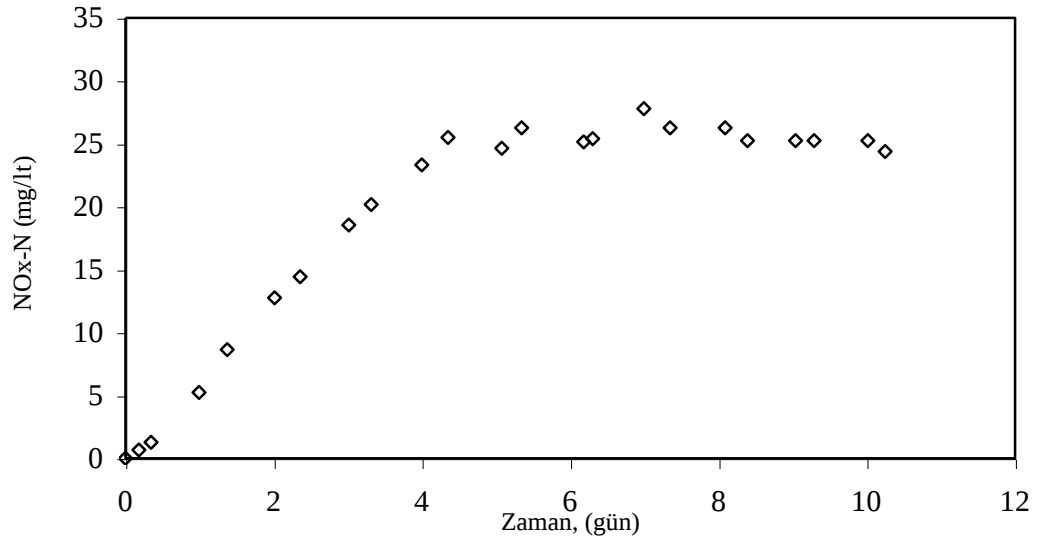
Şekil B4 Set 2 2'ye ait NO_x sonuçları

3. SET-150 mg/l UAKM



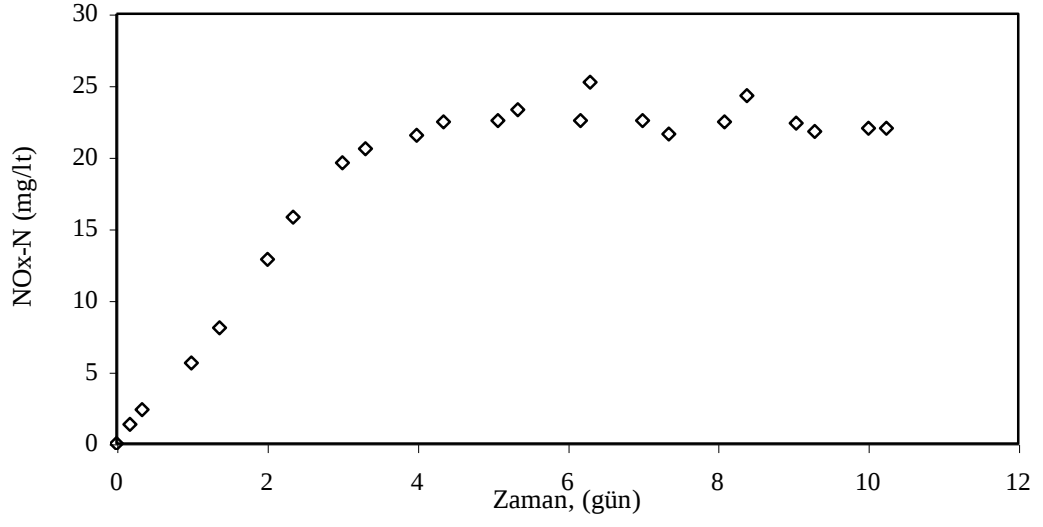
Şekil B5 Set 3.1'e ait NOx sonuçları

3. SET-150 mg/l UAKM



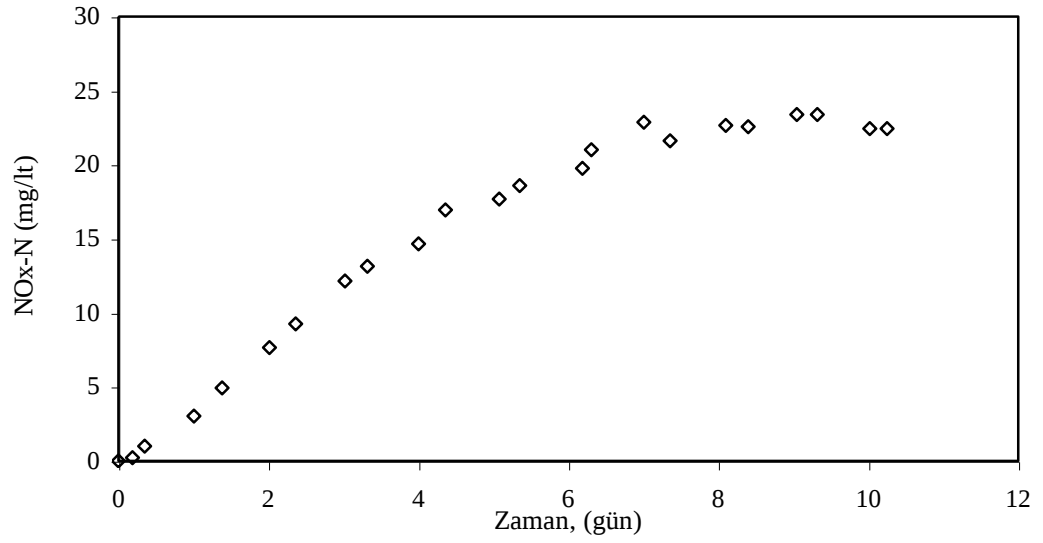
Şekil B6 Set 3.2'ye ait NOx sonuçları

4. SET-150 mg/l_t UAKM



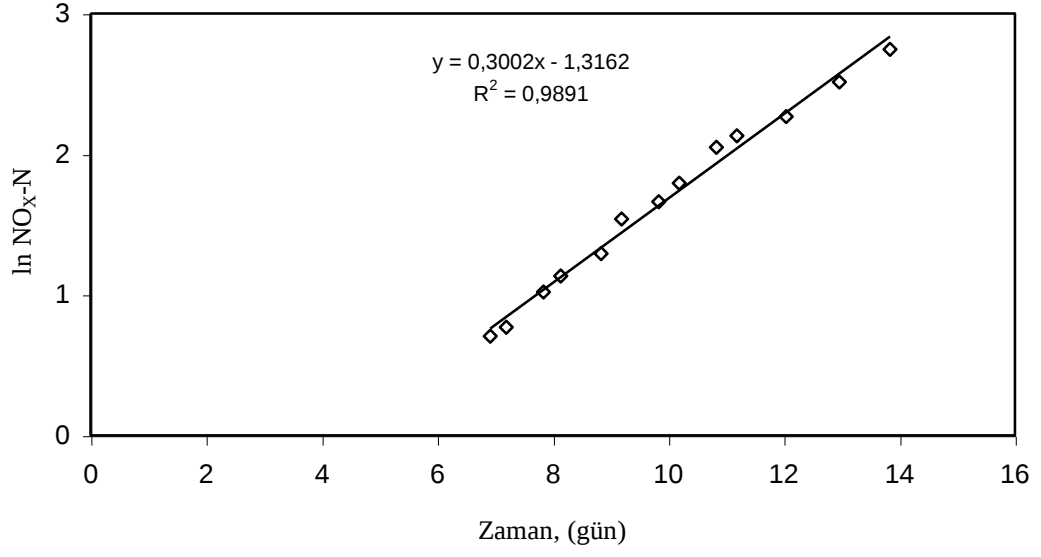
Şekil B7 Set 4.1'e ait NO_x sonuçları

4. SET-150 mg/l_t UAKM



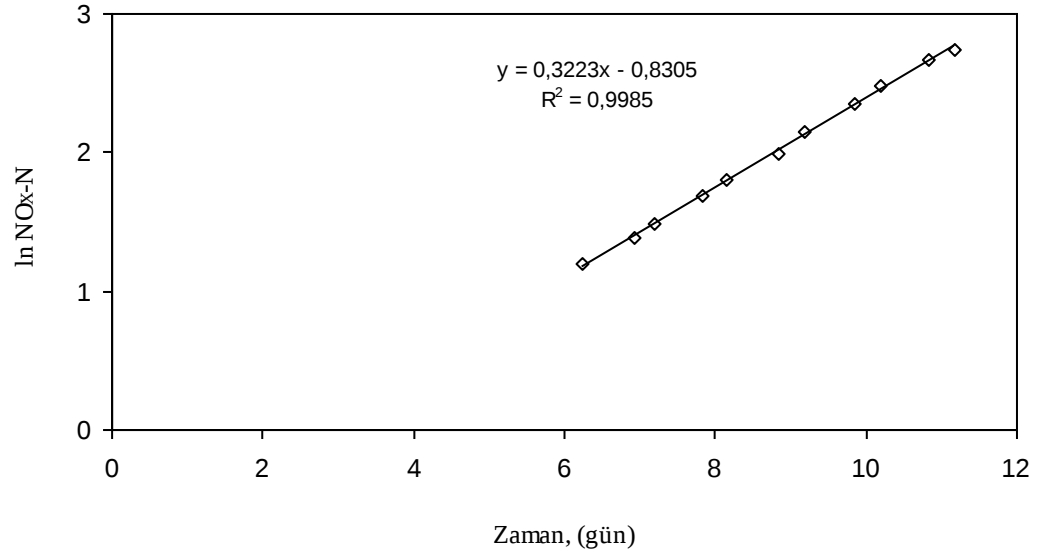
Şekil B8 Set 4.2'ye ait NO_x sonuçları

1.SET-100 mg/l UAKM



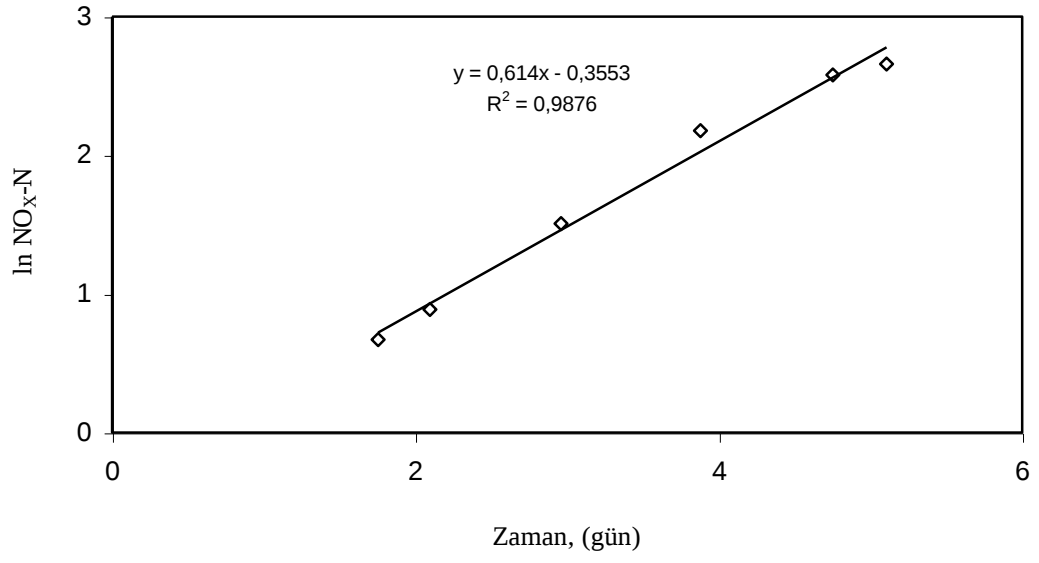
Şekil B9 Set 1.1'e ait $\ln \text{NO}_x$ grafiği

1.SET-150 mg/l UAKM



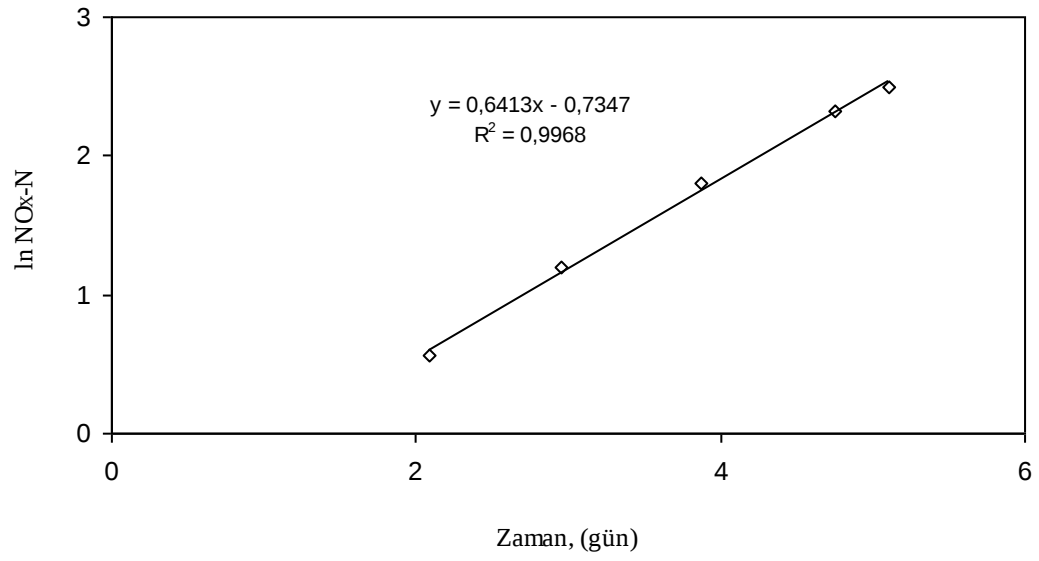
Şekil B10 Set 1.2'ye ait $\ln \text{NO}_x$ sonuçları

2.SET-200 mg/lt UAKM



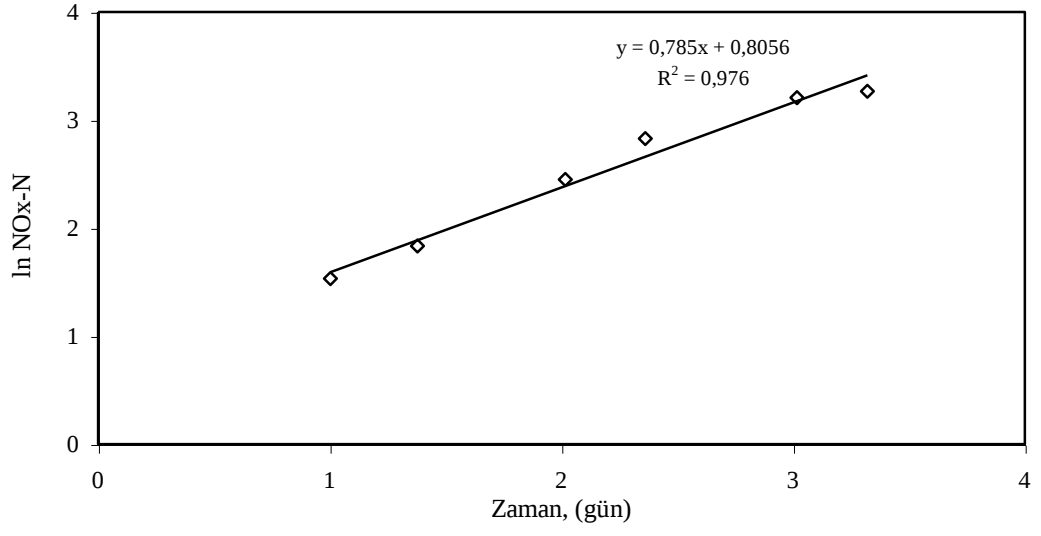
Şekil B11 Set 2 1'e ait $\ln \text{NO}_x$ sonuçları

2.SET-250 mg/lt UAKM



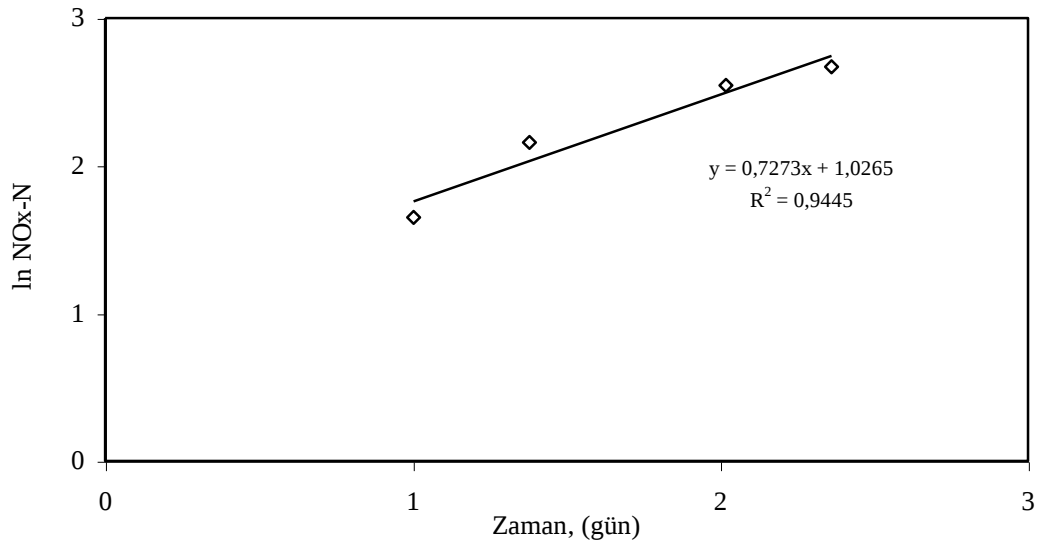
Şekil B12 Set 2 2'ye ait $\ln \text{NO}_x$ sonuçları

3. SET-150 mg/lit UAKM



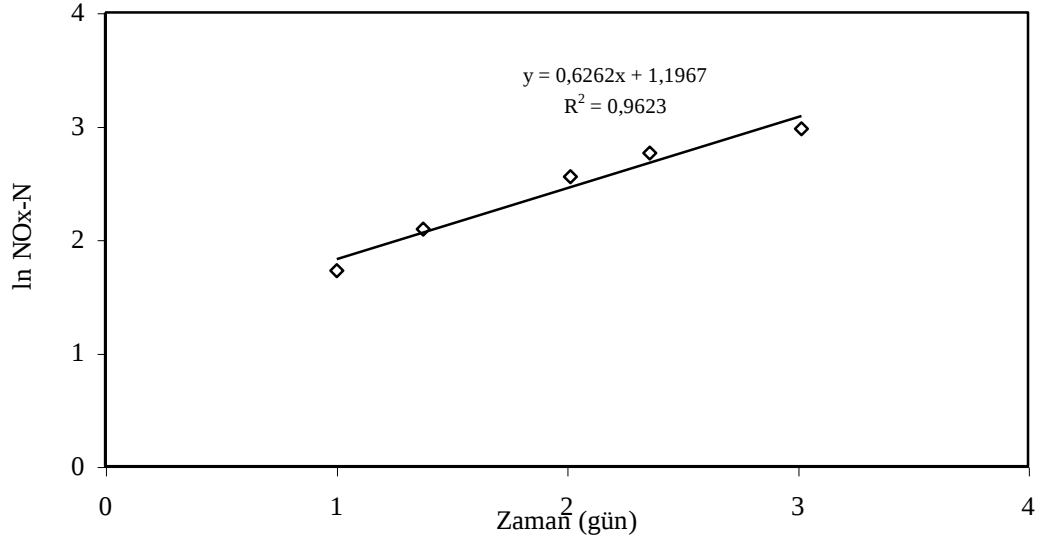
Şekil B13 Set 3.1'e ait $\ln \text{NO}_x$ sonuçları

3. SET-150 mg/lit UAKM



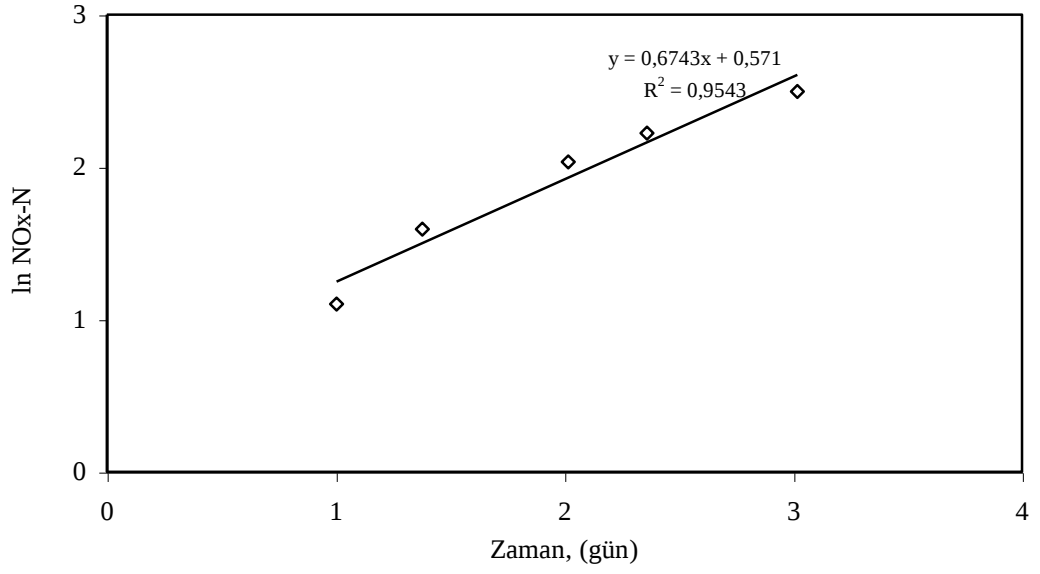
Şekil B14 Set 3.2'ye ait $\ln \text{NO}_x$ sonuçları

4. SET-150 mg/lit UAKM



Şekil B15 Set 4.1'e ait $\ln \text{NO}_x$ sonuçları

4. SET-150 mg/lit UAKM



Şekil B16 Set 4.2'ye ait $\ln \text{NO}_x$ sonuçları

ÖZGEÇMİŞ

Pervin ERYAVUZ 1977 yılında İstanbul’da doğdu. Lise eğitimi Kartal Semha Şakir Lisesi’nde tamamladı. 1999 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 1999-2000 öğretim yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Çevre Mühendisliği bölümünde yüksek lisans programına başladı. Aralık 2000 tarihinden itibaren TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi Teknik Servisler Müdürlüğü’nde Proses Mühendisi olarak görev yapmaktadır.