

PETROL VE DOĞAL GAZ ÜRETİM ATIKSULARININ BİYOLOJİK ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Recep KAYA^{*,**}
Hale ÖZGÜN^{*,**}
Börte KÖSE-MUTLU^{*,**}
Mustafa Evren ERŞAHİN^{*,**}
Mahmut ALTINBAŞ^{*,**}
Sema SAYILI^{***}
Pelin HOŞHAN^{***}
Doğa ATAY^{***}
Esra EREN^{***}
Cumali KINACI^{*,**}
İsmail KOYUNCU^{*,**}

Alınma:24.11.2017; düzeltme:25.04.2018; kabul:04.05.2018

Öz: Üretim atıksuyu, petrol ve doğalgaz eldesi sırasında oluşarak petrol ve doğalgazın yeraltından pompalanması ile birlikte yüzeye çıkmaktadır. Üretim atıksuyu, içerisinde birçok organik ve inorganik bileşik içeren ve bu nedenle deşarjı öncesinde uygun şekilde arıtılması gereken bir atıksu türüdür. Bu atıksularının arıtılmasında fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Bu çalışmada, petrol ve doğalgaz üretim atıksularının biyolojik olarak arıtılabilirliğinin ortaya konması amaçlanmıştır. Bu kapsamda; petrol ve doğalgaz üretimi ve sadece doğalgaz üretimi yapan sahalardan elde edilen üretim atıksuyu ardışık kesikli reaktör (AKR) sisteminde arıtılmıştır. Doğalgaz üretim sahasından alınan atıksuyun yüksek tuzluluk içeriğinden dolayı, biyolojik arıtılabilirliğinin düşük seviyede olduğu görülmüştür. Petrol ve doğalgaz çıkarımının gerçekleştiği sahadan alınan üretim atıksuyunda ise ortalama KOİ giderim verimi %68 seviyesine ulaşmıştır. Petrol ve doğalgaz üretim atıksuyunun biyolojik olarak arıtılmayacak (inert) fraksiyonları da çalışma kapsamında belirlenmiştir. Üretim atıksuyunda %86 oranında biyolojik olarak giderilebilen KOİ içeriği olduğu saptanmış ve geri kalan kısmın inert partiküller ve inert çözünmüş KOİ olduğu tespit edilmiştir. Üretim atıksuyunda inert karakterizasyonun ve biyolojik arıtılabilirliğinin belirlenmesi, en uygun arıtma prosesi seçiminde yol gösterici olması bakımından oldukça önemlidir.

Anahtar Kelimeler: Ardışık kesikli reaktör, biyolojik arıtılabilirlik, inert KOİ, toplam petrol hidrokarbonları, petrol ve doğal gaz üretim atıksuyu

Investigation of Biological Treatability of Produced Water Generated from Oil and Gas Fields

Abstract: Produced water is co-produced during oil and gas production and the oil/water mixture is pumped out of the well to the surface. Produced water contains various organic and inorganic components

¹ Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi (MEM-TEK), İstanbul Teknik Üniversitesi, Maslak, Sarıyer, İstanbul

^{**} Çevre Mühendisliği Bölümü, İnşaat Fakültesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maslak, Sarıyer, İstanbul

^{***} Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı, Soğütözü, 2180 Sk. No: 86, 06100 Çankaya, Ankara

İletişim Yazarı: Recep Kaya (rkaya@itu.edu.tr)

and thus, should be treated properly before its discharge. Physical, chemical and biological methods are used for the treatment of produced water. The aim of this study was to determine the biological treatability of produced water originated from oil and natural gas fields. Within this concept, produced water from oil and natural gas field, and from natural gas field was treated by sequencing batch reactors (SBR). Because of the high salinity content of the produced water from natural gas field, biological treatability of the samples from this field was very low. Average COD removal efficiency of 68% was achieved in the SBR treating produced water from oil and natural gas field. Non-biodegradable (inert) fractions of the produced water were also determined in the study. Biodegradable COD constituted 86% of total COD in the produced water. The rest part of the total COD was found as inert (particulate and soluble) COD. Determination of the inert characterization and biological treatability of the produced water is very critical for the selection of the most appropriate treatment method.

Keywords: Biological treatability, inert COD, produced water, sequencing batch reactor, total petroleum hydrocarbons

1. GİRİŞ

Yeraltı petrol rezervuarları genellikle hidrokarbonların altında bulunan doğal bir su katmanına sahiptir. Bunun yanında, petrolün yeryüzüne çıkarılması için genellikle pompalama işlemi yapılmakla birlikte, ağır petrolerin yüze çıkarılması için rezervuarlara buhar enjekte edilmektedir. Yüze petrol ve gaz ile beraber çıkan, bazı durumlarda petrolün birkaç katı olabilen su “üretim (atık)suyu” olarak adlandırılmaktadır (Ahmadun vd., 2009). Petrol ve doğal gaz üretim atıksuyu, çeşitli alifatik ve aromatik hidrokarbonlar (benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen (BTEX), naftalin, fenantren, dibenzotiyofen (NPD), poliaromatik hidrokarbonlar (PAH'lar)), tuzluluk, alifatik bileşikler, fenol bileşikleri, organik asitler ve iz elementler içermektedir (Ozgun vd., 2013a, Tellez vd., 1995; Hansen ve Davies, 1994; Stephenson, 1992). Genel olarak doğal gaz kuyuları, petrol kuyularından daha az oranda su ihtiva etmektedir (API, 1997). Oluşan üretim atıksuyunun miktarı, petrol çıkarma teknolojisine, rezervuar özelliklerine ve petrol çıkarma hızına bağlı olarak değişmektedir. Petrol kuyularında, üretilen her varil petrol başına üç veya dört varil atıksu oluşmaktadır (Ahmadun vd., 2009). Bazı durumlarda oluşan üretim atıksuyu üretilen petrol miktarının 10 katı kadar fazla olabilmektedir (Campos ve diğ., 2002). Çin’de yılda 50 milyon ton üretim atıksuyu olduğu rapor edilmiştir (Qiao ve diğ., 2008). Amerika’da, üretimden kaynaklanan atıksuyun hacmi, üretilen petrol hacminin sekiz katıdır. Amerikan Petrol Enstitüsü (API) tarafından yılda 15 milyar varilin üzerinde üretim atıksuyu üretildiği belirtilmiştir (API, 1997).

Petrol üretim atıksuyunda bulunan aromatik hidrokarbonlar ve tuzluluk, su canlılarında birikim yapmaktadır. Neff ve diğ. (1989) kıyı sularındaki toplam petrol hidrokarbon (TPH) konsantrasyonunun; kıyı deşarjında deşarj noktasından 300 m mesafeye kadar, kıyından uzakta yapılan deşarjlarda ise 100 m öteye kadar etkili olduğunu belirtmiştir. Üretim atıksularının arıtılması için fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılmakta olup, atıksuyun karakterizasyonu ve arıtılmış suyun kullanım alanına (geri kazanım, kanala deşarj, sulama) göre farklı arıtma prosesleri uygulanabilmektedir (Jimenez vd., 2018). Üretim atıksuyu arıtımında uygulanan genel yaklaşım atıksudan yağın ayrılması ve sonrasında demineralizasyon işleminin uygulanmasıdır (Ahmadun vd., 2009). Yağın uzaklaştırılması amacıyla; santrifüj, havalı yüzdürücü, hidrosiklon, membran ayırıcı veya adsorbanlar kullanılmaktadır. Aktif karbon, zeolit, reçine veya organik kil kullanılarak organik bileşiklerin ve bazı ağır metallerin adsorbanması sağlanabilmektedir (Ahmadun vd., 2009). Aktif karbon, BTEX gideriminde etkin iken, organik kil serbest hidrokarbonları tutarak TPH giderimini artırmaktadır (Doyle ve Brown, 2000). Hidrosiklonlar ve çözünmüş hava flotasyonu (DAF), üretim atıksuyunda yağ ayrımı için kullanılan fiziksel ayırma yöntemleri arasında sayılabilir. Çökemeyen katı maddeler için kum filtreler de kullanılmaktadır (Adewumi vd., 1992). Kimyasal çöktürme, oksidasyon, fenton prosesi, ozonlama ve fotokatalitik arıtma yöntemleriyle çeşitli organik maddelerin parçalanması ve BTEX’in giderimi sağlanabilmektedir (Garbutt, 1997; Morrow vd., 1999; Garbutt, 1999;

Yang ve Zhang, 2005). Ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve ters osmoz gibi membran prosesler petrol ve doğalgaz üretim atıksularının arıtımında, özellikle su geri kazanımına yönelik olarak kullanılan teknolojilerdir. Örneğin; ters osmoz teknolojisi yüksek tuzluluğun giderilmesi için kullanılan önemli bir alternatiftir. Membran proseslerin diğer konvansiyonel prosesler ile birleştirilmesi sonucu elde edilen arıtma konfigürasyonları ile üretim atıksuyunun arıtımı oldukça yüksek seviyelerde sağlanabilmektedir (Kose Mutlu vd., 2017; Ozgun vd., 2013b; Barrufet vd., 2005; Dyke, 1992; Tao vd., 1993).

Biyolojik arıtma prosesleri üretim atıksuyunun arıtımında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kapsamda; aerobik aktif çamur prosesi, damlatmalı filtre, aerobik lagün, anaerobik sistemler, membran biyoreaktör (MBR) ve mikrobiyal yakıt hücresi prosesleri, üretim atıksuyu arıtımında bugüne kadar kullanılan teknolojiler arasında sayılabilir (Campos vd., 2002; Mondal ve Wickramasinghe, 2008; Ahmadun vd., 2009; Kose vd., 2012; Ozgun vd., 2013b; Stoll vd., 2015; Piemonte vd., 2016; Ezechi vd., 2017). Üretim atıksuyunun aktif çamur prosesi ile arıtımında genellikle atıksu sisteme alınmadan önce yağ gideriminin yapılması gerekmektedir. Aktif çamur sistemi ile TPH gideriminde %99 verim elde etmek (çamur yaşı 20 gün) mümkündür. Petrol ve doğalgaz sahalarından oluşan üretim atıksuyunun, 0,1 µm gözenek çapına sahip ince boşluklu batık MBR prosesi ile arıtılması sonucu kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve TPH parametrelerinde sırasıyla %80 ve %99'un üzerinde giderim verimleri elde edilmiştir (Ozgun vd., 2013b). Hidrokarbonların biyolojik prosesler ile gideriminde temel mekanizma biyolojik parçalanma ve biyoflok oluşumudur. Daha az kompleks olan petrol bileşenleri (örneğin alkanlar), kompleks ve büyük moleküllere göre daha kolay biyolojik olarak parçalanabilmektedir (Hommel, 1990). Ardışık kesikli reaktör (AKR)'lerde arıtılan üretim atıksuyundaki toplam organik karbon (TOK) gideriminin, damlatmalı filtreye göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Ahmadun vd., 2009). Evsel atıksu ve üretim atıksuyu karışımının AKR ile arıtıldığı bir çalışmada, tuzluluğun KOİ giderim verimi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı saptanmıştır (Freire vd., 2001). Wei vd. (2003), klorür konsantrasyonunun 2000 mg/L'den 36000 mg/L'ye çıkarılması halinde, yüksek tuzluluğun mikrobiyal faaliyetler üzerindeki olumsuz etkisinin oldukça sınırlı seviyede olduğunu tespit etmiştir. Tuzluluğun 100000 mg/L olması durumunda, yüksek sodyum klorür konsantrasyonunun oluşturduğu stres koşulları biyolojik parçalanma hızını önemli derecede azaltmıştır (Dfaz vd., 2000).

Bu çalışmanın amacı; petrol ve doğalgaz birlikte üretimi ve sadece doğalgaz üretimi yapan sahalarından elde edilen üretim atıksularının aerobik koşullar altında işletilen AKR'de arıtılabilirliklerinin incelenmesidir. Bu kapsamda; petrol ve doğalgaz üretim atıksularında sıklıkla gözlenen yüksek tuzluluk ve hidrokarbon konsantrasyonunun biyolojik arıtılabilirlik üzerindeki etkisi incelenmiştir.

2. MATERYAL-METOT

2.1. Deney Düzenegi

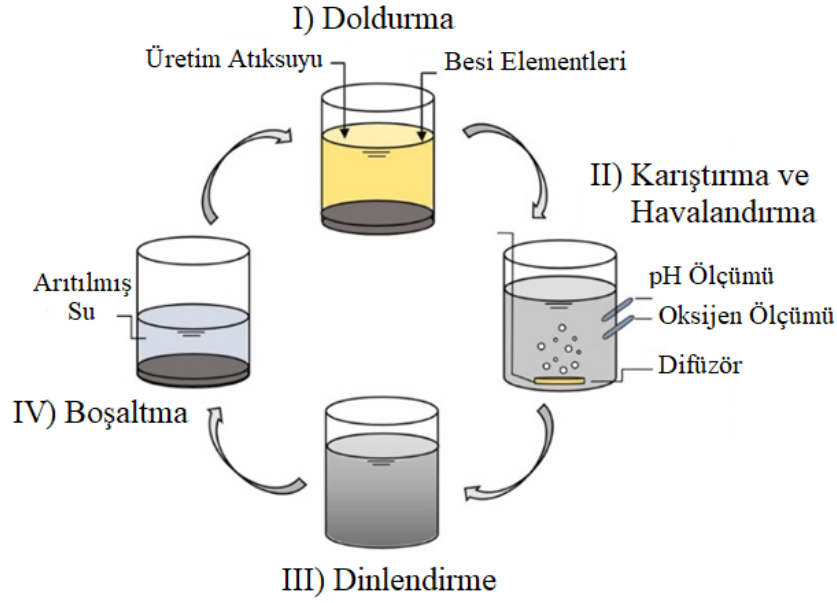
Bu çalışmada, üretim atıksuyunun biyolojik arıtılabilirliğini belirlemek amacıyla laboratuvar ölçekli AKR sistemi kurulmuş ve işletilmiştir. Üretim atıksuyu olarak iki çeşit atıksu kaynağı ile çalışılmıştır. Bunlar; sadece doğalgaz üretimi yapan ve petrol ve doğalgaz üretimi yapan kuyulardan üretim sırasında ortaya çıkan atıksulardır. Deneysel çalışma kapsamında; 4 adet silindirik cam reaktör kullanılmıştır. Her bir reaktör 3 L efektif hacme sahip olup, reaktörlerin görünümü Şekil 1'de verilmektedir.



Şekil 1:
Deney düzeneği.

2.2. İşletme Koşulları

Reaktörler aerobik ve tam karışımli koşullar altında eş zamanlı ve paralel olarak işletilmiştir. Tüm reaktörler F:M oranı 0,1-0,44 mg KOİ/mg UAKM.gün olacak şekilde işletilmiştir. İşletme süresince doldurma (besleme), karıştırma ve havalandırma, dinlendirme ve boşaltma olmak üzere dört çalışma kademesi takip edilmiştir (Şekil 2). Çalışma kademelerinin bekleme süreleri Tablo 1’de verilmektedir. Her bir reaktör için kullanılan atıksu kaynakları, besleme hacimleri, besi element ilaveleri ve aş çamuru kaynakları Tablo 2’de yer almaktadır. Reaktörlerde besleme sonrası karıştırma ve havalandırma kademesi yaklaşık olarak 21,5 saat sürmüştür. Sonraki dinlendirme kademesinde reaktörler 2 saat çökelmeye bırakılmıştır. Boşaltma kademesinde ise yaklaşık olarak 0,5 saat boyunca üst sıvı faz sistemden uzaklaştırılıp, hacim 1 L’ye düşürülmüştür. Daha sonra tekrar doldurma kademesi ile birlikte aynı işlemler uygulanmıştır. Reaktörlerde çözülmüş oksijen konsantrasyonu 2 mg/L’nin üzerinde, pH değeri ise 6,5–8,5 aralığında kalmıştır. Çalışma kapsamında iki farklı kuyudan (sadece doğalgaz üretimi yapan kuyu ile petrol ve doğalgaz üretimi yapan kuyu) elde edilen üretim atıksuyu kullanarak reaktörler beslenmiştir. Bu kuyulardan oluşan üretim atıksularına ait detaylı bilgiler Ozgun vd., (2013a)’da bulunmaktadır. İki reaktör için besleme akımı olarak sadece doğalgaz üretimi yapan kuyudan elde edilen üretim atıksuyu, diğer iki reaktör için ise petrol ve doğalgaz üretimi yapan kuyudan elde edilen üretim atıksuyu kullanılmıştır. Sadece doğalgaz üretimi yapan ve petrol ve doğalgaz üretimi yapan kuyulardan çıkan üretim atıksuları ile beslenen reaktörler sırasıyla D ve PD reaktörleri olarak adlandırılacaktır. İki farklı besleme kaynağına ek olarak iki farklı aş çamuru kullanılarak toplam dört farklı reaktör kurulmuş (Tablo 2) ve biyolojik arıtılabilirlikleri incelenmiştir. D-1 ve PD-1 reaktörleri için katı atık düzenli depolama sahasında bulunan tam ölçekli bir sızıntı suyu arıtma tesisinde yer alan MBR prosesinden alınan konsantre çamur, aş çamuru olarak kullanılmıştır. D-2 ve PD-2 reaktörleri için ise evsel nitelikli atıksuların arıtılması için kullanılan pilot ölçekli bir AKR’den alınan çamur, aş çamuru olarak kullanılmıştır. Reaktörlerin beslenmesinde kullanılan iki farklı üretim kuyusundan çıkan atıksuların karakterizasyonları Tablo 3’te verilmektedir.



Şekil 2:
AKR'nin işletiminde döngüsel adımlar.

Tablo 1. İşletme kademelerinin bekleme süreleri

Kademe	Bekletme süresi (sa)
Doldurma (besleme)	-
Karıştırma ve havalandırma	21,5
Dinlendirme	2
Boşaltma	0,5

Tablo 2. Kullanılan atıksu kaynağı, besleme hacmi, besi elementi ve aşı kaynağı

Reaktör	Besi Elementi*	Aşı Kaynağı
D-1	NH ₄ Cl (38,2 g/L) KH ₂ PO ₄ (5,3 g/L) K ₂ HPO ₄ (6,7 g/L)	Katı atık düzenli depolama sahasında bulunan tam ölçekli bir sızıntı suyu arıtma tesisinde yer alan MBR prosesinden alınan konsantre çamur
D-2	NH ₄ Cl (38,2 g/L) KH ₂ PO ₄ (5,3 g/L) K ₂ HPO ₄ (6,7 g/L)	Evsel nitelikli atıksuların arıtılması için kullanılan pilot ölçekli bir AKR'den alınan çamur
PD-1	NH ₄ Cl (38,2 g/L) KH ₂ PO ₄ (5,3 g/L) K ₂ HPO ₄ (6,7 g/L)	Katı atık düzenli depolama sahasında bulunan tam ölçekli bir sızıntı suyu arıtma tesisinde yer alan MBR prosesinden alınan konsantre çamur
PD-2	NH ₄ Cl (38,2 g/L) KH ₂ PO ₄ (5,3 g/L) K ₂ HPO ₄ (6,7 g/L)	Evsel nitelikli atıksuların arıtılması için kullanılan pilot ölçekli bir AKR'den alınan çamur

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

Tablo 3. D ve PD reaktörlerine beslenen üretim atıksularının karakterizasyonu

Parametre	Birim	Doğalgaz üretim kuyusundan alınan üretim atıksuyu	Petrol ve doğalgaz üretim kuyusundan alınan üretim atıksuyu
Toplam Çözünmüş Katı Madde	g/L	9,78	8,31
Tuzluluk	mg/L	10,05	8,64
İletkenlik	mS/cm	14,8	13
Askıda Katı Madde (AKM)	mg/L	41	50
pH	-	7,19	8
Toplam Kjeldahl Azotu (TKN)	mg/L	38	24
Amonyak Azotu	mg/L	32	18
Fosfor	mg/L	0,17	0,31
Klorür	mg/L	6028	3852
KOİ	mg/L	118	686
Yağ-Gres	mg/L	25	169
Sıcaklık	mg/L	18,9	19

2.3. Analitik Metotlar

Deneysel çalışmalar boyunca reaktör girişinde, içinde ve çıkışında AKM, UAKM, KOİ, TPH, pH, sıcaklık ve çözünmüş oksijen konsantrasyonu ölçülmüştür. Çalışma kapsamında pH ölçümü, pH metre (Crison MultiMeter 44) ile yapılmıştır. İletkenlik ve tuzluluk parametrelerinin analizinde Hach Sension 5 cihazı kullanılmıştır. Askıda katı madde (AKM), uçucu askıda katı madde (UAKM), Toplam Kjeldahl Azotu (TKN), amonyak azotu ve fosfor parametreleri Standart Metotlar'a göre tayin edilmiştir (AWWA, 2005). KOİ parametresi, yüksek klorür içeren numuneler için önerilen yöntemle ölçülmüştür (Kayaalp ve diğ., 2010). Klorür analizi iyon kromatograf cihazında (Dionex ICS-3000) gerçekleştirilmiştir. Çözünmüş oksijen analizi için oksijen metre (WTW Oxi 340i) kullanılmıştır. TPH ölçümü gaz kromatografisi ünitesi (Agilent GC-5975C MSD, 15m×0.53mm×0.15mmHP-1 MS kolonu) ile EN ISO 9377-2 Metodu'na göre yapılmıştır.

Petrol ve doğalgaz üretim kuyusundan çıkan üretim atıksuyunun inert KOİ içeriğinin belirlenmesi amacıyla ayrıca bir deneysel çalışma yürütülmüştür. Petrol ve doğalgaz üretim atıksuyunun inert KOİ fraksiyonu Orhon ve Artan (1994)'in çalışmasında verilen yöntem ile belirlenmiştir. Bu kapsamda 1 L hacimli iki adet havalandırılmalı reaktör 30 gün boyunca işletilmiştir. İlk reaktör ham atıksu, ikinci reaktör ise kaba filtreden süzölmüş atıksu ile beslenmiştir. Kurulan reaktörler havalandırılmalı kesikli reaktör tipinde işletilmiştir. Zamana bağlı olarak çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi izlenmiştir. İntert KOİ fraksiyonunun belirlenmesinde aşağıdaki kabuller ve denklemler kullanılmıştır (Orhon ve Artan, 1994). Denklemlerde kullanılan kısaltmalar Tablo 4'te verilmektedir.

$$X_I = [(C_T)_1 - (S_T)_1] - [(C_T)_2 - (S_T)_2] \frac{(\Delta C_T)_1}{(\Delta C_T)_2} \quad (1)$$

$$S_I = (S_T)_1 - \frac{(S_T)_1 - (S_T)_2}{1 - \frac{(\Delta C_T)_2}{(\Delta C_T)_1}} \quad (2)$$

$$(\Delta C_T)_1 = C_{T1} - (C_T)_1 \quad (3)$$

$$(\Delta C_T)_2 = S_{T1} - (C_T)_2 \quad (4)$$

Tablo 4. Denklemlerde kullanılan kısaltmalar ve ifadeler

C_{T1}	1. reaktöre beslenen toplam KOİ konsantrasyonu (mg/L)
$(C_T)_1$	1. reaktör çıkışında toplam KOİ konsantrasyonu (mg/L)
$(C_T)_2$	2. reaktör çıkışında toplam KOİ konsantrasyonu (mg/L)
S_{T1}	2. reaktöre beslenen çözünmüş KOİ konsantrasyonu (mg/L)
$(S_T)_1$	1. reaktör çıkışında çözünmüş KOİ konsantrasyonu (mg/L)
$(S_T)_2$	2. reaktör çıkışında çözünmüş KOİ konsantrasyonu (mg/L)
S_I	Çözünmüş inert KOİ konsantrasyonu (mg/L)
X_I	Partiküler inert KOİ konsantrasyonu (mg/L)

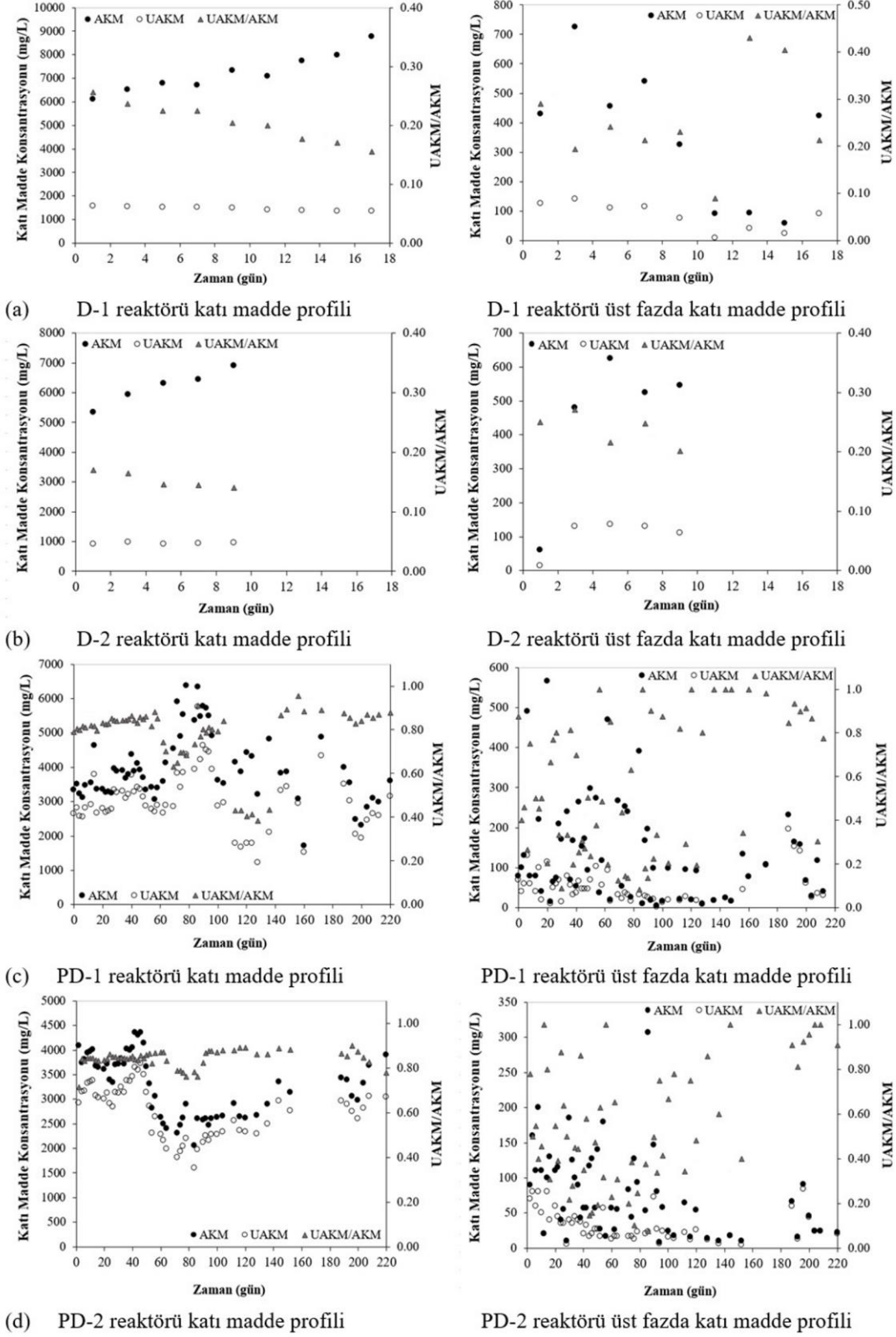
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Doğalgaz ve petrol ve doğalgaz üretiminin gerçekleştiği kuyulardan elde edilen değişik karakterdeki üretim atıksularının reaktörlerde ve üst fazda AKM ve UAKM konsantrasyonları üzerine etkileri incelenmiştir. D-1, D-2, PD-1 ve PD-2’de elde edilen AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla Şekil 3’te verilmektedir. D-1 reaktöründe elde edilen sonuçlar incelendiğinde; AKM konsantrasyonunun 6000 mg/L seviyelerinden 8750 mg/L seviyelerine yükseldiği görülmektedir. UAKM konsantrasyonu ise 1540 mg/L’den 1250 mg/L’ye kadar azalmıştır. D-2’de AKM konsantrasyonu 7000 mg/L mertebelerine yükselmiş, UAKM konsantrasyonu ise 950 mg/L civarlarında seyretmiştir. Her iki reaktörde de AKM konsantrasyonunun artışı ve UAKM konsantrasyonunun düşük seviyelerde kalması atıksu içerisindeki tuz konsantrasyonunu oluşturan inorganik bileşenlerin çamur içerisinde birikmesi ile açıklanabilir. Ayrıca reaktörlerdeki çamurun UAKM/AKM oranında gözlenen azalma doğalgaz üretim atıksu karakterizasyonunun biyolojik arıtım açısından uygun olmadığını desteklemektedir. Şekil 3.a ve Şekil 3.b’de görüldüğü gibi üst fazdan alınan numune ile yapılan AKM ve UAKM deneylerinden elde edilen sonuçlar; sistemdeki aktif çamurun çökmesinde bir problem olduğunu göstermektedir. Her iki aşısı çamuru kaynağı için de UAKM konsantrasyonlarının zaman içerisinde azaldığı gözlenmektedir. Şekil 3.c incelendiğinde, PD-1’de AKM ve UAKM konsantrasyonları, işletme süresince sırası ile ortalama 3967 ± 966 mg/L ve 3058 ± 826 mg/L olarak seyretmiştir. UAKM/AKM oranı oldukça yüksek olup, 0.78 olarak hesaplanmıştır. Petrol ve doğalgaz üretim atıksuyunun AKR’lerde aktif çamurun canlılığının sürdürülebilmesi ve biyolojik arıtılabilirlik açısından uygun olduğu söylenebilir. Şekil 3.d incelendiğinde ise, AKM ve UAKM konsantrasyonlarının ortalama 3285 ± 617 mg/L ve 2767 ± 520 mg/L olduğu görülmektedir. Ortalama UAKM/AKM oranı 0.84 olup, bu değer PD-1 reaktöründe gözlenen 0.78 ‘lik UAKM/AKM oranından daha yüksektir. Bu bağlamda, evsel nitelikli atıksuların biyolojik olarak arıtılması için aklime edilmiş ve kullanılmakta olan aktif çamurun aşısı olarak kullanılmasının katı atık düzenli depolama sahası sızıntı suyu biyolojik arıtma tesisinden alınan MBR aktif çamurunun kullanılmasından daha uygun olduğu sonucu çıkarılabilir. PD-1 ve PD-2 reaktörlerinin üst fazındaki ortalama AKM konsantrasyonları

sırasıyla 139 mg/L ve 51 mg/L olup, oldukça düşük seviyelerdedir. PD ile beslenen AKR'lerin çökelebilmeye özelliğininin D ile beslenen AKR'lere göre çok daha iyi olduğu ve katı madde kaçışının yaşanmadığı görülmektedir.

Arıtma performanslarının belirlenmesi amacıyla; reaktörlerde giriş ve çıkışlarda KOİ ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları ölçülmüştür. D-1, D-2, PD-1 ve PD-2 reaktörlerinin giriş ve çıkışlarında ölçülen KOİ konsantrasyonları sırasıyla Şekil 4'te verilmektedir. Şekil 4.a incelendiğinde, D-1 reaktöründe giriş ve çıkışta toplam ve çözünmüş KOİ konsantrasyonlarının birbirine yakın olduğu ve giderim sağlanamadığı görülmektedir. D-1 reaktörü için ortalama toplam ve çözünmüş KOİ giderim verimleri oldukça düşük olup, sırasıyla %14 ve %15 olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde; Şekil 4.b'de de toplam ve çözünmüş KOİ giderim verimlerinin oldukça düşük seviyelerde olduğu görülmektedir. D-2 reaktöründe toplam ve çözünmüş KOİ giderim verimleri sırasıyla %24 ve %29'dur. Doğalgaz üretim sahasında oluşan atıksular, düşük KOİ konsantrasyonuna sahip olması (100–200 mg/L) ve yüksek tuzluluk içermesi nedeniyle biyolojik arıtılabilirlik açısından uygun bir karakterizasyona sahip değildir. Bu nedenle arıtma verimi oldukça düşük seviyelerde kalmıştır. Biyolojik arıtma verimlerinin düşük olması ilgili AKR'lerde, iki türlü aşı çamuru kullanımında da UAKM/AKM oranının istenilen seviyelerde tutulmamasına neden olmuştur (Şekil 3). Petrol ve doğalgaz üretim sahasında oluşan atıksu için gerçekleştirilen arıtılabilirlik çalışmasında kullanılan PD-1 ve PD-2 reaktörlerinde, D-1 ve D-2 reaktörlerine göre daha yüksek KOİ ve çözünmüş KOİ giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4c). Şekil 4'te görüldüğü üzere, işletme süresince PD-1 için ortalama KOİ giderim verimleri toplam ve çözünmüş KOİ açısından sırasıyla %65 ve %69 olarak elde edilmiştir. Toplam ve çözünmüş KOİ giderim verimleri için gözlenen en yüksek değer %88 olmuştur. PD-2'de ise ortalama toplam ve çözünmüş KOİ giderim verimleri sırasıyla %61 ve %62 olarak elde edilmiştir. Bu reaktörün işletimi süresince gözlenen en yüksek toplam ve çözünmüş KOİ giderim verimleri ise sırasıyla %93 ve %91 olmuştur. Elde edilen yüksek KOİ giderim verimleri, katı madde profillerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen sonuçları destekler niteliktedir.

PD ve D ile beslenen AKR'lerde elde edilen KOİ giderim verimleri arasındaki farkın istatistik olarak anlamlı olup olmadığının tespiti amacıyla, her iki reaktörden elde edilen veriler kullanılarak varyans analizi (ANOVA) yöntemi uygulanmıştır. Varyans analizi iki veya daha fazla gruba uygulanan işlemler sonrası, grup ortalamalarının birbirinden anlamlı ölçüde farklı olup olmadıklarının tespitinde kullanılmaktadır. Varyans analizi yönteminde gruplar içindeki varyans ile gruplar arasındaki varyans kıyaslanmaktadır. Varyansların kıyaslanması, belli bir anlamlılık düzeyinde (α) varyansların değişkenliğinin ölçüsü olan F istatistiği kullanılarak yapılmaktadır (Öztürk vd., 2016). Bu çalışmada PD ve D ile beslenen AKR'lerin KOİ giderim verimlerinin kıyaslanması için $\alpha=0,05$ seviyesinde varyans analizi uygulanmıştır. Varyans analizi sonuçlarına göre, deneysel veriler ile hesaplanan F değeri, kritik F değerinin yaklaşık 3,6 kat üzerinde kalmıştır. Bu sonuç, PD ve D ile beslenen AKR'lerin KOİ giderim verimlerinin istatistik olarak birbirinden anlamlı ölçüde farklı olduğunu göstermiştir.



Şekil 3:

Reaktörlerde ve üst fazda AKM ve UAKM konsantrasyonları: (a) D-1 reaktörü, (b) D-2 reaktörü, (c) PD-1 reaktörü, (d) PD-2 reaktörü.

D-1 ve D-2 reaktörlerinde biyolojik arıtılabilirlik potansiyelinin oldukça düşük olduğunun gözlenmesi üzerine ilgili çalışmalar sonlandırılırken, biyolojik arıtılabilirliğin daha detaylı incelenmesi amacıyla PD-1 ve PD-2 reaktörleri 220 gün işletilmiştir. PD reaktöründe en yüksek %93'lük KOİ giderim veriminin gözlenmesi üzerine, daha yüksek verimlerin proses ve/veya işletim optimizasyonu ile gerçekleştirilebilme potansiyelini ortaya koyabilmek için petrol ve doğalgaz üretimi yapan kuyulardan elde edilen üretim atıksuyunda KOİ fraksiyonlarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda; bağımsız iki ayrı deney seti kurulmuştur. Elde edilen deney sonuçları ve KOİ fraksiyonlarının ortalama yüzdesel dağılımı Tablo 5 ve Tablo 6'da verilmektedir.

Tablo 5. İnert KOİ çalışması sonuçları

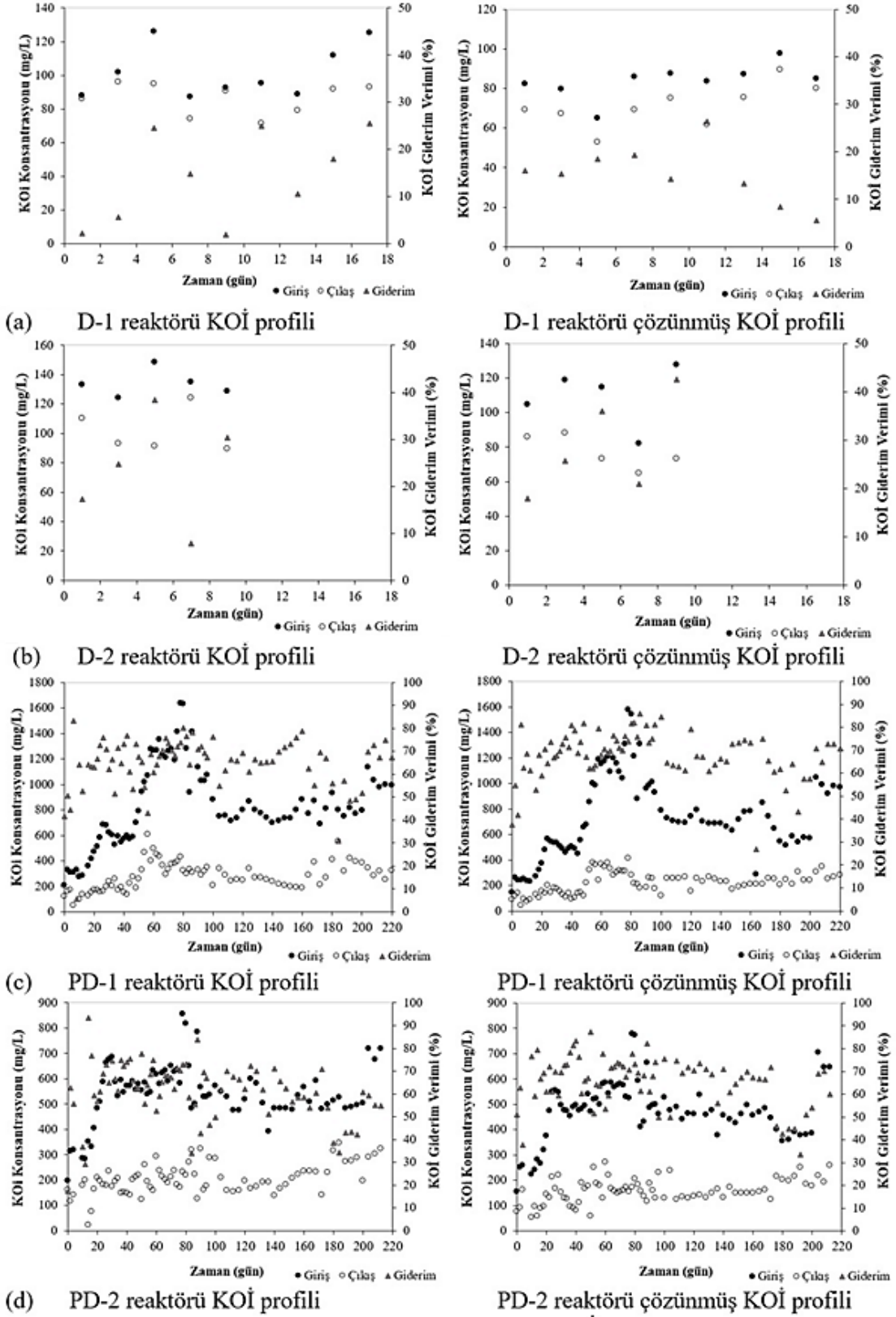
1. Reaktör			2. Reaktör		
C_{T1}	$(C_T)_1$	$(S_T)_1$	S_{T1}	$(C_T)_2$	$(C_T)_2$
mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
1141	249	155	1024	199	146

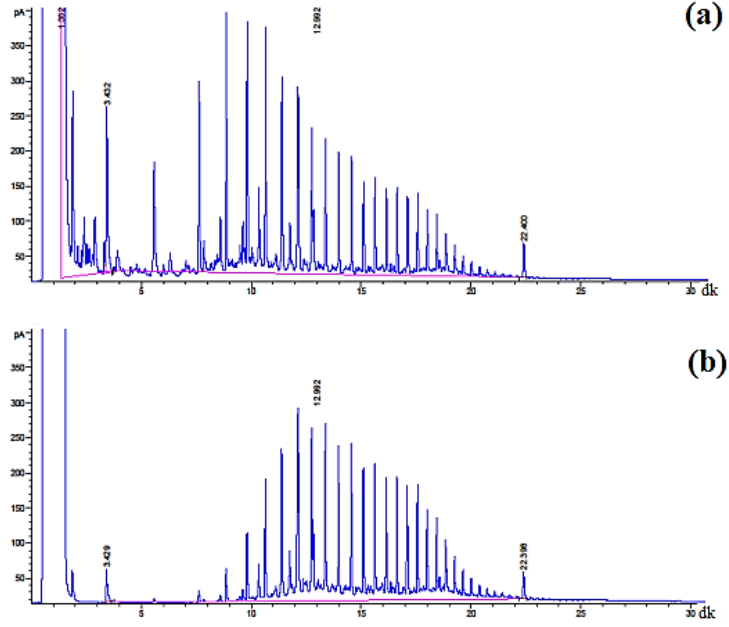
Tablo 6. Petrol ve doğalgaz üretim sahasında oluşan atıksuyun KOİ fraksiyonlarının ortalama yüzdesel dağılımı

KOİ Fraksiyonları	Yüzdesel Dağılım (%)	KOİ Fraksiyonları	Yüzdesel Dağılım (%)
X_i	3	S_p	11
X_p	5	S_{s0}	87
S_i	3	X_{s0}	7

Petrol ve doğalgaz üretim sahasında oluşan atıksu için çözünmüş ve partiküler inert KOİ konsantrasyonları sırasıyla 37 ve 35 mg/L olarak belirlenmiş olup, inert KOİ toplam KOİ'nin %6'sını oluşturmaktadır. Biyolojik ayrışabilir (çözünmüş ve partiküler birlikte) KOİ miktarı toplam atıksu KOİ'sinin %94'ü kadardır. Biyolojik arıtma sırasında mikrobiyal metabolitlerden dolayı oluşacak çözünmüş inert miktarı ise yaklaşık %11'dir. Başlangıçta atıksu içerisindeki çözünmüş inert miktarı da %3 olduğu için biyolojik arıtma ile giderilecek KOİ yüzdesi en fazla %86 olarak gerçekleşebilir. Ham atıksuyun toplam KOİ konsantrasyonunun 2000 mg/L olması durumunda biyolojik arıtma sonrası çıkış akımında çözünmüş KOİ miktarının yaklaşık 280 mg/L olması beklenmektedir.

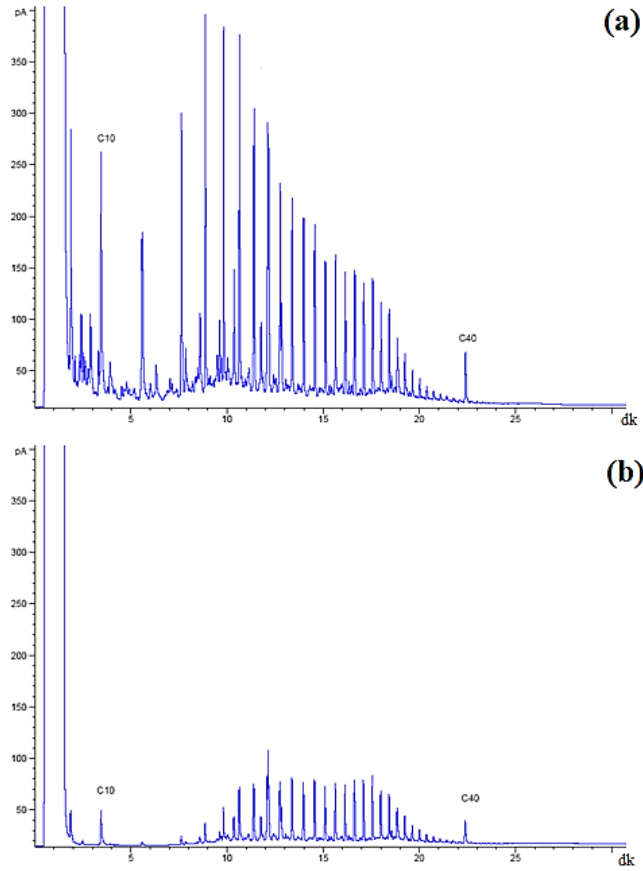
Fiziksel havalandırmanın TPH giderimine etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışma sonucu, petrol ve doğalgaz üretim sahasında oluşan üretim atıksuyunda 24 saatlik havalandırma sonrasında elde edilen TPH dağılımı Şekil 5'te verilmektedir. 24 saatlik havalandırma sonrasında petrol ve doğalgaz üretim sahasında oluşan üretim atıksuyunda TPH miktarlarında çok düşük seviyede azalma gözlenmiştir. Sonuçlar petrol ve doğalgaz üretim atıksularında havalandırma prosesinin TPH gideriminde etkili olmadığını göstermektedir.





Şekil 5:

Petrol ve doğalgaz birlikte üretim sahasında oluşan üretim atıksularında 24 saatlik havalandırma sonrasında elde edilen TPH dağılımı: (a) havalandırma öncesi, (b) havalandırma sonrası.



Şekil 6:

PD-1 reaktöründe TPH değişimi: (a) arıtma öncesi, (b) arıtma sonrası.

Biyolojik arıtmanın TPH giderimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla, kesikli işletilen PD-1 reaktöründe TPH değişimi izlenmiştir. Şekil 6 incelendiğinde, PD-1’de TPH miktarının etkin olarak azaldığı görülmektedir. Petrol ve doğalgaz üretim sahasında oluşan üretim atıksuyunun 24 saatlik havalandırılması sonrasında ise düşük TPH giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 6(b)). Bu durum, 24 saatlik havalandırma yoluyla giderilemeyen TPH’ların biyolojik arıtma sonrası daha yüksek oranda giderildiğini göstermektedir.

4. GENEL DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada doğalgaz üretim sahası ile petrol ve doğalgaz üretim sahasından alınan atıksuların biyolojik olarak arıtılabilirliği incelenmiştir. Elde edilen veriler ışığında, petrol ve doğalgaz üretim sahasından alınan üretim atıksuyunun KOİ fraksiyonları belirlenmiştir. Üretim atıksuyunda %86 oranında biyolojik olarak giderilebilen KOİ içeriği olduğu saptanmış ve geri kalan kısmın inert partiküller ve inert çözülmüş KOİ olduğu görülmüştür. Doğalgaz üretim sahasından alınan atıksuyun yüksek tuzluluk içeriği D reaktörlerindeki biyolojik aktiviteyi etkilemiş ve KOİ giderim verimleri oldukça düşük seviyelerde kalmıştır. Buna karşılık; yüksek KOİ değerine sahip petrol ve doğalgaz üretim sahasından alınan numuneler için KOİ giderim verimleri ortalama %68 seviyelerine ulaşmıştır. Petrol ve doğalgaz üretim sahasından alınan üretim atıksuyunun 24 saatlik havalandırılması sonrasında TPH gideriminin çok düşük seviyelerde olduğu gözlenmiştir. Petrol ve doğalgaz üretim atıksuyunun biyolojik arıtılması yoluyla, fiziksel havalandırmaya göre daha yüksek oranda TPH giderimi elde edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 107G091 numaralı projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Yazarlar destek için TÜBİTAK’a teşekkür eder.

KAYNAKLAR

1. Adewumi, M.A., Erb, J.E., Watson, R.W. (1992) Design considerations for a cost effective treatment of stripper oil well producedwater, *ProducedWater: Technological/Environmental Issues and Solutions*, Plenum Publishing Corp., New York. doi: 10.1007/978-1-4615-2902-6
2. Ahmadun, F.R., Pendashteh, A., Abdullah, L.C., Biak, D.R.A., Madaeni, S.S., Abidin, Z.Z. (2009) Review of technologies for oil and as produced water treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 530–551 doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.044
3. API (1997). Oil and Gas Waste Management – Preliminary Results from API Survey, American Petroleum Institute.
4. AWWA (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA.
5. Barrufet, M., Burnett, D., Mareth, B. (2005) Modeling and operation of oil removal and desalting oilfield brines with modular units, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Dallas, Texas, USA.

6. Campos J.C., Borges R.M.H., Oliveira Filho A.M., Nobrega R. and Sant'Anna Jr. G.L. (2002) Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. *Water Research*, 36:95–104. doi: 10.1016/S0043-1354(01)00203-2
7. Dfaz, M.P., Grigson, S.J.W., Peppiat, C.J., Burgess, G. (2000) Isolation and characterization of novel hydrocarbon-degrading euryhaline consortia from crude oil and mangrove sediments, *Marine Biotechnology* 2 522–532. doi: 10.1007/s101260000037
8. Doyle, D.H., Brown, A.B. (2000) Produced water treatment and hydrocarbon removal with organoclay, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Dallas, Texas, USA. doi:10.2118/63100-MS
9. Dyke, C.A. (1992) Reducing aqueous boron concentrations with reverse osmosis membranes operating at a high pH, US Patent No. 5,250,185.
10. Ezechi, E. H., Sapari, N., Menyechi, E. J., Ude, C. M., Olisa, E. (2017) Treatment of produced water in a floating carrier bioreactor. *Environmental Engineering Research*, 22, 210–215. doi: 10.4491/eer.2016.123
11. Freire, D.D.C., Cammarota, M.C., Sant'Anna, G.L. (2001) Biological treatment of oil field wastewater in a sequencing batch reactor, *Environmental Technology* 22, 1125–1135. doi: 10.1080/09593332208618203
12. Garbutt, C.F. (1997) Innovative treating processes allow steam flooding with poor quality oilfield water, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, San Antonio, Texas, USA, 5–8 October. doi: 10.2118/38799-MS
13. Garbutt, C.F. (1999) Water treatment process for reducing the hardness of an oilfield produced water, US Patent No. 5,879,562.
14. Hansen BR, Davies SRH. (1994) Review of potential technologies for the removal of dissolved components from produced water. *Chemical Engineering Research and Design* 72:176–88.
15. Hommel, R.K. (1990) Formation and physiological role of biosurfactants produced by hydrocarbon-utilizing microorganisms, *Biodegradation* 1 107–119. doi: 10.1007/978-94-011-3452-1_3
16. Jimenez, S., Mico, M. M., Arnaldos, M., Medina, F., Contreras, S. (2018) State of the art of produced water treatment. *Chemosphere*, 192, 186–208. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.10.139
17. Kayaalp, N., Ersahin, M. E., Ozgun, H., Koyuncu, I., & Kinaci, C. (2010) A new approach for chemical oxygen demand (COD) measurement at high salinity and low organic matter samples. *Environmental Science and Pollution Research*, 17(9), 1547–1552. doi: 10.1007/s11356-010-0341-z
18. Kose Mutlu, B., Ersahin, M.E., Ozgun, H., Kaya, R., Kinaci, C., Koyuncu, I. (2017) Influence of powdered and granular activated carbon system as a pre-treatment alternative on membrane filtration of produced water, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92(2), 283–291. doi: 10.1002/jctb.4996

19. Kose, B., Ozgun, H., Ersahin, M.E., Dizge, N., Koseoglu-Imer, D.Y., Atay, B., Kaya, R., Altinbas, M., Sayili, S., Hoshan, P., Atay, D., Eren, E., Kinaci, C., Koyuncu, I. (2012) Performance evaluation of a submerged membrane bioreactor for the treatment of brackish oil and natural gas field produced water, *Desalination*, 285, 295-300. doi: 10.1016/j.desal.2011.10.016
20. Mondal S. and Wickramasinghe S.R. (2008) Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 322:162–170. doi: 10.1016/j.memsci.2008.05.039
21. Morrow L.R., Martir W.K., Aghazeynali H., WrightnD.E. (1999) Process of treating produced water with ozone, US Patent No. 5,868,945.
22. Neff J.M., Sour T.C., Maciolek N. (1989) Fate and Effects of Produced Water Discharges in Nearshore Marine Waters, American Petroleum Institute, Washington, DC. *American Petroleum Institute Publication* No. 4472. doi: 10.1007/978-1-4615-2902-6_29
23. Orhon D., Artan, N. (1994) *Modelling of Activated Sludge Systems*, Technomic Publishing Co. Inc., Lanchester, Basel, Switzerland. doi: 10.1111/j.1747-6593.1995.tb01620.x
24. Ozgun, H., Ersahin, M.E., Erdem, S., Atay, B., Sayili, S., Eren, E., Hoshan, P., Atay, D., Altinbas, M., Kinaci, C., Koyuncu, I. (2013a) Comparative evaluation for characterization of produced water generated from oil, gas and oil-gas production fields, *Clean-Soil Air Water*, 41(12), 1175-1182. doi: 10.1002/clen.201200204
25. 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. (2013b) Effects of the pre-treatment alternatives on the treatment of oil-gas field produced water by nanofiltration and reverse osmosis membranes, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88, 1576-1583. doi: 10.1002/jctb.4007
26. Öztürk, İ., Yetilmezsoy, K., Ekdal, A., Cüceloğlu, G., Güven, H. (2016) *Çevre Mühendisleri için İstatistik ve Deneysel Tasarım*, İSTAÇ A.Ş., İstanbul, Türkiye.
27. Piemonte, V., Di Paola, L., Prisciandaro, M. (2016) Two phase partitioning bioreactor applied to produced water treatment. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 6(2), 274-279. doi: 10.1080/19443994.2016.1148222
28. Qiao, X., Zhang, Z., Yu, J., Ye, X., (2008) Performance Characteristics of A Hybrid Membrane Pilot-Scale Plant for Oilfield-Produced Wastewater, *Desalination* 225, 113–122. doi: 10.1016/j.desal.2007.04.092
29. Stephenson MT. (1992) Components of produced water: a compilation of industry studies. *Journal of Petroleum Technology* 44:548–603. doi: 10.2118/23313-PA
30. Stoll, Z.A., Forrestal, C., Ren, Z.J., Xu, P. (2015) Shale gas produced water treatment using innovative microbial capacitive desalination cell. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 847-855. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.10.015
31. Tao, F.T., Curtice, S., Hobbs, R.D., Sides, J.L., Wieser, J.D., Dyke, C.A., Tuohey, D., Pilger, P.F. (1993) Reverse osmosis process successfully converts oil field brine into freshwater, *Oil and Gas Journal* 91 (1993) 88–91.

32. Tellez GT, Nirmalakhandan N, Gardea-Torresdey JL. (1995) Evaluation of biokinetic coefficients in degradation of oilfield produced water under varyingsalt concentrations. *Water Research* 29:1711–8. doi: 10.1016/0043-1354(94)00328-5
33. Wei, N., Wang, X.H., Li, F.K., Zhang, Y.J., Guo, Y. (2003) Treatment of high-salt oil field produced water by composite microbial culture, *Urban Environment & Urban Ecology* 16 10–12.
34. Yang, Z.G., Zhang, N.S. (2005) Treatment of produced wastewater by flocculation settlement-Fenton oxidation–adsorption method, *Journal of Xi'an Shiyou University Natural Science Edition* 20 50–53