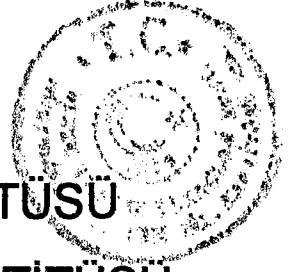


T.C.



GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PETROL İÇEREN ATIKSULARIN
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE
ARITILMASI

Funda CİHAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

I. Prof.Dr.Anatoly DİMOGLU
II. Prof.Dr.Mehmet KARPUZCU

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

GEBZE

2002

121277



Funda Cihan 'ın tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12.07.2001 tarih ve 2002/122 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Çevre Bilim Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRI

ÜYE
(Tez Danışmanı)

A. D. Dimeçli = A. D. Dimeçli =

121277

ÜYE

G. Eğin

G. Eğin

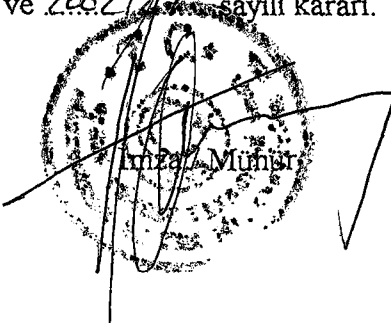
ÜYE

Ferruh ERTÜRK

Ferruh ERTÜRK

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26.08.2002 tarih ve 2002/122 sayılı kararı.





ÖZET

Elektrokimyasal tekniklerle atıksu arıtımı katodik indirgeme, elektroadsorbsiyon, anodik yükseltgenme, elektrodializ, elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon teknikleri ile yapılabilir. Bu teknikler büyük endüstrilerde atıksu arıtma verimini %90-95 değerlerine kadar yükselterek atıksuyun geri kazanılmasını sağlamaktadır.

Koagülasyon, kimyasal madde ilave ederek atıksu içindeki çok küçük parçacıkların daha iyi çökelebilen parçacıklar haline getirilmesi işlemidir. Elektrokoagülasyon yönteminde kimyasallar yerine elektrik akımı verilerek bu olay gerçekleştirilir.

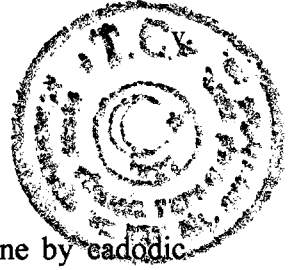
Flotasyon, çözünmüş ve çok küçük partikül halindeki süspansiyon maddeleri kimyasalların ilavesi ile atıksulardan ayırıştırarak köpük şeklindeki bir faza dönüştürmektedir. Elektroflotasyonda ise bu işlem elektrik akımı kullanılarak yapılmaktadır.

Elektroflotasyon 21.yüzyılda yaygın olarak kullanılması tasarlanan arıtma proseslerinden bir tanesidir. Klasik arıtma prosesleri ile çok zor arıtılabilen atıksular bu teknolojilerle daha yüksek düzeylerde arıtılabilmektedir. Dolayısıyla bu yöntem teknolojik ve endüstriyel işlemleri basitleştirir ve arıtma sistemleri için gereken alanı azaltır. Ayrıca hiçbir kimyasala da ihtiyaç kalmaz.

Bu çalışmada Tüpraş-İzmit Rafinerisi DAF, Karıştırma, Tank drenaj Ünitesi çıkış sularından numuneler alınarak, elektroflotasyon yöntemiyle paslanmaz çelik kullanarak sabit sıcaklıkta, sabit gerilimde, farklı akım yoğunluklarında, ve farklı sürelerde KOİ, Bulanıklık, Fenol, Yağ-gres ve hidrokarbon giderimi incelenmiştir.

Elektrokoagülasyon yöntemiyle ise sabit gerilimde Anod olarak Fe ve Al olmak üzere iki ayrı elektrod kullanarak KOİ, Bulanıklık, Fenol, Yağ-gres ve Hidrokarbon giderimi incelenmiştir.

SUMMARY



Wastewater treatment with electrochemical methods can be done by cathodic reduction, electroadsorption, anodic oxidation, electrodialysis, electrocoagulation and electroflotation. These methods increase the wastewater treatment efficiency to the value of % 90-95 so that complex industries can recycle the wastewater.

Coagulation is a method precipitating small particles in the wastewater more easily by adding chemical substances. In electrocoagulation this phenomena takes place with electric current in stead of chemical substance.

Flotation separates dissolved and suspended substances at very small particles from wastewater by adding chemical substances and transforms to a foam form. In electroflotation this process is done by using electric current.

Electroflotation is one of the treatment expected to be used largely in the 21st century. Wastewaters treated difficultly by conventional systems can be cleaned more easily by these technologies. So this system simplifies technologic and industrial plants and reduces area requirement for treatment systems.

In this study COD, phenol, turbidity, oil and grease and hydrocarbon removal was investigated by electroflotation method, by using antioxidant steel at constant temperature and constant potential difference, in different current densities and different times for samples taken from effluent water of DAF, Mixing, Tank Drainage Unit in Tüpraş-İzmit Refinery

COD, phenol, turbidity, oil and grease and hydrocarbons removal was investigated with electrocoagulation method by using two different electrodes (Fe and Al) as anode.

TEŞEKKÜR



Çalışmalarım sırasında ilgi ve desteğini sürekli yanımda hisettiğim sayın hocam Prof.Dr. Anatoly DİMOGLU'na, tez yazımı sırasında büyük emeği olan sayın Yrd.Doç.Dr. Fatma KANDEMİRLİ'ye

Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı sayın Prof.Dr. Mehmet KARPUZCU şahsında tüm hocalarım ve arkadaşlarıma,

Yüksek Lisans eğitimim ve tez çalışmam boyunca destekleyen aileme teşekkürlerimi sunuyorum.

Saygılarımla...

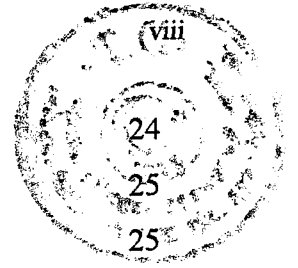
Funda CİHAN



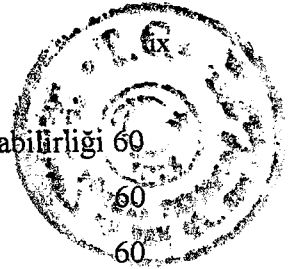
İÇİNDEKİLER DİZİNİ



ÖZET	
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç ve Yöntem	1
1.2. Kapsam	2
2. PETROL RAFİNERİSİ ATIKLARININ KAYNAKLARI, ÖZELLİKLERİ VE ARITIMI	3
2.1. Petrol Çıkarma Sahaları ve Rafineriden Gelen Atıkların Kaynakları	3
2.2. Petrol Rafinerisi Atıklarının Özellikleri	5
2.3. Petrol Rafinerilerinde Oluşan Atıkların Özellikleri	7
2.3.1 Rafinerilerde Suyun Yeniden Kullanılması ve Atıksuyun Azaltılması	12
2.4. Petrol Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Metodlar	12
3. SU ARITIMINDA ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER	14
3.1. Su Arıtımında Elektrokoagülasyon	15
3.2. Su Arıtımında Elektroflotasyon	17
3.2.1. Elektroflotasyonun Avantajları ve Dezavantajları	20
4. TUPRAŞ İZMİT RAFİNERİSİNİN PETROL İÇERİKLİ ATIKSULARININ ARITIMI	22
4.1. Üretim Konusu	22
4.2. Kullanılan Prosesler ve Akım Şeması	22
4.2.1. Su Girdisi	22
4.2.2. Hammadde Girdisi	22
4.2.3. Katkı Maddesi Girdileri	23
4.2.3.1. Proses Üniteleri Kimyevi Madde Tüketimleri	23
4.2.3.2. Yardımcı Üniteler Kimyevi Madde Tüketimleri	23
4.3. Atık Çıktıları	24
4.3.1. Sıvı Atıklar	24



4.3.2. Katı Atıklar	
4.3.3. Gaz Atıklar	
4.4. Atıksu Bilgileri	
4.4.1. Proses Atıksuları	25
4.4.2. Soğutma Suları	25
4.4.3. Kazan Suları	26
4.4.4. Su Hazırlama Ünitesi Atıksuyu	26
4.4.5. Balast Suları	26
4.4.6. Evsel Atıksular	26
4.5. Atıksu Arıtma Tesisi İle İlgili Bilgiler	26
4.5.1. Arıtma Tesisi Devreye Alınış Tarihleri	26
4.5.2. Arıtma Tesisi Diagramı ve Proses Açıklamaları	26
4.5.3. Ön Arıtma	28
4.5.4. Plt-19/21 Endüstriyel Atıksu Arıtma Ünitesi	31
4.5.5. Yardımcı Üniteler	32
4.5.6. Ana Üniteler	32
4.5.7. Evsel Atıksu Arıtma Ünitesi	35
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	37
5.1. Materyal ve Metod	37
5.1.1. Kullanılan Laboratuvar Ölçekli Pilot Tesisler	37
5.2. Analiz Metodları	40
6. SONUÇ VE TARTIŞMA	43
6.1. Elektroflotasyon Yöntemi İle Petrol Rafinerisi Atıksularının Arıtılabilirliği	43
6.1.1. Bulgular ve Tartışma	43
6.1.1.1. KOİ Giderimi - Zaman İlişkisi	43
6.1.1.2. Bulanıklık Giderimi - Zaman İlişkisi	46
6.1.1.3. Fenol Giderimi - Zaman İlişkisi	48
6.1.1.4. Hidrokarbon Giderimi - Zaman İlişkisi	50
6.1.1.5. Yağ-Gres Giderimi - Zaman İlişkisi	52
6.1.1.6. KOİ Giderimi - Akım Yoğunluğu İlişkisi	55
6.1.1.7. Bulanıklık Giderimi - Akım Yoğunluğu İlişkisi	56
6.1.1.8. Fenol Giderimi - Akım Yoğunluğu İlişkisi	57
6.1.1.9. Hidrokarbon Giderimi - Akım Yoğunluğu İlişkisi	58
6.1.1.10. Yağ-Gres Giderimi - Akım Yoğunluğu İlişkisi	59



6.2 Elektrokoagülasyon Yöntem İle Petrol Rafinerisi Atıksularının Arıtılabilirliği 60

6.2.1. Bulgular ve Tartışma

6.2.1.1. KOİ Giderimi - Zaman ve Akım Yoğunluğu İlişkisi	60
6.2.1.2. Bulanıklık Giderimi - Zaman ve Akım Yoğunluğu İlişkisi	62
6.2.1.3. Fenol Giderimi - Zaman İlişkisi	65
6.2.1.4. Hidrokarbon Giderimi - Zaman ve İlişkisi	67
6.2.1.5. Yağ-Gres Giderimi - Zaman İlişkisi	69
6.2.1.6. KOİ Giderimi - Akım Yoğunluğu İlişkisi	72
6.2.1.7. Bulanıklık Giderimi - Akım Yoğunluğu İlişkisi	73
6.2.1.8. Fenol Giderimi - Akım Yoğunluğu İlişkisi	75

6.3 Maliyet Hesabı 78

7. SONUÇLAR 79

KAYNAKLAR 81

ÖZGEÇMİŞ 83

ŞEKİLLER DİZİNİ



Sekil

2.1. Petrol Rafinerisinde Uygulanan İşlemler ve Oluşan Atıklar	6
3.1. Şematik Bir Elektroflotasyon Ünitesi	18
4.1. Plt-19/21 Atıksu Arıtma Ünitesi	27
4.2. Atıksu Arıtma Üniteleri (Ön Tasviye Sistemleri)	29
4.3. Atıksu Arıtma Kanal ve Tasviye Sistemleri	31
4.4. Plt-19/21 Atıksu Arıtma Tesisi Yağlı Atıksu Arıtma Sistemi	34
4.5. Plt-21 Evsel Atıksu Ünitesi	36
5.1. Laboratuvar Ölçekli Elektrokoagülatör ve Şeması	38
5.2. Laboratuvar Ölçekli Elektroflotatör ve Şeması	39
5.3. Laboratuvarında Kullanılan Pilot Ölçekli Elektrokoagülatör	40
6.1. Elektroflotasyon uygulayarak DAF ünitesi çıkış suyunda KOİ giderimin zamana bağlı olarak değişiminin incelenmesi	43
6.2. Elektroflotasyon uygulayarak karıştırma ünitesi çıkış suyunda KOİ giderimin zamana bağlı olarak değişiminin incelenmesi	44
6.3. Elektroflotasyon uygulayarak tank drenajı ünitesi çıkış suyunda KOİ giderimin zamana bağlı olarak değişiminin incelenmesi	45
6.4. DAF ünitesi çıkış suyunda Elektroflotasyon yöntemiyle bulanıklığın zamana bağlı olarak incelenmesi	45
6.5. Karıştırma ünitesi çıkış suyunda Elektroflotasyon yöntemiyle bulanıklığın zamana bağlı olarak incelenmesi	47
6.6. Tank drenaj ünitesi çıkış suyunda Elektroflotasyon yöntemiyle bulanıklığın zamana bağlı olarak incelenmesi	48
6.7. DAF Ünitesi çıkış suyunda Elektroflotasyon yöntemiyle fenol gideriminin zamana bağlı olarak incelenmesi	49
6.8. Karıştırma Ünitesi çıkış suyunda Elektroflotasyon yöntemiyle fenol gideriminin zamana bağlı olarak incelenmesi	49
6.9. Tank Drenaj Ünitesi çıkış suyunda Elektroflotasyon yöntemiyle fenol gideriminin zamana bağlı olarak incelenmesi	50
6.10. DAF Ünitesi çıkış suyunda Elektroflotasyon yöntemiyle hidrokarbon giderimi yüzdesinin zamana bağlı olarak incelenmesi	51

6.11. Karıştırma Ünitesi çıkış suyunda Elektroflotasyon yöntemiyle hidrokarbon giderimi yüzdesinin zamana bağlı olarak incelenmesi	
6.12. Tank Drenaj Ünitesi çıkış suyunda Elektroflotasyon yöntemiyle hidrokarbon giderimi yüzdesinin zamana bağlı olarak incelenmesi	52
6.13. % Yağ-Gres gideriminin zamanla değişiminin incelenmesi	53
6.14. % Yağ-Gres gideriminin sabit gerilim, pH ve sıcaklıkla birlikte farklı akım yoğunluklarında zamanla değişiminin incelenmesi	54
6.15. Tank Drenaj Ünitesi çıkış suyunda Yağ-Gres giderimi yüzdesinin zamanla değişiminin incelenmesi	54
6.16. Elektrokoagülasyon uygulanarak % KOİ gideriminin akıma göre incelenmesi	55
6.17. Elektrokoagülasyon uygulanarak bulanıklık gideriminin akıma göre incelenmesi	56
6.18. Elektrokoagülasyon uygulandığında fenol gideriminin akıma göre incelenmesi	57
6.19. Elektrokoagülasyon uygulandığında Hidrokarbon gideriminin akım yoğunluğuna bağlı olarak değişimi.	58
6.20. Elektrokoagülasyon uygulandığında Yağ-Gres gideriminin akım yoğunluğu ilişkisi	59
6.21. % KOİ giderme verimlerinin Fe anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses süresine göre değişimi	61
6.22. % KOİ giderme verimlerinin Al anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses süresine göre değişimi	62
6.23. Bulanıklık giderme verimlerinin anod olarak Fe elektrodların kullanımına uygulanan proses süresine göre değişimi	63
6.24. Bulanıklık giderme verimlerinin anod olarak Al elektrodların kullanımına uygulanan elektroflotasyon süresine göre değişimi	64
6.25. Fenol giderme verimlerinin Fe anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses süresine göre değişimi	65
6.26. Fenol giderme verimlerinin Al anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses süresine göre değişimi	66
6.27. Hidrokarbon giderme verimlerinin Fe anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses süresine göre değişimi	68

- 6.28. Hidrokarbon giderme verimlerinin Al anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses süresine göre değişimi
- 6.29. Yağ-Gres giderme verimlerinin Fe anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses süresine göre değişimi
- 6.30. Yağ-Gres giderme verimlerinin Al anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses süresine göre değişimi
- 6.31. % KOİ giderme verimlerinin anod olarak Fe-elektrodların kullanımına uygulanan proses akım yoğunluğuna göre değişimi
- 6.32. % KOİ giderme verimlerinin anod olarak Al-elektrodların kullanıldığı durumda uygulanan akım yoğunluğuna göre değişimi
- 6.33. Bulanıklık giderme verimlerinin Fe anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses akım yoğunluğuna göre değişimi
- 6.34. Bulanıklık giderme verimlerinin Al anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses akım yoğunluğuna göre değişimi
- 6.35. Fenol giderme verimlerinin Fe anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses akım yoğunluğuna göre değişimi
- 6.36. Fenol giderme verimlerinin Al anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses akım yoğunluğuna göre değişimi



TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Petrol Rafinerilerinde Değişik İşlem Kademelerinde Oluşan Atıklar	7
3.1. Elektrodlarda Oluşan Oksidasyon – Redüksiyon Mekanizmaları	20
5.1. TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi Atıksularının Özellikleri	37





1. GİRİŞ

Bu çalışmada; elektrokimyasal arıtma yöntemleriyle ilgili araştırmalar yapılarak elektrokimyasal yöntemlerin atıksu arıtımında avantajları ve dezavantajları ortaya konulacaktır. Bu doğrultuda bir pilot tesis kurularak atıksuların arıtımındaki verim araştırılacaktır.

Bu çalışma kapsamında, petrokimya endüstrisinde kullanılabilecek bir arıtma yöntemi gerçekleştirilecektir. Bu bakımdan atıksuların arıtımında kullanılacak tesisin tasarımının yapılmasını sağlayacak bir pilot tesis kurulmuştur. Bu pilot tesis üzerinde yapılan deneylerle atıksu arıtımında konvansiyonel sistemlere alternatif oluşturulacaktır.

1.1 Amaç ve Yöntem

Elektrokimyasal arıtma yöntemleriyle ilgili literatür çalışması yapılarak toparlanan bilgilerin sistematik olarak biraraya getirilmesinin sağlanması, bu çalışmanın amaçlarından bir tanesidir. Bir diğeri; elektrokimyasal yöntemlerin uygulanabileceği pilot tesisler kurarak atıksu arıtılabilirlik çalışmalarının yapılmasına olanak sunulmasıdır.

Bu çalışma kapsamında TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi'nin faaliyetinden kaynaklanan petrokimyasal atıksuların üzerinde arıtılabilirlik çalışmaları yapılmıştır. Tesiste mevcut arıtma ünitesinin çeşitli noktalarından alınan şarj sularının elektroflotasyon ve elektrokoagülasyon yöntemleriyle arıtma çalışmaları yapılmıştır.

Sonuç olarak; yapılan çalışmanın bulguları değerlendirilerek bir öneri olarak tesise sunulacaktır.

1.2 Kapsam



Atıksu artımında elektroflotasyon ve elektrokoagülasyon teknolojilerinin kullanılması oldukça yenidir. Endüstriyel atıksulara yeni uygulamaya başlanan ve halen geliştirilmekte olan bu teknoloji endüstriyel kuruluşlarda atıksuyun geri kazanımını sağlamakta ve atıksu arıtma verimi %90-95 oranlarına ulaşmaktadır.

Türkiye'nin gelişen başlıca endüstriyel bölgelerinde prosesinden atıksu kaynaklanan tesislerde, atıksuların arıtılması ve geri kazanılması en temel problemlerden biridir. Özellikle her çeşit metal endüstrisi, galvanize sanayi, tekstil endüstrisi, gıda ve yem endüstrileri, otomobil endüstrisi ve yan kuruluşları, boya, plastik ve ara ürün kimya endüstrileri, gübre sanayi ve yan kuruluşları, petrol rafinerileri ve petrokimya endüstrisi gibi atıksu problemi olan endüstrilerde kullanılması büyük fayda sağlamaktadır.

Bu çalışma kapsamında ele alınan teknolojinin temel prensibi ise elektrokimyasal bir teknik kullanarak, elektroflotasyon ve elektrokoagülasyon yöntemleriyle atıksuyun arıtılmasıdır. Bu tip arıtma teknolojisinin kurulması ve işletilmesi oldukça ekonomik ve kolaydır. Sistem karmaşık olmadığından kalifiye eleman gerekmemektedir. Bir üniteye yaklaşık olarak 5-10 m³/saat debili bir atıksu, 1-1.5kW-h/m³ enerji sarfiyatıyla arıtılabilmektedir. Bu değerler arıtılacak atıksuyun özelliğine ve miktarına göre değişmektedir.

2. PETROL RAFİNERİSİ ATIKLARININ KAYNAKLARI, ÖZELLİKLERİ VE ARITIMI



Bu bölümde, petrol rafinerilerinden kaynaklanan atıksuların özellikleri ve arıtımı incelenmiştir.

2.1. Petrol Çıkarma Sahaları ve Rafineriden Gelen Atıkların Kaynakları

Petrol endüstrisi temelde ham petrolü birincil madde girdisi olarak kullanarak yakıt, yağlı madde ve petrokimyasal ara ürün imalatı yapmaktadır [Fromm and White, 1995]. Yaklaşık olarak petrol % 85 karbon ve % 12 hidrojen ihtiva eder [Nemerow, N.L., 1978]. Geri kalan % 3'lük kısım O, N, S'tür. Ham petrol; parafin, olefin, nafta ve aromatik hidrokarbonların karmaşık karışımıdır. Hidrokarbonlara ilave olarak, ham petrol düşük konsantrasyonlarda organik ve anorganik sülfür bileşikleri, O₂, N₂ ve metalik elementleri (nikel-vanadyum) içerir [Fromm and White, 1995]. Petrol rafinerisinin ürünleri ve yan ürünleri gasolin, kerosen, gazyağı, fuel oil, asfalt, petrol koku ve diğer bilinmeyen petrol atıkları ve insektisidler gibi maddelerdir.

Petrol, su ve doğal gazla birlikte yeryüzüne çıkar. Açığa çıkan su daima anorganik tuzları içerir ve bunlar çoğunlukla çok tuzludurlar. Ham petrol kara ve deniz taşımacılığı ile veya boru hatları ile petrol rafinerilerine taşınır.

Ham petrol çeşitli hidrokarbonlara ayrılmak üzere (katalizör kullanarak veya kullanmadan) genellikle fraksiyonel distilasyon ile rafine edilir. Bazı distilasyon ürünlerinin moleküler yapılarını değiştirmek için sıcaklık ve basınç uygulanır. Ürünü ve çeşitli fraksiyonları yabancı maddelerden ayırmak için kimyasal ve mekanik arıtma uygulanır. Ham petrol kule içindeki bir borudan geçirilerek gasolin, kerosen, gazyağı gibi hafif ürünler alınır ve kondanse edilir. Yabancı maddeleri arıtmak için gasolin, kerosen bir tanktan geçirilir ve sülfürik asit, kostik soda, plumbite ve su ile

yıkanırlar. Gazyağı fuel oil olarak satılmak için arıtılır ve depo edilir, yağlamada kullanılan yağı elde etmek için kalanların distilasyonuna devam edilir. Bütün ürünlerin distilasyonu yapıp alındıktan sonra vakum odasında kalanlar, asfalt üretimi için kullanılırlar.

Petrol atıkları kaynaklarına göre ikiye ayrılır: a) Petrol üretiminden oluşan atıklar, b) Petrol rafinerisinden oluşan atıklar. Genelde rafinasyon prosesinden kaynaklanan atıklar şu şekilde sınıflandırılır; 1- Petrol kaybı (genelde hidrokarbonlar); çevreden, emülsifikasyondan ve daha az derecede sıvı fazda hidrokarbon ve su arasında temas içeren tüm operasyonlarda hidrokarbon çözünmezliği ve boru hattında ve ekipmandan dikkatsiz sızıntılar nedeniyle olur. 2- yardımcı girdi maddelerin tüketimi; katalizörler, katı adsorbanları, gaz temizleme için sıvı adsorbanlar, kostik, mineral asitler, ısı transferi akışkanları, yağlayıcı maddeler, su arıtma kimyasalları ve su, 3- Azaltılamayan atıklar; istenmeyen safsızlıkların rafinasyon prosesinde ayrılmasıyla ortaya çıkarlar (desalterdeki tuz). Ham petrolle birlikte gelen yada rafinasyon sırasında ortaya çıkan safsızlıkların yaralı ve ticari olarak kullanılabilen amonyak, sülfür, fenol ve metal gibi ürünlere dönüştürüldüğüne dikkat edilmelidir [Fromm and White, 1995]. Atıklar, pompalama, tuz giderme, distilasyon, fraksiyonlama, alkilleme ve polimerizasyon işlemlerinden gelir. Bu atıklar büyük hacimde askıda ve çözünmüş katı madde, yağ, mum, sülfidler, klorürler, merkaptanlar, fenolik bileşikler, krezilatlar ve bazen büyük miktarda çözünmüş demir ihtiva ederler.

Ham petrol çıkarma sahasındaki atıklar, kuyu açarken çıkan çamurlar, tuzlu su, serbest emülsifiye edilmiş yağ, tank tabanı çamuru ve doğal gaz olarak sıralanabilir. Bu petrol atıklarının içinde tuzlu suyun bulunması en büyük güçlüğü teşkil etmektedir. Ham petrol tabakasının üstünde veya altında tuzlu su bulunmaktadır. Bu tuzlu suyun ham petrolün içine sızmasını önlemek için pompa debisi kontrol edilmeli ve suyun girmesi önlenmelidir. Fakat bu genellikle mümkün olmamakta ve tuzlu su petrol ile birlikte kuyudan pompalanmaktadır. Fakat tuzlu su ve ham petrol yer çekimi ile birbirinden ayrılmalı ve tuzlu su bertaraf edilmelidir [Nemerow, N.L., 1978].

Sonuç olarak, petrol rafinasyonuna uygulanan kirlilik önleme sistemi, petrol hidrokarbon kaybını önleyen, yardımcı malzemelerin tüketimini azaltan ve girdideki safsızlıkları kullanılabilecek maddelere dönüştürmeyi uygulayan bir proses olmalıdır [Fromm and White, 1995].

2.2. Petrol Rafinerisi Atıklarının Özellikleri

Diğer endüstriler gibi petrol rafinerilerinde de çok miktarda su kullanılır. Her rafineri operasyonunun, birincil distilasyondan son arıtmaya kadar, büyük hacimli proses veya soğutma suyuna ihtiyacı vardır. Rafinerilerin su ihtiyacı çelik endüstrisinden sonra ikinci sırada olmak üzere yüksektir. Kullanılan suyun % 80-90 kadarının soğutma suyu olarak kullanıldığı API tarafından belirtilmektedir. Bu sular yalnızca sızmalardan dolayı kirlenmektedirler. Birleşik rafineri atıkları ham petrol ve çeşitli fraksiyonları, çözünmüş ve süspanse, mineral ve organik bileşikleri ve prosesin çeşitli kademelerinde oluşan çamurları ihtiva ederler. Yağlı atıklar; serbest yağ, emülsiyon halinde yağ ve askıda madde olarak bulunur ve konsantrasyonu 100 ppm'den fazla değildir.

Petrol rafinerisi atıkları, sızma ve çatlaklardan çıkan serbest ve emülsifiye edilmiş yağ, tankta kalan pislikler, kimyasal işlemlerden çıkan çamurlar, alkali sular, asitli çamurlar, asitli sular, kimyasal tasfiyeye giden emülsiyonlar, distile ayırıcılardan gelen kondanse sular, tank tabanı çamurları, kulelerden vs. gelen kömür atıkları, asitli gazlar, atık katalizör, filtre killeri, kimyasal madde üretiminde yan ürünlerden çıkan özel kimyasal maddeler ve soğutma sularıdır. Sızma ve spill'lerden gelen yağlar arıtılan ham petrolün % 3'ü kadardır. Yağlardan asitli bileşikleri çekmek için alkali reaktiflerle muamelesi sırasında ve merkaptanları çekmek veya dönüştürmek için yapılan seri işlemler sonucunda oluşan bir seri kötü koku çıkarır. Uygulanan işlemlerin akım şeması Şekil 2.1'de görülmektedir.

2.3. Petrol Rafinerilerinde Oluşan Atıkların Özellikleri

Rafinerilerden gelen atıklar ham petrolün kalitesine, prosese ve kullanılan teçhizata bağlı olarak değişik özellikler taşır. Rafineri çıkış sularındaki esas kirleticiler petrol ve onun bileşenleridir. Askıda mineral katılar (kum, kil gibi), anorganik asitler, alkaliler, tuzlar, asitler başlıca kirleticilerdir. Bu kirleticilerin özellikleri sadece rafineri prosesine ve kullanılan teçhizata bağlı değil, aynı zamanda kullanılan ham petrolün kalitesine de bağlıdır. Tablo 2.1'de petrol rafinerilerinde çeşitli işlem kademelerinde oluşan atıklar verilmiştir.

Tablo 2.1 Petrol Rafinerilerinde Değişik İşlem Kademelerinde Oluşan Atıklar

Rafineri Ünitesi	Doğal Çözünenler ve bunların son üründe bulunması	Kimyasal Reaksiyon sonucu Çözünenler	Doğal olarak emülsiyon ve süspansiyon meydana getirenler	Kimyasal ve fiziksel etkiler sonunda oluşan süspansiyon ve emülsiyonlar
1.Yağ deposu				
	a)organik sülfür bileşikleri b)Asitler:H ₂ S, CO ₂ ,organik asitler c)İnorganik tuzlar NaCl, MgCl ₂ , Fe, Al bileşikleri, CaCl ₂ , (NH ₄) ₂ S		a)tank dibinde asılı maddeler b)Çözünmeyen tuzlar, SiO ₂ , Al ₂ (SiO ₃) ₂ , S sonunda maddelerine ayrılır c)asfaltlı bileşikler)	
2.Distilasyon				
A)Doğrudan doğruya distilasyon	a) organik azot bileşikleri b) organik kükürt bileşikleri c) Fenol ve benzeri bileşikleri d) Naftenik asitler	a) İnorganik tuzlar, sülfidler, sülfid asitler NaCO ₃ , (NH ₄) ₂ S, Na ₂ S, sülfatlar,sülfat asitler b) asitler ve alkaliler, H ₂ S, NaOH, NH ₄ OH, Ca(OH) ₂ c) (NH ₄) ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ S, NH ₄ Cl	Çözünmeyen organik ve inorganik tuzlar,kükürt bileşikleri, sülfonik ve naftenik asitler, çözünmeyen merkaptanlar	a)Kulelerdeki buhardan gelen yağ-su emülsiyonları vs. b) sabunlar c)vakslı emülsiyonlar metal oksitleri

Tablo 2.1. Petrol Rafinerilerinde Değişik İşlem Kademelerinde Oluşan Atıklar
(Devamı)

3.İşlem (Kimyasal Muamele)				
A)Sweetening (Alkali plumbit çözeltisi ile muamele) sülfürik asitle nötralizasyon	a) organik kükürt ° bileşikleri b) organik azot +bileşikleri c) naftenik asitler d) fenilatlar	a) organik kükürt bileşikleri b) fenolik ve sülfonat bileşikleri c) zayıf H ₂ SO ₄ ve diğer asit çözeltileri d)s abunlar e) inorganik tuzlar CaCl ₂ , NaCO ₃ , NaSO ₄ g) alkali çözeltilerde çözünen oksitler; PbO,CaO,vs.	a) asılı maddeler; PbS, S bileşikleri b) asit ve alkali çamur c) polimer ve reçineler	a) vakslı emülsiyonlar b) yağ-su emülsiyonları c) inorganik tuzlar; PbS, CaSO ₄ , CaHPO ₄ d) sabunlar e) oksitler, Fe ₂ O ₂
B)Balçıkla muamele	3-A ile aynı			
C)Kil ile muamele	3-A ile aynı	a)A,a),b), c), f) ile aynı	a)asılı kil, toprak b)polimer ve reçineler	a)askıda kil. toprak b)SiO ₂ , H ₂ SiO ₃ , Al(OH) ₃
4 Geri Kazanmak				
A)Gaz saflaştırma ve geri kazanma	a)organik kükürt bileşikleri	a)inorganik tuzlar; sülfatlar, asit sülfatlar, sülfidler, asit sülfidler,FeS, (NH ₄) ₂ S, Na ₂ CO ₃ , NaS b)merkaptanlar	çözünmeyen kükürt bileşikleri ve merkaptanlar	askıda Fe ve S bileşikleri
B)Asit geri kazanma	a)sülfonatlar b)mineral asitler c)organik azot bileşikleri	a)İnorganik tuzlar ve H ₂ SO ₂ , SO ₃ b)organik esterler	a)organik süspansiyon yapıcılar: katranlar b)bazı kükürt bileşikleri c)bazı azot bileşikleri	Asit çamurları
5.Çeşitli işlemlerden gelen				
B)Yangından Korunma		a)inorganik tuzlar: NaHCO ₃ , Na ₂ SO ₄ , Al ₂ (SO ₄) ₃ b)organik bileşikler		

Petrol rafinerilerinde herbir işlem kademesinden değişik türde atıklar oluşur. Oluştukları işlemlere bağlı olarak atıkların özellikleri aşağıda kısaca özetlenmiştir [Koziorowski, B et.al., 1972].

1) Ham Petrol ve Ürün Depolanması

Ham petrolün depolanması süresince su petrolden ayrılır. Bu atıksu serbest ve emülsiyeye petrol, askıda katı maddeleri ve dip çamurunu ihtiva eder. Depolamanın son ürünü olarak yüksek BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı)'li ve Pb tetraetil'li alkali atıksular oluşur. Tankların temizlenmesi sırasında petrol içeren KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) ve askıda katı madde değerleri yüksek atıksular oluşur.

2) Ham Petrolden Tuz Giderme (Desalting)

Bu işlem kimyasal veya elektrostatik yollarla yapılır. Anorganik tuzları ve askıda katı maddeleri uzaklaştırmaya yarar. Bu işlem esnasında oluşan atıklar; askıda katı maddeleri, emülsiyeye ve serbest petrolü içerirler, klorür konsantrasyonları çok yüksektir.

3) Birincil Rafinasyon

Ham petrol fraksiyonlarına birincil rafinasyon işlemleri uygulanarak çeşitli kaynama noktası sınırlarındaki ara fraksiyonlara ayrılır. Bu ara fraksiyonlar; gasolin, nafta, kerosen, fuel oil ve asfalttır. Altta biriken su geri sirküle edilir. Oluşan atıklar ise yüksek sülfür konsantrasyonu, yağ, klorür, merkaptanlar ve fenoller içerir. Emülsiyonları içeren atıklar barometrik kondenserlerde oluşur.

4) Termal K cracking

Ağır petrol fraksiyonlarını ısı ve basınç uygulayarak daha hafif petrol fraksiyonlarına ayırmak için kullanılır. Fraksiyonatörlerde oluşan atıksular, petrol fraksiyonlarını, amonyak, fenol ve sülfürleri içerir.

5) Katalitik K cracking

Çok yüksek kalitede benzin ve diğer ürünleri elde etmek için kullanılır. Atıksular buhar stripper'lerden overhead akümülatörlerden veya fraksiyonatörlerden gelir. Atıksular alkali niteliktedir.

6) Hidrokraking

Hidrokarbon besleme stoklarını benzin ve yüksek kaliteli orta distillatlara dönüştürmek için uygulanır. Prosesin esası hidrojen yokluğunda katalitik krakingdir. Oluşan atıksular yüksek sülfür, fenol ve amonyak içerirler.

7) Reforming

Bu işlem naftayı yüksek oktanlı benzine dönüştürür ve petrokimyasal maddeler için aromatikleri oluşturur. Atıksuyun hacmi azdır ve fenol bileşiklerini içerir .

8) Polimerizasyon

Olefin besleme stoklarını yüksek oktanlı polimer benzine dönüştürür. Atıksuyun hacmi küçüktür ancak sülfür, merkaptan ve amonyak içerir.

9) Alkilasyon

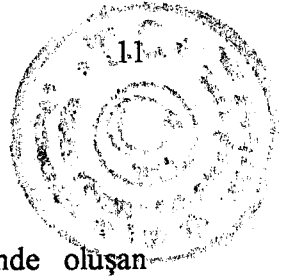
Normal gaz hidrokarbonları yüksek oktanlı motor fuel'ine dönüştürmek için kullanılır. Olefinin aromatik veya parafinik hidrokarbonlar ile katalizör yokluğunda reaksiyonundan ibarettir. Fraksiyonlaşma kısmından overhead akümülatörlerden, alkilasyon reaktörlerinden ve kostik yıkamalardan atıksular oluşur.

10) İzomerizasyon

Normal butandan, pentan ve heksandan yüksek oktanlı izomerlerin oluştuğu "molekülleri yeniden düzenleme" prosesidir. Bu işlemde oluşan atıksular; fenolik bileşikleri ve diğer oksijen tüketen maddeleri içerir.

11) Solvent Refining

Yüksek dereceli yağlama yağı stokları veya aromatikleri üreten solvent ekstraksiyon prosesidir. Atıklar solvent ve yağ içerirler.



12) Dewaxing İşlemi

Lube-oil stoklarından vaksleri uzaklaştırmaya yarar. Bu işlemde oluşan atıksular solventleri içerirler.

13) Hidrotreating İşlemi

Sülfür bileşiklerinin, renk ve gum oluşturan maddelerin hidrojenin katalitik faaliyeti ile çeşitli petrol fraksiyonlarından uzaklaştırılmasıdır. Oluşan atıklar fraksiyonatörlerden, overhead akümülatörlerden buhar stripperlerden gelir ve sülfür ve amonyak içerirler.

14) Asfalt Giderme (Deasfaltering)

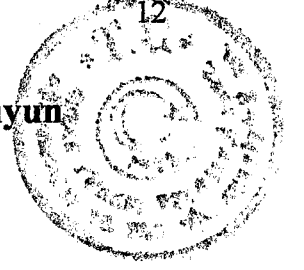
Asfalt veya viskoz hidrokarbon fraksiyonlarından reçineleri gidermek için uygulanan bir solvent ekstraksiyon prosesidir. Atıksular az miktarlarda sülfür, petrol ve amonyak içerirler.

15) Kurutma ve Sweeting

Sülfür bileşiklerini, su ve diğer safsızlıkları gasolinden, kerosen jet fuellerinden uzaklaştırır. Atıksular kostik özelliktedir, yüksek konsantrasyonlarda fenolik maddeleri ve sülfürleri içerirler.

16) Waks ve Yağ(Gres)Üretimi

Az miktarlarda yağ içeren atıksular oluşturur. Atıksular asidiktir, çözünmüş ve süspanse katıları, sülfatları, sülfonatları ve stabil yağ emülsiyonları içerirler.



2.3.1. Rafinerilerde Suyun Yeniden Kullanılması ve Atıksuyun Azaltılması

Rafinerilerde suyu yeniden kullanma için en önemlisi % 90 soğutma amacıyla yapılır. Soğutma suyunun geri sirkülasyonu taze su girdisini % 90'dan fazla azaltacaktır. Barometrik kondenserlerin yüzeysel kondenserlerle yer değiştirmesi atıksu hacimlerinin ve yüklemelerin her ikisini de azaltacaktır. Barometrik kondenser suyu yağ emülsiyonlarını içerir ve deşarj öncesi arıtmayı gerektirir. Hava soğutma kulelerinin kullanılması evaporasyon kayıpları ile su tüketimini de azaltacaktır. Arıtma tesisi; atık kostiklerin nötralizasyon ve oksidasyonu, balast suyu arıtımı, sıcaklık kontrolü ve yağ geri kazanma işlemlerini içermektedir.

Petrol rafinerilerinde atık miktarlarını azaltmak için yapılacak işlemler şunlardır;

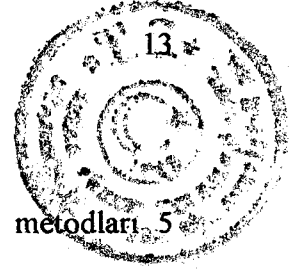
- 1) Cihaz ve boruların bakımını iyi yapmak ve sızma olayını azaltmak,
- 2) Yağ emülsiyonlarının oluşumunu önlemek ve oluşanları da ayırıp ayrı ayrı arıtma işlemine almak,
- 3) Yağ tutucularda yüzen yağı almak
- 4) İstenmeyen atıkların ayrılması ve ayrı olarak arıtılması.

Yanıcı atıkların sülfürik asit ile asidifikasyonu bazı istenmeyen atıkları artırır. Asitli çamurlar, fuel kaynağı veya asfalt, yağlı asitler, çam sakızı veya diğer kimyasal maddeler gibi yan ürünlerin üretiminde kullanılır. Bazı rafineriler kendileri kullanmak için asitli çamurdan tekrar sülfürik asit elde etmektedirler.

2.4. Petrol Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Metodlar

Petrol endüstrisi atıklarının arıtılmasında genel olarak üç metod önerilmektedir:

- 1-Tesiste ön arıtma
- 2-API ve diğer ayırıcılar vasıtasıyla arıtma



3-Ön arıtma ve API ayırıcılarından sonra ikincil arıtma metodları

Genellikle Petrol Rafinerisi atıklarının arıtılmasında kullanılan metodları 5 grupta toplamak mümkündür.

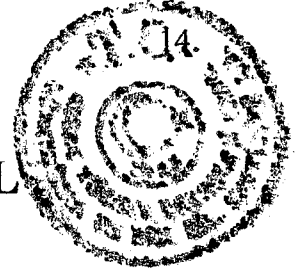
a) Fiziksel Metodlar: Bu metodları gravite ayırımı, hava flotasyonu ve buharlaştırma olarak sıralayabiliriz. Gravite ayırıcılar API ve dinlendirme havuzlarıdır. Bunlar hemen hemen tüm rafinerilerde inşa edilmiştir. Yüzen yağların ve çökebilen katıların uzaklaştırılması için kullanılır. %50-99 oranında yüzebilen yağ ve %10-85 askıda katı madde ve belli miktarda KOİ ve BOİ giderme sağlarlar. Buharlaştırma havuzları vasıtasıyla kirletici giderme verimi çok yüksektir. Fakat bu metod iklim ve arazi kullanılabilirliği ile kısıtlıdır. Flotasyon kimyasal madde ilavesiyle veya doğrudan kimyasal madde ilave etmeden uygulanabilir. Her iki metodun uygulanmasında da farklı arıtma verimleri elde edilir.

b) Kimyasal Metodlar: Pıhtılaştırma–Yumaklaştırma–Çökeltme şeklinde uygulanır. Kimyasal arıtmada alüm ve polielektrolit kullanılır. Kimyasal madde ilavesiyle flotasyon işlemi yapmak; yağ, KOİ ve askıda katı madde giderme açısından çok verimlidir.

c) Biyolojik Arıtma Metodları: Aktif çamur sistemleri, damlatmalı filtreler, havalandırmalı lagünler ve oksidasyon havuzları biyolojik arıtma kademesi olarak uygulanabilir. Genelde seçilecek bu biyolojik arıtma süreçleri, petrolün ön arıtma ile giderilmesi ve bazı koşulların sağlanması şartlarını getirmektedir (pH kontrolü, yağ giderme, toksik maddelerin giderilmesi, nutrient kontrolü, aşı ilavesi gibi). Aktif çamur süreci organik maddelerin uzaklaştırılması için çok etkili bir methodur. Bu arıtma metodu ile % 75-95 BOİ giderme, % 30-70 KOİ giderme ve % 60-90 fenol ve siyanür giderme verimleri elde edilir.

d) Üçüncül Arıtma İşlemleri: Aktif karbon ve ozonlama ile kısıtlıdır. Tat ve koku oluşturan maddeler bu arıtma metodu ile giderilir.

e) Diğer Önemli Arıtma İşlemleri: Balast suyu arıtılması, dökülen yağların geri kazanılması, asit artık ve kostik artık içeren atıkların arıtılması olarak sıralanabilir.



3. SU ARITIMINDA ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER

Atıksu arıtımında elektrokimyasal teknolojilerinin kullanılması oldukça yenidir. Ülkemizde ise henüz kullanılmamaktadır. Endüstriyel atıksulara yeni uygulanmaya başlanan bu teknolojiler büyük endüstrilerde atıksu arıtma verimini % 90-95 değerlerine kadar yükselterek atıksuyun geri kazanılmasını sağlamaktadır.

Türkiye'nin gelişen endüstriyel bölgelerinde atıksuların arıtılması ve geri kazanılması en temel problemlerden biridir, özellikle; her çeşit metal endüstrisi, galvanize sanayi, tekstil endüstrisi, gıda ve yem endüstrileri, otomobil endüstrisi ve yan kuruluşları, boya, plastik ve ara ürün kimya endüstrileri, gübre sanayi ve yan kuruluşları, petrol rafinerileri ve petrokimya endüstrisi gibi atıksu problemi olan endüstrilerde bu teknolojinin uygulanması büyük kolaylıklar sağlayacaktır.

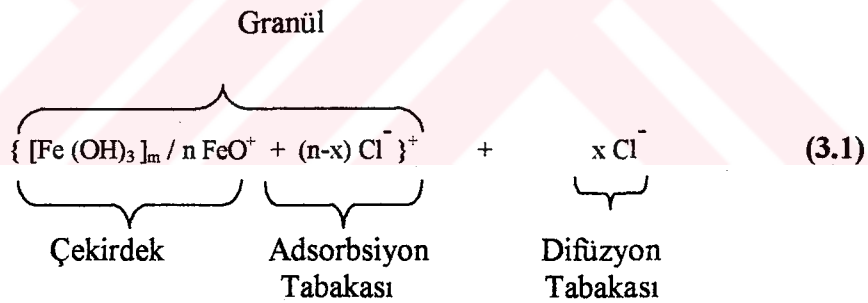
Bu çalışmada incelenen teknolojinin temel prensibi elektrokimyasal bir teknik kullanarak (Elektrooksidasyon, elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon) atıksuların arıtılmasıdır. Bu teknolojilerin atıksu arıtımında uygulanması oldukça ekonomik ve kolaydır. Sistem karmaşık olmadığından işletme sırasında kalifiye eleman gerekmemektedir. Bu teknolojilerin en cazip özelliklerinden biri de; modüler olarak uygulanabilmeleridir. Arıtılacak atıksuyun özelliğine bağlı olarak değişmekle beraber bir üniteye yaklaşık olarak $5-10 \text{ m}^3/\text{saat}^{-1}$ debili bir atıksu, $1-1.5 \text{ kW-hm}^{-3}$ 'lük enerji ile arıtılabilmektedir [Muller, 1992].

Elektrokimya; elektrosentez, metal ve malzeme işlemleri, elektriksel güç depolama ve dönüştürme, arıtma ve geri dönüşüm, sensörlere izleme ile korozyon gibi oldukça geniş kullanım alanı olan bir konudur [Akbulut, 2000]. Son yıllarda atıksuların elektrokimyasal yolla arıtımı, üzerinde yoğunlaşılacak bir konu haline gelmiştir. Elektrokimyasal tekniklerle atıksu arıtımı farklı yöntemlerle yapılabilir. Bu

yöntemler; kadodik indirgeme, elektroadsorbsiyon, anodik yükseltgeme, elektrodializ, elektrokoagülasyon ve elektroflotasyondur [Koparal ve ark, 1994]

3.1. Su Arıtımında Elektrokoagülasyon

Atıksuların ihtiva ettiği kirleticiler, çözünmüş parçacıklar için birkaç angstromdan, askıda katı maddeler için birkaç yüz mikrona kadar değişik büyüklüklerde olabilirler. Bu kirleticilerin büyük bölümü atıksu arıtımında çöktürme işlemi ile giderilebilmektedir. Bununla birlikte pekçok madde yerçekimi ile çökelemeyecek kadar küçük olduğundan çöktürme ile gerekli verimin sağlanabilmesi mümkün değildir. Bunun için bu çok küçük parçacıkların bir araya toplanarak ayrılması gerekmektedir. Suyu kimyasal madde ilave ederek daha iyi çökelebilen parçacıkların elde edilmesi işlemine koagülasyon adı verilmektedir. Elektrokoagülasyonda ise koagülasyon işlemi suya elektrik akımı verilerek gerçekleştirilir. Bu şekilde oluşan kolloidal partiküllerin yapısı aşağıda gösterilmiştir (3.1).

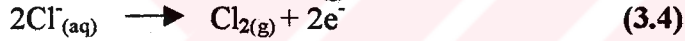
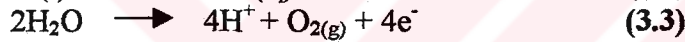
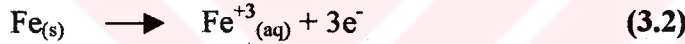


Elektrokoagülasyonda direk veya değişken akım elektrostatik veya iyonik olarak çözünmüş askıda kirleticilerin destabilize edilmesi için katod-anod sistemine uygulanır. Elektrolitik proses süresince anot metalinden katyonik türler çözünerek suya karışırlar (3.2). Bu katyonlar, çökelen metal oksitler ve hidroksitleri üreten destabilize olmuş kirleticilerle reaksiyona girer. Eğer alüminyum anotları kullanılırsa, alüminyum oksitleri ve hidroksitleri oluşur; demir anotları kullanılırsa, demir oksitler ve hidroksitleri oluşur. Oksit ve hidroksitlerin oluşumu ve bunların sonraki çökeltiler, alum ve diğer kimyasalların kullanıldığı koagülasyon (veya flokülasyon) ve çöktürme sırasında oluşan proseslerin benzeridir. Farklılıklar ise; koagülantın kaynağı

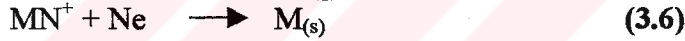
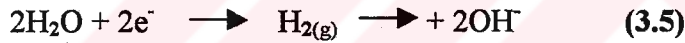
(elektrokoagülasyonda bunlar, anod metalinin elektrolitik çözünmesi ile oluşan katyonlardır [Barkley et al, 1993]) ve uygulanan aktivasyon enerjisi oksitlerin oluşumunu artırır [Renk, 1989]. Oksitler hidroksitlerden daha kararlıdır, bu nedenle hidroksitlere karşı daha dayanıklıdır, üstelik oksijen gazı anotta su moleküllerinin elektrolizi ile üretilir (3.3). Arıtılacak çözeltide klor iyonları varsa klorür gazı oluşabilir (3.4).

Katyonların elektrolitik oluşumu sırasında, su moleküllerinden hidrojen gazı oluşturan benzer reaksiyonlar katotta oluşur (3.5). Diğer önemli katodik reaksiyonlar, çözünmüş metal katyonlarının elementel hale indirgenmesini içerir (3.6). Bu metaller katot yüzeyine kaplanır. Demir anot kullanıldığında oluşan kimyasal reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir [Vik et al, 1984; Jenke and Diebold, 1984; Renk, 1989; Barkley et al 1993; Hidrologics Inc.1993].

Anotta:



Katotta:



Çözeltide, demir iyonları daha ileri ani reaksiyonlara katılmak için asit ve hidroksitleri oluşturmak için anot eriyiği tarafından sağlanır.[Drever 1989; Renk 1989; Barkley et al, 1993; Hydrologics,Inc 1993]. [Renk, 1989] elektrokoagülasyon deneylerinde, oksitlerin öncelikli olarak oluştuğunu çünkü sistemden verilen enerjinin bunların oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisini aştığını bulmuştur. Bu reaksiyonlar çözünmüş kirleticileri birleştirerek aside dayanıklı moleküler formda çökelti oluştururlar. Benzer reaksiyonlar alüminyum anotları kullanıldığında da oluşur.

3.2. Su Arıtımında Elektroflotasyon



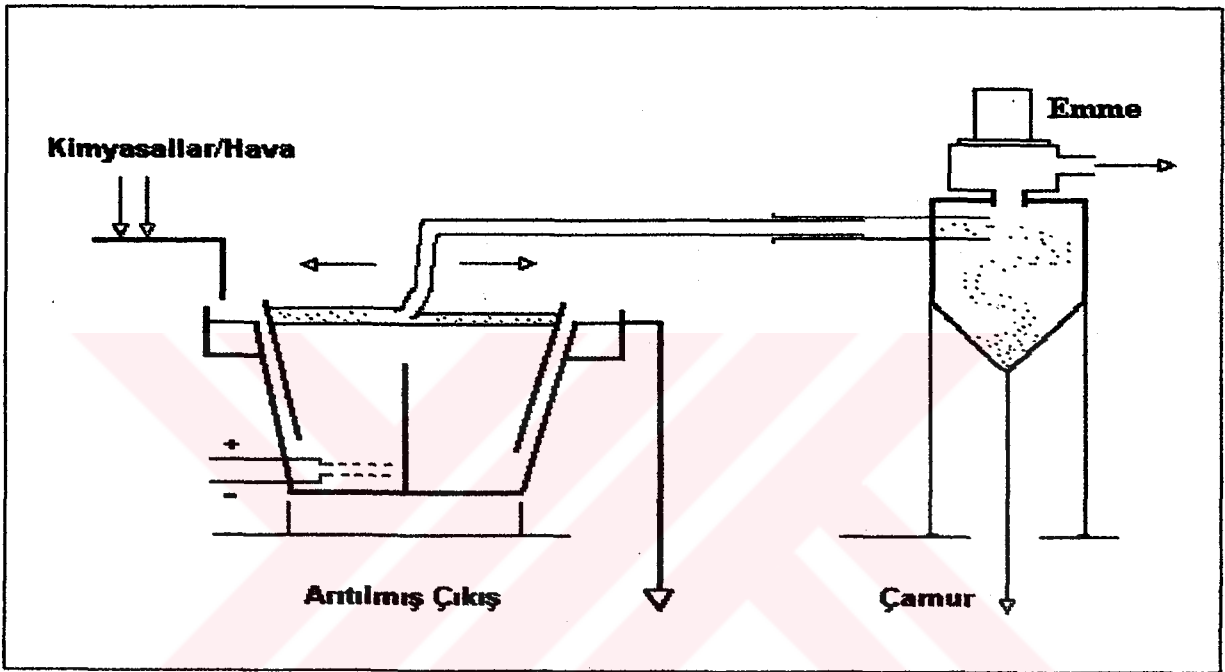
Elektrokimyasal teknolojiler arasında elektroflotasyon, 21. yüzyılda yaygın olarak kullanılması beklenen arıtma proseslerden bir tanesidir. Elektroflotasyon metodunun uygulanmasında bazı başarısızlıklar olmuşsa da kısa sürede daha başarılı uygulamalar artmıştır [Muller, 1992, Romanov, 1998]. Karşılaşılan problemlerin çoğu teknik olarak çözülmüştür. Bununla beraber farklı bir uygulama biçimi olmasından dolayı belirli bir zamanda ve belirli bir problemin çözülebilirliğinin ekonomik olup olmadığı tartışılmaktadır. Ancak, özellikleri bakımından klasik arıtma prosesleri ile çok zor arıtılabilen atıksular bu yeni teknolojiler ile çok daha yüksek düzeylerde arıtılabilmektedir. Gelecek yüzyılda geri kazanma ve ekstraksiyon problemlerinin bir çoğu için bu teknolojiler temel teşkil edecektir.

Elektroflotasyon yönteminin uygulama alanı sadece endüstriyel atıksuların arıtımı değildir. Günümüzde bu teknolojiler evsel atıksuların arıtımında da yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Elektroflotasyon, evsel atıksular ile çeşitli endüstrilerin atıksuları için üç değişik şekilde kullanılmaktadır. Atıksu arıtımında ön arıtma veya ikinci kademe, evsel atıksuyun arıtımında ise üçüncü kademe arıtma ünitesi olarak kullanılmaktadır.

Elektroflotasyon, çözülmüş ve çok küçük partikül halindeki süspansiyon maddeleri (1g L^{-1} 'ye kadar) atıksulardan ayırıştırarak köpük şeklindeki bir faza dönüştürmektedir. Bu nedenle de her geçen gün daha sıkı hale gelmesi gereken deşarj ve alıcı ortam standartlarının sağlanmasında daha fazla uygulama alanı bulacaktır.

Bir ayırma prosesi olan elektroflotasyonun prensibi; içinde çok küçük kabarcıklar halinde parçacıklar bulunan sıvı ortamdan elektrik akımının geçirilmesidir. Başlangıç karışımı, sırasıyla ters akımlı ve doğru akımlı banyolardan geçirilerek elektroliz gazları ile doyurulduktan sonra köpük toplayıcı banyoya alınır. Burada çökebilen maddeler ile süspansiyonların elektroliz gazları ile ayrılması gerçekleşir. Daha sonra elektroliz hücresinden geçirilerek bir boşaltma cihazı ile aslı cihazdan ayrılır ve bu sayede karışımın cihaz içindeki seviyesi ayarlanır ve son arıtma gerçekleştirilir. Köpük halindeki faz, üniteden bir köpük sıyrıcı ile alınır.

Elektroflotasyonda bu olay boyut sınıflandırması olmaksızın gerçekleşir. Gaz kabarcıkları askıda katılara tutunurlar ve bunlar sıvının yüzeyine doğru kaldırılırlar. Yüzeyde bir çamur olarak toplanırlar, böylece askıda madde ile sıvı ayrılmış olur. Gerçek atıksuların varlığında bir ayırım için çöktürme veya birlikte çöktürme flotasyondan önce gelmelidir. Şekil 3.1.'de şematik bir elektroflotasyon ünitesi görülmektedir. Kolloidal maddelerin ayrılması için, koagülasyon/flokülasyon veya adsorbsiyon flotasyondan önce gelmelidir [Muller, 1992].



Şekil 3.1. Şematik Bir Elektroflotasyon Ünitesi [Baer, 1992].

- Elektroflotasyon tankına girişler; Kısmi bir arıtmıdan geçmiş sıvı akımı (meyva suyu veya bulanık bir mineral çözeltisi hepsi veya kısmi olarak ön arıtmıdan geçmiş olmalıdır),
- Flotasyonun kimyasal yardımcılarını içeren sıvı akışı,
- Elektrodlara dc gücü.
- Elektroflotasyon tankından çıkışlar;
- Genellikle alttan olmak üzere artırılmış bir sıvı akımı,
- Konsantre bir kalıntı (çamur), genellikle üstten,
- Elektroliz gazları (bir kısmı sıvının içinde çözünen, bir kısmı çamurun içinde ve bir kısmı da doğrudan dışarı verilen).

Atıksu arıtımında kullanılan elektroflotasyonun gaz, sıvı ve katı fazlardaki kullanımı ile ilgili fiziko-kimyasal özellikleri aşağıda özetlenmiştir:

Elektroliz şatlarına bağlı olarak, elektrolitik gaz kabarcıkları, 5-100 μm gibi geniş bir aralıkta dağılabilirler [Scott, 1995]. Gaz kabarcık boyutu, düzgün bir regülasyona sahip olması dolayısıyla anlaşılması kolaydır. Dispersiyon sisteminin yüksek gaz yoğunluğu dolayısıyla sıvının tüm kütlesi üzerinde kabarcıkların uniform olarak dağılımı mümkün olmaktadır (200 milyon kabarcık/ m^2 elektrod yüzeyi) [Pletcher and Walsh,1993]. Özellikle oluşum anında kabarcıklar spesifik fizikokimyasal aktivite gösterirler(yüksek absorban ve kararlılık vb.).

Ayrıca membranların (özellikle iyonik valfler olarak adlandırılan iyon seçimli membranlar) uygulanmasına bağlı olarak gaz kabarcıklarının ayrık veya birleşik kullanımı mümkündür. Kütle transferi normal bir hidrodinamik rejimle gerçekleşir (kabarcık yükselişi akım yoğunluğunun 5-50 mA/cm^2 ve Re 0.01-0.30 değerleri arasında gerçekleşir). Elektrodlar üzerinde oluşan gazın % 60-70'i kabarcık formunda yükselir, çözülmüş formda kalanlar ise elektrolit içine transfer olur.

Arıtılacak atıksu ortamına kimyasal madde ilavesine ihtiyaç olmadan elektrik akımıyla oksidasyon ve redüksiyon prosesleri yürütülmektedir. Elektrodlarda oluşan bazı reaksiyonlar Tablo 3.1'de verilmiştir

Tablo 3.1. Elektrolarda Oluşan Oksidasyon – Redüksiyon Mekanizmaları

Elektrod	Katod (elektron alma)	Anod (elektron verme)
Tepkimeler (genel olarak)	Redüksiyon reaksiyonu $Ox + ze^- \rightarrow Red$	Oksidasyon reaksiyonu $Red - ze^- \rightarrow Ox$
Suyun Elektrolizi $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	Hidrojen oluşması $H^+ + e^- \rightarrow H$ $H + H \rightarrow H_{2(g)}$	Oksijen oluşması $4 OH^- - 4e^- \rightarrow 2H_2O + O_{2(g)}$
Anyon	$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NO_2^- + H_2O$	$CN^- + 2OH^- - 2e^- \rightarrow CNO^- + H_2O$
Kasyon	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	$Cu^+ - e^- \rightarrow Cu^{2+}$ $Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$
Metal	Yok	$Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$ $Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$ $Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$ $Al - 3e^- \rightarrow Al^{3+}$
İnorganik Molekül	$O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$ $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$
Organik Madde	$CH_2O + 2e^- + 2H^+ \rightarrow CH_3OH$ Formaldehid Metil alkol	$C_6H_8O_2 - 2e^- + 2H_3O^+ \rightarrow C_6H_{10}O_2 + 2H_2O$ Kinon Hidrokinon

Ox – oksidan, Red – redüktan

3.2.1. Elektroflotasyonun Avantajları ve Dezavantajları

Teknik bir bakış açısından avantajları

- Taşıma verimi yüksek,
- Kabarcık sayısını ve boyutunu kontrol etmek için bir parametre olarak akım yoğunluğu uygundur,
- Yüklendiği olan kabarcıklar (bir işaret gibi) bir bütün halini almazlar,
- Yüksek flok stablizesini bozmaz,
- Yüksek sıcaklıklar kabul edilebilir,
- Elektrokimya kullanılabilir,
- Daha az kimyasal kullanılır,
- Anodik klor dezenfektan gibi davranır.

Dezavantajları;

- DC (doğru akım) gücü gerektirir,



- Substrat çözeltileri iletkenlik için yeterliliği sağlayabilir,
- Tank yüksekliği 1m'den azdır,
- Elektrot korozyonu oluşabilir, (fakat bundan kaçınılabilir),
- Elektrot pasivasyonu oluşur, (fakat bundan kaçınılabilir),
- Yüksek spesifik yoğunluklu materyallere göre daha zayıf performans sağlar.

Elektroflotasyon pahalı bir teknolojidir, önerildiği durumlar;

- Emülsiyonları kırmak zor olduğunda,
- Deşarj edilecek çıkış suyu aktifse,
- Deşarj edilecek çıkış suyu ılıkse,
- Geri devirlerin fazla olduğu durumlarda,
- Bir yükselip bir azalma ihtiyacı duyduğunda,
- Deşarj standartları katıysa.



4. TUPRAŞ İZMİT RAFİNERİSİNİN PETROL ÇERİKLİ ATIKSULARININ ARITIMI



4.1. Üretim Konusu

TÜPRAŞ-İzmit Rafinerisi Hampetrol Distilasyonu, Ürün Paçallama ve Depolaması konusunda faaliyet göstermektedir. 10.5 Milyon ton/yıl ham petrol işleme kapasitesine sahiptir.

4.2. Kullanılan Prosesler ve Akım Şeması

1999 Yılı su, enerji, hammadde, katkı maddesi girdileri ve atık çıktıları aşağıda verilmektedir.

4.2.1. Su Girdisi

SOĞUTMA SUYU	1400352 (m ³ /yıl)
DEMİNERALİZE SU	2026594 (m ³ /yıl)
SERVİS SUYU	* 1840398 (m ³ /yıl)
YANGIN SUYU VE KAÇAKLAR	1808935 (m ³ /yıl)
TOPLAM	7076275 (m ³ /yıl)

*Plt (İşletme)-2, 5, 25 Ünitelerindeki Desalter Prosesinde 360000 m³/yıl Servis suyu kullanılmakta, bu su daha sonra prosesten dışarı atılmaktadır. Bu proses dışında sisteme doğrudan su girdisi yoktur.

4.2.2. Hammadde Girdisi

8.46 Milyon ton Hampetrol

55838 Milyon ton Doğal gaz (Proseste Kullanılan)



4.2.3. Katkı Maddesi Girdisi

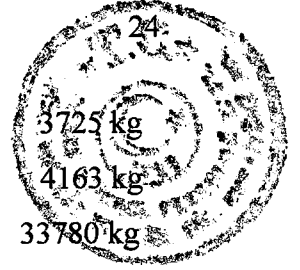
4.2.3.1. Proses Üniteleri Kimyevi Madde Tüketimleri

FCC KATALİSTİ (PLT-4, 7)	472300,kg
MEROX KATALİSTİ (PLT-4, 7)	273 kg
KOROZYON İNHİBİTÖRÜ (PLT-2, 5, 25, 4, 7, 47)	21912 kg
H ₂ S ADSORBAN (PLT-48)	693 kg
EMÜLSİYON KIRICI (PLT-2, 5, 25)	30345 kg
PERCHLORO ETHYLENE (PLT-6, 36)	3580 kg
KÖPÜK ÖNLEYİCİ (PLT-7)	485 kg
OKSİDASYON İNHİBİTÖRÜ (PLT-4)	5832 kg
AMONYAK (PLT-2, 5, 25, 26)	389 kg
DEA (PLT-7)	48160 kg
METHYL DEA	0 kg
KOSTİK 47 Be (PLT-2, 5, 25)	50100 kg
" (PLT-4, 7, 47)	318248 kg
SÜLFİRİK ASİT	*80010 kg
NEUTRALİZİNG AMİN (PLT-2, 5, 25)	820 kg

*Plt-4, 7, 47'den atık kostiği ön arıtma sistemlerinden Plt-21 Kostik Nötralizasyon Ünitesinde nötralize etmekte kullanılan miktardır.

4.2.3.2. Yardımcı Üniteler Kimyevi Madde Tüketimleri

KURŞUN TETRA ETİL (Benzin Katkı Maddesi)	623623 kg
GUM İNHİBİTÖRÜ (Benzin Katkı Maddesi)	17520 kg
KOROZYON ÖNLEYİCİ (Benzin, Jet Yakıtı Katkı Maddesi)	3880 kg
ANTI ICING (Jet Yakıtı Katkı Maddesi)	238783 kg
MAVİ BOYA (Benzin Katkı Maddesi)	6100 kg
TURUNCU BOYA (Benzin Katkı Maddesi)	5605 kg
AKIŞKANLIK ARTIRICI MADDE (Motorin Katkı Maddesi)	93876 kg
METAL DEACTIVATÖR (Jet Yakıtı Katkı Maddesi)	542 kg
KOROZYON ÖNLEYİCİ (SOĞUTMA KULELERİ)	45670 kg



BİO DİSPERSANT	"	3725 kg
BAKTERİ ÖNLEYİCİ	"	4163 kg
SODYUM HİPOKLORİD	"	33780 kg
KLOR	"	22 (TÜP) kg
FUEL OIL KATKI MADDESİ (PLT-9, 10 BUHAR ÜRETİM)		13940 kg
OKSİJEN GİDERİCİ	"	745 kg
FILMING AMİN	"	11544 kg
SIVI AMONYAK (%25'LİK)	"	1000 kg
KLOR	"	34 (TÜP)
SÜLFİRİK ASİT	"	**693630 kg
KOSTİK 47 Be	"	**901000 kg
FOSFORİK ASİT (PLT-19/21 ATIKSU ARITMA)		18578 kg
KATYONİK POLİMER	"	2963 kg
HİDROJEN PEROKSİT	"	7034 kg

** Anyonik ve Katyonik reçinelerin rejenarasyonunda kullanılan miktarlardır.

4.3. Atık Çıktıları

4.3.1. Sıvı Atıklar

- Plt-2, 5, 25 Ünitelerindeki Desalter Prosesinde kullanılan sular başta olmak üzere ve Proses Ünitelerindeki dramaların potalarında toplanan kirli sular Plt-21 Kirli Su Sıyırma Sistemine gönderilmektedir (862 m³/gün).
- Diğer proses atıksuları ekipmanların dreyninden, temizliğinden, testinden ve emniyet amaçlı kullanılan sulardan, reçinelerin rejenerasyonundan, kazan sularından ve soğutma sularından kaynaklanmaktadır (8186 m³/gün).

4.3.2. Katı Atıklar

Proses esnasında ünitelerden katı atık çıkmamaktadır.



4.3.3. Gaz Atıklar

- 1- Proseste kazan ve fırınlarda oluşan gazlar 1200000 nm³/h
- 2- Gaz emniyet sisteminden yakma sonucu oluşan gazlar 200000 nm³/h
- 3- Plt-4,7 Ünitesinden katalistin rejenarasyonu sonucu oluşan gazlar 80000 nm³/h
- 4- Plt-8, 48, 25/21 ünitelerinden kirli gazın insineratörde yakılması sonucu oluşan gazlar 10000 nm³/h
- 5- Depolama tankları ve ünitelerde olası hidrokarbon kaçakları -
- 6-Ünitelerde yapılan Decoking ve rejenarasyon sonucu oluşan gazlar -

4.4 Atıksu Bilgileri

4.4 1.Proses Atıksuları

- a) Ünite Sahalarından Drenaja Verilen Yağlı Atıksular (OWS) 4073 (m³/gün)
- b) Plt-21 Kirli Su Sıyırma Ünitesinden Sıyrılmış Atıksular (SWS) 862 (m³/gün)
- c) Tank Sahasından Drenaja Verilen Yağlı Atıksular ve Yağmur Suları (TD+GSD) (798) (m³/gün)

4.4 2. Soğutma Suları

Kullanımı kapalı devre olup, temassızdır. Soğutma sularının bir kısmı Soğutma Kulelerinden buharlaşarak kaybolmakta, diğer kısımları zaman zaman kullanıldığı pompa, kompresör ve eşanjörlerden OWS drenaj sistemine verilmektedir 2884 (m³/gün) .

4.4 3. Kazan Suları

Zaman zaman blöf edilerek ünite sahalarındaki OWS drenaj sistemine verilmektedir 216 (m³/gün).

4.4 4. Su Hazırlama Ünitesi Atıksuyu

Anyonik ve katyonik reçinelerin rejenarasyonunda kullanılan yağ içermeyen temiz atık sular (CWS)-Plt-21 Balast Arıtma Ünitesine verilmektedir 215 (m³/gün).

4.4 5. Balast Suları

Gemilerden tanklara alınmakta, oradan Plt-21 Balast Arıtma Ünitesine gönderilmektedir 1629 (m³/gün).

4.4.6. Evsel Atıksular

Plt-21 Evsel Atıksu Arıtma Ünitesine (Ofisler, ünite banyo, mutfak ve tuvaletleri ve kafeteryadan) 550 (m³/gün).

4.5 Atıksu Arıtma Tesisi İle İlgili Bilgiler

4.5.1. Arıtma Tesisi Devreye Alınış Tarihleri

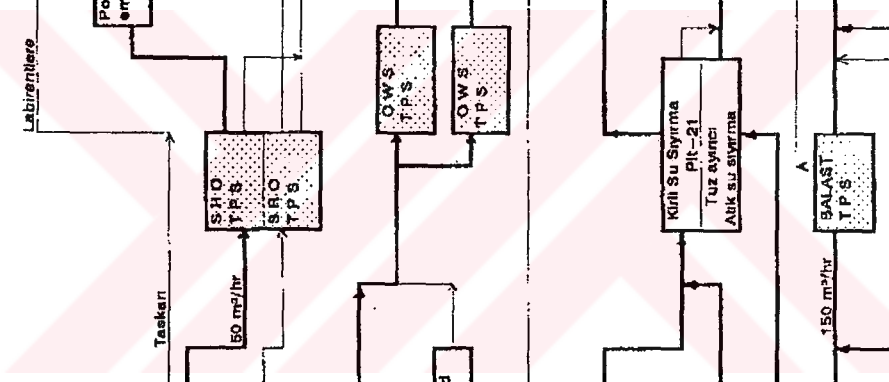
API Seperatör Sistemi : 1961

Ön Arıtma Ve Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesisi : 1982

Evsel Atıksu Arıtma Tesisi : 1988

4.5.2. Arıtma Tesisi Diagramı ve Proses Açıklamaları

Plt-19/21 Atıksu Arıtma (ASA) Ünitesi Blok Akım Şeması Şekil 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.1. Plt-19/21 Atıksu Arıtma Ünitesi

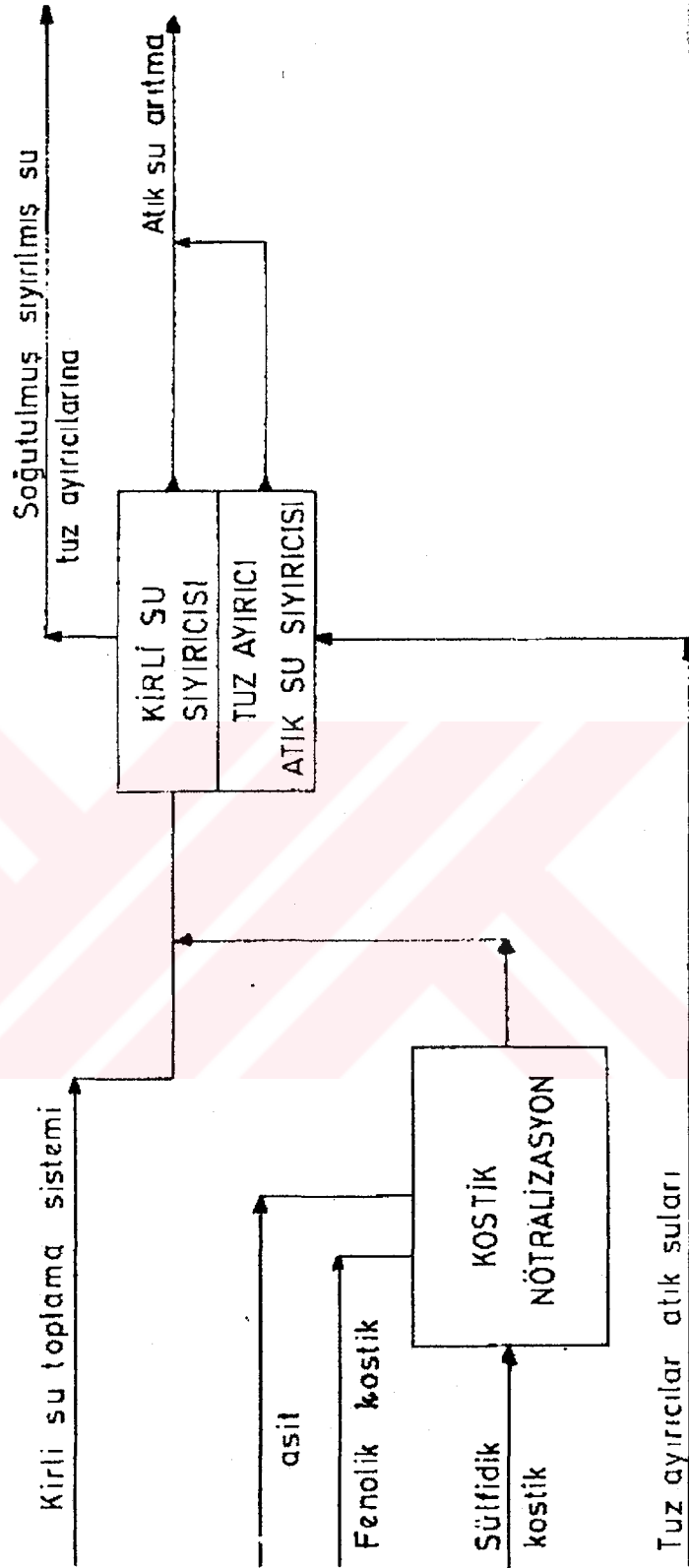
4.5.3 Ön Arıtma

Plt-19/21 Endüstriyel Atıksu Arıtma Ünitesine ulaştırılan atıksuların yüksek oranda kirletici içeren bölümlerine ön arıtma uygulanmaktadır. Atıksu Arıtma Üniteleri (Ön Tasviye Sistemleri) Şekil 4.2.'de verilmektedir.

Ön Arıtma sistemlerinden birincisi mevcut işletme tesisleri bünyesinde kurulan ve devreye alınan Kostik Nötralizasyon Ünitesidir. Atık Kostik Nötralizasyon Ünitesinde Plt-4,7 FCC (Plt-4,7 Katalitik Kreaking, tatlılaştırma), Plt-47 HC (Hydrocraker) Ünitelerinden kaynaklanan sülfidik ve fenolik kostikler, Buhar Üretim Ünitesinde katyonik ve reçinelerin rejenarasyonunda kullanılmış atık seyreltik asit ve derişik asit kullanılarak nötralize edilmektedir. Nötralize akım Plt-19/21 Kirli Su Sıyırma Ünitesine gönderilmektedir.

Ön Arıtma sistemlerinden ikincisi Plt-19/21 Kirli Su Sıyırma Ünitesidir. Bu ünite de iki tane sıyırma kolonu mevcuttur. Birincisi Proses Ünitelerinde yer alan dramların potalarında biriken suları ve Kostik Nötralizasyon Ünitesinden gelen nötralize akımı sıyırmada kullanılan Kirli Su Sıyırma kolonudur. İkincisi Ham Petrol Ünitelerindeki Tuz Ayırıcı Sistemlerinden (Desalter) gelen Kirli Suyu Sıyırmada kullanılan Tuzlu Su Sıyırma Kolonudur. Bu kolonlarda sıyrılan, içerisinde büyük oranda H_2S , Fenol, Sülfid ve Amonyak içeren buhar gaz insineratöründe yakılmaktadır. Tuzlu su sıyırma kolonunda sıyrılmış sular Plt-19/21 Dengeleme Havuzuna gönderilmektedir. Kirli su sıyırma kolonunda sıyrılmış sular ise desalter prosesinde kullanılmak üzere desaltere (Tuz ayırma sistemlerine) gönderilmektedir.

Ön Arıtmadan sıyrılmış atık sular, Proses Üniteleri, Yardımcı Üniteler ve tank sahası drenajlarından ve açık kanal sistemlerinden ve balast suyu depolama tanklarından gelen atıksular yedi ayrı kanal ve boru sistemleriyle fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işleminin yapıldığı, Plt-19/21 Endüstriyel Atıksu Arıtma Ünitesine gönderilmektedir.



Şekil 4.2. Atıksu Arıtma Üniteleri (Ön Tasviye Sistemleri)

- 1- Sıyrılmış atıksular (Ön Arıtmadan)
- 2- Ünite sahalarında drenaja verilen yağlı atıksular (OILY WATER SEWER)
- 3- Tank drenajları (TANKS AND LIPS)
- 4- Tank sahası yüzey sularını toplayan kanal sistemi (GENERAL SERVICES DRAINS)
- 5- Proses sahalarından yüzey sularını toplayan kanal sistemi (CLEAN WATER DICHES)
- 6- Buhar üretim ünitelerinden drenaja verilen yağ içermeyen temiz atık su kanalı (CLEAN WATER SEWERS)
- 7- Gemi balastlarını toplama ve depolama sistemi (BALAST WATER TANKS)

Atıksular Plt-19/21 Atıksu Arıtma Ünitesi öncesi özelliklerine göre 4 ayrı havuzda ve 2 ayrı tank sisteminde toplanır.

Arıtma Ünitesindeki Havuzlar ve Tanklar Kapasiteleri

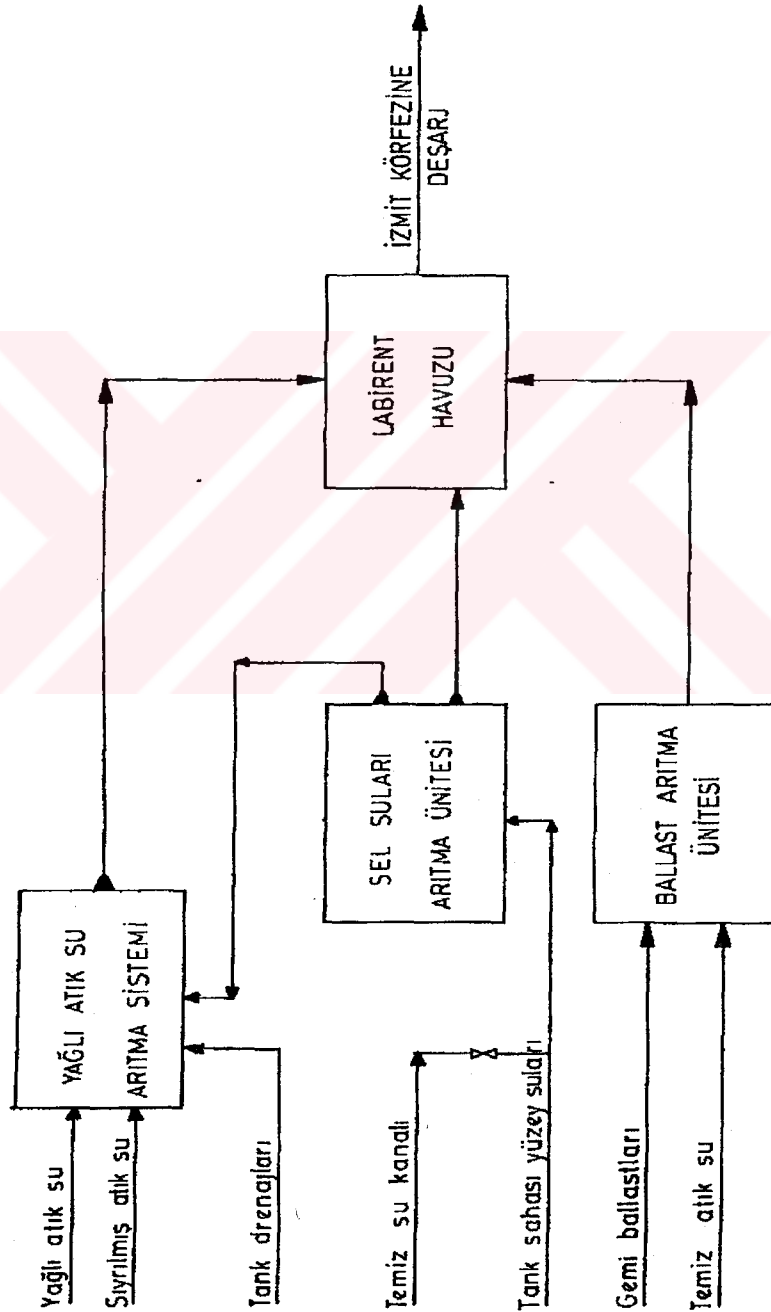
1- Yağlı Atıksu Toplama Havuzu (OWS)	8500 (m ³)
2- Tank Drenaj Toplama Havuzu (TD)	10000 (m ³)
3- Genel Saha Drenaj Havuzu (GSD)	11000 (m ³)
4- Temiz Atıksu Toplama Havuzu (CWS)	310 (m ³)
5- Balast Tankları	20000 (m ³)
6- Yağlı Atıksu Toplama Tankları (Tank-%5,966)	40000 (m ³)

Yağlı Atıksular (OWS) ve Tank Drenajları (TD) öncelikle 20000 m³'lük iki adet Yağlı Atıksu Toplama Tanklarına alınıp bekletilerek yağ ve su fazı oluşturulmaktadır. Oluşturulan yağ fazı üstten alınarak rafineride değerlendirilmek üzere bozuk ürün tankına gönderilmektedir. Yağı alınan su Plt-19/21 Endüstriyel Atıksu Arıtma Ünitesinde arıtıldıktan sonra denize deşarj edilmektedir.

İlk üç büyük havuz birbirine iştirakli olduğundan acil durumlarda ortak olarak atıksuları (yaklaşık 29500 m³) depolama amacıyla kullanılmaktadır.

4.5.4. Plt-19/21 Endüstriyel Atıksu Arıtma Ünitesi

Plt-19/21 Endüstriyel Atıksu Arıtma Ünitesi iki yardımcı ve üç ana üniteyi içermektedir. Kimyasal Madde Hazırlama ve Çamur Susuzlaştırma Üniteleri iki yardımcı üniteyi, Sel Suları, Yağlı Atıksu Arıtma ve Balast Arıtma Üniteleri üç ana üniteyi oluşturmaktadır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Atıksu Arıtma Kanal ve Tasviye Sistemleri

4.5.5. Yardımcı Üniteler

Kimyasal Madde Hazırlama Ünitesi'nde, Plt-19/21 Endüstriyel Atık Su Arıtma Ünitesinde kullanılan kimyasal maddeler (Katyonik Polimer ve Fosforik Asit) depolanmakta ve çözeltiler haline dönüştürülerek ilgili sistemlere dozaj pompaları ile pompalanmaktadır.

Tesiste arıtma işlemleri sonucu oluşan çamur Çamur Susuzlaştırma Ünitesi'nde toplanmaktadır. günde 20 ton kuru madde işlemek üzere dizayn edilen üniteye çamur işleme üç adımda yapılmaktadır. Koyultma, vakum filtrasyonu ile suyunu giderme ve boşaltma.

4.5.6. Ana Üniteler

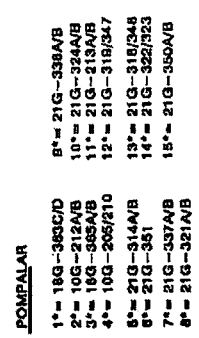
Ana arıtma ünitelerinden birincisi olan Sel Suları Arıtma Ünitesi'nde tank drenaj ve genel saha drenaj havuzlarına gelen atıksular arıtılmaktadır. Havuzlarda toplanan atık sular maksimum 500 m³/saat'lik bir debiyle iki eğik düzlem yağ ayırıcısına pompalanır. Burada yağı alınan suyun tamamı normal şartlarda ikinci bir arıtma için Yağlı Atıksu Arıtma Ünitesi, Dengeleme Havuzuna, sel halinde ise labirent havuzlarına transfer edilir.

Ana arıtma ünitelerinin ikincisi ve en büyüğünü oluşturan Yağlı Atık Su Arıtma Ünitesi'nde proses sahalarından kaynaklanan yağlı atıksuların, sıyrılmış atıksuların ve sel suları halinde arıtma sisteminden gelen suların arıtımı yapılmaktadır. Yağlı Atıksu Toplama Tanklarına alınan atıksu, yağı alındıktan sonra maksimum 300 m³/saat'lik debiyle tekrar yağ alınmak üzere eğik düzlem yağ sıyrıcısına gönderilir. Eğik düzlem yağ sıyrıcısından sonra yağlı atıksu, diğer kanallardan gelen sıyrılmış atıksu, filtrat suyu ve Sel Suları Arıtma Ünitesinden gelen sular ile dengeleme havuzunda karışır. Dengeleme havuzu kapasitesi 600 m³'tür. Dengeleme havuzu çıkışında sisteme Hidrojen Peroksit (H₂O₂) verilerek sülfürler sülfatlara dönüştürülür.

Dengeleme havuzundan çıkan atıksular karıştırma tankına alınır. Burada kimyasal arıtma amacıyla iki amaçlı olarak kullanılan (koagülasyon ve flokülasyon) katyonik polimer, otomatik dozaj pompalarıyla atıksulara enjekte edilir. Flokülasyon işlemi için tankına alınır. Flokülasyon işlemi sonrası atıksu, çözünmüş hava ile yüzdürme sistemine alınır. Çözünmüş hava ile yüzdürme sistemi, köpük ve çamur atma mekanizmaları ile donatılmış bir yüzdürme havuzu , bir hava çözme tankı ve iki adet sirkülasyon pompası içerir. Toplanan çamur, çamur pompaları ile koyultucuya transfer edilmektedir. Çözünmüş hava ile yüzdürme sistemini terk eden atıksu Aktif Çamur Havuzuna girer. Biyolojik arıtma uygulanan maksimum toplam akım 900 m³/saat' tir. Aerobik biyolojik arıtmanın uygulandığı Aktif Çamur Havuzu yaklaşık 9250 m³ hacme sahiptir. Üzerinde sekiz adet sabit havalandırıcı mevcuttur.

Havuzda fenol giderici bakteriler bulunmaktadır. bakteri konsantrasyonunu yeterli seviyede tutmak için havuza besi maddesi olarak fosforik asit enjeksiyonu yapılmaktadır. Aktif Çamur Havuzunda biyolojik arıtım uygulanan atıksular mikrobik kütlenin çökmesi için ve durulanması için Durultucu Havuzuna gönderilir. Çöken kütlenin bir kısmı atılırken geri kalan kısmı sisteme geri gönderilir. Durultucu kapasitesi 2000 m³'tür. Durultucudan çıkan arıtılmış atıksular labirent havuzlarına gönderilir.

Ana arıtma ünitelerinin üçüncüsü Balast Arıtma Ünitesi'dir. Rafineri iskelelerine yanaşan tankerlerin, balast sularını arıtmak amacıyla kurulan ve geliştirilen bu tesisler 10000 m³'lük iki depolama tankı ve bir arıtma ünitesini içermektedir. Depolama tanklarında bir süre dinlendirilen ve ısıtılan balast suları yağ ve su olmak üzere iki faza ayrılır. Hareketli emiş kollarıyla üst fazda biriken yağlar direk olarak pompalarla ham petrol tankına transfer edilir. Alt kısımda biriken kirli su ise gravite ile arıtma ünitesine şarj olarak verilir. Buhar Üretim Ünitelerinden drenaja verilen yağ içermeyen temiz atık suları (Clean Water Sewer) ve balast suyunu arıtan bu sistemin, Yağlı Atıksu Arıtma Ünitesinden tek farkı biyolojik arıtımın burada uygulanmamasıdır. Eğik düzlem plakalı yağ ayırıcıdan geçen atıksular, kimyasal madde enjeksiyonu yapılarak (Katyonik polimer) koagülasyon ve flokülasyona tabi tutulur. Çözünmüş hava ile yüzdürme işleminden sonra arıtılan su labirent havuzuna gönderilir.



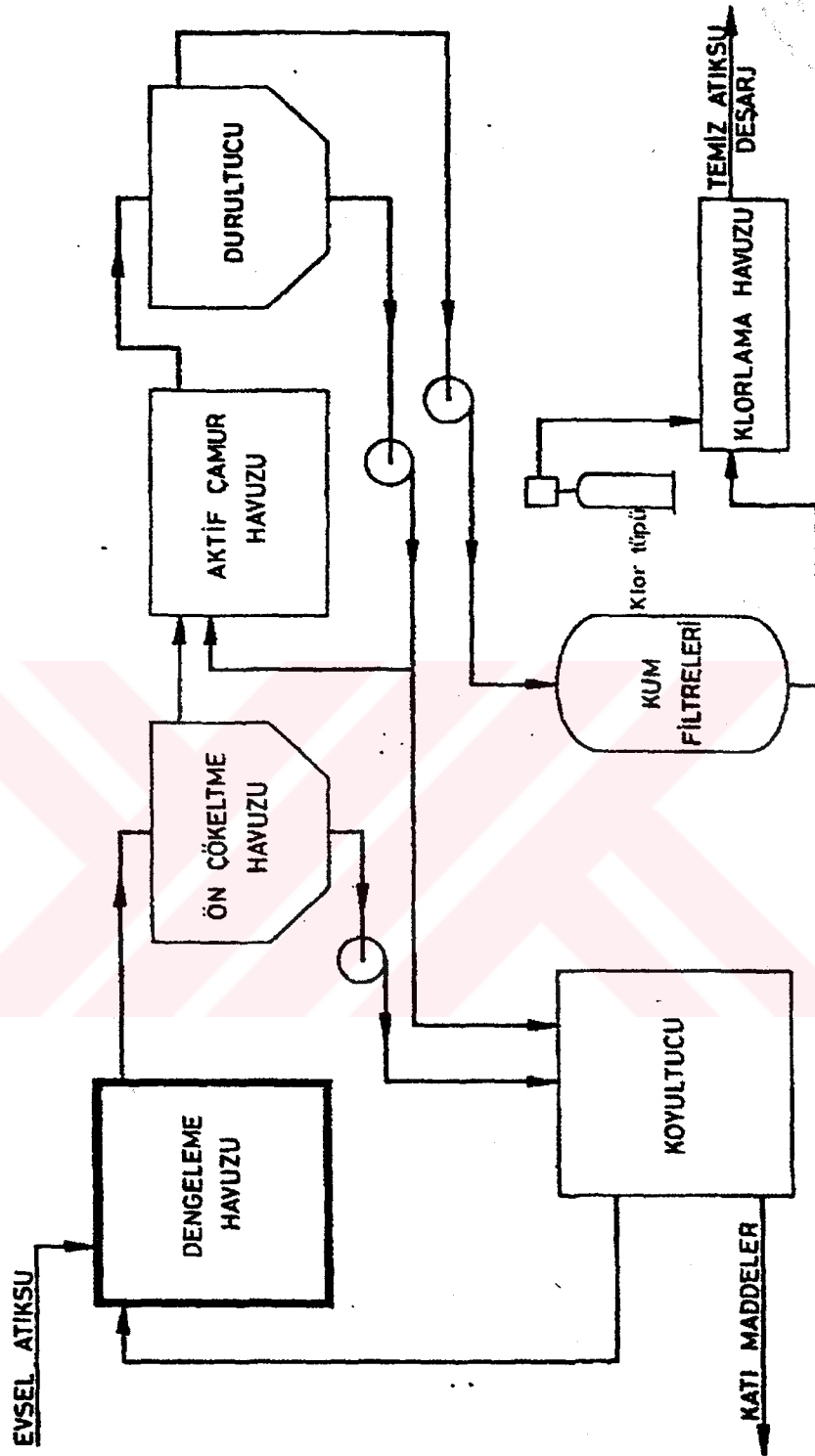
**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

4.5.7. Evsel Atıksu Arıtma Ünitesi

Bu ünite 5 adet istasyonda biriken atıksular pompalarla Dengeleme Havuzuna toplandıktan sonra sabit akım tankına verilir. Akım tankında ayarlanabilen bir debide çıkan sular ön durultucusuna ve buradan da Aktif Çamur Havuzuna üstten gider. Ön durultucusunda dip kazıyıcı ve yüzey sıyırıcı paletleri olan bir gezer köprü mevcuttur. Gezer köprü tarafından toplanan katı maddeler pompalarıyla koyulaştırıcıya gönderilir.

Aktif Çamur Havuzunda 2 adet sabit monte edilmiş havalandırıcı mevcuttur. Buradaki prosesin esas endüstriyel atıksudaki prosesin aynısıdır. Sadece buradaki bakteri doğal olarak üretilmiş olup, biyolojik havuza ilave bir besin maddesi enjeksiyonu yapılmaz. Biyolojik işlem görmüş olan su havuzunda durulduktan sonra kum filtrelerinden geçirilip klorlanarak denize deşarj edilir. Plt-21 Evsel Atık Su Arıtma Ünitesi Akım Şeması Şekil 4.5'de verilmektedir.

PLT_21 EVSEL ATIKSU ÜNİTESİ



Şekil 4.5. Plt-21 Evsel Atıksu Ünitesi

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Materyal ve Metod

Bu çalışmada TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi Plt.19/21 Yağlı Atıksu Arıtma Ünitesinin Tank Drenaj, Karıştırma ve DAF Üniteleri çıkış sularından alınan numuneler üzerinde elektrokimyasal arıtma yöntemlerinden elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon uygulanarak kirlilik giderim oranları araştırılmıştır (Bkz.Şekil 4.4). Tablo 5.1.'de rafineriden alınan numunelerin laboratuvarda yapılan analizlerinden elde edilen hamsu değerleri verilmektedir. Analizler yapılırken atıksu numuneleri her parametre için bir defada alınmıştır.

Tablo 5.1 TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi Atıksularının Özellikleri

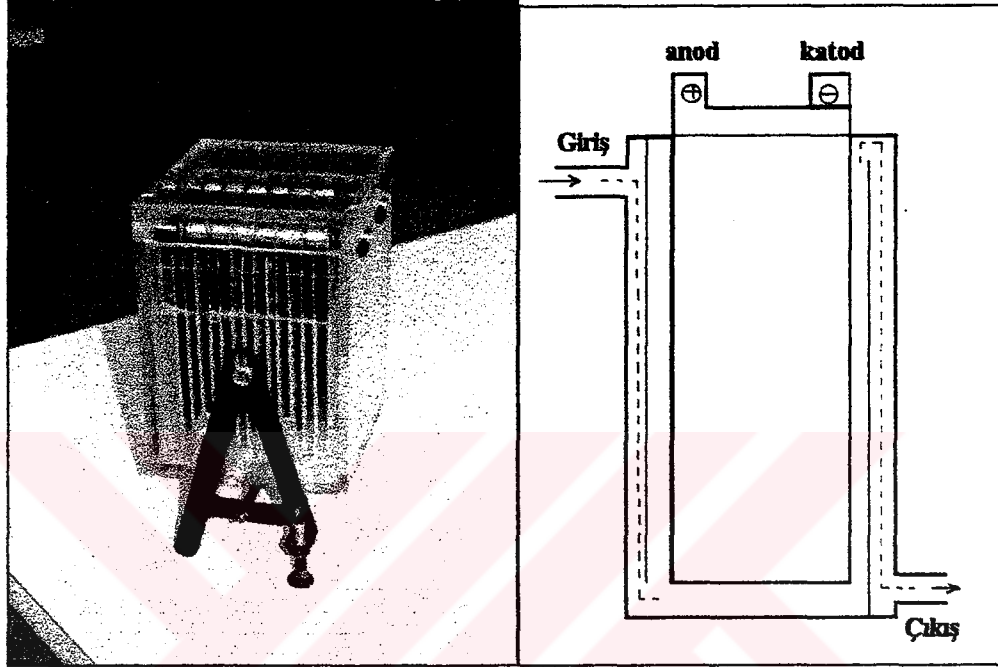
Parametre	DAF	KARIŞTIRMA	TANK DRENAJ
KOI, mg/l	58	131.7	256.7
Bulanıklık (NTU)	17	3.14	35
Fenol, mg/l	3.15	2.74	0.68
Hidrokarbon, mg/l	0.764	11.7	1.2
Yağ-Gres, mg/l	0.878	12.7	1.2
pH	7.0	6.5	8.3

5.1.1. Kullanılan Laboratuvar Ölçekli Pilot Tesisler

Bu çalışmada petrol içeren atıksu arıtımında elektrokimyasal metodlardan elektrooksidasyon, elektrokoagülasyon ve elektroflokülasyon işlemleri kullanılmıştır. Yapılan deneylerde elektrokoagülasyon işlemi için elektrokoagülatör kullanılmış ve kullanılan laboratuvar ölçekli elektrokoagülatörün fotoğrafı ile bu elektrokoagülatörün şeması Şekil 5.1'de verilmiştir.

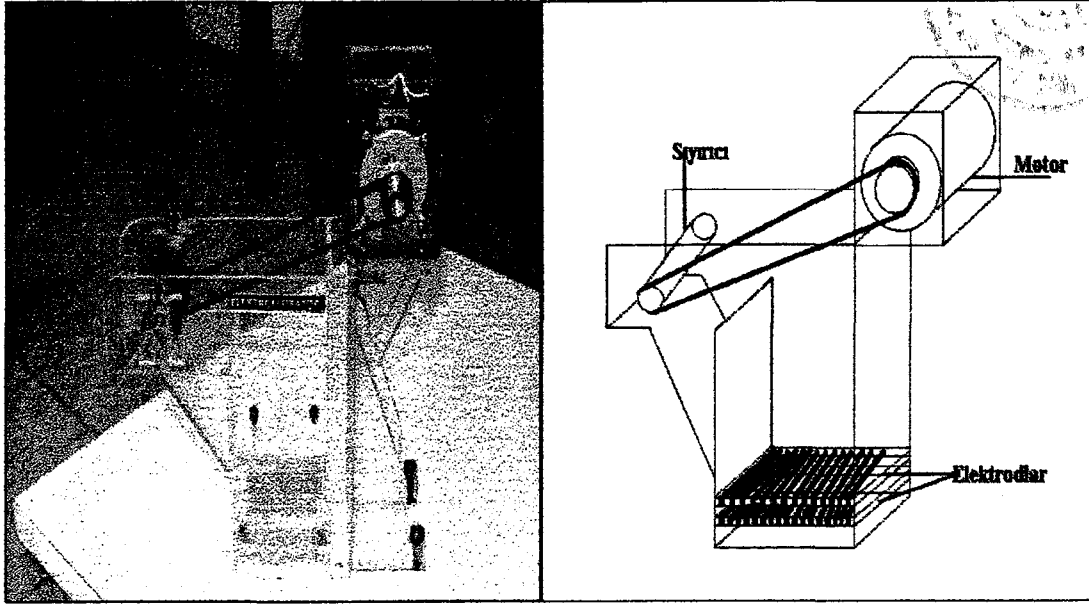
8 mm kalınlığında plexiglas malzemeden yapılmış olan elektrokoagülatör ~2L hacminde (14 cm eninde, 16 cm boyunda ve 19 cm yüksekliğindedir). Alüminyum ve demir elektrodlar kullanılmıştır. Elektrokoagülatörde 7 elektrod mevcuttur. Elektrodların herbiri 2 mm kalınlığında, 9 cm eninde ve 15 cm boyundadır. Pilot tesis, arıtılacak atıksuyun iletkenliğine bağlı olarak, 6-12 V ile 1-6 A'lık akım şartlarında çalıştırılabilmektedir.

Cihaza elektrik akımı verildiğinde, elektrolizle oluşan H_2 ve O_2 kabarcıkları atıksuyun içindeki kolloidlere ve safsızlıklara yapışıp yukarıya doğru taşınır. Köpük halinde yüzeyde biriken faz üstten sıyrılırken tankın altından arıtılmış su alınmaktadır.



Şekil 5.1. Laboratuvar Ölçekli Elektrokoagülatör ve Şeması

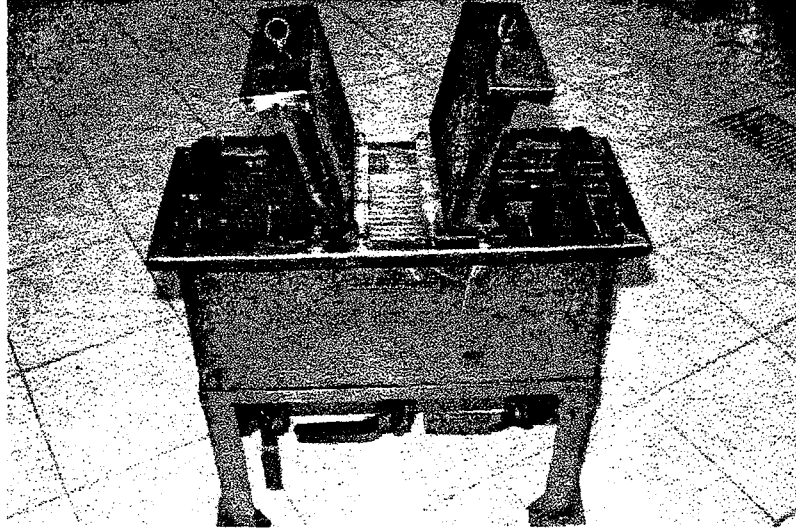
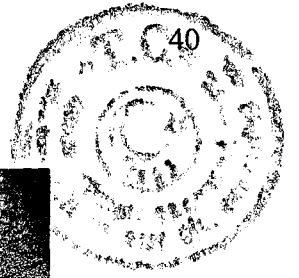
Laboratuvarda kullanılan ikinci deneysel düzenek elektroflotatördür. Bu elektroflotatörün fotoğrafı ve şeması Şekil 5.2’de verilmiştir. Cihaz 6 mm kalınlığında plexiglas malzemeden yapılmış olup boyutları ~10-37-40 cm’dir. Hacmi ~2.5 L’dir.



Şekil 5.2. Laboratuvar Ölçekli Elektrofлотatör ve Şeması

Elektrofлотatör, 6 mm kalınlığında plexiglas malzemedен yapılmış olup boyutları ~10-37-40 cm'dir. Hacmi ~2.5 L'dir. 1.5 mm'lik çelikten yapılmış anod ve katoda sahip olup 5 mm aralıklarla yerleştirilmiştir. Sıyıcı hızı 5 devir/ dk'dır. Motor ise 127 V ile çalışmaktadır. Flotatör 10-50 µm boyutunda kabarcıklar oluşturur. Cihaz 6-12 V ve 1-6 A akım ile çalışmaktadır.

Çalışmalarda ayrıca daha büyük boyutlu bir elektrokoagülatör de kullanılmıştır. Şekil 5.3' te gösterilen elektrokoagülatör 12-24 V ve 50 A'lik akım ile çalışmaktadır. Cihazda üç tip elektrod kullanılmaktadır: demir, alüminyum ve paslanmaz çelik. Demir ve alüminyum elektrodlar elektrokoagülasyon için; paslanmaz çelik elektrodlar ise elektrooksidasyon işlemi için kullanılmaktadır.



Şekil 5.3. Laboratuvarda Kullanılan Pilot Ölçekli Elektrokoagülatör.

5.2. Analiz Metodları

Sözkonusu tesisin atıksularının elektrokimyasal yöntemlerle arıtılabilirliği incelenirken beş parametre üzerinde çalışılmıştır. Bunlar; KOI, Hidrokarbon, Yağ-Gres, Fenol ve Bulanıklıktır. Bu parametreler, petrokimya endüstrisinde oluşan atıksularda karakteristik olarak bulunan ve bertaraf edilmesinde sorunlar yaratmalarından dolayı tercih edilmiştir.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan cihazlar ve kullanılan kimyasal maddeler aşağıda liste halinde verilmiştir.

Kullanılan Cihazlar:

1. Spektrofotometre (Shimadzu UV 2101 PC)
2. Hassas Terazi (Sartorius)
3. pH metre (Sartorius)
4. Karıştırıcı (Elektromag)
5. Ayırıcı Huni 2-L
6. Volumetrik Dar Şişe
7. Sıvı Ayırıcı
8. Filtre Kağıdı (Whatman No:40)



9. Santrifüj
10. Santrifüj Tüpü (100 ml-cam)
11. İnfrared Spektrofotometre
12. Hücreler
13. Desikatör
14. Magnetik Karıştırıcı Çubuğu

Kullanılan Kimyasal Maddeler :

- 1 Standart Potasyumdikromat 0.0167 M
- 2 Sülfürük Asit
- 3 Ferroin İndikatör
- 4 Ferrik Amonyum Sülfat (FAS)
- 5 Sülfamik Asit
- 6 Potasyum Hidrojen Ftalate (KHP)
- 7 Stok Fenol Çözeltisi
- 8 Ara Fenol Çözeltisi
- 9 Standart Fenol Çözeltisi
- 10 Bromat-bromid Çözeltisi
- 11 Hidroklorik Asit
- 12 Standart Sodyum Tiyosülfat Titrant
- 13 Starch Çözeltisi
- 14 Amonyum Hidroksit NH_4OH 0.5 N
15. Fosfat Buffer Çözeltisi
16. 4-Aminoantiprin Çözeltisi
17. Potasyum Ferrocyanid Çözeltisi
18. Kloroform (CHCl_3)
19. Sodyum Sülfat (Na_2SO_4) (Granüler)

20. Potasyum İyodid KI (Kristal)

21. Trikloratrifloretan

22. Referans Yağ

23. Silikajel (100-200 mesh)

Bulanıklık, KOİ, Fenol, Yağ-Gres, Bulanıklık ve Hidrokarbon ölçümleri Standart Metod'a göre yapılmıştır.

Bulanıklık: Standart Methods, 2120 C, Spectrophotometric Method

KOİ: Standart Methods, 5220 C, Titrimetric method, Closed Reflux

KOİ: Standart Methods, 5220 D, Colorimetric method, Closed Reflux

Fenol: Standart Methods, 5530 D, Direct Photometric Method

Yağ-Gres: Standart Methods, 5520 C, Partition-Infrared Method

Hidrokarbon: Standart Methods, 5520 F, Hydrocarbons



6. SONUÇ VE TARTIŞMA

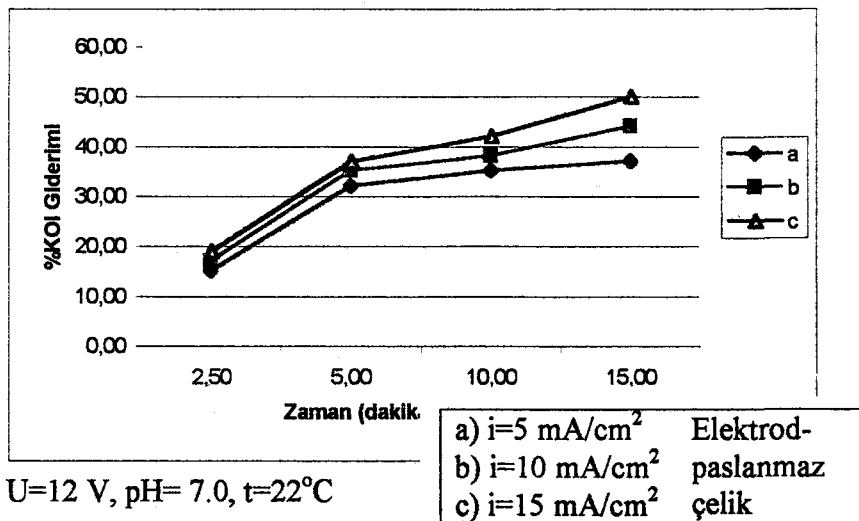
6.1. Elektroflotasyon Yöntemi İle Petrol Rafinerisi Atıksularının Arıtılabilirliği

Bu çalışmada, petrol rafinerisi atıksularına elektroflotasyon prosesinin uygulanabilirliği denenmiş olup KOİ, Bulanıklık, Fenol, Hidrokarbon ve Yağ-Gres giderimi yapılmıştır.

6.1.1. Bulgular ve Tartışma

6.1.1.1 KOİ Giderimi - Zaman İlişkisi

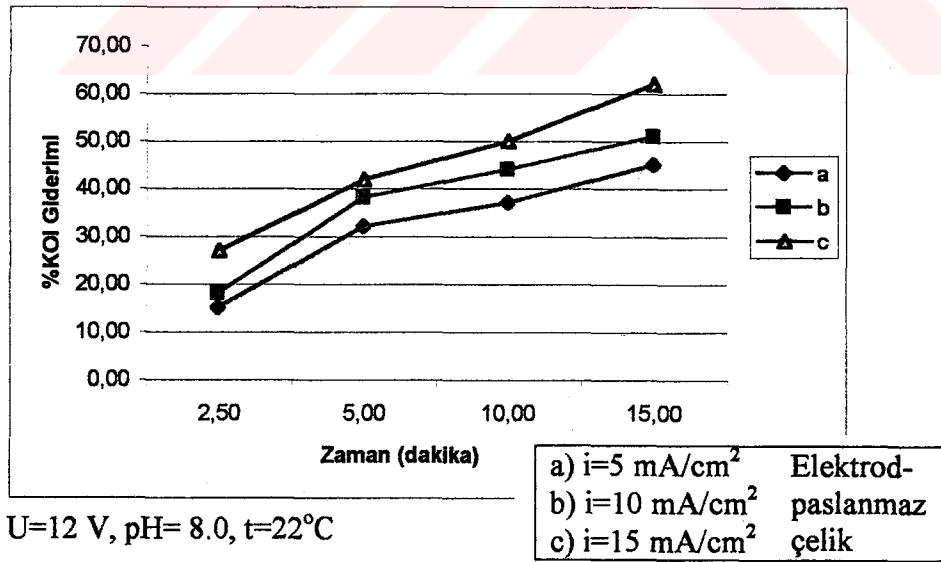
KOİ giderimi için yapılan çalışmada DAF Ünitesi'nden alınan atıksu numunesinin pH seviyesi 7.0 ± 0.2 olarak ölçülmüştür. KOİ değişimleri 12 voltluk gerilim altında, 5, 10 ve 15 mA/cm²'lik akım yoğunluğu sağlanarak 2.5 5, 10 ve 15 dakikalık zaman aralıklarında incelenmiştir. Kullanılan anod ve katod paslanmaz çelikten yapılmıştır



Şekil 6.1 Elektroflotasyon uygulanarak DAF Ünitesi çıkış suyunda KOİ giderimin zamana bağlı olarak değişiminin incelenmesi

KOI'nin zamanla değişimi Şekil 6.1'de verilen grafikte görülmektedir. Reaktörde kalış süresi arttıkça KOİ giderme veriminin arttığı ve en iyi verimin $i=15$ mA/cm² akım yoğunluğunda ve 15 dakikalık zaman süresinde elde edildiği gözlenmiştir. 2.5 dakikalık sürede KOİ giderme verimi % 13-18 iken, 10 dakikada % 35-42 olmaktadır. Süre 15 dakikaya çıkarıldığında KOİ giderimindeki artış % 50 olarak ölçülmüştür. $i=5$ mA/cm² akım yoğunluğunda 2.5 dakikada KOİ giderimi % 15 iken bu süre 5 dakikaya çıkartıldığında % 31'e artmaktadır. $i=15$ mA/cm² akım yoğunluğunda ise 2.5 dakikada KOİ giderimi % 19 iken bu süre 5 dakikaya çıkartıldığında % 38'e artmaktadır. Grafikten de görüldüğü gibi genel olarak KOİ gideriminin zamanla doğru orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir.

Karıştırma Ünitesi çıkış suyunda da KOİ giderimi için elektrod olarak paslanmaz çelik kullanılmıştır. Çalışma sıcaklığı 22°C ve kullanılan suyun PH'sı 8.0 olarak ölçülmüştür. 12 voltluk gerilimde, 5 mA/cm², 10 mA/cm², 15 mA/cm²'lik akım verildiğinde KOİ gideriminin zamanla değişimi incelenerek elde edilen sonuçlar Şekil 6.2.'de verilmiştir.

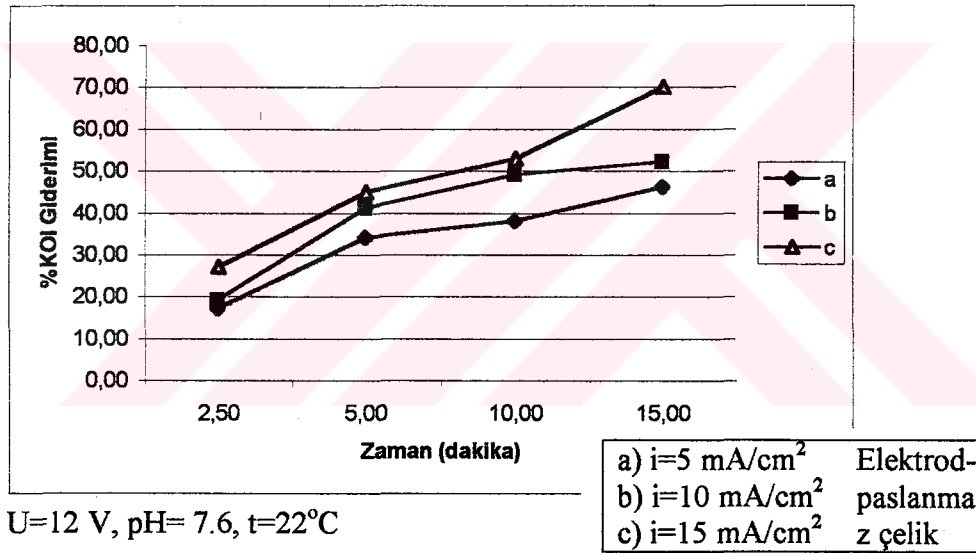


Şekil 6.2. Elektroflotasyon uygulanarak Karıştırma Ünitesi çıkış suyunda KOİ gideriminin zamana bağlı olarak değişiminin incelenmesi

2.5 dakikalık zaman sonunda, 5 mA/cm²'lik akım geçirildiğinde % KOİ giderimi % 15 iken, 10 mA/cm² akım yoğunluğunda % 19'a artmakta, 15

mA/cm^2 'lik akım yoğunluğunda ise % 28'e çıktığı gözlenmektedir. Akım sabit tutulduğunda ise örneğin; 10 mA/cm^2 iken % KOİ giderimi 2.5 dakikada % 19, 5 dakikada % 32, 10 dakikada % 43 ve 15 dakika sonunda % 50'ye çıktığı gözlenmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi zaman arttıkça % KOİ giderimi de artmaktadır.

Tank Drenaj Ünitesi çıkış suyunda yapılan çalışmada kullanılan suyun pH'sı 7.6 olarak ölçülmüş ve çalışma oda sıcaklığında yapılmıştır. Devreden 12 voltluk gerilim altında, 5 mA/cm^2 , 10 mA/cm^2 ve 15 mA/cm^2 'lik akımlar 2.5, 5, 10, 15 dakika gibi sürelerde geçirilerek % KOİ giderimi ölçülmüştür.



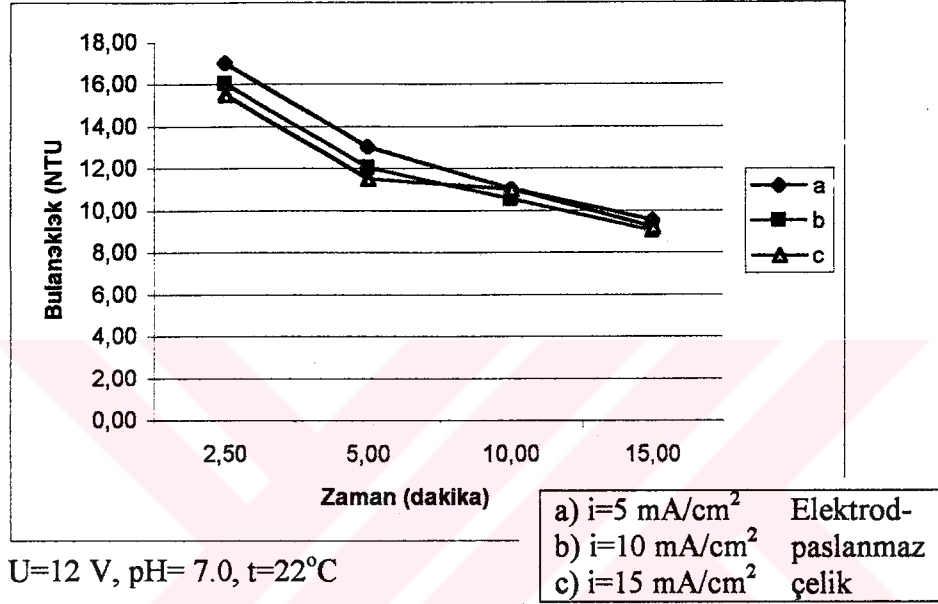
Şekil 6.3 Elektroflotasyon uygulanarak Tank Drenaj Ünitesi çıkış suyunda KOİ giderimin zamana bağlı olarak değişiminin incelenmesi

Şekil 6.3'den görüldüğü gibi, 15 mA/cm^2 'lik bir akım yoğunluğu geçirildiği zaman % KOİ giderimi 2.5, 5, 10, 15 dakikalık aralıklarda ölçüldüğünde sırasıyla, % 28, % 46, % 52, % 70 bulunmuştur.



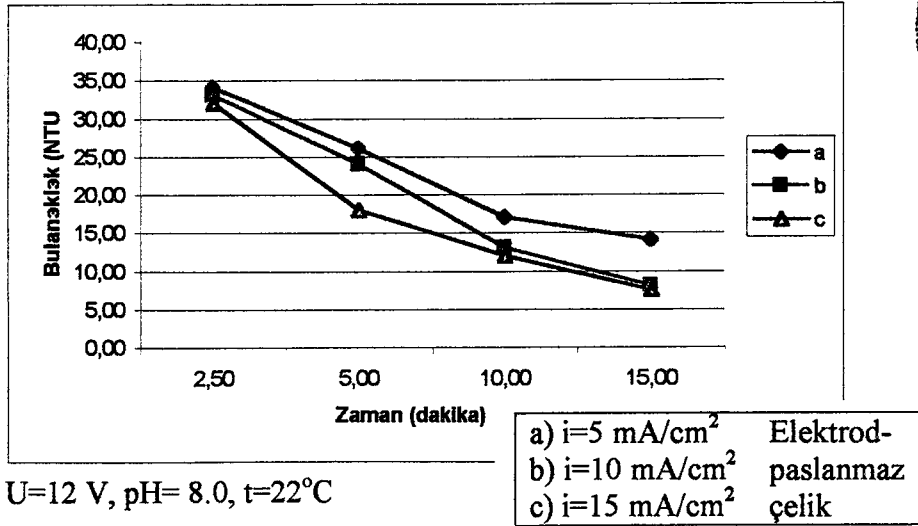
6.1.1.2 Bulanıklık Giderimi - Zaman İlişkisi

DAF Ünitesi çıkış suyunda bulanıklığı gidermek için anod ve katod olarak paslanmaz çelik kullanılıp, 20 voltluk gerilim altında 2,5, 5,10, 15 dakikalık sürelerle 5 mA/cm², 10 mA/cm², 15 mA/cm² akım yoğunluğu geçirilmiştir. Çalışma sıcaklığı oda sıcaklığı olarak seçilmiş ve kullanılan suyun pH'sı 7 olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.4 DAF Ünitesi çıkış suyunda elektroflotasyon yöntemiyle bulanıklığın zamana bağlı olarak incelenmesi

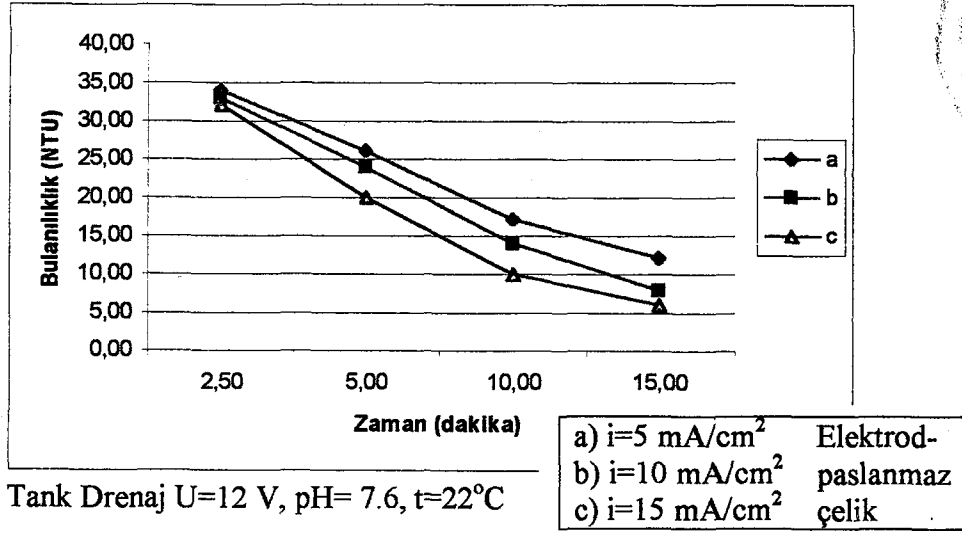
Bulanıklık, 5 mA/cm², 10mA/cm² ve 15 mA/cm² akım geçirildiğinde 2,5 dakikalık süre sonunda 17, 16, 15,5 oranına düşmüştür. Akım yoğunlukları değişmesine rağmen 15 dakikalık süre sonunda Şekil 6.4'den de görüldüğü gibi bulanıklık aynı değerde kalmaktadır.



Şekil 6.5. Karıştırma Ünitesi çıkış suyunda elektroflotasyon yöntemiyle bulanıklığın zamana bağlı olarak incelenmesi

Sıcaklığı 22°C, pH'sı 8 olan Karıştırma Ünitesi çıkış suyunda; bulanıklık giderimi için anod ve katod olarak paslanmaz çelik kullanılarak elektroflotasyon yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemde gerilim sabit olup 12 voltur fakat akım yoğunluğu 5 mA/cm², 10 mA/cm² ve 15 mA/cm² olmak üzere üç değişik şekilde seçilmiştir. Herbir akım yoğunluğunda 4 değişik sürede bulanıklık değişimi incelenmiştir. Şekil 6.5'den de görüldüğü gibi akım yoğunluğu arttıkça bulanıklık giderim oranı artmakta ve 15 dakikalık zaman sonunda bulanıklık değeri minimuma ulaşmaktadır.

Sıcaklığı 22°C, pH'sı 8 olan Tank Drenaj Ünitesi çıkış suyundaki bulanıklık giderimi için anod ve katod olarak paslanmaz çelik kullanılarak elektroflotasyon yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemde gerilim sabit olup 12 voltur fakat akım yoğunluğu 5 mA/cm², 10 mA/cm² ve 15 mA/cm² olmak üzere üç değişik şekilde seçilmiştir.

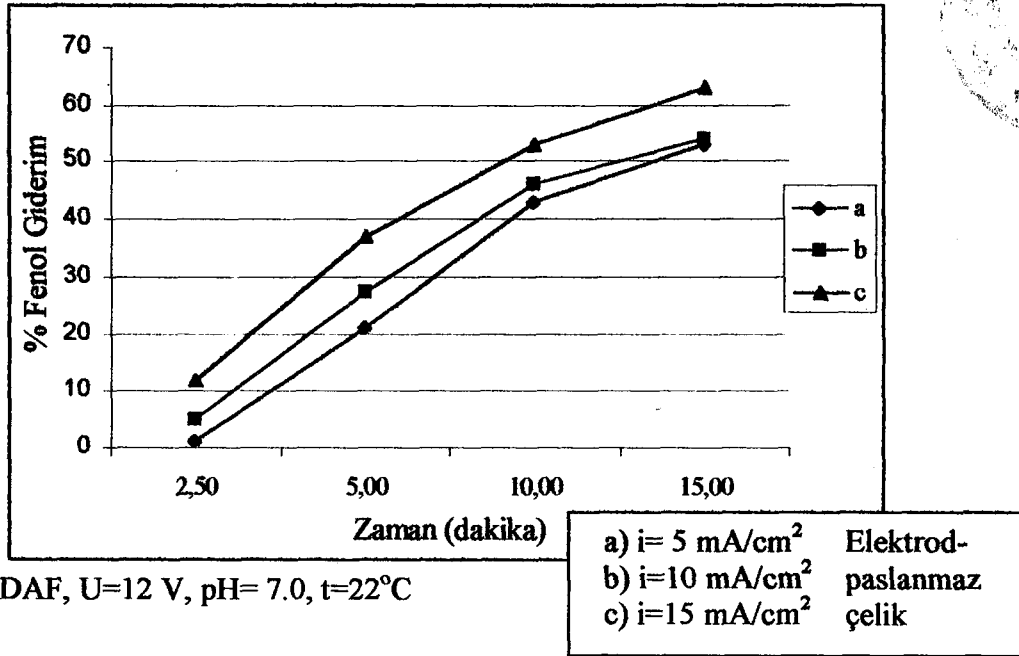


Şekil 6.6. Tank Drenaj Ünitesi çıkış suyuunda elektroflotasyon yöntemiyle bulanıklığın zamana bağlı olarak incelenmesi

Herbir akım yoğunluğunda 4 değişik sürede bulanıklık değişimi incelenmiştir. Şekil 6.6'dan da görüldüğü gibi akım yoğunluğu arttıkça bulanıklık giderim oranı artmakta ve 15 dakikalık zaman sonunda bulanıklık değeri minimuma ulaşmaktadır.

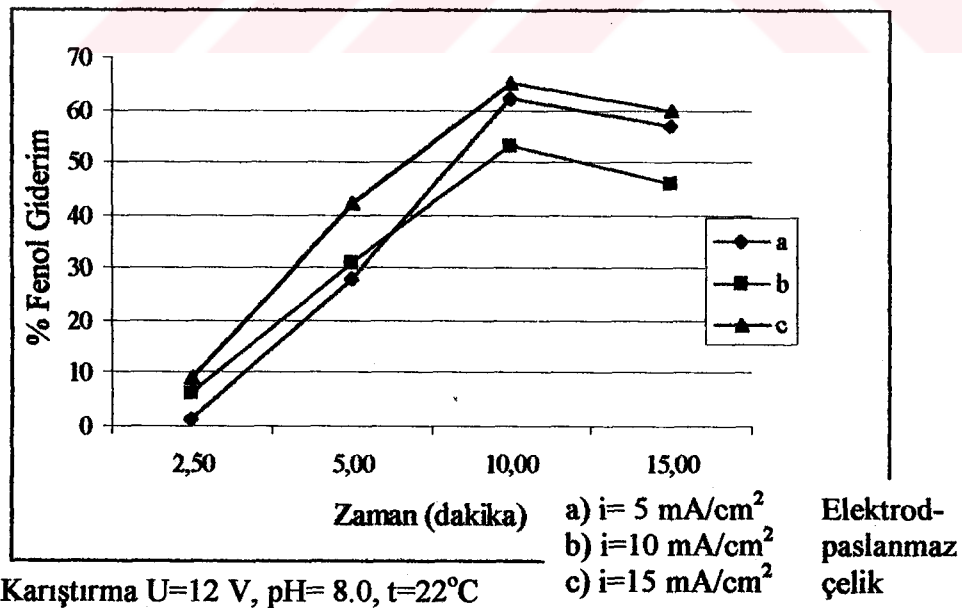
6.1.1.3 Fenol Giderimi - Zaman İlişkisi

Sıcaklığı 22°C , pH'sı 7 olan DAF Ünitesi çıkış suyundaki fenol giderimi için anod ve katod olarak paslanmaz çelik kullanılarak elektroflotasyon yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemde gerilim sabit olup 12 voltur. Her bir akım yoğunluğuna göre 4 farklı sürede fenol değişimi incelenmiştir.



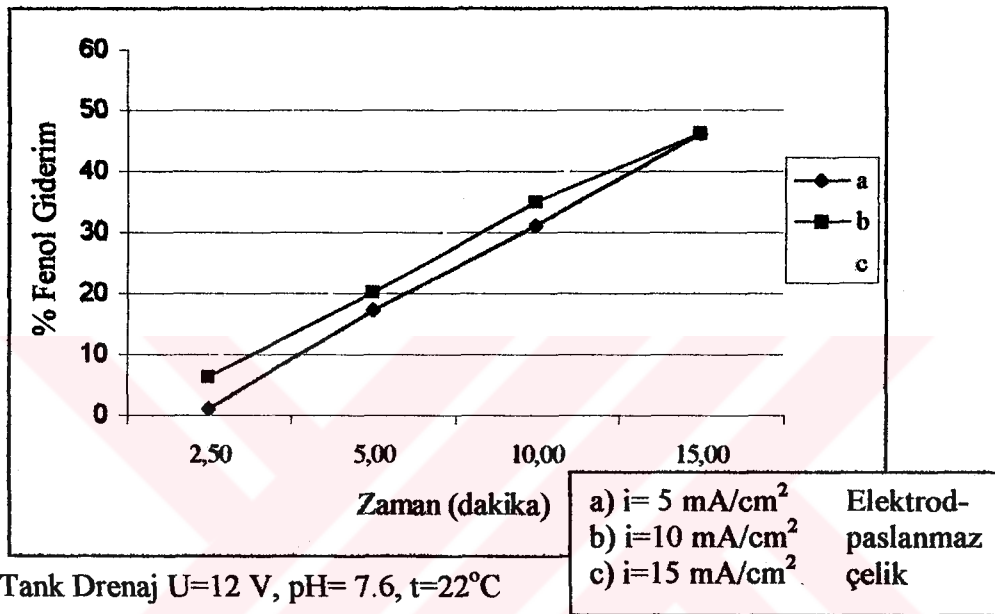
Şekil 6.7. DAF Ünitesi çıkış suyunda Elektrofotasyon yöntemiyle fenol gideriminin zamana bağlı olarak incelenmesi

Şekilden görüldüğü gibi farklı akım yoğunlukları uygulandığında, % Fenol giderim oranı zaman ve akım yoğunluğu ile doğru orantılı değişmektedir. Örneğin, 15 mA/cm^2 akım yoğunluğu sisteme verildiğinde 2.5, 5, 10 ve 15. dakikalarda sırasıyla % Fenol giderimi; 10, 37, 52, 63 olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.8. Karıştırma Ünitesi çıkış suyunda Elektrofotasyon yöntemiyle fenol gideriminin zamana bağlı olarak incelenmesi

Karıştırma Ünitesi çıkış suyu üzerinde yapılan elektroflotasyon çalışmasında elde edilen sonuçlar grafik olarak Şekil 6.8’de görülmektedir. Sonuç olarak akım yoğunluğu artırıldıkça % Fenol giderimi artmakta fakat 10. dakikadan sonra % giderim oranı düşmektedir.



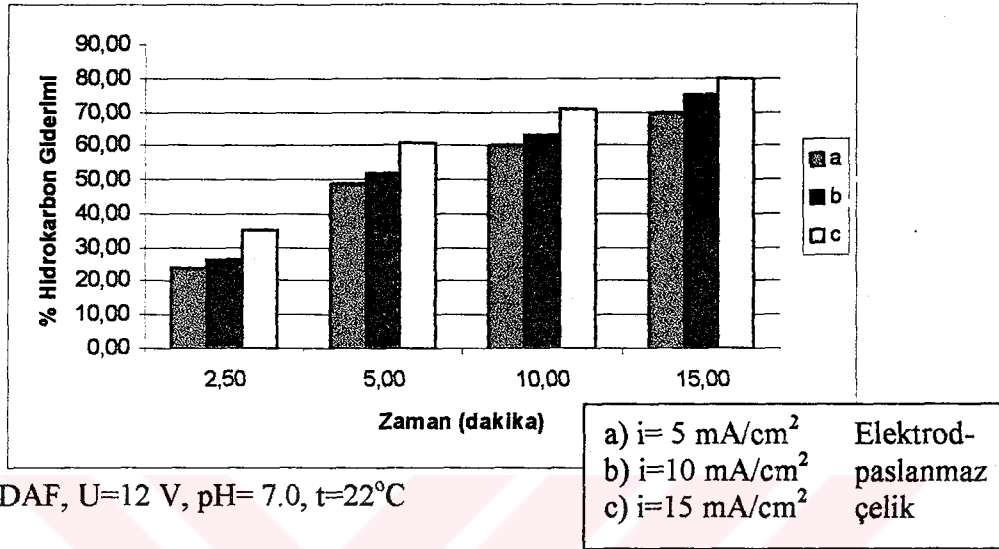
Şekil 6.9 Tank Drenaj Ünitesi çıkış suyunda Elektroflotasyon yöntemiyle fenol gideriminin zamana bağlı olarak incelenmesi

Şekil 6.9’den görüldüğü gibi Tank Drenaj Ünitesi çıkış suyuna elektroflotasyon uygulandığında zamanla doğru orantılı olarak % Fenol giderim oranı artmakta fakat akım yoğunluğuna bağlı olarak belirgin farklılık göstermemektedir.

6.1.1.4 Hidrokarbon Giderimi - Zaman İlişkisi

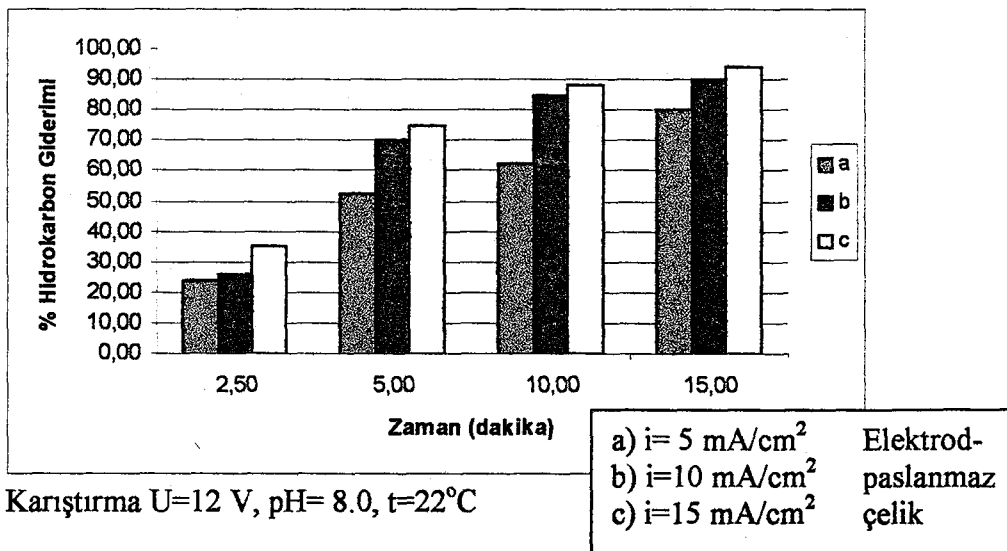
DAF Ünitesi çıkış suyunda hidrokarbon giderim işlemi elektroflotasyon yöntemi ile farklı akım yoğunluklarında zamana bağlı olarak incelenmiştir. Bu çalışmada anod ve katod olarak paslanmaz çelik kullanılmıştır. Hidrokarbon değişimleri 12 voltluk gerilim, $\text{pH}=7$ ve $\sim 22^\circ\text{C}$ sıcaklıkta incelenmiştir.

Şekil 6.10'da görüldüğü üzere akım yoğunluğu 5 mA/cm^2 iken 2.5 dakikalık süre sonunda hidrokarbon giderim verimi %23 iken 5 dakikalık süre sonunda %49'a 10 dakikalık süre sonunda %60'a ve 15 dakikalık süre sonunda %70'e çıkmaktadır. Zamanla hidrokarbon giderim verimi artmakta olup bu 15 dakikalık süre sonunda maksimum bir değere ulaşmaktadır.



Şekil 6.10 DAF Ünitesi çıkış suyunda elektroflotasyon yöntemiyle hidrokarbon giderimi yüzdesinin zamana bağlı olarak incelenmesi

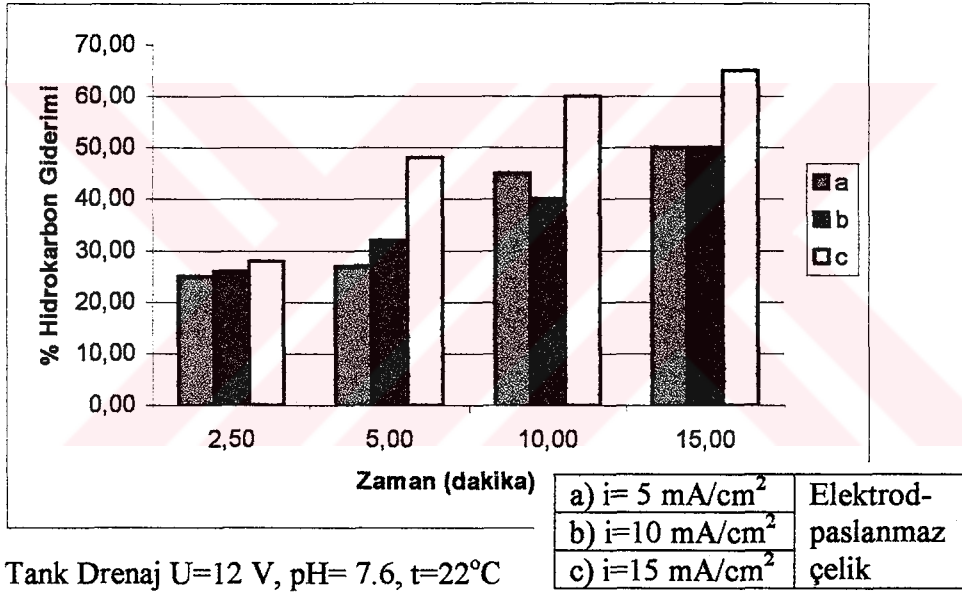
Elektroflotasyon yöntemiyle 12 voltluk gerilim altında Karıştırma Ünitesi çıkış suyunda hidrokarbon giderim yüzdesi incelenmiştir (Şekil 6.11). 22°C sıcaklıkta ve pH'sı 8.0 olan atıksu numunesiyle çalışılmıştır. Bu çalışmada anod ve katod olarak paslanmaz çelik kullanılmıştır.



Şekil 6.11. Karıştırma Ünitesi çıkış suyunda elektroflotasyon yöntemiyle hidrokarbon giderimi yüzdesinin zamana bağlı olarak incelenmesi

Şekil 6.11'den de görüldüğü gibi 2.5 dakika sonunda hidrokarbon giderimi % 20-33 arasında iken bu oran 5 dakika sonra % 50-72 ye çıkmaktadır. 15 dakika sonra bu oran maksimum seviyeye ulaşmaktadır. hidrokarbon giderim oranı zamanla değişmekte ve 15 dakika sonunda en fazla olmaktadır.

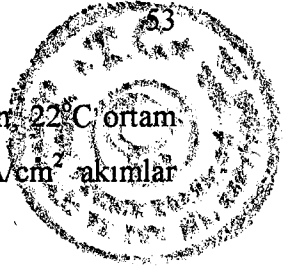
Tank Drenaj Ünitesi çıkış suyunda hidrokarbon giderimi için yapılan çalışmada pH seviyesi 7.6 olarak ölçülmüştür ve 22C° sıcaklıkta çalışılmıştır. Hidrokarbon değişimleri 12 voltluk gerilim altında, 5, 10 ve 15 mA/cm²'lik akım yoğunluğu sağlanarak 2.5, 5, 10 ve 15 dakikalık zaman aralıklarında yapılmıştır. Bu çalışmada paslanmaz çelikten yapılmış anod ve katod kullanılmıştır. Hidrokarbon giderim yüzdesinin zamanla değişimi Şekil 6.12'de verilen grafikte görülmektedir.



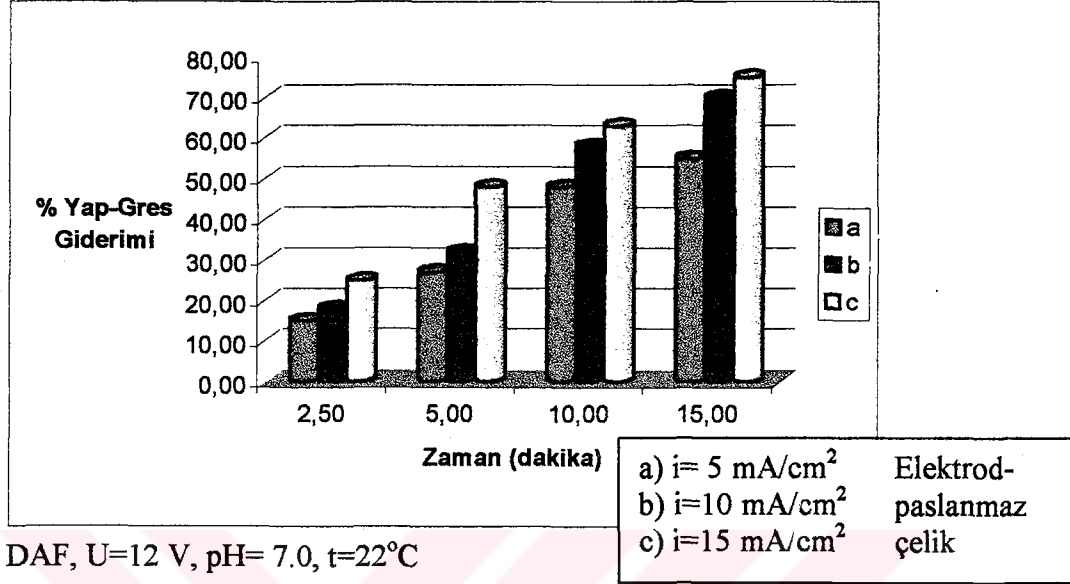
Şekil 6.12 Tank Drenaj Ünitesi çıkış suyunda elektroflotasyon yöntemiyle hidrokarbon giderimi yüzdesinin zamana bağlı olarak incelenmesi

10 mA/cm² akım yoğunluğu uygulandığında 2.5 dakika sonunda hidrokarbon giderim oranı % 25, 5 dakika sonunda % 32, 10 dakika sonunda % 40, 15 dakika sonunda ise % 50 olarak ölçülmüştür.

6.1.1.5 Yağ-Gres Giderimi - Zaman İlişkisi



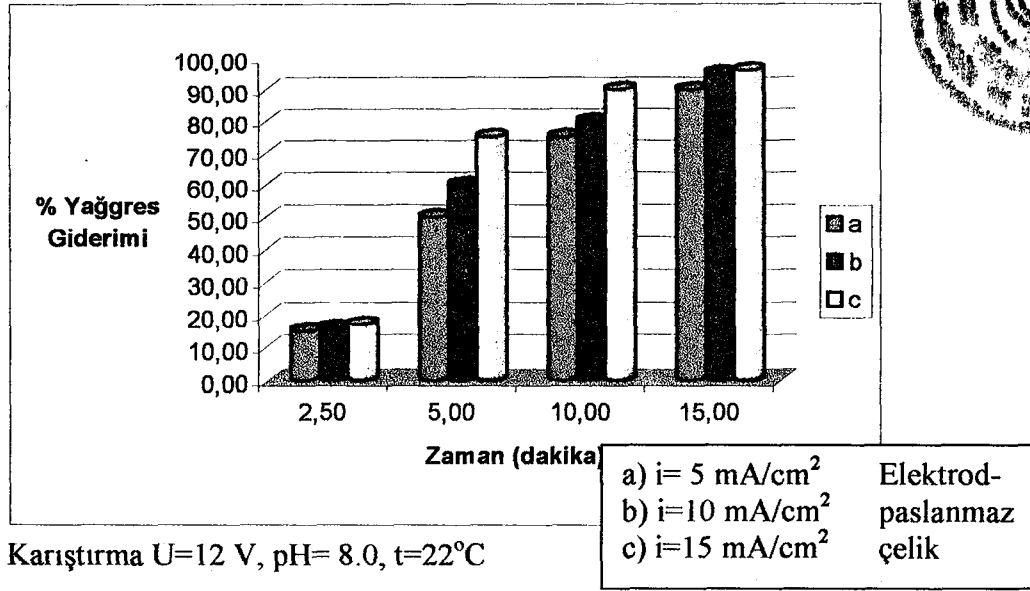
pH'sı 7 olan DAF Ünitesi çıkış suyunda % Yağ-Gres gideriminin 22°C ortam sıcaklığında, 12 voltluk gerilimde, 5 mA/cm², 10 mA/cm², 15 mA/cm² akımlar uygulanarak zamanla değişimi incelenmiştir.



Şekil 6.13. % Yağ-Gres gideriminin zamanla değişiminin incelenmesi

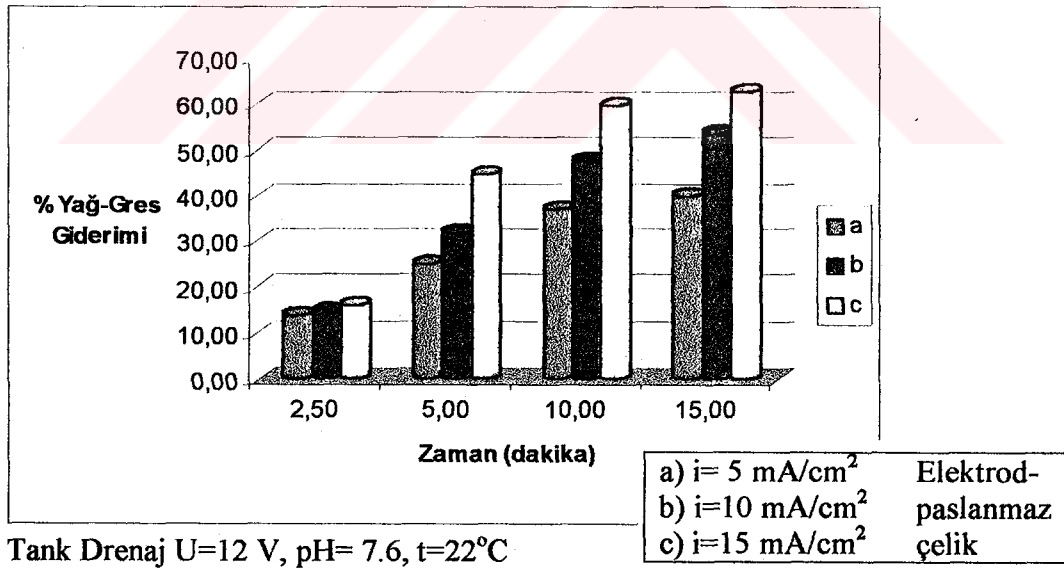
Şekilden de görüldüğü gibi % Yağ-Gres giderimi 2.5 dakikalık süre sonunda % 12-% 22 arasında iken bu oran 15 dakikalık süre sonunda % 53-% 72' lere çıkmaktadır.

Karıştırma Ünitesi çıkış suyunda 12 voltluk gerilim, pH= 8.0 ve 22°C sıcaklıkta üç farklı akım yoğunluğuna göre 2.5, 5, 10, 15 dakika sürelerle Yağ-Gres giderimi yapılmıştır. Akım yoğunlukları, 5 mA/cm², 10 mA/cm² ve 15 mA/cm²'dir. Dört farklı süre sonunda 15 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen % Yağ-Gres giderim verimi şu şekildedir. 2.5 dakikada % 15, 5 dakikada % 71, 10 dakikada % 89 ve 15 dakika sonunda % 93. Yağ-Gres giderim yüzdesi Şekil 6.14'den de görüldüğü gibi zamanla artmaktadır.



Şekil 6.14. % Yağ-Gres gideriminin sabit gerilim, pH ve sıcaklıkla birlikte farklı akım yoğunluklarında zamanla değişiminin incelenmesi

Yağ-Gres giderimi pH'sı 7.6 ve sıcaklığı 22°C olan Tank Drenaj Ünitesi çıkış suyuna 12 voltluk gerilimde 5 mA/cm^2 , 10 mA/cm^2 , 15 mA/cm^2 akımlar uygulanarak % Yağ-Gres gideriminin zamanla nasıl değiştiği incelenmiştir.



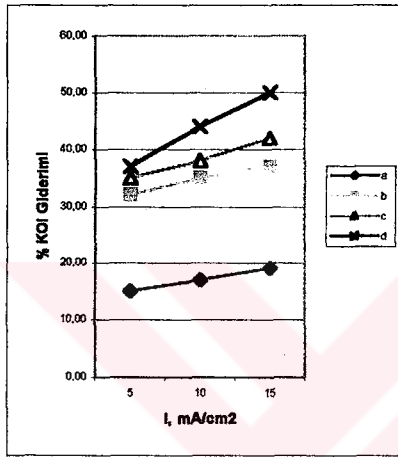
Şekil 6.15. Tank Drenaj Ünitesi çıkış suyunda Yağ-Gres giderimi yüzdesinin zamanla değişiminin incelenmesi

Şekil 6.15'den de görüldüğü gibi % Yağ-Gres giderimi 10 mA/cm^2 'lik akım yoğunluğunda 2.5 dakika sonunda % 12 iken bu oran 15 dakika sonunda % 52 olarak ölçülmüştür. Herbir akım yoğunluğunda zamanla Yağ-Gres giderimi de artmaktadır.

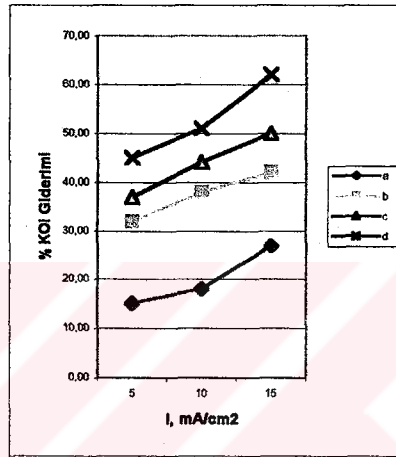


6.1.1.6. KOİ Giderimi - Akım Yoğunluğu İlişkisi

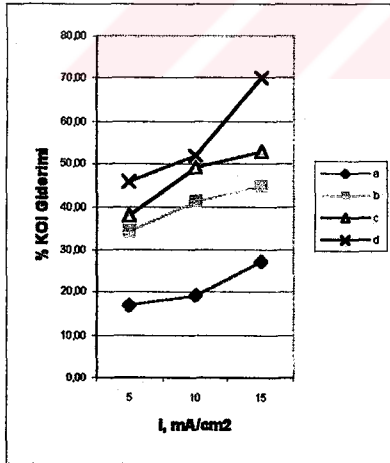
DAF Ünitesi, Karıştırma Ünitesi ve Tank Drenaj Ünitesi çıkış sularında elektroflotasyon yöntemi uygulanarak % KOİ giderimi akım yoğunluğuna bağlı incelenmiştir. Yapılan incelemeye göre KOİ giderimi her üç ünite suyunda da akım 15 mA/cm^2 olduğu zaman 15 dakikalık süre sonunda maksimum değere ulaşmaktadır (Şekil 6.16).



DAF, pH=7.0



Karıştırma, pH=8.0



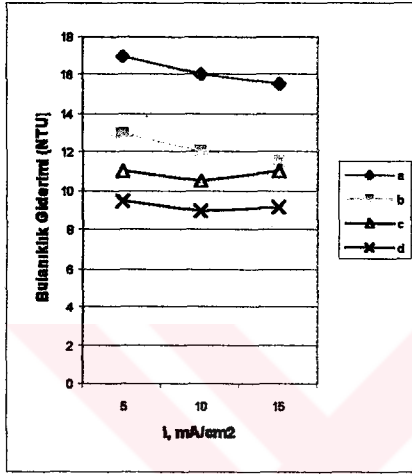
Tank Drenaj, pH=7.6

a) 2,5 dakika	U= 12 V
b) 5 dakika	t= 22°C
c) 10 dakika	Elektrod-paslanmaz
d) 15 dakika	çelik

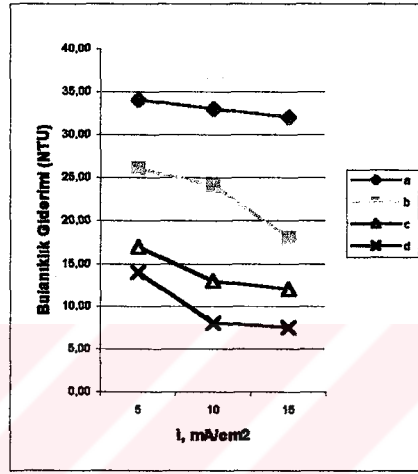
Şekil 6.16 Elektroflotasyon uygulanarak % KOİ gideriminin akıma göre incelenmesi

6.1.1.7 Bulanıklık Giderimi - Akım Yoğunluğu İlişkisi

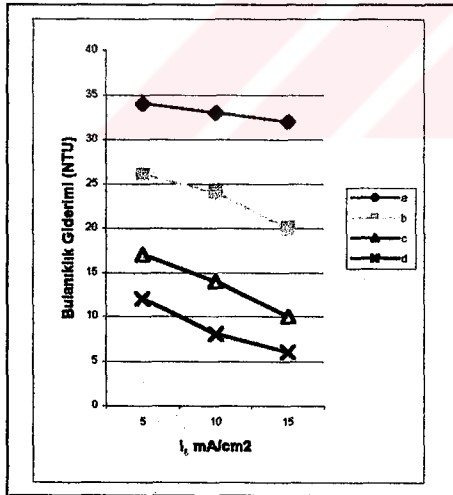
Elektroflotasyon yöntemi uygulanarak DAF Ünitesi, Karıştırma Ünitesi ve Tank Drenaj Ünitesi sularında bulanıklık giderimi incelenmiştir. Şekil 6.17 görüldüğü gibi bulanıklık gideriminin zamanla ve akımla doğru orantılı olarak (hafif sapmalar gözardı edilecek olursa) değiştiği tespit edilmiştir.



DAF, pH=7.0



Karıştırma, pH=8.0



Tank Drenaj, pH=7.6

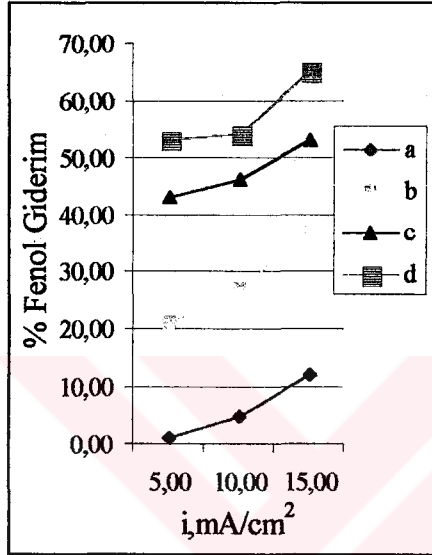
- | | |
|---------------|--------------------|
| a) 2,5 dakika | U= 12 V |
| b) 5 dakika | t= 22°C |
| c) 10 dakika | Elektrod-paslanmaz |
| d) 15 dakika | çelik |

Şekil 6.17 Elektroflotasyon uygulanarak bulanıklık gideriminin akıma göre incelenmesi

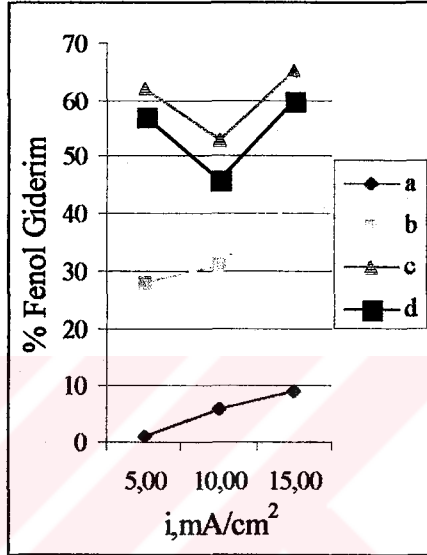


6.1.1.8. Fenol Giderimi - Akım Yoğunluğu İlişkisi

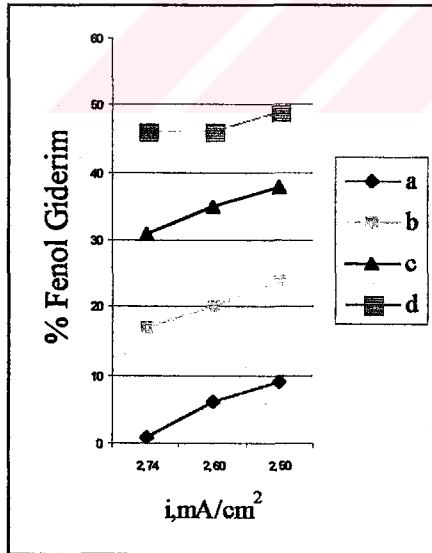
DAF Ünitesi, Karıştırma Ünitesi ve Tank Drenaj Ünitesi çıkış sularında elektroflotasyon yöntemi uygulandığında elde edilen sonuçlar fenol parametresi için incelenmiştir. Şekil 6.18'de görüldüğü gibi atıksulardaki fenolün % giderim oranı zamanla ve akımla doğru orantılı olarak artmaktadır.



DAF, pH=7.0



Karıştırma, pH=8.0



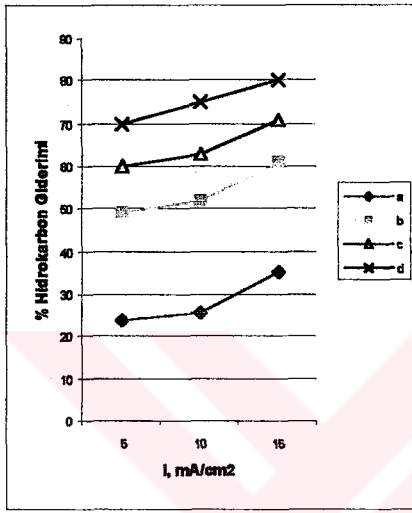
Tank Drenaj, pH=7.6

- | | |
|---------------|--------------------|
| a) 2,5 dakika | U= 12 V |
| b) 5 dakika | t= 22°C |
| c) 10 dakika | Elektrod-paslanmaz |
| d) 15 dakika | çelik |

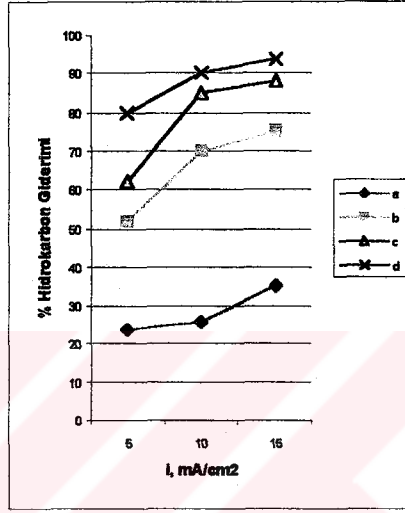
Şekil 6.18 Elektroflotasyon uygulandığında fenol gideriminin akım yoğunluğuna göre incelenmesi

6.1.1. 9. Hidrokarbon Giderimi - Akım Yoğunluğu İlişkisi

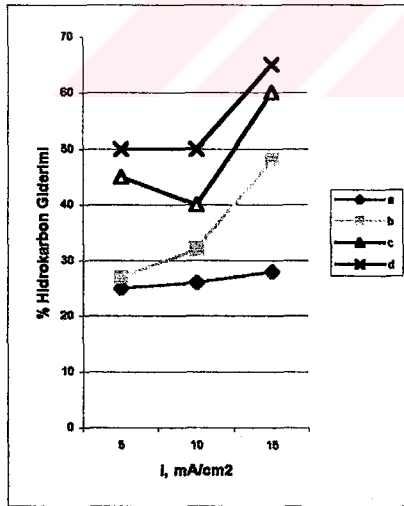
DAF Ünitesi, Karıştırma Ünitesi ve Tank Drenaj Ünitesi çıkış sularında elektroflotasyon yöntemi uygulanarak hidrokarbon giderimi incelenmiştir. Yapılan incelemeye göre hidrokarbon giderimi her üç ünite suunda 15 dakika süre ile 15 mA/cm² akım geçirildiği zaman elde edilen değerler Şekil 6.19'da görülmektedir.



DAF, pH=7.0



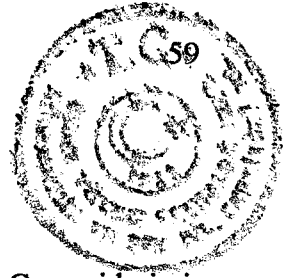
Karıştırma, pH=8.0



Tank Drenaj, pH=7.6

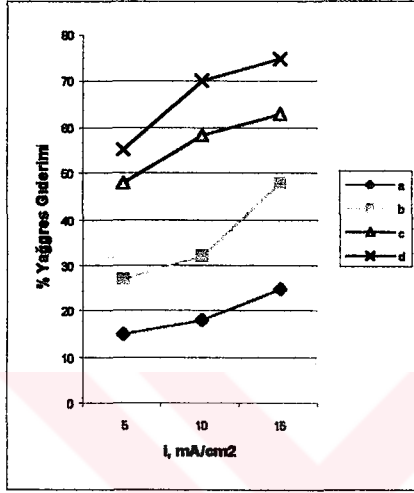
a) 2,5 dakika	U= 12 V
b) 5 dakika	t= 22°C
c) 10 dakika	Elektrod-paslanmaz
d) 15 dakika	çelik

Şekil 6.19 Elektroflotasyon uygulandığında Hidrokarbon gideriminin akım yoğunluğuna bağlı olarak değişimi.

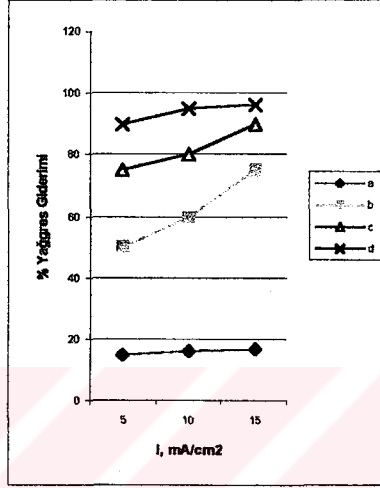


6.1.1.10. Yağ-Gres Giderimi - Akım Yoğunluğu İlişkisi

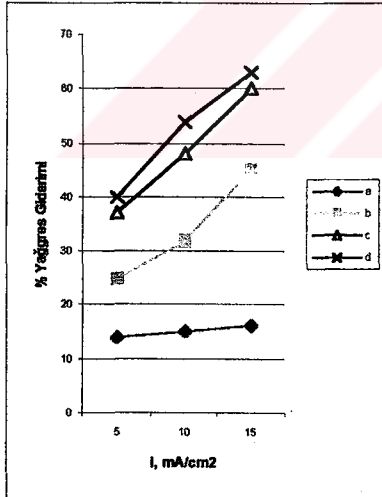
DAF, Karıştırma ve Tank Drenaj Ünitesi çıkış sularında Yağ-Gres giderimi, elektroflotasyon yönteminin kullanılmasıyla sağlanmıştır ve maksimum değere 15 mA/cm² akım uygulandığında varılmıştır (Şekil 6.20).



DAF, pH=7.0



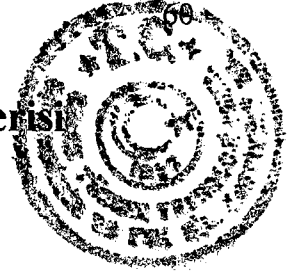
Karıştırma, pH=8.0



Tank Drenaj, pH=7.6

a) 2,5 dakika	U= 12 V
b) 5 dakika	t= 22°C
c) 10 dakika	Elektrod-paslanmaz
d) 15 dakika	çelik

Şekil 6.20 Elektroflotasyon uygulandığında Yağ-Gres gideriminin akım yoğunluğuna bağlı değişimi.



6.2. Elektrokoagülasyon Yöntem İle Petrol Rafinerisi Atıksularının Arıtılabilirliği

6.2.1. Bulgular ve Tartışma

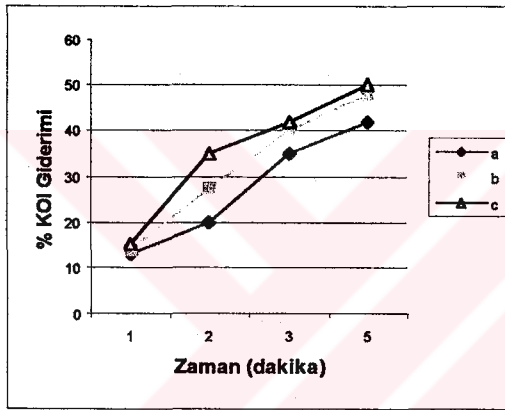
6.2.1.1. KOİ Giderimi - Zaman ve Akım Yoğunluğu İlişkisi

a) Anod - Fe Katod - Al

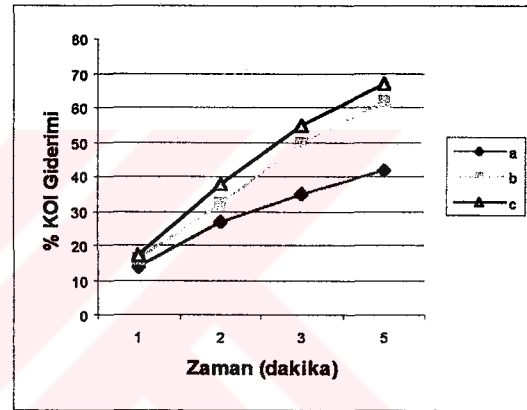
Anodun demir ve alüminyum elektrod olması durumlarına göre elektrokoagülasyon yöntemi uygulandığında KOİ'nin zamanla değişiminde Şekil 6.21 ve 6.22'de verilen grafikler elde edilmiştir. DAF Ünitesi çıkış suyunda 10 mA/cm²'lik akım yoğunluğunda Fe elektrod kullanıldığında KOİ giderme verimi 1, 2, 3, 5. dakikalarda sırasıyla % 12, % 20, % 36, % 41, Al elektrod kullanıldığında ise 1, 2, 3, 5. dakikalarda % KOİ giderme verimi sırasıyla % 12, % 28, % 47, % 56 olarak ölçülmüştür. Akım yoğunluğu 20 mA/cm²'ye yükseltildiğinde Fe elektrod kullanıldığı durumda KOİ giderme verimi 1, 2, 3, 5. dakikalarda sırasıyla % 12, % 35, % 41, % 50, Al elektrod kullanıldığında ise 1, 2, 3, 5. dakikalarda sırasıyla % 12, % 40, % 60, % 63 olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde en iyi verimin alüminyum elektrod kullanımında ve yüksek akım yoğunluğunda elde edildiği tespit edilmiştir. Reaktörde kalış süresi arttırıldıkça anod olarak Fe veya Al kullanıldığı durumlarda KOİ giderme veriminin arttığı gözlenmiştir. Bu artışın anod olarak Al kullanıldığı zaman daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Karıştırma Ünitesi çıkış suyunda 10 mA/cm²'lik akım yoğunluğunda Fe elektrod kullanıldığında KOİ giderme verimi 1, 2, 3, 5. dakikalarda sırasıyla %15, %28, %35, %41, Al elektrod kullanıldığında ise sırasıyla %12, %28, %32 ve %38 olarak ölçülmüştür. 20 mA/cm²'lik akım yoğunluğu uygulandığında ve Fe elektrod kullanıldığında %KOİ giderme verimi 1, 2, 3, 5. dakikalarda sırasıyla %12, %38, %52, %68 olarak ölçülmüştür Al elektrod kullanıldığında ise 1, 2, 3, 5. dakikalarda elde edilen %KOİ giderme verimi %15, %31, %42, %54 olarak ölçülmüştür. Karıştırma Ünitesi çıkış suyunda elektroflotasyon yöntemi uygulandığında Fe elektrod kullanımı ve yüksek akım yoğunluğu % KOİ giderim verimini artırmaktadır.

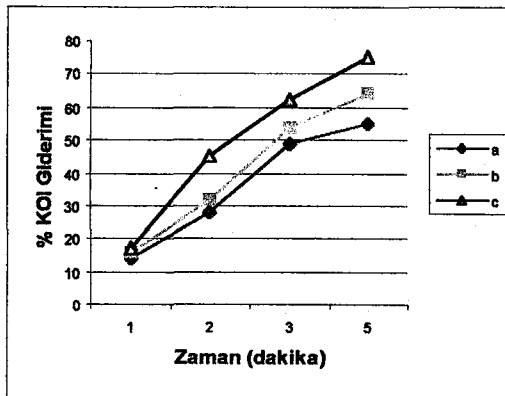
Tank Drenaj Ünitesi çıkış suyunda elektrokoagülasyon yöntemi Fe elektrod ve 10 mA/cm^2 'lik akım yoğunluğunda uygulandığında % KOİ giderim verimi 1, 2, 3, 5. dakikalarda sırasıyla % 12, % 29, % 50 ve % 56 iken Al elektrod kullanıldığında aynı zaman aralıklarında sırasıyla % 12, % 35, % 51, % 55 olarak ölçülmüştür. Aynı şartlarda akım yoğunluğu 20 mA/cm^2 'ye yükseltilerek Fe elektrod kullanıldığında elde edilen % KOİ giderim verimi 1, 2, 3, 5. dakikalar sonunda % 14, % 44, % 61, % 72 olarak ölçülmüş ve aynı koşullar altında Al elektrod kullanıldığında ise; % 13, % 54, % 68, % 74 sonuçları elde edilmiştir. Bu sonuçlara elektrokoagülasyonda Al elektrod kullanımı yüksek akım yoğunluğu % KOİ giderme verimliliğinde artışa neden olmaktadır.



6.21a (DAF, pH=7.0)



6.21b (Karıştırma, pH=8.0)

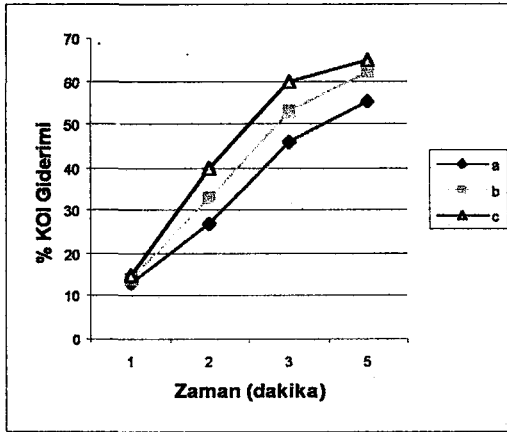


6.21c (Tank Drenaj, pH=7.6)

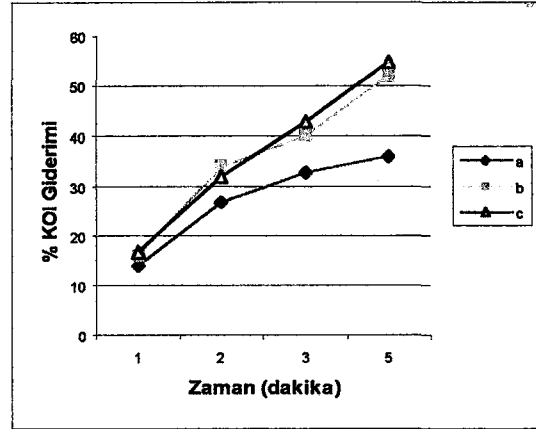
- a) $i=10 \text{ mA/cm}^2$ $U=12 \text{ V}$
b) $i=15 \text{ mA/cm}^2$ $t \sim 22^\circ \text{C}$
c) $i=20 \text{ mA/cm}^2$

Şekil 6.21. % KOİ giderme verimlerinin Fe anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses süresine göre değişimi

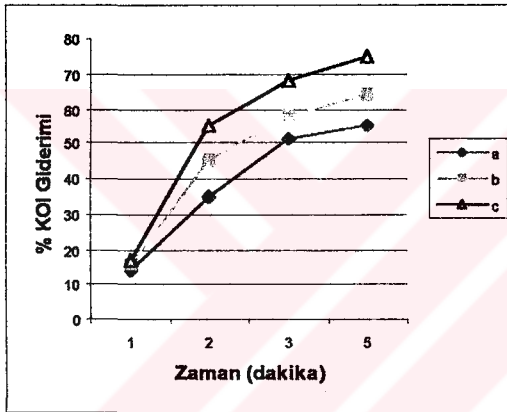
b) Anod - Al Katod - Fe



6.22a (DAF, pH=7.0)



6.22b (Karıştırma, pH=8.0)



6.22c (Tank Drenaj, pH=7.6)

- a) $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ $U = 12 \text{ V}$
b) $i = 15 \text{ mA/cm}^2$ $t \sim 22^\circ \text{C}$
c) $i = 20 \text{ mA/cm}^2$

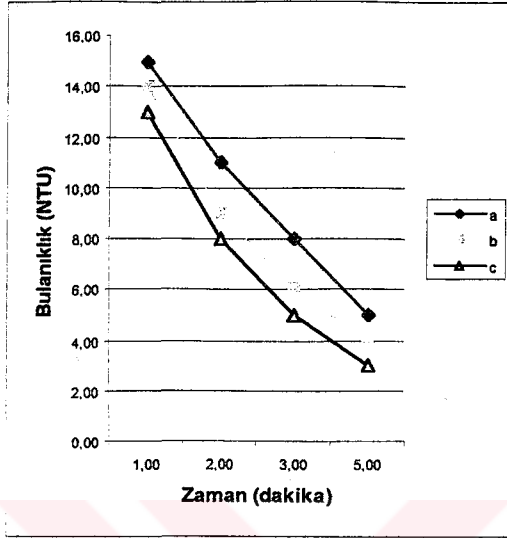
Şekil 6.22 % KOI giderme verimlerinin Al anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses süresine göre değişimi

6.2.1.2. Bulanıklık Giderimi - Zaman ve Akım Yoğunluğu İlişkisi

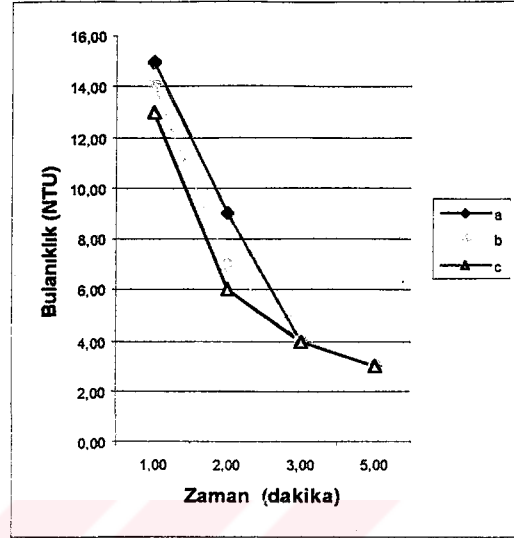
Anodun demir ve alüminyum elektrod olması durumlarına göre bulanıklık gideriminin zamanla değişimi elektrokoagülasyon yöntemiyle incelendiğinde Şekil 6.23 ve 6.24'de verilen grafikler elde edilmiştir. DAF Ünitesi çıkış suyundan 10 mA/cm^2 lik akım geçirilirken anodun Fe elektrod olması durumunda 1 dakikalık sürede bulanıklık 15 iken süre 2 dakikaya çıkarıldığında 11, 3 Dakikada 8 ve 5 dakikada 5 (NTU) değeri elde edilmektedir. Al elektrod olması durumunda ise 1 dakikalık sürede bulanıklık 15 iken süre 2 dakikaya çıkarıldığında 8, 3 dakikada 4, 5

dakikada 3 (NTU) olarak ölçülmüştür. Aynı şekilde diğer sular da incelendiğinde anod olarak Al elektrod kullanıldığında iyi verim elde edilmektedir.

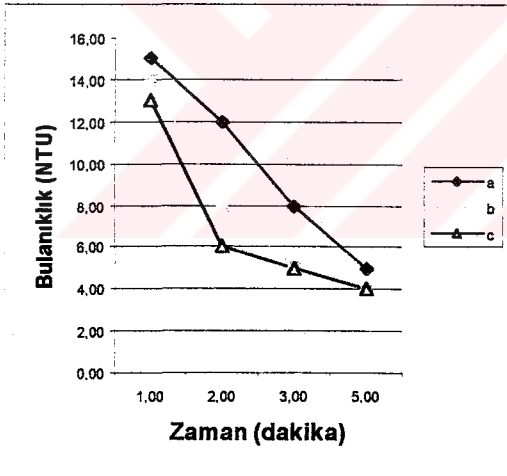
a) Anod- Fe Katod - Al



6.23a (DAF, pH=7.0)



6.23b (Karıştırma, pH=8.0)

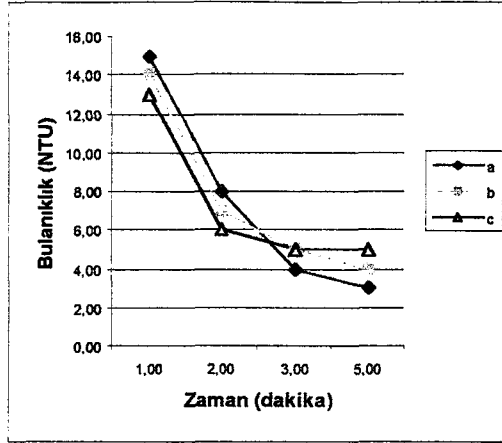


6.23c (Tank Drenaj, pH=7.6)

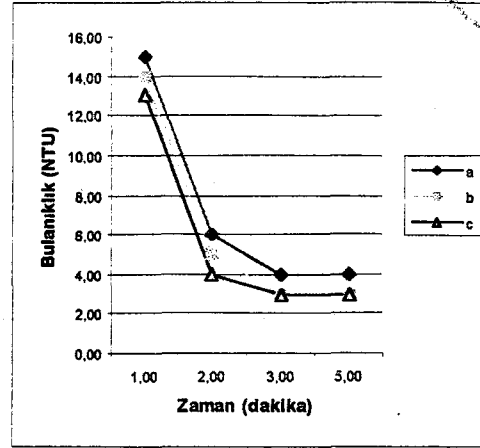
a) $i=10 \text{ mA/cm}^2$ $U=12V$
b) $i=15 \text{ mA/cm}^2$ $t \sim 22^\circ C$
c) $i=20 \text{ mA/cm}^2$

Şekil 6.23 Bulanıklık giderme verimlerinin anod olarak Fe elektrodların kullanımına uygulanan proses süresine göre değişimi

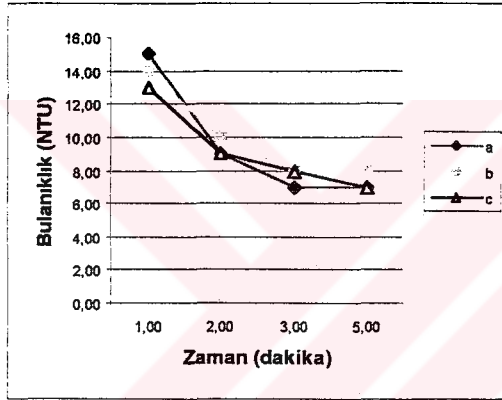
b) Anod - Al Katod - Fe



6.24a (DAF, pH=7.0)



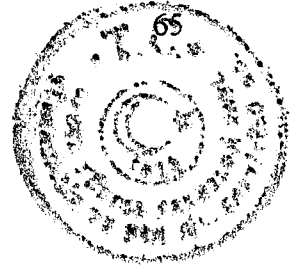
6.24b (Karıştırma, pH=8.0)



6.24c (Tank Drenaj, pH=7.6)

a) $i=10 \text{ mA/cm}^2$ $U=12\text{V}$
 b) $i=15 \text{ mA/cm}^2$ $t \sim 22^\circ\text{C}$
 c) $i=20 \text{ mA/cm}^2$

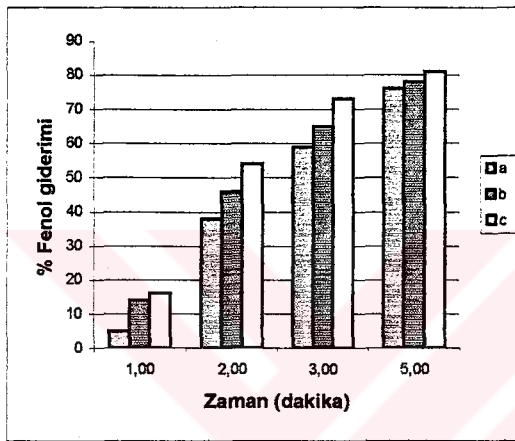
Şekil 6.24 Bulanıklık giderme verimlerinin anod olarak Al elektrodların kullanımına uygulanan elektroflotasyon süresine göre değişimi



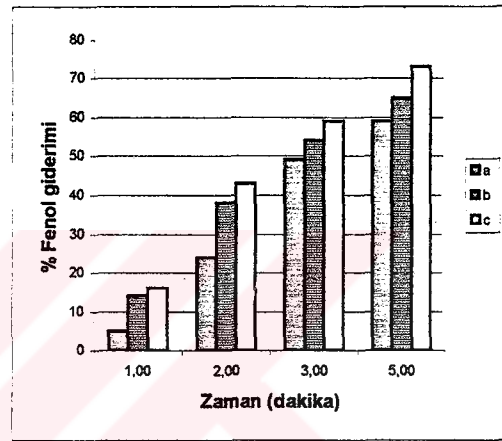
6.2.1.3. Fenol Giderimi - Zaman İlişkisi

a) Anod - Fe Katod - Al

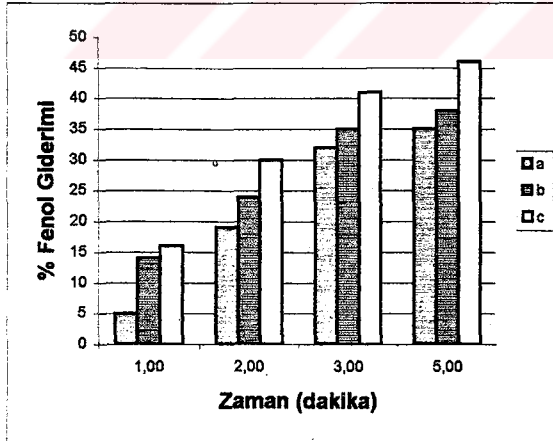
DAF, Karıştırma, Tank Drenaj Üniteleri çıkış sularının fenol giderimini yapmak için elektrokoagülasyon yöntemi uygulanmıştır. Ayrıca, anod olarak Fe veya Al kullanılmasına göre % fenol giderimi karşılaştırması yapılmıştır. Elektrokoagülasyon yönteminde (Şekil 6.25a,6.26a)'dan da görüldüğü gibi akım yoğunluğu arttıkça % fenol giderimi Fe Elektrod anod olarak kullanıldığında artmaktadır.



a)DAF,pH=7.0



b)Karıştırma, pH=8.0



c)Tank Drenaj, pH=7.

a) $i=10 \text{ mA/cm}^2$
b) $i=15 \text{ mA/cm}^2$
c) $i=20 \text{ mA/cm}^2$

$U=12V$
 $t \sim 22^\circ C$

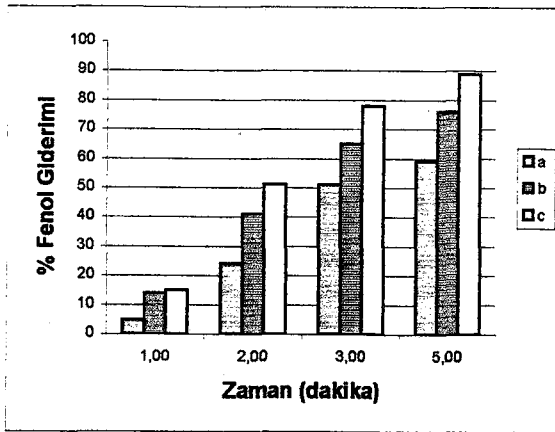
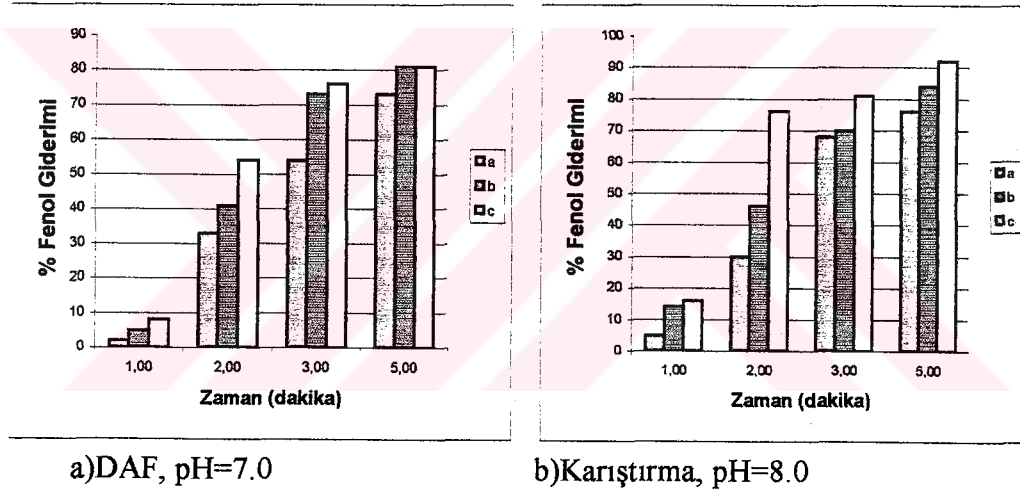
Şekil 6.25. Fenol giderme verimlerinin Fe anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses süresine göre değişimi



Karıştırma Ünitesi çıkış suyundaki fenolü gidermek için elektrokoagülasyon yöntemi uygulandığında yine anod olarak iki değişik elektrod kullanılarak fenol giderim karşılaştırması yapıldığında, Al elektrod kullanıldığında fenol giderimi en fazla olmaktadır. Ayrıca fenol giderimi akım yoğunluğu ile doğru orantılı olarak artmaktadır (Şekil 6.25b, 6.26b).

Aynı işlem Tank Drenaj Ünitesi çıkış suyunda yapılmış ve Al elektrod anod olarak kullanıldığında fenol gideriminin en fazla olduğu tespit edilmiştir. Fakat gerek anod olarak Fe elektrod, gerekse Al elektrod kullanıldığı durumlarda akım yoğunluğu arttıkça fenol giderimi daha fazla olmaktadır (Şekil 6.25c, 6.26c).

b) Anod - Al Katod - Fe



a) $i=10 \text{ mA/cm}^2$
b) $i=15 \text{ mA/cm}^2$
c) $i=20 \text{ mA/cm}^2$

$U=12V$
 $t \sim 22^\circ C$

Şekil 6.26. Fenol giderme verimlerinin Al anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses süresine göre değişimi



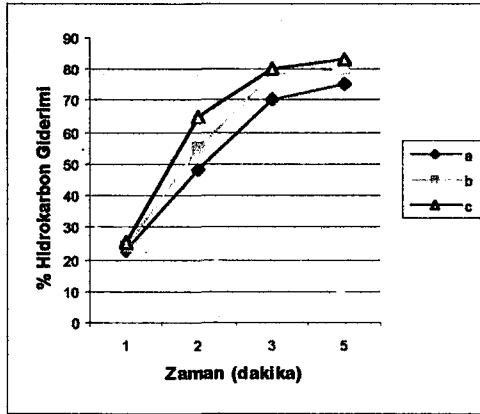
6.2.1.4. Hidrokarbon Giderimi - Zaman ve İlişkisi

a) Anod - Fe Katod - Al

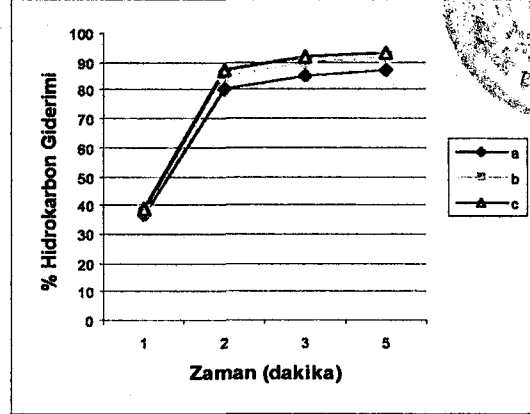
DAF, Karıştırma ve Tank Drenaj Üniteleri çıkış sularında % hidrokarbon giderimi için elektrokoagülasyon yöntemi uygulanmış olup anod olarak Fe ve Al kullanıldığında elde edilen sonuçlar zamana bağlı olarak karşılaştırılmıştır.

DAF Ünitesi çıkış suyunda 10 mA/cm^2 akım yoğunluğu uygulandığında 1. dakikada % 21 olan giderim oranı 2. dakikada % 49, 3. dakikada % 70 ve 5. dakikada % 75; 15 mA/cm^2 akım yoğunluğu uygulandığında 1, 2, 3, 5 dakikalarda sırasıyla % 22, % 55, % 79, % 80; 20 mA/cm^2 akım yoğunluğu uygulandığında ise 1, 2, 3, 5 dakikalarda sırasıyla % 23, % 65, % 80, % 81 giderim verimi elde edilmiştir.

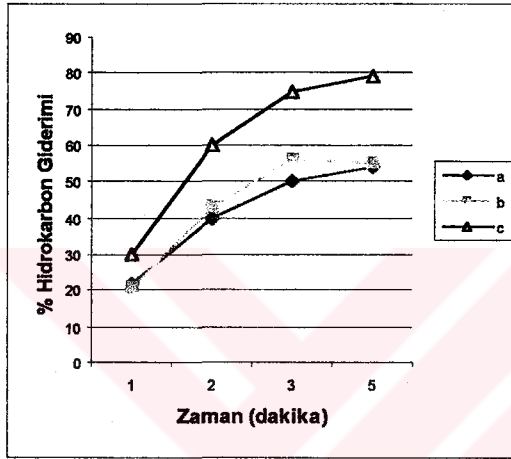
Karıştırma Ünitesi çıkış suyunda % hidrokarbon giderimi anod Fe elektrod olarak kullanılıp 10 mA/cm^2 akım yoğunluğu uygulandığında 1 dakikada % 38 olan giderim oranı 2 dakikada % 80, 3 dakikada % 83 ve 5 dakikada % 87 olarak ölçürken Al elektrodu anod olarak kullanıldığında 1, 2, 3, 5, dakikalar sonunda elde edilen hidrokarbon giderim oranları sırasıyla % 16, % 40, % 49, % 51'dir. 15 mA/cm^2 akım yoğunluğu uygulandığında 1, 2, 3, 5 dakikalarda sırasıyla % 38, % 85, % 90, % 91 değerleri okunmuş olup Al elektrod anod olarak kullanıldığında sonuçlar sırasıyla % 20, % 45, % 58, % 57 olarak tespit edilmiştir. 20 mA/cm^2 akım yoğunluğu uygulandığında ise 1, 2, 3, 5 dakikalarda sırasıyla % 38, % 86, % 91, % 92 değerleri okunmuş olup Al elektrod anod olarak kullanıldığında ise sırasıyla % 30, % 60, % 63, % 68 sonuçları elde edilmiştir.



6.27a DAF, pH=7.0



6.27b Karıştırma, pH=8.0



6.27c Tank Drenaj, pH=7.6

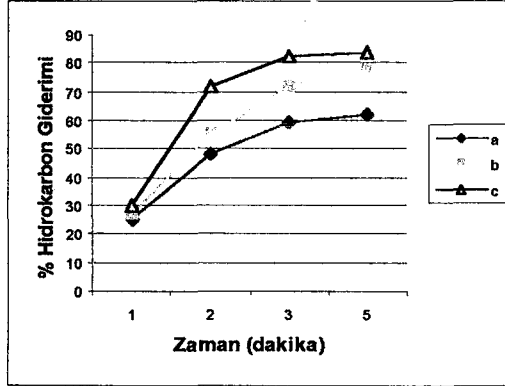
- a) $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ $U = 12 \text{ V}$
b) $i = 15 \text{ mA/cm}^2$ $t \sim 22^\circ \text{C}$
c) $i = 20 \text{ mA/cm}^2$

Şekil 6.27 Hidrokarbon giderme verimlerinin Fe anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses süresine göre değişimi

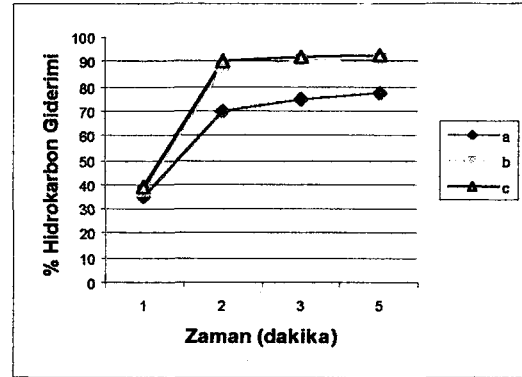
Tank Drenaj Ünitesi çıkış suyunda elektrokogülasyon uygulanarak % hidrokarbon giderimi, anod olarak Fe ve Al elektrodları kullanılarak çalışılmıştır. Sisteme 10 mA/cm^2 akım yoğunluğu Fe elektrod anod olduğunda uygulandığında 1, 2, 3, 5 dakikalarda sırasıyla % 26, % 49, % 59, % 61 değerleri hesaplanmıştır. Al elektrod anod olarak kullanıldığında sonuçlar sırasıyla % 17, % 40, % 49, % 51 olarak tespit edilmiştir. Akım yoğunluğu 15 mA/cm^2 Fe elektrod anod olarak uygulandığında 1, 2, 3, 5 dakikalarda sırasıyla % 26, % 55, % 71, % 79 hidrokarbon giderim oranı hesaplanmıştır. Al elektrod anod olarak kullanıldığında sonuçlar sırasıyla % 21, % 45, % 58, % 56 olarak tespit edilmiştir. Akım yoğunluğu 20 mA/cm^2 Fe elektrod anod olarak uygulandığında 1, 2, 3, 5 dakikalarda sırasıyla % 29, % 71, % 81, % 82 hidrokarbon giderim oranı hesaplanmıştır. Al elektrod anod olarak kullanıldığında sonuçlar % 29, % 60, % 64, % 68 olarak tespit edilmiştir.

Sekil 6.27 ve 6.28'deki grafiklerden de görüldüğü gibi elektrokoagülasyonda süre arttıkça DAF, Karıştırma ve Tank Drenaj Üniteleri çıkış sularındaki % hidrokarbon giderim verimi artmaktadır. Ayrıca Fe elektrodun anod olarak kullanıldığı durumlarda giderim verimi daha fazla olmaktadır.

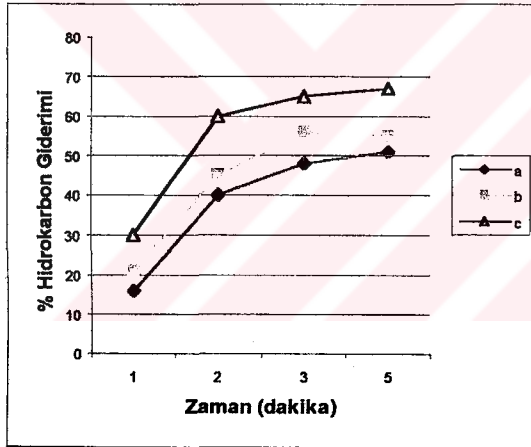
b) Anod - Al Katod - Fe



6.28a DAF, pH=7.0



6.28b Karıştırma, pH=8.0



6.28c Tank Drenaj, pH=7.6

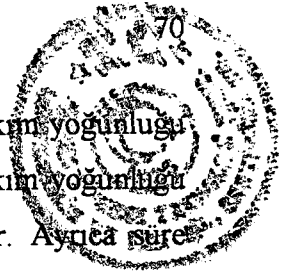
a) $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ $U = 12 \text{ V}$
b) $i = 15 \text{ mA/cm}^2$ $t \sim 22^\circ \text{C}$
c) $i = 20 \text{ mA/cm}^2$

Şekil 6.28 Hidrokarbon giderme verimlerinin Al anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses süresine göre değişimi

6.2.1.5. Yağgres Giderimi - Zaman İlişkisi

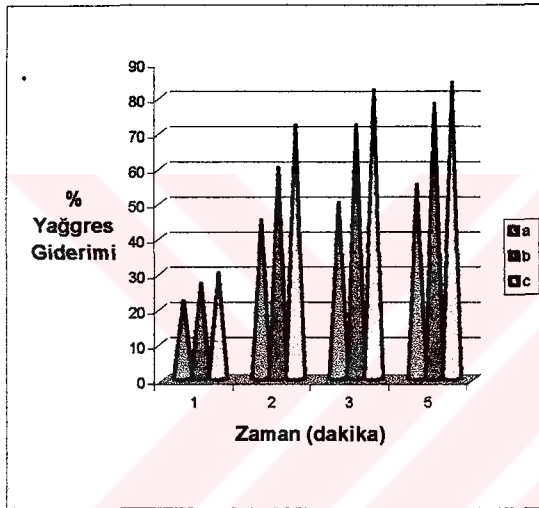
a) Anod - Fe Katod - Al

DAF, Karıştırma ve Tank Drenaj Üniteleri çıkış sularında % Yağ-Gres giderimi için elektrokoagülasyon yöntemi anod olarak Fe ve Al kullanıldığında elde edilen sonuçlar zamana bağlı olarak Şekil 6.29 ve 6.30'daki grafiklerde karşılaştırılmıştır. DAF Ünitesi çıkış suyunda 10 mA/cm^2 akım yoğunluğu

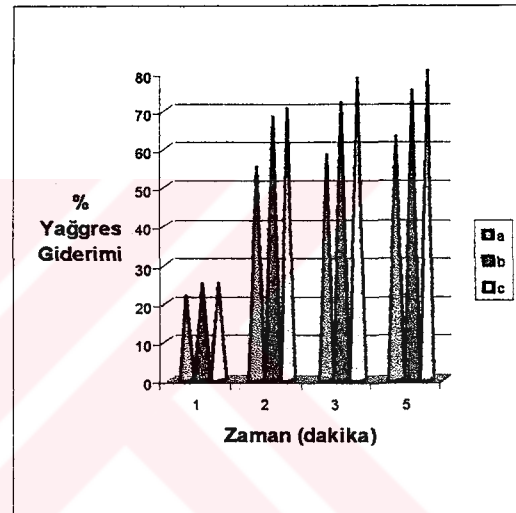


uygulandığında Al elektrodta en fazla verim alınmakta, 15 mA/cm² akım yoğunluğu uygulandığında Fe elektrodta en fazla verim alınırken, 20 mA/cm² akım yoğunluğu uygulandığında Fe ve Al elektrodlarında aynı verim elde edilmiştir. Ayrıca süre arttıkça her iki elektrod kullanımında da verim artmaktadır (Şekil 6.29a ve 6.30a).

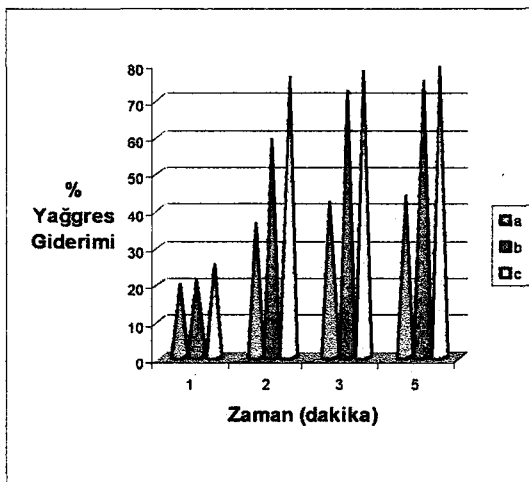
Karıştırma Ünitesi çıkış suyunda ise % Yağ-Gres giderimi Şekil 6.29b ve 6.30b'deki grafiklerden görülmektedir. Grafikler incelendiğinde en yüksek verim 20 mA/cm² akım yoğunluğu ve anod olarak Fe elektrod seçildiğinde elde edilmiştir. Sonuçların zamana bağlı olarak değişimi ise şu şekildedir; 1 dakikada % 23, 2 dakikada % 68, 3 dakikada % 78 ve 5 dakikada % 79.



6.29a DAF, pH=7.0



6.29b Karıştırma, pH=8.0



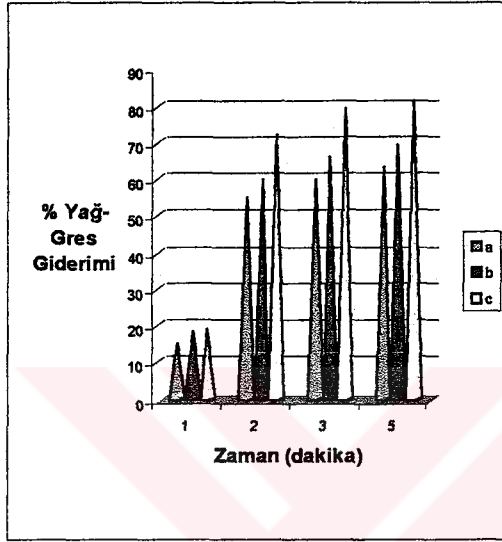
6.29c Tank Drenaj, pH=7.6

a) $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ $U = 12 \text{ V}$
b) $i = 15 \text{ mA/cm}^2$ $t \sim 22^\circ \text{C}$
c) $i = 20 \text{ mA/cm}^2$

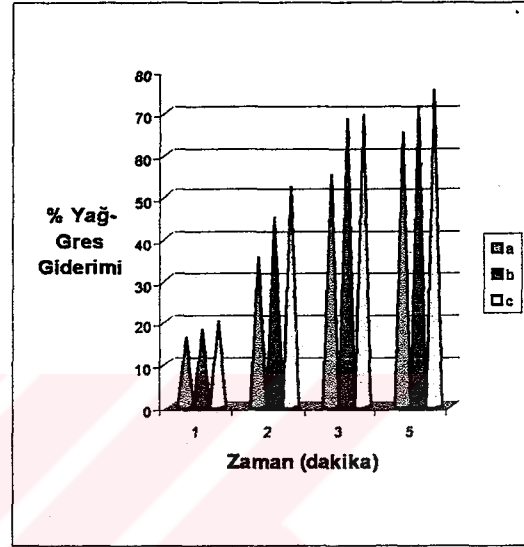
Şekil 6.29 Yağ-Gres giderme verimlerinin Fe anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses süresine göre değişimi

Tank Drenaj Ünitesi çıkış suyunda % Yağ-Gres gideriminin zamana bağlı olarak değişimi Şekil 6.29c ve 6.30c'deki grafiklerden görülmektedir. Grafikler incelendiğinde en yüksek verim 20 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve anod olarak Al elektrod seçildiğinde elde edilmiştir. Sonuçların zamana bağlı olarak değişimi ise şu şekildedir; 1 dakikada % 16, 2.dakikada % 74, 3. dakikada % 74ve 5 dakikada % 80

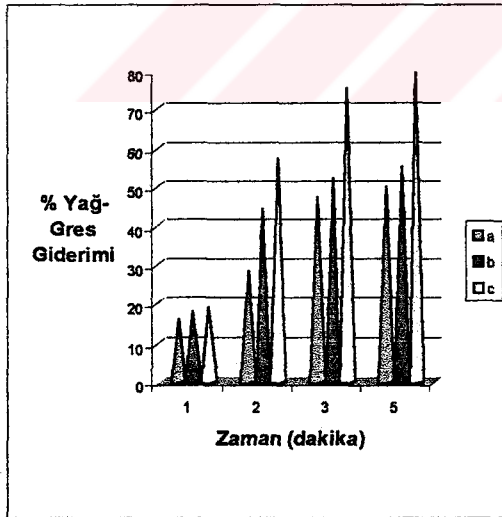
b) Anod - Al Katod - Fe



6.30a DAF, pH=7.0



6.30b Karıştırma, pH=8.0



6.30c Tank Drenaj, pH=7.6

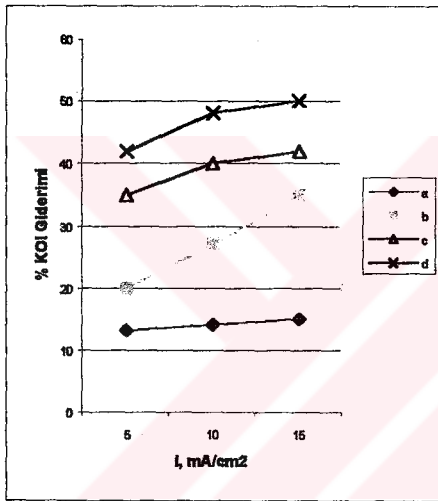
a) $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ $U = 12 \text{ V}$
b) $i = 15 \text{ mA/cm}^2$ $t \sim 22 \text{ }^\circ\text{C}$
c) $i = 20 \text{ mA/cm}^2$

Şekil 6.30 Yağ-Gres giderme verimlerinin Al anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses süresine göre değişimi

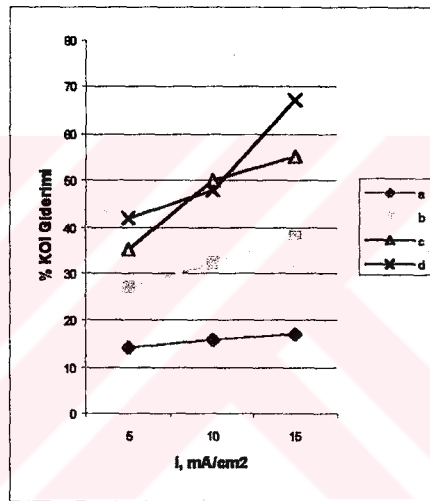
6.2.1.6. KOİ Giderimi - Akım Yoğunluğu İlişkisi

a) Anod - Fe Katod - Al

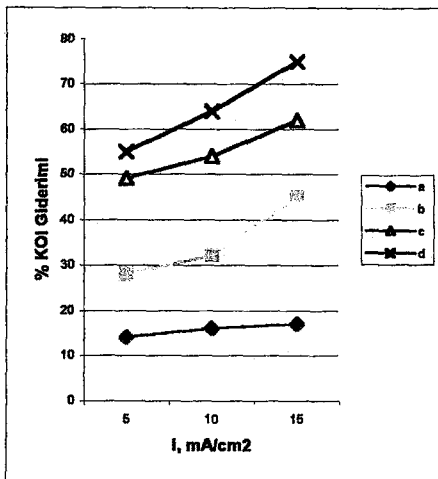
Şekil 6.31 ve 6.32 de 12 voltluk gerilim altında elektrokoagülasyon yöntemiyle % KOİ giderimi-akım yoğunluğu ilişkisinin uygulama süresiyle değişimi görülmektedir. Anod Fe, katod Al olduğu durumda % KOİ giderimi Şekil 6.31'den de görüldüğü gibi akım yoğunluğu arttıkça artmaktadır. Aynı durum anod Al, katod Fe kullanıldığı zaman da gözlenmektedir (Şekil 6.32). Genelde arıtma süresi arttırıldıkça ve anod Al, katod Fe kullanıldığı durumda KOİ giderimi daha fazla olmaktadır.



6.31a (DAF, pH=7.0)



6.31b (Karıştırma, pH=8.0)

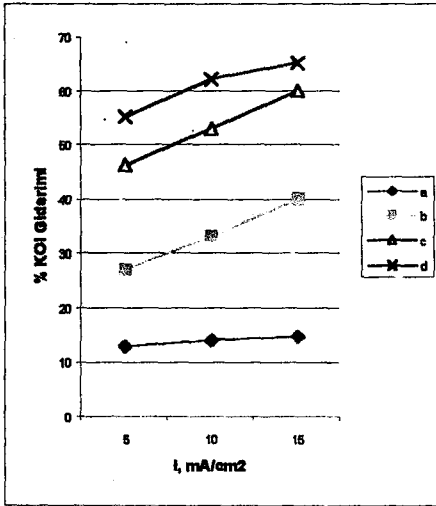


6.31c (Tank Drenaj, pH=7.6)

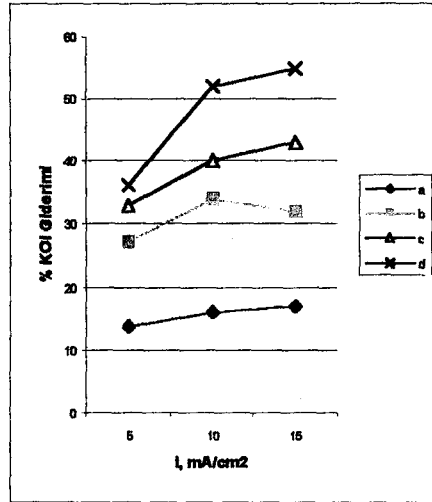
a) 2,5 dakika	U= 12 V
b) 5 dakika	t= 22°C
c) 10 dakika	Elektrod-
d) 15 dakika	paslanmaz çelik

Şekil 6.31. % KOİ giderme verimlerinin anod olarak Fe -elektrodların kullanıldığı durumda uygulanan akım yoğunluğuna göre değişimi

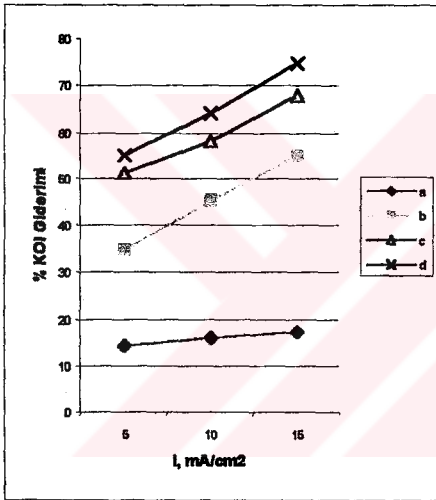
b) Anod - Al Katod - Fe



6.32a (DAF, pH=7.0)



6.32b (Karıştırma, pH=8.0)



6.32c (Tank Drenaj, pH=7.6)

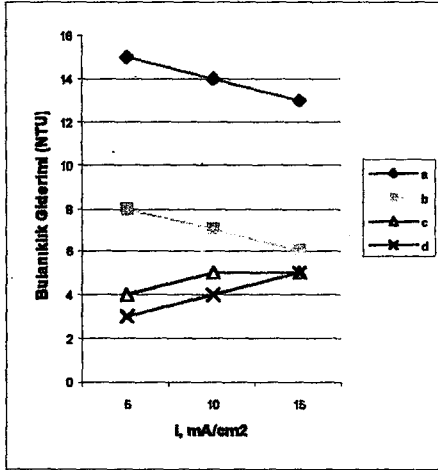
a) 2,5 dakika	U= 12 V
b) 5 dakika	t= 22°C
c) 10 dakika	Elektrod-
d) 15 dakika	paslanmaz çelik

Şekil 6.32. % KOI giderme verimlerinin anod olarak Al -elektrodların kullanıldığı durumda uygulanan akım yoğunluğuna göre değişimi

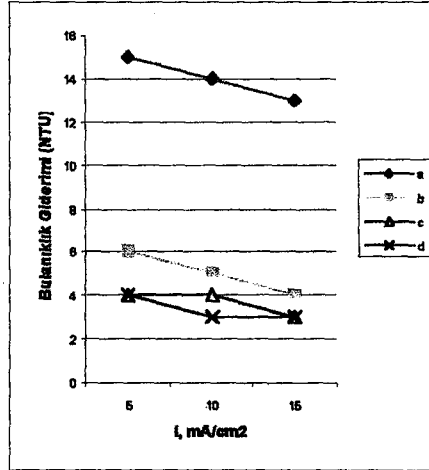
6.2.1.7. Bulanıklık Giderimi - Akım Yoğunluğu İlişkisi

a) Anod - Fe Katod - Al

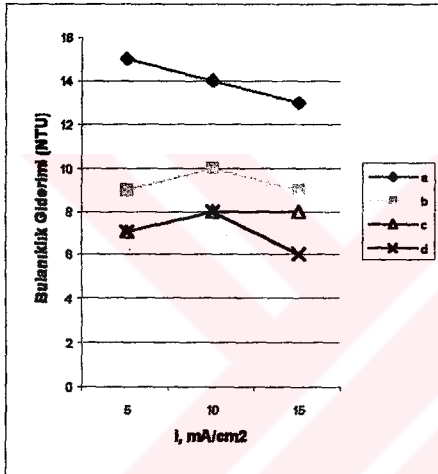
Şekil 6.33 ve 6.34'de 12 voltluk gerilim altında elektrokoagülasyon yöntemiyle bulanıklık giderimi-akım yoğunluğu ilişkisi görülmektedir. Anod Fe, katod Al olduğu durumda bulanıklık giderimi Şekil 6.33'de görüldüğü gibi akım yoğunluğu arttıkça artmaktadır. Aynı durum anod Al, katod Fe kullanıldığı zaman da gözlenmiştir (Şekil 6.34).



6.33a (DAF, pH=7.0)



6.33b (Karıştırma, pH=8.0)

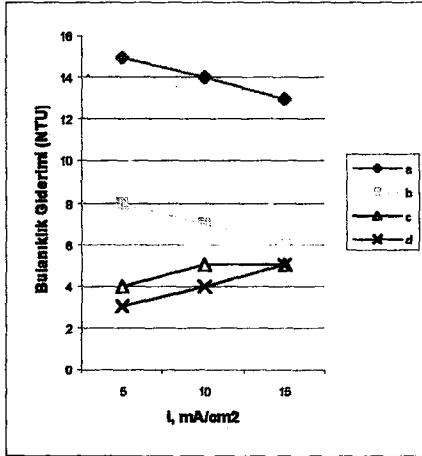


6.33c (Tank Drenaj, pH=7.6)

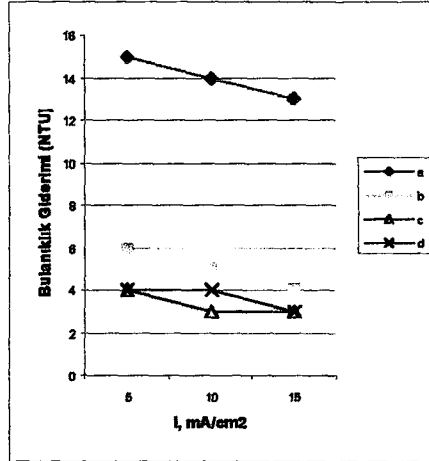
a) 2,5 dakika	U= 12 V
b) 5 dakika	t= 22°C
c) 10 dakika	Elektrod-
d) 15 dakika	paslanmaz çelik

Şekil 6.33. Bulanıklık giderme verimlerinin Fe anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses akım yoğunluğuna göre değişimi

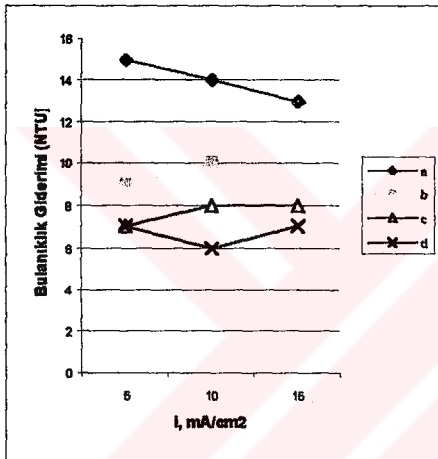
b) Anod – Al Katod - Fe



6.34a (DAF, pH=7.0)



6.34b (Karıştırma, pH=8.0)



6.34c (Tank Drenaj, pH=7.6)

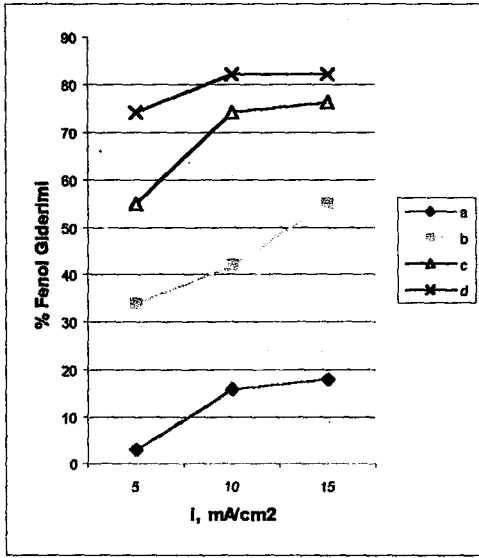
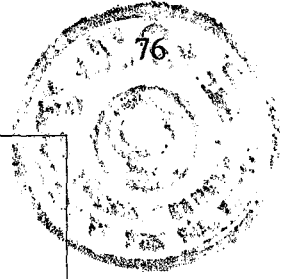
a) 2,5 dakika	U= 12 V
b) 5 dakika	t= 22°C
c) 10 dakika	Elektrod-
d) 15 dakika	paslanmaz çelik

Şekil 6.34. Bulanıklık giderme verimlerinin Al anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses akım yoğunluğuna göre değişimi

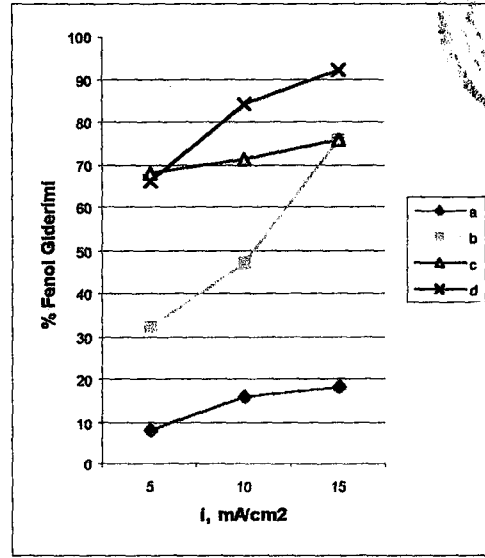
6.2.1.8 Fenol Giderimi - Akım Yoğunluğu İlişkisi

a) Anod - Fe Katod – Al

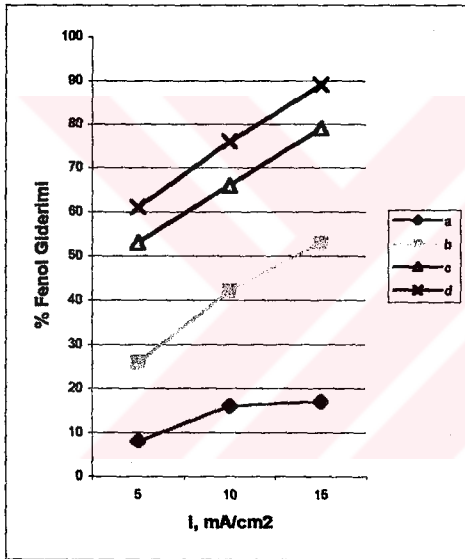
Şekil 6.35’de 12 voltluk gerilim altında elektrokoagülasyon yöntemiyle % fenol giderimi akım yoğunluğu ilişkisini zamanla değişimi görülmektedir. Anod Fe, katod Al olduğu durumda Şekil 6.35’de görüldüğü gibi akım yoğunluğu arttıkça % fenol giderimi artmaktadır.



6.35a (DAF, pH=7.0)



6.35b (Karıştırma, pH=8.0)



6.35c (Tank Drenaj, pH=7.6)

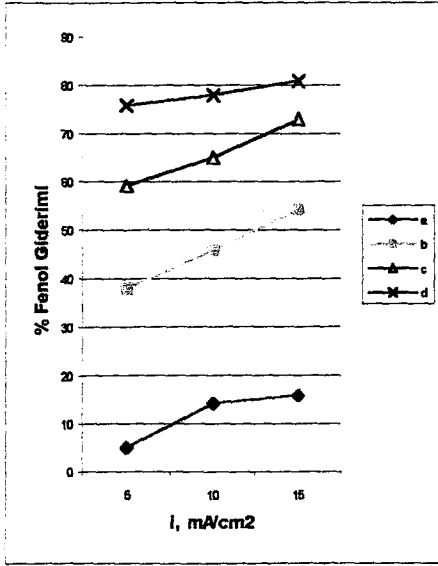
a) 2,5 dakika	U= 12 V
b) 5 dakika	t= 22°C
c) 10 dakika	Elektrod-
d) 15 dakika	paslanmaz çelik

a) $i=10 \text{ mA/cm}^2$	U=12V
b) $i=15 \text{ mA/cm}^2$	t=22°C
c) $i=20 \text{ mA/cm}^2$	

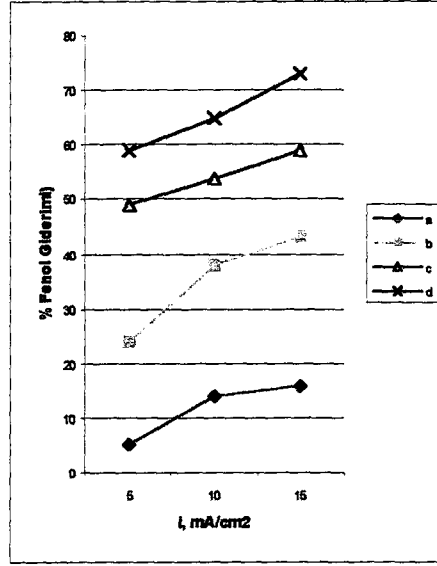
Şekil 6.35. Fenol giderme verimlerinin Fe anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses akım yoğunluğuna göre değişimi

b) Anod – Al Katod – Fe

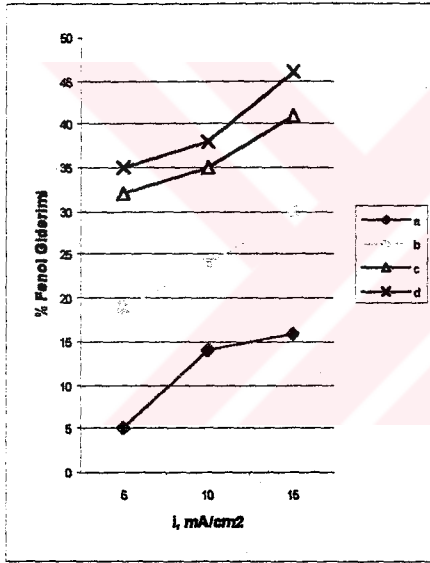
Anod Al, katod Fe kullanılarak elektrokoagülasyon uygulandığında akım yoğunluğu arttıkça % fenol gideriminin artım yöntemi uygulama süresinin artmasıyla arttığı gözlenmiştir (Şekil 6.36).



6.36a (DAF, pH=7.0)



6.36b (Karıştırma, pH=8.0)



6.36c (Tank Drenaj, pH=7.6)

a) 2,5 dakika	U= 12 V
b) 5 dakika	t= 22°C
c) 10 dakika	Elektrod-paslanmaz
d) 15 dakika	çelik

Şekil 6.36. Fenol giderme verimlerinin Al anod-elektrodların kullanımına uygulanan proses akım yoğunluğuna göre değişimi

6.3. Maliyet Hesabı

Aşağıda elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon yönteminde 1 m^3 atıksuyun arıtılması için gerekli tüketilen enerji miktarı hesaplanmıştır.

Elektroflotasyon Yönteminde

1) $Q = 0,5\text{ m}^3/\text{saat}$ $T=0.25$ saat flotasyon zamanı

$$V = Q \cdot T$$

$$V = 0,5\text{ m}^3/\text{saat} \times 0.25\text{ saat} = 0.125\text{ m}^3$$

2) ϑ_{su} hareketinin hızı $\cong 2.88\text{ m/saat}$ F yüzey alanı $= Q/\vartheta = 0.5/2.88 = 0.174\text{ m}^2$

3) H_1 (cihazda su yüksekliği) $= W/F = 0.125/0.174 = 0.725\text{ m}$

4) $H_2 = H_1 + h_3$ (köpük yüksekliği) $= 0.825\text{ m}$

5) $B/L \cong 0.5$

B cihazın genişliği $= 0.3\text{ m}$

L cihazın uzunluğu $= 0.6\text{ m}$

6) $I_{\text{elektrik akımı}} = i \cdot F = 150 \cdot 0.174 = \underline{26,1\text{ A}}$

7) $U_{(\text{gerilim})} = 7\text{ V}$

$N_{(\text{elektrik gücü})} = I \cdot U = 26,1\text{ A} \cdot 7\text{ V} = 182,7\text{ W}$

8) Elektrik tüketimi

$$P = N/Q = 182,7\text{ W} / 1000 \cdot 0.5 = 0,3654\text{ kWs/m}^3$$

$$\text{Tüketim } TL/\text{m}^3 = 115073 \cdot 0,3654 = 42047,674$$

Elektrokoagülasyon Yönteminde

$U = 12\text{ V}$

$I = i \times F = 200\text{ A/m}^2 \times 5\text{ m}^2 = 1000\text{ A}$

$N = 12000\text{ W} = 12\text{ kW}$

$Q = 10\text{ m}^3/\text{saat}$

$$P = N/Q = 12\text{ kW} / 20\text{ m}^3/\text{saat} = 0.6\text{ kWS/m}^3$$

$$\text{Tüketim } TL/\text{m}^3 = 115.073 \cdot 391,5 = 69043,8$$

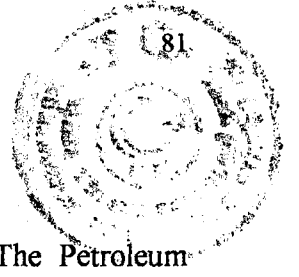
7. SONUÇLAR

- Tüpraş İzmit Rafinerisinin Plant19/21 Yağlı Atıksu Arıtma Tesisi içinde yer alan DAF, Karıştırma ve Tank Drenaj Ünitelerinden alınan atıksuların elektrokimyasal yöntemlerle arıtılabilirliği incelenmiştir.
- Elektrokimyasal yöntemlerden elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon yöntemleri atıksularda. KOİ, Bulanıklık, Fenol, Hidrokarbon ve Yağ-Gres gideriminde uygulanmıştır.
- Elektroflotasyon yönteminde 12 voltluk gerilim altında, 5, 10 ve 15 mA/cm² akım yoğunluğunda, 2.5 5, 10 ve 15 dakika aralıklarla yapılan çalışmada zaman ve akım yoğunluğuna bağlı olarak KOİ, Fenol, Hidrokarbon, Bulanıklık ve Yağ-Gres gideriminde artış gerçekleşmiştir.
- Elektroflotasyon yöntemi uygulandığında KOİ gideriminde en iyi verim Tank Drenaj Ünitesinde, Bulanıklık gideriminde en iyi verim Tank Drenaj Ünitesinde, Fenol gideriminde Karıştırma Ünitesinde, Hidrokarbon gideriminde Karıştırma Ünitesinde, Yağ-Gres gideriminde ise en iyi verim Karıştırma Ünitesinde elde edilmiştir.
- Elektrokoagülasyon yönteminde anod olarak Al ve Fe elektrodları kullanılarak uygulanmış ve DAF Ünitesi, Karıştırma Ünitesi ve Tank Drenaj Ünitesi çıkış sularında KOİ, Bulanıklık, Fenol, Hidrokarbon, Yağ-Gres giderimi zaman ve akım yoğunluğuna bağlı olarak artış göstermiştir.
- Elektrokoagülasyon yönteminde anod olarak Al elektrod kullanılması durumunda DAF ve Tank Drenaj Ünitesi çıkış suyundaki KOİ gideriminin daha fazla, Karıştırma Ünitesi çıkış suyunda ise Fe elektrod kullanımı durumunda KOİ gideriminin daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

- Elektrokoagülasyon yönteminde anod olarak Al elektrod kullanılması durumunda DAF, Tank Drenaj ve Karıştırma Ünitesi çıkış sularındaki bulanıklık gideriminin daha fazla olduğu tespit edilmiştir.
- Anod olarak Al elektrod kullanılması durumunda elektrokoagülasyon yöntemiyle Fenol giderim veriminin en fazla olduğu tespit edilmiştir.
- Tank Drenaj Ünitesi çıkış suyunda Fe elektrod anod olarak kullanıldığında Hidrokarbon giderim veriminin fazla olduğu tespit edilmiştir.
- Elektrokoagülasyon yöntemi uygulandığında en iyi arıtma verimi tank Drenaj ünitesinde anod olarak Al elektrod kullanıldığında elde edilmiştir.



KAYNAKLAR



1- C.H. Fromm and S.L. White, 1995 "Pollution Preventing in The Petroleum Refining Industry. Industrial Pollution Prevention Handbook.H.M.

2- Nemerow , N. L., 1978 "Industrial Water Pollution Origins, Characteristics and Treatment", 738 pp., Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts

3- Şengül F., "Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması", 9 Eylül Üniversitesi, 1991, İzmir

4- Kozirowski, B., Kucharski, J., 1972 "Industrial Waste Disposal", Pergamon Press, London

5- Muller K., 1992. "Electroflotation From The Double Layer To Troubled Waters", 'Electrochemistry in Transition', Plenum Pres, New York.

6- Akbulut, 2000 "Siyanür ve Krom İçeren Galvanik Atıksuların Elektrokimyasal Yöntemler Kullanılarak Arıtılması", Yüksek Lisans Tezi Gebze

7- Koparal ve ark., 1994 "Petrol Formasyon suyunun Elektrokimyasal ve Geleneksel Yöntemler İle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi", Eskişehir

8- Barkley N.P., Farrel, and T.W. Gardner-Clayson, 1993. "Alternating Current Electrocoagulation for Superfund Site Remediation". J. Air & Waste Mgmt. Assoc. Volume 43, Number 5. Pages 784-769.

9- Renk, R.R., 1989, "Treatment of Hazardous Wastewaters by Electrocoagulation". In Proceedings Ninth National Symposium on Food Processing Wastes, EPA-600/2-78, Denver, Colorado, 264

10- Vik, Eilen A., Dale A. Carlson, Arild S. Eikum, and Egil T. Gjessing, 1984, "Electrocoagulation of Potable Water". Water Research. Volume 18, Number 11. Pages 1355-1360.

11- Jenke, Denis R. And Frank E. Diebold, 1984. "Electroprecipitation treatment of Acid Mine Wastewater." Water Research. Volume 18, Number 7. Pages 855-859.

12- Hidrologics Inc., 1993 CURE – Electrocoagulation Wastewater Treatment System, USEPA Superfund Innovate Technology Evaluation (SITE) Program, Proposal No. SITE-008,05.

13- Drever James I. 1989, "The Geochemistry of Natural Waters." Prentice Hall Englewood Cliffs, NJ. Second Edition.

14- Romanov, A. M., 1998. "Elektroflotation In Waste Water Treatment: Results And Perspectives", Book: "Mineral Processing And The Environment", NATO ASI Series 3. Environment- Vol.43.

15- Scott, K., 1995. "Electrochemical Processes For Clean Technology". Royal Society Of Chemistry", Cambridge

16- Pletcher, D. and Walsh, F.C., 1993. "Industrial Electrochemistry", Blackie Academic Professional, London

17- D. Kaya, 1998. "Endüstriyel Atıksu Arıtma Ünitesi", TÜPRAŞ İzmit Rafineri Müdürlüğü, İzmit

18- Standard Methods for The Examination at Water and Wastewater, 19th. Edition, American Public Health Association, 1995

ÖZGEÇMİŞ



19 Ağustos 1975 tarihinde Artvin-Hopa'da doğan Funda CİHAN, ilk öğrenimini Hopa'da tamamladıktan sonra, orta ve lise öğrenimini Ankara, İstanbul ve Trabzon'da sürdürmüştür. 1998 yılında 19 Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünü bitirmiştir. 1999 yılında Kocaeli İl Çevre Müdürlüğü'nde göreve başlamış yine aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde Yüksek Lisans eğitimine başlamıştır.

