KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PETROL RAFİNERİSİ FENOLİK ATIKSULARININ FOTO-FENTON PROSESİ İLE ARITILABİLİRLİĞİ

FATİH GÜLMEZ

KOCAELİ 2022

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PETROL RAFİNERİSİ FENOLİK ATIKSULARININ FOTO-FENTON PROSESİ İLE ARITILABİLİRLİĞİ

FATİH GÜLMEZ

Doç. Dr. Esra CAN DOĞAN
Danışman, Kocaeli Üniv. .....
Doç. Dr. Erhan GENGEÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....
Prof. Dr. Hülya BOYACIOĞLU
Jüri Üyesi, Dokuz Eylül Üniv. .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 22.06.2022

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmasında,

- Bu tezin/projenin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

[X] Bu tez/proje çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

[ ] Bu tez/proje çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler ..... tarafından ..... no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....

Fatih GÜLMEZ

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.

Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan ***"Lisanüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge"*** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.

☐ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.

☒ Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

.....

Fatih GÜLMEZ

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez sürecime öncülük eden, tez çalışmamın yol haritasını çizip hedeflerimizi belirleyen, laboratuvar çalışmaları ve literatür araştırmalarında bilgi ve tecrübeleriyle yol gösteren saygıdeğer hocam Doç.Dr. Esra CAN DOĞAN'a,

Yüksek lisans tez çalışmalarım kapsamında laboratuvara girdiğim ilk andan itibaren her türlü laboratuvar ekipman ve cihazının kullanımını öğreten, atık su analiz metodlarını gösteren, aradaki mesafelere ve iş hayatındaki yoğunluğa rağmen gece gündüz demeden sorularımızı yanıtlayan, sabrı ve tevazusuyla yardımlarını esirgemeyen arkadaşım ve değerli akıl hocam Y. Çevre Müh. Ali Oğuzhan NARCI'ya,

Yüksek lisans tez çalışmalarımın laboratuvar süreçlerinde beraber çalıştığım, eş zamanlı yapılması gereken analizlerde destek veren, deney çalışmalarıma güvenirlik ve pratiklik katan, zorlu ve kritik laboratuvar süreçlerimi eğlenceli kılan takım arkadaşım ve meslektaşım Y. Çevre Müh Deniz ÖZTÜRK'e,

Kariyerimin endüstri ve akademi süreçlerini birlikte yürütmeye çalışırken karşılaştığım her türlü fiziksel, zihinsel ve psikolojik zorlukta bana motivasyon ve enerji veren, farklı ve olumlu bakış açılarıyla fedakarlıklarıma ortak olan ve hiç bir koşulda bu durumdan şikayet etmeyen, yanımda olmasının gücünü ve ayrıcalığını hissettiğim değerli meslektaşım ve aynı zamanda eşim Çevre Müh. Polen GÜLMEZ'e,

Eğitim ve öğretimin önemine inanmış, çocuklarının mutluluğu ve başarısıyla beslenen, öğrenim hayatımın her anında emeklerini ve desteğini hissettiğim aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran - 2022 Fatih GÜLMEZ

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
TABLOLAR DİZİNİ viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ix
ÖZET xi
ABSTRACT xii
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 2
2.1. Petrol Rafineri Endüstrisi Rafinaj Prosesleri 2
2.1.1. Ham Petrolün Distilasyonu 4
2.1.1.1. Tuz Giderimi 5
2.1.1.2. Atmosferik ve Vakum Distilasyon 6
2.1.1.3. Diğer Distilasyon Yöntemleri 8
2.1.2. Hafif Nafta İşleme 8
2.1.2.1. Unifikasyon (Unifiner) Prosesi 8
2.1.2.2. İzomerizasyon Prosesi 8
2.1.3. Ağır Nafta İşleme 9
2.1.3.1. Unifikasyon (Unifiner) Prosesi 9
2.1.3.2. Reformer Prosesi 9
2.1.3.3. Benzen Giderme Prosesi 10
2.1.4. Nafta – Merox Prosesi 10
2.1.5. Kerosen ve Dizel İşleme 10
2.1.5.1. Kükürt Giderme (Desülfürizasyon) Prosesi 10
2.1.5.2. Kerosen Merox Prosesi 11
2.1.6. Ağır Vakum Yağı İşleme 11
2.1.6.1. Termal Kraking 11
2.1.6.2. Katalitik Kraking 12
2.1.6.3. Hidrokraking 14
2.1.7. LPG İşleme 15
2.1.7.1. Amin Prosesi 15
2.1.7.2. LPG Merox Prosesi 16
2.1.8. Koklaştırma Prosesi 16
2.1.9. Hidrojen Üretim Prosesi 18
2.1.10. Gaz Temizleme – Amin Rejenerasyonu Prosesi 19
2.1.11. Kükürt Üretim (Geri Kazanım) Prosesi 20
2.1.12. Fleyr 20
2.1.13. Depolama Tesisleri 21
2.1.14. Dolum Tesisleri 21
2.1.15. Buhar Üretim Tesisleri 21
2.1.16. Elektrik Üretim Tesisleri 21
2.1.17. Soğutma Kuleleri 21
2.2. Petrol Rafineri Endüstrisinde Ön Arıtım 22
2.2.1. Ön Arıtma Prosesi: Kostik Nötralizasyon 22
2.2.2. Ön Arıtma Prosesi: Kirli Su Sıyırma 22

2.2.2.1. Kirli Su Sıyırma Prosesinin Amacı 22
2.2.2.2. Fenolik Kirli Su Kaynakları 23
2.2.2.3. Fenolik Kirli Su Sıyırma Proses Kimyası 24
2.2.2.4. Fenolik Kirli Su Sıyırma Proses Akışı 24
2.2.2.5. Fenolik Sıyrılmış Suyun İleri Arıtma İhtiyacı 27
2.3. Petrol Rafineri Endüstrisinde Konvansiyonel Arıtım 27
2.3.1. Fiziksel Arıtma 27
2.3.2. Kimyasal Arıtma 28
2.3.3. Biyolojik Arıtma 29
2.4. Petrol Rafineri Endüstrisinde İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) 32
2.4.1. UV/Oksidasyon Prosesleri 33
2.4.1.1. Heterojen Prosesler 33
2.4.1.2. Homojen Prosesler 35
2.4.2. Fenton Prosesi 36
2.4.3. Foto-Fenton (FF) Prosesi 39
2.5. Petrol Rafineri Endüstrisinde Basınç Sürücülü Membran Prosesleri 42
2.5.1. Mikrofiltrasyon (MF) 42
2.5.2. Ultrafiltrasyon (UF) 44
2.5.3. Nanofiltrasyon (NF) 46
2.5.4. Ters Osmoz (TO) 47
2.6. Petrol Rafineri Endüstrisinde Elektrokimyasal Arıtma Prosesleri 49
2.6.1. Elektrokoagülasyon (EC) 50
2.6.2. Elektrooksidasyon (EO) 52
2.6.3. Elektro-Fenton (EF) 56
3. MALZEME VE YÖNTEM 60
3.1. Kullanılan Ekipmanlar, Cihazlar ve Deney Kitleri 60
3.2. Petrol Rafinerisi Fenolik Sıyrılmış Su (Ham Su) Karakterizasyonu 65
3.3. Deney Sisteminin Kurulumu ve Deney Prosedürleri 66
3.4. Deneysel İzleme ve Analitik Yöntemler 69
3.5. Deneysel Tasarım Yöntemi 70
3.5.1. Taguchi Metodu 71
3.5.2. Varyans Analizi (ANOVA) 72
3.5.3. Cevap Yüzey Yöntemi 73
3.5.4. Petrol Rafineri Atık Suyunun Arıtımında Deneysel Tasarım 74
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 77
4.1. Deney ve Analiz Sonuçları 77
4.2. Arıtılmış Fenolik Sıyrılmış Suyun Potansiyel Kullanım Noktaları 80
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 85
KAYNAKLAR 87
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 99
ÖZGEÇMİŞ… 100

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Petrol rafinerisi görünümü 3
Şekil 2.2. Ham petrol rafinajındaki prosesleri gösteren akış diyagramı....4
Şekil 2.3. Ham petrol distilasyon prosesi akım şeması 7
Şekil 2.4. Kerosen/dizelden kükürt giderme proses akım şeması 11
Şekil 2.5. Akışkan yataklı katalitik kraking (FCC) ünitesi akım şeması....14
Şekil 2.6. Hidrokraker ünitesi proses akım şeması....15
Şekil 2.7. Amin absorpsiyonla LPG'den kükürt giderme akım şeması 16
Şekil 2.8. Geciktirilmiş koklaştırma prosesi akım şeması....18
Şekil 2.9. Hidrojen üretim prosesi akım şeması 19
Şekil 2.10. Rafineri fleyr görünümleri 20
Şekil 2.11. Fenolik kirli su sıyırma prosesi akım şeması 26
Şekil 2.12. Rafineri endüstriyel atık su arıtma tesisi DAF havuzu 29
Şekil 2.13. Rafineri endüstriyel atık su arıtma tesisi durultucu ve aktif çamur havuzları görünümü....30
Şekil 2.14. Rafineri endüstriyel atık su arıtma tesisi kuşbakışı görünümü....30
Şekil 2.15. Tipik bir petrol rafinerisi endüstriyel atık su arıtma prosesi akım şeması 31
Şekil 2.16. Basınç sürücülü membran türleri 42
Şekil 2.17. İngiltere Keldgate'te tesis edilen ilk kapiler hollow fiber MF/UF tesisi 43
Şekil 2.18. Osmoz ve ters osmoz prensipleri 47
Şekil 2.19. Abu Dabi ters osmoz deselinasyon tesisi 48
Şekil 3.1. (a) İleri oksidasyon prosesi deney reaktörü boş görünümü, (b) atık su ile dolu görünümü, (c) UVC-254 lambalarının kuvars cam tüpleri takılmış görünümü, (d) alüminyum sac ile kapatılmış görünümü 60
Şekil 3.2. (a) Deney reaktörü çapı, (b) deney reaktörü yüksekliği ve hacmi....61
Şekil 3.3. Deney düzeneği şematik gösterimi 61
Şekil 3.4. 4 özdeş UVC-254 ampulünden biri....62
Şekil 3.5. Hach Lange HQ40d Multi marka ve model mobil analizörü....62
Şekil 3.6. Hach Lange DRB 200 otomatik ısıtıcı (kuru termostat) 63
Şekil 3.7. Hach Lange DR 6000 spektrofotometre cihazı 63
Şekil 3.8. (a) And Ej-6100 hassas terazi (b) Axpet ve Pipet-Lite otomatik pipetleri....64
Şekil 3.9. UVC-254 ve UVA-365 ışık şiddeti ölçer cihazlar 64
Şekil 3.10. UVC-254 ve UVA-365 ışık türlerinin lamba sayısı – ışık şiddeti grafiği 65
Şekil 3.11. Reaktör kaplamasının geçirilmesi ve blover hortumunun bağlanması 67
Şekil 3.12. Foto-Fenton deneyi sonrası arıtılmış suyun kaba filtreden geçirilmesi....68
Şekil 3.13. Kalıntı H_2O_2 analiz metodunda yer alan seryum sülfat titrasyonu 68
Şekil 3.14. KOİ - H_2O_2 girişim grafiği 70

Şekil 4.1. Cevap yüzey yöntemi modeli ile deneysel sonuçların karşılaştırılması 78
Şekil 4.2 Foto-Fenton-UVC_{254} prosesi ile fenol gideriminin giriş parametreleri ve seviyelerine göre değişimi 79
Şekil 4.3. Doğrulama deneyi ham su ve arıtılmış suyun fiziksel görünümü 84

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Bazı oksidanların oksitleme potansiyelleri 32
Tablo 2.2. Tüpraş İzmit Rafinerisi atık suyu elektrokimyasal arıtma verimleri.....55
Tablo 3.1. Fenolik kirli su sıyırma ünitesi sıyrılmış su rutin analiz sonuçları 65
Tablo 3.2. Arıtma çalışmaları öncesi fenolik sıyrılmış su (ham su) karakterizasyonu 66
Tablo 3.3. Karakterizasyon parametreleri analiz metotları 69
Tablo 3.4. Taguchi L9 (3^4) deney tasarımı parametre ve seviyeleri.....74
Tablo 3.5. Foto-Fenton-UVC_{254} prosesi için L9 (34) orthogonal dizin tasarımına karşılık gelen Taguchi deneysel tasarım tablosu 75
Tablo 3.6. Taguchi deney planına göre kullanılan H2O2 ve Fe^{+2} miktarları.....76
Tablo 4.1. Foto-Fenton-UVC_{254} prosesi ile arıtılmış suyun fenol değerleri 77
Tablo 4.2. Foto-Fenton-UVC_{254} prosesinin farklı parametrelerdeki giderim verimleri 78
Tablo 4.3. Foto-Fenton-UVC_{254} prosesi ile fenol giderimi ANOVA analizi.....79
Tablo 4.4. Model tahmin ve doğrulama deney sonuçları 80
Tablo 4.5. Endüstriyel atık su arıtma ünitesi normal operasyon şarj karakterizasyonu 81
Tablo 4.6. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 11.1 deniz deşarj limit değerleri 81
Tablo 4.7. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 11.2 deniz deşarj limit değerleri 82
Tablo 4.8. Atık su geri kazanım ünitesi beslemesi için dizayn karakterizasyonu 82
Tablo 4.9. Arıtılmış suyun potansiyel kullanım noktaları özet tablosu.....83

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

S : Standart Sapma
r^2 : Korelasyon
μm : Mikrometre
μm : Mikrosimens
mL : Mililitre
mS : Milisimens
atm : Atmosfer
V : Volt
mA : Miliamper

Kısaltmalar

AKM : Askıda Katı Madde
API : American Petroleum Institute (Amerikan Petrol Enstitüsü)
BDD : Boron-Doped Diamond
BOİ : Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
CPI : Corrugated Plate Interceptor (Eğik Düzlem Seperatörü)
CA : Cellulose Acetate (Selüloz Asetat)
CEB : Chemically Enhanced Backwash (Kimyasallı Ters Yıkama)
CIP : Clean In Place (Yerinde Yıkama)
ÇOK : Çözünmüş Organik Katı
DAF : Dissolved Air Floatation (Çözünmüş Hava Yüzdürme)
DCU : Delayed Coker Unit (Geciktirilmiş Koklaştırma Ünitesi)
DEA : Dietanolamin
DEU : Dokuz Eylül Üniversitesi
DHT : Diezel Hydrotreater
EC : Elektrokoagülasyon
ED : Elektrodipozisyon
EF : Elektrofenton
EO : Elektrooksidasyon
FCC : Fluidized Catalytic Cracking (Akışkan Yataklı Katalitik Kraking)
HAD : Heavy Atmospheric Diesel (Ağır Atmosferik Dizel)
HSRN : Heavy Straight Run Naphtha (Ağır Nafta)
HVGO : Heavy Vacuum Gas Oil (Ağır Vakum Yağı)
HPS : High Pressure Steam (Yüksek Basınçlı Buhar)
İOP : İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LAD : Light Atmospheric Diesel (Hafif Atmosferik Dizel)
LPG : Liquidized Petroleum Gas (Sıvılaştırılmış Petrol Gazı)
LPS : Low Pressure Steam (Düşük Basınçlı Buhar)
LSRN : Light Straight Run Naphtha (Hafif Nafta)
LVGO : Light Vacuum Gas Oil (Hafif Vakum Yağı)
MDEA : Metildietanolamin
MEA : Monoetanolamin
MEB : Milli Eğitim Bakanlığı

MF : Mikrofiltrasyon
MPS : Medium Pressure Steam (Orta Basınçlı Buhar)
MWCO : Molecular Weight Cut-Off (Moleküler Ağırlık Engelleme Sınırı)
NCI : Nelson Complexity Index (Nelson Kompleksite Endeksi)
NHT : Naphtha Hydrotreater
NF : Nanofiltrasyon
OWS : Oily Waste Sewer (Yağlı Atık Su Arıtma Sistemi)
PA : Poliamid
PAN : Poliakrilonitril
PC : Polikarbonat
PES : Polietersülfan
PTFE : Politetrafloroetilen
PS : Polisülfan
PVC : Polivinilklorür
PVDF : Poliviniliden diflorid
PSA : Pressure Swing Adsorpsiyon
PP : Polipropilen
RO : Reverse Osmosis (Ters Osmoz)
SRU : Sulfur Recovery Unit (Sülfür Geri Kazanım Ünitesi)
TÇK : Toplam Çözünmüş Katı
TO : Ters Osmoz
TOK : Toplam Organik Karbon
TPS : Tilted Plate Seperator (Eğik Düzlem Seperatörü)
TÜPRAŞ : Türkiye Petrol Rafinerileri Anonim Şirketi
UF : Ulrafiltrasyon
UV : Ultraviyole

PETROL RAFİNERİSİ FENOLİK ATIKSULARININ FOTO-FENTON PROSESİ İLE ARITILABİLİRLİĞİ

ÖZET

Petrol rafineri endüstrisinde bir birim ham petrolün rafinajı için 0,4 ile 1,6 birim arasında değişen miktarlarda proses suyu kullanılmaktadır ve bu oranda atık su oluşmaktadır. Geciktirilmiş koklaştırma ünitesinden gönderilen yüksek fenol içerikli atıksulara mikrobiyolojik aktivite üzerindeki inhibe edici etkisi sebebiyle 1/10 oranında yağlı atık su ile seyreltme uygulanmaktadır. Bu çalışmada; pH: 10,2, fenol: 80,6 mg/L, KOİ: 1682 mg/L, toplam siyanür: 6 mg/L, yağ ve gres: 12,2 mg/L, S^{-2}: 0,172 mg/L and NH_4-N: 360 mg/L karakterizasyonuna sahip gerçek bir petrol rafinerisi fenolik sıyrılmış atıksularından foto-Fenton-UVC_{254} prosesi ile fenol giderimi performansı laboratuvar ölçekli olarak araştırılmıştır. Taguchi deneysel tasarımı kullanılarak reaksiyon süresi (60, 90, 120 dak), H_2O_2/Fenol oranı (5, 7,5, 10), H_2O_2/Fe^{+2} oranı (5, 10, 15) ve ışık şiddeti (UVC lamba sayısı: 2, 3, 4) parametrelerinin fenol giderim performansı üzerine etkisi incelenmiş, fenol giderim performansı sonuçları cevap yüzey yöntemi ile değerlendirilmiştir. Optimum koşullarda (reaksiyon süresi: 120 dak; H_2O_2/Fenol: 10; H_2O_2/Fe^{+2}: 5 ve lamba sayısı: 4) yürütülen foto-Fenton prosesi sonucu arıtılmış su fenol değeri 4,89 mg/L değerine düşürülerek %94'lük giderim verimi elde edilmiştir. Sonuç olarak, foto-Fenton prosesinin fenol, sülfür, siyanür, yağ ve gres gideriminde etkili olduğuna karar verilmiş ve arıtılmış suyun pH ayarlaması (6-9) yapıldıktan sonra seyreltme ihtiyacı olmadan aktif çamur sistemine beslenebileceği tespit edilmiştir. İlave olarak, daha yüksek Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonları ve daha uzun reaksiyon süreli foto-Fenton uygulamaları ya da foto-Fenton prosesinden sonra membran prosesi kullanımı gibi alternatif uygulamalarla da arıtılmış suyun doğrudan deniz deşarjı ya da atık su geri kazanım ünitesi beslemesi için değerlendirilebileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Fenolik Atıksu, Foto-Fenton (UVC), Kirli Su Sıyırma, Petrol Rafineri Endüstrisi, Taguchi Deney Tasarımı.

REMOVAL OF PHENOL FROM OIL REFINERY PHENOLIC WASTEWATER WITH PHOTO-FENTON-UVC$_{254}$ PROCESS

ABSTRACT

In oil refining industry; for one unit of crude oil refining, between 0.4 and 1.6 units of process water is needed. Wastewater with high phenol concentration, formed in the delayed coker units, causes a high inhibition effect on microbiological activity. Therefore, it is diluted 1/10 with oily wastewater to treat in the activated sludge system. In this study; phenol removal performance of photo-Fenton-UVC$_{254}$ process from phenolic stripped real refinery wastewater having characteristics of pH: 10.2, phenol: 80.6 mg/L, COD: 1682 mg/L, total cyanide: 6 mg/L, oil-grease: 12.2 mg/L, S^{-2}: 0.172 mg/L and NH_4^+-N: 360 mg/L has been investigated at laboratory scale. Experiments were planned with Taguchi experimental design and process time (60, 90, 120 min), H_2O_2/Phenol rate (5, 7.5, 10), H_2O_2/Fe^{+2} rate (5, 10, 15) and light intensity (number of UVC lamps: 2, 3, 4) parameters on phenol removal were investigated, then evaluated by response surface methodology. The effluent phenol value was reduced to 4.89 mg/L with 94% removal efficiency with photo-Fenton process under optimum conditions (process time: 120 minutes; H_2O_2/Phenol: 10; H_2O_2/Fe^{+2}: 5 and number of lights: 4). Consequencely, it was determined the photo-Fenton process is very effective in removing phenol, sulfur, cyanide and oil-grease and the effluent can be fed into the activated sludge system without dilution after adjusting pH to 6-9. Additionally, with alternative applications such as longer-term photo-Fenton application with higher iron and H_2O_2 or the use of membrane processes after photo-Fenton, the treated water can be sent to the wastewater recovery unit or deep sea discharge.

Keywords: Phenolic Wastewater, Photo-Fenton (UVC), Sour Water Stripping, Oil Refinery Industry, Taguchi Experimental Design.

1. GİRİŞ

Artan dünya nüfusu ve ülkelerin ekonomik büyüme hedefleri petrol ve diğer enerji kaynaklarına olan ihtiyacı sürekli olarak arttırmaktadır. Küresel enerji talebinin 2035 yılına kadar %37 artacağı düşünülmektedir (Jafarinejad ve Jiang, 2019). 2030 yılında petrolün dünya enerji arzının %32'sini oluşturması beklenmektedir (El-Naas et al., 2014). Petrol rafineri endüstrisi; bir birim ham petrol rafinajı için 0.4 ile 1.6 birim arasında proses suyuna ihtiyaç duymaktadır ve yine bu oranda endüstriyel atıksu üretilmektedir (Coelho ve diğ., 2006). Petrol rafineri endüstrisinde soğutma kuleleri, atmosferik ve vakum distilasyon, ham petrol tuz giderimi, koklaştırma ve kırma gibi birçok proseste yüksek miktarlarda proses suyu tüketilmektedir. Bu petrol rafinerisi atık su tiplerinin her biri karakterizasyonlarına göre ayrı kanalizasyon ve hat sistemleriyle endüstriyel atık su arıtma ünitelerine taşınmaktadır (Ammar ve diğ., 2019).

Petrol rafinerilerinin geciktirilmiş koklaştırma ünitelerinde üretilen fenol konsanstrasyonu yüksek atık sular, fenolik kirli su sıyırma ünitesine gönderilerek sülfür ve amonyum azotu gibi kirleticilerinden buhar ile sıyrılmaktadır. Yapılan toksisite test çalışmaları sonucunda, fenolik sıyrılmış suların mikrobiyolojik aktivite üzerinde yüksek inhibisyon derecesine sahip olduğu ve biyolojik arıtılabilirliğinin düşük olduğu tespit edilmiştir. Fenolik sıyrılmış suların aktif çamur biyolojik arıtma prosesinde arıtılabilmesi için fenol konsantrasyonunu düşürecek bir ileri arıtma prosesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Fenol içeren birçok atıksu türünde ve özellikle petrol rafinerisi atıksularında fenton ve foto-Fenton ileri oksidasyon prosesleri ile TOK, KOİ ve fenol giderimi üzerine bilimsel çalışmalar gerçekleştirilmiş ve iyi derecede fenol giderimleri elde edilmiştir.

Bu çalışmada, gerçek bir petrol rafinerisi fenolik atıksuyunun foto-Fenton-UVC_{254} prosesi ile arıtılarak fenol giderimi araştırılacaktır. Reaksiyon süresi, H_2O_2/Fenol oranı, H_2O_2/Fe^{+2} oranı ve ışık şiddeti gibi işletme parametrelerinin fenol giderim verimine etkileri incelenmiştir. Taguchi deneysel tasarım metodu kullanılarak deney planı oluşturulacak ve fenol giderim verimi optimizasyonu için yüzey yanıt yöntemi kullanılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Petrol Rafineri Endüstrisi Rafinaj Prosesleri

Rafinaj prosesi, ham petrolün çeşitli işlemlerden geçtikten sonra kullanılabilir akaryakıt ürünlerine dönüştürüldüğü fiziksel ve kimyasal bir süreçtir.

Petrol rafinerilerinde üretilen akaryakıt ürünleri; kara, deniz ve hava toplu taşımacılığı, endüstriyel tesis ya da evlerde ısı ve enerji ihtiyacının karşılanması, tarımsal faaliyetler, karayollarındaki asfaltlama çalışmaları, petrokimya prosesine ham madde ve ara ürün temini gibi birçok alanda kullanılmaktadır. (Yetiş ve diğ., 2016)

Ham petrol, içerisinde belirli oranlarda yakıt gazları, LPG, nafta türevleri, benzin, kerosen (jet yakıtı), motorin (dizel), fuel oil ve asfalt bulunan bir karışımdır ve bu karışım ilk etapta damıtma/distilasyon prosesi ile kaynama noktası farklarından yararlanılarak fraksiyonlarına ayrılır.

Petrol rafinerileri, ham petrolün işlenerek akaryakıt nihai ürünlerine dönüştürüldüğü üretim tesisleridir. Katma değeri daha yüksek olan ve rafineri karlılığına daha çok katkı sağlayan beyaz ürünler LPG, benzin, motorin ve kerosen olarak sıralanırken; katma değeri daha düşük olan ve daha az karlılık getiren siyah ürünler ise fuel oil ve bitüm (asfalt ve katran) olarak sınıflandırılmaktadır.

Farklı tip hidrokarbon bileşiklerinin karışımından oluşan ham petrol; yaklaşık olarak %43 benzin, %18 motorin ve fuel oil, %11 LPG (sıvılaştırılmış petrol gazı, propan ve propan & bütan karışımı), %9 kerosen (jet yakıtı), %5 asfalt ve %14 oranında diğer ürünlerden oluşmaktadır. Hampetrol gibi içerisinde birçok farklı hidrokarbon bileşik yapısı bulunan karışımların sürekli olarak ısıtılması ve farkı kaynama noktaları ile ayrıştırılması metodu distilasyon, başka bir deyişle damıtma olarak tanımlanmaktadır.

Rafinerilerin birim ham petrolden elde ettiği beyaz ürün (LPG, benzin, motorin, kerosen vb.) miktarının bir ölçüsü olan NCI (Nelson Complexity Index), rafinerilerin gelişmişliğini, proses teknolojisini ve karlılık potansiyelini gösteren önemli bir parametredir. Kurulduğu lokasyondaki piyasa talebi, işlenilmesi muhtemel ham petrol kalitesi ve yerel yönetmeliklerle belirlenen kalite limit değerleri bir rafinerinin

kompleksite tasarımını belirleyen faktörlerin başında gelmektedir. NCI değeri yüksek olan rafinerilerin birim ham petrolden elde ettikleri beyaz ürün miktarları, NCI değeri düşük olan rafinerilere göre daha fazladır.

Konvansiyonel bir rafineri aşağıdaki proses üniteleri ve yardımcı tesislerden oluşmaktadır.

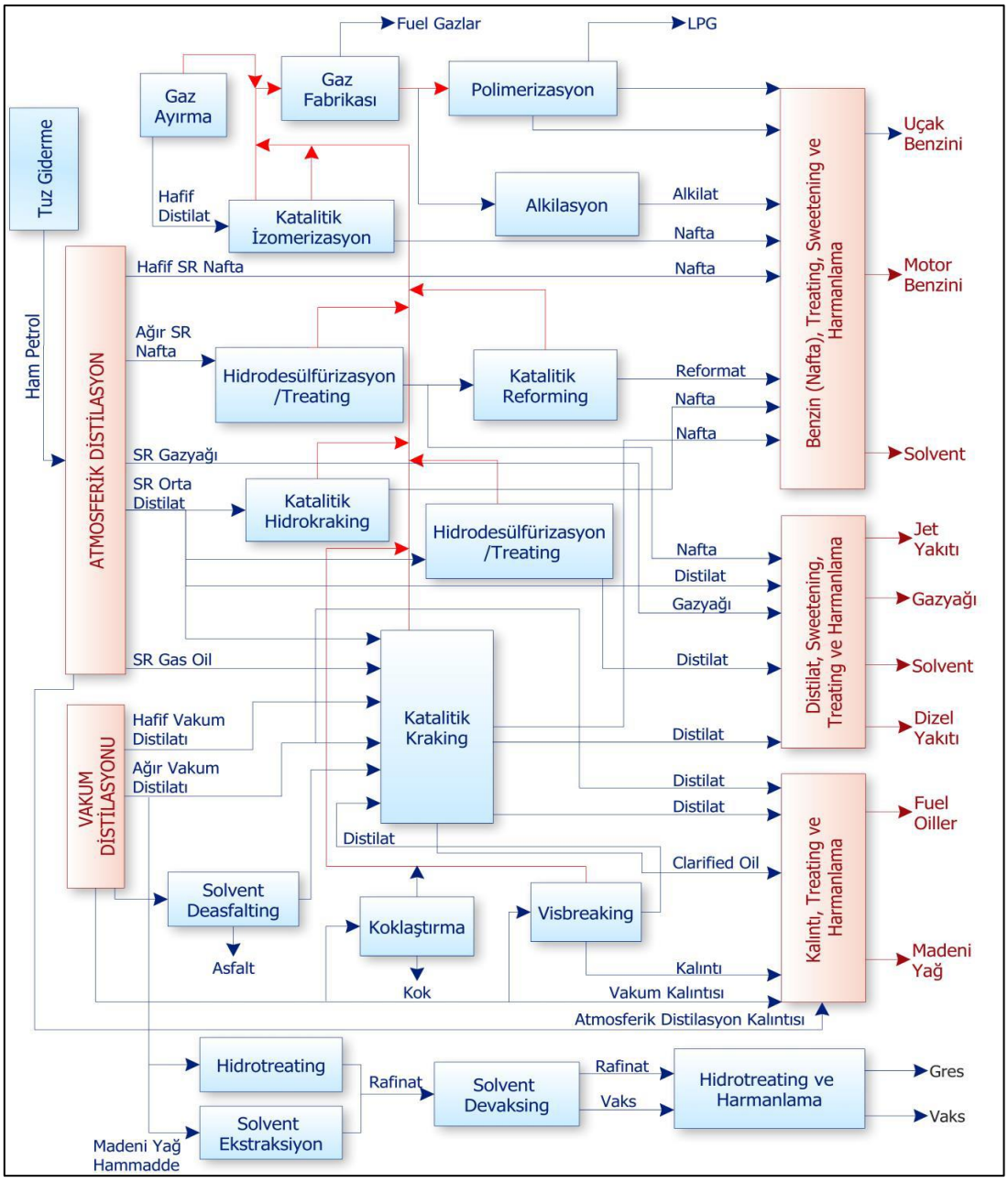
Proses üniteleri; ham petrol ve vakum distilasyon ünitesi, hafif ve ağır nafta işleme üniteleri, nafta merox ünitesi, kerosen ve dizel işleme ünitesi, ağır vakum yağı işleme ünitesi, FCC benzini işleme ünitesi, LPG işleme ünitesi, vakum distilasyonu dip ürünü işleme ünitesi, propan ve bütan ayırma ünitesi, koklaştırma ünitesi, hidrojen üretim ünitesi, gaz temizleme (amin rejenerasyon) ünitesi, kükürt üretim ünitesi, kirli nafta işleme ünitesi, baz yağları üretimi ünitesi gibi ünitelerden oluşmaktadır.

Yardımcı tesis üniteleri; atıksu arıtma ünitesi, atıksu geri kazanım/ileri arıtma ünitesi, kirli su sıyırma ünitesi, nötralizasyon ünitesi, fleyr ve gaz geri kazanım ünitesi, buhar ve elektrik üretim ünitesi, enstrüman ve servis havası üretim ünitesi, soğutma kulesi, azot üretim ünitesi, kondanse geri kazanım ünitesi, su depolama tankları, akaryakıt ürün ve araürün depolama tankları, ham petrol depolama tankları, karadolum ünitesi, deniz dolum ünitesi, vagon dolum ünitesi gibi ünitelerden oluşmaktadır.

Tipik bir petrol rafinerisi görünümü Şekil 2.1'de, ham petrol rafinaj prosesleri akış diyagramı ise Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Petrol rafinerisi görünümü



Şekil 2.2. Ham petrol rafinajındaki prosesleri gösteren akış diyagramı (DEU, 2020)

2.1.1. Ham Petrolün Distilasyonu

Ham petrol; farklı tip bileşik yapıları ve hidrokarbon moleküllerinin karışımından oluşan, içerisinde ortalama olarak %43 benzin, %18 motorin ve fuel oil, %11 LPG (sıvılaştırılmış petrol gazı, propan ve propan & bütan karışımı), %9 kerosen (jet yakıtı), %5 asfalt ve %14 oranında diğer ürünlerden oluşan bir rafinaj hammaddesidir. İçerisinde farklı tip hidrokarbon bileşenlerinin bulunması sebebiyle ham petrol için tek bir kaynama ve

donma noktasından bahsedilememektedir. Propan -41 ^{o}C sıcaklıkta kaynarken, asfalt ise 816 ^{o}C sıcaklıkta kaynama noktasına ulaşmaktadır. (T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 2012).

Distilasyon, başka bir deyişle damıtma; hampetrol gibi içerisinde birçok farklı sıvı bileşik yapısı bulunan karışımların her bir fraksiyonunun sürekli olarak ısıtılarak kaynama noktaları farkı ile karışım sıvıdan ayrıştırılması metodudur. Hampetrole distilasyon prosesinden önce tuz giderimi prosesi uygulanmaktadır. Tuz giderimi; ham petrolün 115 – 150 ^{o}C sıcaklık aralığında ve yüksek basınç altında suda çözdürülmesi ve ham petrolün içerisindeki istenmeyen tuz ve tortunun suya transferini sağlayan bir ön distilasyon prosesidir.

Distilasyon prosesinden sonra atmosferik distilasyon kolonunun en altında kalan daha ağır ve yüksek kaynama noktasına sahip olan atmosferik dip ürünlerinin vakum (negatif basınç) şartları altında daha düşük kaynama noktasına daha hızlı ulaşılmasının sağlandığı vakum distilasyon prosesi bulunmaktadır. Ham petrol distilasyon veriminin arttırılmasını sağlamak amacıyla ortaya çıkmış bir distilasyon sonrası prosesi de denilebilir. Distilasyon ünitleri; ön ısıtıcı eşanjörler (ısı değiştiriciler), tuz giderici dramlar (desalterlar), pompalar, fırınlar, atmosferik distilasyon kolonları, vakum distilasyon kolonları, tepe soğutucu fanları, yoğuşturucu potları, reflüx (geri besleme) dramları ve gaz ayırıcı dramları gibi ekipmanlardan oluşmaktadır (Yetiş ve diğ., 2016).

2.1.1.1. Tuz Giderimi

Ham petrolün içerisinde bulunan tuzlar atmosferik distilasyon (damıtma) kolonları için yüksek aşındırıcı (korozif) karakteristik göstermektedir. İşletmenin gevenirliği ve prosesin süldürülebilirliği için bu tuz bileşenlerinin ham petrolden ayrılması gerekmektedir. Ham petrol ön ısıtıcı eşanjörlerinde 115 – 150 ^{o}C sıcaklık aralığına kadar ısıtıldıktan sonra, atmosferik distilasyon kolonuna girmeden önce sabit bir yüksek basınç ve gerilim (voltaj) altında ham petrolün suda çözdürülerek tuz, kil, tortu gibi içeriklerinden ayrıştırılması sağlanır. Tuz, kil ve tortusundan arındırılan ham petrol, pompalar kullanılarak ikincil ısıtma eşanjörlerine ve ardından fırınlara gönderilir. Daha sonra fırın çıkışında atmosferik distilasyon kolonlarının tepesine iletilir (Barthe ve diğ., 2015; DEU, 2020)

2.1.1.2. Atmosferik ve Vakum Distilasyon

Tuz, kil ve tortusununda arındırılan ham petrol yaklaşık 35-40 metre yükseklikteki ve içerisinde belirli sıcaklıklarda fraksiyonlama tepsileri bulunan çelik silindirik atmosferik distilasyon kolonuna şarj edilir. Atmosferik distilasyon kolonunda yukarıdan aşağıya doğru bir sıvı akışı, aşağıdan yukarıya doğru bir hidrokarbon gaz çıkışı, yataydaki fraksiyonlama tepsilerinden ise ürün ya da ara ürün çekişi gerçekleştirilmektedir. Hafif ürünler kolonun üst tepsilerinden toplanırken, ağır ürünler de kolonun alt tepsilerinden toplanmaktadır. Ham petrolün 300-400 ^{o}C sıcaklık değerlerinde giriş yaptığı atmosferik distilasyon kolonunun basıncı atmosferik basınç olan 1 atm (ya da 1 bar) değerinden biraz daha yüksektir (Yetiş ve diğ., 2016).

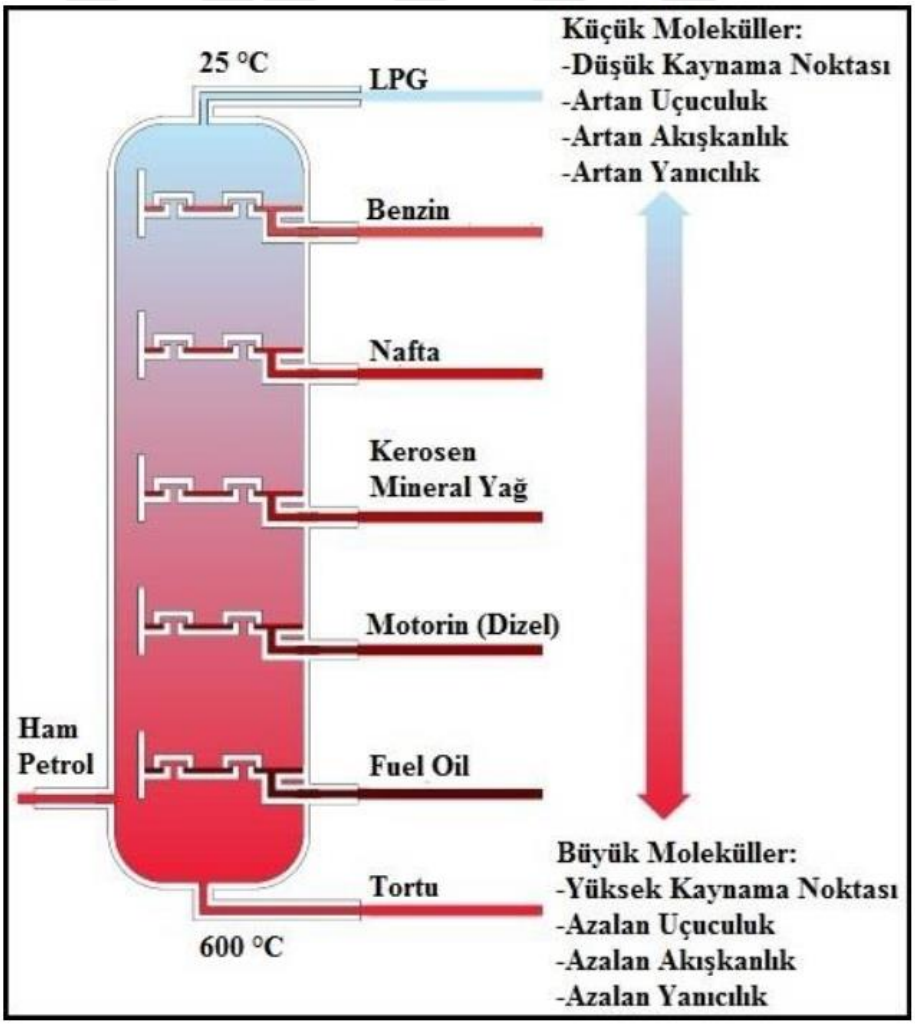
Ham petrol fraksiyonları bileşiklerin içerisindeki karbon sayılarına göre farklı gruplara ayrılmaktadır. 1 ve 4 karbon aralığındaki bileşikler rafineri gazını ve sıvılaştırılmış petrol gazını (fuel gaz ve LPG), 5 ve 10 karbon aralığındaki bileşikler naftayı (hafif ve ağır nafta), 10 ve 14 karbon aralığındaki bileşikler keroseni (jet yakıtı), 14 ve 18 karbon aralığındaki bileşikler dizeli (motorin), 18 ve 50 karbon aralığındaki bileşikler yağlama yağını, 16 ve 70 karbon aralığındaki bileşikler ise vaksları (atmosferik dip) oluşturmaktadır. Ham petrol fraksiyonlarının kaynama noktalarına (sıcaklıklarına) göre ayrıldığı bir başka sınıflandırmada ise 0 – 150 ^{o}C arasında kaynayan ürünler hafif, 150 – 370 ^{o}C arasında kaynayan ürünler orta ve 370 ^{o}C'den daha yüksek sıcaklıklarda kaynayan ürünler ise ağır olarak belirtilmektedir (T.C. MEB, 2012). Ham petrolün atmosferik distilasyon kolonunda damıtılmasıyla elde edilen ürünler hafiften ağıra (ya da inceden kalına) sırasyıla; rafineri gazı (fuel gaz), LPG, hafif nafta (LSRN – light straight run naphtha), ağır nafta (HSRN - heavy straight run naphtha), kerosen, hafif dizel (light atmospheric diesel), ağır dizel (HAD - heavy atmospheric diesel) ve atmosferik dip ürünleridir.

Atmosferik distilasyon kolonunun dibinde biriken atmosferik dip ürünü, ısıtma eşanjörlerinden ve vakum şarj fırınından geçirildikten sonra 400 ^{o}C sıcaklık değerlerinde çalışan vakum distilasyon kolonuna şarj edilir, gönderilir. Vakum distilasyon prosesinde amaç; 400 ^{o}C sıcaklık değerlerinde buharlaştırılamayacak ürünlerin, vakum (negatif basınç) koşulları altında kaynama noktalarının düşmesinden yararlanılarak damıtılması ve daha çok hafif ürün elde edilmesidir (Speight ve Özüm, 2001). Ham petrol distilasyon

veriminin arttırılması, oluşan atmosferik dip ürün miktarının azaltılması hedeflenmektedir.

Vakum distilasyon kolonunda da atmosferik distilasyon kolonunda olduğu gibi sıvı akşı yukarıdan aşağıya, gaz çıkışı aşağıdan yukarıya yönlüdür; sıcaklık kolonundan tepesinde düşük, dibinde ise yüksektir ve kaynama noktası daha yüksek olan ağır dip ürünleri kolon dibinde birikmektedir. Vakum distilasyon kolonunda üretilen ürün ya da ara ürünler inceden kalına göre slop yağı, hafif vakum yağı (LVGO – light vacuum gas oil), ağır vakum yağı (HVGO – heavy vacuum gas oil) ve vakum dip ürünü (bitüm ya da fuel oil) sıralanmaktadır (Yetiş ve diğ., 2016).

Ham petrol distilasyon prosesinin bir distilasyon kolonu üzerindeki akım şeması Şekil 2.3'te gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Ham petrol distilasyon prosesi akım şeması (Farris, 2012)

2.1.1.3. Diğer Distilasyon Yöntemleri

Atmosferik ve vakum distilasyon proseslerine ek olarak yeniden distilasyon, stabilizasyon ve süper fraksiyonlaştırma prosesleri mevcuttur. Yeniden distilasyon; nafta ya da motorin gibi ürünlerin yoğunlaştırılması sırasında ürünlerin içerisinde kalan hafif uçların ayrıştırılması için ikinci bir distilasyon kolonunda yapılan damıtma işlemidir. Stabilizasyon; alttan verilen sıcak buharla ürünlerin içerisindeki ince uçların sıyrılması prosesidir ve daha yüksek saflıkta ürün elde etmek için uygulanır. Süper fraksiyonlaştırma, yeniden distilasyon prosesi ile benzerlik göstermektedir, ancak ince uçlarından ayrıştırılmak istenen ürün ikinci bir kolona gönderilmez, ana kolona geri beslenir (Speight ve Özüm, 2001).

2.1.2. Hafif Nafta İşleme

2.1.2.1. Unifikasyon (Unifiner) Prosesi

Nafta unifikasyon prosesi; hafif nafta içerisindeki oksijen, kükürt, azot gibi safsızlıkların hidrojen ortamında yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında giderildiği işlemdir. Hafif nafta akımları; hidrokraker, visbraker ve kirli nafta ayırma ünitelerinden gelmektedir. Hafif nafta şarjı, eşanjör ve fırınlarda ısıtılarak nafta bünyesindeki kükürt bileşenleri kataliz ortamında hidrojenle reaksiyona girer ve hidrojen sülfür (H_2S) gazını oluşturur. Reaktör çıkış akımı soğutularak seperatöre gönderilir, seperatördena alınan sıvı ısıtılarak fraksiyonlama kolonuna gönderilir. Kolon tepesinden çıkan gaz amin temizleme ünitesine, kolon dip ürünü ise izomerizasyon ünitesine iletilmektedir.

2.1.2.2. İzomerizasyon Prosesi

Katalitik reformer prosesi ağır fraksiyonlarda oktanı yüksek hidrokarbonlar oluşturabilir ancak hafif fraksiyonlarda n-parafin (özellikle bütan ve hekzan gibi) bileşiklerinde düşük oktan gözlenmektedir (Speight ve Özüm, 2001; Yetiş ve diğ., 2016).

İzomerizasyon prosesi, n-parafin ürünlerini aynı kimyasal formüle ancak atomları arasındaki bağlantı yapıları farklı olan daha yüksek oktanlı izomerlere dönüştürmek için katalizör ve hidrojen kullanılarak gerçekleştirilen, hafif nafta oktanını arttırmaya yarayan

bir prosestir. Katalizör destekleyici olarak klor dozajı yapılmaktadır (DEU, 2020; Barthe ve diğ., 2015).

2.1.3. Ağır Nafta İşleme

2.1.3.1. Unifikasyon (Unifiner) Prosesi

Ağır naftanın unifikasyonu, ağır nafta içerisindeki sülfür, azot ve oksijen gibi safsızlıkları hidrojence zengin ortamda yüksek basınç ve sıcaklık altında gidermek için yapılmaktadır. Bu safsızlıklar giderilmez ise reformer ünitesinin katalizörü için toksik etki yapar, reformer ünitesine temiz ağır nafta şarjı verilebilmesi için unifiner ünitesindeki temizleme işlemi zorunludur (Meyers, 2004).

Unifiner ünitesinin ağır nafta şarjı; hidrojence zengin gaz karışımı ile birleşip, ısıtma eşanjörleri ve fırından geçtikten sonra gaz fazında sabit yataklı bir reaktöre giriş yapmaktadır.

Reaktörde gerçekleşen reaksiyonlar sonucu sülfür, azot ve fosfor safsızlıklarının yapısı değişip H_2S, NH_3, H_2O gibi bileşikler oluşmaktadır. Bu bileşikler reaktör sonrasındaki sıyırıcı (stripper) kolonunda sıyrılmaka ve kolon dip ürünleri reformer ünitesine gönderilmektedir (DEU, 2020).

2.1.3.2. Reformer Prosesi

Atmosferik distilasyon kolonundan ve kraking proseslerinden alınan benzinlerin oktan sayıları istenilen düzeyde değildir. Katalitik reformer prosesi ile bu düşük oktanlı benzinlerden yüksek oktanlı benzin harmanlama bileşeni olan reformat elde edilirken aynı zamanda da hidrotreting ünitelerinde kullanılacak hidrojen üretimi yapılır.

Bir çok farklı ticari katalitik reformer prosesinden biri olan platforming prosesi; katalizörü korumak için nafta safsızlıklarının temizlenmesi, temiz naftanın hidrojenle karıştırılıp buharlaştırılarak bir seri fırın ve sabit yataklı platin katalizör reaktörlerinden geçirilmesi, son reaktörden çıkan akımın soğutularak bütanizör denilen fraksiyonlayıcı kolona gönderilmesi ve kolon dibinden benzin bileşeni reformatın çekilmesi işlemlerinden oluşmaktadır (Beşergil, 2009).

2.1.3.3. Benzen Giderme Prosesi

Reformer prosesinden çıkan oktanı arttırılmış benzin ürünü içerisindeki istenmeyen benzen yapılarının hidrojenasyon reaksiyonları ile siklohekzanlara dönüştürüldüğü prosestir. Bu proseste hidrojen tüketimi, oktan kaybı ve beşten daha fazla sayıdaki hidrokarbon bileşiklerinin kaybı sürekli olarak düşürülmeye çalışılmaktadır. Ünite; şarj dağıtım yapısı, klor tutucu yatak ve hidrojenasyon reaktöründen oluşmaktadır (DEU, 2020).

2.1.4. Nafta – Merox Prosesi

Nafta merox prosesi, ağır ya da hafif farketmeksizin nafta içerisindeki merkaptanların katalizör ve oksijen yardımıyla disülfitlere oksitlenmesini hızlandırmaya yarayan bir nafta tatlılaştırma (sweetining) prosesidir. Oksijen kaynağı olarak hava kullanılır ve oksidasyon reaksiyonları kostik (NaOH – Sodyum Hidroksit) bulunan bir ortamda gerçekleşir (DEU, 2020).

2.1.5. Kerosen ve Dizel İşleme

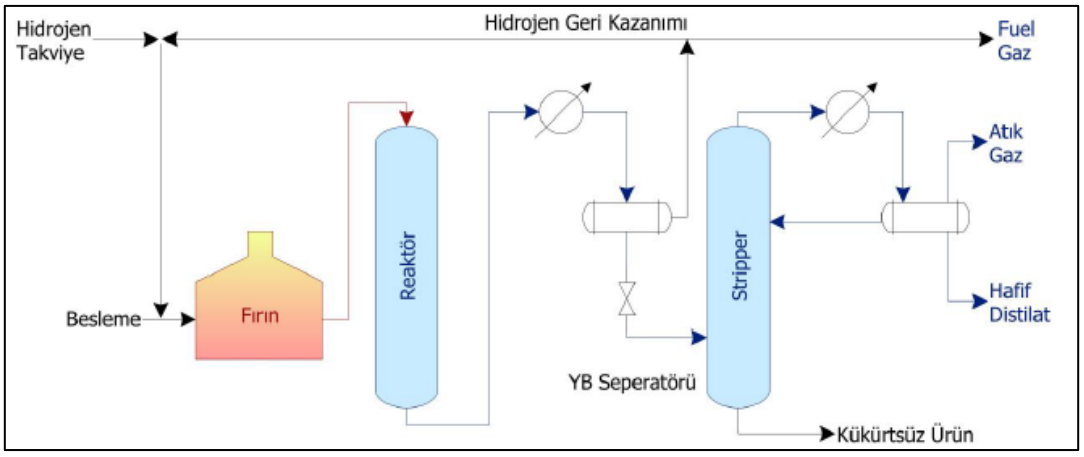
2.1.5.1. Kükürt Giderme (Desülfürizasyon) Prosesi

Unifikasyon prosesinde nafta akımlarına uygulanan prosesin aynısı, desülfürizasyon prosesinde dizel ve kerosen akımlarına uygulanmaktadır.

Desülfürizasyon prosesinde amaçlanan kerosen ve dizel akımları içerisindeki istenmeyen sülfür, azot ve oksijen içeriklerinin yüksek sıcaklık, basınç ve zengin hidrojen ortamı şartlarında katalizör yardımıyla temizlenmesidir.

Desülfürizer ünitesinden çıkan akımlar kükürdü giderilmiş dizel ya da kerosen, sıyırıcı kolonu tepe ürünü benzin, kükürt üretim ünitesine gönderilen hidrojen sülfür ve yakıt sistemine gönderilen rafineri gazları şeklindedir (DEU, 2020; T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 2014).

Kerosen ve dizelden kükürt giderme akım şeması Şekil 2.4'te gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Kerosen/dizelden kükürt giderme proses akım şeması (DEU, 2020)

2.1.5.2. Kerosen Merox Prosesi

Kerosen merox prosesi, kerosen içerisindeki R-SH formunda kükürtlü bileşikler olan merkaptanların oksidasyon reaksiyonları ile daha az zararlı ve düşük buhar basınçlı disülfürlere dönüştürülerek kerosenin tatlılaştırılması işlemidir. Kerosen merox katalizörü aktif karbon yüzeyine emdirilerek oksidasyon için gerekli yüzey alanı sağlanmaktadır. Kerosen merox reaktöründen çıkan tatlı kerosen ürünü jet yakıtı kalite değerlerini yakalayabilmek için sırasıyla suyla yıkama dramı, tuz filtresi ve kil filtresinden geçirilmektedir (DEU, 2020; Meyers, 2004).

2.1.6. Ağır Vakum Yağı İşleme

Ham petrolün basit distilasyon prosesleri ile üretilen ürünler miktar, tür ve saflık olarak market ihtiyaçlarını karşılayamaz ve ilave rafineri proseslerine ihtiyaç duyar. Bu proseslerden kraking; yüksek sıcaklıklarda kaynayan siyah ürünleri benzin ve gaz yağları gibi beyaz ürünlere dönüştürmek için uygulanan kırma ya da parçalama prosesidir (Beşergil, 2009).

2.1.6.1. Termal Kraking

Termal kırma prosesi; 7 ile 70 bar arasında basınç ve 425 – 650 ^{o}C arasında yüksek sıcaklık koşullarında ağır yağ moleküllerini parçalayarak ince (hafif) fraksiyonlara dönüştürme (parçalama ya da kırma) işlemidir. Reaksiyonların başlaması için yüksek

sıcaklığa ihtiyaç duyulan termal kraking prosesinde genellikle hedeflenen benzin üretiminin arttırılmasıdır. Kimyasal kırma ile oktanı yüksek benzinler ve uçak yakıtlarının üretildiği olefinik ve parafinik gazlar üretilebilmektedir. Termal kırma prosesi ile üretilen naftaların içerisindeki olefin ve zararlı madde konsantrasyonu yüksektir ve ürün tanklarında bozulmalara sebep olabilir. Bu sebeple termal kırma prosesi ile üretilen naftalar unifikasyon (unifiner) prosesinden geçirilerek olefinleri doyurulur ve zararlı maddelerinden temizlenerek ürün tanklarına gönderilir (Colwell, 2009).

2.1.6.2. Katalitik Kraking

Katalitik kırma prosesi; kompleks ve ağır hidrokarbonları parçalayarak kaynama noktası daha düşük basit hidrokarbonlara dönüştürmek, beyaz ürün kalite ve miktarını arttırmak için kullanılmaktadır (Meyers, 2004). Benzin üretiminin arttırılması amacıyla doğmuştur ve ham petrolden elde edilen benzin miktarını iki katına çıkarabilir; ancak gazyağı, LPG, ısıtma yağı ve petrokimyasal hammaddeler gibi ince fraksiyonların da üretimi katalitik kraking ile yapabilir. Katalitik kırma, termal kırmaya göre daha düşük sıcaklık (450 ile 510 ^{o}C aralığı) ve daha düşük basınç (0.7 ile 1.4 bar aralığı) koşullarında daha yüksek kalitede ürünlerin üretimine olanak sağlar (Speight ve Özüm, 2001). Katalizör olarak fiziksel formları toz, granüler, pellet ya da özel şekiller olan; zeolit, aluminyum hidrosilikat, boksit ve silika-alumina malzemeleri kullanılabilir. Katalitik kırmanın benzin üretim artışı dışında termal kırmaya bir diğer üstünlüğü oluşan hidrokarbon ürünlerinin çoğunun vuruntu önleme (anti-knock) karakterizasyona sahip olmasıdır. Katalitik kırma prosesi genel itibariyle üç temel alt prosesten oluşmaktadır. Bu alt prosesler; ham maddelerin katalizörle etkileşerek parçalanmasını oluşturan reaksiyon, katalizörün kok kalıntılarının yakılmasıyla yeniden aktive edildiği rejenerasyon, parçalanan hidrokarbon akımlarının çeşitli ürünlere ayrıldığı fraksiyonlama adımları olarak sıralanabilir (Beşergil, 2009).

Katalitik kraking prosesleri; sabit yataklı, hareketli yataklı ve akışkan yataklı katalitik kraking prosesleri olmak üzere üç farklı tipte dizayn edilebilmektedir. Bu üç tip dizayn içerisinde sabit yataklı katalitik kraking rafinerilerde en az tercih edilen dizayn tipi iken; metal, sülfür ve asfalten işleyebildiği için akışkan katalitik kraking (FCC – Fluidized Catalytic Cracking) dünyada en çok tercih edilen dizayn tipidir (Beşergil, 2009).

Hareketli yataklı ve akışkan yataklı katalitik kraking prosesleri aşağıda detaylandırılmıştır.

1) Hareketli Yataklı Katalitik Kraking:

Parçalanmanın gerçekleştirildiği bir tank ya da dram ve katalizörlerin rejenerasyonu (reaksiyon sonucu kirlenen katalizörlerin geri kazanımı) için bır fırın kullanılan bir prosestir.

Nafta, gaz yağı gibi hidrokarbon bileşikleri, basınçlı bir ortamdaki reaktöre gönderilir ve katalizörle kontak kurduktan sonra parçalanan ürünler ürünlerine ayrılmak üzere fraksiyonlama kolonuna iletilir (Barthe ve diğ., 2015; Yetiş ve diğ., 2016).

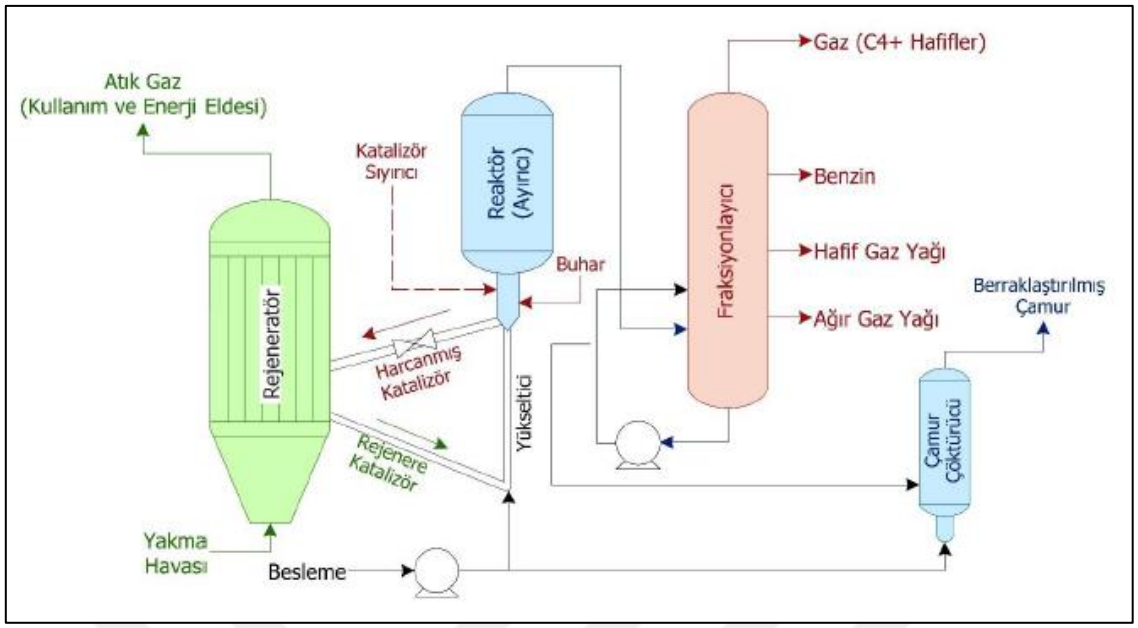
2) Akışkan Yataklı Katalitik Kraking (FCC):

FCC prosesi; vakum distilasyon kolonunun alt tepsilerinden alınan ağır vakum yağının (heavy vacuum gas oil), 480 – 540 ^{o}C aralığındaki yüksek sıcaklık ve 0.7 – 2.1 bar aralığındaki düşük basınç şartlarında, akışkan katalizör yardımıyla ince ürünlere, özellikle benzin ürününe dönüşümünü amaçlamaktadır.

Reaktör ve rejeneratör dramlarını içeren katalizör bölümü ve fraksiyonlama bölümünden oluşan FCC üniteleri, modern rafinerilerin benzin üretim merkezi olan entegre ünitelerdir (Zeydan, 2011).

Buhar fazı içerisinde sıvı akışkan gibi hareket eden küresel partiküler katalizör reaktörden rejeneratöre, rejeneratörden de yükselticiye ve reaktöre sürekli bir sirkülasyon halindedir (Speight ve Özüm, 2001) Katalizör sadece katalitik etki yapıp reaksiyonarı başlatmaz, aynı zamanda rejeneratörden reaktör bölgesine ısı transferini sağlayan bir malzeme görevi de görmektedir. Reaktörde üzerinde kok partikülleri biriken kullanılmış katalizör rejeneratöre geldiğinde 593 – 690 °C sıcaklık aralığında katalizör üzerindeki kok yakılır ve ısınan katalizör ağır vakum yağı şarjını ısıtır.

Katalitik kraking prosesleri arasında en yaygın olarak kullanılan proseslerden biri olan akışkan yataklı katalitik kraking (FCC) prosesinin akım şeması Şekil 2.5'te gösterilmektedir (DEU, 2020; Yetiş ve diğ., 2016).



Şekil 2.5. Akışkan yataklı katalitik kraking (FCC) ünitesi akım şeması (DEU, 2020)

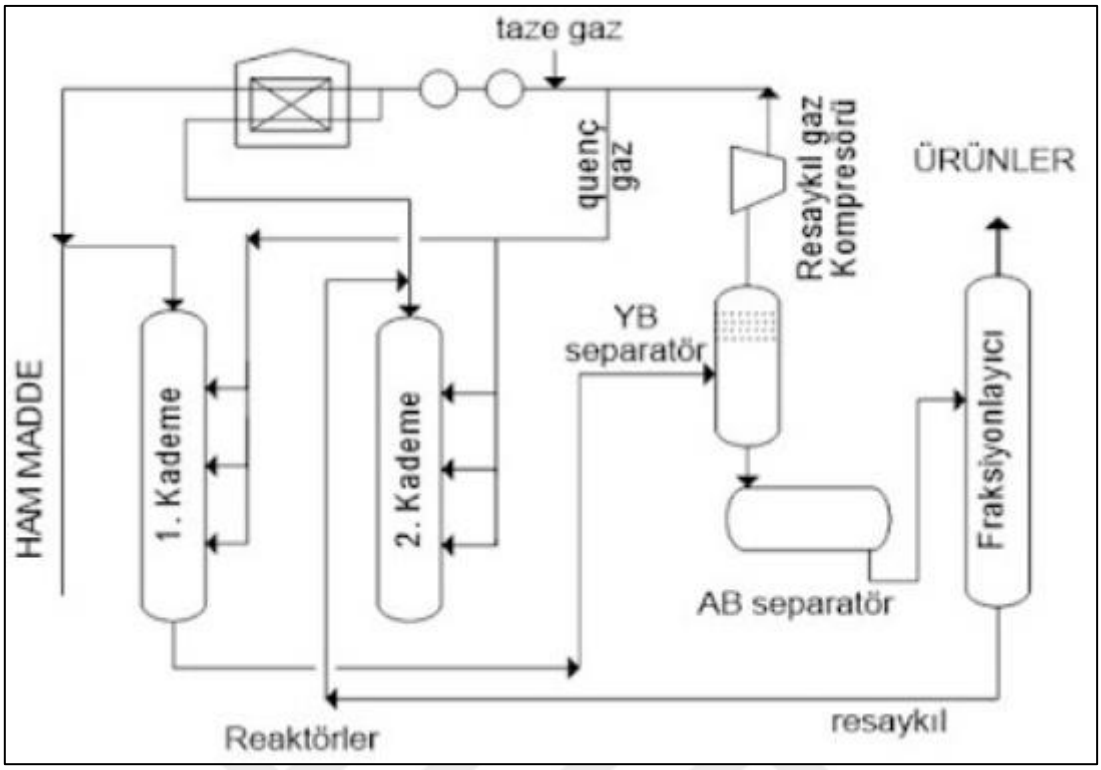
2.1.6.3. Hidrokraking

Ağır vakum yağının zengin hidrojen ve katalizör ortamında, 70 ile 140 bar arasındaki basınç ve 400 – 800 ^{o}C arasındaki sıcaklık koşullarında düşük karbon sayılı ve düşük kaynama noktalı rafineri gazı, hafif ve ağır nafta, kerosen, LPG ve motorin gibi beyaz ürünlere dönüştürülmesi amacıyla kullanılan bir prosestir.

Katalitik kraking ve hidrojenasyonun birleştirildiği hidrokraking prosesindeki hidrojenin ana görevleri FCC prosesindeki katalizör üzerinde biriken kok partiküllerinin oluşmasını engellemek, yüksek parafin içeren şarj akımlarında polisiklik aromatik hidrokarbonlar oluşturmasını engellemek ve şardaki sülfür ve azotu, hidrojen sülfür ve amonyağa dönüştürmektir (Beşergil, 2009).

Hidrokraking ünitesi, iki temel prosesten oluşmaktadır. Temizleme (saflaştırma) adımında "hidrojen / karbon" oranı arttırılarak azot, sülfür ve metallerin giderimi sağlanırken; hidrojenle parçalama (hidrokraking) adımında ise aromatik yapılar kırılarak beyaz ürün oluşumu sağlanmaktadır (Speight ve Özüm, 2001; Colwell, 2009).

Tipik bir hidrokraker ünitesi proses akım şeması Şekil 2.6'da gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Hidrokraker ünitesi proses akım şeması (Beşergil, 2009)

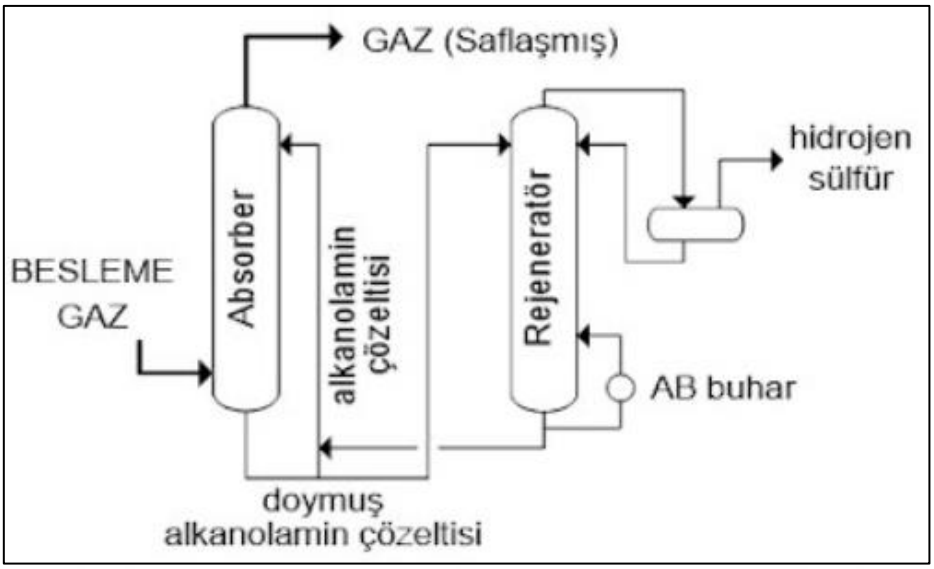
2.1.7. LPG İşleme

2.1.7.1. Amin Prosesi

Atmosferik distilasyon kolonlarından gelen ve içerisinde H_2S, merkaptan, CO_2 vb. kirleticiler bulunan kirli LPG akımları, amin ünitelerinde içerisinde amin çözeltisi (MEA, DEA, MDEA) bulunan kolonlarda aminle temas ettirilir (Meyers, 2004).

LPG gaz akımı ve amin çözeltisinin teması, LPG içerisindeki H_2S gazlarının aminle geçici bir tuz bileşiği oluşturup amin fazına absorbe olmasını sağlamaktadır. H2S gazlarından temizlenmiş LPG amin absorplayıcı (absorber) kolonu tepesinden çıkmakta ve daha ileri temizlik için LPG merox ünitesine gönderilmektedir (Beşergil, 2009; DEU, 2020).

Amin absorpsiyonla LPG'den kükürt giderme proses akım şeması Şekil 2.7'de gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Amin absorpsiyonla LPG'den kükürt giderme akım şeması (Beşergil, 2009)

2.1.7.2. LPG Merox Prosesi

Amin ünitesinden çıkan H_2S içeriğinden büyük oranda temizlenmiş LPG, merox ünitesine girmeden önce kostik çözeltisinden geçirilerek bir ön yıkama uygulanmaktaıdr. Daha sonra meroxlu kostik kolonundan geçirilen LPG içerisindeki merkaptanlar merkaptüre dönüştürülerek kostik fazında çözünmesi sağlanmaktadır.

Kolon tepesinden çıkan H_2S ve merkaptanlarından temizlenmiş LPG, kalite spesifikasyonlarına göre LPG ürün depolama tanklarına transfer edilmektedir (DEU, 2020; Meyers, 2004).

2.1.8. Koklaştırma Prosesi

Koklaştırma, ağır ürünleri ince ürünlere dönüştüren ve ortamdaki hidrojeni tümüyle tüketip rafinaj teknolojisinin en dip ürünü ve karbon formu petrokoku oluşturan güçlü bir termal parçalama metodudur.

Geciktirilmiş ve sürekli olmak üzere ikiye ayrılan koklaştırma prosesininde en yaygın ve eski dizayn tipi; beslemesi sürekli ancak kok çekimi/üretimi kesikli olduğu için yarı-kesikli olarak da bilinen geciktirilmiş koklaştırma dizayn tipidir. (Yetiş ve diğ., 2016; Barthe ve diğ., 2015; Speight ve Özüm, 2001)

Geciktirilmiş koklaştırma prosesi, vakum distilasyon kolonu ya da akışkan yataklı katalitik kraking (FCC) üniteleri dip ürünlerinin fırınlarda 480 – 510 ^{o}C sıcaklık ve 1.7 – 2.0 bar basınç aralığında ısıtılarak bir veya daha çok sayıda kok dramına transfer edildiği ve bu kok dramlarında termal kraking reaksiyonlarının gerçekleşmesi ve daha hafif ürünlere parçalanması için 24 saat kadar bekletildiği bir prosestir. Kok dramlarının içerisindeki basınç fırındakine göre daha yüksektir ve 1.4 – 5.1 bar aralığındadır (Beşergil, 2009).

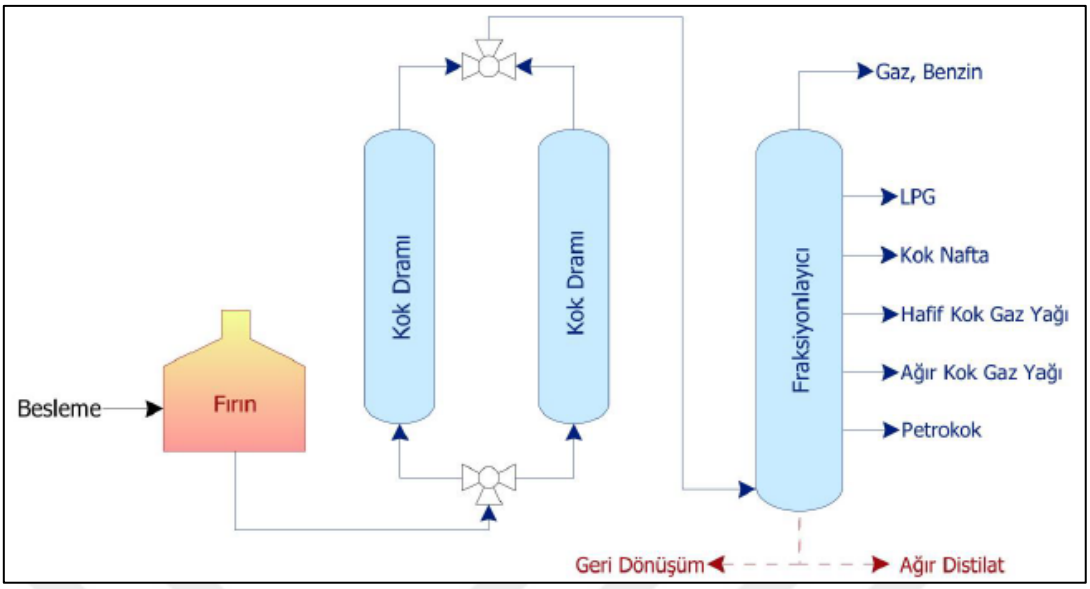
Kok dramlarından çıkan hidrokarbon buharları, fraksiyonlayıcı kolona gönderildikten sonra yukarıdan aşağıya rafineri gazı, LPG, kok nafta, hafif kok gaz yağı (light coker gas oil), ağır kok gaz yağı, petrokok olarak ayrıştırılır.

Prosesin verimini arttırmak üzere fraksiyonlayıcı kolon dibinden çıkan ağır hidrokarbonlar fırına geri döndürülmektedir. Fırın çıkış akımları, bir kok dramını doldurduktan sonra ikinci kok dramına yönlendirilmekte ve fırın şarj akımının sürekliliği sağlanmaktadır. Dizayn yüksekliğine/hacmine kadar doldurulan kok dramına sıyırma buharı verilerek göreceli ince uçlar sıyrılmaktadır.

Kok dramı içerisinde kalan dip ürünü su dozajı ile soğutulduktan sonra oluşan petrokok, hidrolik veya mekanik yöntemlerle dramdan uzaklaştırılır. Mekanik kesme işlemi kok dramı altından girip dram içerisinde yükselen delici bir burgu mekanizması ile sağlanırken, hidrolik kesme işlemi ise yüksek basınçlı su fışkırtan su jetleri ile sağlanmaktadır (Beşergil, 2009; Meyers, 2004).

Fraksiyonlama kolonunda üretilen rafineri gazı rafineri gaz ringine, LPG ürünü H_2S ve merkaptanı giderilmek üzere LPG amin ve merox ünitelerine; kok nafta ürünü kükürt ve diğer safsızlıklarının giderilmesi amacıyla nafta desülfürizasyon ünitelerine (NHT - naphtha hydrotreater ya da nafta unifiner ünitelerine); hafif kok gaz yağı ürünü dizel kükürt giderme ünitelerine (DHT - dizel hidrotreater ya da dizel desülfürizer ünitelerine); ağır kok gaz yağı desülfrizasyon ünitesine (hidrokraker ya da FCC – akışkan yataklı katalitik kraking ünitelerine) ve petrokok ürünü ise kok depo sahalarına ya da doğrudan satışa gönderilmektedir (DEU, 2020).

Tipik bir geciktirilmiş koklaştırma prosesi akım şeması Şekil 2.8'de gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Geciktirilmiş koklaştırma prosesi akım şeması (DEU, 2020)

2.1.9. Hidrojen Üretim Prosesi

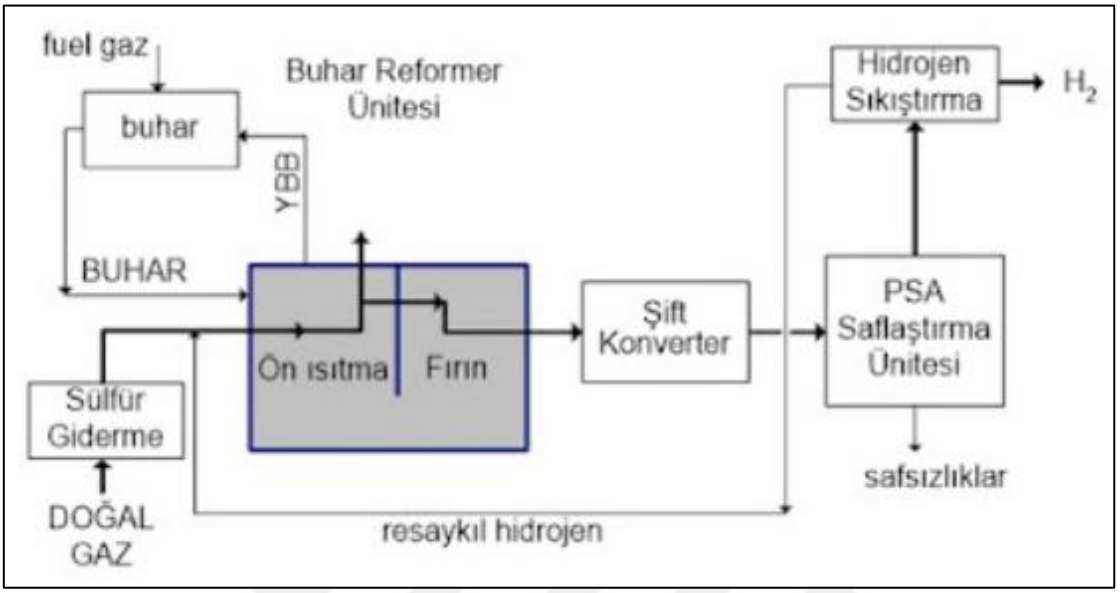
Rafinerilerin hidrodesülfürizasyon, hidrojenasyon, hidrokraking ünitelerinde %95 - %99 saflık aralığında (yüksek saflıkta) hidrojen kullanılmaktadır. Katalitik reformer ünitelerinde yan ürün olarak üretilen hidrojen, rafinerinin hidojen ihtiyacının tamamını karşılayamamaktadır (Meyers, 2004).

En çok tercih ve tesis edilen hidrojen üretim proseslerinin başında gelen buhar reforming prosesinde doğal gaz (metan), metanol, etanol, LPG veya benzin gibi hidrokarbonlar, 750 – 1000 ^{o}C sıcaklık aralığı ve nikel bazlı bir katalizör ortamında su buharıyla endotermik bir reaksiyon verip hidrojen ve karbon oksitleri (CO ve CO_2 gibi) oluşturmaktadır. Reform edilmiş gazdaki yüksek karbon monoksit oranını azaltmak için CO-Şift reaksiyonu uygulanmaktadır. Bu reaksiyon, karbon monoksit gazlarının hidrojen ve karbon dioksit gazlarına dönüşümüdür. (Beşergil, 2009). Metan reforming ve CO-Şift reaksiyonları Denklem (2.1) ve Denklem (2.2)'de gösterilmektedir.

Metan Reforming Reaksiyonu: $CH_4\,(g) + H_2O + 206\ kJ/mol \rightarrow 3H_2 + CO$ (2.1)

CO-Şift Reaksiyonu: $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$ (2.2)

Açığa çıkan karbon dioksit gazlarının uzaklaştırılması için adsorbsiyon (PSA), absorbsiyon ve membrane seperasyonu kullanılmaktadır. Geriye kalan gaz, %99.9 saflıkta hidrojen gazıdır (DEU, 2020).



Şekil 2.9. Hidrojen üretim prosesi akım şeması (Beşergil, 2009)

Şekil 2.9, petrol rafinerilerinde hidrojen üretim prosesinin tipik bir akım şemasını göstermektedir.

2.1.10. Gaz Temizleme – Amin Rejenerasyonu Prosesi

Gaz temizleme ünitelerine gelen kirli gazlar içerisindeki H_2S amin çözeltisinin bulunduğu kolonlarda giderilmekte ve rafineri yakıt gazı ringine beslenmektedir. Rafineri yakıt gazı, fırın ve kazanlarda yakıt olarak kullanılmaktadır.

Amin rejenerasyon ünitelerinde rafinerinin çeşitli proseslerinde kirlenen amin çözeltileri toplanarak rejenere edilmekte ve amin ünitelerine geri beslenmektedir.

Rejenerasyon sonucu ortaya çıkan H_2S gazları, satılabilir katı kükürt elde edebilmek için kükürt geri kazanım/üretim ünitelerine gönderilmektedir (DEU, 2020).

2.1.11. Kükürt Üretim (Geri Kazanım) Prosesi

Amin üniteleri ve kirli su (sour water) sıyırma ünitelerinden gelen H_2S içeriği yüksek kirli asit gazlar, kükürt üretim/geri kazanım ünitelerinde Denklem (2.3) ve (2.4)'teki reaksiyonlarda görüldüğü gibi elementel kükürte dönüştürülmektedir (Meyers, 2004).

$$H_2S + 3/2\ O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O \text{ (Klaus Reaksiyonu)} \quad (2.3)$$

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O \quad (2.4)$$

2.1.12. Fleyr

Rafinerideki atık gazların ya da ekipman dizayn basıncı üzerindeki gazların güvenli bir alan ve yükseklikte yakılıp zararlı içeriklerinin azaltılarak bertaraf edildiği, rafineri ünitelerinden atmosfere doğru tek yönlü pozitif bir gaz basıncı altında tutulan, en ucunda sürekli bir alevin yandığı ve yanma bozukluklarında dumanlamayı engellemek için üzerinde bir buhar ringi bulunan baca sistemleridir. Rafineri fleyr bacalarının yer seviyesinden ve üstten görünümü Şekil 2.10'da verilmektedir.



Şekil 2.10. Rafineri fleyr görünümleri

2.1.13. Depolama Tesisleri

Rafinerinin hammaddesi olan ham petrolü, petrol ara ürünlerini ve satışa uygun akaryakıt ürünlerini stokladığı tank sahasını ve boru hatlarını ifade etmektedir.

2.1.14. Dolum Tesisleri

Rafineriye ham petrol ya da petrol ara ürünü alımında ve akaryakıt ürünlerinin satışında faaliyet gösteren deniz, kara ve demiryolu sahalarını ve bu sahalarda kullanılan dolum kollarını ve boru hatlarını temsil etmektedir. Deniz dolum ünitlerinde büyük ham petrol ya da akaryakıt ürün gemilerinin iskeleye yanaşmasını sağlamak için römorkör ve palamar botları, vagon dolum ünitesinde rafineriler arası ara ürün transferi için lokomotif ve tanker vagonlar, kara dolum ünitesinde ise kara satışları için tanker tırlar bulunmaktadır.

2.1.15. Buhar Üretim Tesisleri

Rafinerinin proses suyu içerisinde iletkenliğe sebep olabilecek her türlü iyonun anyonik ve katyonik reçine sistemlerinde, karbondioksit ve oksijen gibi her türlü gazın ise degazör ve deaerator sistemlerinde giderildiği ve elde edilen saf/demineralize suyun fuel-oil ya da doğal gaz yakıtları kullanılarak kazan sistemlerinde ısıtılıp buhara dönüştürüldüğü ünitelerdir. Üretilen buhar, kırma ünitelerinden geçirilip basınç ve sıcaklık değerlerine göre düşük (LPS – Low Pressure Steam), orta (MPS – Medium Pressure Steam) ve yüksek (HPS – High Pressure Steam) buhar şeklinde sınıflara ayrılmaktaktadır. (TÜPRAŞ, 2019)

2.1.16. Elektrik Üretim Tesisleri

Üretilen buharın buhar türbinlerinde elektrik enerjisine dönüştürüldüğü genel olarak rafinerilerde buhar üretim üniteleri ile entegre olan ünitelerdir.

2.1.17. Soğutma Kuleleri

Rafineri proses ünitelerinden ısınarak dönen soğutma sularının sıcaklığını hava akımı ve soğutma suyu arasında ısı transferi sağlayarak düşüren, atmosfere açık ve buharlaşmanın kule bacalarından gözle görülebildiği sistemlerdir.

2.2. Petrol Rafineri Endüstrisinde Ön Arıtım

2.2.1. Ön Arıtma Prosesi: Kostik Nötralizasyon

Rafinerinin çeşitli temizleme proseslerinde kirlenen kostik çözeltilerinin toplanıp, bir reaktör içerisinde sülfürik asit ile nötralize edildiği, açığa çıkan H_2S ve merkaptan gibi gazların azot gazı ile sıyrılarak asit fleyrine gönderildiği, asit yağlarının ve nötralize kostik karışımının bir seperatör dramında ayrıştırıldığı proseslerdir. Kostik nötralizasyon tesisleri bir ön arıtma ünitesi olmakla birlikte, üretilen nötralize kostik akımları rafineri endüstriyel atık su arıtma ünitelerinde arıtılabilir bir atık su olarak kabul edilmektedir.

2.2.2. Ön Arıtma Prosesi: Kirli Su Sıyırma

2.2.2.1. Kirli Su Sıyırma Prosesinin Amacı

Entegre unifikasyon, vakum distilasyon, geciktirilmiş koklaştırma ve kükürt geri kazanım üniteleri proseslerinde hidrojen sülfür (H_2S) ve amonyak (NH_3) oluşmaktadır. Bu ünitelerde kullanılan buhar ve proses suları, açığa çıkan hidrojen sülfür ve amonyak ile doygun hale gelerek rafineri terminolojisinde "kirli su (sour water)" diye tanımlanan bir atık su tipini oluşturmaktadır. Oluşan kirli suyun rafineri proseslerinde tekrar kullanılması veya rafineri endüstriyel atık su arıtma ünitesine gönderilebilmesi için bünyesindeki H_2S ve NH_3'ten arındırılması gerekmektedir.

Kirli su sıyırma ünitesinin amacı; ilgili ünitelerde oluşan yüksek konsantrasyonda sülfür, amonyum azotu içeren kirli suların ön arıtımını gerçekleştirip biyolojik olarak arıtılabilir bir sıyrılmış su halinde rafineri endüstriyel atık su artıma ünitesine gönderilmesini sağlamak ya da ihtiyaç halinde entegre unifikasyon ünitesinde yıkama suyu ve geciktirilmiş koklaştırma ünitesinde besleme suyu olarak geri kazanılmasını sağlamaktır. (Aktürk ve Gülmez, 2016)

Entegre unifikasyon, vakum distilasyon ve kükürt geri kazanım ünitelerinde oluşan kirli su, fenolik olmayan kirli su sıyırma ünitesinde sıyrılırken; geciktirilmiş koklaştırma ünitesinde oluşan kirli su ise sadece fenolik kirli su sıyırma ünitesinde sıyrılmaktadır. (Aktürk ve Gülmez, 2016)

2.2.2.2. Fenolik Kirli Su Kaynakları

Fenolik kirli su (sour water); geciktirilmiş koklaştırma ünitesi prosesinin 4 farklı noktasında 4 farklı amaç için kullanılan buhar ve kondanselerin sülfür ve amonyum azotu açısından yüksek konsantrasyonlarda kirlenerek oluşturduğu atık suları ifade etmektedir. Fenolik kirli suyun dört ana kaynağı aşağıda listelenmiştir. (TÜPRAŞ, 2017)

Kesme Öncesi Soğutma Suyu (Quench Suyu): Kok ile dolan dramı kok kesme operasyonu öncesinde güvenli bir şekilde atmosfere açmak için soğutmak amacıyla drama verilen suyu ifade etmektedir. Kirlenerek ve buhar fazında kok dramından çıkan su, yoğunlaştırma (blow down) dramında yoğunlaştırılmakta ve fenolik kirli su (sour water) olarak kirli su sıyırma ünitesine gönderilmektedir. 6.5 saatlik bir operasyon sonucu oluşmaktadır ve fenolik kirli su karışımını meydana getiren en büyük porsiyondur.

Şarj Hızlandırma Suyu (Velocity Suyu): Fırın şarj akımının fırın içinde bekleme süresini azaltmak ve akışı hızlandırmak, dolayısıyla fırın şarj hatlarında ve fırın içerisindeki hatlarda erken/prematür koklaşmayı önlemek için verilen kondanse fırın hatlarında gaz fazına geçmekte, fraksiyonlama kolonunun tepesindeki fanlarda soğutulup yoğuşturularak fenolik kirli su (sour water) haline gelemektedir. Günde 24 saatlik bir operasyon sonucu oluşmakatadır ve fenolik kirli su karışımını meydana getiren en büyük ikinci porsiyondur.

Sıyırma Buharı Kondensi: Kok dramındaki ince uçların alınması için verilen sıyırma buharının yoğunlaştırma (blow down) dramında yoğunlaştırılması ile 1.5 saatlik bir sıyırma operasyonu sonucu oluşmaktadır ve fenolik kirli su karışımını meydana getiren en büyük üçüncü porsiyondur.

Vana Temizleme Buharı Kondensi: Kok dramı giriş ve çıkışlarındaki motorize vanaların iç aksamını temizlemek için verilen temizleme buharının, kok dramı ve fraksiyonlama kolonunun tepe hatlarından geçtikten sonra soğutulup yoğunlaştırılması sonucu oluşmaktadır. Günde 24 saatlik bir operasyon sonucu oluşmakatadır ve fenolik kirli su karışımını meydana getiren en küçük porsiyondur. (TÜPRAŞ, 2017)

Kok dramlarında oluşan kokların kesilmesi amacıyla kullanılan kok kesme suyu, sistemde geri kazanıldığı için fenolik kirli su kapsamında değerlendirilmemektedir.

2.2.2.3. Fenolik Kirli Su Sıyırma Proses Kimyası

Buhar fazındaki hidrokarbon ile temas eden su, hidrokarbonun bünyesinde bulunan H_2S ve NH_3'ü kendi bünyesine alarak kirli suyu oluşturur. Distilasyon işlemlerinde kullanılan buhar, termal ve katalitik kraking ünitelerinde hidrokarbonun kısmi basıncını azaltmak için kullanılan buhar, hat tıkanmalarına yol açabilecek tuzları ve korozif bileşenleri almak için sisteme verilen yıkama suları kirli suyu oluşturan kaynaklardır. Temel kirleticiler olan H_2S ve NH_3'ün yanında kirli su içerisinde fenol, siyanatlar, CO_2, tuzlar, organik ve inorganik asitler ve yağ da bulunmaktadır. Kirliliğin çeşidi ve miktarı işlenen ham petrole ve proses çeşitlerine göre farklılık göstermektedir. Fenolik kirli sular; fenol, tuz, kostik ve siyanat gibi kirletici maddeler içermektedir ve geciktirilmiş koklaştırma (DCU) ünitelerinde oluşmaktadır. Fenolik sıyrılmış sular yıkama suyu olarak kullanılmamalıdır. (Aktürk ve Gülmez, 2016)

H_2S & NH_3 kirli suda zayıf asit (H_2S) ve zayıf bazın (NH_4OH) tuzu olan NH_4HS (Amonyum hydro sülfat) olarak bulunmaktadır. Amonyum hidro sülfat tuzu, su içerisinde sıcaklığın da etkisiyle hidroliz olmakta, H_2S ve NH_3'ün serbest hale geçmesi Denklem (2.5)'te görüldüğü gibi sağlanmaktadır.

$$NH_4^+ + HS^- \leftrightarrow NH_3\uparrow + H_2S \qquad (2.5)$$

Serbest hale geçen H_2S & NH_3, uçucu olduklarından kirli sudan ayrılarak gaz fazına geçmektedir. Sıcaklık arttıkça buhar fazına geçen H_2S ve NH_3 miktarı da artmaktadır. H_2S'in sudaki çözünürlüğü NH_3'e göre daha düşük olduğundan kirli sudan ayrıştırılması daha kolaydır. Bu yüzden Kirli Su Sıyırma ünitelerinde NH_3 konsantrasyonu, dizaynı belirleyen kirletici parametredir. Sıyırma işleminin sağlanabilmesi için gerekli olan sıcaklık, sıyırma kolonlarının dip kısmını ısıtmak için kullanılan reboilerlara verilen düşük basınçlı buhar (LP Steam) ile sağlanmaktadır. (Aktürk ve Gülmez, 2016)

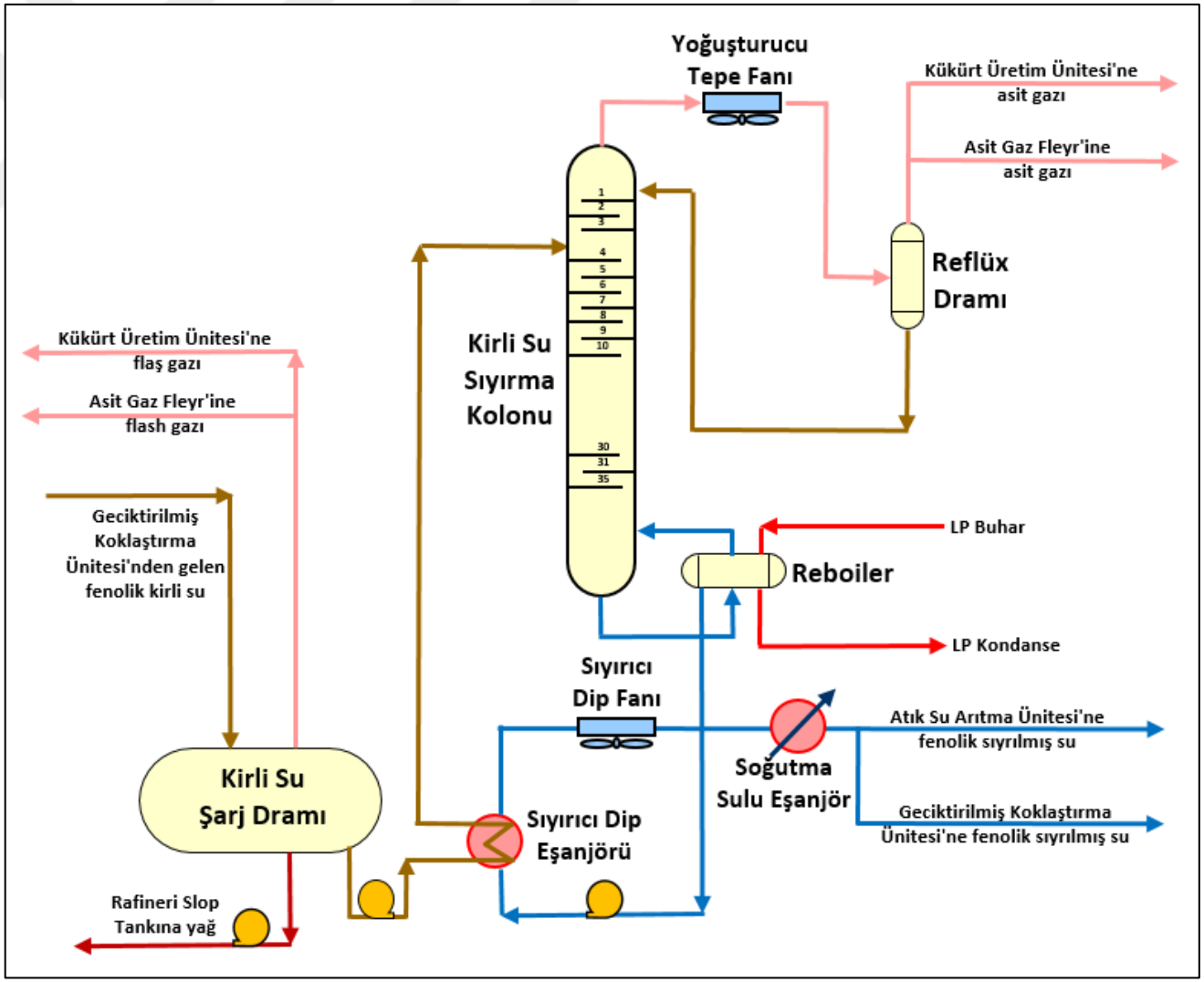
2.2.2.4. Fenolik Kirli Su Sıyırma Proses Akışı

Fenolik kirli su sıyırma ünitesinde geciktirilmiş koklaştırma ünitesinden gelen kirli sular, iç basıncı 0.8 bar olarak tutulan kirli su şarj dramına girmektedir. Bu dramda flash olan kirli gaz, kükürt geri kazanım ünitesindeki (SRU) insineratöre gönderilmektedir. Kirli suyun bünyesinde hidrokarbon varsa, kirli su şarj dramında kirli suyun üzerinde faz

oluşturmakta ve hidrokarbon bölmesine akmaktadır. Özetle, kirli su şarj dramında su, yağ ve gaz fazları ayrışmaktadır. Kirli su şarj dramında, kirli gazdan ve hidrokarbon fazından ayrılan kirli su; sıyırıcı dip eşanjörünün (ısı değiştiricisinin) tüp kısmından geçerek sıyırma kolonuna gönderilmektedir. Kirli su sıyırıcı dip eşanjörlerinde, sıyırma kolonundan çıkan sıyrılmış su ile 100°C sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır. (Aktürk ve Gülmez, 2016) Kirli su, 35 tepsili sıyırma kolonuna 4. tepsiden girmektedir. Sıyırma kolonu tepesi 118 °C sıcaklıkta ve 1.3 kg/cm^2 basınçta; dip kısmı ise 128 °C sıcaklıkta ve 1.55 kg/cm^2 basınçta işletilmektedir. Sıyırma kolonuna 4. tepsiden giren kirli su, sıyırma kolonunda aşağıya doğru akarken kolon dibinden verilen buharla sıyrılmakta, H_2S ve NH_3 kirli sudan ayrılmaktadır. Sıyırma işlemi için gereken ısı, düşük basınçlı buhar (LP steam) ile reboiler (cattle tipi eşanjör) diye bilinen bir ısı değiştirici ekipmanında sağlanmaktadır.

Sıyırma kolonu tepesinden çıkan H_2S ve NH_3 açısından zengin gaz, bünyesindeki su buharlarını bırakması amacıyla yoğuşturucu tepe fanı yardımıyla 85°C sıcaklığa kadar soğutulmaktadır. Yoğuşturucu tepe fanında soğutulduktan sonra bir kısmı sıvı hale gelen tepe akımı, 2 faz (sıvı ve gaz karışımı) halinde reflüks dramına girmektedir. Kondanse olan sıvı faz, reflüks dramından pompalar yardımıyla sıyırma kolonuna 1. tepsiden geri verilmektedir.

Normal operasyonda asit gaz, sülfür geri kazanım ünitesine gönderilmektedir. Sülfür geri kazanım ünitesi durduğunda veya ünitede herhangi bir arızi durum oluştuğunda sistem basıncı artmakta ve sistem basıncını azaltmak için asit gaz flare sistemine yönlendirilmektedir. Sıyırma kolonunun dibinden çıkan sıyrılmış su akımı reboiler'a girmekte, sıyrılmış su akımının bir bölümü reboiler'dan aldığı ısıyla gaz fazına geçmekte ve sıyırma kolonuna geri verilip kirli suyu sıyırma işlevi görmektedir. Reboiler'dan sıvı fazda çıkan sıyrılmış su, pompalar ile sıyırıcı dip eşanjöründe kirli su şarjı ile 79°C'ye kadar soğutulduktan sonra sıyırıcı dip fanında 55°C sıcaklığa kadar soğutulmaktadır. Sıyırıcı dip fanından geçtikten sonra sıyrılmış su akımı, soğutma sulu bir başka eşanjöre gönderilmektedir. Soğutma sulu eşanjörde sıyrılmış su soğutma suyu ile 38°C sıcaklığa kadar soğutulduktan sonra, geciktirilmiş koklaştırma ünitesine yıkama suyu olarak veya endüstriyel atık su arıtma ünitesine biyolojik arıtılabilir bir atık su olarak gönderilmektedir. (Aktürk ve Gülmez, 2016). Fenolik kirli su sıyırma prosesinin ayrıntılı proses akım şeması Şekil 2.11'de gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Fenolik kirli su sıyırma prosesi akım şeması

2.2.2.5. Fenolik Sıyrılmış Suyun İleri Arıtma İhtiyacı

Fenolik kirli su sıyırma ünitesi sıyrılmış sularında daha önceden yapılan toksisite test çalışmaları sonucunda, ilgili su karakterizasyonunun mikrobiyolojik aktivite üzerinde yüksek inhibisyon derecesine sahip olduğu belirlenmiştir. Fenolik sıyrılmış su %10 seyreltildiğinde, sağlıklı bir aktif çamur prosesindeki nitrifikasyon bakterilerini tamamen inhibe edebileceği tespit edilmiştir. %1 oranında seyreltildiğinde inhibisyon oranının %71'e düşeceği ve bu inhibisyon yüzdesinin heterotrof biyokütle için kabul edilebilir bir değer olduğu belirtilmiştir. (ÖKOTEK, 2017)

Atık su arıtma ünitesi aktif çamur prosesinde bulunan bakteri biyokütlesinin atık su içerisindeki fenolik kirleticiler sebebiyle inhibe olmaması için; atık su arıtma ünitesinde işlenen fenolik sıyrılmış su oranının %10'un üzerine çıkmaması sağlanmaktadır.

Yüksek kosantrasyonlarda sülfür, amanyum azotu ve toksik bileşikler içeren fenolik sıyrılmış suyun ileri arıtma alternatiflerinin değerlendirilmesi gerekmektedir.

2.3. Petrol Rafineri Endüstrisinde Konvansiyonel Arıtım

2.3.1. Fiziksel Arıtma

Rafineri endüstriyel atık su arıtma ünitesine gelen yağlı endüstriyel atık su önce atık su şarj tanklarına alınmakta ve yağlı atık su arıtma sistemi (OWS – Oily Waste Sewer) diye tanımlanan arıtma sistemine ayarlanabilir/setlenebilir serbest bir akış ile gönderilmektedir. Atık su şarj tankları, yağ (hidrokarbon türevleri) ve atık suyun fiziksel faz ayrışımının yapıldığı ilk arıtma noktası olarak tanımlanmaktadır.

Şarj tanklarından sonra atık su, yine yağ ayrışımını desteklemek için eğik düzlem seperatörlerine (Tilted Plate Seperator veya Corrugated Plate Interceptor) alınmaktadır. Eğik düzlem seperatörleri içerisinde lamella olarak adlandırılan birbiri içerine geçirilmiş plakalar bulunmaktadır. Bu plakalara çarpan su ve yağ karışımının faz ayırışımı kolaylaşmakta ve yağ yüzeyden bir sıyırıcı ekipman yardımıyla alınmaktadır. (TÜPRAŞ, 2014)

2.3.2. Kimyasal Arıtma

Eğik düzlem seperatörleri ile aktif çamur havuzları arasında kimyasal arıtma işleminin gerçekleştirildiği sırasıyla koagülasyon (hızlı karıştırma) havuzu, flokülasyon (yavaş karıştırma) havuzu ve DAF (dissolved air floatation – çözünmüş hava yüzdürme) havuzları bulunmaktadır.

Koagülasyon havuzu girişinde atık suya sodyum karbonat, hidrojen peroksit (H_2O_2) ve koagülant kimyasalları; flokülasyon havuzu girişinde ise flokülant (polimer) dozlanmaktadır.

Sodyum karbonat kimyasalı, atık su pH'ının hızlı düşüşlerine karşı direnç gösteren bir tampon çözelti olmasının yanı sıra, amonyum azotu giderimini sağlayan nitrifikasyon prosesi için gerekli alkalinitenin oluşturulması amacıyla dozlanmaktadır.

H_2O_2 kimyasalı, sülfür kirleticisinin oksidasyonu ve dolayısıyla giderimi için dozlanmaktadır.

Atık su içerisine dozlanan koagülant kimyasalı ile elektriksel yük olarak nötralize edilen askıda katı haldeki kirleticilerin, polimerik yapıdaki uzun karbon zincirli flokülant kimyasalı dozajıyla floklara dönüşümü gerçekleştirilmektedir.

Atık su üreten endüstriyel tesislerinin çoğunda sedimentasyon (durultma ya da çöktürme) prosesiyle tamamlanan kimyasal arıtma, yağlı atık suların işlendiği rafineri tesislerinde flotasyon (yüzdürme) prosesi ile tamamlanmaktadır.

Kimyasal arıtma prosesiyle askıda katı madde, yağ, gres ve partiküler KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) giderimi gerçekleştirilmektedir. DAF havuzları; hava çözdürme tankında %50 servis havası ve %50 DAF ürün suyu karışımıyla elde edilen suda çözünmüş hava kullanılarak flokların yüzdürüldüğü ve sonrasında yüzeyden sıyrılarak sistemden uzaklaştırıldığı birimlerdir.

Petrol rafinerisi endüstriyel atık su arıtma ünitelerinde bulunan DAF havuzlarının saha görünümü Şekil 2.12'de gösterilmektedir. (TÜPRAŞ, 2014)



Şekil 2.12. Rafineri endüstriyel atık su arıtma tesisi DAF havuzu

2.3.3. Biyolojik Arıtma

DAF havuzlarından sonra atık su, aktif çamur havuzlarına gönderilmekte ve bakterilerin kullanıldığı aktif çamur (biyolojik arıtım) prosesi uygulanmaktadır. Aktif çamur prosesinin amacı; çözünmüş ya da partiküler organik kirleticilerin Denklem (2.6)'da gösterilen biyolojik reaksiyon sonucunda karbondioksit ve suya kadar parçalanmasını sağlamaktır.

$$\text{Organik Kirletici} + O_2 \rightarrow H_2O + CO_2 + \text{Enerji} \qquad (2.6)$$

Aktif çamur havuzlarındaki yüksek bakteri konsantrasyonu, durultucu (sedimentasyon ya da çöktürme) havuzunda çöktürülerek, arıtılmış atık suyun bakterilerden ayrıştırılması gerçekleştirilmektedir. Durultucuda durulan su fazı alıcı ortam deşarj noktasına ya da atık su geri kazanım (ileri arıtma) ünitelerine gönderilirken; durultucu tabanındaki konsantre aktif çamur akımının bir bölümü, aktif çamur havuzları girişine geri besleme akımı olarak, diğer kısmı da koyultucu havuzuna atık aktif çamur akımı olarak gönderilmektedir. (TÜPRAŞ, 2014)

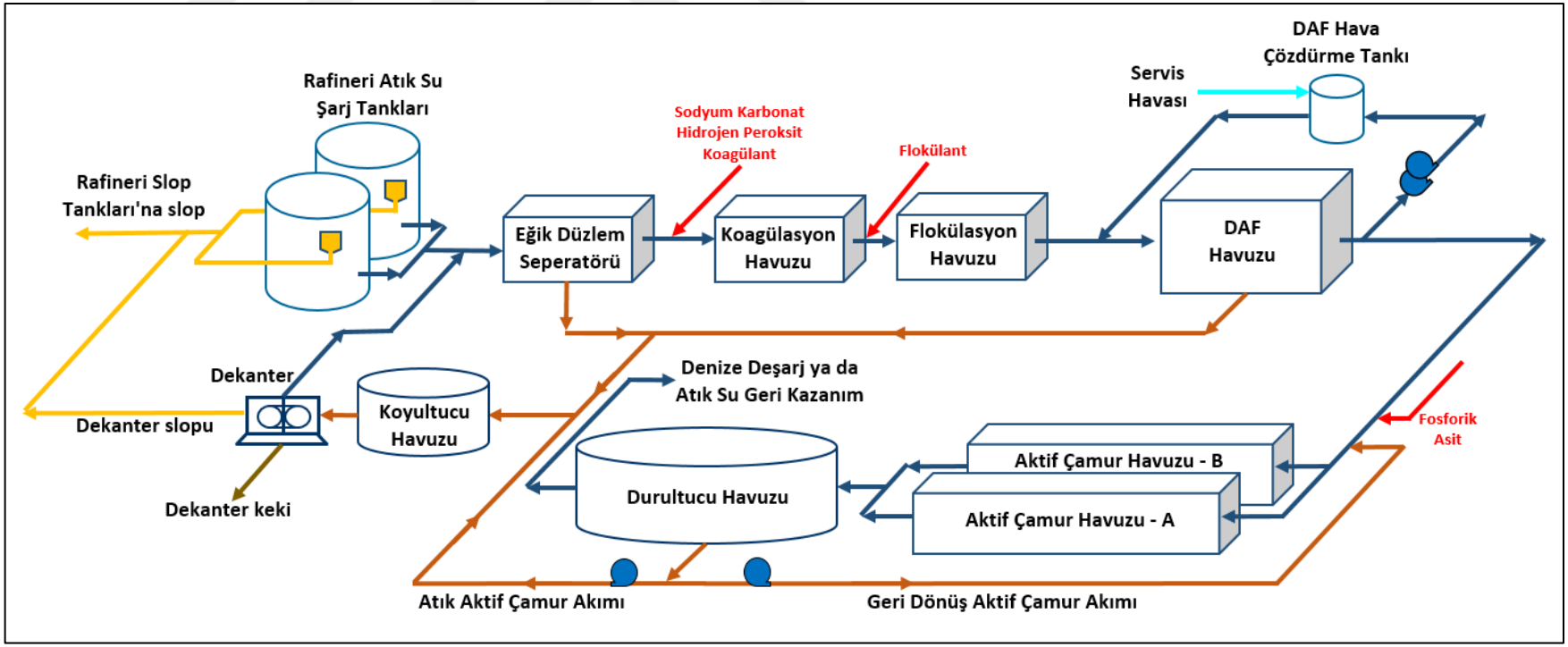
Şekil 2.13, petrol rafinerisi endüstriyel atık su arıtma tesislerindeki aktif çamur biyolojik arıtma havuzlarını ve durultucu havuzunu göstermektedir. Rafineri endüstriyel atık su arıtma tesisi kuşbaşı görünüm örneklerinden biri Şekil 2.14'te gösterilirken, tipik bir petrol rafinerisi endüstriyel atık su arıtma prosesi akım şeması Şekil 2.15'te verilmektedir.



Şekil 2.13. Rafineri endüstriyel atık su arıtma tesisi durultucu ve aktif çamur havuzları görünümü



Şekil 2.14. Rafineri endüstriyel atık su arıtma tesisi kuşbakışı görünümü



Şekil 2.15. Tipik bir petrol rafinerisi endüstriyel atık su arıtma prosesi akım şeması

2.4. Petrol Rafineri Endüstrisinde İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

İleri oksidasyon prosesleri, atıksulardaki organik kirleticilerin bozunmasında UV foton ışınımı, katalizör eklemesi, termal girdiler ve ultrases maruziyeti gibi ortam şartlarında ozon ve H_2O_2 gibi güçlü oksidanları kullanıp hidroksil radikallerinin üretimini amaçlayan bir kimyasal arıtma türüdür. (Xu ve diğ., 2007)

İleri oksidasyon prosesi, organik kirleticileri oksitlemek ve parçalamak için genel olarak hidroksil (OH•) radikalini üretip kullanmaktadır (Mota ve diğ., 2009). Hidroksil radikali 2,8 Volt'luk oksitleme potansiyeli ile ozon, H_2O_2, potasyum permanganat, klordioksit, klor ve brom kimyasallarından daha güçlü bir oksidandır ve 3,03 Volt'luk oksitleme potansiyeli olan florinin hemen altındadır. Hidroksil; kısa ömürlü, kolay üretilebilir, elektrofilik davranış gösteren, doğada kolay bulunan, son derece reaktif ve güçlü bir oksidandır. (Boczkaj ve diğ., 2017)

İleri oksidasyon prosesinde hidroksil radikalleri, çok geniş bir sınıftaki kompleks ve uzun organik kirleticiler ile reaksiyona girerek daha kısa ve basit organik bileşikler oluşturmaktadır. Bu organik kirletici oksidasyonu ile; su (H_2O), karbondioksit (CO_2) ve inorganik tuzlara kadar parçalanma gerçekleşebilir ve buna mineralizasyon denmektedir. (Poyatos ve diğ., 2010)

Hidroksil radikalinin mineralizasyon reaksiyonu Denklem (2.7)'de verilmiştir.

$$\text{Kompleks organik bileşikler} + OH\bullet \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{inorganik iyonlar} \qquad (2.7)$$

Tablo 2.1. Bazı oksidanların oksitleme potansiyelleri

Oksidan	Oksitleme Potansiyeli (V)
Florin (F_2)	3,03
Hidroksil Radikali (OH•)	2,80
Ozon (O_3)	2,07
Hidrojen Peroksit (H_2O_2)	1,77
Potasyum Permanganat ($KMnO_4$)	1,67
Klordioksit (ClO_2)	1,50
Klor (Cl_2)	1,36
Brom (Br_2)	1,09

İleri oksidasyon proseslerinin konvansiyonel arıtma metotlarıyla kıyaslandığında avantajlı olduğu noktalar bulunmaktadır. Bunlar arasında organiklerin su (H_2O) ve karbondioksite (CO_2) dönüşümü/mineralizasyonu, çamur oluşturmama, biyolojik arıtılabilirliği olmayan dirençli kirleticilerin arıtımı ve ppb mertebesine kadar yüksek arıtım verimi bulunmaktadır. İleri oksidasyonun dezavantajları ise ekstra kimyasal proses emniyeti ihtiyacı, yüksek enerji tüketimi ve işletme maliyetidir. Bu sebeple dirençli organik kirleticilerin biyolojik arıtımdan önceki ön arıtımında kullanılması değerlendirilmelidir. Farklı oksidan türlerinin oksitleme potansiyelleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Petrol rafineri atıksularında ileri oksidasyon prosesi ile KOİ, TOK, fenol gibi kirleticilerin arıtımı üzerine çok sayıda çalışma yapılmış ve örnek olabilecek düzeyde iyi sonuçlar alınmıştır (Fakhru'l-Razi ve diğ., 2009; Diya'uddeen ve diğ., 2011; Yu ve diğ., 2017; Moreira ve diğ., 2020).

2.4.1. UV/Oksidasyon Prosesleri

Hidroksil radikalleri organik kirleticilerin parçalanmasında ve arıtma veriminde H_2O_2, ozon ve UV ışını ile kıyaslandığında daha az seçicidir ve hız sabiti büyüktür. Bu prosesler ileri oksidasyon prosesleri olarak tanımlanmaktadır. Hidroksil radikallarinin oluşma hızını arttırmak için UV ışığı kullanılırsa da UV/Oksidasyon prosesleri olarak bilinmektedir. (Topudurti ve diğ., 1993)

UV/Oksidasyon teknolojileri; ozon ve H_2O_2 gibi oksidanlarla UV ışığı altında homojen bir ortamda ya da titanyum dioksit gibi yarı iletken maddelerle UV ışığı altında heterojen bir ortamda gerçekleşebilmektedir. Oksidasyon tepkimeleri UV/H_2O_2 etkileşimi ile ya da UV/O_3 etkileşimi ile gerçekleşiyorsa homojen prosesler; yarı iletken maddelerin fotolizi ile gerçekleşiyorsa heterojen prosesler olarak tanımlanmaktadır. (Sun ve diğ., 1993)

2.4.1.1. Heterojen Prosesler

Atık su içerisindeki dirençli organik kirleticiler, yarı iletken maddelerin bulunduğu heterojen bir ortamda ve UV ışığı altında fotokatalitik olarak parçalanabilmektedir. Yarı iletken partiküllerin atık su içerisinde askında kalması ve süspansiyon oluşturması proses

tipini heterojen yaparken; organiklerin bozunma şeklini de fotokatalitik yapmaktadır. Homojen proseslerde olduğu gibi fotokatalitik hetorojen proseslerde de organik parçalanmayı sağlayan oksidan hidroksil radikalidir. (Bahnemann ve diğ., 1991)

Yarı iletkenler, genellikle metal oksitlerdir. Fe_2O_3, $SrTiO_3$, WO_3, ZnO, CdS, V_2O_5, ZnO, TiO_2 vb. yarı iletken maddeler; alifatik aromatikler gibi biyolojik arıtıma karşı dirençli kirleticlerin fotokatalitik parçalanmasında görev yapabilmiştir (Ha, 1996) Bütün bu yarı iletken metal oksitlerin arasında TiO_2; daha yüksek pH toleransı ya da pH çalışma aralığı, fotokorozyona karşı direnç gösterebilme derecesi, piyasada bulunabilirlik/erişilebilirlik, fotokatalitik aktivite verimi ve maliyet açılarından en uygun yarı iletken olarak belirlenmiştir. (Mehos ve Turchi, 1993; Alfano ve diğ., 1997; Ala'a ve Khraisheh, 2015) Heterojen fotokatalitik bozunma prensibi, 400 nm'lik dalgaboyundan düşük UV ışını fotonlarının yarı iletken madde tarafından adsorplanması, Denklem (2.8)'de görüldüğü gibi yarı iletkenin aktifleşmesi ve elektron-boşluk ($e^- - h^+$) çiftlerinin oluşmasına dayanmaktadır. (Goslich ve diğ., 1997; Mota ve diğ., 2009)

$$TiO_2 \rightarrow TiO_2 (e^-_{İB} + h^+_{VB}) \quad (2.8)$$

TiO_2 ile fotokatalitik parçalanma; sulu ortama dozlanıp askıda kalacak (süspanse) şekilde ve destek bir malzeme ile sabit bir şekilde (kum, aktif karbon, kuvars, cam) uygulanabilmektedir. Her ne kadar süspanse TiO_2 kullanımı daha verimli gibi görünse de işletme kolaylığı ve uygulanabilirlik açısından destek bir malzeme ile sabit olarak kullanılan TiO_2'nin daha iyi bir alternatif olduğu söylenebilmektedir (Haarstick, 1996). Oksidan kullanımı (H_2O_2, O_3 vb.), pH gibi işletim koşullarının değişimi, yenilikçi reaktör dizaynı ve fotokatalitik modifikasyonlar ile fotokatalitik oksidasyon proseslerinin verimi arttırılabilir ve bu konuda da bilimsel çalışmalar yürütülmektedir. (Manilal, 1992)

Mota ve arkadaşlarının 2009 yılındaki çalışmasında belirttiği gibi 1980'lerin ilk yıllarında başlayan heterojen fotokatalitik oksidasyon çalışmaları, günümüze kadar birçok çalışmaya konu olmuş ve ileri oksidasyon prosesleri arasında çokça tercih edilen bir arıtma prosesi olarak yerini almıştır. (Fujishima ve diğ., 2007; Kositzi ve diğ., 2004; McLoughlin ve diğ., 2004; Malato ve diğ., 2002; Salah ve diğ., 2004) Khan ve arkadaşları (2015) ise, TiO2 ve ZnO yarı iletkenlerini kullanarak petrol rafinerisi atıksularında

heterojen fotokatalitik bozunma prosesini uygulamış ve biyolojik arıtılabilirliği bulunmayan dirençli kirleticilerin arıtımını sağlamıştır.

2.4.1.2. Homojen Prosesler

1) UV Radyasyonu/Hidrojen Peroksit (UV/H_2O_2) Prosesi

H2O2 atıksu içerisinde düşük konsatrasyonlardaki kirleticilerin gideriminde dahi etkinlik gösterebilen güçlü bir oksidandır (Neyens ve Baeyens, 2003). Ancak tek başına H_2O_2, düşük reaksiyon hızına sahip kompleks ve dirençli kirleticilerin gideriminde yeterli olamayabilir. Bir katalizör ya da UV ışını gibi bir enerji kaynağı ile desteklenirse H_2O_2'nin hidroksil üretim kapasitesi ve oksidasyon etkinliği arttıtılabilir. (Mota ve diğ., 2009)

UV ışığı, güçlü bir oksidan olan H2O2'yi parçalar ve parçalanma sonucunda çok daha güçlü ve yüksek enerjili radikaller oluşmaktadır. UV ışığı, H2O2'yi fotokimyasal olarak kararsızlaştırmaktadır. H2O2'nin UV ışığına maruz bırakılması, çok geniş bir aralıkta kirletici ile tepkimeye girebilen ve son derece reaktif bir oksidan olan hidroksil radikallerini (OH•) açığa çıkarmaktadır. (Prat ve diğ., 1988; Draper ve diğ., 1984) H2O2'nin UV ışınlamasını en fazla absorbe edebilmesi için sağlanması gereken foton dalga boyu 220 nm civarındadır. Hidroksil radikallerini (OH•) meydana getiren H_2O_2'nin UV ışını ile fotoliz reaksiyonu Denklem (2.9)'da gösterilmektedir.

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ OH\bullet \qquad (2.9)$$

Yapılan birçok bilimsel çalışma, H_2O_2'nin başlangıç konsantrasyonundaki artışın bir noktaya kadar atıksudaki kirleticilerin giderimine destek olduğu ve arıtım verimini arttırdığını; belirli bir limit değerinden sonra ise arıtım verimini düşürdüğünü göstermektedir. (López ve diğ., 2000; Cisneros ve diğ., 2002; Lunar ve diğ., 2000; Zhao ve diğ., 2004) Lopez ve çalışma arkadaşları, UV/H_2O_2 proses verimindeki bu düşüşü hidroksil radikallerinin atıksudaki fazla H_2O_2 ile tepkimeye girmesine bağlamışlardır.

UV/H_2O_2 prosesinin avantajları; H_2O_2'nin suda çözünür olması, kütle transfer limitinin olmaması ve arıtımdan sonra seperasyon prosesine ihtiyaç duyulmaması olarak sıralanabilmektedir (Gogate and Pandit, 2004b; Litter, 2005). UV/H_2O_2 prosesinde çamur

oluşumu söz konusu değildir ve parçalanmış organikler insan sağlığına ve çevreye genellikle daha az toksiktir. (Moreira ve diğ., 2020)

2) UV Radyasyonu/Ozon (UV/O_3) Prosesi

Ozonun kullanım alanları klorlu bileşik üretmemesi de göz önünde bulundurulduğunda son yıllarda özellikle içme suyu arıtımında artmıştır. Ancak yine de ozon üretimi için gereken yüksek enerji ihtiyacı sebebiyle ozon ile atıksu arıtımı limitlidir. Ozon, yüksek oksidasyon potansiyeline (2,07V) sahiptir ve atıksu içerisindeki organik substratlarla yavaş ve direkt olarak tepkimeye girer, substratların parçalanmasını sağlar. Ozon kullanımının ileri oksidasyon prosesi olarak tanımlanabilmesi için ozonun hidroksil radikalleri üretmek üzere UV ışını gibi bir dış enerji ile bozunması gerekmektedir (Augugliaro ve diğ., 2006).

Ozonun atıksuda UV ışınlarıyla fotoliz reaksiyonaları sonucunda H_2O_2 açığa çıkmaktadır. Hidroksil radikallerinin üretimi; açığa çıkan H_2O_2'nin fotoliz tepkimesi ya da H_2O_2'nin ozonla tepkimeye girmesi sonucunda gerçekleşebilmektedir. Ozonun UV ışınlarıyla tepkimesi, sinerjik bir hidroksil radikali üretimini tetiklemektedir (Agustina ve diğ., 2005). UV/O_3 prosesinde üretilen hidroksil radikali, UV/H_2O_2 prosesinde üretilen hidroksil radikaline göre daha fazladır. Başka bir deyişle, ozonun fotoliz reaksiyonu, H_2O_2'nin fotoliz reaksiyonuna göre daha iyi bir organik kirletici arıtım performansı ortaya koymaktadır. Ozon fotoliz reaksiyonları Denklem (2.10), (2.11) ve (2.12)'de sırasıyla gösterilmektedir.

$$O_3 + h\nu + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (2.10)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ OH\bullet \quad (2.11)$$

$$H_2O_2 + 2\ O_3 \rightarrow 2\ OH\bullet + 3\ O_2 \quad (2.12)$$

2.4.2. Fenton Prosesi

Fenton, H_2O_2'nin asidik bir ortamda +2 değerlikli demir (Fe^{+2}) katalizörlüğünde hidroksil (OH•) radikalleri oluşturarak atık su içerisindeki kompleks ve toksik organik kirleticileri parçaladığı bir oksidasyon prosesidir. (Kitiş ve diğ., 1999) Fenton reaktifi (fenton's

reagent); H_2O_2 ve ferrus (Fe^{+2}) iyonlarının karışımı ile oluşan bir sulu çözeltidir. Fenton reaktifi her ne kadar 1894 yılında Henry John Horstman Fenton tarafından keşfedilmiş olsa da bir ileri oksidasyon prosesi olarak toksik organik kirleticilerin arıtımında kullanılması uygulamaları 1960'lı yıllarda başlamıştır. (Huang ve diğ., 1993; Neyens ve Baeyens, 2003)

Güçlü bir oksidan olmasına rağmen H_2O_2'nin de parçalayamadığı atık su içerisindeki kararlı ve kompleks organik kirleticiler söz konusu olabilir. Bu sebeple tek başına H_2O_2 oksidasyonu yerine, asidik ortamda +2 değerlikli demir (Fe^{+2}) iyonunun H_2O_2'yi ayrıştırıp kataliz ettiği ve hidroksil (OH•) radikallerini oluşturduğu fenton prosesi; atık sulardaki dirençli ve biyolojik parçalanabilirliği düşük olan organik kirleticilerin giderimi için daha etkili bir oksidasyon prosesi olarak kabul edilmektedir (Ribeiro ve Nunes, 2021). Fenton prosesi ile hidroksil (OH•) radikallerinin oluşum reaksiyonları Denklem (2.13) ve (2.14)'te gösterilmektedir.

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH\bullet + OH^- \quad (2.13)$$

$$OH\bullet + Fe^{+2} \rightarrow OH^- + Fe^{+3} \quad (2.14)$$

Reaksiyon sonucu ortaya çıkan ferrik iyonlar (Fe^{+3}) daha sonraki reaksiyon adımlarında H_2O_2'yi oksiti kataliz eder, su ve oksijene ayrıştırır. Ferrik iyonların (Fe^{+3}), H_2O_2 ile reaksiyonu Fenton benzeri prosesler olarak bilinmektedir ve proses reaksiyonları Denklem (2.15), (2.16), (2.17) ve (2.18)'de verilmiştir (Nam ve diğ., 2001).

$$Fe^{+3} + H_2O_2 \leftrightarrow Fe\text{-}OOH^{+2} + H^+ \quad (2.15)$$

$$Fe\text{-}OOH^{+2} \rightarrow HO_2^- + Fe^{+2} \quad (2.16)$$

$$Fe^{+2} + HO_2^- \rightarrow Fe^{+2} + O_2 + H^+ \quad (2.17)$$

$$OH^- + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + HO_2^- \quad (2.18)$$

Fenton prosesi, kendi içerisinde oksidasyona ek olarak koagülasyon da içermektedir, bu sebeple çift arıtım avantajına sahiptir. (Çatalkaya ve diğ., 2007) Fenton, ileri oksidasyon prosesleri arasında daha basit ve ekonomik olan bir arıtma prosesi olup; endüstriyel

atıksularda renk parametresinin tamamını, KOİ ve TOK parametrelerinin ise bir bölümünü gidermektedir. (Solozenko ve diğ., 1995)

Fenton prosesinin verimi; pH, demir (Fe^{+2}) iyonu konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu, sıcaklık, kirletici konsantrasyonu ve tamponlayıcı tipi gibi parametrelerden etkilenmektedir. (Mandal ve diğ., 2010; Hermosilla ve diğ., 2015; Guo ve diğ., 2018)

Dirençli organik kirleticilerin parçalanmasında pH önemli bir parametredir. (Kang ve Hwang, 2000). Literatürde şimdiye kadar yapılan laboratuvar ölçekli çalışmalarda en uygun pH değeri 3 olarak tespit edilmiştir (Neyens ve Baeyens, 2003). Yürütülen diğer çalışmalarda ise fenton prosesinin maksimum katalitik aktivitede çalıştığı pH değerinin 2.5 – 3.5 arasında olduğu belirtilmiştir (Hermosilla ve diğ., 2015; Guo ve diğ., 2018). pH'ın 3'ten düşük olduğu bir ortamda kompleks demir bileşikleri $[Fe^{+2}\ (H_2O)]^{+2}$ açığa çıkar ve bu kompleks bileşiklerin H_2O_2 ile reaksiyona girme hızları düşük olduğu için hidroksil radikali üretimi düşer. (Babuponnusami ve Muthukumar, 2014). pH'ın 4'ten büyük olduğu ortamlarda ise $Fe(OH)_3$ çökeltisi oluşur, ortamdaki Fe^{+2} konsantrasyonu düşer. Bazik ortamlarda H_2O_2'nin, H_2O ve O_2'ye ayrışımı kolaylaşır, hidroksil radikali (OH•) üretimi ve kirleticilerin bozunma hızı düşer. H_2O_2'nin kararsız yapıya geçmesi sebebiyle bazik ortamların fenton prosesinde uygulaması bulunmamaktadır (Ribeiro ve Nunes, 2021).

Organik kirleticilerin bozunma hızı demir (Fe^{+2}) iyonu ve H_2O_2 konsantrasyonu arttıkça artmakta, azaldıkça da azalmaktadır. (Kang ve Hwang, 2000; Rabelo et al., 2014; Ramos et al., 2019; Ribeiro et al., 2020a, 2020b). Ancak belirli bir seviyenin üzerindeki (Fe^{+2}) iyonu ve H_2O_2 konsantrasyonu bozunma hızını düşürmektedir. Fazla demir konsatrasyonu arıtılmış atıksuyun askıda ve çözünmüş katı miktarını, elektrik iletkenliğini arttırır ve sistemde ekstra demir çamuru oluşumuna sebep olur. Fazla H_2O_2 ise hidroksil radikalleriyle tepkimeye girip bozunma hızını düşürür ve atık su içerisindeki KOİ parametresinin yükselmesine yol açar, ayrıca fazla H_2O_2 çoğu organizma için zararlıdır. Brink et al., 2017; Guo ve diğ., 2018; He ve Zhou, 2017; Ramos ve diğ., 2019; Wang ve diğ., 2016

Fenton prosesinin arıtma verimi açısından en etkili sıcaklığı 30 ^oC olarak belirlenmiştir. (Lin ve diğ., 1997) H_2O_2'nin su ve oksijene dönüşümünün artışı sebebiyle 40 ^oC üstündeki

sıcaklıklar oksidasyon performansını düşürmektedir ve proses sıcaklığının 40 ^{o}C altına çekilmesi önerilmektedir. (Rivas ve diğ., 2001)

Fenton arıtma verimi için kirletici konsantrasyonunun düşük olması istenmektedir. Yoğun kirletici içeren endüstriyel atıksuların fenton prosesi ile arıtılabilmesi için seyreltilmesi gerekebilmektedir.

Son olarak, fentonun 3 pH'lık optimum değerini elde edebilmek için kullanılan tampon çözeltiler arasında asetat çözeltisi en yüksek; fosfat ve sülfat çözeltileri ise en düşük oksidasyon verimi sağlamaktadır. (Benitez ve diğ., 2001)

2.4.3. Foto-Fenton (FF) Prosesi

Fenton prosesinin oksitleyici gücünün UV ışınlamasıyla arttığı tespit edilmiştir. Pignatello (1992), toksik organik kirleticiler içeren atıksuların arıtımında fenton prosesine ilave olarak UV ışınlaması kullanmıştır ve bu deneme foto-Fenton prosesinin akademik çalışmaları için başlangıç noktası olmuştur. Oksitleme kapasitesini arttırmak amacıyla UV ışığı varlığında gerçekleştirilen fenton prosesine foto-Fenton (Fe^{+2}/H_2O_2 + UV) prosesi denmektedir. Foto-Fenton prosesinde hidroksil (OH•) radikallerinin oluşumunu ve UV ışınımı altında organiklerin parçalanmasını sağlayan 3 ana reaksiyon bulunmaktadır ve fenton prosesine göre daha fazla hidroksil (OH•) radikali açığa çıkmaktadır: (Ribeiro ve Nunes, 2021).

Fe^{+3}'ten Fe^{+2}'ye foto-indirgenme, yani Fe^{+2} katalizörünün yeniden oluşumu reaksiyonu Denklem (2.19)'da, H_2O_2'nin hidroksil radikaline direkt fotolizi Denklem (2.20)'de, demir karboksilatların foto-dikarboksilasyonu ise Denklem (2.21)'de gösterilmektedir.

$$Fe(OH)^{+2} + h\nu \rightarrow Fe^{+2} + OH\bullet \quad (2.19)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH\bullet \quad (2.20)$$

$$Fe^{+3}(RCO_2)^{+2} + Fe^{+2} + CO_2 + R\bullet \quad (2.21)$$

Foto-Fenton prosesinde fenton prosesine göre daha fazla açığa çıkan hidroksil (OH•) radikali atık su içerisindeki organik kirleticilerin bozunma hızını ve mineralizasyonunu (CO_2 ve H_2O'ya kadar parçalanmasını) arttırmaktadır. Fotokimyasal olarak Fe^{+2}'ye

indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{+3}'e yükseltgenen demir iyonlarının çevrimi nedeniyle foto-Fenton prosesinde daha az Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonuna ihtiyaç duyulmaktadır (Alaton ve Gürses, 2004). Ayrıca, foto-Fenton prosesinde daha az çamur oluşmaktadır (Hermosilla ve diğ., 2015; Ribeiro et al., 2020a, 2020b). Katalitik demir ihtiyacı ve çamur oluşumunun düşmesine örnek olarak; Hermosilla ve çalışma arkadaşları (2009) çöp sızıntı sularını foto-Fenton prosesi ile aynı KOİ giderim veriminde konvansiyonel fenton prosesine göre 32 kat daha az demir ve 25 kat daha az çamur ile arıtmayı başarmıştır. Foto-Fenton proses reaksiyonları sırasıyla Denklem (2.22), (2.23), (2.24), (2.25), (2.26) ve (2.27)'de gösterilmektedir.

$Fe^{+3} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{+2} + \bullet OH + H$ (Fe^{+3}'ün fotokimyasal indirgenmesi) (2.22)

$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow \bullet OH + OH^- + Fe^{+3}$ (Fenton reaksiyonu ile Fe^{+3}'e yükseltgenme) (2.23)

$Fe^{+3} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+2} + H^+ + \bullet O_2H$ (2.24)

$Fe^{+2} + \bullet OH \rightarrow Fe^{+3} + OH^-$ (2.25)

$Fe^{+2} + \bullet O_2H \rightarrow Fe^{+3} + \bullet O_2H$ (2.26)

$\bullet OH + RH \rightarrow R+$ veya $[HORH] \bullet$ (R = organik madde) (2.27)

UV radyasyonu uygulamasının dirençli organik kirleticileri parçalama kapasitesini arttırmasının sebebi, daha fazla hidroksil radikali oluşumuna olanak sağlayan Fe^{+3} iyonundan Fe^{+2} iyonuna foto parçalanma reaksiyonudur. Yaklaşık 400 nm dalga boyu ışık uygulanarak işletilen bir foto-Fenton prosesinin, diğer ileri oksidasyon proseslerine göre daha az enerji tükettiği tespit edilmiştir. (Perez ve diğ., 2002a; Demirci, 2007)

Foto-Fenton prosesi; pH toleransı açısından fenton prosesine karşı dezavantajlı konumdadır, pH esnekliği düşüktür. Bir başka deyişle, foto-Fenton prosesi fenton prosesine karşı daha dar bir asidik pH aralığında yüksek verim sağlamaktadır. (Çatalkaya ve diğ., 2007; Jamil ve diğ., 2011)

Foto-Fenton prosesinin verimi; pH, Fe^{+2} iyonu konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu, sıcaklık, kirletici konsantrasyonu ve tamponlayıcı tipine ek olarak Fe^{+3} konsantrasyonuna da bağlıdır. Yüksek Fe^{+3} konsantrasyonu atık suya kiremit rengi vermekte ve foto-Fenton

prosesi için gerekli olan UV ışığı adsorpsiyonunu engellemektedir. Foto-Fenton prosesinin en büyük dezavantajları ise kompleks proses tasarımı, UV reaktörlerinin yüksek ilk yatırım maliyeti, yapay UV ışığı kaynaklarının düşük yaşam ömrü, yüksek enerji tüketimi ve güneş ışınlarının sınırlı ve değişken kullanılabilirliği şeklinde sıralanabilmektedir. (Belalc´azar-Saldarriaga et al., 2018; Duran ´ et al., 2012; Zhang et al., 2019)

Fenol içeren birçok atıksu türünde ve özellikle petrol rafinerisi atıksularında fenton ve fotofenton ileri oksidasyon prosesleri ile TOK, KOİ ve fenol giderimi üzerine bilimsel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Fenol içerikli reçine üretim tesisi atıksularında fenton, solar-fenton ve UV-fenton (foto-Fenton) prosesleri ile yapılan çalışmada fenol için maksimum mineralizasyon verimliliği araştırılmış ve sırasıyla %41, %96 ve %97 bulunmuştur. (Kavitha ve Palanivelu, 2004)

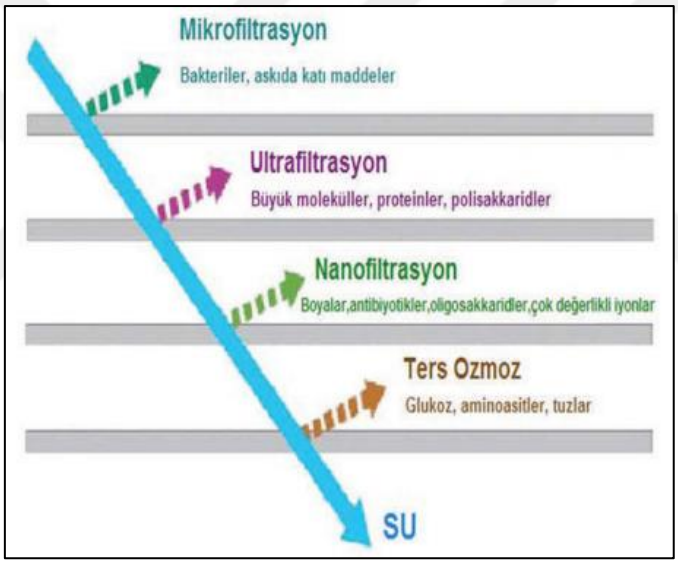
Başka bir çalışmada ise gerçek bir rafineri atık suyunun solar fenton prosesi ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. 694,7 mg/L H_2O_2, 67,3 mg/L demir tuzu ve 3,2'lik çözelti pH'ı optimum çalışma koşulları olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında, 180 dakikalık güneş ışığı maruziyetinden sonra KOİ ve TOK parametreleri giderim verimleri sırasıyla %79,6 ve %73,2 olarak tespit edilmiştir. (Pourehie ve Saien, 2020)

Yine bir diğer çalışmada hidrokarbon içeren petrol rafinerisi atıksularının foto-Fenton prosesi ile arıtılması için bir dizi laboratuvar çalışmaları yürütülmüştür. Rafineri atıksularındaki organik kirleticilerin bozunma hızını ve KOİ giderimini maksimize edebilmek için optimum Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonu ve pH koşulları sağlanmıştır. Laboratuvar ölçekli deney sonuçları, foto-Fenton prosesinin hidrokarbon içeren rafineri atık sularının arıtımında etkili olduğunu göstermiştir. 1.5 saatlik reaksiyon süresi sonucunda %50 KOİ giderimi elde edilmiştir. (Tony ve diğ., 2012)

Dirençli organik kirleticiler içeren petrol rafinerisi atıksularında fenton arıtma prosesi ile TOK, KOİ ve fenol giderimi ile biyobozunurluk artış miktarı araştırması yapılmıştır. Fenton prosesinin optimum koşulları $[H_2O_2]/[KOİ] = 6$, $[H_2O_2]/[Fe] = 10$ ve pH = 3.0 olarak belirlenmiştir. Çalışma sonucunda %76,5 KOİ, %45 TOK ve %96 fenol giderimi sağlanmış, ayrıca %37 biyobozunurluk artışı elde edilmiştir. (Diya'uddeen ve diğ., 2015)

2.5. Petrol Rafineri Endüstrisinde Basınç Sürücülü Membran Prosesleri

Membranlar iki ya da daha fazla fazı birbirinden ayırmak için kullanılan seçici geçirgen karaktere sahip malzmelerdir. Membran içerisinden bir geçiş sağlanabilmesi için dışarıdan bir enerji kaynağı, bir sürücü gücün uygulanması gerekmektedir. Bu sürücü güçler; basınç farkı, konsantrasyon farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkı olabilir. En yaygın olarak kullanılan sürücü güç, basınç farkıdır. Gözenek çapı baz alındığında basınç sürücülü membran prosesleri mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO, TO) olmak üzere 4 ana başlık altında toplanmaktadır. Basınç sürücülü membran türleri ve filtrelediği maddeler Şekil 2.16'da gösterilmektedir.



Şekil 2.16. Basınç sürücülü membran türleri

Son yıllarda petrol ve gaz endüstrisinde yağlı atıksuların arıtımı için membran teknolojilerinin kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır (Ahmad ve diğ., 2020).

2.5.1. Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon, 0,05 µm – 1.0 µm arasında değişen gözenek çaplarına sahip, sıvı ve gazlarda askıda katı, askıda yağ ve kolloid partiküllerin giderimini sağlayan basınç sürücülü bir membran prosesidir (Mulder ve Mulder, 1996). Mikrofiltrasyon, 0.1 – 10 µm arasındaki partikülleri, 15 – 60 psi gibi nispeten düşük basınçlarda ayırma yeteneğine sahiptir. Atık sulardan kolloidler, yağ molekülleri, bazı mikroorganizmalar, silt ve alg

gibi kirleticilerin giderimi sağlanır. Konvansiyonel filtreler ile ultrafiltrasyon arasında bir gözenek çapı dağılımına sahip olan mikrofiltrasyon membranları; ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz gibi membran proseslerinin performansını arttırmak için ön arıtımında kullanılabilmektedir. Genellikle borusal ya da kapiler membran modüllerinin kullanıldığı mikrofiltrasyon prosesinin çalışma prensibi; membran gözenek çapından büyük partiküllerin basınç farkı prensibi ile ayrılmasıdır (Aslan, 2016). Birçok malzemeden mikrofiltrasyon membranları yapılabilmesine karşın polimer ve seramik malzemeler en yaygınlarıdır. Polimerik membranlar ise suya olan ilgilerine göre hidrofilik ve hidrofobik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Hidrofobik polimerik membranlar; politetrafloroetilen (PTFE, teflon), polivinildinflorid (PVDF), polipropilen (PP) ve poliakrilonitril (PAN) gibi malzemelerden üretilmektedir. Hidrofilik polimerik membranlar; selüloz asetat (CA), polikarbonat (PC), polisülfan/polietersülfan (PS/PES) ve poliamid (PA) malzemerdir. Seramik membranlar ise alüminyum oksit (Al_2O_3) ve zirkonyum dioksit (ZrO_2) malzemelerden yapılmaktadır (Mulder ve Mulder, 1996).

1990'ların başında İngiltere Keldgate'te belediye yüzey sularının arıtımı için mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranlarından oluşan ilk MF/UF tesisi kurulmuştur. Tesis görüntüsü Şekil 2.17'de gösterilmektedir (Baker, 2012).



Şekil 2.17. İngiltere Keldgate'te tesis edilen ilk kapiler hollow fiber MF/UF tesisi (Baker, 2012)

Polimerik ve seramik microfiltrasyon membranları, petrol rafineri atıksularında yaygın olarak kullanılmaktadır (Li ve Lee, 2009; Cui ve diğ., 2008). Seramik ve PAN malzeme

mikrofiltrasyon membranları ile yağ-su ayrımını konu olan ilk çalışma, Mulder tarafından 1996 yılında yürütülmüştür. 0,8 ve 0,2 μm'lik seramik ve 0,1 μm PAN mikrofiltrasyon malzmeleri kullanılarak 250 – 1000 mg/L arasında yağ içeriklerine sahip rafineri atıksuları üzerinde yapılan çalışmalarda 6 mg/L'den düşük yağ değerine sahip permeat elde edilmiştir (Mueller ve diğ., 1997).

Başka bir bilimsel çalışmada, 0.1 μm ticari karışım selüloz ester mikrofiltrasyon membranı rafineri atıksuyunun arıtımında kullanılmıştır. Mikrofiltrasyon prosesi ile rafineri atıksuyunda %35 KOİ, %25 TOK, %92 yağ ve gres ve %35 fenol giderimi elde edilmiştir (Campos ve diğ., 2002).

Tübülar seramik (alüminyum dioksit, Al_2O_3) mikrofiltrasyon membranları Tahran Rafinerisi atıksularının arıtımı için kullanılmış ve permeat suyunda 4 mg/L'lik yağ ve gres değeri elde edilerek ulusal yasal mevzuat limitlerinin altına düşülmüştür (Abadi ve diğ., 2011).

Hidrofilik ve oleofobik PVDF hollow fiber mikrofiltrasyon membranlarının kullanıldığı bir başka yağ-su ayrımı çalışmasında %98'in üzerinde hekzan yağı (sudaki hekzan) ve %99'un üzerinde ham petrol yağı (sudaki ham petrol) giderimi sağlanmıştır (Zhu ve diğ., 2014).

2.5.2. Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon, 1 nm – 50 nm arasında değişen gözenek çaplarına sahip, mikropartiküllerin giderimini sağlayan basınç sürücülü bir membran prosesidir (Mulder ve Mulder, 1996). Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon işletme açısından benzer proseslerdir, aralarındaki fark membran gözenek çaplarıdır. Ultrafiltrasyon membranları, yaklaşık 50 nm'den büyük makromoleküllerin, kolloidal partiküllerin ve mikroorganizmaların filtrasyonunda ve dispersiyonların ayrımında kullanılmaktadır. 30-80 psi basınç altında çalışmaktadır. Çoğunlukla borusal, kapiler ve spiral sarım modülleri tercih edilmektedir. Kolloidal partiküllerin ultrafiltrasyon membran yüzeyinde tutulma dereceleri, moleküler ağırlık engelleme sınırı (MWCO, molecular weight cut-off) diye bilinen bir parametre ile belirtilmektedir. MWCO değerleri 1000 – 1000000 arasında değişen maddeler UF membranlarında tutulurken daha düşük MWCO değerine sahip

partiküller membrandan geçebilirler. Ultrafiltrasyon prosesinin amacı; membran gözeneklerinde tutulan partiküllerin konsantre edilmesi ya da membran gözeneklerinden geçen akışkanın saflaştırılması olabilmektedir (Aslan, 2016).

Ticari olarak en yaygın olarak kullanılan polimerik membran malzemeleri; polisülfan (PS), polietersülfan (PES), polivinildin florid (PVDF), selüloz asetat (CA), polietilen (PE), poliakrilonitril (PAN), polivinilklorid (PVC) ve poliamit (PA)'tir. Polimerik membranlara ek olarak günümüzde seramik membran malzemeleri de geliştirilmiştir (Ahmad ve diğ., 2020).

Ultrafiltrasyon membranları atıksulardan makromolekül, kolloid, yağ, mikroorganizma ve virüs gibi kirleticilerin gideriminde; meyve suyu, süt, peynir, peynir altı suyu üretiminde; ilaç, kağıt, gıda ve boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Ayrıca evsel ve endüstriyel atıksularının geri kazanımını yapan tesislerde ve deselinasyon tesislerinde ters osmoz (RO, TO) membranlarına ön arıtmasında kullanılmaktadır. Uygulamada kapiler, borusal ve spiral sarım modüller tercih edilmektedir (Cheremisinoff, 2021).

Ultrafiltrasyon membranlarında membran yüzeyindeki birikintileri temizleyerek tıkanıklığı gidermek için besleme suyu karakterizasyonuna göre 30-60 dakika arasında kendi ürün suyu ile ters yıkama ve 6-18 saat arasında da kimyasal kullanılarak ters yıkama (CEB, Chemically Enhanced Backwash) gerçekleştirilmektedir. Kimyasallı ters yıkama operasyonunda sodyum hidroksit (NaOH), sodyum hipoklorit (NaOCl) ve hidroklorik asit (HCl) gibi kimyasallar kullanılmaktadır. Ultrafiltrasyon membranlarının kendi ürün suyu ile kimyasal kullanılarak yapılan ters yıkama işlemlerinde tıkanıklıkları giderilmez ve fark basınçları düşürülemez ise CIP (Clean In Place) adı verilen bir yıkama türü uygulanmaktadır. CIP yıkama uygulanacak ultrafiltrasyon membran serilerinin üretim modundan çıkarılıp CIP yıkama sistemine bağlantı operasyonlarının gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Tıkanıklığın türüne göre CIP yıkama işleminde farklı alkali, asidik, deterjan ve şelat bazlı kimyasallar kullanılmaktadır (Baker, 2012).

İlk membran bazlı petrol rafinerisi atıksu arıtma tesisi 2012 yılında General Electric (GE) firması tarafından kurulmuş ve işletilmiştir. Batı Hint Adaları'ndaki Trinidad & Tobago Ltd (PETROTRIN) petrol şirketi bu atıksu arıtma tesisinde ultrafiltrasyon ve ters osmoz membranları kullanmıştır (Jafarinejad ve Jiang, 2019).

Ultrafiltrasyon membran prosesi özellikle yağlı suların arıtımında yüksek arıtma verimi sebebiyle diğer konvansiyonel arıtma metotlarından öne çıkmaktadır. Yapılan karşılaştırma çalışmasında mikrofiltrasyonun %97-99 aralığında yağ giderimi sağladığı, ultrafiltasyonun ise 1 mg/L'den düşük yağ içeriğine sahip ürün suyu elde ettiği tespit edilmiştir (Ahmad ve diğ., 2020).

Lab ölçekli polietersülfan asimetrik ultrafiltrasyon membranı ile petrol atıksuyu üzerinde yürütülen başka bir çalışmada %96,3 TOK, %83,1 KOİ, %99,3 bulanıklık ve %99,7 yağ ve giderimi gerçekleştirilmiş, AKM'nin ise tamamı giderilmiştir. Ayrıca bu çalışmada arıtılmış suyun, Tahran Petrol Rafinerisi'nin soğutma kulesi besleme suyundan daha kaliteli olduğu belirtilmiştir (Salahi ve diğ., 2015; Munirasu ve diğ., 2016).

Döner diskli seramik ultrafiltrasyon membranı ile yürütülen bir diğer çalışmada petrol atıksuyunda %99'un üzerinde yağ, %98'in üzerinde TOK giderimi elde edilmiştir (Ebrahimi ve diğ., 2013; Munirasu ve diğ., 2016).

2.5.3. Nanofiltrasyon (NF)

Ultrafiltrasyon ve ters osmoz membranlarının gözenek büyüklükleri arasında ve yaklaşık 1 nm -5 nm aralığında gözenek büyüklüğüne sahip membranlardır. MWCO değeri 200'den büyü olan moleküllerin (glikoz, laktoz, sukroz, vb.) filtrelenmesinde kullanılmaktadır. Nanofiltrasyon membranı, şeker ve divalent tuzları ($CaCO_3$, $MgSO_4$, $CaSO_4$ vb.) gözeneklerinde tutabilme yeteneğine sahiptir ancak monovalent tuzları (NaCl) gözeneklerinde tutamamaktadır. Nanofiltrasyon prosesinin divalent katyonları giderme oranı %33 ile %94 arasında değişirken; monovalent iyonları giderme oranı %3 ile %77 arasında değişmektedir. (Munirasu ve diğ., 2016)

Polisülfan (PS) ve Poliamit (PA) gibi polimerik malzemelerden üretilen nanofiltrasyon membranları hem değerli materyallerin filtrelenerek geri kazanılması hem de istenmeyen materyallerin filtrelenerek akışkanın saflaştırılmasında kullanılabilmektedir. Nanofiltrasyon membranları, gözenek büyüklüğünde olduğu gibi çalışma basınçlarında da ultrafiltrasyon ve ters osmoz çalışma basınçları arasında bir değerde işletilmektedir. Nanofiltrasyon membranları; gıda, tekstil, ilaç, metal endüstrilerinde, atıksu ve sularda

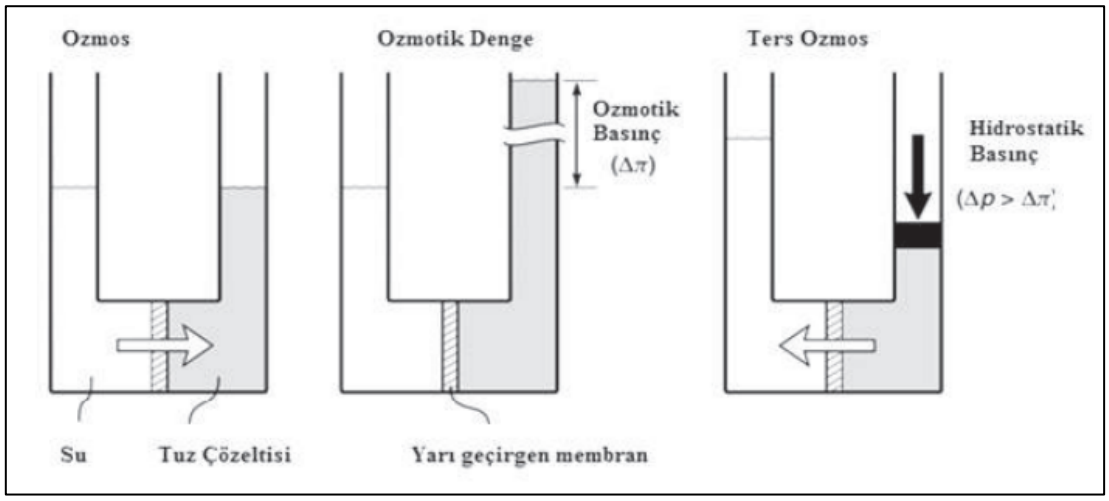
tat, koku, renk, bulanıklık ve TOK gibi kirletici parametrelerin giderilmesinde, sertlik yapan iyonların uzaklaştırılarak su yumuşatma proseslerinde kullanılmaktadır.

Tayvan'da içme suyu temininde kullanılan bir göldeki sertlik, tat ve koku problemi nanofiltrasyon membran uygulaması ile çözülmüştür. (Aslan, 2016)

2000 mg/L'lik bir tuz çözeltisi 5 bar basınçta nanofiltrasyon membranları ile arıtılmış ve %60 sodyum klorür, %80 kalsiyum bikarbonat ve %98 magnezyum sülfat giderim verimlerine ulaşılmıştır. (Aslan, 2016)

2.5.4. Ters Osmoz (TO)

İlk keşfedildiği dönemlerde hiperfiltrasyon olarak da adlandırılan ters osmoz membranlarının gözenek çapı 0.1 nm – 1 nm arasındadır. Basınç sürücülü membranlar arasında gözenek çapı en düşük membran türüdür. Osmoz, suyun az yoğun ortamdan çok yoğun ortama enerji harcanmadan doğal yolla geçişidir. Ters osmoz ise çok yoğun ortama basınç uygulanarak suyun çok yoğun ortamdan az yoğun ortama geçişinin sağlanması, doğal akış yönünün basınç faktörüyle tersine çevrilmesi prosesidir. Osmoz ve ters osmoz çalışma prensipleri Şekil 2.18'de gösterilmektedir.



Şekil 2.18. Osmoz ve ters osmoz prensipleri (Aslan, 2016)

Ticari olarak farklı endüstrilerde kullanılmak üzere geliştirilen ters osmoz membranlarının çalışma basıncı 8 bar ile 100 bar arasında değişmektedir. Ters osmoz membranlarında çözünmüş organik ve inorganik tüm partiküllerin membran yüzeyinde

tutulması sağlanmaktadır. Ters osmoz membran malzemeleri arasında selüloz asetat (CA), poliamit (PA), polisülfan (PS), polieter sülfan (PES), polivinilklorür (PVC) ve polivinilidin florür (PVDF) yer almaktadır. Modül türü spiral sarım, tübüler, hollow fiber ve çerçeve olabilir ancak endüstride en yaygın kullanılan türü spiral sarımdır.



Şekil 2.19. Abu Dabi ters osmoz deselinasyon tesisi (Aslan, 2016)

Birleşik Arap Emirlikleri'nin başkenti Abu Dabi'deki bir ters osmoz deselinasyon tesisi örneği Şekil 2.19'da gösterilmektetir.

Ters osmoz membranları yaygın olarak deniz suyunun deselinasyonu (tuzsuzlaştırılması), içme suyu arıtımı, endüstriyel proses suyu yumuşatma, mineral giderme, buhar üretimi için kazan besleme suyu üretimi proseslerinde kullanılmaktadır. Ters osmoz membranlarının tekstil, gıda, kağıt, metal, petrol rafineri, tarım ve alkol üretim endüstrilerinde kullanım alanı bulunmaktadır.

Atık su arıtma ya da atık su geri kazanım tesislerinde kullanılan ters osmoz membranlarının belirli bir filtrasyon süresi sonunda tıkanması söz konusudur ve bu durumda CIP (Clean In Place) adı verilen bir yıkama türü uygulanmaktadır. CIP yıkama uygulanacak ultrafiltrasyon membran serilerinin üretim modundan çıkarılıp CIP yıkama sistemine bağlantı operasyonlarının gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Tıkanıklığın

türüne göre CIP yıkama işleminde farklı alkali, asidik, deterjan ve şelat bazlı kimyasallar kullanılmaktadır. (Baker, 2012) Hidroklorik asit, sitrik asit, okzalik asit ve askorbik asit gibi kimyasallar metal oksit ve kireç tıkanıklıklarının giderimi için kullanılırken; sodyum hidroksit, sodyum edta ve deterjan formüllü kimyasallar da mikroorganizma, kolloidal partiküller, yağ ve organik kirleticilerin temizlenmesi için kullanılmaktadır.

Ön arıtımdan geçmiş bir petrol atıksuyunun 7.36'lık optimum pH koşullarında ters osmoz prosesi ile arıtılması sonucunda %85,8 sertlik, %66,6 KOİ ve %93,8 bulanıklık giderimi sağladığı tespit edilmiştir. (Zhao ve diğ., 2014)

Biyolojik olarak ön arıtırımdan geçirilmiş Tahran Rafinerisi atıksuyunun ters osmoz membran prosesi kullanılarak yapılan saflaştırma işlemi sonucunda %100 yağ ve gres, %98 TOK, %95 TÇK ve %100 bulanıklık giderimi elde edilmiştir. (Salahi ve diğ., 2012)

Meksika'daki PEMEX Rafinerisi'nin atıksularının rafineri proses suyu ihityacı için geri kazanımında ultrafiltrasyon ve ters osmoz membranları kullanılmaktadır. Hindistan'daki Mangalore Rafineri ve Petrokimya Tesisinde de aynı şekilde proses suyu ihtiyacının bir bölümü ultrafiltrasyon ve ters osmoz membran sistemlerinden elde edilmektedir. (Jafarinejad ve Jiang, 2019

Türkiye'deki TÜPRAŞ İzmit ve İzmir Rafinerileri'nde de evsel ve endüstriyel atıksuların ultrafiltrasyon ve ters osmoz membranları ile geri kazanımı sağlanarak yangın suyu, soğutma suyu, servis suyu ve buhar üretimi için demineralize su üretilmektedir.

2.6. Petrol Rafineri Endüstrisinde Elektrokimyasal Arıtma Prosesleri

Son 20 yılda verimli sonuçlar elde edildiği için elektrodipozisyon (ED), elektrokoagülasyon (EC), elektrofenton (EF), elektrooksidasyon (EO) ve elektrokoagülasyon-elektrooksidasyon (EC-EO) gibi elektrokimyasal arıtma prosesleri bilim insanları arasında büyük ilgi görmektedir (Can, 2014). Belirli anahtar kelimeler (elektrokoagülasyon, elektro-oksidasyon, elektro-fenton, petrol rafinerisi atıksuyu, hidrolik kırma, deniz sondajı (off-shore) atıksuyu, yağlı atıksu, toprak yıkama, fenol, hidrokarbon) kullanılarak yapılan internet araştırmasında 1990 ve 2020 arasındaki 30 yılda 42 adet elektrokoagülasyon, 30 adet elektro-oksidasyon, ve 11 adet elektro-fenton olmak üzere 83 adet elektrokimyasal arıtma yöntemi üzerinde bilimsel çalışma

yapılmıştır. Bu 83 adet elektrokimyasal arıtma prosesi çalışmasının 36 adedi petrol rafinerisi atıksularında, 12 adedi deniz sondajı atıksularında, 6 adedi hidrolik kırma atıksularında, 23 adedi yağ ve organik içeren sentetik atıksularda ve 6 adedi toprak yıkama atıksularında yürütülmüştür (Treviño-Reséndez ve Meas, 2021). Elektrokimyasal arıtma proseslerinden elektrokoagülasyon, elektrooksidasyon ve elektro-fenton aşağıda detaylandırılmıtştır.

2.6.1. Elektrokoagülasyon (EC)

Elektrokoagülasyon; atıksu içerisindeki negatif yüklü kirleticilere metal elektrotlar ile elektrik akımı uygulanması, oluşan metal hidroksit bileşikleri ile kolloidal kirleticilerin yüzey yüklerinin nötralize edilmesi ve kolloidal stabilizasyonun bozularak flok oluşumunun sağlanmasına dayanan elektrokimyasal bir arıtma prosesidir. (Fagnekar ve Mane, 2015; Asfaha ve diğ., 2021) Bu proseste, askıda katı maddelerin ve kolloidlerin giderimi için kimyasal koagülant dozajı bulunmamaktadır. Koagülant kaynağı; atıksuya batırılmış metal elektrotlara doğru akım verilmesi ve metal elektrotun atıksuya pozitif yüklü iyonlarını bırakaması (elektriksel çözünmesi) ile sağlanmaktadır. Anotta pozitif yüklü metal iyonların atıksuya çözünümü ve oksijen (O_2) gazı açığa çıkarken, katotta ise anottaki oksijen gazı miktarının 2 katı hidrojen (H_2) gazı oluşmaktadır (Linares-Hernandez ve diğ., 2010). Ammar ve arkadaşları (2019) ise elektrokoagülasyonu 3 bölümden oluşan bir arıtma prosesi olarak tanımlamışlardır. Birinci bölümde, anot elektrodun oksidasyon reaksiyonu ile metal iyonlar üreterek atıksuya vermesi ve oksijen gazı mikrobaloncukları oluşumu, katot elektrodun ise hidroksit iyonu üretip atıksuya vermesi ve hidrojen gazı mikrobaloncuklarının oluşumu gerçekleşmektedir. İkinci bölümde anotta üretilen metal iyonlarının katotta üretilen hidroksit iyonları ile reaksiyona girip metal hidroksit bileşiklerini, yani elektrokimyasal koagülantı oluşturması bulunmaktadır. Üçüncü adımda ise metal hidroksit koagülantının oluşumu ile birlikte kolloidal partiküllerin yük nötralizasyonunun sağlanması ve stabilitesinin kırılması sonucunda flok oluşumunun başlaması ve reaksiyon gazları ile beraber yüzeye doğru yükselme hareketi bulunmaktadır. Ammar ve arkadaşlarının elektrokoagülasyon tanımını destekler ve özetler nitelikte alternatif bir tanım da Adhoum ve çalışma arkadaşları (2004) tarafından yapılmıştır. Kolloidal kirleticilerin giderilmesi için geliştirilen elektrokoagülasyon tekniği; elektrokimya, koagülasyon ve hydrodimacis biliminin

sinerjik bir kombinasyonudur. (Adhoum ve diğ., 2004) Son olarak çöken ya da yüzen floklar durultma/sedimentasyon, dekantasyon ve filtrasyon gibi seperasyon teknikleriyle arıtılmış sudan uzaklaştırılmaktadır.

Elektrokoagülasyon prosesinin verimi; elektrot tipi, anot elektrodun yüzey alanı, 2 elektrot arasındaki mesafe, kullanılan elektrot sayısı, geometrisi ve büyüklüğü, akım şiddeti, atıksu pH'ı ve destekleyici elektrolit eklemesi gibi faktörlerden etkilenmektedir. (Can ve diğ., 2006) Genellikle kullanılan elektrot malzemeleri demir, alüminyum, paslanmaz çelik ve bakırdır. Bu malzemeler arasında Al^{+3} iyonunun yüksek koagülasyon verimi sebebiyle alüminyum plaka elektrotlar daha çok tercih edilmektedir. Alüminyumdan sonra en çok tercih edilen malzeme ise demirdir. (Shen ve diğ., 2003; Asfaha ve diğ., 2021) Ayrıca elektrokoagülasyon prosesinde elektrotların bağlanma şekilleri monopolar ve bipolar olabilmektedir. (Demirci ve diğ., 2015) pH'ın alüminyum elektrot kullanılan bir elektrokoagülasyon prosesine etkisi 5 farklı pH derecesinde (3, 6, 7,7, 10, 12) araştırılmıştır. Sonuç olarak asidik ve bazik pH'ların KOİ giderim verimlerini düşürdüğü ve en yüksek arıtma verimine 7,7 pH değerinde ulaşıldığı tespit edilmiştir. (Bensadok ve diğ., 2008)

Alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe gerçekleşen tepkimeler sırasıyla Denklem (2.28), (2.29) ve (2.30)'da gösterilmektedir:

Anotta; $Al_{(k)} \rightarrow Al^{+3}_{(aq)} + 3\ e^-$ ve $Al^{+3}_{(aq)} + 3\ OH^- \rightarrow Al(OH)_{3(k)}$ (2.28)

Katotta; $3\ H_2O + 3\ e^- \rightarrow 3/2\ H_{2(g)} + 3\ OH^-$ (2.29)

Toplamda; $2Al_{(k)} + 3\ H_2O \rightarrow Al(OH)_{3(k)} + 3/2\ H_{2(g)}$ (2.30)

Demir elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe gerçekleşen tepkimeler ise sırasıyla Denklem (2.31), (2.32) ve (2.33)'te gösterilmektedir:

Anotta; $Fe_{(k)} \rightarrow Fe^{+2}_{(aq)} + 2\ e^-$ ve $Fe^{+2}_{(aq)} + 2\ OH^- \rightarrow Fe(OH)_{2(k)}$ (2.31)

Katotta; $2\ H_2O + 2\ e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2\ OH^-$ (2.32)

Toplamda; $Fe_{(k)} + 2\ H_2O \rightarrow Fe(OH)_{2(k)} + 2\ H_{2(g)}$ (2.33)

Elektrokoagülasyon prosesi askıda katı maddelerin giderimi kadar yağ ve gres gideriminde de tercih edilen bir prosestir (Xu ve Zhu, 2004). 1990 ve 2020 yılları arasında petrol rafinerisi ve türevlerini içeren atıksuların elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı üzerine toplam 42 adet bilimsel çalışma yapılmıştır (Treviño-Reséndez ve Meas, 2021).

Petrol rafinerisi atıksularında alüminyum elektrotların kullanıldığı bir elektrokoagülasyon prosesi ile yapılan bir arıtma çalışmasında yüksek akım yoğunluğu ve 7 pH'lık ortam koşullarında 2 saatlik süre sonunda %97'lik bir fenol giderimi elde edilmiştir. Ayrıca elektrokoagülasyon proses veriminin fenol konsantrasyon miktarı azaldıkça arttığı tespit edilmiştir, maksimum arıtma verimine 30 mg/L fenol konsantrasyonunda ulaşılmıştır. (Abdelwahab ve diğ., 2009)

Demir, paslanmaz çelik ve alüminyum elektrot malzemesinin denendiği ve açık ara en etkili malzemenin alüminyum olarak tespit edildiği bir diğer petrol rafinerisi atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılması çalışmasında ise; %93 sülfat ve %63 KOİ giderimi gerçekleştirilmiştir. Elektrokoagülasyon prosesinde en yüksek arıtma performansı 25°C'lik ve 8 pH'lık ortam koşulları ile elde edilmiştir. (El-Naas ve diğ., 2009)

Başka bie çalışamada, %90'lık KOİ giderim verimine ulaşabilmek için gereken minimum elektrokoagülasyon süresinin uygulanan farklı akım yoğunluklarına (1,8 – 18,5 mA/cm^2) göre 16 ile 80 dakika arasında değişebileceği tespit edilmiştir. KOİ giderim veriminin uygulanan akım yoğunluğu ve elektrokoagülasyon süresi ile arttığı, en uygun çalışma pH'ının da 7,0 – 9,0 aralığında olduğu görülmüştür (Ammar ve diğ., 2019).

2.6.2. Elektrooksidasyon (EO)

Petrol rafinerisi atıksuları gibi biyolojik arıtımın başarısız olduğu, düşük $BOİ_5$/KOİ oranına sahip ve toksik atıksuların arıtımında elektrooksidasyon prosesi büyük bir potansiyele sahiptir (Treviño-Reséndez ve Meas, 2021). Elektrooksidasyon yönteminde oksidasyon prosesi Ti, Pt, Ru, paslanmaz çelik gibi çözünmeyen elektrotlar kullanılarak sağlanmaktadır. Elektrooksidasyon prosesi; atıksu içerisinde kirleticilerin direkt olarak elektrot üzerinde oksitlenerek giderildiği ya da indirekt (dolaylı) olarak atıksudan oksidan üretilerek giderildiği bir arıtma prosesidir (Özyurt ve Camcıoğlu, 2018).

Direkt elektrooksidasyon, organik kirleticilerin metal elektrot yüzeyine adsorbsiyonu ve kirletici ile anot yüzeyi arasında doğrudan elektron transferinin gerçekleşmesi sonucu kirleticilerin farklı maddelere dönüşmesidir.

Direkt modda yapılan elektrooksidasyon çalışmalarında, kirleticilerin oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları direkt olarak anotta veya katotta gerçekleşmektedir. Atıksu içerisindeki kirleticiler doğrudan anot elektroda adsorplanıp oksitleniyorsa, bu oksidasyon anodik oksidasyon ya da direkt elektroliz olarak tanımlanmaktadır. Direkt anodik oksidasyon; elektrokimyasal dönüştürme ve elektrokimyasal parçalanma olarak iki farklı yolla gerçekleşebilmektedir. Elektrokimyasal parçalanma, biyobozunurluğu düşük olan dirençli organik kirleticilerin karbondioksit (CO_2) ve su (H_2O) gibi son ürünlere; elektrokimyasal dönüştürme, biyolojik parçalanabilirliği mümkün ve kolay olan organik bileşiklere dönüştürülmesi işlemidir. Direkt elektroliz sırasında anot elektrot üzerinde oluşan fiziksel (physisorbed) aktif oksijen (hidroksil radikali, OH•) elektrokimyasal parçalanmadan sorumlu iken, kimyasal (chemisorbed) aktif oksijen (MO_{x+1}) elektrokimyasal dönüştürmeden sorumludur. Direkt elektroliz ya da direkt anodik oksidasyon, öncelikle kirleticilerin anot yüzeyine adsorplanmasını gerektirdiği için hız limitli bir prosestir ve bütün organik kirleticilerin mineralizasyonunu sağlayamamaktadır. Direkt elektroliz atıksuyun oksidasyon potansiyelinden daha düşük bir potansiyelde yürütülürse, yani anot elektroda daha düşük bir elektrik potansiyel uygulanırsa elektrotlar yüzey zehirlenmesine maruz kalır ve daha sonraki aşamalarda elektrooksidasyon prosesini inhibe edebilir. (Garcia-Segura ve diğ., 2018)

İndirekt (dolaylı) elektrooksidasyon, dirençli organik kirleticilerin çok yüksek oranlarda karbondioksit ve suya kadar mineralizasyonunu sağlayan çevre dostu bir arıtma teknolojisi olarak bilinmektedir. Anot elektrot yüzeyinde güçlü oksidan bileşiklerin oluşması, başka bir deyişle anot yüzeyinde oluşan elektroaktif bileşiklerin aracılık yapması (mediasyon) mekanizmasıyla kirleticlerin bütünüyle parçalanması sağlanmaktadır ve direkt elektrooksidasyona göre daha etkili bir arıtma yöntemidir. (Nidheesh ve diğ., 2020) İndirekt elektrooksidasyonda elektrot yüzeyinde reaktif oksijen bileşikler ve klor aktif bileşikler gibi farklı oksidanların elektroüretimi gerçekleşmektedir. (Martínez-Huitle ve Panizza, 2018)

Reaktif oksijen bileşikleri ile gerçekleşen indirekt elektrooksidasyon, anot yüzeyine adsorblanmış hidroksil radikallerinin üretimi ile gerçekleşmektedir ve ilgili reaksiyon Denklem (2.34)'te gösterilmektedir.

$$M + H_2O \rightarrow M(\bullet OH) + H^+ + e^- \quad (2.34)$$

"M" anot, "M(•OH)" ise adsorplanmış hidroksil radikalidir.

Anot yüzeyinde üretilen klor aktif bileşiklerinin (Cl_2/HClO/OCl^-) üretimi ile gerçekleşen elektrooksidasyon, organik kirleticilerin gideriminde kullanılan en yaygın indirekt elektrooksidasyon methodlarından biridir.

Klorür (Cl^-) anyonunun anot yüzeyinde oksidasyonu sonucunda klora (Cl_2) dönüşümü gerçekleşmektedir. Elektroüretilen klor, anottan uzağa doğru difüze olurken asit-baz dengesine göre hipoklorit ($HOCl^-$) ve klorüre (Cl^-) dönüşebilmektedir (Garcia-Segura ve diğ., 2018). Reaksiyonlar, Denklem (2.35), (2.36) ve (2.37)'de gösterilmektedir.

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2(aq) + 2\ e^- \quad (2.35)$$

$$Cl_2(aq) + H_2O \rightarrow HClO + Cl^- + H^+ \quad (2.36)$$

$$HClO \leftrightarrow H+ + ClO^- \quad (2.37)$$

Elektrooksidasyon prosesi, son zamanlarda atıksudan yüksek performansla yağ ayrımında kullanılan bir arıtma yöntemi olmuştur (Lee ve diğ., 2020).

Diğer elektrot malzemeleri arasında karbon bazlı BDD (boron-doped diamond), petrol rafinerisi atıksularnın elektrooksidasyonunda en çok kullanılan ve tercih edilen malzemedir (Treviño-Reséndez ve Meas, 2021).

BDD elektrot, metal/metaloksit elektrotlara göre organik kirleticilerin arıtımında daha üstün bir elektrooksidasyon perfomansı sunmaktadır. BDD elektrotlar; birçok atıksuda çalışabilme potansiyeli, alkali ve asidik ortamlarda istikrarlı olma, organikleri parçalayan yüksek hidroksil radikali (•OH) üretimi potansiyeli gibi sebeplerle rakiplerine üstünlük sağlamaktadır (Lee ve diğ., 2020).

1990 ve 2020 yılları arasında petrol rafinerisi ve türevlerini içeren atıksuların elektrooksidasyon prosesi ile arıtımı üzerine toplam 30 adet bilimsel çalışma yapılmıştır (Treviño-Reséndez ve Meas, 2021).

Tüpraş İzmit Petrol Rafinerisi atıksuyu ile yapılan elektrokimyasal arıtma prosesleri çalışmasının sonuçları aşağıdaki Tablo 2.2'de özetlenmiştir. Fenol ve KOİ gideriminde en yüksek verim, indirekt elektrooksidasyon proseslerinde elde edilmiştir ancak direkt elektrooksidasyon proses verimi de çok başarılı denilecek seviyededir. Elektrokoagülasyon prosesinin ise rafineri atıksuyunda fenol ve KOİ gideriminde iyi sonuç vermediği tespit edilmiştir (Yavuz ve diğ., 2010)

Tablo 2.2. Tüpraş İzmit Rafinerisi atık suyu elektrokimyasal arıtma verimleri

	Elektrot Malzemesi	Fenol Giderim Verimi, %	Fenol Giderim Süresi, dak	KOİ Giderim Verimi, %	KOİ Giderim Süresi, dak
EO (direkt)	Rutenyum/ MMO	94,5	210	70	300
EC	Demir	8,2	120	6,3	120
EF	Fe^{+2} ve H_2O_2	98,7	6	75,7	9
EO (indirekt)	BDD	99,5	40	96,0	75
EO (indirekt)	BDD + NaCl	98,9	60	95,5	90

Rafineri atıksularının elektro-oksidasyon prosesiyle laboratuvar ölçekli arıtımı üzerine birçok bilimsel çalışma yürütülmüş ve bazıları aşağıda özetlenmiştir.

833 mg/L KOİ değerine sahip bir rafineri atıksuyunda Ti/RuO_2 anotu kullanılarak 120 dakikada %100 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. (Santos ve diğ., 2013)

590 mg/L KOİ değerine sahip bir diğer rafineri atıksuyunda Ru/MMO anotu kullanılarak 210 dakikada %70; BDD anotu kullanılarak 120 dakikada %96 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. (Yavuz ve diğ., 2010)

1588 mg/L KOİ değerine sahip bir diğer rafineri atıksuyunda Tİ/Pt anotu kullanılarak 540 dakikada %80; BDD anotu kullanılarak 540 dakikada %98 ÇOK (çözünmüş organik karbon) giderim verimi elde edilmiştir. (Rocha ve diğ., 2012)

250 mg/L KOİ değerine sahip bir başka rafineri atıksuyunda Ti/IrO_2 ve Ta_2O_5 anotları kullanılarak 120 dakikada %84; BDD anotu kullanılarak %100 KOİ giderim verimi elde

edilmiştir. (da Silva ve diğ., 2013) 700 mg/L KOİ değerine sahip aynı rafineriye ait ancak tuzluluk oranı daha yüksek başka bir atıksuda Ti/IrO_2 ve Ta_2O_5 anotları kullanılarak 300 dakikada %100 KOİ ve %78 ÇOK; BDD anotu kullanılarak 240 dakikada %100 KOİ ve %99 ÇOK giderim verimi elde edilmiştir. (da Silva ve diğ., 2013)

2.6.3. Elektro-Fenton (EF)

Fenton prosesi, son yılların organik kirleticilerin gideriminde başarılı sonuçlar veren en popüler ileri oksidasyon prosesi olmuştur (Brillas ve diğ., 2009). Konvansiyonel fenton prosesinde asidik bir solüsyonda Fe^{+2} ve H_2O_2 karışımı olan Fenton reaktifi, florinden sonra en güçlü ikinci oksidan olan hidroksil radikallerini (•OH) üretmekte ve bu hidroksil radikalleri de hedef organik kirleticilerin CO_2, H_2O ve inorganik iyonlara kısmi mineralizasyonunu sağlamaktadır (Yan ve diğ., 2014).

Başka bir deyişle, fenton reaksiyonunda; Fe^{+2} iyonu katalizörlüğünde H_2O_2'den güçlü reaktif hidroksil radikalleri (•OH) elde edilmektedir. Daha iyi arıtma verimi, oluşan çamur miktarının azaltımı, düşük kimyasal ve enerji tüketimi gibi hedeflerle konvansiyonel fenton prosesinin modifiye prosesleri (foto-Fenton, elektro-fenton, sono-fenton, fenton benzeri prosesler vb.) geliştirilmiştir. (Radwan ve diğ., 2018)

İleri arıtma proseslerinden fenton ve elektro-fenton, atıksularda fenol giderimi için başarıyla uygulanmaktadır. Özellikle daha yeni bir ileri arıtma prosesi olan ve elektrokimya tekniklerini kullanan elektro-fenton, araştırmacılar tarafından yoğun ilgi görmektedir. (Gümüş ve Akbal, 2016; Chang ve diğ., 2004)

Elektro-fenton prosesi, Fenton reaktifinin (Fe^{+2} ve H_2O_2 karışımı sulu çözeltinin) kısmi ya da tamamen elektrot reaksiyonlarından üretildiği bir indirekt elektrokimyasal arıtma prosesidir. Genellikle H_2O_2, katotta O_2 ya da hava beslemesi ile üretilirken; Fe^{+2} ise asidik solüsyon içerisinde demir elementi mevcutsa üretilmektedir (Yan ve diğ., 2014). Başka bir kaynakta elektro-fenton prosesi; fenton reaksiyonlarının başlayıp hidroksil radikallerinin (•OH) oluşumu için, H_2O_2'nin katodik üretimi ile çözünmüş Fe^{+2} iyonlarının eklenmesini birleştiren elektrokimyasal bir prosestir şeklinde tanımlanmıştır (Treviño-Reséndez ve Meas, 2021). Gümüş ve Akbal (2016) elektro-fenton prosesini, Fenton reaktifi (Fe^{+2} ve H_2O_2 karışımı sulu çözelti) tepkimeleri ile anot yüzeyinde

gerçekleşen anodik oksidasyon tepkimeleri kombinasyonunun atıksu içerisindeki kirleticileri parçaladığı bir proses olarak ifade etmişlerdir.

Grafit, karbon keçe, karbon sünger ve gaz difüzyon elektrodu gibi uygun bir karbon bazlı katotta, çözünmüş O_2 aşağıdaki Denklem (2.38)'de görüldüğü üzere 2 elektron alarak H_2O_2'ye indirgenmektedir.

$$O_2 + 2H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad (2.38)$$

Yüksek miktarda demir hidroksit (Ferrik hidroksit, $Fe(OH)_3$) çamuru üretimi, Fenton prosesinin en önemli dezavantajlarından biri olmuştur. Fenton reaksiyonlarında oluşan demir hidroksit çamuru problemini gidermek ya da çamur miktarını azaltmak için araştırmacılar elektro-fenton prosesini geliştirmiştir. Elektro-fenton prosesinde, Fe^{+2} (ferrous) iyonlarının oluşumu için katotta demir (ferric) hidrojen çamurunun indirgenmesi, uygulanan elektrik akım şiddeti ile tetiklenmektedir. Elektro-fenton hücresi içerisindeki katodun yanındaki negatif potansiyel, çözeltideki çözünmüş O_2'yi H_2O_2'ye dönüştürmektedir. Çözeltiye ilave edilen Fe^{+2} tuzları, elektrokimyasal olarak oluşturulan H_2O_2 ile Fenton reaksiyonlarını başlatır ve Fe^{+3} iyonları sürekli olarak oluşmaya devam eder. Proses süresince katot yanında Fe^{+3} (ferric) iyonları, Fe^{+2} iyonlarına geri indirgenir, bu durum da kirleticilerin parçalanmasını arttırır ve oluşan çamur miktarını azaltır (Radwan ve diğ., 2018; Radwan ve diğ., 2019; Mohajeri ve diğ., 2010). Elektro-fenton prosesinin ana avantajlarından biri, hidroksil radikallerinin (•OH) oluşumu için gerekli olan H_2O_2'nin yerinde üretimidir, bu da kimyasal depolama ve transfer ihtiyacını minimuma düşürmektedir. Ayrıca fenton prosesinin verimini arttırmak amacıyla yapılan modifikasyon, temiz bir enerji kaynağı olan elektrikle sağlanmaktadır. (Radwan ve diğ., 2018; Radwan ve diğ., 2019; Rêgo ve diğ. 2014) Konvansiyonel fenton prosesi ile kıyaslandığında elektro-fenton prosesi, yüksek mineralizasyon verimine ve düşük kimyasal tüketimine sahiptir (Lee ve diğ., 2020).

Elektro-fenton prosesi, Fenton reaktifinin oluşumuna ya da eklenmesine göre 4 kategoriye ayrılmaktadır. Tip 1'de H_2O_2 ve Fe^{+2} iyonları, oksijen dağıtan/saçan bir katot ile çözünen (sacrificial) bir anot kullanılarak elektroüretilmiştir. Tip 2'de H_2O_2 dışarıdan ilave edilirken, Fe^{+2} iyonları aşağıdaki Denklem (2.39)'da görüldüğü gibi çözünen (sacrificial) bir anot kullanılarak elektroüretilmiştir.

$$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^{-} \quad (2.39)$$

Tip 3'te Fe^{+2} iyonları dışarıdan ilave edilirken; H_2O_2 oksijen dağıtan/saçan bir katot ile elektroüretilmiştir. Son olarak, Tip 4'te ise Fenton reaktifi kullanılarak bir elektroliz hücresinde hidroksil radikali üretilir ve Fe^{+2} iyonu ise Fe^{+3} iyonunun katotta indirgenmesi sonrasında yeniden oluşur (Gümüş ve Akbal, 2016; Babuponnusami ve Muthukumar, 2014).

Elektro-fenton prosesini etkileyen operasyonel parametreler, başlangıç pH'ı, elektrik akım şiddeti, başlangıç fenol konsantrasyonu ve H_2O_2 konsantrasyonudur. Elektro-fenton prosesinin mineralizasyon verimi, H_2O_2 konsantrasyonu ve elektrik akım şiddeti arttıkça artmakta; başlangıç fenol konsantrasyonu ve başlangıç pH'ı arttıkça azalmaktadır.

Elektro-fenton prosesinin zincir reaksiyonları aşağıdaki Denklem (2.40)'ta gösterilmektedir (Davarnejad ve diğ., 2014):

$$H_2O_2 + Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + OH\bullet + OH^{-} \quad (2.40)$$

Hidroksil radikalleri, suyun oksidasyonu ile anot elektrodun yüzeyinde Denklem (2.41)'de görüldüğü gibi üretilmektedir.

$$H_2O \rightarrow H^{+} + OH\bullet + e^{-} \quad (2.41)$$

Denklem (2.42)'de üretilen Fe^{+3} iyonları, katot yüzeyinde Denklem (2.40)'ta görüldüğü gibi Fe^{+2}'ye indirgenmektedir.

$$Fe^{+3} + e^{-} \rightarrow Fe^{+2} \quad (2.42)$$

Fenol içeriği yüksek bir sentetik atıksuyun fenton ve elektro-fenton prosesleri ile arıtılmasına yönelik yapılan çalışmalar sonucunda optimum pH, akım şiddeti ve H_2O_2 konsantrasyonu sırasıyla 3,0, 1 mA/cm^2 ve 500 mg/L olarak bulunmuştur. Optimum operasyonel parametreler sağlandığında %93,3 fenol ve %87,5 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Aynı çalışmada fenton ve elektro-fenton proseslerinin operasyonel maliyetleri çıkarılmıştır. Fenton prosesinin optimum koşullarında 1,337 $/kg-fenol ve 1,85 $/kg-KOİ; elektro-fenton prosesinin optimum koşullarında ise 1,003 $/kg-fenol ve 0,334 $/kg-KOİ operasyonel maliyet değerleri hesaplanmıştır. (Gümüş ve Akbal, 2016)

Elektro-fenton oksidasyonu, petrol ve petrokimya rafinerisi atıksularının arıtımında kullanılabilecek üçüncül (tertiary) arıtım metotlarından biridir (Jafarinejad ve Jiang, 2019; Tian ve diğ., 2020). 1990 ve 2020 yılları arasında petrol rafinerisi ve türevlerini içeren atıksuların elektro-fenton prosesi ile arıtımı üzerine toplam 11 adet bilimsel çalışma yapılmıştır (Treviño-Reséndez ve Meas, 2021).

Elektro-fenton prosesi ile petrol rafinerisi atıksularının arıtım performansını değerlendirmek için laboratuvar ölçekli bazı bilimsel çalışmalar yürütülmüştür H_2O_2'nin yerinde elektrokimyasal üretimi için farklı katot tipleri ve farklı Fe^{+2} iyonu ekleme şekilleri kullanılmıştır (Ye ve Li, 2016; Davarnejad ve diğ., 2014; Yan ve diğ., 2014). Bazı şirketler elektro-fenton arıtma prosesi sistemlerinin dizayn ve tesisi için teklif verebilmektedir ancak petrol rafinerilerinde elektro-fenton prosesi uygulamasına dair bir kanıt bulunmamaktadır (Treviño-Reséndez ve Meas, 2021).

Petrol rafinerisi atıksularında elektro-fenton prosesi ile KOİ giderimi üzerine yapılan çalışmalardan üçünde %54 ile %84 arasında KOİ giderim verimi hesaplanmıştır (Davarnejad ve diğ., 2014; Gümüş ve Akbal, 2016; Khatri ve diğ., 2018).

Tüpraş İzmit Petrol Rafinerisi atıksuyu ile yapılan elektro-fenton arıtım çalışması sonucunda 6 dakikada %98,7 fenol giderimi, 9 dakikada %75,7 KOİ giderimi elde edilmiştir. (Yavuz ve diğ., 2010). Bu çalışmada kısa sürede çok yüksek verim alınmıştır ancak çözeltideki H_2O_2 tükendiğinde giderim verimleri de düşmüştür. Bu noktada deşarj limitleri karşılanamaz ise reaktöre sürekli H_2O_2 beslenmesi gerekmektedir. H_2O_2 besleme tiplerinin elektrokimyasal sistem performansını etkileyen önemli bir parametre olduğu, farklı bir çalışmada tespit edilmiştir (Yavuz, 2007).

KOİ değeri 1400-1700 mg/L aralığında olup, $BOİ_5$/KOİ oranı 0,4 – 0,6 mg/L aralığında olan petrokimya atıksuyunda Fe^{+2} elektroliti ile alüminyum ve demir elektrotları kullanılarak yapılan elektro-fenton arıtma çalışmasında KOİ giderim verimleri hesaplanmıştır. Alüminyum elektrodu kullanılan düzenekte 79 dakikada %51, demir elektrodu kullanılan düzenekte 73 dakikada %67 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. (Davarnejad ve diğ., 2014)

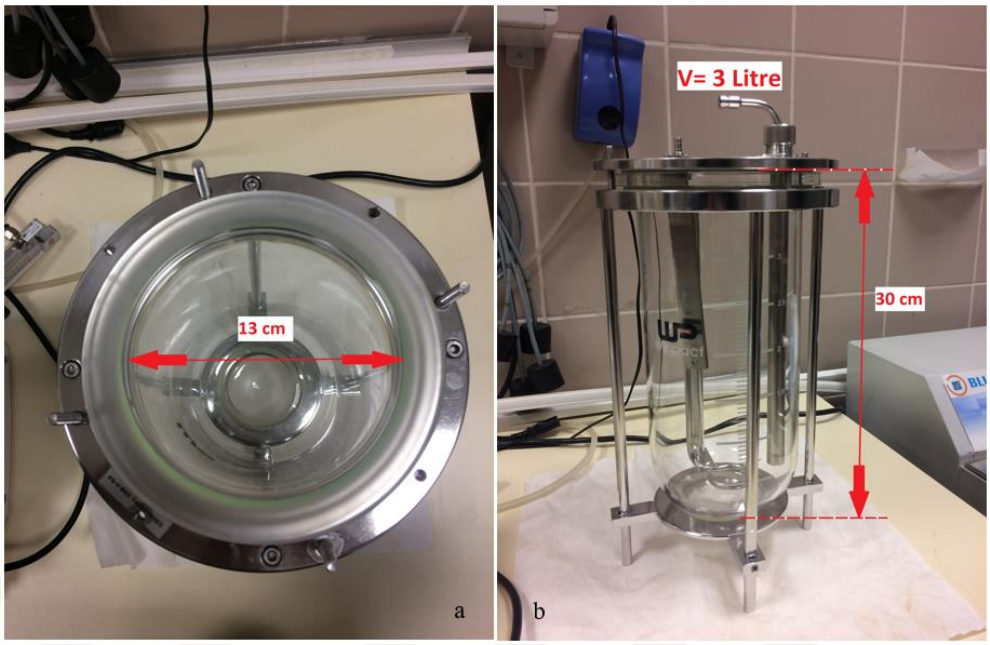
3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Ekipmanlar, Cihazlar ve Deney Kitleri

Bu çalışma yüksek fenol içerikli petrol rafinerisi atıksularında laboratuvar ölçekli foto-Fenton proses düzeneği ile fenol giderimi amaçlamıştır. Çalışma kapsamındaki tüm deney ve analizler Kocaeli Üniversitesi (KOÜ) Çevre Mühendisliği laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1'de petrol rafinerisi atık suyunun foto-Fenton prosesi ile arıtımı laboratuvar deneylerinde kullanılan 3 litre kapasiteli borosilikat cam malzeme deney reaktörü, UVC-254 lambalarının içine monte edildiği sökülüp takılabilir kuvars cam tüpleri ve alüminyum saç reaktör kaplaması gösterilmektedir. Reaktörün cam malzemesi dışındaki tüm metal malzemeleri paslanmaz çelikten yapılmıştır.

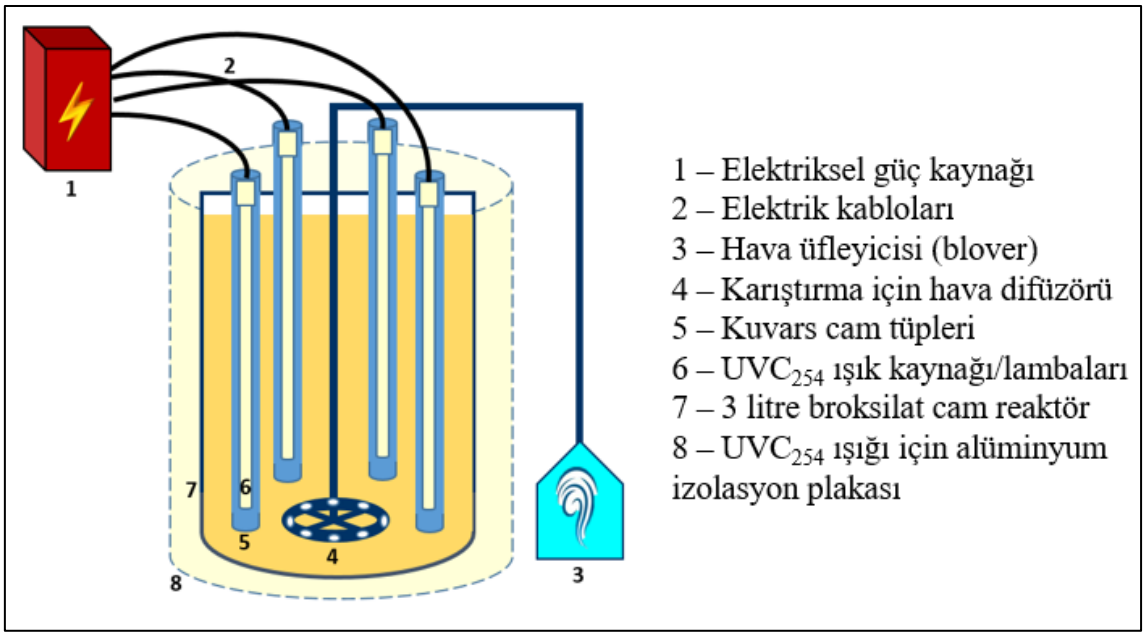


Şekil 3.1. (a) İleri oksidasyon prosesi deney reaktörü boş görünümü, (b) atık su ile dolu görünümü, (c) UVC-254 lambalarının kuvars cam tüpleri takılmış görünümü, (d) alüminyum sac ile kapatılmış görünümü



Şekil 3.2. (a) Deney reaktörü çapı, (b) deney reaktörü yüksekliği ve hacmi

Deneylerde kullanılan foto-Fenton reaktörünün 13 cm'lik çapı, 30 cm'lik yüksekliği ve 3 litrelik hacmi Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Deney düzeneği; elektriksel güç kaynağı, elektrik kabloları, hava üfleyici (blover) ekipmanı, karıştırma için hava difüzörü, kuvars cam tüpleri, UVC-254 ışık kaynağı/lambaları, reaktör ve alüminyum izolasyon plakasından oluşmaktadır ve Şekil 3.3'te şematik bir çizimle temsil edilmektedir.



Şekil 3.3. Deney düzeneği şematik gösterimi

Petrol rafinerisi atık suyunun foto-Fenton prosesi ile arıtımında ultraviole ışık kaynağı olarak her biri dışarıdan bir enerji beslemesi ile ayrı ayrı devreye alınabilen 4 adet 10 watt (toplam 40 watt) UVC-254 lambası kullanılmıştır. Şekil 3.4, deneylerde kullanılan 4 özdeş UVC-254 ampullerinden birini temsil etmektedir.



Şekil 3.4. 4 özdeş UVC-254 ampulünden biri

Laboratuvar çalışmalarının tamamında pH, iletkenlik ve Toplam Çözünmüş Katı (TÇK) analizleri Şekil 3.5'te gösterilen Hach Lange HQ40d Multi marka ve model mobil analizör ile ölçülmüştür.



Şekil 3.5. Hach Lange HQ40d Multi marka ve model mobil analizörü

Hach Lange LCK 514 KOİ kitinin analiz prosedüründe belirtildiği üzere 150 ºC'ye kadar ısıtılabilmesi için Şekil 3.6'da gösterilen Hach Lange DRB 200 model otomatik ısıtıcı (kuru termostat) cihaz kullanılmıştır.



Şekil 3.6. Hach Lange DRB 200 otomatik ısıtıcı (kuru termostat)

Hach Lange LCK 514 KOİ kiti, LCK 653 sülfür kiti, LCK 345 ve LCK 346 fenol kitlerinin ölçüm sonuçları; ilgili prosedürler uygulandıktan sonra Hach Lange DR 6000 model spektrofotometre cihazına yerleştirilip elde edilmiştir. Kullanılan spektrofotometre cihazı Şekil 3.7'de sunulmuştur.



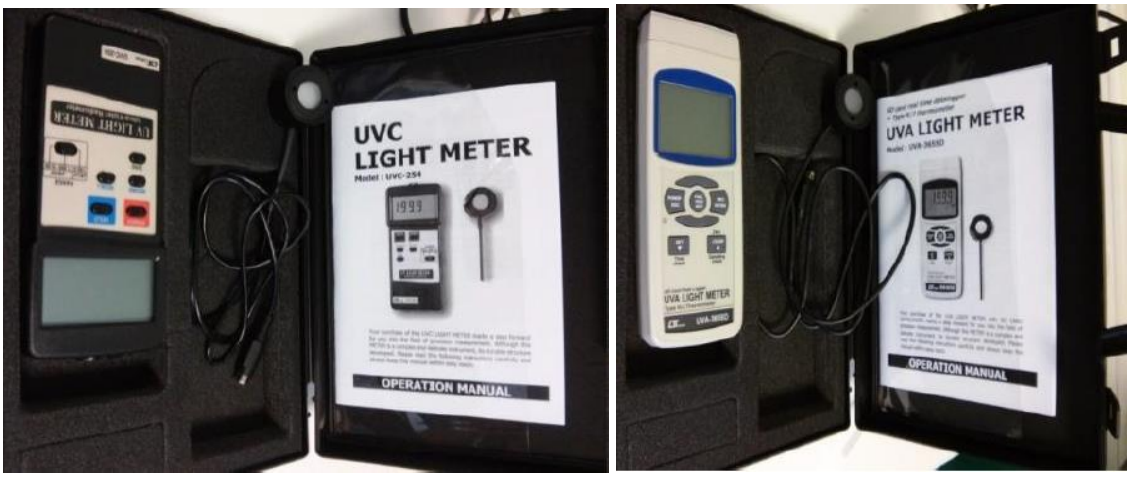
Şekil 3.7. Hach Lange DR 6000 spektrofotometre cihazı

Deney çalışmalarında yapılan tüm hassas ağırlık ölçümleri And Ej-6100 Hassas Terazi ile yapılmış, tüm mikro hacimsel ölçümler ise Axpet ve Pipet-Lite otomatik pipetleri ile sağlanmıştır. Hassas terazi ve otomatik pipet fotoğrafları Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



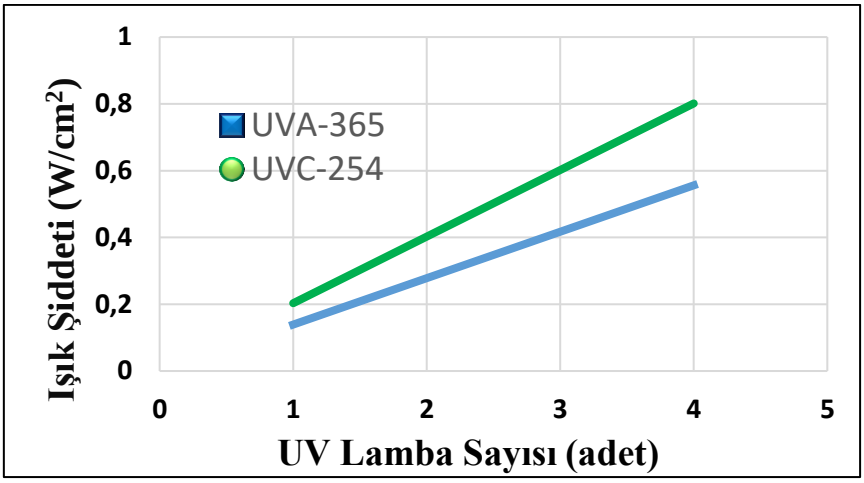
Şekil 3.8. (a) And Ej-6100 hassas terazi (b) Axpet ve Pipet-Lite otomatik pipetleri

UVC-254 ve UVA-365 ışık şiddetlerini ölçmek için kullanılan UV-A ve UV-C light meter ışık ölçer cihazları Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. UVC-254 ve UVA-365 ışık şiddeti ölçer cihazlar

UVC-254 ve UVA-365 ultraviole ışık türlerinin lamba sayılarına göre ışık şidddeti ölçüm sonuçlarını gösteren grafik Şekil 3.10'da sunulmuştur. Bu çalışmada sadece UVC-254 ışık türü kullanılmıştır.



Şekil 3.10. UVC-254 ve UVA-365 ışık türlerinin lamba sayısı – ışık şiddeti grafiği

Demir sülfat ($Fe_2SO_4 \bullet 7H_2O$ - %99,5), sülfürik asit (H_2SO_4 - %98), sodium hidroksit (NaOH - %48) kimyasalları Merck'ten, hidrojen peroksit (H_2O_2 - %33) kimyasalı ise Aldrich'ten temin edilmiştir. Tüm kimyasallar herhangi bir arıtma ve saflaştırma ihtiyacı olmadan analitik saflıkta kullanılmıştır.

3.2. Petrol Rafinerisi Fenolik Sıyrılmış Su (Ham Su) Karakterizasyonu

Petrol rafinerisi fenolik kirli su sıyırma ünitesi sıyrılmış suyu için Ocak 2021 – Ekim 2021 arasındaki 10 ayda haftalık yapılan rutin analizlerin sonuçları aşağıdaki Tablo 3.1'de özetlenmiştir.

Tablo 3.1. Fenolik kirli su sıyırma ünitesi sıyrılmış su rutin analiz sonuçları

Parametre	**Birim**	**Min.**	**Ort.**	**Maks.**	**Medyan**	**Std. Sapma**
Yağ ve Gres	mg/L	2,7	33,4	165	25,1	30,1
pH	-	7,2	9,2	10,5	9,3	0,8
İletkenlik	µS/cm	50	331,1	537	324	95,3
Klorür (Cl^-)	mg/L	0,3	2,4	9,8	2,1	2,1
Sülfür (S^{-2})	mg/L	0,3	15,7	76,04	11,2	13,5
Amonyum Azotu (NH_4-N)	mg/L	4,81	81,4	257,1	60,6	60
Fenol	mg/L	17,6	128	221	121,5	47,1
Toplam Demir	mg/L	0,69	1,5	2,2	1,7	0,7

İlave olarak, foto-Fenton-UVC_{254} prosesi ile fenol giderimi laboratuvar çalışmaları kapsamında petrol rafinerisi fenolik sıyrılmış suyundan 40 litre anlık numune alınarak ham su karakterizasyon tanımlama çalışmaları yürütülmüştür. Sonuç olarak Tablo 3.2'de arıtma çalışmaları öncesindeki ham su karakterizasyonu elde edilmiştir. Laboratuvar çalışmalarındaki giderim verimi hesaplarında Tablo 3.2'de belirtilen ham su karakterizasyonu esas alınmıştır.

Tablo 3.2. Arıtma çalışmaları öncesi fenolik sıyrılmış su (ham su) karakterizasyonu

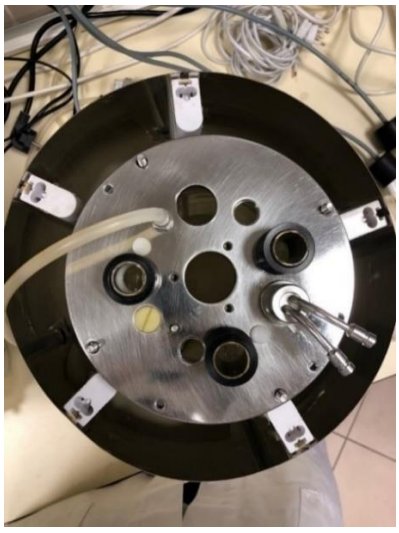
Parametre	**Birim**	**Fenolik Sıyrılmış Su (Ham Su)**
Yağ ve Gres	mg/L	12,2
pH	-	10,2
İletkenlik	µS/cm	367
TÇK	mg/L	171
S^{-2}	mg/L	0,172
KOİ	mg/L	1682
BOİ	mg/L	28,5
Fenol	mg/L	80,6
NH_4-N	mg/L	360
Toplam Demir	mg/L	0,15
Toplam Siyanür	mg/L	6

3.3. Deney Sisteminin Kurulumu ve Deney Prosedürleri

Petrol rafinerisi fenolik atıksularından foto-Fenton-UVC_{254} prosesi ile fenol giderimi deneyleri için izlenen prosedür aşağıda anlatılmaktadır.

Her deneyin başlangıcında fenolik sıyrılmış suda (ham suda) pH, iletkenlik, TÇK, fenol, sülfür ve KOİ analizleri yapılmıştır. Dereceli sürahiye alınan 2 litrelik ham suyun pH'ı sülfürik asit sulu çözeltisi kullanılarak 3,0'e ayarlanmıştır. pH ayarlamasından sonra pH, iletkenlik ve TÇK analizleri tekrarlanmıştır. Taguchi deneysel tasarım tablosunda ilgili deney numarası için belirlenen H_2O_2/Fenol ve H_2O_2/Fe^{+2} oranlarına göre H_2O_2 miktarı otomatik pipetle ve demir amonyum sülfat tuzu miktarı tartım kabı ile hassas terazide hazırlanmıştır. Dereceli sürahideki pH'ı 3,0'e ayarlanmış 2 litrelik ham su, 3 litre

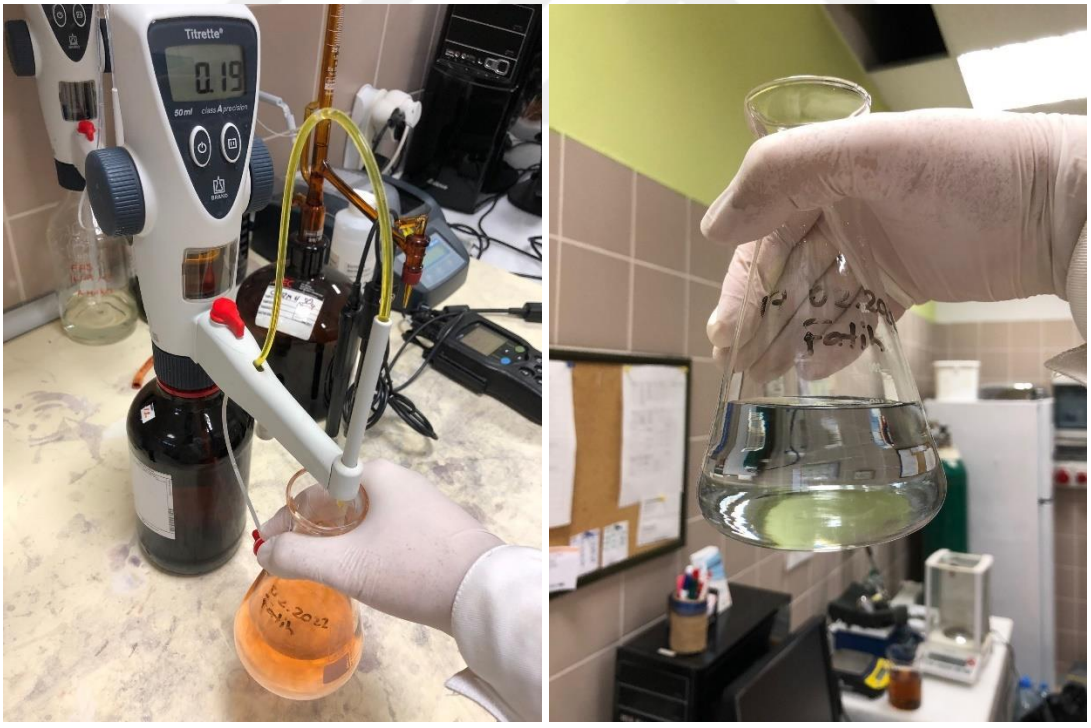
kapasiteli borosilikat cam malzeme reaktöre dökülmüştür. Reaktör kapağı kapatılmış, sökülüp takılabilir kuvars cam tüpleri reaktöre monte edilmiştir. UVC_{254} ışığının reaktör dışına yayılımını engellemek için alüminyum sac reaktör kaplaması reaktörün çevresine geçirilmiştir. Şekil 3.11'de gösterilmektedir. Hava bloverinin çıkış hortumu reaktör hava giriş tübing hattına bağlanmış ve karıştırmayı sağlamak için blover çalıştırılmıştır. UVC_{254} lambalarının enerji beslemeleri sağlanmış ve lambalar çalıştırılmıştır. Daha önce miktarları belirlenmiş olan kimyasallardan ilk olarak demir amonyum sülfat tuzu, sonra H_2O_2 kimyasalı reaktör içerisine dökülmüş ve foto-Fenton reaksiyonları başlatılmıştır. UVC_{254} ışığının sistem dışına çıkmasını sıfırlamak için reaktörün üzeri alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Daha önceden belirlenen reaksiyon süresi bittiğinde ilk olarak havalandırma durdurulmuş, UVC_{254} lambaları kapatılmış ve sökülmüştür. Reaktör kapağı söküldükten sonra arıtılmış su temiz bir behere alınmış ve kaba filtreden süzülerek depolanmıştır. Şekil 3.12'de gösterilmektedir. Arıtılmış ve süzülmüş suda pH, iletkenlik, toplam çözünmüş katı, fenol, sülfür, KOİ ve kalıntı H_2O_2 analizleri yapılmıştır. Kalıntı H_2O_2 analizi, seryum (IV) sülfat titrasyonu metodu ile yapılmıştır. Arıtılmış ve süzülmüş suya eklenen ferroin indikatörünün seryum sülfat titrasyonu sonucunda soluk mavi renge dönüşmesi prensibi ile Şekil 3.13'te gösterildiği gibi tamamlanmıştır. (Furman ve Wallace Jr., 1929) Arıtılmış ve süzülmüş sudan şahit numune alınarak saklanmış, deneyde kullanılan tüm düzenekler yıkama asidi, sabun ve distile su ile yıkanarak bir sonraki deneye hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.11. Reaktör kaplamasının geçirilmesi ve blover hortumunun bağlanması



Şekil 3.12. Foto-Fenton deneyi sonrası arıtılmış suyun kaba filtreden geçirilmesi



Şekil 3.13. Kalıntı H_2O_2 analiz metodunda yer alan seryum sülfat titrasyonu

3.4. Deneysel İzleme ve Analitik Yöntemler

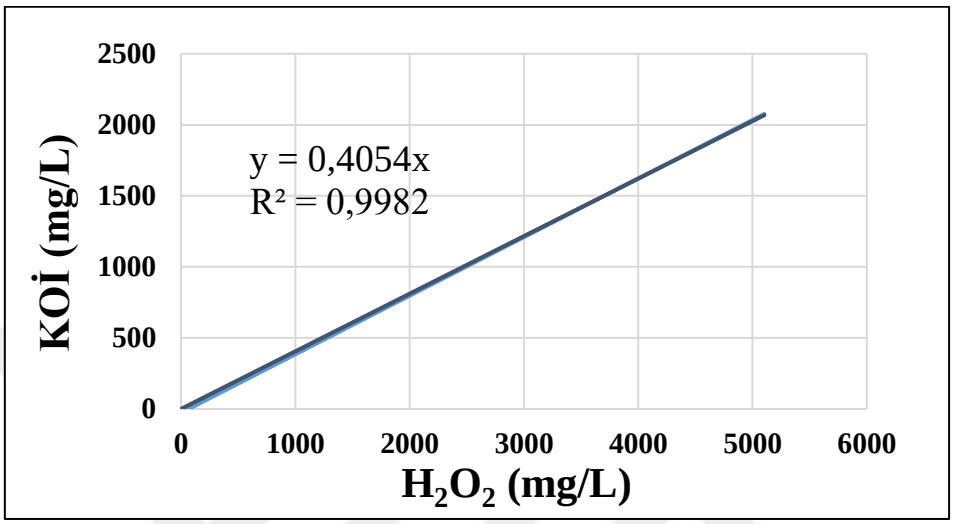
Foto-fenton-UVC_{254} prosesi ile fenol giderimi için yapılan deneylerin arıtma performansı; pH, iletkenlik, TÇK, KOİ, sülfür ve fenol parametreleri üzerinden değerlendirilmiştir. Ham su ve arıtılmış su kompozisyon değerlerinin tespiti için her bir parametre özelinde kullanılan analiz metodları Tablo 3.3'te özetlenmiştir.

Tablo 3.3. Karakterizasyon parametreleri analiz metotları

Parametre	**Birim**	**Deney Metodu**
Yağ ve Gres	mg/L	ASTM D7066, kızılötesi belirleme
pH	-	Hach Lange HQ40d Multi Analizörü
Sıcaklık	^oC	Hach Lange HQ40d Multi Analizörü
İletkenlik	µS/cm	Hach Lange HQ40d Multi Analizörü
TÇK	mg/L	Hach Lange HQ40d Multi Analizörü
S^{-2}	mg/L	Hach Lange LCK 653, spektrofotometrik yöntem
KOİ	mg/L	Hach Lange LCK 514, spektrofotometrik yöntem
BOİ	mg/L	Respirometrik yöntem
Fenol	mg/L	LCK 345 ve LCK 346, spektrofotometrik yöntem
NH_4-N	mg/L	TSE - TS 5868, distilasyon ve titrimetrik yöntem
Toplam Fe	mg/L	TS EN ISO 11885, İndüktif olarak eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-OES)
Toplam CN^-	mg/L	SM 4500 - CN C, SM 4500 - CN E Ön İşlem : Distilasyon Metodu Ölçüm: Spkektrometrik Metot

Fenton ve foto-Fenton proseslerinde kullanılmayan ya da deney sonunda atık suda kalıntı olarak kalan H_2O_2, atık suda ekstra KOİ girişimi oluşturmaktadır. Fe^{+2}'nin tükenmesi, oksidasyon reaksiyonunu durdurmakta ve reaktör içerisinde kullanılmayan H_2O_2 kalabilmektedir. Bu kalıntı H_2O_2, girişim yapmakta ve arıtılmış suyun KOİ değerini arttırmaktadır. Arıtılmış suyun gerçek KOİ değerini bulmak için öncelikle kalıntı H_2O_2 miktarını hesaplamak gerekmektedir. Aksi takdirde foto-Fenton sonrası KOİ giderim verimi doğru tespit edilememektedir. Kalıntı H_2O_2'nin yarattığı ekstra KOİ girişiminin

hesaplanıp gerekli revizyonların yapılabilmesi için öncelikle seryum (IV) sülfat titrasyonu metodu ile kalıntı H_2O_2 konsantrasyonu belirlenmiştir. Daha sonra gerçek KOİ'yi tespit edebilmek için Şekil 3.14'teki KOİ - H_2O_2 girişim grafiği kullanılmış ve kalıntı H_2O_2'nin oluşturduğu KOİ belirlenmiştir.



Şekil 3.14. KOİ - H_2O_2 girişim grafiği

3.5. Deneysel Tasarım Yöntemi

Rekabetin sürekli olarak arttığı serbest piyasa koşullarında şirketlerin rakiplerine üstünlük sağlayabilmeleri için etkili kararlar alabilmesi gerekmektedir. Bu rekabet ortamında kar elde edebilmek ya da karlılığını koruyabilmek isteyen şirketlerin hedefi; müşteri memnuniyeti, ürün ve hizmet kalitesinden ödün vermeden maliyetleri düşürmektir (Hamzaçebi ve Kutay, 2003).

Şirketlerin etkili kararlar alabilmesi, tüm iş süreçlerinden elde edilen dataların bilimsel temelli metotlarla analiz edilmesi ile mümkündür. Endüstride üretilen bir ürünün ya da sağlanan bir hizmetin kalitesini iyileştirmek için, o ürün ya da hizmete etkiyen unsurların optimum seviyelerinin belirlenmesi, şirketlerin en ktritik önceliklerinden biri haline gelmiştir. Hangi etkenin hangi seviyede daha verimli sonuçlar verdiğinin tespiti ve maksimum fayda için bu etkenlerin doğru seviyelerdeki kombinasyonu, bilimsel temelli analiz yöntemleri sonucunda elde edilmektedir. (İç ve Yıldırım, 2012).

3.5.1. Taguchi Metodu

Taguchi metodu, Genichi Taguchi'nin 1950'li yıllarda Japonya'da ürün, süreç ve hizmet optimizasyonu için geliştirilmiş bir eniyileme tekniğidir. Genichi Taguchi'nin original çalışmalarının Japon dilinde olması sebebiyle Taguchi metodunun yaygınlaşması zaman almıştır. Taguchi'nin kitabı önce Çinceye daha sonra ise İngilizceye çevrilmiş ve 1980'lerden itibaren Amerika ve Avrupa'da ulaşılabilir bir kaynak haline gelmiştir. (Freddi ve Salmon, 2019)

Taguchi metodu; bir ürün, süreç ya da hizmetin kontrol edilebilen faktörlerinin farklı seviyeleri arasından kaliteyi arttırıp maliyeti düşürebilen en uygun kombinasyonunun seçilmesi ve değişkenliğin en aza indirilmesini sağlayan bir deneysel tasarım metodudur. Bu metot, hedeflenen ürün kalitesine ve maliyet düşürülmesine en az deneme ile ulaşılmasını sağlamaktadır (Canıyılmaz ve Kutay, 2003). Her bir parametrenin her bir seviyesinin ürün kalitesine etkisini incelemek çok sayıda deneysel çalışma, zaman ve maliyet gerektirmektedir. Taguchi metodunun orthogonal dizi tablosu çok daha az sayıda deneysel çalışma ile optimum parametre seviyelerini tespit edebilmektedir (İç ve Yıldırım, 2012).

Modern çevrimdışı (off-line) kalite kontrol tekniklerinin oluşturulmasında ve geliştirilmesinde büyük bir paya sahip olan W. E. Deming, şirketlerde üretim sürecinin istatistiksel olarak incelenmesinin önemi konusunda farkındalık yaratmıştır. Genichi Taguchi ise bu ürün kalitesinin üretim aşamasında değil, tasarım aşamasında sağlanabileceğini savunarak bu çevrimdışı kalite kontrol anlayışına farklı ama güçlü bir boyut kazandırmıştır. Geleneksel kalite tanımı üretici odaklı olup, hurda, servis, garanti ve yeniden üretim gibi maliyet kalemlerini kapsarken, Taguchi kalitetnin tamamen müşteri odaklı olmasını ve müşteri memnuniyetini esas almasını belirtmiştir. Bu müşteri odaklı yaklaşım, üreticinin itibarına ek olarak pazar payının da artmasına yardımcı olacaktır. Taguchi, yüksek kalite ve müşteri memnuniyeti için, tasarım aşamasında hedeflenen ürün ya da hizmet hedef spesifikasyonlarındaki değişkenliğin en aza indirilmesi gerekliliğini savunmuştur. Değişkenliğin kaynağı olan faktörler kontrol edilebilir ve kontrol edilemez (gürültü faktörleri) farktörler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kontrol edilebilir faktörlerin (kullanılan material, ürün tasarımı, üretim

şekli, satış ve pazarlama şekli vb.) optimum seviye kombinasyonları ile kaliteye ulaşılabilmektedir.

Özetle, Taguchi metoduna göre değişkenliği azaltarak kalite ve müşteri memnuniyetini arttırmak iki aşamalı bir süreçtir. Birincisi, amaçlanan ürün spesifikasyonlarından sapmayı en aza indirmek için mevcut en iyi teknik ve teknolojiyi kullanmak; ikincisi, bütün ürünleri aynı şekilde üretmek ve piyasaya sürmektir (Hamzaçebi ve Kutay, 2003).

Taguchi kalite kontrol çalışmalarını çevrimiçi (on-line) ve çevrimdışı (off-line) olarak ikiye ayırmıştır. Çevrimdışı kalite kontrol, üretim aşamasında ve sonrasındaki çalışmaları kapsarken; çevrimiçi kalite kontrol, piyasa araştırması ve ürün geliştirmeyi de içine alan ürün üretilmeden önce yapılan çalışmalardır. Çevrimdışı kalite kontrol süreçleri Taguchi'ye göre sistem tasarımı (prototip geliştirme, malzeme belirleme, ekipman belirleme, üretim prosesi ve teknolojisi belirleme), parametre tasarımı (ürün kalitesini etkileyen unsurları belirleme ve etkileri minimize etme) ve tolerans tasarımı (parametre tasarımı yetersiz kalıp istenilen kaliteye ulaşılamadığında yapılan değerlendirme) olmak üzere üç adımdan oluşmaktadır (Hamzaçebi ve Kutay, 2003; Gökçe ve Taşgetiren, 2009; İç ve Yıldırım, 2012).

Taguchi'nin deney tasarımlarına yaklaşımı, istatistik konularında sınırlı bilgiye sahip olan kişiler için bile uygulaması kolay bulunmuş, mühendislik ve bilim camiasında büyük bir popülerlik kazanmıştır. Taguchi üç durum tanımlamıştır: En küçük en iyi (örnek olarak karbon monoksit emisyonu), en büyük en iyi (örnek olarak tarımsal verim) ve nominal en iyi (örnek olarak yedek parça üretimi) (Karna ve Sahai, 2012).

3.5.2. Varyans Analizi (ANOVA)

Varyans analizi (ANOVA – Analysis of Variance), normal dağılım gösteren iki ya da daha fazla grup arasındaki farkın önemli bir düzeyde olup olmadığını kontrol etmekte kullanılan bir deneysel tasarım metodudur. Başka bir deyişle, normal dağılım gösteren bağımlı ya da bağımsız toplumların ortalamalarına ilişkin hipotezlerin test edilmesinde kullanılan bir analiz olarak tanımlanabilmektedir. (Ural ve Kılıç, 2021)

ANOVA, Ronald A. Fisher tarafından geliştirilmiş ve 1925 yılında tanıtılmıştır. Varyans analizi; ortalamalar arasında anlamlı bir fark olup olmadığının kontrolü yapılmak

istenirse, sürekli bir ölçüm ve 2 ya da daha fazla grubun mevcudiyetinde kullanılmaktadır (Kao ve Green, 2008). Varyans analizi, ortalamaları arasındaki farkları incelenen grupların birbirinden farklı olup olmadığını tespit etmekte ancak "hangi grup hangi gruptan farklıdır" bilgisini verememektedir. (Bertinetto ve diğ., 2020)

Varyans analizi, bağımsız değişkenlerin kendi aralarındaki etkileşimini ve bu etkileşimlerin bağımsız değişken üzerindeki tesirlerini ölçmek için kullanılan bir metottur. (Mechri ve diğ., 2010)

3.5.3. Cevap Yüzey Yöntemi

Box ve Wilson tarafından 1951 yılında bulunan cevap yüzey yöntemi, matematik ve istatistik bilimini kullanarak birçok değişken arasındaki fonksiyonel ilişkiyi tanımlamayı amaçlamaktadır. Cevap yüzey yöntemi ile endüstriyel prosesleri etkileyen faktörlerin sınırlarını belirlenebilmekte, sınırlara göre belirlenen deneysel plan kapsamında deney çalışmaları yürütülüp sonuçların değerlendirilmesiyle optimum deney şartları elde edilmektedir.

Cevap yüzey yöntemi eleme denemeleri, bölge araştırması ve proses optimizasyonu olmak üzere 3 adımdan oluşmaktadır. Cevap yüzey yönteminde ilk aşamada belirli bir tezde bulunarak sistemin performans göstergeleri ve bu göstergelere etki eden faktörler belirlenmelidir. Performansı etkileyen bir çok faktör arasından deneme ya da eleme yapılarak istatistiki açıdan en kritik faktörlerin seçilmesi yapılan çalışmanın süresi ve maliyeti açısından önemlidir. Gerçek denemelerin daha verimli ve daha az sayıda yapılmasının anahtarı cevap yüzey yönteminin birinci aşaması olan eleme denemeleridir (Aygün, 2012).

Cevap yüzey yönteminin ikinci aşamasında hedef; belirlenen bağımsız faktörlerin ve bu faktörlerin farklı seviyeleriyle yapılan deneylerin verdiği performans göstergesi değerinin, sistemin optimum noktasına olan uzaklığının tespit edilmesidir. Cevap yüzey yönteminde optimum noktaya yaklaşıldıkça cevap yüzeydeki eğrilik belirginleşmektedir. Sonuç olarak cevap yüzey yönteminin ikinci aşaması, 1. dereceden modeller kullanılarak eğriliğin hesaplanmasından oluşmaktadır. 1. derece modeller sistemin yanıtını tespit edebilirse, seçilen deneme bölgesinin sistemin optimum performansına yakın olmadığı

anlaşılmakta ve yeni faktör seviyeleri içeren yeni deneme bölgesi seçilmektedir. Cevap yüzeydeki eğriliğin belirgin olduğu deneme bölgeleri belirlenene kadar bu işlem tekrarlanmaktadır. (Koç ve Kaymak-Ertekin, 2010)

Prosesin optimum noktaya yakınsaması, cevap yüzey yönteminin üçüncü aşamasının başlangıcına işaret etmektedir. Gerçek yanıt fonksiyonu, optimum nokta etrafında kritik bir eğrilik yapmaktadır. Bu eğrilik çoğunlukla 2. dereceden modeller kullanılarak tahminlenebilmektedir. Elde edilen en uygun model optimum noktanın araştırılmasında test edilmektedir. (Koç ve Kaymak-Ertekin, 2010) Az deney ile çok bilgi elde edilmesi ve matematiksel bir model ile tanımlanmabilme cevap yüzey yönteminin avantajları arasında yer alırken; çan eğrisi şeklinde simetrik olmayan fonksiyonların modellenememesi ise dezavantajları arasında yer almaktadır. (Gunst, 1996)

3.5.4. Petrol Rafineri Atık Suyunun Arıtımında Deneysel Tasarım

Petrol rafinerisi fenolik atık sularının foto-Fenton prosesi ile arıtılması deney çalışmaları "Taguchi Deneysel Tasarım Yöntemi" ile planlanmış ve deney sonuçlarının analizleri "Design Expert 10.0.4" yazılımı kullanılarak "Cevap Yüzey Metodu" (response surface methodology) ile gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.4, Taguchi deneysel tasarım yöntemi parametre ve seviyeleri tablosunu göstermektedir. Seçilmiş 4 farklı parametre ve seviyelerine ilişkin deneysel tasarımda Taguchi L9 (3^4) ortogonal dizilim kullanılmıştır.

Tablo 3.4. Taguchi L9 (3^4) deney tasarımı parametre ve seviyeleri

Giriş Değişkeni	**Parametre**	**Açıklaması**	**Birim**	**Deneysel Tasarım Seviyesi**		
				Düşük (1)	**Orta (2)**	**Yüksek (3)**
A	t	Zaman	Dak	60	90	120
B	H_2O_2/Fenol	H_2O_2/Fenol Oranı	g/g	5	7,5	10
C	H_2O_2/Fe^{+2}	H_2O_2/Fe^{+2} Oranı	g/g	5	10	15
D	$I_ş$	Işık Şiddeti-UVC_{254}	Lamba sayısı	2	3	4

Petrol rafinerisi fenolik atık sularında foto-Fenton prosesi ile TOK, KOİ ve fenol giderimi için yapılan literatür çalışmalarında en kritik parametrelerin; reaksiyon süresi, H_2O_2/Fenol oranı, H_2O_2/Fe^{+2} oranı ve ışık şiddeti olduğu görülmüştür. Birçok çalışmada foto-Fenton ile TOK, KOİ ve fenol giderimi için optimum pH değerinin 3,0 olduğu tespit edilmiştir ve pH parametresi bu sebeple proses değişkenleri arasına alınmamıştır. (Diya'uddeen ve diğ., 2015; Tony ve diğ., 2012)

Foto-Fenton-UVC_{254} prosesi için Taguchi tasarım metodu kullanılarak 4 farklı parametrede 3 farklı seviye kullanılmış ve 9 deneylik bir deney seti oluşturulmuştur. Tablo 3.5, petrol rafinerisi fenolik atık sularından Foto-Fenton-UVC_{254} prosesi ile fenol giderimi laboratuvar çalışmaları için hazırlanan Taguchi deneysel tasarım tablosunu göstermektedir.

Tablo 3.5. Foto-Fenton-UVC_{254} prosesi için L9 (34) orthogonal dizin tasarımına karşılık gelen Taguchi deneysel tasarım tablosu

Deney No	**Giriş Değişkenleri**			
	A **t**	**B** **H_2O_2/Fenol**	**C** **H_2O_2/Fe^{+2}**	**D** **Işık Şiddeti**
	dakika	**g/g**	**g/g**	**Lamba Sayısı**
1	90	7,5	15	2
2	60	10	15	4
3	90	5	10	4
4	120	5	15	3
5	120	10	10	2
6	120	7,5	5	4
7	60	5	5	2
8	90	10	5	3
9	60	7,5	10	3

Tablo 3.6. Taguchi deney planına göre kullanılan H2O2 ve Fe^{+2} miktarları

Deney No	**H_2O_2/ Fenol**	**H_2O_2/ Fe^{+2}**	**Fenol (mg/L)**	**H_2O_2 (mg/L)**	**Litre başına H_2O_2 (mL)**	**Reaktör H_2O_2 (mL)**	**Fe^{+2} (mg/L)**	**Litre başına $FeSO_4$ (gr)**	**Reaktör Fe^{+2} (gr)**
1	7,5	15	79	592,5	1,50	3,00	39,50	0,20	0,39
2	10	15	80,8	807,5	2,04	4,08	53,83	0,27	0,54
3	5	10	80	400	1,01	2,02	40,00	0,20	0,40
4	5	15	80	400	1,01	2,02	26,67	0,13	0,27
5	10	10	79,5	795	2,01	4,02	79,50	0,40	0,79
6	7,5	5	79,5	596,3	1,51	3,02	119,25	0,59	1,19
7	5	5	80,8	403,8	1,02	2,04	80,75	0,40	0,80
8	10	5	80	800	2,02	4,05	160,00	0,80	1,59
9	7,5	10	79	592,5	1,50	3,00	59,25	0,29	0,59

2 litrelik ham su kullanılarak Taguchi deney planına göre yapılan foto-Fenton deneylerinden önce ham su fenol konsantrasyonu netleştirilmiş; H_2O_2/fenol ve H_2O_2/Fe^{+2} oranlarına göre ilgili deneylerde kullanılacak H_2O_2 ve Fe^{+2} miktarları belirlenmiştir. Her bir deney için kullanılan H_2O_2 miktarı mL cinsinden, Fe^{+2} miktarı ise gram cinsinden Tablo 3.6'da verilmiştir. Kullanılan ham su miktarına göre, kullanılacak H_2O_2 ve Fe^{+2} miktarları da değişkenlik gösterecektir. Bu çalışmanın her bir deneyindeki H_2O_2 ve Fe^{+2} miktarları, 2 litrelik ham su baz alınarak gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Deney ve Analiz Sonuçları

Petrol rafinerisi fenolik sıyrılmış sularında foto-Fenton-UVC$_{254}$ prosesi ile fenol giderimi için Taguchi deneysel tasarım planına göre yapılan deneylerin çıkış sularındaki fenol değerleri aşağıdaki Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Foto-Fenton-UVC$_{254}$ prosesi ile arıtılmış suyun fenol değerleri

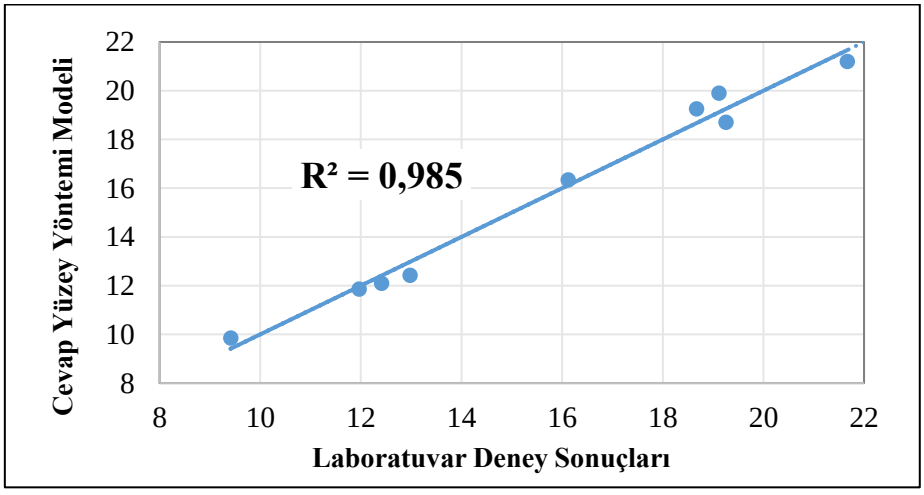
Deney No	**Giriş Değişkenleri**				**Arıtılmış Su Fenol Değeri**
	A **t**	**B** **H_2O_2/Fenol**	**C** **H_2O_2/Fe^{+2}**	**D** **Işık Şiddeti**	
	dakika	**g/g**	**g/g**	**Lamba Sayısı**	**(**mg/L**)**
1	90	7,5	15	2	19,26
2	60	10	15	4	12,42
3	90	5	10	4	19,90
4	120	5	15	3	21,20
5	120	10	10	2	11,85
6	120	7,5	5	4	12,09
7	60	5	5	2	18,70
8	90	10	5	3	9,85
9	60	7,5	10	3	16,33

Petrol rafinerisi fenolik sıyrılmış sularında foto-Fenton-UVC$_{254}$ prosesi ile yapılan deneylerin sonucunda ham su karakterizasyonu, arıtılmış su karakterizasyonu ve tüm parametrelerin giderim verimleri aşağıdaki Tablo 4.2'de gösterilmiştir. 9 deneyin herbirinde deney başlamadan önce ham su pH'ının 3,0 değerine düşürülmesi için dozlanan sülfürik asit solüsyonu sebebiyle arıtılmış suyun elektriksel ilektkenlik ve TÇK parametrelerinde artış gözlemlenmiş ve giderim verimleri negatif hesaplanmıştır. Bu sebeple pH, elektriksel iletkenlik ve TÇK parametrelerinin giderim verimleri tabloda gösterilmemiştir. Arıtılmış su sülfür parametresi değerinin analiz kiti ölçüm aralığının altında kalması (<0,1 mg/L) sebebiyle, sülfür giderim verimi de Tablo 4.2'de gösterilememiştir.

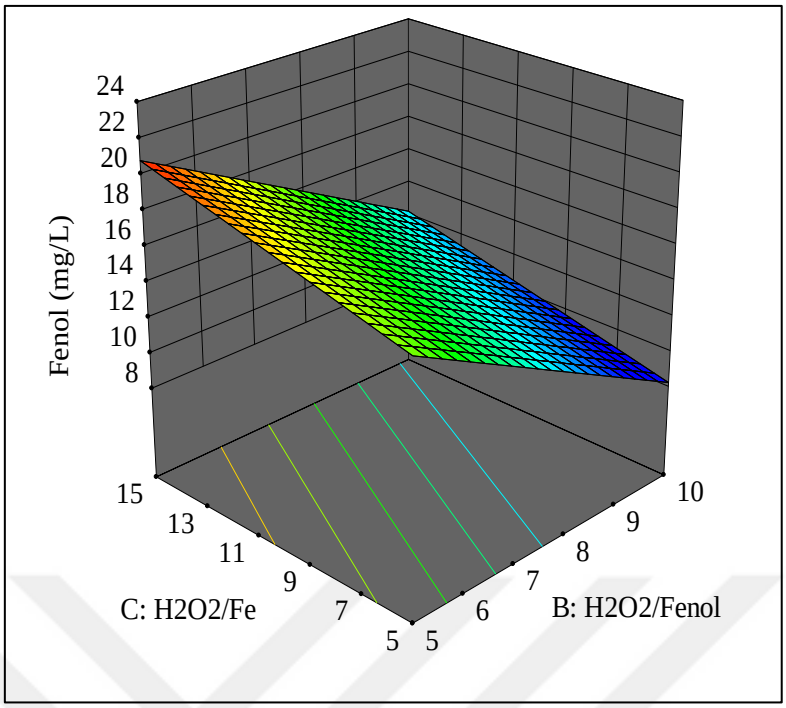
Tablo 4.2. Foto-Fenton-UVC$_{254}$ prosesinin farklı parametrelerdeki giderim verimleri

Parametre	Birim	Fenolik Sıyrılmış Su (Ham Su)	Foto-Fenton-UVC$_{254}$ Çıkış Suyu	Giderim Verimi
Yağ ve Gres	mg/L	12,2	1	%91,8
pH	-	10,2	3,03	-
İletkenlik	µS/cm	368	4200	-
TÇK	mg/L	171	2121	-
S^{-2}	mg/L	0,172	< 0,1	-
KOİ	mg/L	1682	1156	%31,3
BOİ	mg/L	28,5	22	%22,8
Fenol	mg/L	80,6	4,89	%93,9
NH_4-N	mg/L	360	386,8	-
Total Fe	mg/L	0,15	-	-
Total CN^-	mg/L	6	2,05	%65,8

Doğrulama deneyi sonuçları %94 fenol, %92 yağ ve gres, %66 toplam siyanür, %31 KOİ ve %23 BOİ giderim verimi elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca %12'lik bir biyobozunurluk (BOİ/KOİ oranı) artışı yakalanmıştır. KOİ giderim verimi hesaplamasında kalıntı H_2O_2 kaynaklı KOİ girişimi elimine edilmiştir. Deney çalışmalarının cevap yüzeyi yöntemi ile analiz sonuçları Şekil 4.2'de gösterilmektedir. Cevap yüzey yöntemi modeli kullanılarak elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlar arasında %98.5 korelasyon sağlanmıştır. Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Cevap yüzey yöntemi modeli ile deneysel sonuçların karşılaştırılması



Şekil 4.2 Foto-Fenton-UVC$_{254}$ prosesi ile fenol gideriminin giriş parametreleri ve seviyelerine göre değişimi

Foto-Fenton-UVC$_{254}$ prosesi ile fenol giderim performansının optimizasyonu için çıkış fenol değerleri üzerinden gerçekleştirilen ANOVA analizi sonuç değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir. Varyans analizi sonucu fenol giderimi üzerine anlamlı bir model elde edilmiştir. Model denklemi aşağıda Denklem (4.1)'de verilmiştir. ANOVA analizi sonuçları değerlendirildiğinde; H_2O_2/Fenol, H_2O_2/Fe^{+2} ve ışık şiddeti değişkenlerinin foto-Fenton prosesi ile fenol giderim performansı üzerinde önemli etkisinin olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.3. Foto-Fenton-UVC$_{254}$ prosesi ile fenol giderimi ANOVA analizi

Fenol Giderimi	**Kareler Toplamı**	**Serbestlik Derecesi**	**Kareler Ortalaması**	**F Değeri**	**P-Değeri Prob>F**	**Etki**
Model	140,63	4	35,16	65,58	0,0007	Önemli
A: Zaman	0,89	1	0,89	1,66	0,2669	-
B: H_2O_2/Fenol	109,92	1	109,92	205,02	0,0001	Önemli
C: H_2O_2/Fe^{+2}	24,97	1	24,97	46,57	0,0024	Önemli
D: Işık Şiddeti	4,86	1	4,86	9,06	0,0396	Önemli

Çıkış Fenol (mg/L) = 28,34824 – 0,012844*Time – 1,71208*H_2O_2/Phenol + 0,40798*H_2O_2/Fe – 0,89959*Işık Şiddeti (4.1)

Tablo 4.4. Model tahmin ve doğrulama deney sonuçları

Faktör	**Optimum İşletme Şartları**	**Çıkış Suyu Fenol Değeri Model Tahmini (mg/L)**	**Doğrulama Deneyi Çıkış Suyu Fenol Değeri (mg/L)**
A-Zaman	120	8,14	4,89
B: H_2O_2/Fenol	10		
C:H_2O_2/Fe^{+2}	5		
D: Işık Şiddeti	4		

4.2. Arıtılmış Fenolik Sıyrılmış Suyun Potansiyel Kullanım Noktaları

Fenolik kirli su sıyırma ünitelerinin amacı; kirli suların belirli bir ön arıtmasını gerçekleştirmek ve bu ön arıtımdan sonra oluşan fenolik sıyrılmış suyu, rafineri endüstriyel atık su arıtma ünitelerindeki biyolojik arıtma (konvansiyonel aktif çamur) proseslerinde arıtılabilir bir atıksu haline getirmektir. Ancak kirli su sıyırma ünitelerinde yaşanan işletme ve proses kaynaklı problemler sebebiyle fenolik kirli su sıyırma ünitesi sıyrılmış suyu konvansiyonel aktif çamur biyolojik arıtma sistemlerinde arıtılamamaktadır.

Yüksek fenol içerikleri sebebiyle yüksek seyreltme oranlarında bile atık su arıtma üniteleri aktif çamur sistemindeki mikroorganizmaları inhibe edebilmektedir. Sonuç olarak, fenolik sıyrılmış suyunun içerisindeki fenol konsantrasyonunu kabul edilebilir seviyelere indirebilmek için foto-Fenton ileri oksidasyon prosesi ile arıtılmasına ihtiyaç duyulmuştur.

Fenolik sıyrılmış suyun, foto-Fenton prosesiyle arıtılmasına ilişkin yapılan laboratuvar ölçekli deneysel çalışmaların sonrasında arıtılmış suyun kullanılabileceği 3 alternatif belirlenmiştir:

1. Alternatif: Mevcut durumda endüstriyel atık su arıtma ünitesine en az 1/10 seyreltme oranıyla verilmek zorunda kalınan fenolik sıyrılmış suyun kirlilik yükünü azaltarak endüstriyel atık su arıtma ünitesine seyreltmeden (temiz şarj olarak) verilmesinin sağlanmasıdır. Atık su arıtma ünitesi beslemesi için limit değerler Tablo 4.5'te gösterilmiştir.

Tablo 4.5. Endüstriyel atık su arıtma ünitesi normal operasyon şarj karakterizasyonu

Parametre	**Yağ-Gres (mg/L)**	**pH**	**E*c* (µS/cm)**	**AKM (mg/L)**	**KOİ (mg/L)**	**S^{-2} (mg/L)**	**NH_4^+-N (mg/L)**	**Fenol (mg/L)**
Limit Değerler	0 - 100	6,0 - 9,0	500 - 5000	60 - 100	200 - 2000	0 – 5	10 – 20	0 – 10

2. Alternatif**:** Mevcut durumda endüstriyel atık su arıtma ünitesine en az 1/10 seyreltme oranıyla verilmek zorunda kalınan fenolik sıyrılmış sularının kirlilik yükünü azaltarak endüstriyel atık su arıtma ünitesinin çıkış/deşarj havuzuna verilerek deniz deşarjının sağlanmasıdır. 2. alternatif kullanım noktası için fenolik suyun foto-Fenton prosesiyle arıtılması sonrasında elde edilecek arıtılmış suyun kalite parametre limit değerleri, Su Kirliliği Yönetmeliği Tablo 11.1 ve Tablo 11.2 baz alınarak belirlenmiştir. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nin ilgili tablolaları Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'de gösterilmiştir.

Tablo 4.6. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 11.1 deniz deşarj limit değerleri (SKKY, 2004)

Parametre	**Birim**	**Kompozit Numune 2 Saatlik**	**Kompozit Numune 24 Saatlik**
AKM	mg/L	120	60
Yağ ve Gres	mg/L	20	10
NH_4-N	mg/L	40	20
Hidrokarbonlar	mg/L	15	10
S^{-2}	mg/L	2	1
Fenol	mg/L	2	1
Cr^{+6}	mg/L	0,2	0,1
CN^-	mg/L	2	1
pH	mg/L	6,0 – 9,0	6,0 – 9,0

Tablo 4.7. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 11.2 deniz deşarj limit değerleri (SKKY, 2004)

Parametre	**Birim**	**Kompozit Numune 2 Saatlik**	**Kompozit Numune 24 Saatlik**
KOİ	mg/L	120	60
AKM	mg/L	20	10
Yağ ve Gres	mg/L	40	20
Hidrokarbonlar	mg/L	15	10
Fenol	mg/L	2	1
CN^-	mg/L	2	1
S^{-2}	mg/L	0,2	0,1
pH	mg/L	2	1

3. Alternatif: Mevcut durumda endüstriyel atık su arıtma ünitesine en az 1/10 seyreltme oranıyla verilmek zorunda kalınan fenolik sıyrılmış sularının kirlilik yükünü azaltarak endüstriyel atık su arıtma ünitesinin çıkış/deşarj havuzuna ve oradan da atık su geri kazanım ünitesine beslenmesinin sağlanmasıdır. 3. alternatif kullanım noktası için fenolik suyun foto-Fenton prosesiyle arıtılması sonrasında elde edilecek arıtılmış suyun kalite parametre limit değerleri, atık su geri kazanım ünitesi şarj dizayn karakterizasyonu baz alınarak belirlenmiştir. Çok katlı basınçlı kum filtre, aktif karbon filtre, ultrafiltrasyon ve ters osmoz membran teknolojisinden oluşan atık su geri kazanım ünitesinin besleme karakterizasyon limit değerleri Tablo 4.8'de gösterilmektedir.

Tablo 4.8. Atık su geri kazanım ünitesi beslemesi için dizayn karakterizasyonu

Parametre	**Yağ-Gres (mg/L)**	**pH**	**E*c* (µS/cm)**	**AKM (mg/L)**	**KOİ (mg/L)**	**S^{-2} (mg/L)**	**NH_4^+-N (mg/L)**	**Fenol (mg/L)**
Limit Değerler	< 15	6,0 – 9,0	< 2500	< 5	< 85	< 2	< 5	<1

Ham su ve arıtılmış su karakterizasyonu, foto-Fenton-UVC_{254} prosesi ile arıtma giderim verimleri ve arıtılmış suyun potansiyel kullanım noktaları karakterizasyon limit değerleri özet halinde Tablo 4.9'da verilmiştir.

Laboratuvar ölçekli foto-Fenton-UVC_{254} prosesi ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda arıtılmış su karakterizasyonu incelendiğinde en uygun kullanım noktasının, 1. alternatif olarak tanımlanan konvansiyonel aktif çamur biyolojik arıtma sistemine sahip atık su arıtma ünitesine göndermek olduğuna karar verilmiştir. Biyolojik arıtma sistemine gönderilmeden önce foto-Fenton ile arıtılmış suyun pH'ının sodyum hidroksit vb. pH arttırıcı bir kimyasal dozajıyla 6,0 – 9,0 arasına ayarlanması gerekmektedir. Artılmış su KOİ değerinin 1156 mg/L'de, KOİ giderim veriminin de %31'de kalması sebebiyle doğrudan deniz deşarjı yapılması ve atık su geri kazanım ünitesine beslenmesi mümkün bulunmamıştır.

Tablo 4.9. Arıtılmış suyun potansiyel kullanım noktaları özet tablosu

Parametre	**Birim**	**Doğrulama Deneyi**			**OPSİYON 1**	**OPSİYON 2**	**OPSİYON 3**
		Ham Su	**Arıtılmış Su**	**Verim**	**Aktif Çamur Sistemi Kabul Şartları**	**Deniz Deşarj Şartları**	**Atık Su Geri Kazanım Giriş Şartları**
pH	-	10,2	3,03	-	6,0-9,0	6,0-9,0	6,0-9,0
İletkenlik	µS/cm	367	4200	-	500 - 5000	Limit yok	2500
TÇK	mg/L	171	2121	-	250 - 2500	Limit yok	1250
Sülfür	mg/L	0,172	< 0,1	-	0 - 5	1	< 2,0
Fenol	mg/L	80,6	4,89	%93,9	0 - 10	1	< 1,0
KOİ	mg/L	1682	1156	%31,3	200 - 2000	200	< 85
BOİ	mg/L	28,5	22	%22,8	-	-	-
Toplam Siyanür	mg/L	6	2,05	%65,8	<5	1	<5
Yağ ve Gres	mg/L	12,2	1	%91,8	20 - 100	10	< 15

Petrol rafinerisi fenolik sıyrılmış suyun (ham suyun) ve laboratuvar ölçekli foto-Fenton-UVC_{254} prosesi ile arıtılmış suyun yanyana görseli Şekil 4.3'te gösterilmektedir.



Şekil 4.3. Doğrulama deneyi ham su ve arıtılmış suyun fiziksel görünümü

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Petrol rafinerisi atık sularından TOK, KOİ ve fenol giderimi için ileri oksidasyon prosesleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada petrol rafinerisi içerisindeki fenolik kirli su sıyırma ünitelerinin yüksek fenol içerikli sıyrılmış suyu ham su olarak alınıp foto-Fenton-UVC_{254} prosesi ile arıtılmış ve fenol giderim performansı analiz edilmiştir.

Laboratuvar çalışmaları kapsamında yapılan 9 deney ve 1 doğrulama deneyi sonuçları; sabit fenol konsantrasyonunda H_2O_2/Fenol oranı arttıkça foto-Fenton prosesi ile fenol giderim veriminin arttığını göstermiştir. H_2O_2 dozaj miktarı artışının fenol giderimine doğrudan ve olumlu bir etkisi bulunmaktadır. Yine aynı deney sonuçları göstermiştir ki H_2O_2/Fe^{+2} oranı azaldıkça fenol giderim verimi artmaktadır. Başka bir deyişle reaksiyona giren Fe^{+2} miktarı arttıkça foto-fenton prosesi ile fenol giderimi artmıştır. Deney değişkenlerinden bir diğeri olan reaksiyon süresinin artışı da fenol giderimini arttırmıştır. Son olarak reaksiyonda kullanılan ışık şiddetinin artışı, yani kullanılan UVC_{254} lamba sayısının artışı da foto-fenton prosesi ile fenol gideriminin artmasını sağlamıştır.

Sonuç olarak; petrol rafinerisi fenolik atıksularının foto-Fenton-UVC_{254} prosesi ile fenol giderimi için arıtımında optimum deney koşulları; reaksiyon süresi 120 dakika, H_2O_2/Fenol oranı 10, H_2O_2/Fe^{+2} oranı 5 ve UVC_{254} lamba sayısı 4 adet olarak belirlenmiş ve bu koşullar altında %94 fenol giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca %92 yağ ve gres, %66 toplam siyanür, %31 KOİ ve %23 BOİ giderim verimi sağlanmış, %12'lik bir biyobozunurluk (BOİ/KOİ oranı) artışı yakalanmıştır. KOİ giderim verimi hesaplamasında kalıntı H_2O_2 kaynaklı KOİ artışı tespit edilerek gerçek KOİ değeri belirlenmiştir.

Arıtılmış suyun 3 alternatif kullanım noktası arasından en uygun kullanım noktasının konvansiyonel aktif çamur biyolojik arıtma sistemine sahip atık su arıtma ünitesine göndermek olduğuna karar verilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda KOİ giderim veriminin %31'de kalması ve arıtılmış suyun 1156 mg/L'lik yüksek KOİ konsantrasyonun bulunması doğrudan denize deşarj ve atıksu geri kazanım ünitesine şarj alternatiflerinin değerlendirme dışı kalmasına sebep olmuştur. Ayrıca foto-fenton prosesinde kullanılan Fe^{+2} dozajı, suyu kiremit rengine yakın bir tonda renklendirmiştir. Bu renklenme de

arıtılmış suyun doğrudan deniz deşarjı alternatifinin önüne bir engel teşkil etmektedir. Foto-Fenton-UVC_{254} ile artılmış suyun pH değerinin, aktif çamur biyolojik arıtma sistemine sahip atık su arıtma ünitesine gönderilmeden önce pH arttırıcı bir kimyasal ile 6,0 – 9,0 arasına çıkarılması gerekmektedir. pH ayarlaması ile aktif çamur sistemi biyolojik arıtılabilirlik için tüm koşullar sağlanmış olacaktır.

Doğrudan deniz deşarj alternatifinin ya da atık su geri kazanım ünitesi beslemesi alternatifinin mümkün olabilmesi için foto-Fenton-UVC_{254} prosesi sonrasına membran prosesi ya da adsorpsiyon prosesi getirilmesi önerilmektedir. İOP/membran ya da İOP/adsorpsiyon hibrit prosesleri ile KOİ ve renk paremetre giderim verimlerinde iyileşme sağlanacağı ve gerekli arıtılmış su kompozisyon değerlerine ulaşılabileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

Abadi, S. R. H., Sebzari, M. R., Hemati, M., Rekabdar, F., & Mohammadi, T. (2011). Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater. *Desalination*, *265*(1-3), 222-228.

Abdelwahab, O., Amin, N. K., & El-Ashtoukhy, E. Z. (2009). Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of hazardous materials*, *163*(2-3), 711-716.

Adhoum, N., Monser, L., Bellakhal, N., & Belgaied, J. E. (2004). Treatment of electroplating wastewater containing Cu2+, Zn2+ and Cr (VI) by electrocoagulation. *Journal of hazardous materials*, *112*(3), 207-213.

Agustina, T. E., Ang, H. M., & Vareek, V. K. (2005). A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, *6*(4), 264-273.

Ahmad, T., Guria, C., & Mandal, A. (2020). A review of oily wastewater treatment using ultrafiltration membrane: A parametric study to enhance the membrane performance. *Journal of Water Process Engineering*, *36*, 101289.

Aktürk, A. S., Gülmez, F. (2016). İzmit Rafinerisi Plant-141 Kirli Su Sıyırma Ünitesi Performans Kabul Test-Run Raporu, *Türkiye Petrol Rafinerileri Anonim Şirketi*, 5-16.

Ala'a, H., & Khraisheh, M. (2015). Photocatalytic removal of phenol from refinery wastewater: Catalytic activity of Cu-doped titanium dioxide. *Journal of water process engineering*, *8*, 82-90.

Alaton A., Gürses F., Penisilin prokain G antibiyotik formülasyon atıksuyunun Fenton-benzeri ve Foto-fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliginin incelenmesi, *Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi, 2004*, 1, 11-16.

Alfano, O. M., Cabrera, M. I., & Cassano, A. E. (1997). Photocatalytic reactions involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*, *172*(2), 370-379.

Ammar, S. H., Ismail, N. N., Ali, A. D., & Abbas, W. M. (2019). Electrocoagulation technique for refinery wastewater treatment in an internal loop split-plate airlift reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *7*(6), 103489.

Asfaha, Y. G., Tekile, A. K., & Zewge, F. (2021). Hybrid process of electrocoagulation and electrooxidation system for wastewater treatment: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 100261.

Aslan, M. (2016). Membran Teknolojileri. *Türkiye Çevre Koruma Vakfı*.

Augugliaro, V., Litter, M., Palmisano, L., & Soria, J. (2006). The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, *7*(4), 127-144.

Aygün, A. (2012). Tekstil endüstrisi reaktif ve dispers boya banyo atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı: Yanıt yüzey yöntemi ile optimizasyon.

Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *2*(1), 557-572.

Bahnemann, D., Bockelmann, D., & Goslich, R. (1991). Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO2 suspensions. *Solar Energy Materials*, *24*(1-4), 564-583.

Baker, R. W. (2012). *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons.

Barthe, P., Chaugny, M., Roudier, S., & Delgado Sancho, L. (2015). Best available techniques (BAT) reference document for the refining of mineral oil and gas. *European Commission*, 754.

Belalcázar-Saldarriaga, A., Prato-Garcia, D., & Vasquez-Medrano, R. (2018). Photo-Fenton processes in raceway reactors: technical, economic, and environmental implications during treatment of colored wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, *182*, 818-829.

Benitez, F. J., Acero, J. L., Real, F. J., Rubio, F. J., & Leal, A. I. (2001). The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Research*, *35*(5), 1338-1343.

Bensadok, K. S., Benammar, S., Lapicque, F., & Nezzal, G. (2008). Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes. *Journal of hazardous materials*, *152*(1), 423-430.

Bertinetto, C., Engel, J., & Jansen, J. (2020). ANOVA simultaneous component analysis: A tutorial review. *Analytica Chimica Acta: X*, 100061.

Beşergil B., *Rafineri Prosesleri*, Gazi Kitabevi, Ankara, 2019.

Brink, A., Sheridan, C. M., & Harding, K. G. (2017). The Fenton oxidation of biologically treated paper and pulp mill effluents: a performance and kinetic study. *Process Safety and Environmental Protection*, *107*, 206-215.

Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical reviews*, *109*(12), 6570-6631.

Boczkaj, G., & Fernandes, A. (2017). Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review. *Chemical Engineering Journal, 320*, 608-633.

Can, O. T. (2014). COD removal from fruit-juice production wastewater by electrooxidation electrocoagulation and electro-Fenton processes. *Desalination and Water Treatment, 52*(1-3), 65-73.

Can, O. T., Kobya, M., Demirbas, E., & Bayramoglu, M. (2006). Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. *Chemosphere, 62*(2), 181-187.

Canıyılmaz, E., & Kutay, F. (2003). Taguchı Metodunda Varyans Analizine Alternatif Bir Yaklaşım. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 18*(3).

Cheremisinoff, N. P. (2001). *Handbook of water and wastewater treatment technologies*. Butterworth-Heinemann.

Cisneros, R. L., Espinoza, A. G., & Litter, M. I. (2002). Photodegradation of an azo dye of the textile industry. *Chemosphere, 48*(4), 393-399.

Coelho, A., Castro, A. V., Dezotti, M., & Sant'Anna Jr, G. L. (2006). Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *Journal of hazardous materials, 137*(1), 178-184.

Colwell R. Oil Refinery Processes: A Brief Overview. *Process Engineering Associates, LLC*, 2009.

Cui, J., Zhang, X., Liu, H., Liu, S., & Yeung, K. L. (2008). Preparation and application of zeolite/ceramic microfiltration membranes for treatment of oil contaminated water. *Journal of Membrane Science, 325*(1), 420-426.

Çatalkaya Ç. E., Kargi F., Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study, *Journal of Hazardous Materials, 2007*, B139 244-253.

Davarnejad, R., Mohammadi, M., & Ismail, A. F. (2014). Petrochemical wastewater treatment by electro-Fenton process using aluminum and iron electrodes: Statistical comparison. *Journal of Water Process Engineering, 3*, 18-25.

Demirci C., Pamuklu Tekstil Endsütrisi Atıksularındaki Rengin Foto-Fenton Prosesiyle Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2007, 200168.

Demirci, Y., Pekel, L. C., & Alpbaz, M. (2015). Investigation of different electrode connections in electrocoagulation of textile wastewater treatment. *International journal of electrochemical science, 10*(3), 2685-2693.

Diya'uddeen, B. H., Daud, W. M. A. W., & Aziz, A. A. (2011). Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. *Process safety and environmental protection, 89*(2), 95-105.

Diya'uddeen, B. H., Pouran, S. R., Aziz, A. A., Nashwan, S. M., Daud, W. M. A. W., & Shaaban, M. G. (2015). Hybrid of Fenton and sequencing batch reactor for petroleum refinery wastewater treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 25*, 186-191.

Dokuz Eylül Üniversitesi, *Petrol Rafinerisi Sektörel Uygulama Kılavuzu*, İzmir, 2020.

Draper, W. M., & Crosby, D. G. (1984). Solar photooxidation of pesticides in dilute hydrogen peroxide. *Journal of agricultural and food chemistry, 32*(2), 231-237.

Durán, A., Monteagudo, J. M., & San Martín, I. (2012). Photocatalytic treatment of an industrial effluent using artificial and solar UV radiation: An operational cost study on a pilot plant scale. *Journal of environmental management, 98*, 1-4.

Ebrahimi, M., Schmitz, O., Kerker, S., Liebermann, F., & Czermak, P. (2013). Dynamic cross-flow filtration of oilfield produced water by rotating ceramic filter discs. *Desalination and Water Treatment, 51*(7-9), 1762-1768.

El-Naas, M. H., Alhaija, M. A., & Al-Zuhair, S. (2014). Evaluation of a three-step process for the treatment of petroleum refinery wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 2*(1), 56-62.

El-Naas, M. H., Al-Zuhair, S., Al-Lobaney, A., & Makhlouf, S. (2009). Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. *Journal of environmental management, 91*(1), 180-185.

Fagnekar, N. A., & Mane, S. (2015). Removal of turbidity using electrocoagulation. *International Journal of Research in Engineering and Technology, 4*(6), 537-543.

Fakhru'l-Razi, A., Pendashteh, A., Abdullah, L. C., Biak, D. R. A., Madaeni, S. S., & Abidin, Z. Z. (2009). Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of hazardous materials, 170*(2-3), 530-551.

Farris, E. (2012). Oil. EnergyBC. http://energybc.ca/oil.html#section10. Ziyaret Tarihi: 21 Şubat 2022.

Freddi, A., & Salmon, M. (2019). *Introduction to the Taguchi method*. In Design principles and methodologies (pp. 159-180). Springer, Cham.

Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. A. (2007). Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup. *International journal of hydrogen energy, 32*(14), 2664-2672.

Furman, N.H., & Wallace Jr, J.H. (1929). Applıcatıons Of Cerıc Sulfate In Volumetrıc Analysıs. ACS Publications, https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01380a020 (Ziyaret Tarihi: 15.04.2022)

Garcia-Segura, S., Ocon, J. D., & Chong, M. N. (2018). Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents—a review. *Process Safety and Environmental Protection, 113*, 48-67.

Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in environmental research, 8*(3-4), 553-597.

Goslich, R., Dillert, R., & Bahnemann, D. (1997). Solar water treatment: principles and reactors. *Water Science and Technology, 35*(4), 137-148.

Gökçe, B., & Taşgetiren, S. (2009). Kalite İçin Deney Tasarımı. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 6*(1), 71-83.

Gunst, R. F. (1996). Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments.

Guo, Y., Xue, Q., Zhang, H., Wang, N., Chang, S., Wang, H., ... & Chen, H. (2018). Treatment of real benzene dye intermediates wastewater by the Fenton method: characteristics and multi-response optimization. *RSC advances, 8*(1), 80-90.

Gümüş, D., & Akbal, F. (2016). Comparison of Fenton and electro-Fenton processes for oxidation of phenol. *Process Safety and Environmental Protection, 103*, 252-258.

Haag W., Yao C., Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants, *Environ. Sci. Techno, 1992, 26*(12), 1005-1013.

Haarstrick, A., Kut, O. M., & Heinzle, E. (1996). TiO2-assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor. *Environmental science & technology, 30*(3), 817-824.

Ha, H. Y., & Anderson, M. A. (1996). Photocatalytic degradation of formic acid via metal-supported titania. *Journal of Environmental Engineering, 122*(3), 217-221.

Hamzaçebi, C., & Kutay, F. (2003). TAGUCHİ METODU: BİR UYGULAMA. *Teknoloji*, 6.

He, H., & Zhou, Z. (2017). Electro-Fenton process for water and wastewater treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 47*(21), 2100-2131.

Hermosilla, D., Merayo, N., Gascó, A., & Blanco, Á. (2015). The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review. *Environmental Science and Pollution Research, 22*(1), 168-191.

Huang, C. P., Dong, C., & Tang, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste management, 13*(5-7), 361-377.

İç, Y. T., & Yildirim, S. (2012). Çok Krıterlı Karar Verme Yöntemleriyle Birlikte Taguchı Yöntemini Kullanarak Bir Ürünün Tasarımının Geliştirilmesi. *Journal of the Faculty of Engineering & Architecture of Gazi University*, *27*(2).

Jamil T. S., Ghaly M. Y., El-Seesy I. E., Souyada E. R., Nasr R. A., A comparative study among differenet photochemical oxidation processes to enhance the biodegradability of paper mill wastewater, *Journal of Hazardous Materials, 2011*, 185, 353-358.

Jafarinejad, S., & Jiang, S. C. (2019). Current technologies and future directions for treating petroleum refineries and petrochemical plants (PRPP) wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 7*(5), 103326.

Karna, S. K., & Sahai, R. (2012). An overview on Taguchi method. *International journal of engineering and mathematical sciences, 1*(1), 1-7.

Kitis M., Adams C. D., Daigger G. T., The Effects of Fenton's Reagent Pretreatment on the Biodegradability of Nonionic Surfactants. *Wat.Res., 1999, 33*(11), 2561- 2568.

Khan, W. Z., Najeeb, I., Tuiyebayeva, M., & Makhtayeva, Z. (2015). Refinery wastewater degradation with titanium dioxide, zinc oxide, and hydrogen peroxide in a photocatalytic reactor. *Process Safety and Environmental Protection, 94*, 479-486.

Kang Y. W., Hwang K., Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the fenton process. *Water Research, 2000*, 10, 2786-2790.

Kao, L. S., & Green, C. E. (2008). Analysis of variance: is there a difference in means and what does it mean?. *Journal of Surgical Research, 144*(1), 158-170.

Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2004). The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere, 55*(9), 1235-1243.

Koç, B., & Kaymak-Ertekin, F. (2010). Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulamaları. *Gıda, 35*(1), 1-8.

Kositzi, M., Poulios, I., Malato, S., Caceres, J., & Campos, A. (2004). Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. *Water research, 38*(5), 1147-1154.

Lee, J., Cho, W. C., Poo, K. M., Choi, S., Kim, T. N., Son, E. B., ... & Chae, K. J. (2020). Refractory oil wastewater treatment by dissolved air flotation, electrochemical advanced oxidation process, and magnetic biochar integrated system. *Journal of Water Process Engineering, 36*, 101358.

Li, L., & Lee, R. (2009). Purification of produced water by ceramic membranes: material screening, process design and economics. *Separation Science and Technology, 44*(15), 3455-3484.

Linares-Hernández, I., Barrera-Díaz, C., Bilyeu, B., Juárez-GarcíaRojas, P., & Campos-Medina, E. (2010). A combined electrocoagulation–electrooxidation treatment for industrial wastewater. *Journal of hazardous materials, 175*(1-3), 688-694.

Lin S. H., Peng, C. F., Treatment of textile wastewater by fenton's reagent. *Journal of Environmental Science and Health A., 1995*, 30, 89-101.

Litter, M. I. (2005). Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. In Environmental photochemistry part II (pp. 325-366). Springer, Berlin, Heidelberg.

Lopez, J. L., Einschlag, F. S. G., González, M. C., Capparelli, A. L., Oliveros, E., Hashem, T. M., & Braun, A. M. (2000). Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3, 5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 137*(2-3), 177-184.

Lunar, L., Sicilia, D., Rubio, S., Pérez-Bendito, D., & Nickel, U. (2000). Degradation of photographic developers by Fenton's reagent: condition optimization and kinetics for metol oxidation. *Water Research, 34*(6), 1791-1802.

Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., & Richter, C. (2002). Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental, 37*(1), 1-15.

Mandal, T., Maity, S., Dasgupta, D., & Datta, S. (2010). Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment. *Desalination, 250*(1), 87-94.

Manilal, V. B., Haridas, A., Alexander, R., & Surender, G. D. (1992). Photocatalytic treatment of toxic organics in wastewater: toxicity of photodegradation products. *Water Research, 26*(8), 1035-1038.

Martínez-Huitle, C. A., & Panizza, M. (2018). Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. *Current Opinion in Electrochemistry, 11*, 62-71.

McLoughlin, O. A., Kehoe, S. C., McGuigan, K. G., Duffy, E. F., Al Touati, F., Gernjak, W., ... & Gill, L. W. (2004). Solar disinfection of contaminated water: a comparison of three small-scale reactors. *Solar Energy, 77*(5), 657-664.

Mechri, H. E., Capozzoli, A., & Corrado, V. (2010). Use of the ANOVA approach for sensitive building energy design. *Applied Energy, 87*(10), 3073-3083.

Meyers, R. A. (2004). *Handbook of petroleum refining processes*. McGraw-Hill Education.

Mohajeri, S., Aziz, H. A., Isa, M. H., Zahed, M. A., & Adlan, M. N. (2010). Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-Fenton technique. *Journal of hazardous materials, 176*(1-3), 749-758.

Moreira, V. R., Lebron, Y. A., Gomes, R. F., Tatiane de Paula, B. F., Reis, B. G., Santos, L. V., & Amaral, M. C. (2020). Enhancing biodegradability and reducing toxicity of a refinery wastewater through UV/H2O2 pretreatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(5), 104442.

Mehos, M. S., & Turchi, C. S. (1993). Field testing solar photocatalytic detoxification on TCE-contaminated groundwater. *Environmental progress*, *12*(3), 194-199.

Moreira, V. R., Lebron, Y. A., Gomes, R. F., Tatiane de Paula, B. F., Reis, B. G., Santos, L. V., & Amaral, M. C. (2020). Enhancing biodegradability and reducing toxicity of a refinery wastewater through UV/H2O2 pretreatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(5), 104442.

Mota, A. L. N., Albuquerque, L. F., Beltrame, L. C., Chiavone-Filho, O., Machulek Jr, A., & Nascimento, C. A. O. (2009). Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review. *Brazilian journal of petroleum and gas*, *2*(3).

Mueller, J., Cen, Y., & Davis, R. H. (1997). Crossflow microfiltration of oily water. *Journal of Membrane Science*, *129*(2), 221-235.

Mulder, M., & Mulder, J. (1996). Basic principles of membrane technology. *Springer Science & Business Media*.

Munirasu, S., Haija, M. A., & Banat, F. (2016). Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment—A review. *Process safety and environmental protection*, *100*, 183-202.

Nam S., Renganathan V., Tratnyek P. G., Substituent Effects on Azo DyeOxidation by the FeIII-EDTA-H2O2 System. *Chemosphere, 2011*, 45, 59-65

Neyens E., Baeyens J., A rewiev of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials, 2003*, B98, 33-50.

Nidheesh, P. V., Kumar, A., Babu, D. S., Scaria, J., & Kumar, M. S. (2020). Treatment of mixed industrial wastewater by electrocoagulation and indirect electrochemical oxidation. *Chemosphere*, *251*, 126437.

Noble, R. D., & Stern, S. A. (Eds.). (1995). Membrane separations technology: principles and applications. Elsevier.

ÖKOTEK. (2017). Toksisite/İnhibisyon Çalışmaları - Tüpraş İzmit RUP Atıksu Arıtma Tesisi. Le Pecq.

Özyurt, B., & Camcıoğlu, Ş. (2018). Applications of combined electrocoagulation and electrooxidation treatment to industrial wastewaters. In Wastewater and water quality (pp. 71-89). BoD–Books on Demand.

Perez, M., Torrades, F., Domenech, X., Peral, J., Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Research, 2002a*, 36, 2703-2710.

Pignatello, J. J. (1992). Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, *26*(5), 944-951.

Pourehie, O., & Saien, J. (2020). Homogeneous solar Fenton and alternative processes in a pilot-scale rotatable reactor for the treatment of petroleum refinery wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, *135*, 236-243.

Poyatos, J. M., Muñio, M. M., Almecija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E., & Osorio, F. (2010). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. *Water, Air, and Soil Pollution*, *205*(1), 187-204.

Prat, C., Vicente, M., & Esplugas, S. (1988). Treatment of bleaching waters in the paper industry by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Water Research*, *22*(6), 663-668.

Rabelo, M. D., Bellato, C. R., Silva, C. M., Ruy, R. B., da Silva, C. A. B., & Nunes, W. G. (2014). Application of photo-Fenton process for the treatment of kraft pulp mill effluent. *Advances in Chemical Engineering and Science*, *4*(04), 483.

Radwan, M., Alalm, M. G., & Eletriby, H. (2018). Optimization and modeling of electro-Fenton process for treatment of phenolic wastewater using nickel and sacrificial stainless steel anodes. *Journal of water process engineering*, *22*, 155-162.

Radwan, M., Alalm, M. G., & El-Etriby, H. K. (2019). Application of electro-Fenton process for treatment of water contaminated with benzene, toluene, and p-xylene (BTX) using affordable electrodes. *Journal of Water Process Engineering*, *31*, 100837.

Ramos, J. M. P., Pereira-Queiroz, N. M., Santos, D. H., Nascimento, J. R., de Carvalho, C. M., Tonholo, J., & Zanta, C. L. (2019). Printing ink effluent remediation: A comparison between electrochemical and Fenton treatments. *Journal of Water Process Engineering*, *31*, 100803.

Rêgo, F. E. F., Solano, A. M. S., da Costa Soares, I. C., da Silva, D. R., Huitle, C. A. M., & Panizza, M. (2014). Application of electro-Fenton process as alternative for degradation of Novacron Blue dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *2*(2), 875-880.

Ribeiro, J. P., Marques, C. C., Portugal, I., & Nunes, M. I. (2020a). AOX removal from pulp and paper wastewater by Fenton and photo-Fenton processes: A real case-study. *Energy Reports*, *6*, 770-775.

Ribeiro, J. P., Marques, C. C., Portugal, I., & Nunes, M. I. (2020b). Fenton processes for AOX removal from a kraft pulp bleaching industrial wastewater: Optimisation of operating conditions and cost assessment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(4), 104032.

Ribeiro, J. P., & Nunes, M. I. (2021). RECENT trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment–A CRITICAL review. *Environmental Research*, 110957.

Rivas F. J., Beltran F. J., Gimeno O., Frades J., Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001*, 8(2), 1873-1880.

Rocha, J. H. B., Gomes, M. M. S., Fernandes, N. S., da Silva, D. R., & Martínez-Huitle, C. A. (2012). Application of electrochemical oxidation as alternative treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry. *Fuel Processing Technology*, *96*, 80-87.

Salah, N. H., Bouhelassaa, M., Bekkouche, S., & Boultii, A. (2004). Study of photocatalytic degradation of phenol. *Desalination, 166*, 347-354.

Salahi, A., Mohammadi, T., Nikbakht, M., Golshenas, M., & Noshadi, I. (2012). Purification of biologically treated Tehran refinery oily wastewater using reverse osmosis. *Desalination and Water Treatment, 48*(1-3), 27-37.

Solozenko E. G., Sobolevo N. M., Goncharuk V. V. Decolorization of azodyne solutions by Fenton reagent, *Water Resource, 1995, 29*(9), 2206- 2210.

Speight, J. G., & Ozum, B. (Eds.). (2001). *Petroleum refining processes*. CRC Press.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. (2004). *T.C. Resmi Gazete* (25687, 31 Aralık 2004). ÇŞB (T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı).

Sun, Y., & Pignatello, J. J. (1993). Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2, 4-D by iron (3+)/hydrogen peroxide/UV. *Environmental science & technology*, *27*(2), 304-310.

Tian, X., Song, Y., Shen, Z., Zhou, Y., Wang, K., Jin, X., ... & Liu, T. (2020). A comprehensive review on toxic petrochemical wastewater pretreatment and advanced treatment. *Journal of Cleaner Production*, *245*, 118692.

Tony, M. A., Purcell, P. J., & Zhao, Y. (2012). Oil refinery wastewater treatment using physicochemical, Fenton and Photo-Fenton oxidation processes. *Journal of Environmental Science and Health, Part A, 47*(3), 435-440.

Topudurti, K. V., Lewis, N. M., & Hirsh, S. R. (1993). The applicability of UV/oxidation technologies to treat contaminated groundwater. *Environmental progress, 12*(1), 54-60.

T.C. Milli Eğitim Bakanlığı (2012). *Ham Petrolün Destilasyonu*. Ankara.

T.C. Milli Eğitim Bakanlığı (2014). *Dizelden Kükürt Giderme ve Kükürt Geri Kazanım Ünitesi (KGKÜ)*. Ankara.

Türkiye Petrol Rafinerileri Anonim Şirketi. (2014). *İzmit Rafinerisi Plant-19/21 Ünite İşletme El Kitabı* (İZT.PÜM.ÜEK.0008). Kocaeli

Türkiye Petrol Rafinerileri Anonim Şirketi. (2017). *Delayed Coker Rayep Eğitim Kitabı* (TPR.PEG.KTP.0007). Kocaeli

Türkiye Petrol Rafinerileri Anonim Şirketi. (2019). *İzmit Rafinerisi Plt-10 Ünitesi İşletme El Kitabı* (İZT.EÜM.ÜEK.1001). Kocaeli

Ural, A., & Kılıç, İ. (2021). *Bilimsel Araştırma Süreci ve SPSS Analizi İle Veri Analizi*. 6. Baskı. Detay Yayıncılık.

Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., & Wang, P. (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *4*(1), 762-787.

Xu, M., Wang, Q., & Hao, Y. (2007). Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process. *Journal of hazardous materials*, *148*(1-2), 103-109.

Xu, X., & Zhu, X. (2004). Treatment of refectory oily wastewater by electro-coagulation process. *Chemosphere*, *56*(10), 889-894.

Yan, L., Wang, Y., Li, J., Ma, H., Liu, H., Li, T., & Zhang, Y. (2014). Comparative study of different electrochemical methods for petroleum refinery wastewater treatment. *Desalination*, *341*, 87-93.

Yavuz, Y. (2007). EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater. *Separation and purification technology*, *53*(1), 135-140.

Yavuz, Y., Koparal, A. S., & Öğütveren, Ü. B. (2010). Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods. *Desalination*, *258*(1-3), 201-205.

Ye, S., & Li, N. (2016). Comparison of electrochemical treatment of petroleum refinery effluents using electrooxidation, electrocoagulation and electrophenton process. Int. J. *Electrochem. Sci*, *11*(7), 6173-6182.

Yetiş, Ü., Çelik, E., Plevneli, T., Zaf, R. D. (2016). *Sektörel Atık Klavuzları Petrol Rafinasyonu*. Ankara: ODTÜ, Çevre Mühendisliği Bölümü

Yu, L., Han, M., & He, F. (2017). A review of treating oily wastewater. *Arabian journal of chemistry*, *10*, S1913-S1922.

Zeydan, M. (2011). Bir Petrol Rafinerisi (TÜPRAŞ) Akışkan Yataklı Katalitik Parçalanma Ünitesinin (FCCU) Bulanık Modelleme Uygulaması. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10(1), 101-110.

Zhang, M. H., Dong, H., Zhao, L., Wang, D. X., & Meng, D. (2019). A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of the total environment*, *670*, 110-121.

Zhao, S., Huang, G., Cheng, G., Wang, Y., & Fu, H. (2014). Hardness, COD and turbidity removals from produced water by electrocoagulation pretreatment prior to reverse osmosis membranes. *Desalination, 344*, 454-462.

Zhao, X. K., Yang, G. P., Wang, Y. J., & Gao, X. C. (2004). Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 161*(2-3), 215-220.

Zhu, X., Tu, W., Wee, K. H., & Bai, R. (2014). Effective and low fouling oil/water separation by a novel hollow fiber membrane with both hydrophilic and oleophobic surface properties. *Journal of membrane science, 466*, 36-44.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Odabaşi, Ç., Döloğlu, P., **Gülmez, F**., Kuşoğlu, G., & Çağlar, Ö. (2021). Machine Learning Analysis of the Feed Water Parameters Affecting Reverse Osmosis Membrane Operation. *Computer Aided Chemical Engineering,* (50), 235-240.

Odabaşı, Ç., Dologlu, P., **Gülmez, F**., Kuşoğlu, G., & Çağlar, Ö. (2022). Investigation of the factors affecting reverse osmosis membrane performance using machine-learning techniques. *Computers & Chemical Engineering*, (159), DOI: 10.1016/j.compchemeng.2022.107669

Gülmez, F., Narcı, A. O., Öztürk, D., Doğan, E. C., Removal of Phenol From Oil Refinery Phenolic Wastewater With Photo-Fenton-UVC254 Process, *8th International Conferance on Environmental Science and Technology*, 18-22 Mayıs 2022.

ÖZGEÇMİŞ

İlk öğrenimini Denizli Müftü Ahmet Hulusi İlköğretim Okulu'nda, orta öğrenimini Aydın Adnan Menderes Anadolu Lisesi'nde tamamladı. Lisans eğitimini Orta Doğu Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde 2015 yılı Ocak ayında tamamladı ve Çevre Mühendisi olarak mezun oldu. Eylül 2020 – Haziran 2022 tarihleri arasında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. Mayıs 2015 – Kasım 2015 tarihleri arasında Ankara'da alt yapı ve arıtma tesisleri proje işleri yürüten bir şirkette Proje Mühendisi olarak çalıştı. Kasım 2015'te Kocaeli'de özel bir rafineri şirketinde Çevre Proses Şefi olarak 5 yıl çalıştıktan sonra, Ekim 2020'de aynı şirkette Arıtma Üniteleri İşletme Şefi olarak görev yapmaya başladı.