T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PETROL ÜRETİMİ ATIKSULARININ MEMBRAN BİYOREAKTÖR İLE ARITILMASI

Deaa ALALİVİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2020

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PETROL ÜRETİMİ ATIKSULARININ MEMBRAN BİYOREAKTÖR İLE ARITILMASI

Deaa ALALİVİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2020

Evrak Tarih ve Sayısı: 02/11/2020-43452

T.C.

HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Doç. Dr. Mustafa ASLAN danışmanlığında, Deaa ALALİVİ'nin hazırladığı "**Petrol Üretimi Atıksularının Membran Biyoreaktör ile Arıtılması**" konulu bu çalışma 14 /10 /2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** /**oy çokluğu** ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ/ olarak kabul edilmiştir.

		İmza
Danışman	: Doç. Dr. Mustafa ASLAN	*e-imzalıdır*
Üye	: Doç. Dr. Ayşe Dilek ATASOY	*e-imzalıdır*
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Hilal ARSLANOĞLU IŞIK	*e-imzalıdır*

Bu Tezin Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Doç. Dr. İsmail HİLALİ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: 20022

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

Bu belge, 5070 sayılı Elektronik İmza Kanununa göre Güvenli Elektronik İmza ile imzalanmıştır.
Evrak sorgulaması https://ebys.harran.edu.tr/envision/Validate_Doc.aspx?V=BELMB2M76 adresinden yapılabilir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
ÇİZELGELER DİZİNİ v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vi
1. GİRİŞ 1
1.1. Tezin Amacı 2
1.2. Tezin Kapsamı 2
1.3. Tezin Hedefi 3
1.4. Petrol ve Gaz Rezervuarlarının Oluşumu ve Türleri 3
1.4.1. Klasik petrol ve gaz kaynakları 4
1.4.2. Geleneksel olmayan petrol kaynakları 4
1.4.3. Petrol rafinerisi ve mekanizması 6
1.4.3.1. Rafineri konfigürasyonu 6
1.4.3.2. Rafineride uygulanan arıtma süreçleri 7
1.5. Üretilen Su 7
1.6. Petrol Endüstrisi ve Üretilen Su Kaynakları 9
1.6.1. Petrol üretim alanlarındaki atıksularının kaynakları 9
1.6.1.1. Geleneksel petrol ve gaz süreçleri 10
1.6.1.2. Geleneksel olmayan kaynaklar 10
1.6.1.3. Petrol rafinerilerindeki üretilen su 11
1.7. Üretilen Suyunun Hacmi ve Bileşimi 12
1.7.1. Üretilen su hacmi 13
1.7.2. Üretilen su bileşimi 14
1.7.2.1. Yağlı atıksuların bileşimi 14
1.7.2.2. Üretilen suyun içerikleri 15
1.7.2.3. Petrol sahasında üretilen suyun bileşimi 16
1.7.2.4. Gaz sahalarından üretilen suyun bileşimi 17
1.7.2.5. Petrol rafinerilerinden üretilen su bileşimi 18
1.8. Üretilen Suyun Yönetimi ve Tekrar Kullanımı 19
1.8.1. Üretilen su deşarjının çevreye yönelik tehlikeli etkileri 19
1.8.2. Üretilen suyun arıtımındaki ihtiyaçlar ve zorluklar 22
1.8.3. Üretilen suyun yönetimi 25
1.8.4. Üretilen su ve arıtma alternatifleri 26
1.9. Arıtım Çeşitleri ve Yöntemleri 28
1.9.1. Fiziksel arıtımı 28
1.9.1.1. Fiziksel adsorpsiyon 28
1.9.1.2. Kum filtreleri 29
1.9.1.3. Hidrosiklon 29
1.9.1.4. Buharlaşma 29
1.9.1.5. Kristallendirme/buharlaştırma 30
1.9.1.6. Çözünmüş hava flatasyonu (DAP) 30
1.9.1.7. PROSEP prosesi (C-TOUR ™) 30
1.9.2. Kimyasal arıtma 30
1.9.2.1. Kimyasal çökeltme 30
1.9.2.2. Kimyasal oksidasyon 31
1.9.2.3. Elektrokimyasal süreçler 31
1.9.2.4. Foto-katalitik arıtım 31
1.9.2.5. Fenton prosesi 32
1.9.2.6. Ozon ile arıtma 32
1.9.2.7. Oda sıcaklığında iyonik sıvılar 33
1.9.2.8. Demülgatörler 33
1.9.3. Biyolojik arıtım 33

1.9.4. Membran arıtma prosesleri ... 34
1.9.4.1. Membran teknolojisinin avantajları ... 34
1.9.4.2. Membran özellikleri ... 34
1.9.4.3. Membran çeşitleri ... 35
• Mikrofiltrasyon (MF) ... 35
• Ultrafiltrasyon (UF) ... 36
• Nanofiltrasyon (NF) ... 36
• Ters osmoz (RO) ... 36
1.9.4.4. Polimerik membranlar ... 37
1.9.4.5. İnorganik membranlar ... 37
• Seramik membranlar ... 37
• Zeolit membranlar ... 38
• Kompoze edilmiş membranlar ... 38
• Membran biyoreaktör (MBR) ... 39
• Membran distilasyonu (MD) ... 39
1.9.4.6. Membranların kirlenmesi ... 39
1.9.4.7. Membran temizleme yöntemleri ... 40
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR ... 42
3. MATERYAL ve YÖNTEM ... 45
3.1. Petrol Üretiminden Kullanılan Üretilen Atıksuyunun Karekterizasyonu ... 45
3.2. Sistemin Kurulması ... 46
3.3. Deneylerde Kullanılan Membran ... 47
3.4. Membran Direnç Ölçümleri ... 50
3.5. Aşı Sistemi ... 51
3.6. İşletim Süreçleri ve Analitik Ölçümleri ... 52
3.6.1. TKM, TUKM ve TUMKM tayini ... 52
3.6.2. AKM ve TÇM tayini ... 52
3.6.3. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) tayini ... 53
3.6.4. Alkalinite tayini ... 54
3.6.5. Sülfat tayini ... 55
3.6.6. Total azot tayini ... 56
3.6.7. Total fosfor tayini ... 57
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMALAR ... 58
4.1. KOİ Değişimi ve Sürecin Verimi ... 58
4.2. TKM, TUKM, AKM, TÇM Konsantrasyonları ... 59
4.3. Alkalinite ve pH ... 62
4.4. Toplam Azot ve Toplam Fosfor ... 63
4.5. Sülfat Değerlerinin Zaman ile Değişimi ... 65
4.6. İletkenlik ... 66
4.7. Akı ve Trans Membran Basıncı ... 67
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER ... 69
5.1. Sonuçlar ... 69
5.2. Öneriler ... 69
KAYNAKLAR ... 72
ÖZGEÇMİŞ ... 81

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PETROL ÜRETİMİ ATIKSULARININ MEMBRAN BİYOREAKTÖR İLE ARITILMASI

Deaa ALALİVİ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa ASLAN
Yıl: 2020, Sayfa: 81

Petrol üretimi ve rafineri endüstrisinde oluşan atıksular yüksek oranda tuz ve kirlilik içerirler. Petrol üretim sahasında çıkan su (OPW), petrol üretimi ve rafinerisi endüstrisindeki en büyük atıksu kaynağıdır. Yüksek hacim ve kirletici özelliklerinden dolayı küresel ölçekte çevre sorunlarına neden olabilir. Bu sular yüksek oranlı hidrokarbon kaynaklı veya petrolü çıkartmak için enjekte edilen su kaynaklıdır. Üretilen suyun karmaşık bileşimi nedeniyle bu tür atıksular, özellikle su kaynaklarında ve toprakta yüzey kirliliğine neden olabilir. Üretilen su ve rafineri atıksuyunun arıtımı geleneksel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma prosesleri ile yapılmaktadır. Dünyada içme ve kullanma su kaynakları kıt olduğundan, petrol üretim sahası ve rafinerisinde meydana gelen atıksulaın yeniden kullanımı ve geri kazanılması büyük arz etmektedir. Bilinen klasik yöntemlerle bunların arıtılması ve kazanılması zor olmaktadır. Son yıllarda membran teknolojilerinin kullanımı üzerine yoğunlaşmıştır. Bu sistemlerin düşük alan ihtiyacı ve çamur hacmi, standartları sağlayacak kalitede çıkış suyu sağlaması gibi avantajlarına yanı sıra, membranların kirlenmesi, düşük akı ve membran maliyetleri gibi dezavantajları da vardır. Petrol üretimi atıksularının arıtılmasında membran biyoreaktörler ön arıtma ve /veya direkt arıtma yöntem olarak uygulanmaktadır. Bu çalışmada petrol üretimi sahasında oluşan atıksuların Hollow Fiber membran biyoreaktör ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Sistem 70 gün boyunca işletilmiş ve verimi değerlendirilmiştir. KOİ, Toplam katı madde, Toplam azot, Toplam fosfor, Alkalinite ve iletkenlik gibi arıtma parametre analiz edilmiştir. Ayrıca akı ve trans membran basınçları ölçülmüştür. Sonuç, KOİ, katılar (TS, VSS, SS), TP, TN ve sülfat, ortalama giderim verimlilikleri sırasıyla %65, %65, %58, %73, %70, %50 ve %57 elde edilmiştir. Ayrıca, pH ve iletkenlik değerleri için sonuçlar sırasıyla (7.7-8,9), (75-96 µs/cm) aralığında ölçülmüştür. Çalışma ile kullanılan sistemin petrol üretimi atıksu arıtılmasında kullanabileceği belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: petrol üretim atıksuyu, hollow fiber membran biyoreaktör, arıtma, akı, trans membran basıncı

ABSTRACT

MSc Thesis

TREATMENT OF WASTEWATER FROM OIL PRODUCTION BY MEMBRANE BIOREACTOR

Deaa ALALİVİ

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa ASLAN
Year: 2020, page: 81

Wastewater generated in oil production and refinery industries contains high levels of salt and pollution. Water from the oil production field (OPW) is the largest source of wastewater in the oil production and refinery industry. It can cause environmental problems on a global scale due to its high volume and pollutant properties. These waters are hydrocarbon origin and/or water that injected to extract oil. Due to the complex composition of the water produced, wastewater can cause surface pollution, in water resources and soil. The treatment of produced water and refinery wastewater is traditionally carried out by physical, chemical, and biological treatment processes. Since drinking and utility water resources are lack in the world, the reuse and recovery of the wastewater generated in the oil production field and refinery is of great importance. It is difficult to treat and recover them with known classical methods. In recent years, it has been focused on the use of membrane technologies. In addition to the advantages of these systems such as low space requirement and sludge volume, providing quality exit water to meet standards, these systems also have disadvantages such as contamination of the membranes, low flux, and membrane costs. In the treatment of oil production wastewater, membrane bioreactors are used as pre-treatment and / or direct treatment methods. In this study, the treatability of wastewater generated in the oil production field by the hollow fiber membrane bioreactor was investigated. The system has been operated for 70 days and its efficiency has been evaluated. Treatment parameters such as COD, Total solids, Total nitrogen, Total phosphorus, Alkalinity, and conductivity were analyzed. In addition, flux and transmembrane pressures were measured. Result, COD, TS, VSS, SS, TP, TN and sulphate, average removal efficiencies 65%, 65%, 58%, 73%, 70%, 50%, and 57% was obtained, respectively. Also, the results for pH and conductivity values were measured in the range of (7.7-8.9), (75-96 µs/cm), respectively. It has been determined that the system used can be used in petroleum production wastewater treatment.

KEY WORDS: waste water oil production, the hollow fiber membrane bioreactor, treatment, flux, trans membrane pressure.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam sürecinde konunun seçilmesi ve akabinde sistemin kurulması ve işletilmesi sırasında bilgi ve tecrübesini esirgemeyen danışmanım Doç. Dr. Mustafa ASLAN'a saygı ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca laboratuvar çalışmalarında numunelerin analiz edilmesinde ve GAP YENEV çevre laboratuvarında bazı deneyimlerin icra edilip sonuçlandırılmasındaki yardımlarından dolayı Doç. Dr. Deniz UÇAR'a ve öğrencilerine teşekkür ederim. Bir de tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini gösteren aile bireylerine sevgi ve teşekkürlerimi takdim ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Tipik bir rezervuarın krokisi 8
Şekil 1.2. Geleneksel petrol endüstrisinde su kaynakları 9
Şekil 1.3. Geleneksel olmayan rezervuarlardan petrol çıkarma şeması 11
Şekil 1.4. Bir petrol sahası için tipik üretim profili 12
Şekil 1.5. Küresel yıllık üretilen su hacmi 14
Şekil 1.6. Rafineri atıksuyunda bulunan birkaç bileşiğin kimyasal yapısı 19
Şekil 1.7. Dünyanın su, tatlı su, yüzey tatlı su kaynaklarının yüzdesi..... 23
Şekil 1.8. Petrol endüstrisinde tipik su arıtma işlemleri 27
Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan ham petrol üretim atıksuyu 45
Şekil 3.2. Membran biyoreaktör sistemi şeması..... 46
Şekil 3.3. Membran biyoreaktör gerçek sistemi 47
Şekil 3.4. Biyoreaktör sisteminde kullanılan membranın modülü 48
Şekil 3.5. Membranın modülleri hidrofilik yeteneği geri dönüşümü 49
Şekil 3.6. MBR sisteminde hazırlana adaptasyon kapı. 51
Şekil 3.7. KOİ tayini için kullanılan araç ve gereçler 54
Şekil 3.8. Alkalinite tayininde kullanılan gereçler 55
Şekil 3.9. Sülfat, Toplam N, Toplam P tayinlerinde kullanılan spektrofotometr cihazı. 56
Şekil 4.1. Zamana bağlı KOİ değerleri ve giderim verimliliği..... 58
Şekil 4.2. Zamana bağlı TKM değerleri ve giderim verimliliği 59
Şekil 4.3. Zamanla ilişkili TUKM değerleri ve giderim verimliliği 60
Şekil 4.4. Zamanla ilişkili AKM değerleri ve giderim verimliliği 61
Şekil 4.5. Zamanla alakalı TÇM değerleri ve giderim verimliliği 61
Şekil 4.6. Zamana bağlı alkalinite değerlerinin değişimi ve giderme verimliliği..... 62
Şekil 4.7. Zamana bağlı pH değerlerinin değişimi 63
Şekil 4.8. Zaman ile toplam azot değerlerinin değişimi ve giderimin verimliliği 64
Şekil 4.9. Zaman ile toplam fosfor değerlerinin değişimi ve giderimin verimliliği 64
Şekil 4.10. Zaman ile sülfat değerlerinin değişiklikleri ve giderimin verimliliği. 65
Şekil 4.11. Zamana bağlı iletkenlik değerlerinin değişimi ve giderimin verimliliği 66
Şekil 4.12. Zaman ile ilişkili akı ve trans membran basıncının değişen değerleri..... 67
Şekil 4.13. MBR sisteminde kullanılan membran kirlenmesi 68

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Petrol sahasında üretilen suyun tipik bileşimi ve parametrelerinin özeti 17
Çizelge 1.2. Doğal gazla üretilen sulardaki bileşenlerin konsantrasyonları 18
Çizelge 1.3. Rafineri atıksularından en çok yaygın bulunan kirletici bileşenler 19
Çizelge 1.4. Petrolün atıksuları için minimum standart deşarj sınırları..... 22
Çizelge 1.5. Membran süreçleri 35
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan atıksuların başlangıç özellikleri..... 45
Çizelge 3.2. Membran ve modül başlangıç özellikleri 47
Çizelge 3.3. Hazırlanmış olan membran modülü nitelikleri..... 48
Çizelge 3.4 Aşı çamurunun özellikleri 51

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

C_2H_6	Etan
CH_4	Metan
CO	Karbon Monoksit
CO_2	Karbondioksit
H_2SO_4	Sülfürik Asit
N	Azot
N_2	Diazot
NH^+_4	Amonyum
NH_3	Amonyak
NO_2	Nitrit
NO_3	Nitrat
P	Fosfor

KISALTMALAR

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AKM	Askıda Katı Madde
bbl	Varil (= 42 ABD sıvı galonu)
bpd	Günlük varil
gpd	Galon/gün
BTEX	Benzen, Toluen, Etilbenzen ve Ksilen
CBM	Kömür Yatağındaki Metan
E&P	Keşif ve Üretim
EOR	Ekstra Yağ Geri Kazanımı
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MBR	Membran Bioreaktör
MF	Mikrofiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
NORM	Doğal Olarak Oluşan Radyoaktif Maddeler
O&G	Petrol ve Gaz
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
PH	Hidrojenin Gücü
PRE	Petrol Rafineri Atıkları
RO	Ters Osmoz
TÇK	Toplam Çözünmüş Katı Madde
TKM	Toplam Katı Madde
TMP	Trans Membran Basıncı
TN	Toplam Azot
TP	Toplam Fosfor
TPH	Toplam Petrol Hidrokarbonları
TUKM	Toplam Uçucu Katı Madde
TUOKM	Toplam Uçucu Olmayan Katı Madde
UAKM	Uçucu Askıda Katı Madde
UF	Ultrafiltraston
UIC	Yeraltı Enjeksiyon Kontrolü
UKM	Uçucu Katı Madde
USDW	Yeraltı İçme Suyu Kaynağı
WQS	Su Kalitesi Standartları
ZLD	Sıfır Sıvı Deşarjı

1. GİRİŞ

Modern yaşam tarzının güvenilir enerji arzına bağlı olduğunu söylemek abartı değildir. Çeşitli enerji kaynakları arasında, fosil yakıt yüzyıldan fazla bir süredir en uygun ve bugün bile insanlık için birincil enerji kaynağıdır. Etimolojik olarak "Petroleum" kelimesi Latince, petro (kaya) ve oleum (yağ), kayadan gelen yağdan türetilmiştir. İlk petrol kuyuları Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD) açılmış ve Edwin Drake'in ilk petrol kuyusunu açtığı 1850'lerin sonlarından bu yana, petrol talebi artmaya devam etmiştir. Dünya günlük petrol tüketiminin bugünlerde 95 milyon varilden 2030 yılına kadar 106,6 milyon varile yükseleceği tahmin edilmektedir (He ve Jiang, 2008).

Petrol ve gaz günümüzde birçok ülke için önemli bir enerji ve gelir kaynağıdır. Üretimi yirmi ve yirmi birinci yüzyıldaki en önemli endüstriyel faaliyetlerden biri olarak tanımlanmıştır. Petrol ve gaz endüstrisinin hızla büyümesi, sınai medeniyetin mevcut yapısı ve sürdürülmesindeki hayati rolü ile yakından ilişkilidir. Neredeyse tüm ekonomik sektörler yoğun bir şekilde petrole ve/veya gaza bağımlıdır. Enerji sorunu ile ilgili olarak, dünya çapında birçok ülke hâlâ ana elektrik ve ulaşım yakıtları kaynağı olarak petro-temelli kaynaklara bağımlıdır (Abas ve ark., 2015).

Bu sürekli gelişen sanayi, esas olarak süreçleri büyük miktarda sıvı atık ürettiğinden birçok ülke için endişe oluşturmuştur. Önemine rağmen, petrol büyük miktarlarda atık ile üretilmekte, atıksuyun %80'inden fazlasını, yaşlanan ve olgunlaşmış olan petrol sahalarında %95 kadarını oluşturmaktadır. Genel olarak yağ/su hacim oranı 1: 3'tür (Nasiri ve ark., 2017).

Sonuç olarak, petrol ve gaz üretmesi ve arıtması sırasında oluşan atıksuların tümüne üretilen su veya proses suyu adı verilmiş olup, üretilen su faaliyetten kaynaklanan en büyük atıksu olduğu kabul edilmektedir. Petrol sahası atıksuyu veya üretilen su, çeşitli organik ve inorganik bileşenler içermekte, üretilen suyun deşarjı, yüzey ve yeraltı sularını ve toprağı kirletebilmektedir (Igunnu ve chen, 2012).

Günümüzde dünya çevre kirliliği, içme suyu talebi ve yeni enerji kaynakları dâhil olmak üzere bazı sorunlarla karşı karşıyadır. Endüstriyel atıksu arıtımı çevre mühendisliğinde önemli bir çalışma alanıdır. Petrol ve petrokimya atıksularının arıtılması, "üretilen suyun (PW) arıtılması ve işlenmesi" için etkili bir seçenektir (Alzahrani ve Mohammad, 2014).

1.1. Tezin Amacı

Petrol üretimi atıksularının arıtımının amacı, çok yüksek debiler içeren bu atıksuların içerdiği kirleticilerin çevreye zarar vermemesi ve tarımsal sulama, içme ve kullanma amacıyla yeniden kullanımı ve geri kazanılmasıdır. Arıtma amacıyla birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Bilinen klasik yöntemlerle standartları sağlayacak su kalitesi elde edilememektedir. Bunun için son yıllarda membran teknolojileri araştırılmaktadır.

Bu çalışmada laboratuvar ölçekli dizayn edilen membran biyoreaktör sisteminin arıtılabilirliği araştırılmaktır. Burada kullanılan membran modelinin ve reaktör sisteminin arıtmadaki veriminin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca arıtma sırasında membran kirlenme davranışının incelenmesi de hedeflenmiştir.

1.2. Tezin Kapsamı

Petrol üretim atıksuları yüksek kirlilik konsantrasyonuna sahiptirler. Membran biyoreaktör sistemleriyle arıtılabilirliği hem atıksuların arıtımına hem de yeniden ve/veya tekrar kullanıma imkân sağlaması açısından önemlidir. Petrol üretim atıksuları yüksek oranda yağ, tuz, fenol ve benzeri bileşikleri içerir. Bu sular direkt alıcı ortamlara verildiğinde hem alıcı ortam sularını kirletmekte hem de su canlılarına büyük zarar vermektedir. Ayrıca petrol üretiminde su tüketimi yüksektir. Atıksuyun yeniden kullanımı suyun tasarrufu bakımından büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle arıtmaya ihtiyaç duyulur.

Membran biyoreaktör MBR sistemiyle laboratuvar çalışmaları gerçekleştirmek için, petrol üretimi yapan bir kuyudan alınan ve Batman rafinerisine getirilip ön arıtma işlemine uğratılmayan üretim ham atıksuyu temin edilmiştir. Çalışma süresince temin edilip kullanılan atıksuyunun kareterizasyonu belirlenmiştir.

1.3. Tezin Hedefi

Bu çalışmada tuz ve KOİ oranı yüksek olan petrol üretim atıksularının laboratuvar ölçekli dizayn edilecek membran biyoreaktör sistemlerle arıtılması, atıksuyunun arıtılabilirliğinin membran kirlenme davranışının incelenmesi, daha kaliteli su elde edileceği ve tekrar kullanılma imkân sağlanacağı ve burada kullanılacak membran modelinin ve reaktör sisteminin arıtmadaki veriminin değerlendirilerek belirlenmesi de hedeflenmektedir.

1.4. Petrol ve Gaz Rezervuarlarının Oluşumu ve Türleri

Hidrokarbon kaynaklarının binlerce yıl göl, deniz ve yerin derinliklerinde ayrışması sonucu petrol ve gaz oluşmaktadır. Yüksek sıcaklık ve basınç altında binlerce yıl kalan organik bileşiklerin petrol ve doğal gaz dönüşümü çok karmaşık kimyasal reaksiyonlar sonucu olabilir (Pontes, 2010; Çakmakçı ve ark., 2008).

Gomes ve arkadaşlarına göre (2010), karmaşık organik bileşik birikmesi, ham maddeyi içeren kaynak kayaların (tortul) ve yağ depolamak için boş boşluklara sahip rezervuar kayalarının (gözenekli) varlığına bağlıdır. Yağın ana bileşenleri organik asitler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve uçucu fenoller dahil hidrokarbonlardır (Gomes ve Rossi, 2010; Andrade ve ark., 2010).

Petrol ve gaz kaynakları hem klasik hem de modern yollarla elde edilebilir. Hidrokarbon çıkarmasının klasik yolu kuyuların doğal basıncıdır. Klasik yöntemlerin ötesinde, tipik olarak az geçirgen kayaçlarda rezervuarlar modern bir kaynak olarak sınıflandırılacaktır (Adham, 2015; Nasr ve ark., 1998).

1.4.1. Klasik petrol ve gaz kaynakları

Hidrokarbonlar, okyanus, nehir, göl veya mercan kayalığı gibi bir su kaynağının dibinde biriken bitki ve hayvan materyallerinden oluşur. Zamanla, bu maddeler tortular halinde birikir ve derinliklere gömülür. Üstteki tortunun ağırlığı ile basınç artmakla ve dünyanın çekirdeğindeki ısı nedeniyle de sıcaklığın artmasıyla birlikte yeryüzünün derinliklerine itilip indirilirler. Organik madde, tortu tabakalarının altına gömüldüğünde, milyonlarca yıl boyunca yüksek basınç ve sıcaklıklar uygulayan jeotermal kuvvetler, bu hidrokarbonları petrol, yağ ve gaza piroliz ile dönüştürürler. Bu işlem sınırlı gözenekli malzeme tabakasında gerçekleşirse, kayadaki gözenekler yakıtı barındırıp bir petrol ve gaz deposu (rezervuar) oluşur. Sınırlanan materyal, yüzeyindeki fosil yakıtı kısıtlarken, geçirgen ve gözenekli rezervuar malzemesi birikime izin verir. Kayadaki küçük boşlukların içine hapsolmuş küçük damlacıklar olarak petrol yeraltında bulunur. Rezervuar, bir kuyu açılıncaya kadar, yüksek basıncını korumakta ve bir kuyu açıldığında haznede bulunan yüksek basınç petrolü ve gazı küçük boşluklardan yüzeye doğru çıkarıp itmektedir (Saad ve ark., 2016; Guerra ve ark., 2011).

Hidrokarbon çıkarmasının geleneksel yolu, kuyu sondajından sonra, pompalama veya sıkıştırma işlemleriyle desteklenen kuyuların doğal basıncıdır. Kuyu doğal basıncının tükenmesinden sonra, başta su ve gaz enjeksiyonu veya diğer tüketme-sıkıştırma teknikleri olmak üzere üretimi artırmak için farklı yöntemler uygulanabilir. Ancak petrol ve gaz rezervuarı hala geleneksel bir kaynak olarak kabul edilir (Silva ve ark., 2017; Montgomery ve Smith, 2010; Medina, 2010).

1.4.2. Geleneksel olmayan petrol kaynakları

Son yıllarda alternatif petrol ve gaz kaynaklarından yararlanmaya başlanmıştır. Geleneksel petrol kaynaklarının azalması ve kullanılan teknolojilerin gelişmesi nedeniyle geleneksel olmayan petrol kaynakları kârlı hale getirmiştir. Düşük geçirgenlikli kayaçlarda tipik olarak bulunan bu kaynaklardan petrol şeylleri, gaz şeylleri, sıkı kumlar ve kömür yatağı metanları geleneksel olmayan petrol kaynakları

olarak sınıflandırılmaktadır. Şeylde petrol ve gaz çıkarımları için büyük miktarda su, kimyasal maddeler ve enerjiyi gerektiren derin tortul oluşumlar içinde tutulmaktadır (Adham, 2015; Montgomery ve Smith, 2010; Medina, 2010).

Petrol şeyl rezervuarları çökelti oluşumlarla sınırlıdır. Petrol şeyli oluşumlar hidrokarbonları ham petrole dönüştüremez. Sıkı tortul oluşumlar, enerji ve su yoğun kuyu gelişimini gerektiren hidrokarbonları korumakta ve petrol şeyli, yüksek kaliteli bir enerji ürünü üretmek üzere yaygın olarak rafine edilmektedir. Su ile kombinasyon halinde kırma polimerleri rezervuar oluşumuna yüksek basınçlarda enjekte edilir. Ekonomik miktarlarda petrol ve gaz üretimine izin verecek yeterli etkili akifer iletkenliği üretmek için rezervuarın kırılması gereklidir. Amerika Birleşik Devletleri Wyoming, Colorado ve Utah'taki Green River formasyonunun dünyanın en büyük petrol şeyl yataklarına sahip olduğunu belirlemektedir (Mauter ve ark., 2014).

Şeyl gazı şeyl oluşumlarının içinde hapsolmuş olarak rastlanıp doğal olarak üretilmektedir. Gaz kırıklarda ve gözenek boşluğunda depolanarak organik rezervuar malzemesine adsorbe edilir. Şeylin matris geçirgenliği düşük olduğundan istenen geçirgenliği sağlamak ve gazı serbest bırakmak için şeyl kayaçları kırmak gerekmektedir. Geleneksel olarak şeyl gazı doğal kırıklardan elde edilmiş ancak daha yüksek ve hızlanan talep hidrolik kırılma teknolojisinin gelişimini motive etmiştir. Kuyu tamamlama teknolojisi ve yapay kırılma konusundaki son gelişmelerden bu kaynağın araştırılmasını artırmıştır. Bu yüzyılın başından bu yana, ABD'de başta olmak üzere dünyanın geri kalanındaki potansiyel şeyl gazı giderek daha önemli bir doğal gaz kaynağı haline gelmiştir (Parraguez ve ark., 2015).

Sıkı kum gazı, düşük geçirgenliğe sahip sıkıştırılmış çökeltilerden üretilen geleneksel olmayan bir doğal gaz kaynağıdır. Gaz şeyline benzer şekilde, teknolojideki gelişmeler de sıkı kumların ekonomik bir kaynak haline gelmesini artırmıştır. Gaz, düşük geçirgenlikli rezervuar oluşumunda sıkıca bulunduğundan üretilecek şekilde motive edilmelidir. ABD'deki sıkı kum gazı havzaları, Büyük Ovalar, Rocky dağları, kara körfez kıyısı ve Arkansas/Oklahoma'da rastlanarak üretimi gerçekleştirmektedir (Taulis, 2007).

Kömür yatağı doğal gazı (metan), yeraltındaki kömür bağlantı yerlerinde sıkışmış kömür yataklarından çıkarılan geleneksel olmayan bir doğal gaz kaynağıdır. Kömür bünyesindeki metan (CH_4), hem bakteriyel süreçlerin (biyojenik) hem de bitüminasyon aşaması yeni bitüm oluşum sürecinde (bitüm ve asfalt fazı (termojenik)) yüksek sıcaklık ve basınçla oluşan kimyasal reaksiyonların bir sonucu olarak meydana gelmektedir. Daha yüksek karbonlu kömürlerden metan üretimi termojenik olarak, düşük karbonlu kömürlerden ise biyojenik üretimden metan üretilmektedir. Ayrıca, gaz hacmi kömür sıralaması, derinlik ve rezervuar basıncı ile artmaktadır. Kömür, birim hacim başına geniş yüzey alanına sahiptir. Böylece kömür gözenekleri büyük miktarda gaz içerebilir. Kömür katmanları, karşılaşabilir büyüklükteki konvansiyonel gaz yataklarına kıyasla büyük hacimlerde gaz depolamakta ve onlardan altı ila yedi kat daha fazla gaz içerebilmektedir. Kömürün oluşma biçimi nedeniyle, sığ derinliklerde büyük miktarlarda kömür yatağında metan bulunup, üretimi için kuyuların sondajı nispeten ucuzdur. Daha yüksek derinliklerde, daha yüksek basınç, oluşumların daha az geçirgen olmasını ve gazın kömürden geçmesini zorlaştırmaktadır (Taulis, 2007).

1.4.3. Petrol rafinerisi ve mekanizması

Petrol arıtma endüstrisi, ham petrolü, sıvılaştırılmış petrol gazı, benzin, gazyağı, havacılık yakıtı, dizel yakıt, yağlama yağları ve petrokimya endüstrisi için hammaddeler de dâhil olmak üzere 2500'den fazla rafine ürüne dönüştürmektedir. Tipik olarak petrol arıtma etkinlikleri, ham petrolün alınmasıyla başlamakta tüm petrol işletme ve arıtma işlemlerini içererek rafine edilmiş ürünleri rafineriden göndermeden önce depolama ile sona ermektedir (Burklin ve ark., 1977).

1.4.3.1. Rafineri konfigürasyonu

Çok sayıda rafineri konfigürasyonu vardır ve her biri ham petrolün, gazyağı, benzin ve petrokimyasal hammadde gibi yararlı ürünlere dönüştürülmesi, özel bir hedefe ulaşmak üzere tasarlanmıştır. Bilim adamları rafineri konfigürasyonlarına üç alt birime sınıflandırmışlardır. Bunlar, distilasyon ünitesi, kerosen ve nafta gibi petrol

türevlerinden kükürt giderimi ve ayırmadır. Ayrıca su giderme ünitesiyle katalitik ayırma ünitelerinden oluşur. Ayrıca petrokimya tesisleri de rafineri kompleksine eklenebilirler (El Zarooni ve Elshorbagy, 2006).

1.4.3.2. Rafineride uygulanan arıtma süreçleri

Bir rafineri işleme akış şeması büyük ölçüde ham petrolün bileşikleri ve nihai ürünlerin bileşimiyle belirlenir. Petrol arıtma endüstrisinde çok çeşitli fiziksel ve kimyasal arıtma prosesleri kullanılmaktadır. Rafineride tipik işleme ve yardımcı üniteler aşağıda sunulmaktadır:

- Ayırma işlemleri; atmosferik distilasyon, vakumla distilasyon, gaz işleme.
- Petrol dönüştürme işlemleri; çatlama ve kırma (termal ve katalitik), Reform yapması, alkilasyond, polimerizasyon, izomerizasyon, koklaşabilme, bölünme ve parçalanma.
- Petrol arıtma prosesleri; hidrod sülfürizasyon, hidro arıtma, kimyasal tatlandırma, asit gazının uzaklaştırılması, asfalt giderme.
- Hammadde ve ürün işleme; depolama, harmanlama, yükleme, boşaltma.
- Yardımcı tesisler; kazanlar, atıksu arıtma, hidrojen üretimi, kükürt geri kazanım tesisi (Buckles ve ark., 2004).

1.5. Üretilen Su

Doğal tuzlu su veya oluşum suyu, rezervuarlarda her zaman petrolle birlikte bulunmakta, hafif asidiktir ve gözenekli rezervuar ortamında hidrokarbonların altında yer almaktadır (Şekil 1.1.). Oluşum suyunun kaynağı; hidrokarbon bölgesinin üstünden/altından veya bölgenin içinden akış, enjekte edilen akışkandan veya üretim faaliyetlerinden katkı maddelerinden kaynaklanan akıştır (Ekins ve ark., 2007).

Hidrokarbon üretim kuyularında sondajı tamamlanıp petrol veya gaz çıkarmaya başlatıldıktan sonra hidrokarbonlar üretme işlemi sırasında bağlanmış suları, gaz veya petrol ile birlikte yüzeye getirilmekte ve daha sonra su kurutma işlemi ile ayrılmaktadır (Deng ve ark., 2005; Manfra ve ark., 2007).



Şekil 1.1. Tipik bir rezervuarın krokisi (Ekins ve ark. 2007).

Üretilen su, petrol sahasının atıksuları da olarak ta bilinir. Petrol ve gaz geri kazanım işlemleri sırasında üretilen en büyük yan ürün hacmini oluşturur. Genelde petrol sahası üretim suyu, doğal gaz üretim suyu ve kömür yatağı metanı (CBM) kaynağına göre su olarak sınıflandırılan bu oluşum suyu, hidrokarbonlar ve arıtma kimyasallarının bir karışımıdır (Reynolds, 2003).

Yeraltı suyu rezervuarlarının, Vadoze bölgesi, faylar veya geçirgen kayalar yoluyla toprakaltına sızan yüzey sularından kaynaklandığına inanılmaktadır. Bu suların bir kısmı jeolojik oluşumlarda hapsolmuş olarak kaldığından, yeraltı çökeltilerindeki kil veya kumlu parçacıklar tarafından oluşan gözeneklere emildiğinden dolayı hidrolojik döngünün bir parçası olarak kabul edilmemekte açıklamakta ve formasyon suyu olarak da bilinmektedir (FAO, 2005; Llamas, 1993).

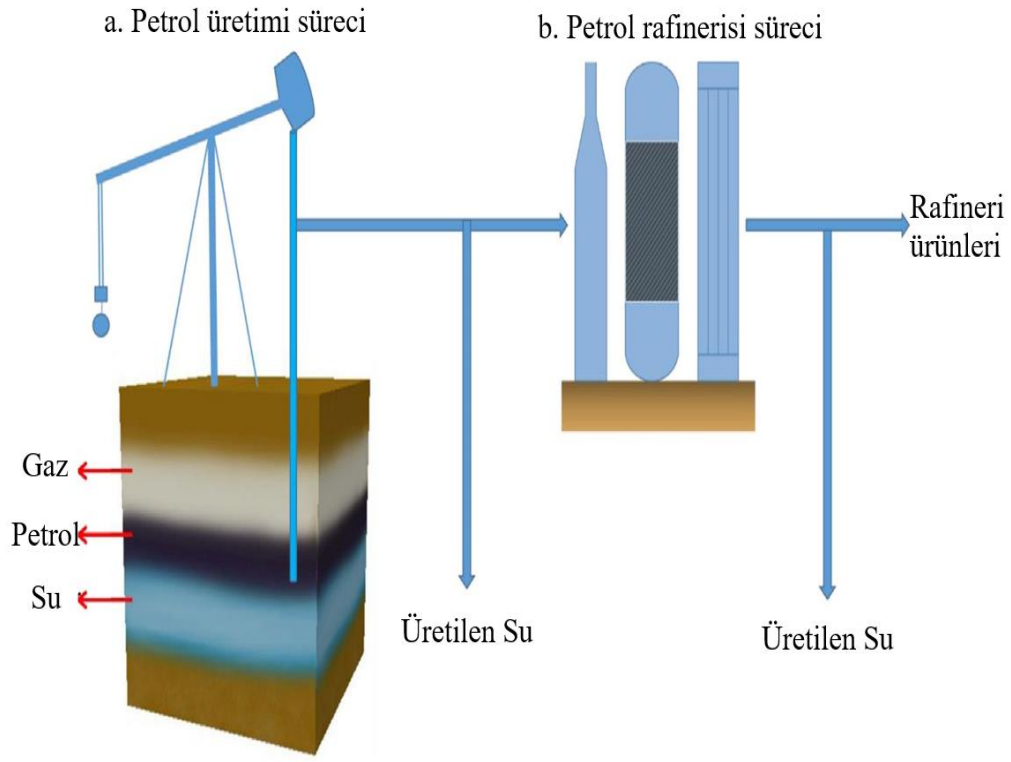
Hidrokarbon üreten jeolojik yapılar normalde suları içermekte ve en çok kabul gören hipotez, petrol oluşumlarının çoğunun hidrokarbon tarafından işgal edilmeden önce tamamen suya ile doyurulduğunu göstermekte ve hidrokarbonlar temel kaya içinde bulunduktan sonra, gözenekli bitişik kayalara doğru kayma olayı ile petrol sürekli olarak uzaklaştırılmaktadır (Birkle ve ark., 2009; Veil ve ark., 2004).

Birincil göç sırasında, düşük yoğunluklu hidrokarbonlar tuzak alanlarına göç ederek suyun bir kısmını formasyonun içinde yer değiştirirler. Daha sonra bu petrol ve gaz kütlesi, yerçekimi veya ikincil göç olarak bilinen tektonik plakaların basıncı nedeniyle gözenekli tabakalardan yukarı doğru göç eder. Bu kütle, petrol, gaz ve suyu içerebilen bir hidrokarbon rezervuarı haline gelmekte, bu oluşumlardan gelen suların milyonlarca yıldır petrol veya gazla ilişkilendirildiğini ve o zamandan beri atmosferden izole kaldığını düşündürmektedir (Martel-Valles ve ark., 2014; Luo ve ark., 2007).

1.6. Petrol Endüstrisi ve Üretilen Su Kaynakları

1.6.1. Petrol üretim alanlarındaki atıksularının kaynakları

Su, petrol endüstrisinin çoğu kesimine temas eder. Üretilen suyun tipik kaynağı Şekil 1.2.'de gösterilmiştir (Igunnu ve Chen, 2012).



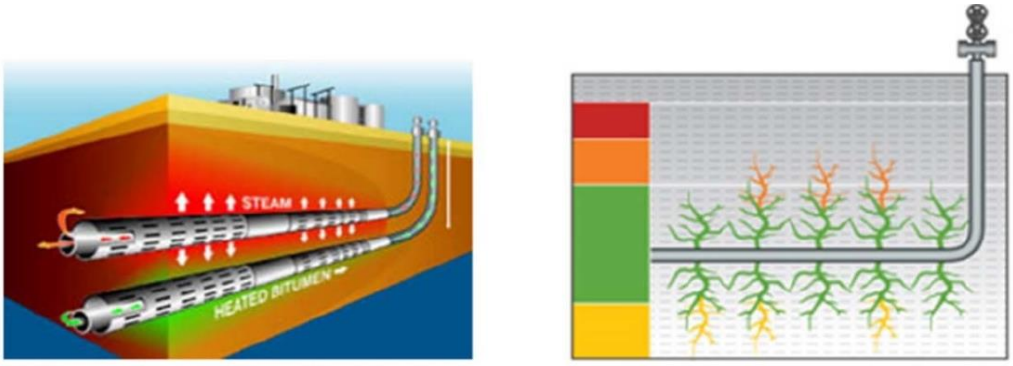
Şekil 1.2. Geleneksel petrol endüstrisinde su kaynakları; (a). Rezervuardaki oluşum suyu ve (b). Proses atıksuyu üreten rafineri prosesi (Igunnu ve Chen, 2012).

1.6.1.1. Geleneksel petrol ve gaz süreçleri

Oluşum suyu hidrokarbonlarla birlikte doğal olarak bulunmakta ve gazın daha yüksek sıkıştırılabilirliği ve içine çekme kapasitesi olduğundan petrol rezervuarları genellikle gaz rezervuarlarından daha fazla su miktarını içermektedir. Tipik olarak, yönetilecek üretilen su, ya petrol/gaz işleminden bir yan ürün olarak üretilen hidrokarbonlarla birlikte çıkarılan ve/veya rafine etme operasyonlar, üretim operasyonlarını desteklemek için tesiste kullanılan atıksudur. İster doğal gaz (NG), sıvılaştırılmış doğal gaz (LNG), ister sıvılaştırılmış gaz üreten bir gaz sahası, karada veya açık deniz platformunda bir petrol sahası olsun, (geleneksel petrol ve gaz sahasında) tüm tesislerin operasyonları için suyu yönetmek gerekir. Geleneksel petrol üretimini destekleyen enjeksiyon süreçleri için de su kullanılmaktadır. Küresel petrol, doğal gaz ve LNG tüketimleri günde yaklaşık 95 milyon varil, günde 320 milyar ft^3 ve yılda 258 milyon ton, sırasıyla verilirken, ortalaması her bir ham petrol varili için yaklaşık olarak 280 ila 400 galon su üretilmekte ve su hacmi, petrol ve gaz tükendiğinden geleneksel hidrokarbon üretim rezervuarlarında zamanla yaygın şekilde artmaktadır (BP Petroleum Outlook energy, 2017; Tobergte ve ark., 2017).

1.6.1.2. Geleneksel olmayan kaynaklar

Son yıllarda petrol ve gaz üretimi, özellikle geleneksel olmayan kaynaklardan gelen küresel petrol üretimini geliştiren önemli bir evrim geçirmiştir. Geleneksel olmayan kaynakların çoğundan üretilen su, dar sıkı kumlar, petrol şeyli ve gaz şeyli rezervuarları gibi daha sıkı rezervuar oluşumları nedeniyle minimumdur (geleneksel kaynaklara göre). Üreticiler genellikle bu operasyonlara sondaj, kırılma ve üretimde yerinde kullanım için su getirirler. 1990'lı yılların ortalarından sonuna kadar, öncelikle buhar destekli yerçekimi drenajı (SAGD) işlemi ile çıkarılan petrol kumları / bitüm üretimi, alışılmadık O&G endüstrisinin ana odağı olmuştur. SAGD işlemi suyu buhara dönüştürür ve bitümü eritmek için buharı yağ kumu deposundaki üst hazneye (enjektör kuyusu) enjekte eder. Yağ ve yoğunlaştırılmış su, rezervuarın paralel bir alt kanalında (üretici kuyusu) toplanır ve yüzeye çıkarılır (Şekil 1.3.A.). (Nasr ve ark., 1998).



A).Buhar Destekli Yerçekimi Drenajı (SAGD)

B).Şeyl Yatay Sondajı ve Hidrolik Kırma (Çatlatma) Prosedürleri

Şekil 1.3. Geleneksel olmayan rezervuarlardan petrol çıkarma şeması (Montgomery ve Smith, 2010).

Çıkarma işlemi (Şekil 1.3.B.) yatay sondaj ve hidrolik kırma prosedürleri alanındaki yeni gelişmelerle daha uygun hale getirilmiştir. Hidrolik çatlatma prosedürü, suyun taşıyıcı (kum) ile karıştırılmasını ve çok yüksek basınçlar altında yatay rezervuarlara enjekte edilmesini gerektirir. Yukarıdakiler, suyun geleneksel olmayan kaynak üretimi için de suyun çok önemli olduğunu gösterir. Hem tuzlu su hem de tuzlu olmayan tatlı su kaynakları, yeterli ön işlemden sonra rezervuarlara enjeksiyon için kullanılabilir. Daha yakın zamanlarda, endüstrinin başta kuzey Amerika olmak üzere alışılmadık şeyl rezervuarlarına odaklanılması önemliydi. Bu ağır petrol kaynağının büyük bir kısmı Kanada'nın Alberta bölgesinde keşfedilmiş ve bu keşif, petrol endüstrisi için kanıtlanmış rezervlerde dramatik değişikliklerle sonuçlanmıştır. Bu, gaz veya sıvı rezervuarlar olabilen, hidrokarbon çıkarması için cazip olan şeyl rolünü oynamıştır. Bu nedenle, birçok uluslararası petrol şirketi nispeten yeni kaynağın peşinde büyük sermaye programlarına yatırım yapmıştır (Montgomery ve Smith, 2010).

1.6.1.3. Petrol rafinerilerindeki üretilen su

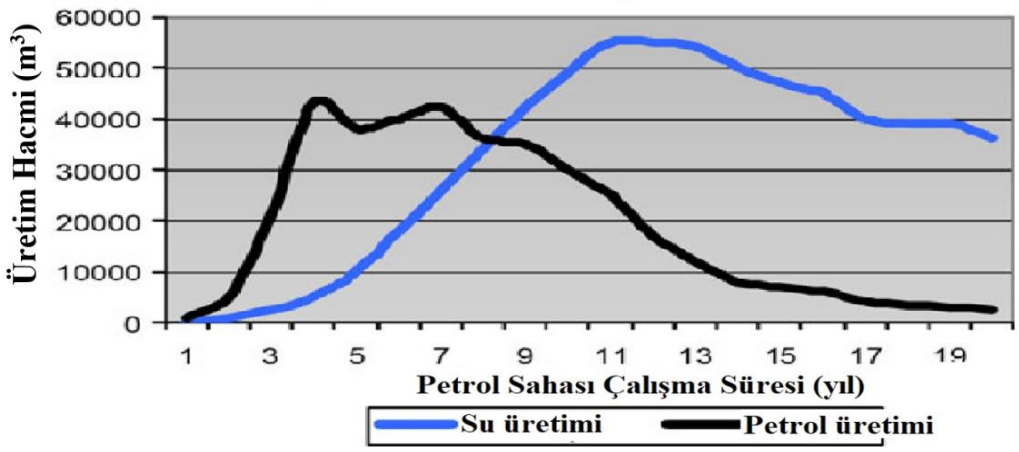
Rezervuarın tüketme işlemleri esnasında geri kazanılan tüm ham petrol ve gaz, son kullanılmadan önce ayrıca “rafineri işlemine” tabi tutulmakta, gazın yağlanması ve tuzsuzlaştırma için rafineri işlemleri ve petrolle eşlik eden genellikle de “proses suyu” olarak adlandırılan büyük miktarda atıksu üretmektedir (Şekil 2.2.b.). Petrol rafinaj endüstrisi işlemlerinde, özellikle soğutma, tuz giderme sistemleri, distilasyon

ve hidro-işleme için büyük miktarlarda tatlı su kullanmakta, tank boşaltma, ekipman yıkama, yüzey suyu akışı ve sıhhi atıksu da üretilmektedir. Bu nedenle, bu atıksuların geniş ölçüde bir proses (rafineri işletmenin kullanılan suyu) veya proses dışı atıksu olarak kategorize edilebileceği açıktır (Alzahrani ve Mohammad, 2014; Olsson ve ark., 2013; Igunnu ve Chen, 2012; Fakhru'l-Razi ve ark., 2009).

Modern rafinerilerin çoğunda, petrokimya tesisleri rafineri kompleksine dâhil edilerek bu farklı atıksular ayrı kanalizasyon sistemlerine kanalize edilir. Petrol rafineri atıkları (PRE), her bir boşaltılan atıksu bileşiminin tekdüzeliği olmadığı için işlenmekte olan petrolün türüne, tesis konfigürasyonuna ve işletme prosedürlerine bağlı olarak büyük ölçüde değişebilirdir (Saien ve Nejati, 2007).

1.7. Üretilen Suyunun Hacmi ve Bileşimi

Üretilen su miktarı ve içinde bulunan kirletici maddelerin konsantrasyonları genellikle bir alanın ömrü boyunca önemli ölçüde değişmektedir (Şekil 1.4.). İlk aşamada, su üretim hızı, petrol üretim hızının çok küçük bir kısmı olabilir, ancak zamanla üretilen petrol oranının on katına kadar artabilir. Bileşimi açısından, değişiklikler karmaşık ve sahaya özgüdür, çünkü jeolojik oluşum, petrol ve suyun kimyası, kaya/sıvı etkileşimleri, üretim türü ve yağ üretimi ile ilgili faaliyetler gerekli katkı maddelerinin bir fonksiyonudur (Dal Ferro ve Smith, 2007).



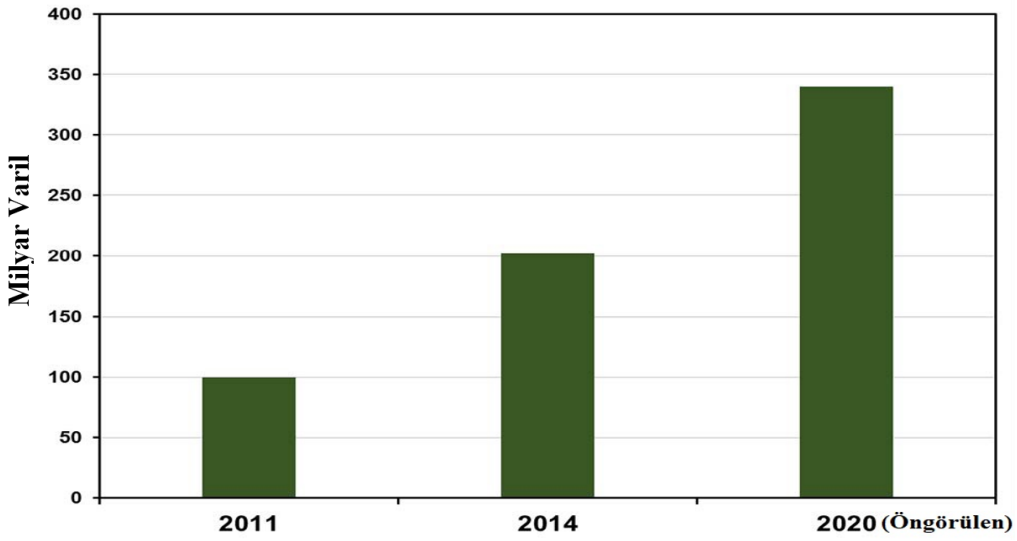
Şekil 1.4. Bir petrol sahası için tipik üretim profili (Dal Ferro ve Smith, 2007).

1.7.1. Üretilen su hacmi

Petrol ve gaz endüstrisi, araştırma ve çıkarma faaliyetleri ile ilişkili yüksek hacimli su tüketimi ve atıksu üretimi "üretilen su", ve arıtma ve rafinaj faaliyetleriyle alakalı karmaşık atıksu üretimi "proses suyu" ile karakterize edilmektedir. Ortalama olarak, çıkarılmakta olan geleneksel her bir petrol varili için genellikle 3 ila 4 varil su üretilirken küresel su üretiminin, günde yaklaşık 84 milyon varil petrolle karşılaştığında, su tüketimi günde yaklaşık 250 milyon varil olduğu tahmin edilmektedir. Bu oran dünyadaki hidrokarbon rezervuarları için yeraltı jeolojisine göre değişmekte ve ayrıca Petrol üretim rezervuarı yıllarca tüketim işlemleriyle birlikte yaşlandıkça üretimin petrol/su oranının 3-4'ten 10'a ve hatta daha yükseğe çıkarılması beklenmekte ve o anda kuyunun üretim faaliyetlerinin askıya alındığı noktaya ya da sonlandırmaya düşebilmektedir. Gaz durumu ise, petrolün tersi bir eğilimde bulunmuştur; daha yeni açılan kuyular genellikle büyük miktarda su üretir ve gaz hacmi arttığı müddetçe daha önce rezervuardaki su tarafından işgal edilen alana gaz yaklaştıkça su üretimi zamanla azalır (Dores ve ark., 2012; Khatib ve Verbeek, 2003; Lee ve ark., 2002).

2011 yılında yayınlanan veriler, geleneksel kaynaklardan elde edilen küresel yıllık üretilmiş su hacminin yaklaşık 100 milyar varil olduğunu göstermiştir. Geleneksel ve geleneksel olmayan kaynakları içeren diğer yeni araştırmalar, 2014 yılında yıllık küresel üretilen su hacmini 202 milyar varil olarak tahmin etmiş ve 2020 yılına kadar 340 milyar varile çıkmasını öngörmüştür (Şekil 1.5.) (Transparency Market Research, 2016; Veil ve Clark, 2011).

Ham petrolün rafine edilmesi işleminde özellikle soğutma sistemleri, distilasyon, hidro-işleme ve tuz giderme için büyük miktarlarda su kullanılarak tüketmekte, sonucunda önemli miktarlarda atıksuyu üretmektedir. Coelho ve arkadaşları (2006), rafinaj işleme sırasında üretilen atıksuyun hacminin (PRE), işlenen ham petrol miktarının 0.4-1.6 katı olduğunu bildirmiştir. Böylece, günde 84 milyon varil (mbpd) ham petrolün mevcut verimine dayanarak, küresel olarak toplam 33.6mbpd (PRE) üretilmektedir (Doggett ve Rascoe, 2009; Coelho ve ark., 2006).



Şekil 1.5. Küresel yıllık üretilen su hacmi (Transparency Market. 2016; Veil ve Clark, 2011).

1.7.2. Üretilen su bileşimi

1.7.2.1. Yağlı atıksuların bileşimi

Genellikle üretilen suyun yapısı iki faktöre bağlıdır. Birincisi bileşim rezervuarın konumu ve ömrü, hidrokarbon türü ve çevresindeki jeolojik oluşumun etkisi, ikincisi ise, üretim ve çıkarım prosesi ve işletme tesislerinde kullanılan süreç ve kimyasal türüdür. Üretilen suların fiziko-kimyasal özellikleri, rezervuar tipine (Örneğin petrol, gaz veya kömür), alanın coğrafi konumuna, jeolojik formasyona ve üretilen hidrokarbon tipine (örneğin ağır yağ, orta yağ, hafif yağ, yağsız gaz, zengin gaz) bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir (Chapman ve ark., 2012).

Üretilen suyun hidrokarbonları taşıyan oluşumlarla temas ettiğinden, polar olmayan ve polar organik bileşenler, inorganik katyonlar (magnezyum, kalsiyum ve demir vb.) ve anyonlar (karbonat ve bromür sülfat vb.) ağır metaller (baryum, uranyum, kadmiyum, krom ve kurşun vb.) ve daha önce formasyona enjekte edilen su, sondaj ve üretim işlemleri sırasında ilave edilen kimyasalları içerebilerek diğer bazı maddelerden oluşan çok karmaşık bir karışım olabilir (Schnabel ve ark., 2013; Alley ve ark., 2011; Sowder ve ark., 2010).

1.7.2.2. Üretilen suyun içerikleri

- **Çözünmüş ve dağılmış yağ bileşenleri:** Organik bileşenler, bakteriler tarafından üretilen protein, karbondihidrat, yağ ve gres gibi birçok bileşenden oluşur. Doğada bu bileşekler komplekstir. Organik bileşikler, alifatik ila aromatik olarak değişebilir ve alkolik OH, amino NH_2, karboksilik COOH, fenolik OH vb. dağılmış ve çözünmüş yağ bileşenleri, BTEX (benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen), PAH'lar (poliamatik hidrokarbonlar) ve fenolleri içeren bir hidrokarbon karışımıdır. Çözünmüş yağlar, üretilen sudaki polar bileşenli organik bileşiklerdir. Yağ, sıvı fazla askıda bulunan küçük yağ damlacıklarından oluşur (Igunnu ve Chen, 2012).

- **Çözünmüş mineraller:** Çözünmüş inorganik bileşikler veya mineraller genellikle yüksek konsantrasyonlarda bulunurlar. Katyonlar, anyonlar, doğal olarak oluşan radyoaktif maddeler ve ağır metaller (NORM) olarak sınıflandırılan mineraller, üretilen suyun kimyasında önemli bir rol oynarlar. Yaygın katyonlar şunlardır; Ca, Na, Mg, K, Ba, B, Fe, Al, Li, Ti, Cu, Mn, Zn ve ayrıca toksik Cd, Pb, Be, Cr, Hg, Sr, As'dır. Ana anyonlar ise şunlardır; klorür, sülfat, sülfit bikarbonat, nitrat, nitrit, ve benzeridir. Tuzluluğunun ana bileşenleri yoğunluklu olarak Na^+ ve Cl_2'dir. Birim litre başına birkaç miligram ila 300 g/L arasında değişen tuzluluk oluşturabilirler. Jeolojik duruma bağlı olarak, bazı kuyuların suyunda 226Ra, 228Ra, 238U ve 235U gibi NORM içerir. 226Ra ve 228Ra üretilen suda doğal olarak en çok bulunan radyoaktif elementlerdir. Üretilen sudaki baryum iyonlarının konsantrasyonu, içinde bulunan radyum izotoplarının güçlü bir göstergesini verirken, bazı örneklerinde 21 Bq/L'ye kadar 228Ra tespit edilmiştir (Igunnu ve Chen, 2012).

- **Üretimdeki kimyasal bileşikler:** Kaynağından gelen suyun doğal bileşimine ilave olarak, kuyudan petrol geri kazanımı için ek kimyasal bileşikler kullanılır. Üretim kimyasalları saf bileşikler veya bir yardımcı çözücü içinde çözülmüş aktif bileşenler içeren bileşikler olabilir ve bunlar petrol-su ayrılmasını kolaylaştırmak için kullanılır. Korozyon ve kireç önleyici, hidrat oluşumu, kabuk çökeltme, köpük üretimi, balmumu biriktirme, metanol ve glikoller, bakteriyel büyüme, gaz kurutma

ve (emülgatör) emülsiyon kopmasının önlenmesinde kullanılan bu bileşenler temel kimyasallardır (Fakhru'l-Razi ve ark., 2009).

- **Üretilen katı maddeler:** Üretilen katılar arasında killer, çöktürülmüş katılar, mumlar, bakteriler, kum ve karbonatlar, korozyon ve kireç ürünleri, formasyon katılar ve üretim kimyasallarına dayanan diğer askıda katı maddeler arasında değişik katılar içerebilir, üretilen katılar petrol üretimi sırasında ciddi sorunlara neden olabilirdir (Coelho ve ark., 2006).

- **Çözünmüş gazlar:** Üretilen sudaki başlıca çözünmüş gazlar karbondioksit (CO_2), oksijen (O_2) ve hidrojen sülfürdür (H_2S)'dir. Doğal olarak, bakteriyel aktiviteler veya sudaki kimyasal reaksiyonlarla oluşmaktadır (Al Zarooni ve Elshorbagy, 2006).

1.7.2.3. Petrol sahasında üretilen suyun bileşimi

Çizelge 1.1., dünyadaki farklı petrol sahalarında üretilen bir dizi su özelliğini özetlemektedir. Veriler, suda bulunan kirletici ve bileşenlerin aralığını göstermekte ve petrol işletmesinden su, sondaj işleminde ve üretim sürecinde kullanılan kimyasal bileşikleri, formasyon suyu ve buna paralel rezervuar basıncını korumak için enjekte edilen yeraltı suyu veya deniz suyu (çoğu deniz suyundan daha fazla tuzlu su) içerebilmektedir. İşletme için kimyasal bileşikler genellikle birçok moleküler bileşiğin kompleks karışımıdır ve şunları içerebilir; Korozyon inhibitörü ve ekipmanın korozyon riskini azaltmak için oksijen giderici, mineral kabuğunun çökeltilerini sınırlayan kabuk inhibitörü, bakteriyel kirlenmeyi azaltmak için biyosit bileşikleri petroldeki su emülsiyonunu giderici ve emülsiyon temizleyici, katıları çıkarmak için pıhtılaştırıcılar ve saflaştırıcılar, parafin birikintisini azaltmak için çözücü materyaller.

Çizelge 1.1. Petrol sahasında üretilen suyun tipik bileşimi ve parametrelerinin özeti (Schifter ve ark.,2015; Fakhru'l-Razi ve ark., 2009; Tibbetts ve ark., 1992).

Parametre	***Değerlerin aralığı***	***Ağır metal***	***Değerlerin aralığı (mg/L)***
Yoğunluk (Kg/m^3)	1014–1140	Kalsiyum (Ca)	13–25800
Yüzey Gerilimi (din/cm)	43–78	Sodyum (Na)	132-97000
İletkenlik (µs/cm)	4200-58600	Potasyum (K)	24–4300
Kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L)	1220-2600	Magnezyum (Mg)	8–6000
Toplam Çözünmüş Katı Madde (TDS)	100-400000	Alüminyum (Al)	310–410
Toplam organik karbon (mg/L)	0-1500	Baryum (Ba)	1.3–650
Toplam Askıda Katı Madde (mg/L)	1.2-1000	Demir (Fe)	<0.1–100
pH	4.3-10	Manganez (Mn)	<0.004–175
Toplam yağ (IR; mg/L)	2-565	Bor (B)	5-95
Uçucu BTX (mg/L)	0,39-35	Stronsiyum (Sr)	0.02-1000
Baz/nötrler (mg/L)	<140	Kadmiyum [a] (Cd)	<0.005-0.2
Baz (toplam uçucu olmayan yağ ve gres)	<275	Krom (Cr)	0.02-1.1
Klorür (mg/L) (Cl^-)	80-200000	Bakır (Cu)	<0.002-1.5
Bikarbonat (mg/L) (HCO_3^-)	77–3990	Lityum (Li)	3-50
Sülfat (mg/L) (SO_4^{2-})	<2-1650	Gümüş [a b] (Ag)	<0.001-0.15
Amonyak azotu (mg/L) (NH_3)	10–300	Kurşun (Pb)[a]	0.002–8.8
Sülfit (mg/L) (SO_3^{2-})	<10	Berilyum (Be)	<0.001-0.004
Toplam polar (mg/L)	9.7-600	Titanyum (Ti)	<0.01 –0.7
Yüksek asitler (mg/L)	<1-63	Çinko [a] (Zn)	0.01–35
Fenoller (mg/L) (C_6H_5OH)	0.009-23	Arsenik [a] (As)	<0.005-0.3
VFA'lar (uçucu yağ asitleri) (mg/L)	2-4900	Civa (Hg)	<0.001-0.002
Hidrojen sülfür (H_2S) (mg/L)	0-12	Radyum (^{226}Ra)	0.00020-0.00023
Karbondioksit (CO_2)	__	Radyum (^{228}Ra)	0.00025-0.00028
Nitrit (NO_2^-)	<0.02-0.06	Nitrat (NO_3^-)	0.29-26.1

a. Atomik absorpsiyon ile analiz edilmiştir.
b. Düşük çözünürlük nedeniyle değer minimum olarak kabul edilmelidir.

1.7.2.4. Gaz sahalarından üretilen suyun bileşimi

Gaz sahasından üretilen suyun hacmi petrol sahalarından daha azdır. Gaz sahalarında su enjeksiyonu kullanılmaz. Bu nedenle üretilen sular oluşum suyu ve yoğunlaştırılmış su karışımıdır. Klorür içerikleri neredeyse tatlı sudan tuzlu su oluşumuna kadar klorid konsantrasyonu ile deniz suyunun yaklaşık 14 katı kadar değişir. Asitliği petrol sahalarından üretilen suyunkinden daha fazladır (Çizelge 1.2.). Metanol, etilen glikol ve trietilen glikol gibi gaz alanlarında çok çeşitli gaz arıtma kimyasalları kullanılmaktadır. Bu kimyasalların yaklaşık üçte biri üretilen suya boşaltılmaktadır. Gaz sahalarından üretilen sudaki uçucu bileşen konsantrasyonları petrol sahalarından üretilen sudaki uçucu bileşen konsantrasyonlarından daha yüksektir (Fakhru'l-Razi ve ark., 2009; Johnson ve ark., 2008; Utvik, 2003).

Çizelge 1.2. Doğal gazla üretilen sulardaki bileşenlerin konsantrasyonları (mg/L) (pH standart birimlerde) (Fakhru'l-Razi ve ark. 2009; Johnson ve ark. 2008).

Parametre	***Değerlerin aralığı (mg/L)***	***Parametre***	***Değerlerin aralığı (mg/L)***
pH [a]	4.4-7.0	Demir [a]	ND-1100
pH [b]	3.1-6.47	Demir [b]	39-680
İletkenlik [a] (µS/ cm)	4200-180000	Kurşun [b]	<0.2-10.2
İletkenlik [b] (µS/cm)	136000-586000	Lityum [b]	18.6-235
Alkalinite [b]	0-285	Magnezyum [a]	0.9-4300
TDS [a]	2600-310000	Magnezyum [b]	1300-3900
TDS [b]	139000-360000	Manganez [a]	0.045-6.5
TSS [a]	14-800	Manganez [b]	3.59-63
TSS [b]	8-5484	Nikel [a]	ND-0.02
$BOİ_5$ [a]	75-2870	Nikel [b]	<0.08-9.2
KOİ [a]	2600-120000	Potasyum [b]	149-3870
Alüminyum [a]	ND 0.4	Gümüş [b]	0.047-7
Alüminyum [b]	<0,50-83	Sodyum [a]	520-45000
Arsenik [a]	0.004-1	Sodyum [b]	37500-120000
Arsenik [b]	<0.005-151	Stronsiyum [a]	<6200
Baryum [a]	ND-26	Sülfat [a]	<0.1-47
Baryum [b]	9.65-1740	Sülfat [b]	ND-19
Bor [a]	ND-56	Kalay [a]	ND-1.1
Bromür [b]	150-1149	Çinko [a]	ND-0.022
Kadmiyum [a]	ND-0.015	Çinko [b]	<0.02-5
Kadmiyum [b]	<0,02-1,21	TOK [a]	67-38000
Kalsiyum [a]	25.000-ND	Sürfaktanlar [b]	0.08-1200
Kalsiyum [b]	9400-51300	Benzen [a]	1.8-6.9
Klorür [a]	1400-190000	Benzen [c]	<0.010-10.3
Klorür [b]	81500-167448	Tolüen [a]	0.857-3.37
Krom [a]	ND-0.03	Tolüen [c]	<0.010-18
Bakır [a]	ND-0.02	Yağ / gres [a]	6-60
Bakır [b]	<0.02-5	Yağ / gres [b]	2.3-38.8

NA = Mevcut değil / ND = Tespit edilmedi / a (Fillo, Evans, 1990). b ((USEPA). EPA Office of Compliance Sector Notebook Project 2000). c (Shepherd, ve ark. 1992).

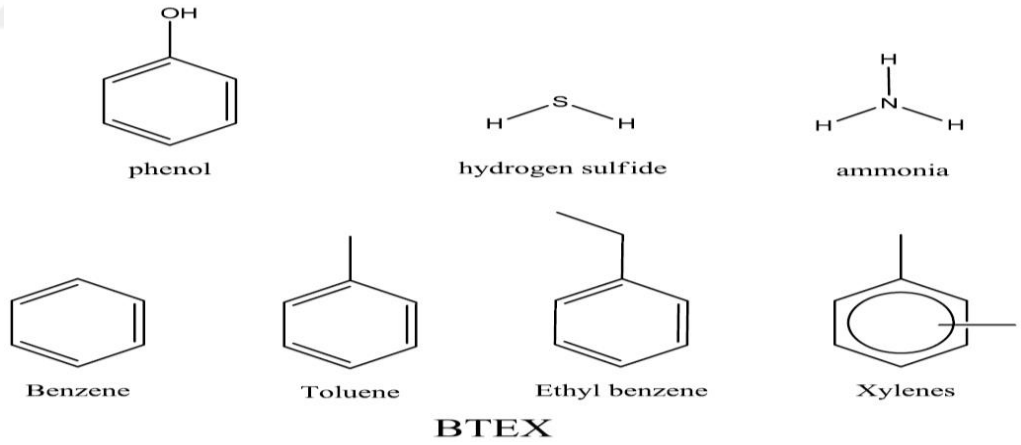
1.7.2.5. Petrol rafinerilerinden üretilen su bileşimi

Petrolde rafineriye en iyi şekilde ulaşması için çıkarılması gereken ve nihai ürünleri elde etme sürecinde ekipmana zarar verebilecek maddeler vardır. Bu sorunun başlıca nedenleri, kükürt bileşikleri, azot, oksitleyici gibi kirleticilerde bulunmaktadır. Ayrıca çözünmüş tuzların varlığı olduğundan, borularda korozyon ve üretilen petrolün kalite düşüşü gibi çeşitli sorunlar oluşturmaktadır. Özellikle petrol rafinajı endüstrisinde büyük miktarlarda tatlı işlem suyu "proses suyu" kullanır. Üretilen su ile işlem suyu arasındaki en büyük fark; üretilen suyun çözünmüş mineral iyonlarının çoğunu içermesi, rafineri işlem suyunun ise (Çizelge 1.3'te belirtildiği gibi) genellikle daha az çözünmüş (mineral) inorganik iyonlar içermektedir. Rafineri

işleminden dolayı proses suyunda fenoller, amonyak, H_2S ve BTEX' (benzen, toluen, etilbenzen ve ksilenler) önemli oranda artış göze çarpmakta, bu bileşiklerin kimyasal yapısı Şekil 1.6'da gösterilmektedir (Petroleum, 2010).

Çizelge 1.3 Rafineri atıksularından en çok yaygın bulunan kirletici bileşenler (Medel vd., 2015; Veerabhadraiah ve ark., 2011).

Parametre	***Birimler***	***Aralık***
Sodyum hidroksit	Ağırlıkça %	1-15
S olarak inorganik sülfürler	Ağırlıkça %	0-4
S olarak Tiyol	Ağırlıkça %	0-4
Krisilik asitler	Ağırlıkça %	0-25
Naftenik asitler	Ağırlıkça %	2-15
Fenoller	mg/L	0-2000
Toplam organik karbon (TOK)	mg/L	6000-20000
Kimyasal oksijen ihtiyacı (COD)	mg/L	20000-60000
Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOD)	mg/L	5000-15000
pH	Sorensen ölçeği	12-14
Serbest hidrokarbonlar	mg/L	<5 -1000
Sülfürler	mg/L	<10-100
Çözünmüş katı madde	mg/L	<700
Askıda katı maddeler	mg/L	<10-500
Amonyak	mg/L	<100
Benzen	mg/L	5-15



Şekil 1.6. Rafineri atıksuyunda bulunan birkaç bileşiğin kimyasal yapısı (Petroleum, 2010).

1.8. Üretilen Suyun Yönetimi ve Tekrar Kullanımı

1.8.1. Üretilen su deşarjının çevreye yönelik tehlikeli etkileri

Üretilen suda çeşitli kimyasal bileşenler ve radyoaktif partikülleri mevcuttur. Potansiyel olarak çevre üzerinde ciddi birçok soruna neden olabilir. Çevreye zarar

verme potansiyeli olan üretilen suyun içeriği organik maddedir. Sudaki organik madde iki şekilde bulunur; dağılmış yağ ve hidrokarbon olmayan organik maddeler. Dağılmış yağ damlacıkları denizin dibinde çökelmeyip suyun yüzeyine yükselir. Su içerisinde bulunan yağ damlacıkları suyun yüzeyini kaplayarak ışık geçirgenliğini azaltır. Ayrıca ısı tabakalamasına sebep olurlar. Suyun atmosfer ile ilişkini keserek suya oksijen geçirgenliğini azaltırlar. Dünya çapında yapılan birçok araştırma, üretilen su atıklarının, petrol asitlerinin bileşiklerinde yüksek düzeyde biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ile ilişkili olduğunu kanıtlamıştır. Sudaki yaşamın fizyolojik ve davranışsal faaliyetlerinin bozulması, denizin canlı organizmalarının büyüme ve çoğaltılmanın sınırlanması gibi deniz yaşamı üzerindeki etkileri içermektedir (Bostick ve ark.2017; Rabalais ve ark. 1992).

Açık deniz sondajında, üretilen su çoğunlukla yakın alıcı su ortamına deşarj edilir. Bir su ortamında normal yaşam için gerekli minimum çözünmüş oksijen miktarı yaklaşık 2 mg/L'dir ve yoğun organik maddeleri içeren atıksulara boşaltılması bakteriler tarafından aşırı oksijen tüketimine neden olmaktadır. Ek olarak, suda oksijenin bulunabilirliği önemlidir. Çünkü anaerobik sistemlerde kimyasal ve biyokimyasal reaksiyonların son ürünleri genellikle estetik olarak hoşnutsuz renkler, tatlar ve kokular üretmektedir (Attiogbe ve ark., 2007).

Bazı üretilen su, düşük konsantrasyonlarda bile hassas deniz türlerine karşı oldukça toksik olan kimyasallar içermekte ve bu kimyasalların bireysel veya toplu olarak, çevre üzerinde önemli etkisi olabilmektedir. Atıksuyun azot ve kükürt bileşenleri yüksek derecede toksiktir ve sırasıyla amonyak ve hidrojen sülfür (H_2S) formunda bulunur. Sulu formda H_2S, bisülfid (HS_y) ve sülfür (S^{2-}) ile dengede bulunur ve ikinci sülfür, en indirgenmiş formdur. Sülfürün 2 mol O_2/L mol S^{2-} oksijen ihtiyacı yüksektir ve oksijen tükenmesine önemli ölçüde katkıda bulunur. Bu, tatlı su veya tuzlu su balıkları için eşik sınırı 0,5 mg/L'yi aştığında toplu balık ölümüne neden olacaktır (Altaş ve Büyükgüngör, 2008; Poulton ve ark., 2002).

Gaz üretiminden elde edilen atıksu, benzen, tolüen, etil-benzen (BTEX) gibi düşük molekül ağırlıklı aromatik hidrokarbon içeriğinin, petrol üretiminden oluşan

suya göre daha yüksek olma eğilimindedir. Çalışmalar, gaz/kondensat platformundan üretilen atıksu deşarjının, petrol platformundan deşarj edilen üretilen sudan yaklaşık 10 kat daha toksik olduğunu göstermektedir. Fenol bileşikler, stabilizasyonu, aşırı toksisitesi ve biyoakümülasyonu, uzun süre çevrede kalma yetenekleri nedeniyle çevreye önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Genelde bu toksik bileşenler doğaya deşarjı, kanserojendirler ciddi hasarlara neden olarak insanın vücudu yanı sıra ortamın durumunu değiştirerek su kütlelerindeki eko-sistemi de tarımsal kaynaklar için tehdit oluşturmaktadır (Kavitha ve Palanivelu, 2004; Jacobs ve ark.,1992).

Tuzluluk, üretilen suyun genel bir özelliğidir. Tuz konsantrasyonu TDS olarak tanımlanan üretilen sularda 1-400 g/L arasında değişebilmektedir. Sodyum, üretilen suların çoğunda önemli bir çözünmüş bileşendir ve kil, çamur ve toprak dokularını değiştirerek erozyonla toprakların önemli ölçüde bozulmasına neden olur. Yüksek sodyum seviyeleri, bitki kökleri tarafından alım için kalsiyum, magnezyum ve potasyum ile rekabet ederek, bu aşırı sodyum, diğer katyonların eksikliklerine neden olabilmektedir (Gazali ve ark., 2017; Isehunwa ve Onovae, 2011).

Petrol rafinerisinin atıksuları toksik olan ve çevrede daha kalıcı olma eğilimi gösteren yüksek polisiklik aromatik içeriği nedeniyle öncelikli kirleticilerdir. Genellikle zararlı olan çeşitli konsantrasyonlarda çok çeşitli kirletici maddeleri kapsamaktadır. Yağ ve gres yapısında yapışkandır böylelikle anaerobik koşullar altında kötü ve nahoş kokulara ve korozyona neden olan kanalizasyon ve drenaj boruların tıkanmasına neden olur (Xu ve Zhu, 2004; Chen ve ark., 1999).

Çoğu dünya ülkelerinde petrol sanayisinin atıksuları deşarjları yoluyla su kalitesinin bozulması gerekçesiyle çeşitli çevre koruma ajanslarının atıkların her bir bileşeni, yağ ve gres içeriği için maksimum deşarj limitleri belirlemesine neden olmuştur (Çizelge 1.4.). Yağ ve gres içeriği, emülsiyon yağ, dağılmış yağ ve serbest yağın bir kombinasyonu olarak düşünülebilmekte, emülsiyon yağ 20 μm'den küçük bir yağ damlacık boyutu, dağılmış yağ 20-150 μm aralığında bir damlacık, serbest yağ ise genellikle 150 μm'den büyük bir damlacık ebadı belirlenerek karakteriz edilmektedir (Kornboonraksa, 2017; Ravanchi ve ark., 2009; Attiogbe ve ark., 2007).

Çizelge 1.4 Petrolün atıksuları için minimum standart deşarj sınırları (Abdelwahab ve ark., 2009; Pardeshi ve Patil, 2008).

Bileşim (mg/L)									
pH	***COD***	***BOD***	***DOC***	***Yağ-gres içeriği***	***SS***	***Amonyak***	***Fenoller***	***sülfürler***	***Referans***
6-9	100	10-15	-	10	70	15	-	-	Takht Ravanchi , M. ve ark. 2009
6.7	200	-	20	23	-	70	3.7	-	Poulton ve ark., 2002
6-9	150	30	-	10	30	-	-	1.0	Altaş ve Büyükgüngör, 2008

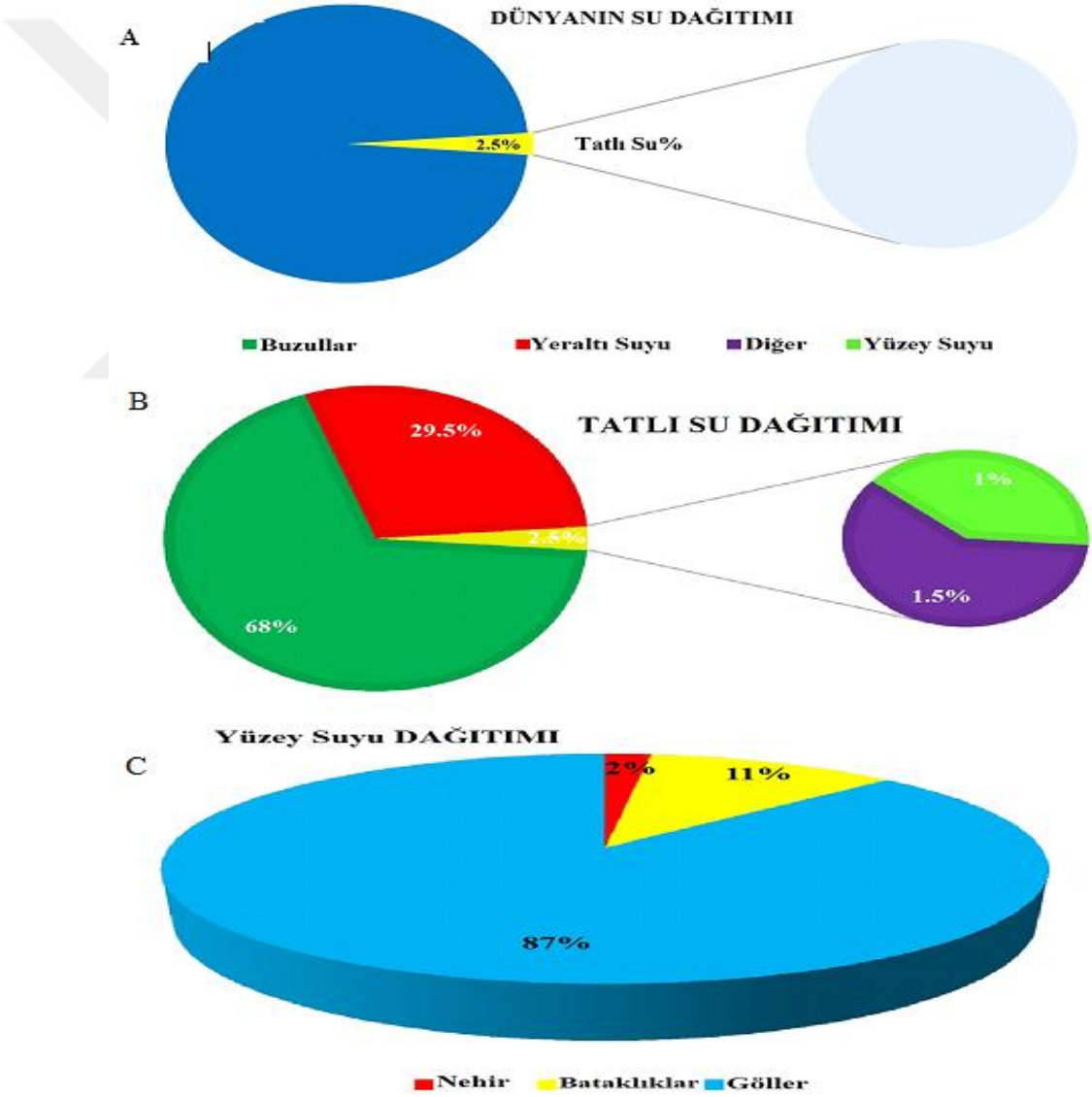
Kanada deniz suyu arıtma kılavuzlarına göre, 30 günlük hacim ağırlıklı ortalama için, boşaltılan üretilen sudaki yağ konsantrasyonu 30 mg/L'yi ve deşarj edilen 24 saatte ise yağ konsantrasyonu 44 mg/L'yi geçmemelidir. ABD'de ise, yağ bileşikleri için günlük maksimum sınırlama 42 mg/L (USEPA) ve aylık ortalama 29 mg/L'dir. Kuzey-Doğu Atlantik Deniz Çevresinin Korunması Sözleşmesi'ne (OSPAR Sözleşmesi) dayanarak, üretilen suyun dağılmış petrolün denize boşaltılması için yıllık ortalama limiti 40 mg/L'dir (El-Naas ve ark., 2009b; Pardeshi ve Patil, 2008).

1.8.2. Üretilen suyun arıtımındaki ihtiyaçlar ve zorluklar

Gezegenimizdeki potansiyel olarak mevcut su miktarı yaklaşık 1386 milyon km^3'tür. %97.5'i deniz ve acı sudur. Sadece %2.5 veya 35 milyon km^3 yüzey tatlı suyudur (Şekil 1.7. A, B, C). Bu miktarın %70'i buzullar şeklinde olduğu için direkt insan tüketimi için elverişli değildir. Mevcut yeraltı suyu, su tablasının hidrolojisine bağlı olarak birkaç metre ile onlarca metre derinlikte bulunur. Yeraltı suyu, kutup buz aralıklarında bulunan su hariç, mevcut tatlı su kaynaklarının yaklaşık %97'sini temsil etmekte, bu miktarın %37'sinin, yaklaşık 89 milyon hektar sulama için kullanıldığı tahmin edilmektedir (Conagua, 2012; Shah ve ark., 2007).

Dünya genelinde su tüketimi %70'i tarımsal kullanımda, %22'si endüstriyel kullanımda ve %8'i evsel amaçlı kullanılmaktadır. Nüfusun beşte biri su kıtlığı olan bölgelerde yaşamakta ve her sekiz kişiden biri temiz suya erişememektedir.

Günümüzde tarım, hayvancılık ve ormancılık üretimi, 2050 yılında 9 milyar kişiye ulaşması beklenen artmakta olan insan nüfusunun beslenmesinde büyük zorluklarla karşı karşıyadır (FAO, 2014). Dünya nüfusu artmaya devam ettikçe, temiz su talebi birçok ülke için hayatta beka meselesi haline gelmiştir. Geleneksel teknikler kullanılarak gıda üretimindeki artış, mahsul sulaması ihtiyaçlarını karşılamak için daha fazla su talep edecektir. Dünyaca temiz su tedariki sınırlıdır, bu nedenle geleceğin öngörülebilir su sıkıntısı için potansiyel bir çözüm; yeniden kullanımdır. Petrol endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtılarak geri kazanılması dünyadaki yaşamın sürekliği için önemlidir (Burchi ve Mechlem, 2005; UNESCO, 2003).



Şekil 1.7. A. Dünyanın su kaynaklarının yüzdesi / B. Tatlı su kaynaklarının yüzdesi / C. Yüzey tatlı su kaynaklarının yüzdesi (Conagua, 2012; Shah ve ark., 2007).

Küresel olarak, petrol ve gaz endüstrisi yılda 200 milyar varilden fazla üretilen su üretirken, bu atıksuyun yönetimi, dünya çapında endüstrinin karşılaştığı en büyük atıksu akışı sorununu temsil etmektedir. Geçmişte üretilen su ile başa çıkmanın geleneksel yolu, ağırlıklı olarak yerçekimi ve daha sonra çevreye deşarj edilerek petrol ve suyun fiziksel olarak ayrılmasıydı. Bu atıksuların büyük hacmi olduğundan onu arıtmak için fiziksel ve kimyasal yöntemleri kullanılmaktadır. Çevreye boşaltılan atıksu, ülkelerin çoğuna göre 40 ppm'den daha az OIW'u (su içinde yağ) içermek gerekmesiyle beraber, bazı ülkeler ise daha sıkı düzenleme standartlarını getirmiştir.

Ona paralel olarak, çoğu petrol şirketi zararlı bileşiklerin çevreye "sıfır deşarjına" ulaşmaya çalışmakta, bu tür atıksu hacimlerin arıtılması ve bertaraf edilmesi sektöre yıllık 40 milyar dolardan fazla mal olmaktadır. Petrol ve gaz sahaların çoğu su stresli bölgelerinde bulunduğundan, bu atıksuların deşarjı için yüksek arıtma maliyeti gerektiğinden dolayı, ekonomik bir mantık olarak uygun şekilde arıtılmasının koşullarını karşıladıktan sonra, yararlı bir kullanma sektörü bulmak yukarıdaki soruna bir çözüm sağlanmış demektir. Sulama veya canlılar için yeniden kullanılmasını cazip bir fırsat haline getirmektedir (Igunnu ve Chen, 2012; Dal Ferro ve Smith, 2007).

Günümüzde, üretilen su uygun şekilde arıtılarak uygun su kalitesi kriterlerini karşılarsa o zaman onu kullanmak üzere geri dönüştürülebilmekte, petrol ve gaz üretim sürecinde tekraren suyun enjeksiyonu bitki sulama, yaban yaşam tüketimi ve hayvancılık, sulama, su ürünleri yetiştiriciliği ve hidroponik sebze kültürü, endüstriyel prosesler, toz kontrolü, araç ve ekipman yıkama, enerji üretimi ve yangın kontrolü, yeraltı suyu depolama, belediye ve diğer endüstriyel kullanımlar gibi amaçlar için tekrar kullanılabilmektedir. Bu amaçla, her bir son kullanıcının ve uygulamalarının gereksinimlerine göre onun özel bir arıtımı gereklidir. Bu yararlı yeniden kullanımlar, dünyaca son derece değerli bir ürün olan içilebilme suyunun çekilmesini doğrudan azaltır (Pearson ve ark., 2014; Schmandt ve ark., 2014).

1.8.3. Üretilen suyun yönetimi

Üretilen su için çeşitli yönetim seçenekleri mevcuttur. Ancak herhangi bir seçeneğin seçilmesi, büyük ölçüde düzenleyici kabul, sahanın yeri, teknik fizibilite, maliyet ile altyapı ve ekipmanın kullanılabilirliği gibi belirli faktörlere bağlıdır ve ekonomik ve çevreye dost arıtımın yöntemlerini gerektirmektedir. Seçenekler, ardışık olarak uygulanan üç katmanlı bir sistem olarak tanımlanabilmektedir.

Seviye I- su minimizasyonu; bu sürecin amacı, petrol üretim kuyusundan üretilen suyun hacmini en aza indirgemektir. Reynolds ve kiker (2012), sondaj yöntemi (yatay kuyuların genellikle dikey kuyulardan daha yüksek bir oranda üretilebildiği), kuyu yeri, tamamlama tipi, üretim bölgesi iletişimi (Örneğin tek bölge üretimi veya karışık bölge üretimi), su ayırma teknolojisi tipi, yağ geri kazanımı (EOR) amaçlarını ve mekanik bütünlük derecesini arttırmak için su enjeksiyonu veya su taşması gibi üretilen suyun miktarının yönetimini etkileyen potansiyel faktörlerin çok önemli olduklarını vurgulamışlardır. İlk yol olarak, rezervuardan atıksu üretimini önleyerek (yani atıksuya katkıda bulunan çatlakları veya kırıkları bloke eden polimerik jelleri kullanarak) üretiminden kaçınmak için bir yöntem bulmak arzu edilir. Başka bir seçenek, üreten kuyu içi akışlarından suyun ayrılmasını ve onun uygun oluşumlara yeniden enjekte edilmesini sağlayan Kuyu İçi Su Ayırıcılarını (DWS) kullanmak olabilirdir (Reynolds ve Kiker, 2012; Khatib ve Verbeek, 2003).

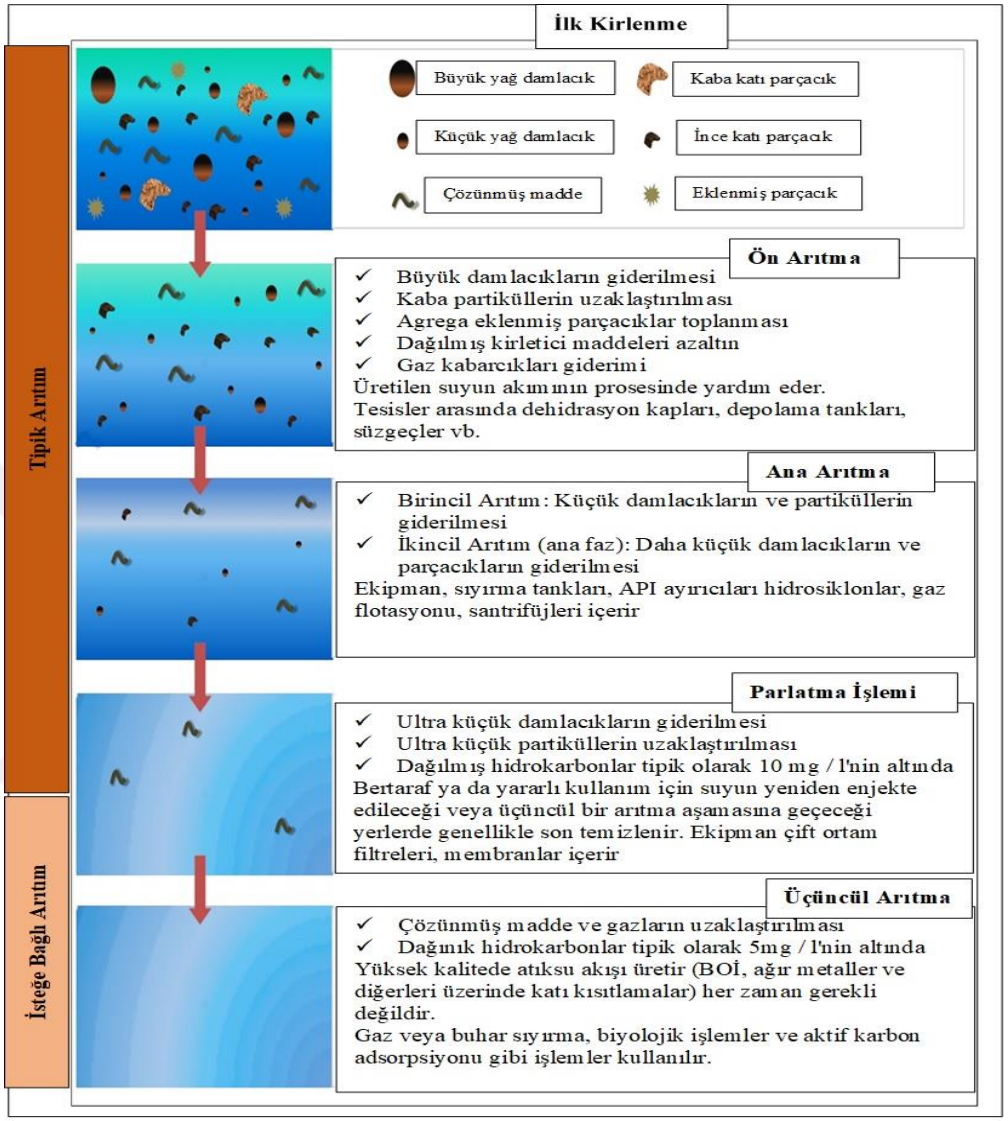
Seviye II- su geri dönüşümü/yeniden kullanımı; önceki yöntem her zaman uygulanamadığı için diğer bir alternatif, suyu aynı formasyona veya başka bir uygun formasyona enjekte etmektir. Üretilen suyun yeniden kullanmanın en yaygın yolu, petrolün üretimini artırmak veya geri kazanımını en üst düzeye çıkarmak için onu bir üretim oluşumuna tekrar enjekte etmektir. Bu, üreten kuyunun yaşam döngüsünün sonraki aşamasında belirgindir. Bununla birlikte, petrol üretiminin ilk aşamalarında, özellikle başlangıç rezervuar basıncı büyük olduğu, enjeksiyon suyuna ihtiyaç duyulmadığı için arıtması zorunlu hale gelmektedir (Khatib ve Verbeek, 2003).

Seviye III- su arıtımı/giderimi/yeniden kullanımı; üretilen su seviye I ve II seçenekleriyle etkin bir şekilde yönetilemediğinde, seviye III seçeneği uygulanırdır. Buradaki atıksu, giderilmeden önce gerekli kara/deniz deşarj yükümlülüklerini karşılayacak şekilde arıtılarak çevreye boşaltılmakta veya tekrar kullanılmaktadır. Kullanılacak arıtma teknolojisi, arıtılmış atıksuyu alan su kütlesinin doğasına veya ihtiyaç duyulan suyun kalitesine bağlıdır. Genel plan en ucuz ve en verimli yöntemi seçmektir. Dikkate alınacak yeniden kullanım seçeneği genellikle üretilen su arıtması maliyetine bağlıdır. Örneğin; petrol kuyularına enjeksiyonda 0.70$ ila 4.00$, doğrudan deşarj 0.03$ ila 0.05$, petrol ve gaz işletiminde yeniden kullanım 0.04$ ila 0.07$, yararlı kullanımda tüketimi ise 0.25$ ila 2.00$ aralarında maliyet değişmektedir (FMC Techno., 2014; Veil ve ark., 2004; Khatib ve Verbeek, 2003).

1.8.4. Üretilen su ve arıtma alternatifleri

Üretilen suda bulunan ana kirletici maddeler göz önüne alındığında, arıtma hedefleri yağdan, tuzdan ve gazdan arındırılmasını, askıda katı maddelerin, organik bileşiklerin, radyoaktif ve ağır metallerin uzaklaştırılmasını içermektedir. Şekil 1.8'de petrol ve gaz sahalarının operasyonlarında üretilen suyun aldığı tipik muameleyi göstermektedir. Arıtım sürecinde üç ana aşaması vardır. Ön işlemde, yağ ve gazın büyük kısmı ve askıda katı parçacıklar giderilmektedir. Bunu, küçük hidrokarbon damlacıklarının ve parçacıkların sudan daha fazla uzaklaştırılmasına odaklanan ana proses takip ederek bu arıtma iki adımda gerçekleşmektedir; birincil adım, daha büyük hidrokarbon damlacıklarını ve katı parçacıkları ve ayrıca hidrokarbon çamurlarını gidermesi, ikincil adım ise, daha küçük parçacıklardan ve damlacıklar sonra gelerek petrol endüstrisi atıksuların akışı kullanılan ekipmanının büyük kısmını yağdan arındırmadır. Bu ikincil aşama genellikle dağınık hidrokarbonların içeriği, 40 mg/L'lik tipik açık deniz deşarj seviyesinin altına indirmek için kâfidir. Daha sonra, yağ konsantrasyonunun tipik olarak 10 mg/L'nin altındaki seviyelere düşürüldüğü, isteğe bağlı olabilen bir son parlatma işlemi vardır. Bazen ya yasal çerçeveye ya da operasyonel bir gereksinime bağlı olan nihai atıksu akışının yüksek kalitede olması gereken ek bir arıtma gerekebilir. Bu durumda, yağ

konsantrasyonu tipik olarak 5 mg/L'nin altındadır (Padaki ve ark., 2015; Coday ve ark., 2014; Diya'uddeenet ve ark., 2011; Shell International E&P., 2009).



Şekil 1.8. Petrol endüstrisinde tipik su arıtma işlemleri (Shell modifikasyonu; Anonim, 2009).

Çoğu petrol rafinerisinde en az iki farklı bağımsız kanalizasyon mevcuttur; biri yağmur suyu ve yüzey akışını ve diğeri de işleyiş ve pratik hizmet birimlerinden doğan tüm proses suyu idare etmektedir. Onunla birlikte, en verimli rafinerilerde, proses suyu kanalizasyonları genellikle atıksuyun doğasına bağlı olarak birden fazla kanalizasyona ayrılarak, böylece atıksu arıtma tesislerindeki yükün azaltılması, her arıtma ünitesinin verimliliğinin ve atıksuların farklı rafinaj birimlerinde yeniden kullanım olanaklarının artırılması sağlanmaktadır. (Al Zarooni ve Elshorbagy, 2006).

1.9. Arıtım Çeşitleri ve Yöntemleri

Çeşitli arıtmanın hedeflerine ulaşmak, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma süreçleri de dâhil olmak üzere çoklu arıtma teknolojilerinin kullanımını gerektirir, makro ve moleküler seviye ayrılmasına istinaden aşağıdaki üç sınıfta ele alınabilir.

- Çözünmüş, dağılmış yağ-gres emülsiyonları içeren organik maddelerin uzaklaştırılması; adsorpsiyon (aktif karbon, organik kil, vb.) çözünmüş hava çökmesi, kimyasal oksidasyonu (Ozonlama, fenton işlemi, TiO_2, vb.), biyolojik bozulma, nanofiltrasyon veya ters ozmos sistemleri ile yapılabilir.
- Metaller, radyoaktif maddeler, tuzlar olarak adlandırılan çözünmüş inorganik maddelerin uzaklaştırılması; havalandırma + çöktürme + kum filtrasyonu; iyon değişimi ve ters ozmoz gibi yöntemler ile sağlanabilir.
- Askıda katı maddelerin kil ve kum içeren partiküllerin uzaklaştırılması; pıhtılaşma/yapışma + ve sedimantasyon + filtrasyon, mikrofiltrasyon veya ultrafiltrasyon yöntemleri kullanılabilir (Subramani ve Jacangelo, 2015; Ashaghi ve Czermak, 2007).

1.9.1. Fiziksel arıtımı

Fiziksel arıtma yöntemleri arasında, hiçbir kimyasal veya biyolojik değişikliğin yapılmadığı ve atıksuyun özelliklerini iyileştirmek amacıyla fiziksel fenomenlerin kullanıldığı işlemler yer alır. Bu nedenle, bu arıtma sistemi, askıda katı maddeleri, karıştırılmaz sıvıları, katı partikülleri, petrol atıksuyundan ayırmak için gerekli bir birincil arıtma aşamasıdır (Wang ve ark., 2015; Renault ve ark., 2009).

1.9.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Aktif karbon, organik-kil, ortak-polimerler, zeolit, reçineler üretilen suyu arıtmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon ve organik-kil kombinasyonunun toplam petrol hidrokarbonlarının (TPH) uzaklaştırılmasında daha etkili olduğu kanıtlanmıştır. Ortak-polimerler yağ içeriğini %85'e kadar azaltır. Zeolitler BTEX bileşiklerinin uzaklaştırılmasında etkilidir (Renault ve ark., 2009).

1.9.1.2. Kum filtreleri

Petrol atıksuları tipik olarak çalışma koşullarına bağlı olarak yaklaşık 25 ila 80 mg/L askıda katı madde içermekte, birçok konumda rafinerilerin tutarlı bir şekilde 15 mg/L gibi düşük limitleri karşılaması gerekmektedir. Bu durumda, bir seçenek atık suyun kum filtreleri kullanılarak filtrelenmesidir. Bu işlem, atıksuyun çift ortam filtreleri yatağından geçirilmesini ve bir antrasit kumu üst tabakasını içermekte, daha büyük parçacıklar antrasit tabakasında ve daha ince katılar kumda tutulmaktadır. Giderme verimliliği %90'a kadar yüksektir (Cha ve ark., 2010).

1.9.1.3. Hidrosiklon

Bir siklon, işlemin amacına bağlı olarak bir dağıtıcı ortam içindeki dağılmış bir fazın konsantrasyonunu (parçacıklar, damlacıklar, vb.) mekanik olarak arttırmak için santrifüj hızlandırma kullanmakta, dağınık faz elemanlarının boyutu siklonun tasarımına göre 5-15 mm arasında değişebilmektedir. Petrol atıksu muamelesi durumunda, kullanılan siklonlar esas olarak sıvı/sıvı ayırma için tasarlanırlar. Uygulanacak üç fazlı bir siklon tasarlanmış, bu tasarımın sayesinde, arıtılmış atıksuyun kumu ve yağdan arındırılmasını sağlamıştır (Seureau ve ark., 2013). Bir siklon kullanmanın en büyük dezavantajı, düşük verimliliği olması ve çözünmüş bileşenleri kaldıramaması (Hydrocyclone Primary Separation, 2013; Seureau ve ark., 2013).

1.9.1.4. Buharlaşma

Bu teknolojide, dikey tüp, düşen film ve buhar basıncının buharlaşması gibi farklı dağılımlarda yağ bileşenleri içeren tuzlu suların arıtılması önerilmiştir. Teknolojinin ana avantajı atıksuda yüksek tuzluluk konsantrasyonuna dayanarak atık miktarlarını azaltmakta, ikincil çamur işleme riskini ortadan kaldıran kimyasallar gerekmemektedir. Enerji tüketimi, defalarca kazanları ısıtmak için sıcak buharın tekrar kullanılmasıyla azaltılabilir (Kargari ve ark, 2014c; Bertness ve ark, 1986).

1.9.1.5. Kristallendirme/buharlaştırma

Bu teknoloji, sıcaklığa çözünürlük bağımlılığı prensibini kullanırdır. Çözelti, çözücünün donma noktasının altında ancak (çözeltinin bastırılmış donma noktasının altında) soğutulmadığında, çözücünün nispeten saf kristalleri ve donmamış konsantre çözeltiler elde edilmektedir. Bu işlem geleneksel buharlaştırma ile birleştirilirse, büyük miktarlarda temiz çözücü elde edilebilir. İşlem, Toplam Geri Kazanılabilir Petrol Hidrokarbonlarının (**TRPH**) %90'ını giderebilir (Boysen ve Boysen, 2008).

1.9.1.6. Çözünmüş hava flatasyonu (DAP)

Bu işlemde, 500 KPa'daki su (örneğin), paketlenmiş bir sütun ayırıcıda hava ile doyurularak hava kabarcıklarının oluşumuna neden olan su kolonuna bırakılırdır. Alifatik ve aromatik hidrokarbonların yüzdürmesini indükleyerek alifatik bileşikleri diğer bileşiklerden daha verimli şekilde uzaklaştırılır (Saththasivam ve ark., 2016).

1.9.1.7. PROSEP prosesi (C-TOUR ™)

C-TOUR ™, çözünmüş bileşenleri üretilen sudan çıkarmak için sıvı kondense kullanan patentli bir teknolojidir. Kondense enjeksiyonu sırasında hidrokarbon kirleticiler ve enjekte edilen kondenseler birleşerek daha büyük ve daha hafif yağ damlacıklarını oluşturduğunda hidrolik veya mekanik olarak atıksu akımından ayrılır (Knudsen ve ark., 2013).

1.9.2. Kimyasal arıtma

1.9.2.1. Kimyasal çökeltme

Süspansiyon halindeki katılar ve koloidal parçacıklar pıhtılaşma yoluyla uzaklaştırılabilir. Modifiye edilmiş sıcak kireç, FMA (inorganik bir karışık polimer), kalsit ve demir iyonları “emici madde” gibi üretilen suyu işlemek için pıhtılaştırıcı olarak kullanılmıştır. (Fe, Mg, Al) ve modifikasyon sıcak kireç işleminde, geleneksel

sıcak kirece kıyasla alkali tüketimi ve çamur üretimi %50 azaltılabilmiş, askıda katı madde ve yağ giderim verimi sırasıyla %97 ve %92 seviyelere ulaşmıştır. Houcine (2013), ağır metalleri uzaklaştırmak üzere kalsit ve kireç "emici madde" kullanmış, sonuçlar giderme etkinliğinin daha yüksek olduğunu, ekonomik bir kimyasal olduğunu göstermiştir. İşlemin dezavantajı, çözünmüş bileşenler için etkisizliği ve oluşan çamurdaki metal konsantrasyonunun artması (Zhou ve ark., 2000).

1.9.2.2. Kimyasal oksidasyon

Kimyasal oksidasyon, renk, koku, KOİ, BOİ, organikler ve bazı inorganik bileşiklerin atıksulardan uzaklaştırılması için bilinen verimli bir teknolojidir. Bu teknoloji $O_3+H_2O_2$, $UV+H_2O_2$, $UV+O_3$, $O_3+UV+TiO_2$, $UV+O_3+H_2O$ içerir. Hepsinin ortak bir hedefi özelliği, başta hidroksil olmak üzere güçlü oksitleyici radikaller üretmektir. Güçlü oksitleyici (örneğin: $O_3+H_2O_2$), ışınlama (örneğin: UV) ve bir katalizör (örneğin: Foto-katalizör) kombinasyonu kullanır ve organik bileşenleri en yüksek kararlı oksidasyon durumlarına okside eder (Sun ve Zhang, 2008).

1.9.2.3. Elektrokimyasal süreçler

Elektrokimya, petrol atıksularına uygulanan diğer mevcut arıtma yöntemine kıyasla nispeten ucuz ve bir yeşil teknolojidir. Ayrıca ikincil atıklar oluşturmaz, ilave kimyasalların kullanılmasını gerektirmez. BOİ ve KOİ'nin neredeyse %90'ı giderir. Anot olarak aktif bir metal olan grafit ve katot olarak demir kullanılarak kısa sürede üretilen sudan uzaklaştırılabilir. İşlem sırasında, organik kirleticileri oksitleyen ve pıhtılaştıran Mn_2^+ oluşur. Yüksek kaliteli bir nihai atıksu arıtımı için iyi bir seçenek, temiz su üretimi kazanmak için elektrokimyasal proses birimi ve yukarıda belirtilen kimyasal işlemlerin bazıları arasında entegrasyon olabilir (Ma ve Wang, 2006).

1.9.2.4. Foto-katalitik arıtım

Foto-kataliz, iki fazın (katı ve sıvı) var olduğu bir işlemdir. Katı faz katalizör, genellikle bir yarı iletkendir (CdS, TiO_2, ZnO). Yarı iletken, bant aralığından daha

büyük bir enerjiyle aydınlatıldığında, bir elektron e^-, VB'de pozitif bir delik ve CB'de bir elektron bırakarak, değerlik bandından (VB) iletim bandına (CB) yükseltilir. Deliğin kendisi, katalizörün yüzeyine adsorbe edildiğinde, sulu çözeltide hidroksil ve süper oksit radikallerinin üretilmesi yoluyla organik türleri oksitlemek için büyük bir potansiyele sahiptir. Solüsyonun pH'ı, soda ilave edilerek 11'e yükseltilerek fotokimyasal reaksiyon, yapışma ünitesinden elde edilen yüzeyde yüzen madde üzerinde gerçekleşir ve titanyum dioksit TiO_2 genellikle foto-katalizör olarak kullanılırdır. KOİ giderimi daha yüksek olduğu bulunmuştur (Li ve ark., 2007).

1.9.2.5. Fenton prosesi

Fenton reaksiyonu, H_2O_2'nin bir hidroksil iyonu ve bir hidroksil radikaline ayrışmasına yol açan asidik ortamda (Fenton'un reaksiyonunda optimum pH=3), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve demir iyonlarının (Fe^{2+}) sulu bir kombinasyonundan ve Fe^{2+} ila Fe^{3+}'ün oksidasyonuna (Denklem ile temsil edildiği gibi) yol açmaktadır.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\cdot} + HO^-$$

COD, dağılmış yağ içeriğinin yaklaşık %95'i, poliferrik sülfat kompoze kullanılarak Fenton oksidasyon-adsorpsiyon prosesiyle azaltılabilir (Zhang ve ark., 2012).

1.9.2.6. Ozon ile arıtma

Ozon işleminde hem doğrudan hem dolaylı oksidasyon reaksiyonları meydana gelir. Ozon O_3, yüksek indirgeme potansiyeli (2.07 V) nedeniyle yavaş ve doğrudan organik bir kütle ile reaksiyona girebilir. Ancak hidroksil radikalleri (dolaylı reaksiyon) üretmek için ayrıştığında bir AOP (Gelişmiş oksidasyon prosesleri olarak da (denklem ile temsil edildiği gibi) karakterize edilebilir.

$$2O_3 + 2H_2O \rightarrow 2HO^{\cdot} + O_2 + 2HO_2$$

Ozonun H_2O_2, UV radyasyonu veya ultrason ile kombinasyonu, organik bileşiklerin verimini düşürürken sesli-kimyasal oksidasyon BTEX bileşiklerini giderir ama hidrojen peroksit ilavesi verimliliği arttırmaz. Proses yüksek başlangıç ve

işletme maliyetleri gerektirir. O_3 kullanımının ana dezavantajı pahalı bir oksitleyici olduğu, petrol atıksularında tuzluluk nedeniyle O_3'ün düşük çözünürlüğü ile engellendiği ve bir olası köpük oluştuğu kanıtlanmıştır (Lagha ve Ouederni, 2015).

1.9.2.7. Oda sıcaklığında iyonik sıvılar

Oda sıcaklığında hidrofobik iyonik sıvılar (sadece iyonlar içeren sıvılar), bazı çözünür organik bileşenleri etkili bir şekilde uzaklaştırırken, diğer kirletici maddelerin büyük kısmını gideremez. Sonuçlar, bazı hidrofobik iyonik sıvıların, tolüen ve 1-nonanol gibi belirli kirleticileri seçici olarak uzaklaştırdığını ancak parafin bileşikler gibi diğer kirleticiler için neredeyse etkisiz olduğunu göstermiştir (McFarlane ve ark., 2005).

1.9.2.8. Demülgatörler

Üretim kimyasalları olarak kullanılan bazı yüzey aktif maddeler, yağ-su emülsiyonlarından oluşur. Emülsiyonlar yapıcılar sürfaktanların etkilerini bozacak yüzey aktif maddelerdir. Yağ-su emülsiyonundaki küçük damlacıkları çevreleyen yüzey, su damlacıklarının birleşmesini önleyerek emülsiyonu stabil tutmakta, ancak ham petrolde bulunan tuzlar, demir sülfür, parafin, sondaj çamuru gibi bazı katı maddeler işlemi zorlaştırmaktadır (Deng ve ark., 2005).

1.9.3. Biyolojik arıtım

Genel olarak biyolojik arıtma yöntemleri, çözünmüş oksijenin mevcudiyetine dayalı aerobik ve anaerobik yöntemlere ayrılabilir. Anaerobik sistemlerde, kimyasal ve biyokimyasal reaksiyonların suda ürettiği hoşnut renkler ve kokuları azaltmak için suda oksijen varlığı önemlidir. Anaerobik arıtma sırasında organik madde CO_2, CH_4'e ve çamura dönüştürülmüş büyük KOİ gidermesini göstermiştir. Anaerobik biyolojik sürecinde iyi bir organik uzaklaştırma verimliliğine, toksik ve organik şok yüklere karşı daha yüksek toleransa, daha düşük biokütle kaybına ve ekonomik bir maliyete sahiptir (Satyawali ve Balakrıs 2008; Zhao ve ark., 2006; Li ve ark., 2005).

1.9.4. Membran arıtma prosesleri

Membranlar, bazı bileşenleri sulu/gaz besleme akımından seçici olarak ayıran sentetik organik/inorganik maddelerin ince filmleridir. Membran süreçlerinin itici kuvveti, konsantrasyon ve ısı farkı ve basınç değişimidir. Üretilen suyun arıtılması için yeni bir ayırma işlemidir. Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz dahil olmak üzere membran ayırma işlemleri, üretilen suyu işleyebilir ve yönetmelikleri karşılamak için yüksek standartlı su üretebilir (Li ve Lee, 2009).

1.9.4.1. Membran teknolojisinin avantajları

Membran teknolojilerinin üretilen petrol atıksularının arıtma prosesleri için popüler olmalarını sağlayan bazı avantajları vardır.

- Çamur azaltma ve yüksek geçirme kalitesi.
- Besleme suyu kalitesindeki değişiklikle geçirgenlik kalitesi üzerinde asgari etki.
- Az veya hiç kimyasallar gerekmez.
- Atık akımlarının geri dönüşümü olasılığı.
- Sürekli ayırma ve otomatik bir tesise sahip olma imkânı.
- Diğer ayırma işlemleri ile kolayca kombine edilebilir.
- Düşük enerji tüketimi ve orta sermaye maliyetleri.
- Daha az yer ihtiyacı ve kullanım kolaylığı.

Ancak, konsantrasyon, polarizasyon/membran kirlenmesi, düşük seçicilik veya düşük akı ve düşük membran ömrü gibi membran işlemlerini kullanmak için bazı dezavantajlar olabilmektedir (Ashaghi ve ark., 2007).

1.9.4.2. Membran özellikleri

Farklı tipte membran işlemi ve malzemeleri, besleme suyu bileşimleri vardır. Ancak membranı hazırlamanın ana amacı aynısıdır. İdeal bir membran demek;

- Mekanik olarak dayanıklı olmak.
- Yüksek akı hızına sahip olmak.
- Belirli bir bileşen için yüksek seçiciliğe sahip olmak.

Yüksek geçirme akış hızına sahip olmak, büyük gözenek ebadına sahip olmak anlamına gelir, küçük gözenek boyutları (aralığı dar olmalı) ile belirli bir bileşen için yüksek düzeyde seçicilik elde edilebilir. Son iki parametre, biri diğeriyle çeliştiği için bir ikilem gösterir. Membranın mekanik direnci, membran kalınlığına bağlıdır. Bu nedenle membran, ince bir malzeme tabakasına (seçici tabaka), dar gözenek boyutlarına ve yüksek gözeneklilere sahip olmalıdır (Judd ve Jefferson, 2003).

1.9.4.3. Membran çeşitleri

Membranlar genellikle yapılarına veya morfolojilerine göre sınıflandırılabilir. Membranların ayrıntılı sınıflandırması Çizelge 1.5'te verilmektedir.

Çizelge 1.5. Membran süreçleri (Baker, 2004; Judd ve Jefferson, 2003).

Süreç	***Ayırmanın mekanizması***	***Malzeme Türü***	***Tipik Amaç***
Mikrofiltrasyon (MF)	Makro gözeneklerden elenerek ayırma (> 50 nm)	Polimerik ve inorganik / gözenekli	Askıda katıların, büyük organik moleküllerin ve mikroorganizmalar; büyük kolloidal partiküllerin çıkarılması (süspansiyonları ve bulanıklığı azaltmak için kullanılır)
Ultrafiltrasyon (UF)	Mezo gözeneklerden elenerek ayırma (2-50 nm)	Polimerik ve inorganik / gözenekli	Bakteriler ve proteinler gibi makro-moleküller; büyük çözünmüş moleküllerin ve asılı koloidal partiküllerin uzaklaştırılması
Nanofiltrasyon (NF)	Yük reddi, çözünürlük-yayma ve mikro gözeneklerden eleme kombinasyonu ile ayırma (<2 nm)	Polimerik / yoğun	Çok değerlikli iyonların ve spesifik yüklü veya polar moleküllerin uzaklaştırılması
Ters ozmoz (RO)	Ayırma, su ve çözünenlerin çözünürlük ve difüzyon hızlarındaki farka dayanır.	Polimerik / yoğun	İnorganik iyonlar gibi düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin uzaklaştırılması

- **Mikrofiltrasyon (MF):** Mikrofiltrasyon (MF), kirli bir sıvının istisnai gözenek boyutlu bir tabakadan bölünmüş mikroorganizmalar ve işlem sıvısından asılı partiküllere geçtiği bir fiziksel filtreleme işlemidir. MF'den yararlanan tüm uygulamalar durmanın statüsünde verimli şekilde çalışamayacağı için, başarılı sonuç elde edebilmesi amacıyla ancak diğer yöntemlerle birleştirilmesi gerekmektedir. MF membranın petrol atıksuyu arıtmasının etkinliğini incelemek üzere çok sayıda

araştırma yapılmıştır. Bir çalışmada, 10mg/L'den daha düşük yağ konsantrasyonu içeren süzüntü elde edilmiştir. Yağ-su emülsiyonunun arıtılması amacıyla MF'nin kullanılmasını değerlendirerek membranın akı düşüşüne odaklanmıştır (Baker, 2004; Judd ve Jefferson, 2003).

- **Ultrafiltrasyon (UF):** Ultrafiltrasyon (UF), su ve mikro çözünenleri makro-moleküllerden ayırmak için ince gözenekli bir membran kullanır. Membranın gözenek ortalama çapı 10-1000 ˚A aralığında, geleneksel yönteme kıyasla, UF yönteminin kullanımı daha fazla enerji tasarrufuna, tutarlı ürün kalitesine sahiptir. Petrol emülsiyonunun yağlı atıksu akımından ayrılmasına ultrafiltrasyon membranının uygulanması kapsamlı şekilde incelenmiş ve UF'nin yüksek TOC tutma ile yağı ayırma kabiliyeti olduğu, emülsiyon halindeki petrol atıksularının için tipik filtrasyon işlemleri %80-99'luk yağ giderme oranına ulaşıldığı gözlemlenmiştir (Baker, 2004; Judd ve Jefferson, 2003).

- **Nanofiltrasyon (NF):** Nanofiltrasyon (NF), membrandan 90°'de geçen nanometre gözenekli varil şekilli gözenekleri kullanan, membran filtrasyonu tabanlı bir stratejidir. Nanofiltrasyon (NF), mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyonda kullanılandan 1-10 nm arasında değişen daha küçük gözenek boyutlarına sahiptir. NF genellikle sadece ikili değerlik ve daha büyük parçacıkları dışarı atmaya odaklanmıştır. Tek değerli parçacıklar (sodyum, klorür vb.) bir (NF) membranından geçerek kullanımlarının önemli bir kısmı tuzdan arınmasını sağlanır (Baker, 2004; Judd ve Jefferson, 2003).

- **Ters osmoz (RO):** Ters Ozmoz (RO) atomları ve daha büyük partikülleri içme suyundan ayırmak için yarı geçirgen bir film kullanır. Ters ozmozda, bir termodinamik parametre olan çözünebilir maddelerin kontrastlarından kaynaklanan ozmotik esasen ağırlığın üstesinden gelmek için bağlanmış ağırlık kullanılmakta, RO genelde tüm atomları sudan ayrı tutabilmektedir. RO, gözenek boyutları 0.0001ila 0.001 μm arasında olan erişilebilir en iyi membran arıtma işlemi olduğu halde, RO ve NF küçük boyutlu gözeneklerin ölçüsü nedeniyle, petrol üretimi atıksularının arıtımında tercih edilemez (Baker, 2004; Judd ve Jefferson, 2003).

1.9.4.4. Polimerik membranlar

Polimerik membranlar, poliakrilonitril (PAN), Polivinilidenediflourid (PVDF) gibi materyallerden hazırlanır. Polimerik membranlar, partiküllerin uzaklaştırılması için yüksek verimlilik, yağ emülsiyonu ve dağılmış yağ, küçük boyutlu, düşük enerji gereksinimi gibi bazı avantajlara sahiptir ve seramik membranlardan daha ucuzdur. Öte yandan, uçucu ve düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerin ayrılamaması, yağ, sülfit veya bakteriler nedeniyle kirlenme sorunundan dolayı sürekli temizlenmesi, 50°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılamaması gibi bazı polimerik membran dezavantajları vardır. Polimerik membranlar, yüksek TDS içeriği olan besleme akışını arıtmak için kullanılabilir. Çıkmaz ve çapraz akış operasyonları için verimleri sırasıyla %85 ve %100'dür ve yaşam döngüleri yaklaşık 7 yıldır (Ashaghi ve ark., 2007).

1.9.4.5. İnorganik membranlar

İnorganik membranlar, polimerik membranlara göre daha iyi kimyasal ve termal sabitliğe sahiptir. MF ve UF işleminde seramik membranlar, cam membranlar, metalik membranlar (karbon dahil) ve zeolitik membranlar gibi dört farklı inorganik membran türü kullanılır. Metalik membranlar paslanmaz çelik, tungsten, molibden gibi metal tozlarından hazırlanır. Alüminyum oksit (γ-Al_2O_3) ve zirkonyum oksit (ZrO_2) seramik membranlar için en önemli malzemelerdir. Cam membranlar (silika veya SiO_2) seramik membranlar olarak da düşünülebilir. Zeolit membranlar, dar bir gözenek boyutuna sahip yeni bir membran sınıfıdır (Mulder, 1996).

- **Seramik membranlar:** Seramik membranlar, alüminyum, titanyum, silisyum veya zirkonyum gibi metallerin; oksit, nitrid veya karbit gibi metal olmayan maddelerle birleşmesinden sentezlenmektedir. Tüpüler modüller en yaygın kullanılan modüldür. Bir gözenekli destek tabakası (tipik olarak α-alümina), bir/daha fazla azalmış gözenek çapı tabakası ve ayırmaktan sorumlu olan aktif bir tabakadan (α-alümina, zirkonya) oluşmaktadır. Seramik membranlar, kimyasal ön işlem yapılmadan mevcut atıksu arıtma çıkış suyu standartlarını karşılama yeteneği, daha yüksek gözeneklilikleri ve iyi tanımlanmış gözenek dağılımından dolayı partiküllerin

daha yüksek akıda daha fazla giderilmesi dolayısıyla membranın daha iyi performansı, organik membranlara göre daha hidrofilik yüzeyleri, mekanik, termal ve kimyasal strese karşı daha iyi direnç gibi bazı avantajlara sahiptir. Ayrıca kırılgan oldukları için dikkatle kullanılması şarttır. Membran kirlenmesi, petrol atıksuyu arıtma işlemlerinde seramik membranların kullanılmasıyla ilişkili problemlerden biridir. Ancak yüksek kimyasal ve termal stabilizesi kimyasal ve termal temizleme yöntemlerini mümkün kılacaktır. Organik madde, yağ-gres ve metal oksitler seramik membranlar kullanılarak giderilebilir. Ancak çözünmüş iyonlar ve organikler ayrıştırılamaz. Bazı çalışmalar, seramik membranların daha düşük enerji gereksinimine, daha uzun yaşam döngüsüne (>10 yıl) sahip olduğu, ancak polimerik membranlardan daha yüksek sermaye maliyeti gerektirdiği sonucuna varılmıştır (Abbasi ve ark., 2012; Abadi ve ark., 2011).

- **Zeolit membranlar:** Zeolit membranların ayırma mekanizması, kristaller arası gözenek girişlerinde elektrostatik itmeyi (donnan uzaklaştırma) ve sulu iyonların boyut dışlamasını içerir. Bu özel ayırma türleri, ters ozmoz RO işlemleriyle sulu çözeltilerden organiklerden ve sudan iyonların ve elektrolitlerin uzaklaştırılması için eşsiz bir ayırma işlemi haline getirmiştir. Zeolit membranlar çoğunlukla, yüksek kırılganlıklarından kompoze edilmiş membranlar yapılarında kullanılarak, seramik, metal camlar ve gözenekli alümina gibi gözenekli bir madde üzerinde desteklenen ince bir zeolit filminden oluşmaktadır (Li ve Lee, 2008; Liu N. ve ark., 2007).

- **Kompoze edilmiş membranlar:** Cui ve ark. (2008), yağ-su emülsiyonunun ayrılması için MF'sinde zeolit/seramik membranların uygulanmasını bildirerek NaA/α-Al_20_3/MF membranını sentezlemiş, 100-500 mg/L yağı içeren besleme suyunu, temiz su (<3 mg/L yağ içeriği) üretmek üzere işlemiştir. Zeolit membranlar, hidrofilik NaA membranının kirlenme direnci tübüler seramik membrandan daha iyi ve daha ucuz olduğunu, yağ kirlenmesine ve kostik temizleme çözeltilerine karşı iyi stabilize ve yağ giderimi verimliliği ve akısı %99'dan fazla olduğunu göstermiştir. Li ve arkadaşları (2006), bir petrol sahası atıksularının arıtılması için PVDF-Al_2O_3 membranı (çapraz akışlı bir işlem tipi) kullanmıştır. Membran işleminden sonra, geçirgenlik performansının iyileşerek akının iki kata çıktığı, yağ ve askıda katı

madde içeriğinin her ikisi 1mg/L; KOİ ve toplam organik karbon giderimi verimliliği sırasıyla %90 ve %98 olduğu, süzüntü su kalitesi, petrol sahası enjeksiyonu/drenajı standardı karşılandığı görülmüştür (Li ve ark., 2006).

- **Membran biyoreaktör (MBR):** Membran biyoreaktör (MBR), atıksuyun biyolojik olarak işlendiği aktif çamur işlemini ve biokütlenin; MF veya UF membran kullanılarak arıtılan atıksudan ayrıldığı membran filtrasyon işlemini içeren iki aşamaya sahiptir. Membran biyoreaktörün kullanımı, geleneksel aktif çamur işlemine kıyasla daha iyi atıksuların kalitesi elde edilmesi, daha düşük enerji maliyeti, kimyasal katkı maddelerine ihtiyaç duyulmaması, düşük çamur üretimi, yüksek yükleme oranı kapasitesi ve arıtılmış atıksuyun yüksek kalitesini içeren üretilen suyun arıtılması için geleneksel yöntemlere göre bazı avantajlara sahiptir. MBR kullanılarak petrol üretim atıksuların arıtılması için az sayıda çalışma mevcuttur (Kose ve ark., 2012; Li ve ark., 2008).

- **Membran distilasyonu (MD):** Membran distilasyonu (MD), termal olarak sürülen bir membran ayırma işlemidir ve basıncı farkı itici güçtür. Düz tabaka ve içi boş elyaf MD için iki tipik modülü yaygındır. Doğrudan temas membran distilasyonu (DCMD), vakum membran distilasyonu (VMD), sızan gaz membran distilasyonu (SGMD) ve hava aralıklı membran distilasyonu (AGMD) gibi farklı çalışma yöntemi mevcuttur. MD, besleme atıksuyun TDS içeriğinin değiştirilmesi ile performansı değiştirmeksiniz tek membran ayırma işlemidir. 35 g/L'den fazla TDS içeriğine sahip petrol atıksuların beslemeleri MD kullanılarak işlenebilir ve tüm uçucu olmayan çözünenler (Na, B, ağır metalle gibi) %100 teorik bir verimle giderilebilir. Ön işlem olarak, membranın hidrofobik yüzeyini ıslatabilecek bileşikleri çıkarmak için filtre yapılması gerekir (Technical Assessment Of PW Treatment Technologies, 2009).

1.9.4.6. Membranların kirlenmesi

Membran kirlenmesi biyolojik kirlenme, ölçeklendirme, organik kirlenme ve koloidal kirlenmeye bağlı olabilir. İşlenen besleme atıksuların akışında, membran kirlenmesine neden olan nanometreden mikrometreye kadar olan partiküllere sahiptir

ve bu nedenle membran kirlenmesi durdurulamayabilir. Petrol üretimi atıksularının membranlar kullanılarak arıtılmasında süzüntü suyun akısı vakitle azalır. Yağlı atıksuların arıtılması için geri dönüşümlü kirlenme ve geri dönüşümsüz kirlenme iki genel tip membran kirlenmesi vardır. Birinci türün kirlenme nedeni, membranların yüzeyinde ve gözeneklerinde birikmiş koloidal partiküllerin veya çözünen maddelerin bir sonucudur. Geri dönüşümsüz kirlenme ise, membranın yüzeyinde ve gözeneklerindeki parçacıkların ve çözünmüş maddelerin güçlü kimyasal veya fiziksel emiliminin bir sonucudur. Laboratuvar ölçekli süreçlerden alınan deney veya tam ölçekli ölçümler membran süreçlerindeki kirlenme olgusunu tanımlamayarak açıklamadığı için kirlenme mekanizması henüz net olarak tespit edilememiştir. Saf su ile geri yıkama, asit veya alkali çözeltiler kullanılarak kirlenme yıkanması olabilir. Ayrıca, temizleme yöntemleri kirlenmiş membranların başlangıç geçirgenliğini geri kazanamayabilir (Abbasi ve ark., 2012; Chon ve ark., 2012; Li ve ark., 2006).

Membran kirlenmesi, besleme akısı özelliklerinin (iyonik güç, partiküllerin konsantrasyonu ve büyüklüğü, pH), membran özelliklerinin (gözenek boyutu, yük ve hidrofibiklik) ve hidrodinamiğin (trans membran basıncı ve çapraz akış hızı) bir fonksiyonudur. Akının kontrolünde önemli parametrelerden biri çapraz akış hızıdır. Basınç arttıkça akı doğrusal olarak artmakta, 3 m/s'lik bir çapraz akış hızı normal hız olarak bildirilerek bunun üzerindeki işlem kirlenme oranını azaltabilmektedir.

Kirlenmenin etkisini azaltmak amacıyla farklı stratejiler kullanılabilir:

- Yağ, katılar ve jeller, bazı ön işlem prosesleri kullanılarak azaltılabilir.
- Besleme akışı tarafından yüksek çapraz akış hızının korunması.
- Bir temizleme döngüsü, geri yıkama veya ters akışlı yıkama kullanılabilir.
- Yüksek sıcaklıklarda çalıştırmak (Lee ve Frankiewicz, 2005).

1.9.4.7. Membran temizleme yöntemleri

Çapraz yıkama, geri yıkama, ultrason kullanımı ve kimyasallar kullanımını içeren membranların kirlenmesini azaltmak için farklı temizleme yöntemleri vardır.

- Ön yıkamada hava kabarcıkları (Air Flush) membranların temizlenmesi (çapraz yıkama) için kullanılabilirdir.
- Akışın yönü geçirme kanalından besleme kanalına geri döndürülmesi (geri yıkama) sağlanarak kullanılabilmekte, ancak adsorbanların membran yüzeyine güçle adsorbe edilmesi durumlarda bu yöntem çok yararlı olmayabilmektedir.
- Ultrason yönteminin kullanılması, kek tabakasını kırarak/membran yüzeyinde çözünen konsantrasyonu azaltarak, membran akısını arttırmak için faydalı olabilirdir.
- Asitler (kalsiyum tuzları ve metal oksitler çözülebilir), alkaliler (silika, organik/ biyolojik meddeler ve inorganik kolloidler çıkarılabilir), yüzey aktif maddeler (maddeler bulunur, hidrofobik materyalleri çözünür ve yağların emülsiyonları), oksitleyiciler (bakteri ve organik bileşikler oksitlenebilir), uzaklaştıran (metal katyonlar bir çözeltiden çıkarılabilir) ve enzimler (maddeler parçalanabilir) dahil olmak üzere bazı kimyasallar kullanılabilmektedir (Lee ve Frankiewicz, 2005).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Abadi ve ark. (2011), Tahran rafinerisinin tipik petrol atıksuların arıtılması için 0.2 µm gözenek büyüklüğüne sahip silindirik seramik (γ-Al_2O_3) mikrofiltrasyon membran (MF) sistemi kullanmış ve trans membran (TMP), çapraz akış hızı (CFV) ve sıcaklık gibi çalışma parametrelerinin süzüntü akısı, (TOK) giderim verimi ve kirlenme direnci (FR) üzerindeki etkileri incelenmiştir. Önerilen çalışma koşulları trans membran basıncı (TMP) için 1.25 bar, çapraz akış hızı (CFV) için 2.25 m/s ve sıcaklık için 32.5^{o}C idi. Reaktör sisteminde süzüntü yağ-gres miktarı 4 mg/L düştüğünü ifade ederek deşarj standartları sağlamıştır. Ayrıca toplam organik bileşik gidermenin verimliliği %95'in üzerinde olmuştur. Sistemde, membran gözeneklerini tıkayan yağ damlacıklarını ve parçacıkları gidermek için geri yıkama kullanılmıştır.

Yu ve arkadaşları (2013), bir petrol alanından yağlı atıksuların arıtılması için inorganik nano boyutlu alümin parçacıklarıyla modifikasyon polivinilidenflorür membranlarla donatılmış tüpüler bir ultrafiltrasyon UF modülünü uygulamış ve UF işleminin membran su geçirgenliğini analiz edilmiştir. Sonuçlar, UF işleminden sonra, yağ içeriğinin 1 mg/L'nin altında, askıda katı madde içeriğinin 1 mg/L'nin altında ve katı partikül çapının 2 µm'den küçük olduğunu göstermektedir. Sonuçlar, nano boyut alümina partiküllerinin eklenmesinin, membran kirlenme önleyici performansını iyileştirdiğini, membranların akısı geri kazanım oranının, ağırlıkça %1 OP-10 yüzey aktif cismi çözeltisi ile %100 yıkamaya ulaştığını göstermişlerdir.

Li ve Lee'nin (2009) yaptıkları araştırmada, üretilen suyun arıtılmasında bir seramik membran kullanmışlardır. Araştırmaları, mikro ve mezo-gözenekli inorganik membranları, "gözenekli α-alümina destekleri üzerindeki MFI-tipi zeolit membranı ve laboratuvarda sentezlenen kil membranları" petrol atıksuyundan tuzun giderilmesi kullanılarak, membranların üretilen yağ ve askıda katı madde konsantrasyonlarını azaltmak için çok etkili olduğunu kanıtlamıştır. Ticari tübüler üzerinde MFI tipi zeolit membranlar, yaklaşık 10 kg/m^2.h su akışında %99'dan fazla iyon rejeksyonu vermiştir.

Seramik membran tek başına kullanmanın yanı sıra, seramik membranı başka bir işlemle birleştirmek de ilgi çekicidir. Rahman ve arkadaşları (2006), rafineriye gelen petrol atıksularını arıtmak için içi boş boru şeklindeki α-alümina membranları kullanan çapraz akışlı membran biyoreaktör MBR geliştirmiş, seramik membranlar, havalandırma tankı ve sirkülasyon pompasından oluşan laboratuvar ölçekli bir biyoreaktör kurmuştur. Araştırma sonuçları, %93'ün üzerinde KOİ giderim verimi ile 3000 mg/L MLSS ile işlenmiş ünitenin performansı ve kütle yükünün 30 ila 65 g/gün arasında değiştiğini göstermişlerdir.

Qiao ve arkadaşları (2008), petrol üretim alanlarındaki atıksuların kalitesini iyileştirmek, formasyona tekrar enjekte edilmesi gayesiyle havalandırma tankı, hava yüzdürme, kum filtresi ve UF içeren pilot ölçekli bir tesis tasarlanarak yağlı atıksuyun arıtılması için hibrit sürecin performans özellikleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda katı maddenin yüksek oranda giderildiği ayrıca demir ve sülfat içeriklerinin de deşarj ve enjeksiyon standartlarında sağlandığı belirlenmiştir.

Zhang ve arkadaşları (2012) yağlı atıksuları arıtmak için polisülfon uygulanmıştır. Sonuçlar, yağ tutmanın %99,16 olduğunu, geçirgenlikteki yağ konsantrasyonunun 0,67 mg/L olduğunu ve bunun da deşarj gereksinimini (<10 mg/L) karşıladığını ortaya koymaktadır. Çalışmada geliştirilen kompozit membranın kirlenmeye karşı pek dirençli olduğu ve bu nedenle geliştirilen PSF membranlarının yağlı atıksuların arıtılmasında uygulanabilir olduğu sonucuna varılabilmektedir.

Ozgun ve ark., 2013, petrol üretim ve rafinerisi atıksulaın arıtılmasında MBR mikrofiltrasiyon batık membran biyoraktör kullanılmıştır. Çalışma sonucunda %80 KOİ giderimi sağlanmıştır. Ancak tuz ve diğer parametreler giderimi ve membran kirlenme konusunda henüz yeteri bilgi mevcut değildir.

Alsalhy ve arkadaşlarınca (2016), Bağdat'taki Al-Daura rafinerisi atıksuların yeni bir membran tipi modül ile batık membran biyoreaktör (MBR) tekniği kullanılarak arıtılması amacıyla yeni bir (Hollow fiber) membran üretilmiştir. Karışık sıvı süspansiyonlu katıların, farklı ön ısıtma dönemlerinde (yani 15, 30 ve 45 dk.),

atıksuyun konsantrasyonu (500-1000 mg/L) ve ön ısıtma sıcaklıkları (25, 45 ve 55 °C) MBR performansı ve KOİ, BOİ, yağ içeriği, fenol ve bulanıklığın giderilme etkinliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. MLSS konsantrasyonunun arttırılması ile KOİ, BOİ, yağ içeriği, bulanıklığın ve fenol giderilme etkinliğinin arıttığı bulunmuş ve bu verimlilik farklı ön ısıtma sıcaklıkları ve süreleri uygulanarak önemli ölçüde artırılmıştır. Aslında elde edilen sonuçlar, batık MBR'nin izlediği ilk atıksu ön ısıtmasının, özellikle yağlı atıksuyun yeniden kullanımı dikkate alındığında, yağlı atıksu arıtımı için alternatif bir işlem önerilebileceğini doğrulamıştır.

Katı madde, KOI, tuz ve benzeri maddelerin giderimi konusunda çalışmalara ihtiyaç vardır. Bu durumu izah eden bir çalışmada Razavi ve Miri (2015) tarafından yapılmıştır. Çalışmada petrol rafinerisi atıksularının arıtılması amacıyla hollow fiber membran biyoreaktörünün (HF-MBR) verimi incelenmiştir. Batık HF-MBR farklı çalışma koşullarında 160 gün işletilmiş ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOI_5), toplam askıda katı madde (TSS), uçucu askıda katı madde (VSS) ve bulanıklık giderim verimlerine sırasıyla %82, %89, %98, %99 ve %98 ulaşıldığını göstermişlerdir.

Ayrıca Moghadam ve ark. (2015) da benzer bir çalışma yaparak MBR–UV ve MBR-UV/H_2O_2 entegre edilmiş sistemleri kullanmıştır. Membran kirlenmesini azaltmak için UV ve hidrojen peroksit destekli (UV/H_2O_2) fotoliz performansını incelenmiş, MBR-H_2O_2/UV-NF sisteminin petrol rafinerisi atıksuyun yeniden kullanımını sağladığı belirlemiştir. UV ve hidrojen peroksit destekli (UV/H_2O_2) fotolizin uygulanması ile akı artışı sağlandığı, membran kullanım süresinin uzadığı, %80 KOİ giderimi sağlanmış olduğu belirlenmiştir.

Tüm bu çalışmalar göstermekte ki günümüzde membran teknolojisiyle yağlı atıksuların arıtılması konusunda birçok çalışma mevcuttur, ancak petrol üretimi atıksularının membran biyorektörlerle MBR arıtımı ile ilgili çalışmalar sınırlıdır. Membran biyoreaktörler MBR ile petrol rafinerisi atıksuyu ve üretilen su arıtımı için etkili bir teknoloji haline gelmekte ve petrol üretimi atıksularının arıtılabilirliği konusunda çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Petrol Üretiminden Kullanılan Üretilen Atıksuyunun Karekterizasyonu

Membran Biyoreaktör (MBR) sistemiyle laboratuvar çalışmaları yapılmak üzere, Batman petrol üretimi sahasından atıksu numunesi sağlanmıştır (Şekil 3.1.). Çalışma süresince temin edilen atıksuyun kareterizasyonu ve değerleri Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan atıksuların başlangıç özellikleri.

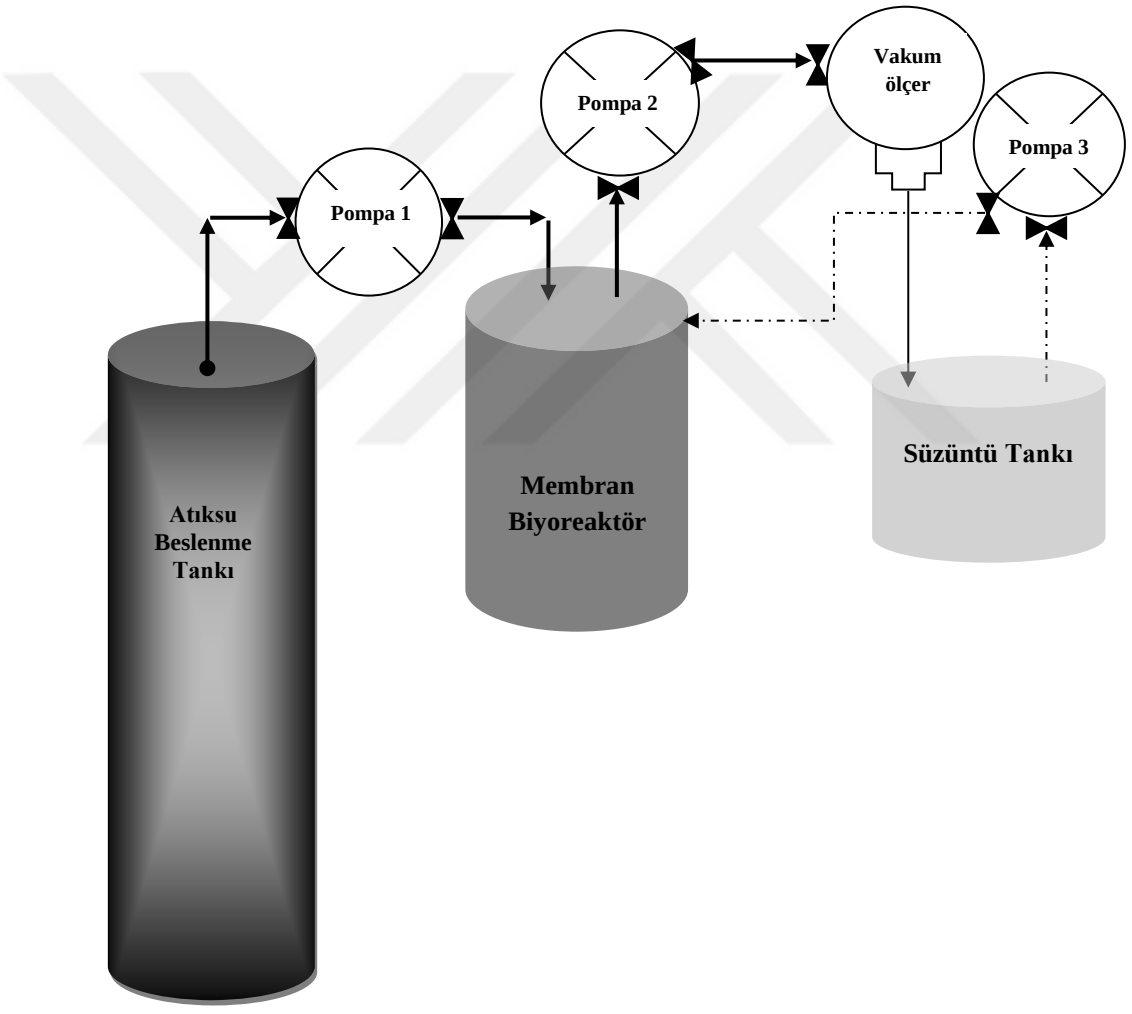
Parametre / Birim	***Konsantrasyon***
KOİ (mg/L)	988-2330
pH	6.3-7.6
ALKALİNİTE (mg $CaCO_3$/L)	290-445
TKM (mg/L)	810-1110
TUKM (mg/L)	660-888
AKM (mg/L)	180-250
Yağ-gres (mg/L)	40-90
TN (mg/L)	360-495
TP (mg/L)	4-6
SÜLFAT (mg SO_4/L)	6.3-16.8
İLETKENLİK (µs/cm)	102-121



Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan ham petrol üretim atıksuyu.

3.2. Sistemin Kurulması

Atıksu arıtılması amacıyla membran biyoreaktör sistemi kurulmuştur (Şekil 3.2.). Çalışma kapsamında kullanılan sistemde petrol üretim atıksu beslenmesi için besleme tankı, proses tankı, süzüntü suyunu deşarj eden peristaltik pompa, 2000 ml süzüntü suyu depolama tankı, membran modülü (hallow fiber), sıcaklık göstergesi, basınç göstergesi manometre, vanalar, PVC ve basınçlı bağlantı hortumları bulunmaktadır.



Şekil 3.2. Membran biyoreaktör sistemi şeması

Peristaltik pompanın düz ve ters çalışma esnasındaki hızı kontrol edilebilirdir (Masterflex C/L marka). Sistemdeki yer alan reaktör ve taşırma kabı şeffaf fleksi şekilli cam malzemeden imal edilmiştir (Şekil 3.3.). Reaktörün üst kısmında gaz

toplama balonu ve numune alma girişi bulunmaktadır. Rektör toplam sıvı hacmi 2 litredir. Proses besleme tankı içine minik dalgıç pompa yerleştirilmiş. Sistemde manometre bulunmaktadır. Sistemin üst bölümünde U biçimli bir hortumun aracıyla sistemdeki atıksuyunun debi koşullarında taşırma sistemine göre bir düzenek aynı seviyede kalmasını sağlamıştır.



Şekil 3.3. Membran biyoreaktör gerçek sistemi

3.3. Deneylerde Kullanılan Membran

Çizelge 3.2.'de membran ve modül başlangıç özellikleri, Çizelge 3.3'te ise hazırlanan membran boyutu ve özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 3.2. Membran ve modül başlangıç özellikleri

Membran tipi	Hollow fiber – P5, Hidrofobik
Üretici firma	Zena Membranes
Gözenek çapı	0.1 µm
Membran materyali	Polypropylen
Tipik akı	150 l/m².h, 1 bar 15° C
İç çap/dış çap	210/280 µm
pH direnci	2-11
Fiber parçalama basıncı	> 5.5 bar
Fiber yıkım basıncı	> 3.5 bar
Etkili modül alanları	54.2cm²

"Zena Membran" adlı şirketten sağlanan polypropylen materyalinden yapılandırılmış olan hollow fiber membran gözeneklerinin ortalama çapı 0.1 mikrometre ve 38 cm^2 total membran yüzeyi alanına sahiptir. Yukarıda belirtildiği gibi membran biyoreaktöre takılmadan önceki adım hidrofobik niteliğinin arındırılarak hidrofilik membranlara dönüştürmenin sürecidir.

Alınan 30 cm uzunluğundaki 15 tane hollow fiber modülü kesilerek U şeklinde uçları birbirine yapıştırılarak hazırlanmıştır. Membran modülünün yapıştırılmasında iki karışımlı özel bir yapıştırıcı kullanılmış (3M™ Scotch-Weld™ Epoxy Adhesive 3501) (Şekil 3.4.). Sistemde kullanılan membran özellikleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Hazırlanmış olan membran modülü nitelikleri

Üretici firma	Zena Membranes
Membran materyali	Polipropilen
Membranın tipi	Hidrofobik- hidrofiliğe dönüştürüldü
Gözenek boyutu (μm)	0,1
Etkili fiber uzunluğu (cm)	30
Fiberin dış çapı (μm)	280
Modüldeki hollow fiber adedi	15
Etkili modül alanları (cm^2)	38



Şekil 3.4. Biyoreaktör sisteminde kullanılan membranın modülü.

Laboratuvar deney düzeyindeki kullanılmakta olan hidrofobik polypropylen hollow fiber membran gözeneklerini atıksuyla doğru ıslatmak epey zordur. Bu gayenin gerçekleştirilmesi için 10 Bar'ın ve üzeri bir basınç ancak uygulanmasına ihtiyaç duyulacaktır. Hidrofobik membranın mikro ölçekli gözeneklerini sıvı ile doldurmanın daha uygulamalı yolu ve daha düşük yüzey girilmesine sahip olan hekzan veya etanol kullanılmıştır. Bu sebeple membran modülleri dikey vaziyette ufak bir kapa yerleştirilerek alkol çözeltisi kapa eklenmiştir (Şekil 3.5.). Membran modülü dış yüzeyi çözeltiyle tamamen batırıldıktan sonra peristaltik pompa yardımı ile etanol sirkülasyonu sağlanarak membrandan geçirilmiş olmuştur. Bu süreç 4 saat sürüp durmuş ve daha sonra membran modülü süratle saf suyla dolu başka bir kapa konularak aynı işlem 24 saat uygulanmıştır. Bu yöntemin sayesinde su ve alkol çözeltisi yer değiştirerek membran hidrofilik yeteneği amaçlı kullanılabilir duruma getirilmiştir. Membran üretici firmaca kullanılıyordur.



Şekil 3.5. Membranın modülleri hidrofilik yeteneği geri dönüşümü.

3.4. Membran Direnç Ölçümleri

Akı, birim zamanda membranın birim alanından geçen akım miktarıdır. Akı, m^3/m^2.saniye ya da L/m^2.saat gibi birimlerle belirlenebilmektedir. Membran filtasyonunda, membrandan geçen akı membrana uygulanan basınçla doğru alakalı söz konusudur. Membrandan geçen akımın miktarı, Darcy kanununa göre verilerek tanımlanmaktadır (shimizu ve ark., 1996),

$$J = \frac{\Delta P}{\mu . Rm}$$

Burada;
J: Akı, (L/m^2.saat)
Δp: Membrandaki basınç, ($Pa=N/m^2$)
μ: Akışın dinamik viskozitesi, ($N.s/m^2$)
Rm: Membranın hidrolik direnci, (m^{-1})

Membrandan geçen akı miktarı deneysel olarak da aşağıdaki biçim verilerek bulunabilmektedir.

$$J = \frac{Q}{A}$$

Burada;
Q: Membrandan geçen akı
A: Membranın yüzey alanı

Son denklemden deneysel olarak bulunan akı, yukarıdaki denklemde yerine konulduktan sonra membranın hidrolik direnci hesaplanmış olmaktadır. Var olan çalışmada, hem membranın temiz olmasıyla birlikte distile suyla deneyimler yapılmış hem de çalışma sırasında membranın toplam dirençlerine ulaşılarak belirlenmiştir.

3.5. Aşı Sistemi

Amasya'daki Pakmaya-Amasya kanalizasyon çamuru çürütücüden gelen anaerobik çamur numunesi 1/3 oranında aşılama/petrol atıksuyu karışımı ile doldurularak reaktördeki atıksuya alıştırıldıktan sonra, adaptasyon kapından (Şekil 3.6.) MBR sistemine beslenerek ilave edilmiştir. Aşılanmış çamuru özellikleri Çizelge 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.6. MBR sisteminde hazırlana adaptasyon kapı.

Çizelge 3.4 Aşı çamurunun özellikleri

Parametre	***Birim***	***Konsantrasyon***
KOİ	mg/L	16000
AKM	mg/L	7280
TKM	mg/L	8100
TUKM	mg/L	6800
TN	mg/L	270
TP	mg/L	52
Sülfat	mg/L	36
Klorür	mg/L	101
pH		7.6
Alkalinite	mg $CaCO_3$/L	2450

3.6. İşletim Süreçleri ve Analitik Ölçümleri

MBR sisteminin petrol üretim atıksularının arıtılmasında verimleri irdelenerek optimizasyonu temin edilmiştir. MBR sisteminde kullanılan aşı çamur sistemi Amasya'daki Pakmaya-Amasya tesisinden alınmıştır. Çalışma boyunca biyoreaktör sisteminden alınan numunelerde (Giriş-Çıkış-Reaktör içi) AKM, TAKM, KOİ, TOK, MLSS, MLVSS ve benzeri analizleri sürekli yapılarak tekrarlanmıştır.

3.6.1. Toplam katı madde (TKM), toplam uçucu katı madde (TUKM), ve toplam uçucu olmayan katı madde (TUMKM) tayini

Toplam katı madde tayini amacıyla her bir numune için 3 kroze hazırlanır. Hazırlanır derken demek ki krozelerin nemi giderilmesi için etüve 15dk bırakılıp, çıkarıldıktan sonra desikatöre 10dk konularak soğutulması sağlanır. Şimdi her bir numune şişesinden 10'ar ml alınıp boş krozelere eklenir ve etüvde 120dk süre ve 105°C ile bırakılır. (Mutlaka krozeler eklemenin öncesi ve sonrasında tartılması gerekir). Krozeler etüvden çıkarılıp desikatöre oda sıcaklığına dek verilerek 10dk sonra teraziye konularak tartılır ve böylece sıvılar buharlaştırıldıktan sonra toplam katı madde hesaplanması sağlanmış olunur. Sonrasında aynı krozeler toplam organik madde ve kül tayini için kül fırını (550°C + 45dk) vasıtasıyla organik maddenin tam olarak yakılması sağlanmaktadır. Aynı yöntemle kül fırınından çıkarılan krozeler 10dk desikatöre konularak soğutulup tartılır. Böylelikle her bir numune için toplam uçucu katı madde ve toplam uçucu olmayan katı maddelerin miktarları tespit edilmektedir.

3.6.2. AKM ve TÇM tayini

İşlenmiş her numune için bir filtre kâğıdı ayrılıp nemi giderilmesi amacıyla etüve 15 dk konulur. Nemi alınan ve temiz olan filtreler tartılarak filtrasyon ünitesi yerleştirilip her kere 20 ml numune filtresinden geçirilip vakum pompa ile filtrelenmesi sağlanır. Islak filtreler pensle alınarak etüve 105°C'de 1 saatlik bırakılıp kurutulur ondan sonra desikatöre konularak soğuduktan sonra yeniden tartılır ve filtrelerin ağırlığındaki artış askıda katı madde AKM değerine işaret eder. Toplam

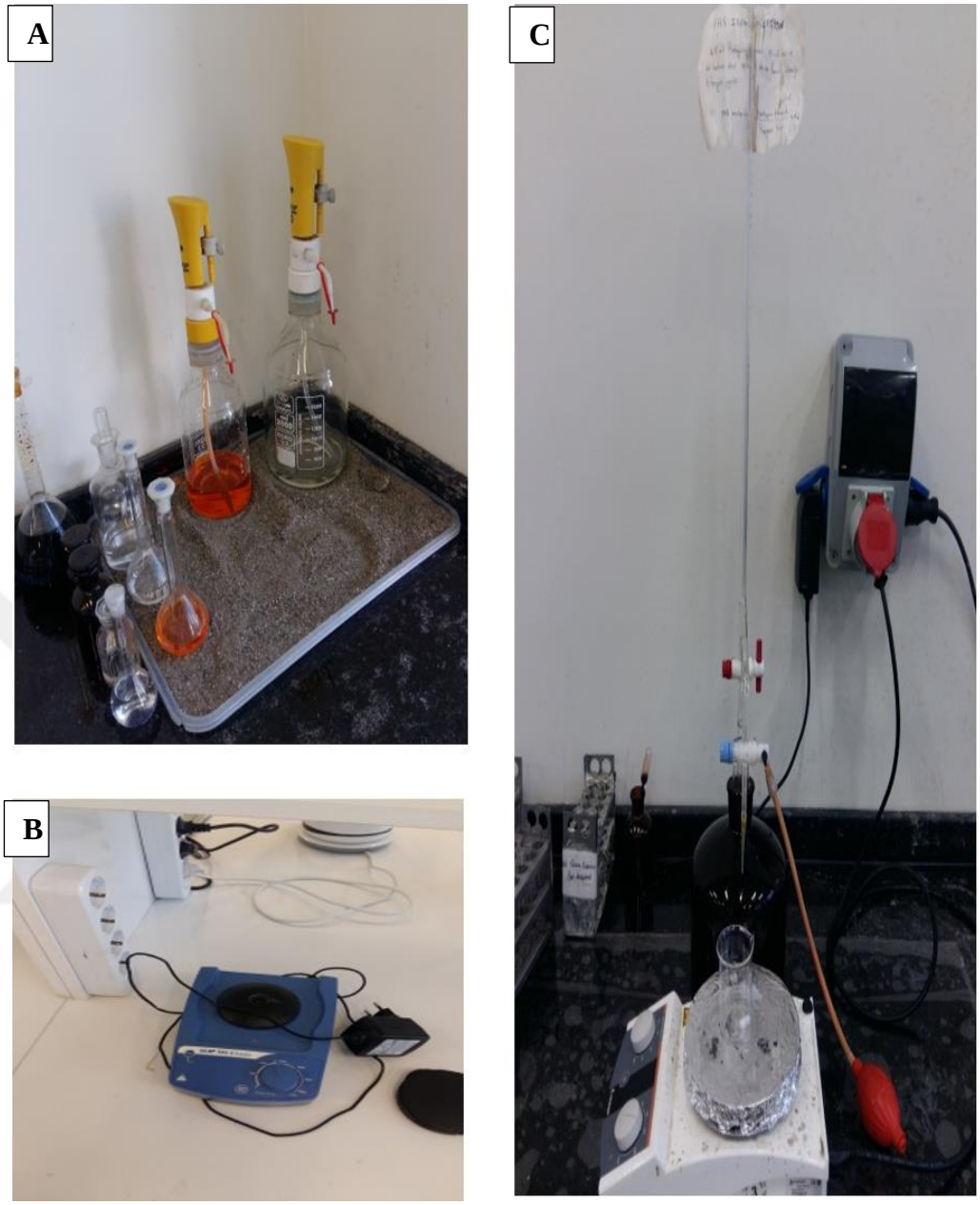
çözünmüş katı madde tayini amacıyla AKM'nin deneyiminden süzüntü su ve filtrelerden geçirilmiş suyun işlenmesiyle birlikte daha önce toplam katı madde tayinini anlatarak yapmış olduğumuz gibi etüv aşamasına kadar ancak toplam çözünmüş katı madde TÇM değerlerine ulaşılıp hesaplanabilmektedir. Eğer uçucu askıda katı madde evreye varılmak istenirse krozelerdeki kalan kalıntılar kül fırını yöntem ile belirtildiği gibi 550°C'de 45dk yakınması gerekecektir.

3.6.3. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) tayini

Boş ve yıkanmış parçalama tüpleri (7 adet; 2 giriş, 2 reaktör, 2 çıkış, 1 şahit numuneleri için) koyulup seyreltilmiş numunelerin (10 kat; 1 ml numune + 9 ml saf su) her birinden 2.5 ml alınıp tüplere boşaltılır ve onun üzerine kimyasal maddeler; (1.5 ml standart potasyum dikromat çözeltisi $K_2Cr_2O_7$ + 3.5ml gümüşlü sülfürik asit Ag_2SO_4) eklenerek tüpler (vortex) ile karıştırıldıktan hemen sonra kapatılıp termoreaktör cihazına (148°c'de 120dk'lık) yerleştirilip bırakılır. Sonrasında çıkarılıp oda sıcaklığına dek (25°c) soğuması bekletilen tüpler manyetik karıştırıcı cihazının üstündeki behere tek tek boşaltılarak üzerine 2 damla ferroin indikatörü damlatıldıktan sonra FAS çözeltisi (demir amonyum sülfat) ile titrasyon süreci devam ederek kiremit kırmızısı rengine ulaşılınca FAS çözeltisinin sarfiyatı okunup tamamlanmaktadır (Şekil 3.7.). KOİ formülü uygulanarak değerleri hesaplanmış olmaktadır.

$$\text{KOİ (mg/l)} = \frac{(a - b) \cdot N \cdot 8 \cdot 1000}{V_{\text{örnek}}}$$

a: Şahidin DAS sarfiyatı (ml)
b: Numunenin DAS sarfiyatı (ml)
N: DAS çözeltisinin normalitesi



Şekil 3.7. KOİ tayini için kullanılan araç ve gereçler; *A. K2Cr2O7 ve Ag2SO4 çözeltisi, B. Vortex' karıştırıcı cihazı, C. FAS çözeltisi ve manyetik blender*.

3.6.4. Alkalinite tayini

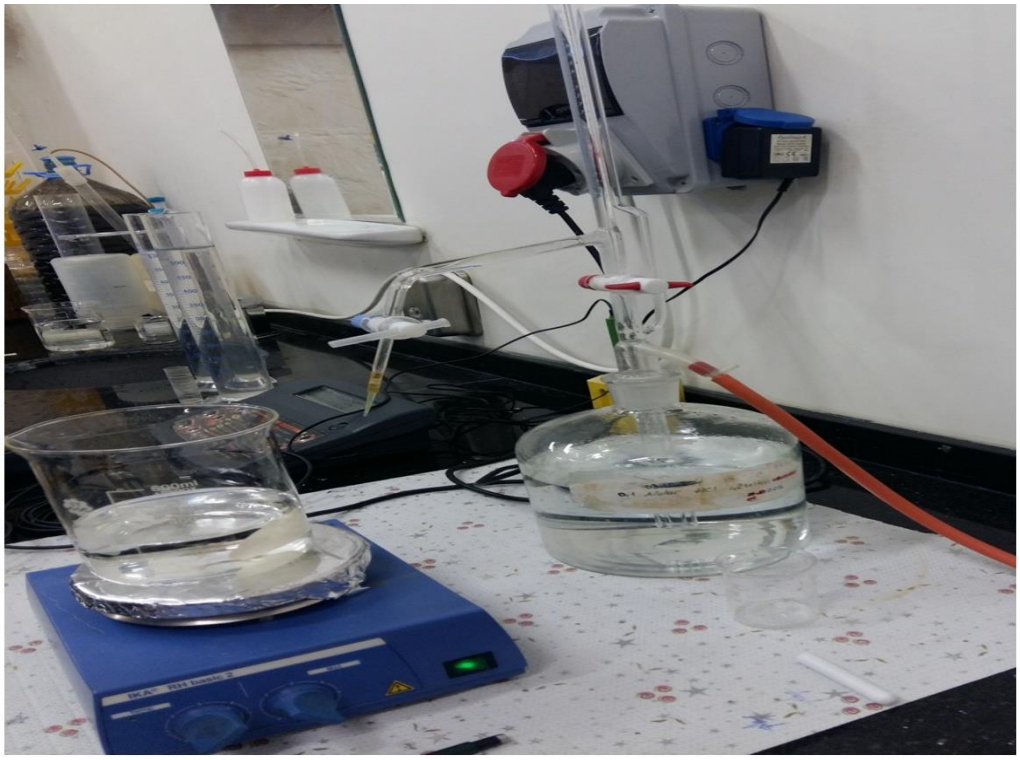
pH dönüm noktaları şöyle tanımlanır: alkalinite ve diğer iyonların içeriklerine bağlı olan toplam alkalinite tespit etme dönüm noktası pH 4.3 ila 4.9 arasında ve fenol fıtalin alkalinitesi pH 8.3 değerinde aranmakta ve standart sülfürik asit 0,1 N H_2SO_4 çözeltisi deneyimde kullanılmaktadır. Deneyin yapılışı ise; numunelerin her birinden 20 ml alınıp içindeki pH metre elektrodu daldırılarak manyetik cihazı

üzerinde konulan behere dökülür ve numunenin pH değeri sabitlendiğinde (1dk bekletilir) H_2SO_4 kimyasal çözeltisi ile indikatörle titrasyon işlemine başlatılıp yukarıdaki bahsedilen dönüm noktasına dek titrasyona devam edilir (genelde pH 4.5'e kadar sürer) ve H_2SO_4 çözeltisinin sarfiyatı okunarak süreç sonuçlandırılır. (Şekil 3.8.).

$$Alkalinite\ (mg\ CaCO_3 / L) = \frac{S\ N\ 50000}{ml\ numune}$$

S: Standart titrasyon çözeltisi sarfiyatı, ml

N: Standart titrasyon çözeltisi normalitesi



Şekil 3.8. Alkalinite tayininde kullanılan gereçler; *standart 0,1N H2SO4 çözeltisi ve manyetik mikser.*

3.6.5. Sülfat tayini

Sülfat tayininde kullanılan cihaz Spectroquant® Pharo 100 cihazı. (Şekil 3.9.). Temiz ve yıkanmış bir beher (balık ile) alınıp içine seyreltilmiş (10 kat veya 20 kat) halinde olan (1ml numune + 9ml saf su / 1ml numune + 19ml saf su) numunelerden

10ml + üzerine SO_4^{-2} tamponundan 2ml alınarak behere dökülür ve manyetik karıştırıcı cihazına konulup çalıştırılır. Spektro fotometre cihazının sıfırlanarak ayarını zapt etme gayesiyle çalıştırılıp kapağı kapalı vaziyetinde çalışılmaya başlatılarak (cihazın yuvaları boş; F2: dalga boyu 420 nm olması gerekir). Sonra bir küvet alınıp içine (numune $+SO_4^{-2}$) çözeltisinden alınarak doldurulduktan sonra spektro fotometre cihazının yuvasına girilip (küvet kurumuş durumunda) iyice yerleştirilip (Sıfırlanma numunesi, Başlat; Blank Zero, Ok) ekrana çıkacak şu değer kalibre ve referans olarak kabul edilerek kaydedilir. Cihaz açılıp küvetin içindeki sıvı behere geri boşaltılır ve $BaCl_2$ kimyasal kutusundan yarım kaşık (laboratuvar kaşığı) alınıp behere verilerek (1dk $BaCl_2$ çözünmesi için bekletilir) çözündükten sonra bir küvet tekrar doldurulup spektro fotometre cihazının yuvasına yerleştirilerek (Start) çıktısı okunur ve okumuş olduğumuz değer Absorbansyon değeridir.

$$Sülfat\ (mg\ SO_4^{-2}/L)\ =\ \frac{(ABS.+0.1293)}{0.0094\times seyreltme\ kat\ sayısı}$$



Şekil 3.9. Sülfat, Toplam N, Toplam P tayinlerinde kullanılan *spektrofotometr Spectroquant® Pharo 100 M* cihazı.

3.6.6. Total azot tayini

Total azot ve total fosfor tayini gayesiyle markalı Spectroquant® Pharo 100 M cihazı ile adlı MERCK hazır azot ve fosfor kitleriyle beraber gelen ve katalogdaki

belirlenen kullanım metoduna uyularak kullanılmıştır. Boş ve iyi şekilde yıkanmış olan bir parçalanma tüpü alınıp içine 10 kat seyreltilmiş halinde (1ml numune + 9ml saf su) numuneden 10 ml konularak N-1K'den 1 ölçek eklendikten sonra (vortex) ile çalkalanıp karıştırılır. Sonrasında N-2K'den 6 damla eklenerek blender ile karıştırılıp termoreaktörde 120°c, 1 saat bırakılıp bekletilir. Termoreaktör cihazından çıkarılıp 10dk soğuması için bekletildikten sonra numunenin tüpü iyice çalkalanıp (bulanıklık gözlenir) soğutulur. Her numune için bir kit şişesi alınıp karşı karşıya yerleştirilerek kapakları açılır ve 1ml numune şişesinden alınıp kit şişesine eklenir (karıştırmadan). Şimdi ise N-3K'den 1ml alınıp kit şişesine eklenip açık turuncu rengine dönüşüne dek çalkalanarak karıştırılır ve 10dk beklenir (Şekil 3.9.). Spektro fotometre cihazına verilmeden önce cihaz bir hazır orijinal kit şişesi ile ayarı sıfırlanarak "Blank Zero" basılıp dalga boyu 505 nm seçilerek kalibre edilirdir. Kitler spekto fotometre yuvarlık yuvaya konulup okunarak ölçülür çıkacak değer Absorbansyon değeridir.

Konsantrasyon (mg N/L) = ABS. × 160

3.6.7. Total fosfor tayini

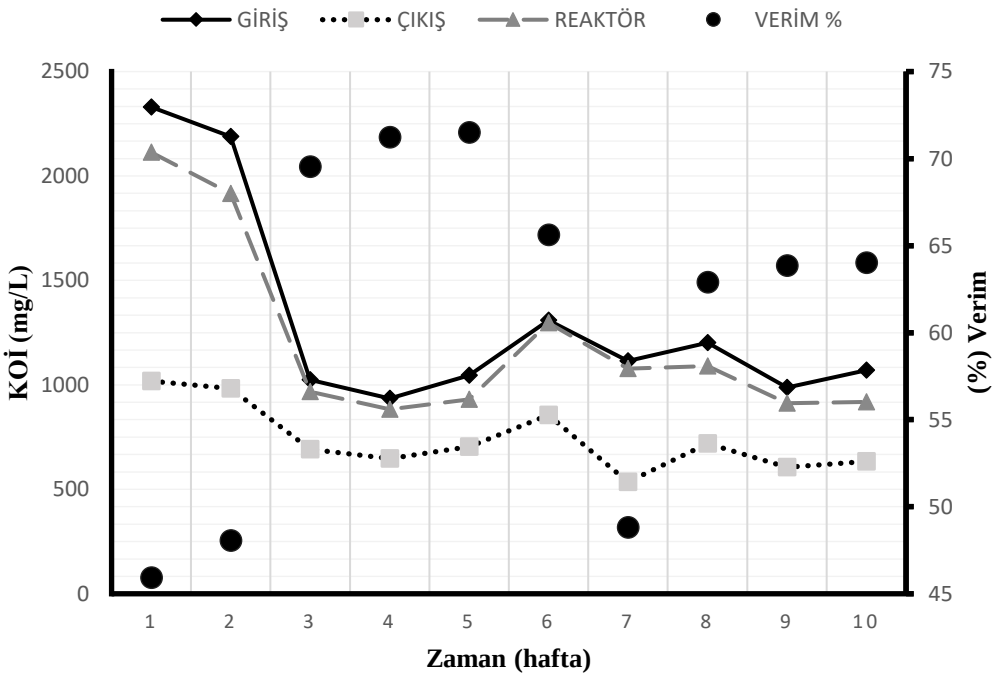
Toplam fosfor tayini için hazır olan TP kitlerinin kullanımı belirtildiğine göre her numunemiz için bir kit şişesi alınarak kapakları açılıp üzerine her numuneden 0,20 ml alınıp ilave edilir. P-1K'den her birine 1 ölçek eklenip kapakları kapatılıp iyice karıştırılır (vortex ile) ve termoreaktör cihazına 120°c, 30dk, verilip bekletilir.
Oda sıcaklığına kader 25°c soğuduktan sonra kapakları açılarak P-2Kden 5 damla üzerine damlatılıp kapakları kapatılıp karıştırılır. P-3K'den 1 ölçek eklenip iyice sallanarak (P-3K tam erime gözlenene kadar) kit şişesi çalkalanıp 5dk bekletilir. Numuneleri ölçmeden önce bir orijinal kit şişesini cihazın yuvasına yerleştirip Spectroquant® cihazın (Şekil 3.9.) sıfırlanmasını sağlamış oluruz (dalga boyu 888nm). Spektro fotometre' de ölçülmüş çıkacak değeri Absorbansyon'nundur.

Konsantrasyon (mg P/L) = ABS. × 27.39

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMALAR

4.1. KOİ Değişimi ve Sürecin Verimi

Membran biyoeaktör sistemi KOİ değeri 935-2330 mg/L arasında değişen petrol üretim atıksuları ile beslenmiştir. Sistemi 70 gün boyunca işletilmiş ve KOİ değerleri analiz edilmiştir (Şekil 4.1.). Reaktör içerisinden alınan numunelerin KOİ değerleri 883-2113 mg/L aralığında değişimi gösterirken, çıkış süzüntü suyunda alınan numunenin KOİ değerleri 535-1018 mg/L aralığında bulunmuştur. Çıkış suyuna ait KOİ değeri ilk iki hafta süresinde yüksek olduğu ve daha sonra düştüğü tespit edilmiştir. Bu artışın nedeni MBR sisteminde uygulanmış olan aşılama sürecidir. Ayrıca bu süreçte bir gaz oluşum veya üretimi gözlenmemiştir. Elde edilmiş analizlerin neticelerine nazaran, membran biyoreaktör sistemi ile yaklaşık %50-70 arasında KOİ giderim verimi sağlanmıştır.

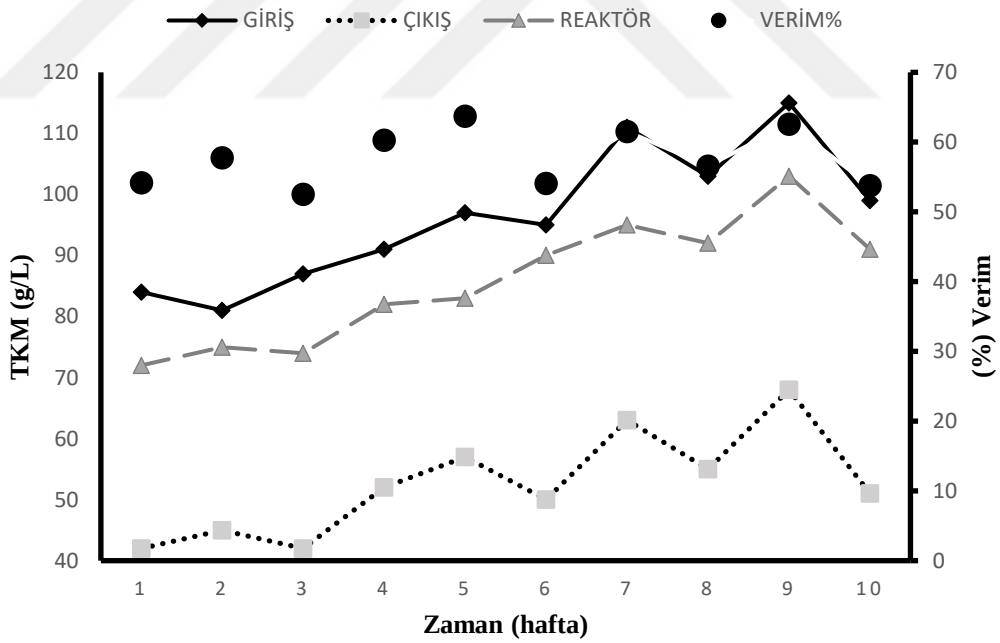


Şekil 4.1. Zamana bağlı KOİ değerleri ve giderim verimliliği

Razavi ve Miri (2015), yaptığı benzer bir çalışmada %82 KOİ giderimi sağlamışlarken, Adams ve arkadaşları (2008), %85 KOİ gideri verimi elde etmişlerdir. Çalışmamızda daha düşük verimi elde edilmiştir. Bu durum atıksuyumuzda yüksek oranda tuzların olması nedeniyle membran kirlenmesinin yoğunluğuna bağlanabilir. Campos ve ark. (2002) yaptıkları bir çalışmada ise bizim verilere benzer giderim verimler belirtmiştir.

4.2. TKM, TUKM, AKM, TÇM Konsantrasyonları

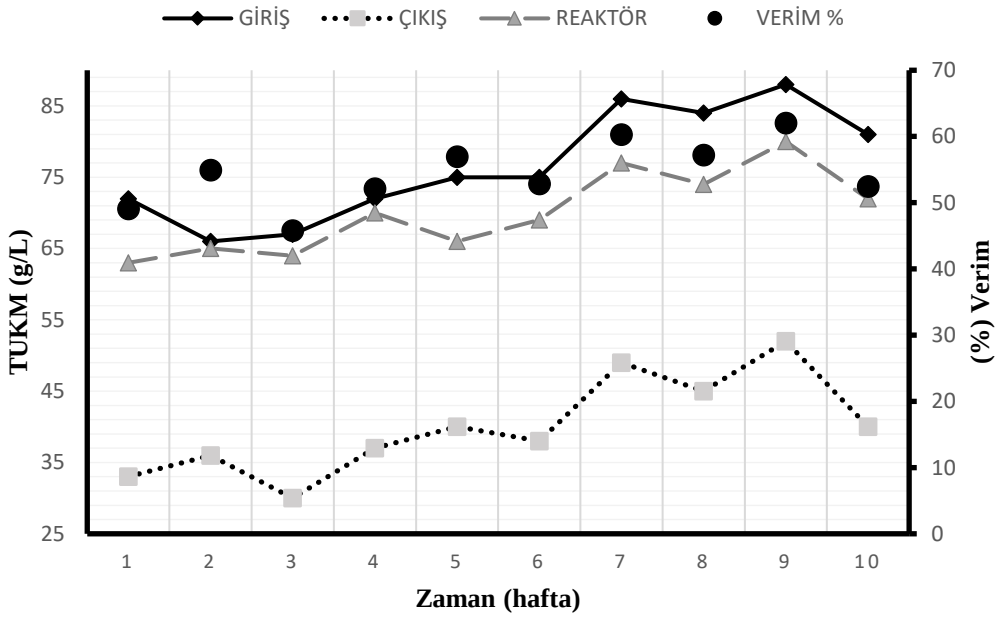
Membran bioreaktör sistemi 70 gün boyunca işletilmiş ve katı maddeler analiz edilmiştir (Şekil 4.2.). Analizler sonucunda TKM giderim değerlerin zaman ile değişimi Şekil 5.2'de belirtilmektedir. Ham atıksu ve MBR sisteminde ölçülmüş olan TKM değerleri 80-115 g/L, 70-103 g/L sırasıyla değişiklikler gösterirken süzüntü çıkış numunelerindeki TKM değerleri 42-63 g/L aralığına düşmüştür.



Şekil 4.2. Zamana bağlı TKM değerleri ve giderim verimliliği

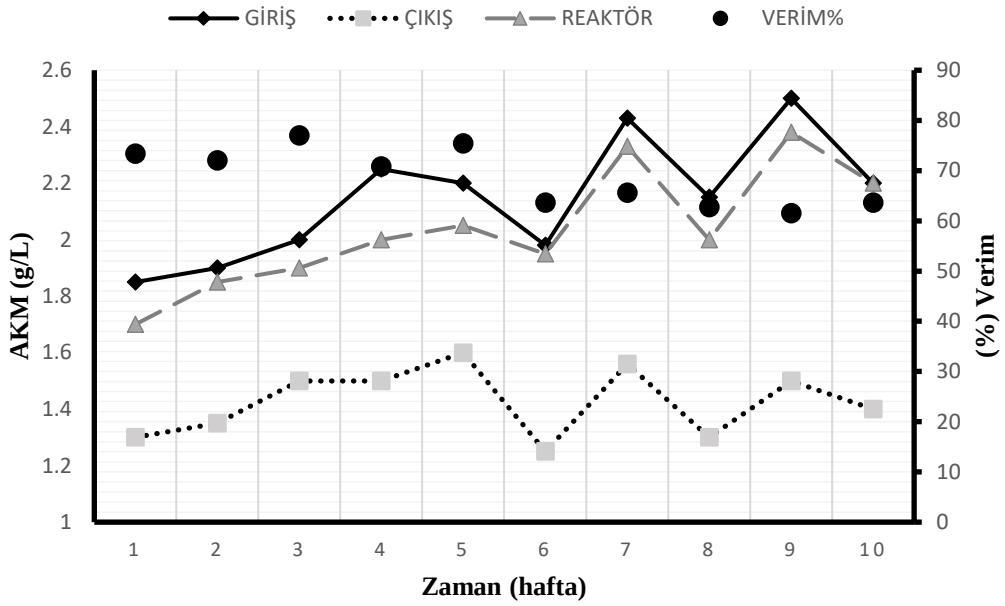
TUKM değeri ise, Şekil 4.3'te gösterildiği gibi zaman ile TUKM değerleri değişmiştir. Yaklaşık TUKM giriş, reaktör numunelerinin analiz sonucu sırasıyla 66-88 g/L, 63-80 g/L arasında iken, çıkış suyunun analiz değerleri 30-52 g/L minimum

konsantrasyon seviyesine düşürülmüştür. MBR sistemi TUKM oranını yükseltirken ve aynı zamanda bakteriyolojik faaliyetleri arıttırırken, membran yüzeyinde kek oluşumuna yol açarak kısa müddette membranın tıkanmasına sebep olmaktadır. TKM, TUKM giderimin oranı sırasıyla %55-70, %50-63 elde edilmiştir.



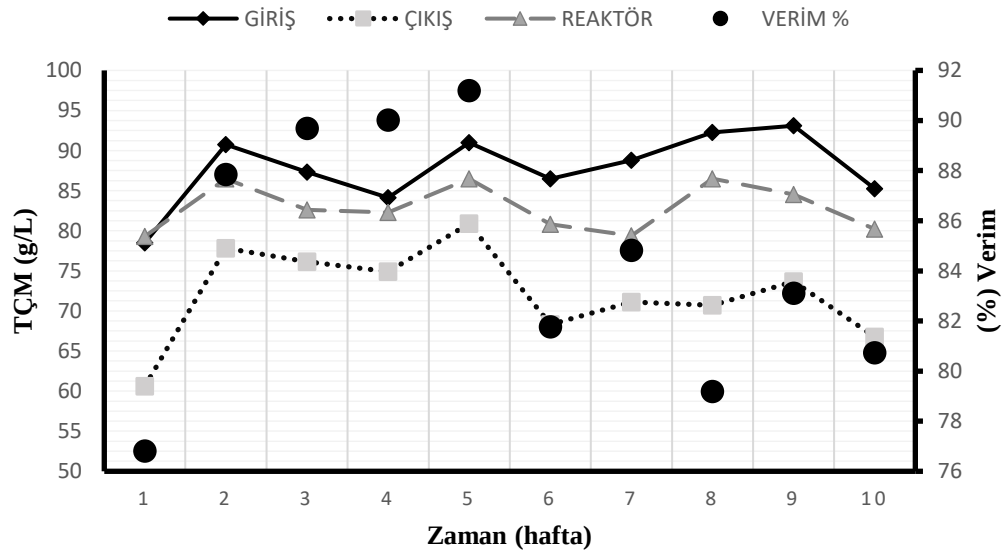
Şekil 4.3. Zamanla ilişkili TUKM değerleri ve giderim verimliliği

Yapılan deneylerde de AKM değerlerinin zaman ile değişimi hesaplanıp sonuçlandırılarak Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Besleme tankından, reaktörün içinden alınan numunelerin tahlil neticelerinin AKM değerleri sırasıyla 1.83-2.45 g/L, 1.7-2.33 g/L değişiklikler verirken, filtre edilmiş çıkış suyu AKM verileri ise 1.25-1.6 g/L aralığına varmıştır.



Şekil 4.4. Zamanla ilişkili AKM değerleri ve giderim verimliliği

Ayrıca yürütülen laboratuvar deneyimlerinde de TÇM konsantrasyonları zamanla değişmesi (Şekil 4.5'te gösterdiği gibi) yer almıştır. Şekle göre, giriş–reaktör atıksularında alınmış numunelerdeki TÇM konsantrasyonları 78-93 g/L, 78-88 g/L sırasıyla seviyelerinde gözlenmişken membran sistemi ile arıtılmış çıkış numunelerinin analiz sonucu 60-77 g/L aralığında izlenerek kaydedilmiştir.

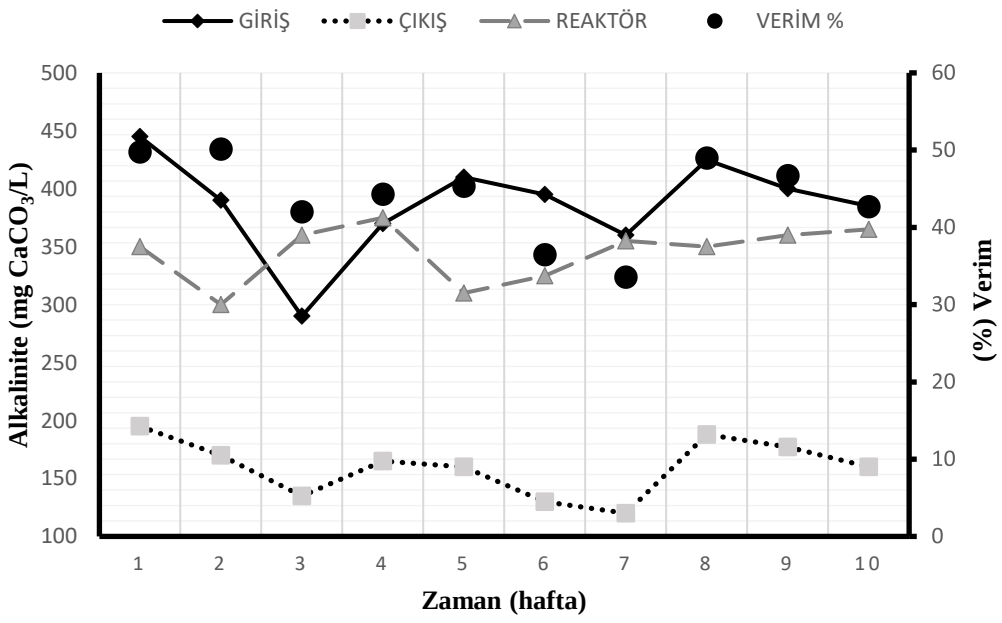


Şekil 4.5. Zamanla alakalı TÇM değerleri ve giderim verimliliği

Süzüntü suyundaki AKM konsantrasyonu oldukça düşüktür ve tüm çalışma koşulları altında MBR sisteminde AKM ve TÇM giderim verimi %65-90 gerçekleşmiştir (Şekil 4.4., Şekil 4.5.). TÇM konsantrasyonunda önemli bir değişim gözlenmiştir. Geçirgenlik içindeki katı maddenin çoğunluğu çözünmüş maddelerden oluşarak meydana gelmiştir. Bu durum, membran filtrelerin neredeyse tüm çözünmüş katıları geçebileceğini göstermektedir. Çözünmüş katı madde giderim verimliliği düşük olması mikrofiltrasyon biyoreaktör sistemiyle çözünmüş maddelerin tamamen süzüntüye geçtiği görülmüştür. Çünkü mikrofiltrasyonlarda çözünmüş tuzlar tutulamamaktadır. Razavi ve Miri (2015), yaptığı benzer bir çalışmada %90 üzerinde katı madde giderimi sağlamışlardır.

4.3. Alkalinite ve pH

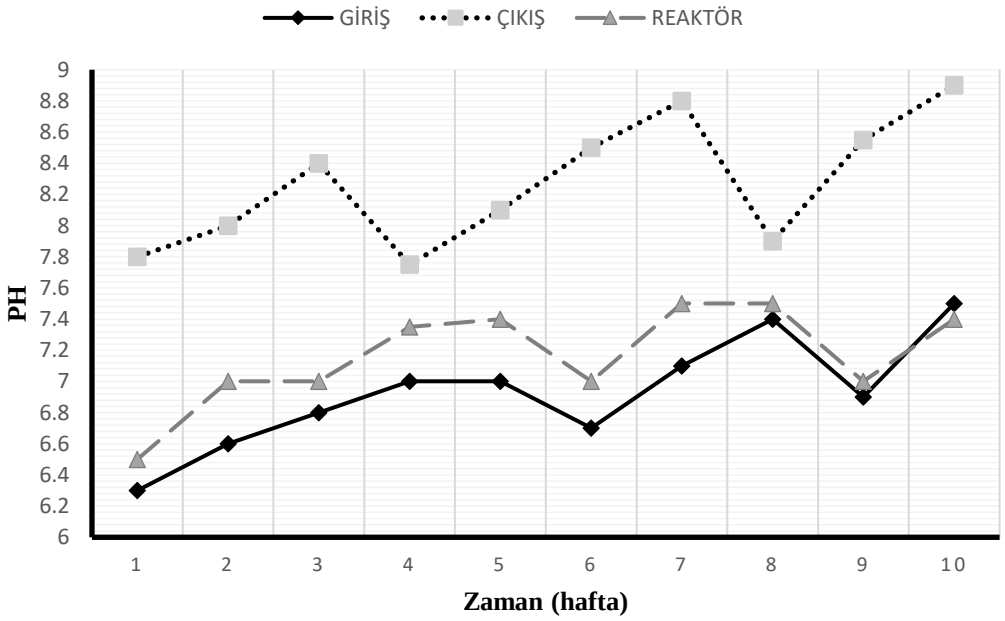
Alkalinite değerlerinin zaman ile değişimi Şekil 4.6'da verilmiştir. Petrol üretim ham atıksularının alkalinite değerleri 290-450 mg $CaCO_3$/L aralığında iken, MBR içinden alınan reaktör numunelerinin alkalinite değerleri 300-390 mg $CaCO_3$/L arasında ölçülmüştür. Reaktör çıkış süzüntü suyunda alkalinite değerleri ise 120-200 mg $CaCO_3$/L aralığında değişim göstermiştir.



Şekil 4.6. Zamana bağlı alkalinite değerlerinin değişimi ve giderme verimliliği

Sistemde %36-50 aralığında alkalinite giderimi sağlanmıştır. Ham atıksudaki alkalinite oluşturan askıda katı maddeler filtrasyonda tutulduğu için bu giderimi sağlamıştır. Nispeten giderimin düşük olmasının sebebi çözünmüş katı madde oranının yüksek olmasıdır.

MBR sisteminin ilk aşamasında giriş ve reaktörün numunelerinde pH 6.5-7.5 civarında izlenirken, zamanla sistem alkalinite üretmeye başlayarak pH değerleri gerek reaktörde gerekse çıkış süzüntü suyunda yükselmiştir. MBR sisteminin çalışma süreci paralel olarak pH değerleri 7.7- 8.9 aralığında kaydedilmiştir (Şekil 4.7.). Bu artışın sebebi, anaerobik ayrışma etkinliklerinin geçekleşmiş olmasıdır. Ayrıca reaktör sisteminde oluşan uçucu zayıf asitlerin miktarına nispeten alkali maddelerin daha yüksek olmasından kaynaklanmıştır.

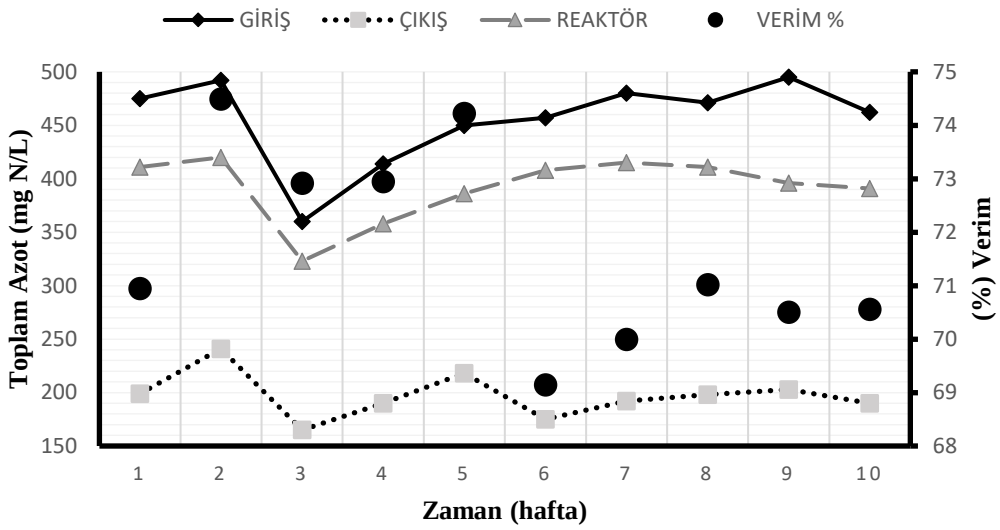


Şekil 4.7. Zamana bağlı pH değerlerinin değişimi

4.4. Toplam Azot ve Toplam Fosfor

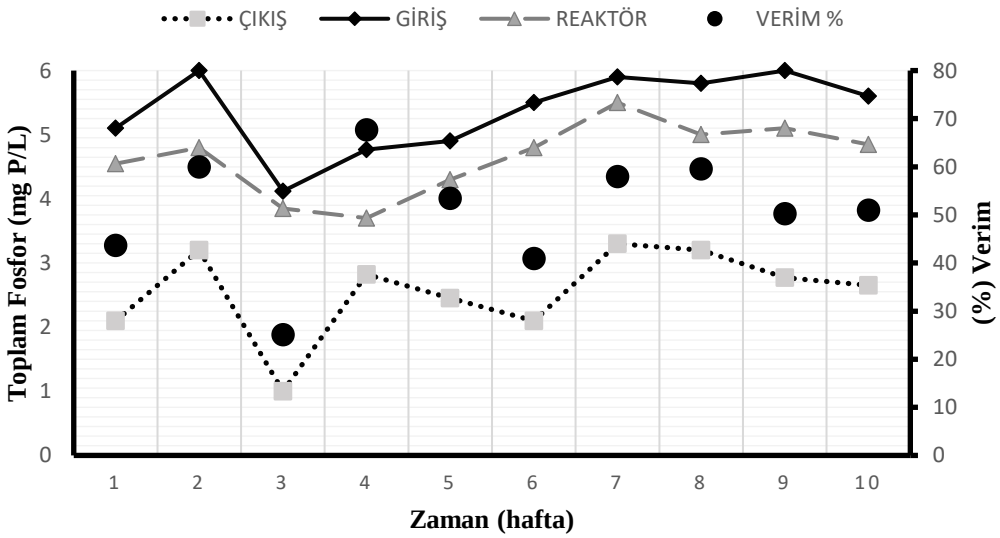
Petrol üretim atıksularının TN başlangıç değerleri giriş, reaktör için sırası ile 360-495 mg N/L, 350-425 mg N/L aralığında bulunurken, MBR sistemindeki HF-membrandan geçirilen çıkış numunesinin TN değerleri ise 165-240 mg N/L aralıkta

ölçülmüştür. Sistemin TN giderimin verimi yaklaşık %70'lik giderim verimliliği sağlanmıştır (Şekil 4.8.).



Şekil 4.8. Zaman ile toplam azot değerlerinin değişimi ve giderimin verimliliği

Sistemin aynı çalışma periyodu süresince kullanılan petrol üretim atıksularının giriş-reaktör numunesinde TP değerleri sırasıyla 4-6 mg P/L, 3.5-5 mg P/L aralığında değişirken, sistemin süzüntü suyunda ise 1-3 mg P/L değerleri tespit edilmiştir. Sistemin TP giderimin verimliliği %40-60 aralığında elde edilmiştir (Şekil 4.9.).

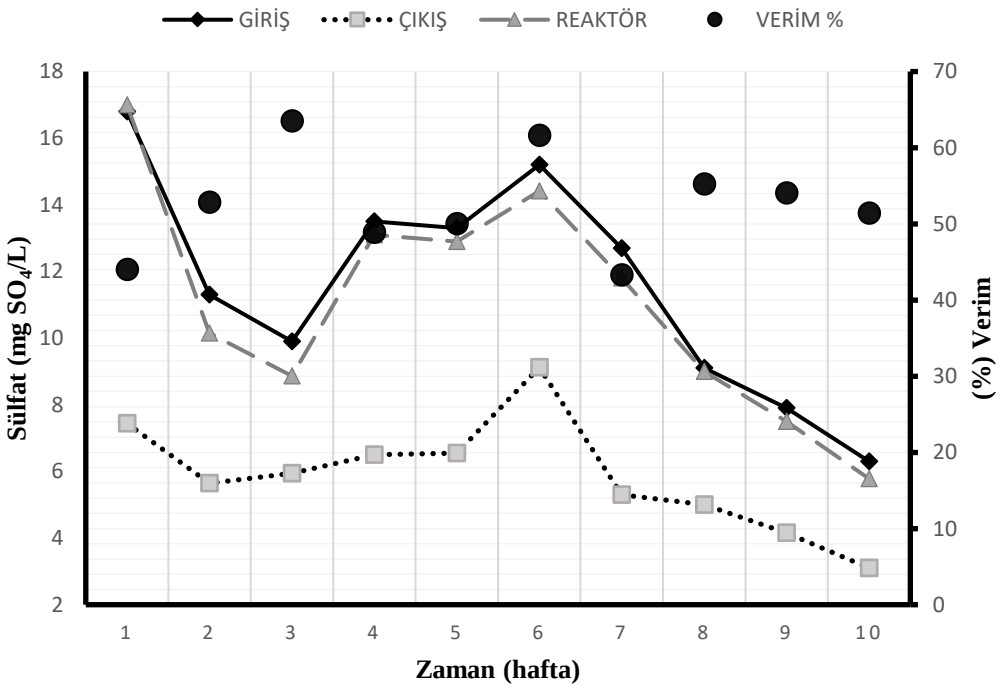


Şekil 4.9. Zaman ile toplam fosfor değerlerinin değişimi ve giderimin verimliliği

Sistemde TP'nin düşük konsantrasyonu olduğunun sebebi şöyle, MBR sisteminde kullanılan atıksuda mikroorganizma çeşitleri olduğu ve onun çoğalması ve aktivitesinin sürdürülüp sağlanması için bazı maddelere ihtiyacı olduğu ve fosfor o maddelerinden biri olduğundan dolayı TP oranı atıksuyunun giriş, çıkış ve reaktöründe azaltılmasına neden olabilmektedir.

4.5. Sülfat Değerlerinin Zaman ile Değişimi

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi deneysel çalışmalarda kullanılan petrol üretim atıksuyu sülfat konsantrasyonunun miktarı oldukça az olduğunu göstermektedir. Atıksuyunun başlangıç karakterizasyonu hem girişten hem de reaktör içinden alınıp analiz edilen numunelerin sülfat değerleri zamanla sırası ile 6-16 mg $SO4^{-2}$/L, 5-17 mg SO_4^{-2}/L aralığında belirtilirken, çıkış değerleri ise 5-9 mg SO_4^{-2}/L aralığı neticesine ulaşılmıştır. MBR sisteminde 70 günlük işletme boyunca süzüntü suyundaki sülfat giderim oranı %45-60 kaydedilmiştir.

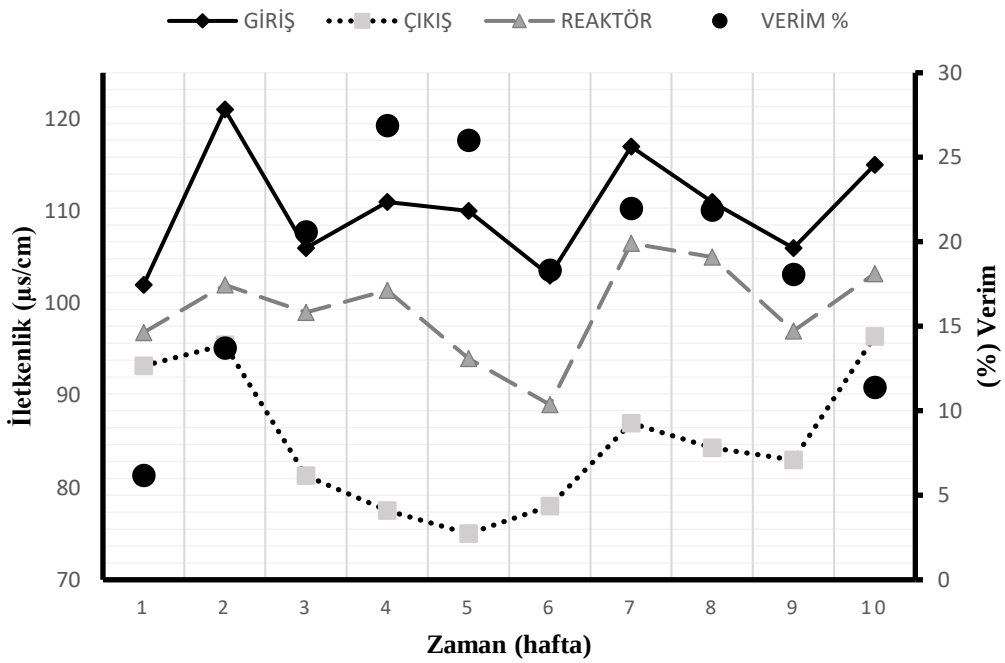


Şekil 4.10. Zaman ile sülfat değerlerinin değişiklikleri ve giderimin verimliliği.

Sülfat konsantrasyonları sistemde dikkate alındığında, izlenen düşük miktarı, sülfatın anaerobik ortamda olması sülfat indirgeyen bakteriler tarafından organik maddenin bir kısmının sülfat indirgenmesi aşamasında kullanılmasına yol açarak sülfatın sülfat indirgeyen bakterilerce elektron alıcı olarak kullanılıp şu bakterilerin anaerobik solunum yapabilme niteliğinin olduğu anlaşılmaktadır.

4.6. İletkenlik

Karakterizasyon çalışmaları kapsamında petrol üretim atıksularının iletkenlik değerlerini yansıtan yetmiş günlük analizlerin sonuçları Şekil 4.11'de verilmektedir. Ham atıksuyunun iletkenlik değerleri 100-120 (µs/cm) arasında ölçülmüştür. MBR sisteminde iletkenlik değerleri 90-106 (µs/cm) aralığı gösterilirken, HF-membran çıkış süzüntü suyu iletkenlik değerleri aralığı ise 75-96 (µs/cm) kaydedilmiştir. Sistemde %9-22 ile giderim verimi sağlanmıştır. İletkenliğe sebep olan tuzların büyük bir kısmı çözünmüş olduğundan membrandan geçmiştir. Bu nedenle iletkenlik giderim verimliği daha düşük elde edilmiştir.

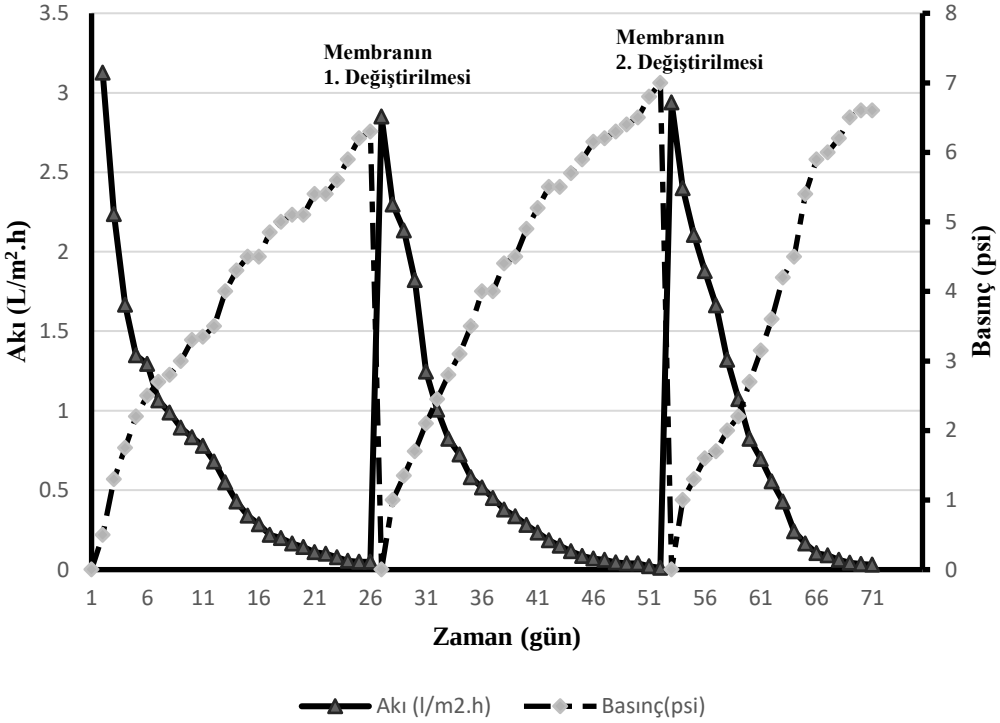


Şekil 4.11. Zamana bağlı iletkenlik değerlerinin değişimi ve giderimin verimliliği

Genel olarak iletkenlik değeri ile atıksu muhtevasındaki çözünmüş katı madde ÇKM ve tuzluluk konsantrasyonu arasında doğru ilişki söz konusudur. İlk iki hafta hariç, önemli tavırda azalma eğilimi meydana gelip, büyük bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir.

4.7. Akı ve Trans Membran Basıncı

Membran biyoreaktör sisteminin akı ve trans membran basıncının ölçümünün neticeleri Şekil 4.12'de gösterilmektedir.



Şekil 4.12. Zaman ile ilişkili akı ve trans membran basıncının değişen değerleri

Reaktör sisteminde akı başlangıçta 3,12 L/m^2.h iken, azalarak 26. gününde sıfıra yaklaşmıştır. Akı azalışının paralel olarak trans membran basıncı artış göstermiştir. Atık sudaki kirletici bileşenler özellikle askıda katı maddeler membran kirliliğine neden olarak süzüntü suyu akısını azaltmıştır. 26. günde membran değiştirilerek ham su beslenmiş benzer durum tekrarlanmıştır. Süreç içerisinde iki kez membran değiştirilmiş, akı ve trans membran davranışı aynı özellikle

tekrarlanmıştır. Membran yüzeyinde kek oluşumu gözlenmiş ve kısa sürede kirlenmiştir (Şekil 4.13.).



Şekil 4.13. MBR sisteminde kullanılan membran kirlenmesi

Ayrıca membranın her değiştirildiğinde ilk üç-dört gün içinde dramatik akı azalışı gözlenmiştir. Bunun nedeni çoğu membranın gözenekleri süratle partikül bileşenler ile doldurulup tıkanmış olmaya başlandığı belirtilmektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, gerçek petrol üretimi atıksuyu arıtımak için MF membran biyoreaktörün kullanılmıştır. Bir batık MBR sistemi tasarlanmış ve biyoreaktöre Batman petrol üretim sahasından alınan atıksu beslenmiştir. MBR sistemi 70 gün boyunca işletilmiştir. KOİ, katılar, pH, alkalinite, TP, TN, sülfat, iletkenlik, akı ve trans-membran basınç (TMP) parametrelerinin deneysel değerleri periyodik olarak ölçülmüştür. Sonuç, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), katılar (TS, MLVSS, SS, TDS), alkalinite, TP, TN ve sülfat, ortalama giderim verimliliklerinin sırasıyla %65, %60, %58, %55, %82, %50, %72, %63 ve %59'a ulaştığını göstermiştir. Ayrıca, pH ve iletkenlik değerleri için sonuçlar sırasıyla (7.7-8.9), (75-96 µs/cm) aralığında elde edilmiştir. Ayrıca yağ-gres giderimi %75-80 oranında giderilmiştir.

Bu çalışma sonucunda petrol üretim sahalarından alınan atıksuların MF-MBR ile arıtılabileceği, ancak ileri bir arıtma için yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu durumda söz konusu sisteme müteakiben UF vb. membran proseslerin kullanılması durumunda yüksek kalitede su elde edilebileceği anlaşılmaktadır.

5.2. Öneriler

Aşağıdaki öneriler, sonuçlara dayalı olarak yapılabilir.

Çeşitli avantajlara sahip olan membran teknolojisi, geleneksel teknolojilerin yerini alarak birçok su kalitesi gereksinimlerini karşılamak için üretilen su arıtımında giderek daha fazla kullanılmaktadır. Bununla birlikte, kirlenme ve membren tıkanması, bu uygulamada kontrol edilmesi gereken membran proseslerinin önemli bir dezavantajıdır. Bu sorunu çözmek için uygun bir temizleme prosedürü seçmek ve kirlenme önleyici özelliği olan bir membran kullanmak gibi çeşitli stratejiler yürütülmüştür.

Üretilen su hidrokarbonlar içerdiğinden, inorganik membran gibi kimyasal olarak stabil bir membran, membran bozulmasını önlemek için birkaç çalışma önerilmiştir. Bu stabilite, sert bir kimyasal temizlik ile daha iyi bir membran re-jenerasyonu elde etmek için de önemlidir. Ancak en ucuz ve en verimli inorganik membrana ihtiyaç duyulabilirdir.

Yeni membranlar (örneğin, yüksek sıcaklıkta polimerik membranlar, aşındırılmış blok kopolimerler, akuaporin, grafen, vb.) ticari membranlara kıyasla performansta bir adım değişikliği sağlayabilmektedir. Yeni membran teknolojileri (örneğin, seramik membranlar, membran distilasyon, ileri ozmoz, basınç geciktirilmiş ozmoz, hidrofobik membran kontaktör ve iletkenleri, vb.) özel amaçlı uygulamalar için uygun olabilmektedir.

İyon uzaklaştırma gerekliyse, çıkarılması gereken iyon türlerini de dikkate almak önemlidir. Membran süreçleri çoğunlukla ikili değerlik iyonları tek değerlikli iyonlardan daha büyük ölçüde ortadan kaldırmakta, bu da sodyum adsorpsiyon oranını daha yüksek hale getirebilmekte ve suyu sulama suyu veya yüzey deşarjı olarak faydalı kullanım için daha az uygun hale getirebilmektedir. Üretilen sudan TDS'nin uzaklaştırılması için RO operasyonunun uygulanmasını değerlendirmek gayesiyle daha fazla RO membranı test edilmelidir.

Ulusal ve uluslararası düzenlemeler (USEPA 1993, SEMARNAT 2003) bu tür suları toksik olarak kabul edildiğinden dolayı alıcı vasatlara boşaltılmaları için yalnızca izin verilen maksimum sınırlar belirlenir ve özelliklerine göre üretilen sular, evsel, endüstriyel ve tarımsal sektörlerde kullanım potansiyeline sahiptir. Bununla birlikte, bu tür suları üretken faaliyetlere dâhil etmeden önce belirli yerler ve durumlar için geçerli kurallara göre karakterize etmek önemlidir.

İncelenen referansların çoğunda, üretilen su kalitesini ve onunla temas halinde olan organizmaları karakterize etmek için yetersiz sayıda değişken kullanılmıştır. Mevcut bilgiler, üretilen suyun tarım, hayvancılık ve ormancılıkta kullanılma potansiyeline sahip olduğunu, ancak olası çevresel etkisi bilinmediğini gösterir.

Üretilen sular mahsulleri sulamak için kullanılmış olsa da bunların bitkiler, hayvanlar, mikroorganizmalar ve tüm ekosistem üzerindeki etkileri hakkında sınırlı bilgi mevcuttur. Bu nedenle, bu tür sulara maruz kalan organizmaların tepkisini analiz etmek için deneyler yapılması önerilmektedir.

Son olarak, üretilen suyun içilebilir şekilde yeniden kullanımı, diğer atıksu türlerine benzer zorluklarla karşı karşıyadır. Evsel atıksuyun yeniden kullanımında olduğu gibi en büyük engel muhtemelen halkın kabulüdür. Mevcut teknolojilerin mevcut içme suyu standartlarını karşıladığı gösterilmiş olsa da (Fakhru'l-Razı ve ark. 2009; Xu ve ark. 2008), bilinmeyen toksik etkiler veya bilinmeyen toksik bileşiklerle ilgili endişeler söz konusudur. Kimyasal karışımların insan sağlığı üzerindeki etkisi daha iyi anlaşılana kadar, toksik bileşikler arasındaki potansiyel sinerji ve arıtılmış üretilmiş sudaki tespit edilemeyen toksik bileşikler olasılığı konusundaki endişeleri gidermek için toksisite deneyleri gereklidir.

Üretilen su özelliklerinin değişkenliği göz önüne alındığında, amaca uygun arıtmanın kullanılabilmesini sağlamak için çeşitli teknolojilerden oluşan bir tahkikat geliştirilmesi gerekmektedir. Genel olarak, her membran türü benzersiz özellikler sunduğu ve farklı parametreleri optimize ettiği için hala mükemmel bir membran yoktur. Sektörün ihtiyaçlarını yüksek verimlilik ve düşük maliyetle karşılayacak bir membran arayışı devam etmekte, akı düşüşü, petrol endüstrisinde büyük ölçekli membran teknolojisinin uygulanmasını engelleyen en önemli dezavantajlardan biridir.

KAYNAKLAR

ABADI, S. R. H., SEBZARI, M. R., HEMATI, M., REKABDAR, F. and MOHAMMADI, T., 2011. Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater. *Desalination. 265:* 222-228.

ABAS, N., KALAIR, A., and KHAN, N., 2015. Review of fossil fuels and future energy technologies. Futures, 69: 31–49.

ABBASI, M., SEBZARI, M. R., SALAHI, A. and MIRZA, B., 2012. Modeling of Membrane Fouling and Flux Decline in Microfiltration of Oily Wastewater Using Ceramic Membranes. Chemical Engineering Communications. 199: 78-93.

ABDELWAHAB, O., AMIN, N.K., EL-ASHTOUKHY, E.S.Z., 2009. Electro chemical removal of phenol from oil refinery wastewater. J. Hazard. Mater., 163: 711–716.

ADAMS, M., CAMPBELL, I., ROBERTSON, P.K.J., 2008. Novel photocatalytic reactor development for removal of hydrocarbons from Water, International J Photoenergy 2008; (Article ID 674537): 1–7.

ADHAM, S., 2015. Desalination Needs and Opportunities in the Oil & Gas Industry, Keynote Speech at International Conference on Emerging Water Desalination Technologies in Municipal and Industrial Applications, NWRI-Desaltech, San Diego, USA.

AL ZAROONI, M., ELSHORBAGY, W., 2006. Characterization and assessment of Al Ruwais refinery wastewater. J. Hazard. Mater., 136: 398–405.

ALLEY, B., BEEBE, A., JR, J. R., and CASTLE, J. W., 2011. Chemical and physical characterization of produced water from conventional and unconventional fossil fuel resources. Chemosphere, 85: 74–82.

ALSALHY, Q. F., ALMUKHTAR, R. S., ALANI, H. A., 2016. Oil Refinery Wastewater Treatment by Using Membrane Bioreactor (MBR), Arab J Sci Eng, 41:2439–2452 DOI 10.1007/s13369-015-1881-9.

ALTAS, L., BÜYÜKGÜNGÖR, H., 2008. Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation. J. Hazard. Mater., 153: 462–469.

ALZAHRANI, S., MOHAMMAD, A.W., 2014. Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: a review. J. Water Process Eng., 41:07–133.

ANDRADE, V.T., ANDRADE, B.G., COSTA, B.R., 2010. Toxicity assessment of oil field produced water treated by evaporative processes to produce water to irrigation. Water Sci Technol.;62(3):693-700.

ASHAGHI, K. S., EBRAHIMI, M. and CZERMAK, P., 2007. Ceramic Ultra- and Nanofiltration Membranes for Oilfield Produced Water Treatment: A Mini Review. The Open Environmental Journal. 1: 1-8.

ATTIOGBE, F.K., GLOVER-AMENGOR, M., NYADZIEHE, K.T., 2007. Correlating biochemical and chemical oxygen demand of effluents case study of selected industries in Kumasi, Ghana. W. Afr. J. Appl. Ecol. 11, 110–118.

BAKER, R. W., 2004. Membrane Technology and Applications, Second Edition. England: John Wiley & Sons, Ltd.

BERTNESS, T.A. and LIPOMA, S.P., 1986. US Patent No. 4,877,536. Method of Treating Saline Water.

BIRKLE, P., MARTÍNEZ, B. G. and MILLAND, C. P., 2009. Origin and evolution of formation water at the Jujo- Tecominoacán oil reservoir, Gulf of Mexico. Part 1: chemical evolution and water-rock interaction. Appl. Geochem., 24: 543-554.

BOSTICK, D.T., LUO, H., HINDMARSH, H., 2002. Characterization of Soluble in Produced Water. Oak Ridge National Laboratory, https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc740840/m2/1/high_res_d/81431.pdf, Online:03-07-2017.

BOYSEN, J. and BOYSEN, D., 2008. The Freeze-Thaw/Evaporation (FTE) process for produced water treatment, disposal and beneficial uses. Available: http://ipec.utulsa.edu/Conf2008/Manuscripts%20&%20presentations%20received/Boysen_37_FreezeThaw.pdf.

British Petroleum, BP energy outlook energy 2017, BP Stat. Rev. World Energy, 52 :2017, http://dx.doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004.

BUCKLES, J., KULJIAN, A., OLMSTEAD, K., and HESTER, S. 2004. Full-Scale Treatment of a Petroleum Industry's Wastewater Using an Immersed Membrane Biological Reactor. presented at WEFTEC® 2004, October: 2-6, 2004.

BURCHI, S. and MECHLEM, K., 2005. Groundwater in international law: compilation of treaties and other legal instruments. Legislative Study no 86. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome, Italy, 181 pp.

BURKLIN, C. E., 1977. Revision of Emission Factors for Petroleum Refining. U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, October. EPA-450/3-77-030.

ÇAKMAKCI, M., KAYAALP, N., KOYUNCU, I.,2008. Desalination of produced water from oil production fields by membrane processes. Desalination., 222(13):176-37786.

CAMPOS, J.C., BORGES, R.M.H., OLIVEIRA FILHO, A.M., NOBREGA, R., SANT'ANNA G.L., WATER RES., 36, 95 (2002).

CHA, Z., LIN, C. F., CHENG, C. J., and HONG, P. K., 2010. Removal of oil and oil sheen from produced water by pressure assisted ozonation and sand filtration, Chemosphere, 78: 583–590.

CHAPMAN, E. C., CAPO, R. C., STEWART, B. W., KIRBY, C. S., HAMMACK§, K. T., and EDENBORN§, H. M., 2012. Geochemical and strontium isotope characterization of produced waters from Marcellus shale natural gas extraction. Environ. Sci. Technol., 46: 3545–3553.

CHEN, J., OLLIS, D.F., RULKENS, W.H., BRUNIN, H., 1999. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO2 and metallized TiO2 suspensions. part (ii): photocatalytic mechanisms. Water Res., 33: 669–676.

CHON, K., KIM, S. J., MOON, J. and CHO, J., 2012. Combined coagulation-disk filtration process as a pretreatment of ultrafiltration and reverse osmosis membrane for wastewater reclamation: An autopsy study of a pilot plant. Water Research. 46: 1803-1816.

CODAY, B.D., XU, P., BEAUDRY, E.G., HERRON, J., LAMPI, K., HANCOCK, N.T., CATH, T.Y., 2014. The sweet spot of forward osmosis: treatment of

produced water, drilling wastewater, and other complex and difficult liquid streams. Desalination,333: 23–35.

COELHO, A., CASTRO, A.V., DEZOTTI, M., SANT'ANNA, J.R., 2006. Treatment of petroleum refinery sour water by advanced oxidation processes. J. Hazard. Mater., 137: 178–184.

CONAGUA, 2012. Agua en el mundo. Comisión Nacional del Agua.[online] http://www.conagua.gob.mx/Contenido.aspx?n1=3&n2=60&n3=87&n4=3719/02/16.

CUI, J., ZHANG, X., LIU, H., LIU, S. and YEUNG, K. L., 2008. Preparation and application of zeolite/ceramic microfiltration membranes for treatment of oil Contaminated water. Journal of Membrane Science. 325: 420-426.

DAL FERRO, B. and SMITH, M., 2007. Global onshore and offshore water production. Oil & Gas Review, OTC Edition.

DENG, S., YU, G., JIANG, Z., ZHANG, R. and TING, Y. P., 2005. Destabilization of oil droplets in produced water from ASP flooding. Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects., 252: 113-119.

DIYA'UDDEEN, B.H., DAUD, W.M.A.W., ABDUL AZIZ, A.R., 2011.Treatment technologies for petroleum refinery effluents: areview. Process Saf. Environ. Prot., 89: 95–105.

DOGGETT, T., RASCOE, A., 2009. Global Energy Demand. Seen up Percent by 44 2030.http://www.reuters.com/articles/GCAGreenBusiness/idUSN2719528620090527 accessed 17.09.09.

DORES, R., HUSSAIN, A., KATEBAH, M., ADHAM, S., 2012.Using advanced water treatment technologies to treat produced water from the petroleum industry. SPE Int. Prod. Oper. Conf., Doha, Qatar.

EKINS, P., VANNER, R., FIREBRACE, J., 2007. J. Clean. Prod., 15: 1302–1315.

EL-NAAS, M.H., AL-ZUHAIR, S., AL-LOBANEY, A., MAKHLOUF, S., 2009B. Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. J. Environ. Manage., 91: 180–185.

FAKHRU'L-RAZI, A., PENDASHTEH, A., ABDULLAH, L.C., 2009. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. J Hazard Mater; 170:530–51.

FAO, 2005. Optimización de la humedad del suelo para la producción vegetal. Hidrología, arquitectura del suelo y movimiento del agua. Food and AgricultureOrganization of the United Nations. [Online]. http://ftp.fao.org/docrep/fao/008/y4690s/y4690s00.pdf 19/02/16.

FAO, 2014. La labor de la FAO en el agua. Food and Agriculture Organization. [Online]. http://www.fao.org/water/es/19/02/16.

FILLO, J.P., EVANS, J.M., 1990. American Gas Association Operation Section Proceedings, pp.448–459.

GAZALI, A.K. ET AL., 2017 Journal of Engineering (IOSRJEN), 7(6), pp.22–29.

GOMES, MPS., ROSSI, CGFT., SCATENA, JRH., ET AL., 2009. Obtaining isotherms of oil adsorption 397 Croton cajucara encapsulated in a microemulsion system containing OCS as surfactant. Congresso Brasileiro de Química, Natal, Brazil.

GUERRA, K., DAHM, K., DUNDORF, S., 2011. Oil and Gas Produced Water Management and Beneficial Use in the Western United States. Science and Technology Program Report, p. 157.

HE, Y. and JIANG, ZW., 2008. Technology review: treating oilfield wastewater. Filtr Sep; 45:14–6.

HOUCINE, M., 2013. Solution for heavy metals decontamination in produced water/ case study in southern Tunisia. In: SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production. Society of Petroleum Engineers. http://doi.org/10.2118/74003-MS.

Hydrocyclone Primary Separation 2013. [Online]. Available from: http://prosep.com/solutions/water/primary-separation/hydrocyclone/

IGUNNU, E.T., CHEN, G.Z., 2012. Produced water treatment technologies. Int. J. Low Carbon Technol., 9: 157–177.

ISEHUNWA, S., and ONOVAE, S., 2011. Journal of Engineering & Applied Sciences, 6 (8), 66-71.

JACOBS, R.P.M.W., GRANT, R.O.H., KWANT, J., MARQUENIE, J.M., MENTZER, E., 1992 Environmental Science Research, 46, pp. 13–22.

JOHNSON, B. M., KANAGY, L. E., RODGERS, J. H. J.R., Castle, J.W., 2008. Water Air Soil Pollution, 191: pp. 33–54.

JUDD, S. and JEFFERSON, B., 2003. Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Reuse. Oxford: Elsevier Advanced Technology.

KARGARI, A., and SHIRAZI, M. M. A., 2014C. Application of membrane separation technology for oil and gas produced water treatment, in: Advances in Petroleum Engineering (Volume 1: Refining), Studium Press LLC, USA.

KAVITHA, V., PALANIVELU, K., 2004. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. Chemosphere, 55: 1235–1243.

KHATIB, Z. and VERBEEK, P., 2003. Water to value - produced water management for sustainable field development of mature and green fields. J. Petrol. Technol., 55: 26-28. DOI: 10.2118/0103-0026-JPT.

KNUDSEN, B., HJELSVOLD, M., FROST, T., GRINI, P., WILLUMSEN, C. and TORVIK, H., 2004. Meeting the zero-discharge challenge for produced water. Proceeding of the Seventh SPE International Conference on Health, Safety, and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, Calgary, 2004. http://doi.org/10.2118/86671-MS.

KORNBOONRAKSA, T. KURISU, F., RAMANATHA, A., KAZMI, A.A., KUMAR, M., 2017. Preliminary study of rapid enhanced effective micro-organisms (REEM) in oil and grease trap from canteen wastewater. In: (eds.) Trends in AsianWater Environmental Science and Technology, Springer, pp 71–80.

LAGHA, A., and OUEDERNI, A., 2015. Treatment of dissolved sulfides in water by combined process using ozone and activated carbon, Desal.Water Treat., 53:1118–1125.

LEE, J. and FRANKIEWICZ, T., 2005. Treatment of Produced Water with an Ultrafiltration (UF) Membrane - A Field Trial. in SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, 2005.

LEE, R., SERIGHT, R., HIGHTOWER, M., SATTLER, A., CATHER, M., MCPHERSON, B., WROTENBERY, L., MARTIN, D. and WHITWORTH, M., 2002. Strategies for produced water handling in New México. [Online]. http://wrri.nmsu.edu/publish/watcon/proc47/lee.pdf. 19/02/2016.

LI, G., AN, T., NIE, X., SHENG, G., ZENG, X., FU, J., LIN, Z. and ZENG, E., 2007. Mutagenicity assessment of produced water during photoelectron catalytic degradation. Environmental Toxicology and Chemistry. 26: 416–423.

LI, L. and LEE, R., 2009. Purification of Produced Water by Ceramic Membranes: Material Screening, Process Membranes. Separation Science and Technology. 44: 3455-3484.

LI, Q., KANG, C. and ZHANG, C., 2005. Waste water produced from an oilfield and continuous treatment with an oil-degrading bacterium. Process Biochem. 40: 873–877.

LI, Y. S., YAN, L., XIANG, C. B. and HONG, L. J., 2006. Treatment of oily wastewater by organic–inorganic composite tubular ultrafiltration (UF) membranes. Desalination. 196: 76-83.

LIU, N., LU, J., LI, L. and LEE, R., 2007. Factors determining the reverse osmosis performance of zeolite membranes on produced water purification. in Factors determining the reverse osmosis performance of zeolite membranes on produced water purification, Houston, Texas, USA, 2007.

LLAMAS, J., 1993. Hidrología general. Principios y aplicaciones. Editorial Universitaria del País Vasco. Bilbao, España, 635 pp.

LUO, X. R., ZHOU, B., ZHAO, S. X., ZHANG, F. Q. and VASSEUR, G., 2007. Quantitative estimates of oil losses during migration, part I: the saturation of pathways in carrier beds. J. Petrol. Geol., 30: 375-387. DOI: 10.1111/j.1747-5457.2007. 00375. x.

MA, H. and WANG, B., 2006. Electrochemical pilot-scale plant for oil field produced wastewater by M/C/Fe electrodes for injection. Journal of Hazardous Materials. B132: 237–243.

MANFRA, L., MOLTEDO, G., VIRNO, C., LAMBERTI, C. M., FINOIA, M. G., GIULIANI, S., ONORATI, F., GABELLINI, M., DI MENTO, R. and CICERO, A. M., 2007. Metal content and toxicity of Produced Formation Water (PFW): Study of the possible effects of the discharge on marine environment. Environ. Contam. Toxicol., 53: 183-190.

MARTEL-VALLES, J. F., BENAVIDES-MENDOZA, A., MENDOZA-VILLARREAL, R., ZERMEÑO- GONZALEZ, A. and JUÁREZ-MALDONADO, A., 2014. Agronomic use of produced water in tomato plants (Lycopersicon esculentum L.) under greenhouse conditions. Rev. Int. Contam. Ambie. 30: 365-377.

MAUTER, M., ALVAREZ, P., BURTON, A., CAFARO, D., CHEN, W., GREGORY, K., JIANG, G., LI, Q., PITTOCK, J., REIBLE, D., SCHNOOR, J., 2014. Regional variation in water-related impacts of shale gas development and implications for emerging international plays. Environ. Sci. Technol., 48 :(15), 8298e8306.

MCFARLANE, J., RIDENOUR, W., LUO, H., HUNT, R., PAOLI, D. D. and REN, R., 2005. Room temperature ionic liquids for separating organics from produced water. Separation Science and Technology. 40: 1245–1265.

MEDEL, A., M_ENDEZ, E., HERN_ANDEZ-L_OPEZ, J.L., RAMÍREZ, J.A., C_ARDENAS, J., FRAUSTO, R.F., GODÍNEZ, L.A., BUSTOS, E., MEAS, Y., 2015. Novel electrochemical treatment of spent caustic from the hydrocarbon industry using Ti/BDD. Int. J. Photoenergy 2015. http://dx.doi.org/10.1155/2015/829136. Article ID 829136, 18 pp.

MEDINA, M., 2010. SAGD: R & D for unlocking unconventional heavy-oil resources, Soc. Pet. Eng. - W. Ahead. 6- 6–9 https://www.spe.org/twa/print/archives/2010/2010v6n2/05_Tech_101.pdf.

MOGHADAM, M.T., LESAGE, G., MOHAMMADI, T., MERICQ, J.P., MENDRET, J., HERAN, M., FAUR, C., BROSILLON, S., HEMMATI, M., NAEIMPOOR, F., 2015. Improved antifouling properties of TiO2/PVDF nanocomposite membranes in UV-coupled ultrafiltration. J. Appl. Polym. Sci., 132: 41731. [CrossRef]

MONTGOMERY, M.B., SMITH, J. P., 2010. Hydraulic fracturing: history of an enduring technology. Technol. 62: 26–40, http://dx.doi.org/10.2118/1210-0026-JPT.

MULDER, M., 1996. Basic Principles of Membrane Technology, second edition.

NASIRI, M., JAFARI, I. & PARNIANKHOY, B., 2017. Oil and Gas Produced Water Management: A Review of Treatment Technologies, Challenges, and Opportunities. Chemical Engineering Communications, 204:990–1005.

NASR, T.N., GOLBECK, H., KORPANY, G., PIERCE, G., 1998. SAGD operating strategies, SPE Int.Conf. Horiz. Well Technol, http://dx.doi.org/10.2118/50411-ms.

OLSSON, O., WEICHGREBE, D., ROSENWINKEL, K.H., 2013. Hydraulic fracturing wastewater in Germany: composition, treatment, concerns. Environ. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers. Earth Sci.,70: 3895–3906.

OZGUN, H., ERSAHIN, M.E., ERDEM, S., ATAY, B., KOSE, B., KAYA, R., ALTINBAS, M., SAYILI, S., HOSHAN, P., ATAY, D., EREN, E., KINACI, C., KOYUNCU, I., 2013. Effects of the pre-treatment alternatives on the treatment of oil-gas field produced water by nanofiltration and reverse osmosis membranes, J. Chem. Technol. Biotechnology., 88: (8) 1576–1583, http://dx.doi.org/10.1002/jctb.4007.

PADAKI, M., SURYA MURALI, R., ABDULLAH, M.S., MISDAN, N., MOSLEHYANI, A., KASSIM, M.A., HILAL, N., ISMAIL, A.F., 2015. Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review. Desalination, 357: 197–207.

PARDESHI, S.K., PATIL, A.B., 2008. A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy. Solar Energy 82: 700–705.

PARRAGUEZ KOBEK, M.L., UGARTE, A., CAMPERO AGUILAR, G., 2015. Shale Gas in the United States: Transforming Energy Security in the Twenty-first Century. Norteam_erica [online]. V. 10, n.1, 7-38. ISSN 1870e355.

PEARSON, D.G., BRENKER, F.E., NESTOLA, F., MCNEILL, J., NASDALA, L., HUTCHISON, M.T., MATVEEV, S., MATHER, K., SILVERSMIT, G., SCHMITZ, S., VEKEMANS, B. and VINCZE, L., 2014. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. Nature 507, 221-224. DOI: 10.1038/nature13080.

PONTES JPSD., 2010. Electrochemical treatment of synthetic produced water for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brazil. 447.

POULTON, S.W., KROM, M.D., RIJN, J.V., RAISWELL, R., 2002. The use of hydrous iron (III) oxides for the removal of hydrogen sulphide in aqueous systems. Water Res., 36: 825–834.

QIAO, X., ET AL., 2008. Desalination 225 (1–3) 113–122.

RABALAIS, N.N., MCKEE, B.A., REED, D.J., MEANS, J.C., 1992. Fate and Effects of Produced Water Discharges in Coastal Louisiana, Gulf of Mexico, USA. Environmental Science Research 46: 355-369.

RAHMAN, M.M., AL-MALACK, M.H., 2006. Performance of a cross-flow membrane bioreactor (CF-MBR) when treating refinery wastewater. Desalination, 191: 16–26.

RAZAVI, S. R., MIRI, T., 2015. A real petroleum refinery wastewater treatment using hollow fiber membrane bioreactor (HF-MBR), Journal of Water Process Engineering, 8: 136–141.

RENAULT, F., SANCEY, B., BADOT, P.M. and CRINI, G., 2009. Chitosan for coagulation/flocculation processes, an eco-friendly approach, Eur. Polym. J., 45: 1337-1348.

REYNOLDS, R. R., KIKER, R. D., 2012. Produced water and associated issues. [Online]. Available from: http://karl.nrcce.wvu.edu/regional/pww/produced_water.pdf [Accessed: 22nd January 2012] FMC Technologies. [Online]. Available from: www.fmctechnologies.com [Accessed: 15th June 2014].

REYNOLDS, R.R., 2003. Produced Water and Associated Issues: A Manual for the Independent Operator. Oklahoma Geological Survey Open-file Report, Vol. 6, 1–56.

SAAD, M.A., EL-SUKKARY, M.M.A., EL RAYES, S.M., PACTOR, J.M., 2016. Plant modification to re-use the produced water from the de-hydration unit at NGL plant for irrigation. Phys. Sci. Res. Int. 4: (1), 1e6.

SAIEN, J., NEJATI, H., 2007. Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions. J. Hazard. Mater., 148: 491–495.

SATHTHASIVAM, J., LOGANATHAN, K. and SARP, S., 2016. An overview of oil-water separation using gas flotation systems. Chemosphere, 144: 671 – 680.

SATYAWALI, Y. and BALAKRISHNAN, M., 2008. Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: a review, J. Environ. Manage., 86: 481-497.

SCHIFTER, I., 2015. Environ Monit Assess, 187, p.723,

SCHMANDT, B., JACOBSEN, S.D., BECKER, T.W., LIU, Z. and DUEKER, K.G., 2014. Dehydration melting at the top of the lower mantle. Science, 344: 1265 1268. DOI: 10.1126/science.1253358.

SCHNABEL, B., EBRAHIMI, M., SCHMITZ, O., KERKER, S., HILD, J., GUTMANN, C., ADEN, M., LIEBERMANN, F., and CZERMAK, P., 2013. Enhanced oil recovery monitoring for oilfield produced water treatment using rotating ceramic membranes, in: Proceeding of FILTECH. 2013, Oct. 22–24, Wiebaden, Germany.

SEUREAU, J.J., AURELLE, Y., HOYACK, M.E., 2013. A three-phase separator for the removal of oil and solids from produced water. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers. http://doi.org/10.2118/28535-MS.

SHAH, T., BURKE, J. and VILLHOLTH, K., 2007. Groundwater: a global assessment of scale and significance. [Online]. http://www.iwmi.cgiar.org/assessment/Water%20for%20Food%20Water%20for%20Life/Chapters/Chapter%2010%20Groundwater.pdf. 19/02/16.

Shell International E&P. 2009. Integrated Water Flood Training.

SHIMIZU, Y., URYU, K., OKUNO, Y.I., 1996. Cross-flow microfiltration of activated sludge using submerged membrane with air bubbling, Journal of fermentation and bioengineering., 81 1: 55-60.

SILVA, T.L.S., MORALES, S. -TORRES, S., CASTRO-SILVA, J.L., FIGUEIREDO SILVA, A.M.T., 2017. An overview on exploration and environmental impact of unconventional gas sources and treatment options for produced water. J. Environ. Manag., 200: 511–529, http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.06.002.

SOWDER, J. T., KELLENERS, T. J., and REDDY, K. J., 2010. The origin and fate of arsenic in coalbed natural gas-produced water ponds. J. Environ. Qual., 39:1604–1615.

SUBRAMANI, A., JACANGELO, J.G., 2015. Emerging desalination technologies for water treatment: a critical review. Water Res.75, 164–187.

SUN, Y., ZHANG, Y. and QUAN, X., 2008. Treatment of petroleum refinery wastewater by microwave-assisted catalytic wet air oxidation under low temperature and low pressure, Separ.

TAKHT RAVANCHI, M., KAGHAZCHI, T., 2009. A.: Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. Desalination ,235(1): 199–244.

TAULIS, M., 2007. Groundwater Characterization and Disposal Modelling for Coal Seam Gas Recovery. Environmental Engineering. New Zealand University of Canterbury, Christchurch. PhD: 334.

Technical Assessment of Produced Water Treatment Technologies. Colorado School of Mines. Accessed November 2009. Available: http://aqwatec.mines.edu/produced_water/treat/docs/Tech_Assessment_PW_Treatmnt_Tech.pdf.

TIBBETTS, P.J.C., BUCHANAN, I.T., GAWEL, L.J., LARGE, R., 1992. Environmental Science Research, 46: pp. 97–113.

TOBERGTE, D.R., CHEM, S. J., CURTIS, 2017. IGU world LNG report – 2015 edition, Inf. Mod. 53: 1689–1699, http://dx.doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004.

Transparency Market Research, 2016. Produced Water Treatment Systems Market Will Rise to US$6.16B by 2020 at a CAGR of 6.1%; Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2020, (2016), pp. 1–65 http://www.transparencymarketresearch.com/produced-water-treatment-market.html.

UNESCO., 2003. Water for People, Water for Life, United Nations World Water Development Report.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2000 EPA Office of Compliance Sector Notebook Project: Profile of the Oil and Gas Extraction Industry. EPA/310-R-99-006.

UTVIK, T.I.R., 2003. Composition, Characteristics of produced water in the North Sea, in: Produced Water. Workshop, Aberdeen, Scotland, 26–27 March.

VEERABHADRAIAH, G., MALLIKA, N., JINDAL, S., 2011. Spent caustic management: remediation review. Hydrocarb. Process. Int. Ed. 90 (11), 1e14.

VEIL, J. A., PUDER, M.G., ELCOCK, D. and REDWEIK, JR. R.J., 2004. A white paper describing produced water from production of crude oil natural gas and coal bed methane. [Online].http://www.ipd.anl.gov/anlpubs/2004/02/49109.pdf 23/02/16.

VEIL, J. and CLARK, C., 2011. Produced water volume estimates and management practices. SPE Prod. Oper., 26: 234–239, http://dx.doi.org/10.2118/125999-PA.

WANG, B., YI, W., YINGXIN, G., GUOMAO, Z., MIN, Y., SONG, W. and JIANYING, H., 2015. Occurrences and behaviors of Naphthenic Acids in a petroleum refinery wastewater treatment plant, Environ. Sci. Technol., 49: 5796-5804.

XU, P., DREWES, J. E. and HEIL, D., 2008. Beneficial use of co-produced water through membrane treatment: technical-economic assessment. Desalination. 225: 39–155.

XU, X., ZHU, X., 2004. Treatment of refectory oily wastewater by electro-coagulation process. Chemosphere, 56: 889–894.

YU, L., HAN, M., HE, F., 2013. A review of treating oily wastewater. Arab. J. Chem., doi: 10.1016/j.arabjc.2013.07.020.

ZHANG, H., XIANG, L., ZHANG, D., and QING, H., 2012. Treatment of landfill leachate by internal micro electrolysis and sequent Fenton process, Desal. Water Treat., 47: 243–248.

ZHANG, T., GREGORY, K., HAMMACK, R.W., VIDIC, R.D., 2014A. Co-precipitation of radium with barium and strontium sulfate and its impact on the fate of radium during treatment of produced water from unconventional gas extraction. Environ. Sci. Technol., 48: 4596–4603.

ZHAO, X., WANG, Y., YE, Z., BORTHWICK, A.G.L. and NI, J., 2006. Oil field wastewater treatment in Biological Aerated Filter by immobilized microorganisms, Process Biochem., 41: 1475–1483.

ZHOU, F., ZHAO, M., NI, W., DANG, Y., PU, C. and LU, F., 2000. Inorganic polymeric flocculent FMA for purifying oilfield produced water: preparation and uses. Oilfield Chemistry., 17: 256–259.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Deaa ALALİVİ
Uyruğu : T.C. / SURİYE
Doğum Yeri ve Tarihi : Deyrizor-Suriye / 30.08.1988
Telefon : 05347248221
Faks : ___
E-mail :deaaaliwi@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	Al Furat lisesi / Deyrizor / Suriye	2007
Üniversite/ Lisans	Al-Furat Üniversitesi Petrokimya Mühendisliği Fakültesi Petrol Mühendisliği Bölümü-Deyrizor / Suriye	2012
Yüksek Lisans	Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim dalı-Şanlıurfa / Türkiye	2020

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2013-2015	Suriye Petrol Şirketi	Petrol Üretimi Mühendisi

UZMANLIK ALANI

-Rezervuar Mühendisliği ve Üretim Programları Hazırlamak
-Petrol ve Gaz Üretimi ve Kuyular Hizmeti Vermek (Well Services)
-Sondaj Mühendisliği; Petrol ve Gaz Kuyularının Sondajını Yapmak

BİLDİĞİ DİLLER

-Arapça
-Türkçe
-İngilizce