

2004-486



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

Proje Yöneticisi : Doç. Dr. İdil Arslan Alaton

63878

İstanbul Teknik Üniversitesi

Çevre Mühendisliği Bölümü

**Çevre, Atmosfer, Yer ve Deniz Bilimleri
Araştırma Grubu**

Environment, Atmosphere, Earth and Marine Sciences
Research Grant Group

İleri Oksidasyon Proseslerinin İlaç Endüstrisi Atıksularında
Organik Madde Giderim Hızına ve Zehirliliğe Etkisi

Proje No : 102I029

Proje Yöneticisi : Doç. Dr. İdil Arslan Alaton

63878

İstanbul Teknik Üniversitesi
Çevre Mühendisliği Bölümü

Haziran 2004

İleri Oksidasyon Proseslerinin İlaç Endüstrisi Atıksularında
Organik Madde Giderim Hızına ve Zehirliliğe Etkisi

Proje No : 102I029

Proje Yöneticisi : Doç. Dr. İdil Arslan Alaton

İstanbul Teknik Üniversitesi
Çevre Mühendisliği Bölümü

Proje Ekibi:

Doç. Dr. Emine Ubay Çokgör
Doç. Dr. Süreyya Meriç Pagano
Araş. Gör. Serdar Doğruel
Araş. Gör. Özlem Karahan
Prof. Dr. Derin Orhon

İÇİNDEKİLER	<u>Sayfa No.</u>
TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOLLER	x
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
 1. GİRİŞ VE LİTERATÜR BİLGİSİ	 1
1.1. İlaç Endüstrisinden Kaynaklanan Atıksuların Özellikleri ve Çevresel Etkileri	2
1.1.1. İleri Oksidasyon Prosesleri	2
1.1.2. Ozon ve Kombinasyonları	3
1.1.3. Fenton ve Foto-Fenton Reaktanları	5
1.2. İlaç Endüstrisi Atıksularının İleri Oksidasyon Prosesleri ile Yapılmış Arıtılabilirlik Çalışmaları	6
 2. MATERYAL VE METOD	 9
2.1. Gerçek İlaç Endüstrisi Atıksuları	9
2.2. Sentetik Penisilin Formülasyon Atıksuyu	11
2.3. Ozonlama Deneyleri	12
2.4. Fenton ve Foto-Fenton Deneyleri	13
2.5. Analitik Yöntemler	14
2.6. Akut Toksisite Ölçümleri	14
2.7. Aktif Çamur Solunum İnhibisyonu Deneyleri	14
2.8. Respirometrik Deneyler	16

3. GERÇEK PENİSİLİN FORMÜLASYON ATIKSULARI ÜZERİNDE SÜRDÜRÜLEN ÇALIŞMALAR 17

3.1. İlaç Endüstrisinin Farklı İşletmelerinden Atıksuların Karakterizasyonu 17

3.2. Amoksisilin Trihidrat – Potasyum Klavulanat Formülasyon Atıksuları (Penisilin I) ile Yapılan Arıtılabilirlik ve Toksikite Çalışmaları 18

3.2.1. Ozon ve Kombinasyonları 18

3.2.1.1 Ozonlama pH'sının KOİ Giderimine Etkisi 18

3.2.1.2 Ozonlama pH'sının Renk Giderimine Etkisi 19

3.2.1.3. Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları 19

3.2.2. Ozonlama Prosesine H₂O₂'in Farklı Reaksiyon pH'larında Etkisi ve O₃/H₂O₂ Prosesi ile Ön Arıtılmış Amoksisilin Trihidrat + Potasyum Kalvulanat Formülasyon Atıksuyuna (Penisilin III) Biyolojik Arıtmanın Uygulanması 21

3.2.3. Fenton ve Fenton Benzeri Deneyler 26

3.2.4. Foto-Fenton ve Foto-Fenton Benzeri Deneyler 27

3.3. Gerçek Sultamisilin Tosilat Dihidrat (Penisilin II) Formülasyon Atıksuları ile Yapılan Kimyasal ve Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları 29

3.3.1. Ozonlama Prosesi ile Ön Arıtma 29

3.4. Sultamisilin Tosylate Dihidrat Formülasyon Atıksuyu (Penisilin II) için yapılan Aktif Çamur Arıtılabilirlik ve Modelleme Çalışmaları 30

4. SENTETİK PENİSİLİN PROKAİN G (PPG) FORMÜLASYON ATIKSUYU İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR 36

4.1. Ozon ve Kombinasyonları ile Yapılan Çalışmalar 36

4.1.1. pH'sının Etkisi 36

4.1.2. H₂O₂'in Etkisi 39

4.1.3. TOK Giderimleri 43

4.1.4. UV Absorbans Verilerindeki Değişimler 43

4.1.5. Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları	46
4.1.6. Akut Toksisite Deneyleri	51
4.1.7. Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri	52
4.2 Fenton ve Foto-Fenton-benzeri Reaktanlar ile yapılan Çalışmalar	59
4.2.1 Başlangıç Fe^{3+} Konsantrasyonunun Etkisi	59
4.2.2 Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonunun Etkisi	60
4.2.3. Foto-Fenton-Benzeri Prosesi için Yapılan Kontrol Deneyleri	60
4.2.4. Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları - BOI_5/KOI Oranı	62
4.2.5 TOK Giderimi	64
4.2.6. Akut Toksisite Deneyleri	64
4. 2. 7. Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri	65
4.3. Sentetik Penisilin Formülasyon Atıksuyu için Yapılan Biyolojik Arıtılabilirlik ve Modelleme Çalışmaları.	69
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	72
5.1. Ozonlama ve Kombinasyonlarının Biyolojik Arıtılabilirliğe ve Toksisiteye Etkileri	72
5.2. Foto-Fenton ve Fenton Reaktanlarının Biyolojik Arıtılabilirliğe ve Toksisiteye olan Etkileri	73
5.3. Penisilin Formülasyon Atıksularının Biyolojik Arıtılabilirliği	74
KAYNAKLAR	75

TABLO LİSTESİ**Sayfa No.**

Tablo 1.1. Yaygın Olarak Kullanılan Oksidanlar Ve Bunların Oksidasyon Potansiyelleri	4
Tablo 1.2. O_3 ve $\bullet OH$ için Bimoleküler Reaksiyon Hız Sabitleri (CCOT, 1996)	4
Tablo 2.1. Penisilin I'in Bileşenleri	9
Tablo 2.2. Penisilin I'in Çevresel Karakterizasyonu	9
Tablo 2.3. Penisilin II'nin Kimyasal Bileşenleri	10
Tablo 2.4. Penisilin II'nin Çevresel Karakterizasyonu	10
Tablo 2.5. Penisilin III'ün Kimyasal Bileşenleri	11
Tablo 2.6. Penisilin III için Konvansiyonel Karakterizasyon	11
Tablo 2.7. PPG'nin Fizikokimyasal Özellikleri (Botsoglou & Fletouris, 2001)	12
Tablo 2.8. Kolay Ayrışabilen Organik Madde için Kullanılan Stok Çözeltilinin Bileşimi	16
Tablo 2.9. A ve B Çözeltilerinin Bileşimi	16
Tablo 3.1. İlaç Endüstrisinin Farklı Proses Kollarından Alınan Numunelerin Konvansiyonel Karakterizasyonu	17
Tablo 3.2. Farklı pH Değerlerinde Elde Edilen KOİ Giderim Verimleri ve Ozon Absorpsiyon Verimleri Arasındaki İlişki (O_3 giriş debisi = 2760 mg/sa; Giriş KOİ = 1555 mg/L; Ozonlama süresi = 60 dak.)	19
Tablo 3.3. Tamponlu Ozonlama Deneyinde Elde Edilen Sonuçlar (Giriş $BOI_5 \approx 0$, KOİ = 1555 mg/L, TOK = 920 mg/L; Ozonlama Süresi = 60 dak.)	20
Tablo 3.4. Penisilin Formülasyonu Atıksuyuna Dair Ozonlama Deneyleri (DeneySEL Koşullar: Ozonlama Süresi = 60 dak.; Uygulanan Spesifik Ozon Dozu = 4.0 mg O_3 /mg KOİ ₀)	21
Tablo 3.5. Penisilin Formülasyonu Atıksuyuna Dair Perozonlama Deneyleri. Koşullar: Ozonlama Süresi = 60 dak.; Uygulanan Spesifik Ozon Dozu = 4 mg O_3 /mg KOİ ₀ ; pH ₀ = 10.5)	22
Tablo 3.6. Farklı H_2O_2 Dozlarında Absorplanan Ozon Miktarları ve Spesifik KOİ Giderim Oranları (DeneySEL Koşullar: Ozonlama Süresi = 60 dak.; Uygulanan Spesifik Ozon Dozu = 4 mg O_3 /mg KOİ ₀ , pH ₀ = 10.5)	23

Tablo 3.7. Foto-Fenton ve Fenton Deneylerinin Sonuçları. Deneysel Koşullar: Giriş $BOI_5 = 0-30$ mg/L, Ç. $KOI_0 = 1397$ mg/L, $TOK_0 = 920$ mg/L)	28
Tablo 3.8. Besleme Reaktörlerinin Özellikleri	29
Tablo 3.9. İleri Kimyasal Oksidasyon Proseslerinin Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkileri	32
Tablo 3.10. Aktif Çamur Modeli No.3 (ASM3)'ün Matris Olarak Sunumu	32
Table 3.11. Sentetik Evsel Atıksu, Ham, Ozonlanmış Penisilin Atıksuyu Üzerinde Elde Edilen ASM No 3 Model Sonuçları	34
Tablo 4.1. Farklı pH Değerlerinde Ozon Kullanımı için % KOI Giderimi, k_{KOI} , Y_{O_3} , Y_{KOI} ve O_{3A} Değerleri. Reaksiyon Koşulları : $KOI_0 = 600 \pm 18$ mg/L, O_3 dozu = 1800 mg/L; Reaksiyon süresi = 60 dak.	39
Tablo 4.2. Farklı H_2O_2 Konsantrasyonlarında Elde Edilen % KOI Giderimi, KOI Giderim Hızları, Y_{O_3} , Y_{KOI} ve O_{3A} Değerleri. Reaksiyon Koşulları : $KOI_0 : 600 \pm 15$ mg/L; O_3 Dozu = 1800 mg/L; pH = 7, Reaksiyon Süresi = 60 dak.	42
Tablo 4.3. pH3/ O_3 , pH7/ O_3 , pH7/ O_3/H_2O_2 ve pH12/ O_3 prosesleri için elde edilen TOK giderimleri. Reaksiyon Koşulları: $TOK_0 = 450$ mg/L; O_3 dozu = 1800 mg/L; $H_2O_2 = 10$ mM; Reaksiyon Süresi = 60 dak.	43
Tablo 4.4. <i>Daphnia magna</i> ile Yapılan Toksikite Çalışmaları Sonunda Elde Edilen % Ölüm Oranları	52
Tablo 4.5. Ham, pH3/ O_3 , pH7/ O_3 , pH7/ O_3/H_2O_2 ve pH12/ O_3 Prosesleri için <i>Daphnia Magna</i> ile Yapılan Toksikite Deneylerinin Sonuçları	52
Tablo 4.6. Ham PPG Atıksuyunun Farklı Konsantrasyonlarına Karşı Elde Edilen Oksijen Tüketim Hızı Katsayıları ve İnhibisyon Yüzdeleri	55
Tablo 4.7. pH7/ O_3 Prosesi için Farklı Derişimlere Karşı Elde Edilen Oksijen Tüketim Hızı Katsayıları ve İnhibisyon Yüzdeleri	56
Tablo 4.8. pH7/ O_3/H_2O_2 Prosesi için Farklı Derişimlere Karşı Elde Edilen Oksijen Tüketim Hızı Katsayıları ve İnhibisyon Yüzdeleri	56
Tablo 4.9. pH12/ O_3 Prosesi için Farklı Derişimlere Karşı Elde Edilen Oksijen Tüketim Hızı Katsayıları ve İnhibisyon Yüzdeleri	56
Tablo 4.10. pH12'de 3 Saatlik Alkali Hidroliz Edilen PPG Atıksuyunun Farklı Derişimlerine Karşı Elde Edilen Oksijen Tüketim Hızı Katsayıları ve İnhibisyon Yüzdeleri	56
Tablo 4.11. Ham, pH7/ O_3 , pH7/ O_3/H_2O_2 ve pH12/ O_3 ve pH12/Hidroliz Örnekleri için Hesaplanan EC_{20} ve EC_{50} Değerleri	57

Tablo 4.12. PPG Formülasyon Atıksuyunun Foto-Fenton-Benzeri ve Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtma Öncesi ve Sonrası Elde Edilen Son TOK ve % TOK Giderimleri	64
Tablo 4.13. Ham, Foto-Fenton-Benzeri ve Fenton-Benzeri Prosesleri ile Arıtılmış PPG Formülasyon Atıksuyu için Elde Edilen Toksisite Sonuçları	64
Tablo 4.14. Ham PPG Atıksuyu için Farklı KOİ Değerlerinde Elde Edilen OTH ve I_{OTH} Değerleri	67
Tablo 4.15. Fenton-Benzeri Proses ile Ön Arıtılmış PPG Atıksuyu için OTH ve I_{OTH} Değerleri	67
Tablo 4.16. Foto-Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesi ile Ön Arıtılmış PPG Atıksuyu için OTH ve I_{OTH} Değerleri	67
Tablo 4.17. Ham, pH = 3'te 24 sa. Boyunca Karıştırılmış, Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri ile Ön Arıtılmış PPG Formülasyon Atıksuları için Hesaplanan ve Aktif Çamur Oksijen Tüketim Hızını sırası ile % 20 ve % 50 Oranında İnhibe Eden Konsantrasyon (EC_{20} ve EC_{50}) Değerleri	68
Tablo 4.18. Ham, Ozonlanmış PPG' nin Biyolojik Arıtılabilirliğinin Değerlendirilmesi	71

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No :

Şekil 2.1. Penisilin I'ın Aktif maddeleri olan Amoksisilin Trihidrat (a) ve Potasyum Klavulanatın (b) Moleküler Yapıları	9
Şekil 2.2. Penisilin II'nin Aktif Madde Bileşeni olan Sultamisilin Tosilat Dihidrat'ın Moleküler Yapısı	10
Şekil 2.3. Penisilin Prokain G (PPG)'nin Kimyasal Yapısı	11
Şekil 2.4. Farklı PPG (mg/L) Konsantrasyonlarına Karşı KOİ (mg/L) Değerleri İçin Çizilen Kalibrasyon Eğrisi	12
Şekil 2.5. Kullanılan Ozonlama Düzeneginin Şematik Gösterimi	13
Şekil 3.1. Reaksiyon Boyunca Zamana Karşı KOİ (mg/L) Değişimi	18
Şekil 3.2. Farklı pH'larda Ozonlama Sırasında Elde Edilen Renk (A_{436}) Değişimi	20
Şekil 3.3. Farklı H_2O_2 Dozlarında Normalize Edilmiş KOİ Giderim Oranları (Deneysel Koşullar: Ozonlama Süresi = 60 dak.; Uygulanan Spesifik Ozon Dozu = 4 mg O_3 /mg KOİ; pH = 10.5)	22
Şekil 3.4. O_3 /pH12 ve O_3/H_2O_2 /pH10.5 Prosesleri Sırasında Karakteristik UV Absorbansında (a), BOI_5 (b) ve BOI_5/KOI (c) Değerlerinde Gözlemlenen Değişimler	24
Şekil 3.5. Ham, 20 dak. süre boyunca ozonlanmış ve perozonlanmış Penisilin III formülasyon atıksuyunun biyolojik arıtma esnasında elde edilen KOİ Giderimleri	25
Şekil 3.6. $Fe(+II)/Fe(+III) + H_2O_2$ (Fenton ve Fenton-benzeri) Deneyleri Sırasında Elde Edilen KOİ Değerlerindeki Değişimler	26
Şekil 3.7. $Fe(+II)/Fe(+III)/H_2O_2 + UV$ (Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri) deneyleri sırasında elde edilen KOİ değerlerindeki Değişimler	27
Şekil 3.8. Fenton ve Foto-Fenton Deneylerinin KOİ Giderim Kinetiği Açısından Karşılaştırılmalı Olarak Değerlendirilmesi	28
Şekil 3.9. İlk Ozonlama pH'sının KOİ Giderimine Etkisi. Uygulanan Ozon Dozu = 2500 mg/(L·dak.)	29
Şekil 3.10. pH = 11.0'de Ozonlama Süresinin Ozon Absorpsiyon Verimleri ve Miktarları Üzerindeki Etkileri	30
Şekil 3.11. Yüksek pH'da Ozonlamanın BOI_5 Değerleri ve BOI_5/KOI Oranları Üzerindeki Etkisi	31
Şekil 3.12. Model Sonuçları	33

- Şekil 4.1. Tamponsuz Ozonlama esnasında pH ve KOİ Değerlerindeki Değişimler. Reaksiyon Koşulları : $KOI_o = 600$ mg/L, $pH_o = 11$, O_3 dozu = 1800 mg/L, Reaksiyon süresi = 60 dak. 36
- Şekil 4.2. Farklı İlk pH Değerlerinde Ozonlama Süresi Boyunca Meydana Gelen pH Değişimleri. Reaksiyon Koşulları : O_3 dozu = 1800 mg/L; Reaksiyon süresi = 60 dak. 37
- Şekil 4.3. Farklı pH Değerlerinde Ozonlamanın KOİ Giderimine Etkisi. Reaksiyon Koşulları: $KOI_o = 600 \pm 18$ mg/L , O_3 dozu = 1800 mg/L; Reaksiyon süresi = 60 dak 38
- Şekil 4.4. H_2O_2 Konsantrasyonlarının KOİ Giderimine Etkisi. Reaksiyon Koşulları : $KOI_o = 600 \pm 15$ mg/L; O_3 dozu = 1800 mg/L; $pH = 7$; Reaksiyon Süresi = 60 dak. 40
- Şekil 4.5. Transfer Edilen Ozon Konsantrasyonua Bağlı Y_{KOI} Değişimleri. Reaksiyon Koşulları : $KOI_o = 588$ ve 632 mg/L; O_3 dozu = 1800 mg/L; H_2O_2 Konsantrasyonu = 10 mM; $pH = 7$; Reaksiyon Süresi = 60 dak. 41
- Şekil 4.6. H_2O_2 konsantrasyonlarının KOİ giderim hızlarına etkisi. Reaksiyon Koşulları : $KOI_o = 600 \pm 15$ mg/L; O_3 Dozu = 1800 mg/L; $pH = 7$; Reaksiyon Süresi = 60 dak. 41
- Şekil 4.7. $pH7/O_3$, $pH12/O_3$ ve $pH7/O_3/H_2O_2$ Prosesleri için UV_{254} (a) ve UV_{291} (b) Değerlerindeki Değişimler. Reaksiyon Koşulları: $KOI_o = 600 \pm 18$ mg/L; O_3 dozu = 1800 mg/L; Reaksiyon Süresi = 60 dak. 44
- Şekil 4.8. $pH7/O_3$ (a), $pH7/O_3/H_2O_2$ (b) ve $pH12/O_3$ (c) Prosesleri için BOI_5 Değerlerinde Elde Edilen Değişimler. Reaksiyon Koşulları: $BOI_{5o} = 50 \pm 15$ mg/L; O_3 Dozu = 1800 mg/L; Reaksiyon Süresi = 60 dak. 47
- Şekil 4.9. $pH7/O_3$ (a), $pH7/O_3/H_2O_2$ (b) ve $pH12/O_3$ (c) Prosesleri için BOI_5/KOI Oranları. Reaksiyon Koşulları: $(BOI_5/KOI)_o = 0.08$; O_3 Dozu = 1800 mg/L; Reaksiyon Süresi = 60 dak. 48
- Şekil 4.10. Biyolojik Arıtılabilirliğin KOİ Giderimine Bağlı Olarak Değişimi. Reaksiyon Koşulları: $KOI_o = 600 \pm 18$ mg/L; $(BOI_5/KOI)_o = 0.08$; O_3 Dozu = 1800 mg/L; Reaksiyon Süresi = 60 dak. 50
- Şekil 4.11. Biyolojik Arıtılabilirliğin Ozon Dozuna Bağlı Olarak Değişimi. Reaksiyon Koşulları: $(BOI_5/KOI)_o = 0.08$; O_3 Dozu = 1800 mg/L; Reaksiyon Süresi = 60 dak. 51
- Şekil 4.12. Ham (a), $pH7/O_3$ (b), $pH7/O_3/H_2O_2$ (c), $pH12/O_3$ (d) $pH12/Hidroliz$ (e) Prosesleri için Farklı KOİ Değerlerine Karşı Elde Edilen Oksijen Tüketim Hızları. Deneysel Koşullar: Aktif Çamurda Havalandırma süresi = 30 dak.; UAKM = 2400 mg/L 53
- Şekil 4.13. Ham, $pH7/O_3$, $pH7/O_3/H_2O_2$ ve $pH12/O_3$ ve $pH12/Hidroliz$ Örnekleri için Elde Edilen $\ln(KOI) - \% I_{OTH}$ Grafikleri 57

- Şekil 4.14. Başlangıç Fe^{3+} İyon Konsantrasyonunun PPG Formülasyon Atıksuyunun Foto-Fenton-Benzeri Prosesi ile Oksidasyonunda KOİ Giderimi Üzerine Etkileri. DeneySEL Koşullar : $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $\text{KOİ}_0 = 623 \text{ mg/L}$; Reaksiyon Süresi = 30 dak. 59
- Şekil 4.15. Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonunun PPG Formülasyon Atıksuyunun Foto-Fenton-Benzeri Prosesi ile Oksidasyonunda KOİ Giderimi Üzerine Etkileri. DeneySEL Koşullar: $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1.5 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $\text{KOİ}_0 = 586 \text{ mg/L}$; Reaksiyon Süresi = 30 dak. 61
- Şekil 4.16. Farklı Proses Kombinasyonlarının PPG Formülasyon Atıksuyunun Oksidasyonunda KOİ Giderimi Üzerine Etkileri. DeneySEL Koşullar: $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1.5 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $\text{KOİ}_0 = 585 \text{ mg/L}$; Reaksiyon Süresi = 30 dak. 62
- Şekil 4.17. PPG Formülasyon Ham Atıksuyunun ve Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesleri ile Kimyasal Olarak Ön Arıtılmış PPG Formülasyon Atıksuyunun Biyolojik Olarak Arıtılabilirlik Sonuçları. DeneySEL Koşullar: $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1.5 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; Reaksiyon Süresi = 30 dak. 63
- Şekil 4.18. Farklı Seyreltme Oranlarında Ham (a), Fenton-Benzeri (b) ve Foto-Fenton-Benzeri (c) İleri Oksidasyon Prosesleri ile Ön Arıtılmış PPG Atıksuyu için $t = 30$ dak. Havalandırma Süresi Boyunca Aktif Çamur Oksijen Tüketim Kinetiği. F/M oranı = $0.100 \pm 0.05 \text{ g KOİ. g UAKM}^{-1} \cdot \text{gün}^{-1}$. 65
- Şekil 4.19. Farklı Seyreltmelerde Ham, $\text{pH} = 3$ 'te 24 sa. Boyunca Karıştırılmış, Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri Reaktanları ile Ön Arıtılmış PPG Formülasyon Atıksuyu için $\ln \text{KOİ}$ Değerlerine Karşı Elde Edilen % I_{OTH} Verileri Grafiği 68
- Şekil 4.20. Biyolojik Reaktörde Zamana Karşı KOİ Tüketimi 70
- Şekil 4.21. Ham ve 20 dak. Ozonlama İçin Respirometrik Data 70
- Şekil 4.22. 5, 20, 40, 60 dak-Ozonlanmış ve Sentetik Evsel Çıkışlarından Elde Edilen OTH Datası 71

SEMBOL LİSTESİ

AKM	: Askıda Katı Madde Konsantrasyonu [ML^{-1}]
b_H	: İçsel Solunum Katsayısı [T^{-1}]
b_{STO}	: Depolama Ürünlerinin İçsel Solunum Katsayısı [T^{-1}]
BOI_5	: 5 Günlük Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı [ML^{-1}]
$\bar{C}, KOI$	: Çözünmüş KOI [ML^{-1}]
EC_{20}	: Aktif Çamur Oksijen Tüketim Hızını % 20 Oranında İnhibe Eden Efektif Konsantrasyon Değeri [ML^{-1}]
EC_{50}	: Aktif Çamur Oksijen Tüketim Hızını % 50 Oranında İnhibe Eden Efektif Konsantrasyon Değeri [ML^{-1}]
$\dot{I}_{OTH}$	: Oksijen Tüketim Hızına Dair İnhibisyon Yüzdesi
IOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
KOI	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı [ML^{-1}]
f_{SI}	: Çözünmüş Metabolik Ürünlerin Fraksiyonu
f_I	: Partiküler Metabolik Ürünlerin Fraksiyonu
F/M	: Organik Madde / Biyokütle Oranı [$MKOİMUAKM^{-1}T^{-1}$]
K_O	: Oksijenin Yarı Doygunluk Sabiti [ML^{-1}]
K_S	: Substratın Yarı Doygunluk Sabiti [ML^{-1}]
k_{STO}	: Depolama için Maksimum Hız Katsayısı [T^{-1}]
K_{STO}	: Depolama için Yarı Doygunluk Sabiti [$MKOİMKOI^{-1}$]
OTH	: Oksijen Tüketim Hızı [$ML^{-1}T^{-1}$]
O_{3A}	: Ozon Absorpsiyon Miktarı [ML^{-1}] veya Etkinliği [%]
$O_{3,giriş}$	: Giriş Ozon Konsantrasyonu [ML^{-1}]
$O_{3,çıkış}$	: Çıkış Gazı Ozon Konsantrasyonu [ML^{-1}]
PPG	: Penisilin Prokain G
S_O	: Oksijen Konsantrasyonu [ML^{-1}]
S_S	: Kolay Ayrışabilen KOI Konsantrasyonu [$MKOİL^{-1}$]
$S_{Tbaşlangıç}$	: Başlangıç Çözünmüş KOI Konsantrasyonu [$MKOİL^{-1}$]
$S_{Tkullanılmış}$	: Kullanılmış Çözünmüş KOI Konsantrasyonu [$MKOİL^{-1}$]
TOK	: Toplam Organik Karbon [ML^{-1}]
$UAKM$	: Uçucu Askıda Katı Madde Konsantrasyonu [ML^{-1}]
X_H	: Aktif Heterotrofik Biyokütle Konsantrasyonu [ML^{-1}]
X_{STO}	: Depolama Ürünlerinin Konsantrasyonu [ML^{-1}]
Y_H	: Heterotrofik Dönüşüm Oranı [$MKOİMKOI^{-1}$]

Y_{STO} : Depolama Dönüşüm Oranı [$MKO/MKO\cdot l^{-1}$]

μ_H : Maksimum Heterotrofik Çoğalma Hızı [T^{-1}]

ÖZET

İlaç endüstrisi işletmelerinin bazı proses aşamalarından kaynaklanan atıksuların toksik ve/veya refrakter (kolay ayrışmayan) kimyasallar içerdikleri bilinmektedir. Söz konusu atıksuların konvansiyonel aktif çamur sistemleri ile arıtımında biyokütlelenin inhibisyonu başta olmak üzere bazı teknik aksaklıklar meydana gelebilmektedir. Özellikle antibiyotik formülasyon prosesinden kaynaklanan atıksularda bulunan kirleticilerin daha kolay ayrışabilir yapılara dönüştürülmesi ve aktif çamur sistemlerinde sebep oldukları inhibisyon etkisinin azaltılması amacı ile gerçekleştirilen bu kapsamlı projede farklı işletme aşamalarından kaynaklanan ilaç atıksularının karakterizasyonu, ayrıca gerçek ve sentetik (simüle edilen) penisilin formülasyon atıksularının biyolojik ve kimyasal arıtılabilirliği üzerinde çalışılmıştır. Çalışmanın ilk bölümünde, toksik ve/veya ayrışmayan organik kirleticilerin bozunması için hidroksil radikallerinin oksidan olarak kullanımına dayanan ileri oksidasyon prosesleri (Ozon ve kombinasyonları, Fenton ve Foto-Fenton reaktanları) uygulanmış, araştırılan ileri oksidasyon prosesleri için kritik olan proses parametrelerindeki (pH, oksidan dozu, katalizör dozu, oksidanın katalizöre oranı v.b.) değişimlerin proseslerin KOİ, TOK, BOİ₅ gibi çevre kirliliği açısından önemli olan kolektif parametrelerin giderim verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Projenin ikinci aşamasında ise optimizasyon çalışmaları tamamlanan ileri oksidasyon proseslerinin söz konusu atıksuların biyolojik arıtılabilirlikleri ve akut toksisiteleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Çalışmanın sonunda, seçilen ileri oksidasyon proseslerinin reaksiyon koşullarına bağlı olarak penisilin formülasyon atıksularının biyolojik arıtılabilirliklerinde BOİ₅/KOİ oranı ele alındığında önemli derecede iyileşme, KOİ giderim veriminde artış ve Fenton ile Foto-Fenton prosesleri ile ön arıtılmış formülasyon atıksularının akut toksisitelerinde ise düşüş elde edilmiştir. Projede elde edilen önemli sonuçlardan bir diğeri ise ileri oksidasyon (kimyasal ön arıtma) süresinin (oksidan dozunun) biyolojik arıtma verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmasıdır ve en iyi biyolojik arıtma veriminin elde edilebilmesi için reaksiyon süresinin ve reaksiyon koşullarının optimizasyonunun gerekliliğidir.

ÖZET

İlaç endüstrisi işletmelerinin bazı proses aşamalarından kaynaklanan atıksuların toksik ve/veya refrakter (kolay ayrışmayan) kimyasallar içerdikleri bilinmektedir. Söz konusu atıksuların konvansiyonel aktif çamur sistemleri ile arıtımında biyokütleinin inhibisyonu başta olmak üzere bazı teknik aksaklıklar meydana gelebilmektedir. Özellikle antibiyotik formülasyon prosesinden kaynaklanan atıksularda bulunan kirleticilerin daha kolay ayrışabilir yapılara dönüştürülmesi ve aktif çamur sistemlerinde sebep oldukları inhibisyon etkisinin azaltılması amacı ile gerçekleştirilen bu kapsamlı projede farklı işletme aşamalarından kaynaklanan ilaç atıksularının karakterizasyonu, ayrıca gerçek ve sentetik (simüle edilen) penisilin formülasyon atıksularının biyolojik ve kimyasal arıtılabilirliği üzerinde çalışılmıştır. Çalışmanın ilk bölümünde, toksik ve/veya ayrışmayan organik kirleticilerin bozunması için hidroksil radikallerinin oksidan olarak kullanımına dayanan ileri oksidasyon prosesleri (Ozon ve kombinasyonları, Fenton ve Foto-Fenton reaktanları) uygulanmış, araştırılan ileri oksidasyon prosesleri için kritik olan proses parametrelerindeki (pH, oksidan dozu, katalizör dozu, oksidanın katalizöre oranı v.b.) değişimlerin proseslerin KOİ, TOK, BOİ₅ gibi çevre kirliliği açısından önemli olan kolektif parametrelerin giderim verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Projenin ikinci aşamasında ise optimizasyon çalışmaları tamamlanan ileri oksidasyon proseslerinin söz konusu atıksuların biyolojik arıtılabilirlikleri ve akut toksisiteyi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Çalışmanın sonunda, seçilen ileri oksidasyon proseslerinin reaksiyon koşullarına bağlı olarak penisilin formülasyon atıksularının biyolojik arıtılabilirliklerinde BOİ₅/KOİ oranı ele alındığında önemli derecede iyileşme, KOİ giderim veriminde artış ve Fenton ile Foto-Fenton prosesleri ile ön arıtılmış formülasyon atıksularının akut toksisitelerinde ise düşüş elde edilmiştir. Projede elde edilen önemli sonuçlardan bir diğeri ise ileri oksidasyon (kimyasal ön arıtma) süresinin (oksidan dozunun) biyolojik arıtma verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmasıdır ve en iyi biyolojik arıtma veriminin elde edilebilmesi için reaksiyon süresinin ve reaksiyon koşullarının optimizasyonunun gerekliliğidir.

ABSTRACT

It is well known that effluents originating from some process stages of the pharmaceutical industry contain toxic and/or refractory chemicals. Particularly effluents from the antibiotic formulation stage may inhibit the biomass activity of conventional biological treatment systems. In this comprehensive project it has been aimed at investigating the characterization of pharmaceutical effluents from different process stages as well as the integrated chemical + biochemical treatability of real and synthetic (simulated) penicillin formulation effluents. In the first stage of the project, different advanced oxidation processes based on hydroxyl radical involvement (ozone and combinations, Fenton and Photo-Fenton reagents) have been applied to degrade toxic and/or recalcitrant organics present in the antibiotic formulation effluents after optimization for critical operational parameters (i.e. pH, oxidant and catalyst dose, oxidant to catalyst ratio) in terms of collective environmental parameters such as COD, TOC and BOD₅. In the second part of the project, the effect of the optimized advanced oxidation processes on the biotreatability and acute (short term, immediate) toxicity has been studied. At the end of the experimental work it could be established that depending upon the reaction conditions the biodegradability of chemically pre-treated penicillin formulation effluent could be significantly improved based on the BOD₅/COD ratio and the acute toxicity of effluent treated via Fenton and Photo-Fenton processes decreased considerably. One of the most important outcomes of the project was the fact that the advanced oxidation (chemical pre-treatment) time has a significant impact on the total (ultimate) treatability and needs to be optimized carefully.

1. GİRİŞ VE LİTERATÜR BİLGİSİ

Son yıllarda ilaç endüstrisinden kaynaklanan ürün ve yan ürünlerin doğal ortamdaki varlıkları ve etkileri, bu endüstri kolunun çevresel kirlenme açısından taşıdığı önemi daha da arttırmıştır. Sağlık Bakanlığı'nın 2000 yılı verilerine göre ülkemiz ilaç endüstrisinde 84'ü ilaç üreticisi, 12'si hammadde üreticisi ve 38'i ithalatçı olmak üzere 134 kuruluş faaliyet göstermektedir. Durum, ilaç üretimi bazında ele alındığında ise Türkiye'de tedavi gruplarına göre antibiyotikler % 20 ile birinci sırayı almaktadırlar (Information Medical Statistics, IMS, Health Turkey, 1999).

İlaç üretiminden kaynaklanan atıksular, üretim esnasında kullanılan çok sayıda hammadde ve farklı proses türleri dolayısıyla ürün sınıfına, uygulanan proses, tesis içi geri kazanım uygulamalarına bağlı olarak hem miktar hem de karakter bakımından önemli değişiklikler göstermektedir (EPA, 1991). Söz konusu atıksular organik madde ve organik azot içeriği bakımından oldukça yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Bu atıksular çoğunlukla bünyelerinde çözünmüş kirleticiler içermektedir (EPA, 1991). Atıksu yapısındaki çoğu organik madde ise biyolojik olarak zor ayrışan veya ayrıştırılamayan formlardadır.

İlaç endüstrisinden kaynaklanan atıksular genellikle proses bazında bir ayırım yapılmaksızın birleştirilip ortak bir biyolojik arıtma sisteminde arıtılırlar (Rice, 1997). Fakat ayrışamayan kimyasal madde içeriği yüksek olan antibiyotik formülasyon atıksuları doğrudan biyolojik arıtma sistemlerine verildiğinde antibiyotik aktif maddelerinin sistem üzerinde yarattıkları toksik etki yüzünden iyi bir arıtma verimi elde edilemez, hatta bu tür atıksular biyolojik arıtma sistemlerinin tamamen çökmesine neden olabilir. Dolayısıyla arıtma sisteminden bozunmadan ayrılan antibiyotikler, yüzeysel su kaynakları (Meyer ve diğ., 1999) ve evsel atıksu arıtım tesisleri çıkış sularında (Richardson and Brown, 1985; Halling-Sorensen ve diğ., 1998; Kümmerer ve diğ., 2000) bulunabilmektedir. Antibiyotik formülasyonundan kaynaklanan atıksular ayrışmadan alıcı ortama deşarj edildiğinde, insanların ve diğer canlıların sağlığını tehdit edebilecek düzeyde kirlilik ve toksik etki yaratmaktadır (Migliore ve diğ., 1997; Lansky ve Halling-Sørensen, 1997; Harras, 1985; Macri ve diğ., 1988). Bu nedenlerden dolayı yüksek konsantrasyonlarda biyolojik arıtma tesislerinde toksisiteye neden olan ilaç endüstrisi atıksularına, biyolojik arıtmaya verilmeden önce kimyasal bir ön arıtma işleminin uygulanması gerekmektedir. Son yıllarda ileri oksidasyon proseslerinin biyolojik olarak ayrışamayan, zor ayrışan veya toksik etkilere sahip organik maddeler içeren endüstriyel kaynaklı atıksuların arıtımındaki etkileri pek çok çalışmaya konu edilmiş olmasına rağmen (Takahashi ve diğ., 1994; Scott and Ollis 1995; Alvares ve diğ., 2001) söz konusu proseslerin antibiyotik içeren atıksulara uygulanması ile ilgili çalışmalar çok sınırlı sayıdadır (Zwiener ve Frimmel, 1999; Balcıoğlu ve Ötke, 2002; Ternes ve diğ., 2002; Vogna ve diğ., 2004).

Bu projede, giderek yaygınlaşan ve gelişmekte olan ileri oksidasyon teknolojilerinden O_3/OH^- (yüksek pH'da bozulan ozon), O_3/H_2O_2 (perozon), Fenton, ve Foto-Fenton prosesleri ile penisilin formülasyonu atıksularının kimyasal ön arıtımı ve detoksifikasyonu araştırılmıştır. Çalışma, reaksiyon koşulları optimize edilen ileri oksidasyon proseslerinin penisilin formülasyonu atıksularının biyolojik arıtılabilirliği üzerinde odaklanmıştır. Elde edilen sonuçlar, söz konusu alternatif kimyasal ön arıtma proseslerinin pratikte uygulanabilirliği ve ekosistemlerin korunmasına katkıları açısından önem taşımaktadır.

1.1. İlaç Endüstrisinden Kaynaklanan Atıksuların Özellikleri ve Çevresel Etkileri

İlaç sektörü çevre kirlenmesi açısından önem taşıyan endüstriyel kollardan biridir. Bu endüstriden kaynaklanan atıksular, üretilen ilaç türüne, üretim prosesine, tesis içi geri kazanım uygulamalarının mevcudiyetine bağlı olarak hem miktar hem de karakter bakımından önemli farklılıklar göstermektedir (Nemerow, 1978).

Günümüzde atıksuların kirlenme profilleri ilgili endüstrinin proses profilinin incelenmesi ile doğrudan ilişkilendirilir. EPA (1991), ilaç endüstrisini hammadde, proses, ürün ve atıksu özelliklerini dikkate alarak;

1. Fermantasyon,
2. Biyolojik ve Tabii Ekstraksiyon,
3. Kimyasal Sentez,
4. Formülasyon ve
5. Farmasötik Araştırmalar

olmak üzere beş alt kategoriye ayırmıştır.

Endüstrinin yaklaşık % 90'ını oluşturan kesikli proseslerden antibiyotik formülasyonu işleminde, preparatların hazırlandığı makinaların temizliğinden, durulanmalarından ve doldurma - boşaltma esnasındaki sızmalardan kaynaklanan, pH değeri 6 ile 8 arasında değişen, orta derecede KOİ (220-1800 mg/L) ve BOİ₅ (143-1000 mg/L) değerlerine sahip düşük hacimli ($\leq 200 \text{ m}^3/\text{gün}$) bir atıksu oluşmaktadır. Formülasyon işlemlerinden oluşan atıksular diğer proses atıksularıyla birleştirilip genellikle biyolojik olarak arıtılmaktadırlar (Rice, 1997). Fakat antibiyotik formülasyonundan kaynaklanan atıksular biyolojik olarak ayrışmamakla beraber (Kümmerer ve diğ., 1997) sistemdeki mikroorganizma aktivitesini inhibe edebilecek özelliktedir (Ingerslev ve diğ., 2000).

İlaç endüstrisinden kaynaklanan atıksularda bulunan refrakter ve/veya toksik organiklerin yapısının kısmi oksidasyonla ön arıtım uygulanarak daha kolay ayrışabilir hale dönüştürülmesi yolu ile, hem organik madde giderimi artırılabilen, hem de biyolojik arıtma sisteminin daha iyi çalışması sağlanabilmektedir. Son 15 yıl içerisinde ileri oksidasyon prosesleri çeşitli endüstriyel atıksulara ve model kirleticilere uygulanmaktadır (Takahashi ve diğ., 1994; Scott ve Ollis 1995; Alvares ve diğ., 2001; Arslan, 2001; Arslan ve Balcıoğlu, 2001).

1.1.1. İleri Oksidasyon Prosesleri

Konvansiyonel arıtma sistemleri, pek çok endüstriyel atıksuyun içerdiği refrakter yapılı ve toksik etki yaratan kirleticinin (solventler, ağır metaller, halojenli alifatikler ve aromatikler, fenoller, kompleks poliaromatik bileşikler, vb.) gideriminde başarısız kalmaktadır (Gulyas ve diğ., 1995; Chen ve diğ., 1996; Chen ve diğ., 1997; Chen ve diğ., 1999; Rivas ve diğ., 2000). Konvansiyonel arıtma sistemlerine ilave olarak uygulanan fizikokimyasal arıtma yöntemleri (hava ile sıyırma, koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon v.b.) ise kirleticilerin sadece atıksu ortamından giderimini (faz transferini) sağlamakta, ayrışmayı gerçekleştirememektedirler (Scott ve Ollis, 1995, Alvares ve diğ., 2001). Bu amaçla çeşitli katalizörlerin ve oksidanların birlikte kullanılarak yüksek reaktiviteye sahip hidroksil ($\bullet\text{OH}$) radikallerinin oluşturulduğu ileri oksidasyon prosesleri (İOP), refrakter ve/veya toksik organik madde içeren atıksulara

yaygın bir şekilde uygulanmaktadır (Legrini ve diğ., 1993; Oppenlaender, 2003; Arslan-Alaton, 2004). İOP'nde ortak ve temel özelliği, oda sıcaklığında •OH radikallerinin üretilmesidir (Glaze ve diğ., 1987). •OH radikali biyolojik olarak bozunamayan birçok organik ve inorganik bileşiği seçici olmaksızın parçalayabilen kuvvetli bir oksidandır (Buxton ve diğ., 1988).

Atıksuların arıtımında kullanılan İOP, •OH radikalının üretim şekline göre genel olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler (CCOT, 1996):

A. Fotokimyasal olmayan Homojen İOP

1. $O_3/OH^\cdot$
2. O_3/H_2O_2
3. $Fe(II)/H_2O_2$ (Fenton Prosesi)
4. Ultrasonikasyon (Sonoliz)
5. γ - Radyasyonu

B. Fotokimyasal Homojen İOP

1. $O_3/UV-C$
2. $H_2O_2/UV-C$
3. $Fe(II)/H_2O_2/UV-C$ ve $Fe(II)/H_2O_2/UV-A$ (Foto-Fenton Prosesleri)

C. Fotokimyasal Heterojen (Fotokatalitik) İOP

1. Yarı iletkenler/UV-A
2. Poli oksometalatlar/UV-C
3. Demiroksohidroksitler

Fotokimyasal İOP UV-C ($180\text{ nm} < \lambda < 290\text{ nm}$) veya UV-A (yakın UV; $300\text{ nm} < \lambda < 390\text{ nm}$) ışık kaynaklarının desteği ile •OH radikallerinin oluşturulmasına dayanmaktadır. Fotokimyasal olmayan İOP için ise •OH radikalleri çeşitli oksidan ve katalizörler vasıtası ile gerçekleştirilir.

1.1.2 Ozon ve Kombinasyonları

Ozonlama prosesinin verimi ve maliyeti ozon konsantrasyonu, tesir süresi, maruz kalan organik yük ve atıksuyun fizikokimyasal özellikleri tarafından belirlenmektedir. Ozonla oksidasyon, pH ve uygulanan atıksuyun bileşimine göre 'moleküler ozon oksidasyonu' veya 'serbest radikaller yolu ile oksidasyon' olmak üzere iki değişik mekanizma ile gerçekleşmektedir. Moleküler ozon ile doğrudan oksidasyon, pH değerlerinin düşük (< 3) olduğu durumlarda gerçekleşen bir reaksiyondur ve bu tür reaksiyonlarda ozon çok seçici bir karakter göstererek sadece belli kimyasal yapılarla reaksiyona girer. Daha yüksek pH değerlerinde ise moleküler ozon bozunarak $^\cdot OH$, $H_2O^\cdot$ gibi serbest radikaller oluşturmasıyla daha az seçici ve hızlı olan tepkimelere girer. Hidroksil radikali, oksidasyon potansiyeli moleküler ozondan daha yüksek olan (Tablo 1.1) ve neredeyse tüm organik maddelerle aynı hızla tepkimeye girebilen çok reaktif bir oksidandır.

Ozonlama prosesinde ozonun, reaksiyonun pH değerine bağlı olarak serbest radikallere dönüşmesi ve reaksiyonun moleküler ozon yerine serbest radikallerle yürütmesi birçok araştırmada gözlenmiştir (Glaze ve diğ., 1987). •OH radikalının başlattığı zincir tepkimeler mikrosaniyeler mertebesinde meydana gelmektedir ve bunların bimoleküler kinetik hız sabitleri 10^8 - $10^{10}\text{ M}^{-1}\text{ sn}^{-1}$ arasında değişmektedir (Buxton ve diğ., 1988).

Bazı organiklerin O_3 ve $\bullet OH$ ile reaksiyonlarına ait ikinci dereceden hız sabitleri karşılaştırmalı olarak Tablo 1.2'de verilmiştir.

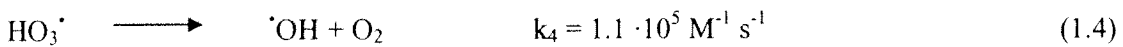
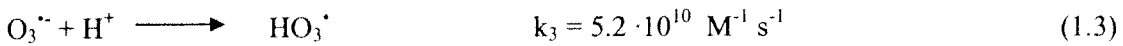
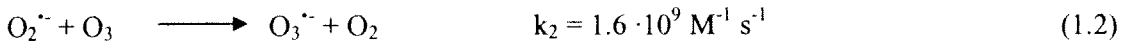
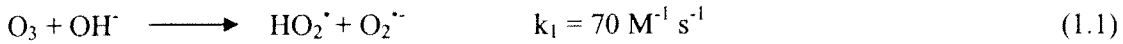
Tablo 1.1. Yaygın olarak kullanılan oksidanlar ve bunların oksidasyon potansiyelleri

Oksidan	Oksidasyon Potansiyeli (eV)
F_2	3.2
$OH^\bullet$	2.8
O_3	2.1
H_2O_2	1.8
MnO_4^-	1.7
ClO_2	1.5
Cl_2	1.4
O_2	1.2

Tablo 1.2. O_3 ve $\bullet OH$ için Bimoleküler Reaksiyon Hız Sabitleri (CCOT, 1996)

Bileşik	$k_{O_3} (M^{-1} sn^{-1})$	$k_{\bullet OH} (M^{-1} sn^{-1})$
Klorlanmış aklınler	$10^{-1} - 10^3$	$10^9 - 10^{11}$
Fenoller	10^3	$10^9 - 10^{10}$
N-içeren organikler	$10 - 10^2$	$10^8 - 10^{10}$
Aromatikler	$1 - 10^2$	$10^8 - 10^{10}$
Ketonlar	1	$10^9 - 10^{10}$
Alkoller	$10^{-2} - 1$	$10^8 - 10^9$
Alkanlar	10^{-2}	$10^6 - 10^9$

Ozon, asidik pH değerlerinde daha kararlı iken OH^- anyonlarının varlığında (yüksek pH'larda) katalitik bozunmaya maruz kalmaktadır. Ozonun suyun pH'sına bağlı olarak serbest radikallere bozunmasının temel adımları ve bu adımların hız sabitleri aşağıda verilmiştir (Staehelin ve Hoigne, 1982);

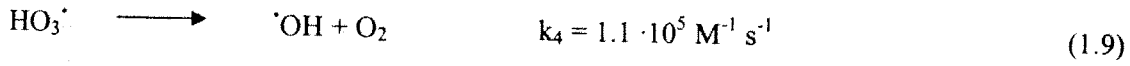
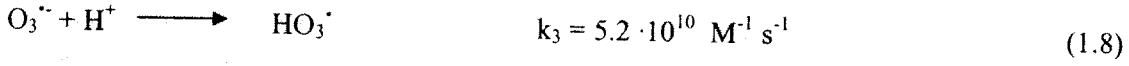
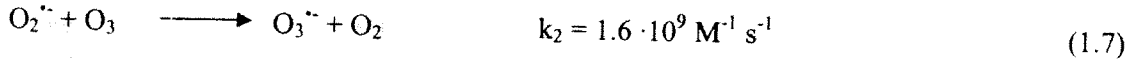
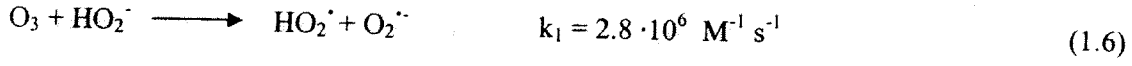


Yukarıda başlama adımları verilen radikal zincir reaksiyonları sırasında ortamdaki organik bileşikler de yapılarına ve ortamdaki diğer bleşenlerin türüne göre tamamen veya kısmen parçalanırlar.

Ozonun OH^- ile bozunmasının net denklemi aşağıdaki gibidir;



Ozonun bozunmasını tetikleyen bir diğer iyon ise zayıf bir asit ($pK_a = 11.8$) olan H_2O_2 'in suda kısmen çözünmesinden meydana gelen hidroperoksit anyonudur (HO_2^-). HO_2^- 'in ozon ile tepkimesi ile başlayan zincirleme reaksiyonların ilk adımları ve bunlara ait bimoleküler hız sabitleri aşağıda gösterilmiştir (Glaze ve diğ., 1987);



Ozonun H_2O_2 etkisinde bozunması ile $\cdot OH$ oluşumunun net denklemi ise aşağıda verilmiştir;



Denklem (1.1)'de görüldüğü üzere OH^- ile oldukça yavaş reaksiyona giren ozon molekülleri, HO_2^- ile hızlı bir şekilde reaksiyon verirler (denklem 1.6) ve $\cdot OH$ radikallerinin öncüleri sayılan ozonür radikallerinin ($O_3^{\cdot -}$) oluşmasına daha az adımda neden olurlar (denklem 1.7.).

Yukarıda ifade edilen denklemler ve net $\cdot OH$ üretim reaksiyonları (1.5 ve 1.10) karşılaştırıldığında, ortama H_2O_2 ilave edilmesi durumunda elde edilen $\cdot OH$ üretim hızı ve miktarı, pH değerinin (özellikle $pH > 11$ 'e) yükseltilmesi ile elde edilen $\cdot OH$ üretim hızından ve miktarından daha fazladır (Hoigne ve Bader, 1981; Glaze ve Kang, 1989).

1.1.3. Fenton ve Foto-Fenton Reaktanları

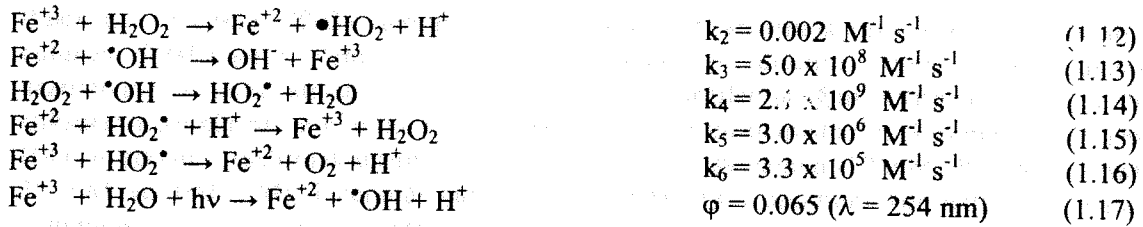
Kimyasal oksidasyon yöntemlerinde, uygun pH, sıcaklık şartlarının sağlanması, güçlü oksidasyon maddelerinin kullanımı ve $\cdot OH$ radikallerinin oluşumu ile organik maddelerin okside edilerek daha az zararlı ürünlere dönüşümü sağlanmaktadır. Fenton reaktanları kullanılarak gerçekleştirilen ileri oksidasyon proseslerinin uygulanması son zamanlarda daha da artmıştır (Ruppert ve diğ., 1993).

Fenton ve Fenton-benzeri prosesler ($Fe^{+2}/Fe^{+3}/H_2O_2$) ve Foto - Fenton prosesleri ($Fe^{+2}/Fe^{+3}/H_2O_2+UV$), endüstriyel atıksuların ve kontamine olmuş katı atıkların arıtımında uygulanabilen etkili oksidasyon yöntemleridir. Fenton prosesi için bir veya daha fazla oksidan (genellikle H_2O_2 ve/veya O_2) ve bir katalizör (bir geçiş metal tuzu ya da oksidi, genellikle demir) gereklidir. Ayrıca Foto-Fenton prosesinde bunlara ek olarak güneş ışığı spektrumunun ultraviyole (UV) kısmına veya yapay bir UV ışık kaynağına gerek duyulur. Fe^{+2} 'nin H_2O_2 ile karanlık ortamda gerçekleştirdiği reaksiyon Fenton reaksiyonu olarak bilinir (Walling, 1975; Barbeni ve diğ., 1987). Fenton prosesi Fe^{+2} 'nin H_2O_2 ile reaksiyona girerek $\cdot OH$ radikalleri üretimine dayanır (Fenton, 1894);



Fenton arıtma prosesi organik maddenin kimyasal oksidasyonu ve kimyasal koagülasyonundan meydana gelmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi Fenton prosesinde oluşan yüksek oksidasyon gücüne sahip $\cdot OH$ radikali birçok organik bileşikle reaksiyona

girme özelliğine sahiptir (Hunsberger, 1977). Organik maddenin oksidasyonu için $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ reaktanından da yararlanılabileceği ispatlanmıştır (Ruppert ve diğ., 1993; Sun ve Pignatello, 1993; Murphy ve diğ., 1989; Bishop ve diğ., 1968). Bununla birlikte, Fe^{+3} 'ün H_2O_2 'e karşı reaksiyon ilgisinin düşük olduğundan, $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ reaktanı ile organik maddenin ilk bozunma hızının $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ 'e göre çok yavaş olduğu bulunmuştur. Fenton prosesinde yer alan temel reaksiyonlar şunlardır (Walling and Kato, 1974; Pignatello, 1992);



Yukarda verilen eşitlikler, demir iyonlarının (foto) katalizör gibi davrandığını göstermektedir. Demirin Fe^{+3} formunda bulunduğu bu sistemlerde, Fe^{+3} 'ün indirgenmesi Fe^{+2} 'nin oksidasyonundan genellikle daha yavaştır. Fenton prosesinin verimliliğine etki eden başlıca faktörler Fe^{+2} , Fe^{+3} ve H_2O_2 konsantrasyonları ve bunun yanında atıksuyun pH'ı ve içerdiği organik ve inorganik bileşenlerin türleri, miktarları ve reaksiyon sıcaklığıdır. Fenton prosesi, demirin düşük pH değerlerinde suda çözünmesi nedeni ile asidik pH değerlerinde etkilidir (Pignatello, 1992). Reaksiyon için en uygun pH aralığı = 2-5'tir.

$\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ ve $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ reaktanlarının karanlık ortamdaki reaksiyonlarında organik kirleticilerin bozunmasında etkili olmalarına rağmen, organik maddenin tam bir mineralizasyonu sağlanamaz (Ruppert ve diğ., 1993; Bishop ve diğ., 1968; Murphy ve diğ., 1989; Pignatello, 1992). Uygulanan H_2O_2 miktarına göre % 40 - 60 oranında mineralizasyon gerçekleşebilir (Ruppert ve diğ., 1993). Toksik ara ürünler oluşmadıkça, ekonomik açıdan kabul edilebilir bir arıtma için organik maddenin tam mineralizasyonu yerine kısmi oksidasyonu yeterlidir. H_2O_2 ve UV'nin birlikte kullanıldığı sistemlerle organik maddenin kısmi oksidasyonu sağlanabilir (Sun ve Pignatello, 1993; Sundstrom ve diğ., 1992). Fe^{+2} , $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ reaktanları ile organik kirleticinin bozunma hızı ve mineralizasyonu önemli derecede artırılabilir. Bunun başlıca sebepleri ise UV ışığının etkisi ile (1.17) nolu denklemde görüldüğü üzere daha fazla $\bullet\text{OH}$ radikallerinin oluşması, fotokimyasal olarak Fe^{+2} 'ye indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{+3} 'e yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az demir iyonuna ihtiyaç duyulmasıdır (Ruppert ve diğ., 1993). H_2O_2 yakın UV dalga boylarındaki ışığı dahi absorplayamadığından, etkili bir arıtma için ışığın dalga boyu $\lambda < 300 \text{ nm}$ olmalıdır (Bolton ve Cater, 1997).

1.2 İlaç Endüstrisi Atıksularının İleri Oksidasyon Prosesleri ile yapılan Arıtılabilirlik Çalışmaları

Zwiener ve Frimmel (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, yüzeysel sularda evsel atıksuların üretimden, tarım alanlarından, insan ve hayvanların metabolik artıklarından kaynaklanan ilaç kirleticileri tespit edilmiştir. Bu çalışmada sularda en fazla bulunan Ibuprofen, Diclofenac (ağrı kesici) ve Klofibrilik asit (lipit düşürücü) gibi maddelerin oksidasyona duyarlılığı incelenmiştir. Deneylerde oksidasyon mekanizması olarak O_3 ve $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmanın sonunda ozon kullanımı ile sadece Diclofenac'ın yüksek verimde giderimi sağlanmıştır. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesinin uygulanması ise her üç bileşik için yüksek giderim verimi ile sonuçlanmıştır. $\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 \text{ mg/L} : 0.4 \text{ mg/L}$

oranında uygulanması sonucu Klobrik asit ve Ibuprofen konsantrasyonlarında, yaklaşık olarak % 50 giderim sağlandığı, Diclofenak'ın ise tamamen ayrıştığı görülmüştür. $O_3 : H_2O_2 = 3.7 \text{ mg/L} : 1.4 \text{ mg/L}$ oranında uygulanması sonucu Klobrik asit ve Ibuprofen konsantrasyonlarında, % 90 giderim sağlanmıştır. $O_3 : H_2O_2 = 5 \text{ mg/L} : 1.8 \text{ mg/L}$ oranında uygulanması sonucunda ise sudaki konsantrasyonlar başlangıç değerlerine göre Klobrik asit için % 2.1, Ibuprofen için % 0.6 ve Diclofenak için ise % 0.6'nın altına düştüğü görülmüştür.

Balcıoğlu ve Ötör (2002), antibiyotik formülasyon atıksularında tipik konsantrasyonlarda bulunan Sefalosporin, Penisilin ve Kinolon antibiyotik türlerini içeren, sentetik olarak hazırlanmış üç farklı atıksu numunelerinin biyolojik arıtılabilirliğini arttırmak amacı ile bu atıksuların ozonlama ile kimyasal ön arıtılabilirliklerini incelemişlerdir. Sisteme ilave edilen H_2O_2 'in etkisini araştırmak üzere 5 farklı H_2O_2 konsantrasyonunun (10 mM, 20 mM, 50 mM, 75 mM ve 100 mM) denendiği çalışmada 20 mM H_2O_2 optimum konsantrasyon olarak bulunmuştur. H_2O_2 ilavesi sadece % 100 KOİ gideriminin sağlandığı II nolu örneğin oksidasyonunda bir avantaj sağlamıştır. Yapılan ön oksidasyon sonucunda her üç numune için de biyolojik arıtılabilirlik artmıştır. Cephalosporine için BOI_5/KOI 0'dan 0.07'ye, Penicillin için 0.00'dan 0.28'e ve Quinolone için 0.02'den 0.31'e yükselmiştir.

Samuk (2002) tarafından yürütülen arıtılabilirlik çalışmasında, iki ayrı antibiyotik türü ile çalışılmıştır. Elde edilen veriler incelendiğinde ozonlama prosesinin Antibiyotik I ve Antibiyotik II numunelerinin bünyesinde bulunan organik maddenin biyolojik olarak ayrışabilirliğini artırıcı yönde bir rol oynamadığı söylenebilir. Diğer taraftan söz konusu uygulama ile her iki numunede de % 30 oranında bir KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Vogna ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada yaygın olarak kullanılan Diclofenac'ın ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı incelenmiştir. Reaksiyonlar sonunda Diclofenac'ın O_3 ve H_2O_2/UV prosesleri ile tamamen giderildiği gözlenmiştir. 90 dakikalık reaksiyon sonunda ozonlama ile % 32, H_2O_2/UV prosesleri ile % 39 mineralizasyon sağlanmıştır. Çalışma sırasında pH 5-6 arasında Diclofenac'ın ozonla reaksiyonuna ait kinetik sabitler 1.76×10^4 - $1.84 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Martinez ve diğ. (2003) tarafından yapılan başka bir çalışmada, başlangıç KOİ 362 000 mg/L olan ilaç endüstrisi atıksularının Fenton prosesiyle arıtılabilirliği incelenmiştir. Optimum H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında (3 M ve 0.3 M), % 56 KOİ giderimi sağlanmıştır. Bu proseste, KOİ gideriminin % 90'ının ilk 10 dak. içinde gerçekleştiği saptanmıştır.

Ternes ve diğ. (2002) tarafından Karbamazepin ve Diklorofenac ilaçları üzerinde yürütülen çalışmada 5 mg/L ozon konsantrasyonunda % 90'ın üzerinde Karbamazepin ve Diklorofenac giderimi sağlanırken, 1.5 mg/L ozon konsantrasyonunda % 50 Bezafibrat giderimi sağlanmıştır. 3 mg/l ozon konsantrasyonunda Klobrik asit hariç tüm çalışılan ilaçların, ozonlama prosesinden sonra uygulanan granüler aktif karbon filtrasyonu ile su fazından tamamen giderimleri sağlanmıştır.

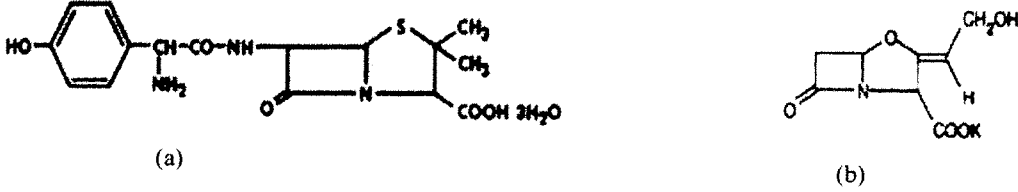
Gulyas ve diğ. (1995) tarafından yapılan çalışmada ilaç endüstrisinden kaynaklanan ve hacimsel olarak % 0.9 etanol, % 0.15 şeker ve % 0.3 oranında biyolojik arıtmaya dirençli 1.1.1-trikloro-2-metil-2-propanol (TKMP) içeren atıksuyunun (pH = 7 değerinde tamponlanmış numunesi) ozon (O_3 konsantrasyonu = 140 mg/L) ve perozon (reaksiyon başında ilave edilen $H_2O_2 = 2310 \text{ mg/L}$) prosesleri ile arıtılabilirliği yalnızca % 0.3 TKMP içeren sentetik atıksuyun arıtılabilirliği ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar TKMP'nin ozonlamaya

karşı dirençli olduğunu fakat sentetik atıksudaki TKMP'nin perozon prosesi ile verimli olarak okside olduğunu göstermiştir. İki saatlik reaksiyon sonucunda TKMP tamamen, atıksuyun çözünmüş organik karbon konsantrasyonu ise % 90 oranında giderilmiştir. Endüstriyel atıksudaki TKMP gideriminin sentetik atıksudaki giderime kıyasla oldukça düşük olmasının nedeni olarak çözünmüş ozonun etanol ve şeker tarafından harcanması gösterilmiştir. Bu açıdan pratik uygulamalarda, atıksuyun içerdiği şeker ve etanolün biyolojik arıtım ile giderilmesiyle ve perozon prosesi ile etkili TKMP arıtımı sağlanabileceği belirtilmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Gerçek İlaç Endüstrisi Atıksuları

Amoksisilin Trihidrat (Molekül Ağırlığı = 419.4 gr/mol; Kimyasal Formülü = $C_{16}H_{19}N_3O_5S \cdot 3H_2O$; Şekil 2.1 a) – Potasyum Klavulanat Molekül Ağırlığı = 237.3 gr/mol; Kimyasal Formülü = $C_8H_8KNO_5$; Şekil 2.1 b) içeren ve Penisilin I olarak adlandırılan Penisilin Formülasyon Atıksuyunun bileşenleri Tablo 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Penisilin I’in Aktif maddeleri olan Amoksisilin Trihidrat (a) ve Potasyum Klavulanatın (b) Moleküler Yapıları

Tablo 2.1. Penisilin I’in Bileşenleri

Formülasyon İçeriği	İşlev
Amoksisilin Trihidrat	Aktif Madde
Potasyum Klavulanat / Siloid	Aktif Madde Yardımcısı, beta laktamaz inhibitörü
Ksanthan Gum	Katkı Maddesi
Sunett	Katkı Maddesi
Aerosil 200	Katkı Maddesi
Silikon Dioksit	Katkı Maddesi
Kurutulmuş Limon	Tatlandırıcı
Tutti Frutti	Tatlandırıcı
Sitrik Asit Anhidrit	Tampon

Penisilin I’in çevresel karakterizasyonu ise Tablo 2.2’de verilmiştir :

Tablo 2.2. Penisilin I’in Çevresel Karakterizasyonu

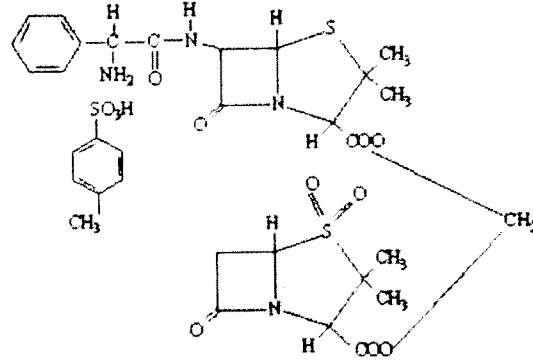
Parametre	Değer
Toplam KOİ (mg/L)	1555
Ç. TOK (mg/L)*	920
Ç.KOİ (mg/L)*	1250
Ç.KOİ/Toplam KOİ	0.80
BOİ ₅ (mg/L)	30**
(A ₄₃₆) renk (1/cm)***	0.02
TKN (mg/L)	100
AKM (mg/L)	2523
Toplam Alkalinite (mg/L CaCO ₃)	87
pH (-)	7.00
Cl ⁻ (mg/L)	108

* Numune 0.45 µm’lik filtreden süzölmüştür.

**Aşı olarak sentetik evsel atıksu karışımı ile beslenen çamur kullanılmıştır.

***Atıksuyun λ= 436 nm’deki absorpsiyon değeri.

İkinci gerçek antibiyotik formülasyon atıksu numunesi olarak ise aktif maddesi Sultamisilin Tosilat Dihidrat (Molekül ağırlığı = 802.85 gr/mol; Kimyasal formülü = $C_{25}H_{30}N_4O_9S_2 \cdot 2H_2O$; Şekil 2.2) olan penisilin formülasyonu atıksu numuneleri ile çalışılmıştır. Tablo 5'te Penisilin aktif maddesi Sultamisilin Tosilat Dihidrat olan ve Penisilin II olarak adlandırılan ikinci antibiyotik formülasyon atıksuyunun kimyasal içeriği verilmiştir.



Şekil 2.2. Penisilin II'nin Aktif Madde Bileşeni olan Sultamisilin Tosilat Dihidrat'ın Moleküler Yapısı

Tablo 2.3. Penisilin II'nin Kimyasal Bileşenleri

Formülasyon İçeriği	İşlev
Sultamisilin Tosilat Dihidrat	Penisilin Aktif Maddesi
Kurutulmuş Explotap	Katkı maddesi
Metosel E-15	Katkı maddesi
Kolloidal Silikon Dioksit	Dolgu maddesi
Magnezyum Stearat	Dolgu maddesi
Kurutulmuş Mikrokristalin Sellüloz	Katkı maddesi

Penisilin II'nin çevresel karakterizasyonu ise Tablo 2.4'de sunulmuştur.

Tablo 2.4. Penisilin II'nin Çevresel Karakterizasyonu

Parametre	Birim	Değer
Toplam Alkalinite	mg/L $CaCO_3$	55
Toplam KOİ	mg/L	687
S.KOİ*	mg/L	643
Ç.KOİ**	mg/L	558
TOK	mg/L	199
BOİ ₅	mg/L	16
AKM	mg/L	ölçülmedi
UAKM	mg/L	ölçülmedi
TKN	mg/L	85
TP	mg/L	11
Deterjan	mg/L	25
Klorür	mg/L	95
pH	---	6.9
Renk***	1/cm	0.01

* 1.20 μm 'dan süzölmüştür. ** 0.45 μm 'den süzölmüştür.

*** $\lambda = 436$ nm dalga boyunda ölçölmüştür.

İlaç formülasyon tesisinden alınan alınan 3. numunenin aktif maddeleri 1. atıksu numunesi (Penisilin I) ile aynı olup, sadece katkı ve dolgu maddeleri (yardımcı kimyasalları) farklıdır. Penisilin III olarak adlandırılan bu numune için ilaç bileşenleri Tablo 2.5’de, formülasyonu esnasında oluşan atıksuyun çevresel karakterizasyonu ise Tablo 2.6’da sunulmuştur.

Tablo 2.5. Penisilin III’ün Kimyasal Bileşenleri

Bileşen	İşlevi
Amoksilin Trihidrat	Aktif Madde
Potasyum Klavulanat	Yardımcı Aktif Madde
Kurutulmuş Kroskarmelloz Sodyum	Tatlandırıcı
HDK-N20	Bağlayıcı
Sodyum Stearil Fumarat	Katkı Maddesi
Avisel pH 11.2	Tampon Bileşen

Tablo 2.6. Penisilin III için Konvansiyonel Karakterizasyon

Parametre	Birim	Değer
Toplam CaCO ₃ Alkalinitesi	mg/L	80
Toplam KOİ	mg/L	810
S.KOİ*	mg/L	615
AKM	mg/L	150
UAKM	mg/L	65
TKN	mg/L	36
NH ₃ -N	mg/L	2
TP	mg/L	<1
Klorür	mg/L	85
pH	---	6.9
İletkenlik	mS/cm	600
Renk**	1/cm	0.02

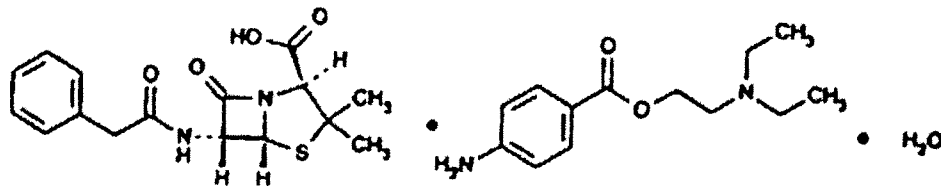
*1.2 µm’lik filtreden süzölmüş KOİ.

** λ = 436 nm dalga boyundaki absorbans ölçölmüştür.

Yukarda kalitatif olarak formülasyon bileşenleri ve kantitatif olarak atıksu karakterizasyonu verilen atıksu numuneleri, ilaç preparatlarının aktif maddelerinin formülasyonu sırasında oluşan yıkama sularından ibarettir.

2.2. Sentetik Penisilin Formülasyon Atıksuyu

Bu çalışmada antibiyotik formülasyon atıksularında bulunabilecek inert ve toksik kimyasallara örnek olarak gerek Türkiye’de, gerekse dünyada yaygın olarak kullanılan, fiyatı pek çok antibiyotik preparatına göre düşük olması nedeni ile tercih edilen Penisilin Prokain G (PPG) seçölmüştür. Etkili bir gram pozitif bakteri inhibitörü olan PPG’nin kimyasal formölü Şekil 2.3’de, karakteristik özellikleri ise Tablo 2.7’de gösterölmüştür.



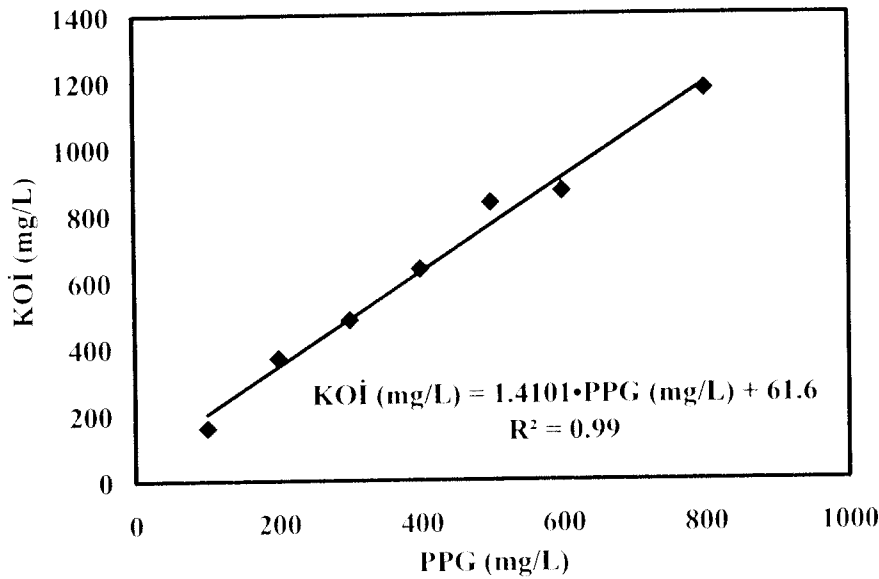
Şekil 2.3. Penisilin Prokain G (PPG)’nin Kimyasal Formölü

Tablo 2.7. PPG'nin Fizikokimyasal Özellikleri (Botsoglou & Fletouris, 2001)

Kaynak	<i>Penicillium</i> kültürü
Kimyasal Grup	Beta-laktam
Hedef Bakteri Grubu	Streptokok (gram pozitif) bakteriler üzerinde etkilidir
Kimyasal Formül	Penicilin G Procaine - 4 Thia-1-azabicyclo[3.2.0] heptane-2-carboxylic acid, 3,3-dimethyl-7-oxo-6-[(phenylacetyl)amino]-[2S-(2 alpha,5alpha,6 beta)]-2-(dimethylamino) ethyl 4-aminobenzoate (1:1) monohydrate
Moleküler Formül	$C_{16}H_{18}N_2O_4S \cdot C_{13}H_{20}N_2O_2 \cdot H_2O$
Molekül Ağırlığı	588.72 gr/mol
UV _{maks} (nm)*	257, 263 ve 277
pK _a değeri	2.7

*PPG'nin maksimum UV absorpsiyon bantları

DeneySEL çalışmanın ilk aşamasında, sentetik PPG formülasyon atıksuyu numunelerinin KOİ değerleri, hazırlanan PPG (mg/L) - KOİ (mg/L) kalibrasyon eğrisi kullanılarak ayarlanmıştır. Hazırlanan kalibrasyon eğrisi Şekil 2.4'de sunulmuştur.

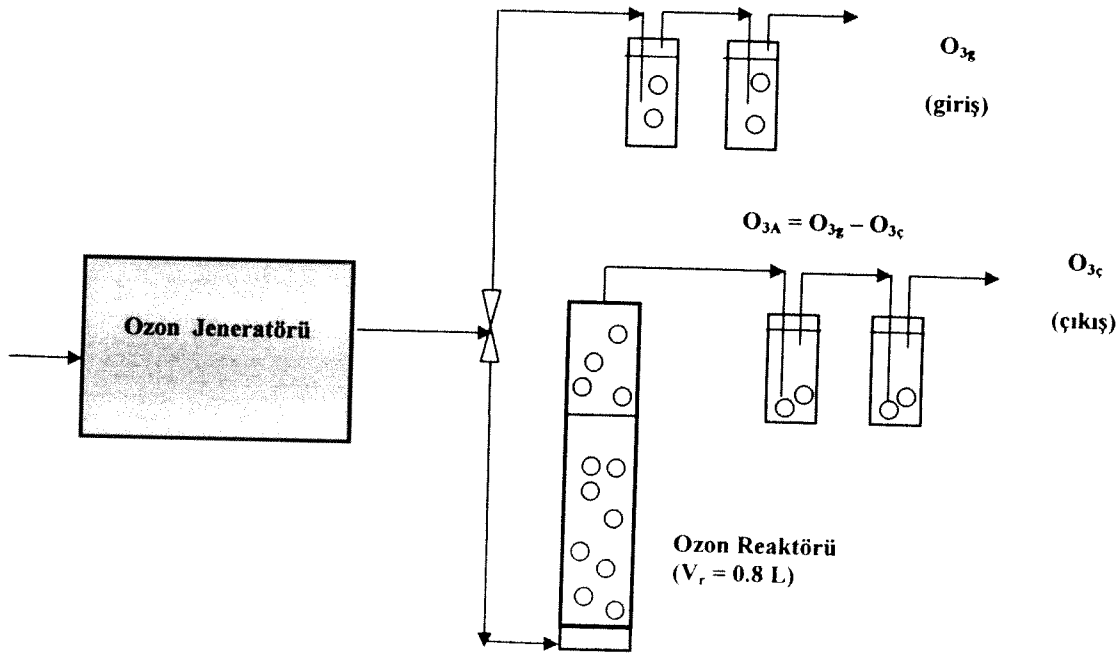


Şekil 2.4. Farklı PPG (mg/L) Konsantrasyonlarına Karşı KOİ (mg/L) Değerleri için Çizilen Kalibrasyon Eğrisi

2.3. Ozonlama Deneyleri

Ozonlama ve perozonlama deneyleri Penisilin I, II ve III formülasyon atıksuları üzerinde gerçekleştirilmiştir. Tüm ozonlama deneylerinde koçona deşarj yolu ile ozon üreten laboratuvar ölçekli bir ozon jeneratörü kullanılmıştır. Ozon jeneratörüne besleme gazı olarak nemi ve partiküler maddeleri alınmış hava kullanılmıştır. Ozonlama deneyleri 80 cm yüksekliğinde ve tabanında numune çıkış musluğu bulunan bor-silikat candan bir reaktörde yapılmıştır. 1.3 L/dak ozon - hava debisi 5 cm çapındaki sinterlenmiş cam difüzörün yardımı

ile reaktör tabanına iletilmektedir. Tüm bağlantılar ozona dayanıklı teflon borular kullanılarak ve sızdırmazlıkları kontrol edilerek yapılmıştır. Ozon jeneratörüne bağlı gaz besleme hattı bir vana yardımı ile ikiye ayrılmıştır. Bir hat ozon besleme debisinin ölçülmesi ve deneysel çalışmaların öncesinde ayarlanabilmesi amacı ile, birbirine seri bağlı, içlerinde % 2'lik potasyum iyodür (KI) çözeltisi bulunan iki adet 250 mL hacminde gaz yıkama şişesine, diğer hat ise reaktörü terk eden (çıkış) ozon gaz miktarının ölçülmesi amacı ile içlerinde % 10'luk potasyum iyodür (KI) çözeltisi bulunan iki adet 250 mL hacminde gaz yıkama şişesine bağlanmıştır. Reaktöre beslenen ozon gazı debisi (ozon giriş dozu), atıksuyun ilk KOİ değerine bağlı olarak 1440 mg/sa ve 2500 mg/sa olarak seçilmiştir. Perozonlama deneylerinde gerekli H_2O_2 miktarı ise reaksiyonun başında ilave edilmiştir. Ozonlama düzeneği şematik olarak Şekil 2.5.'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Kullanılan Ozonlama Düzeneğinin Şematik Gösterimi.

2.4. Fenton ve Foto-Fenton Deneyleri

Foto-Fenton ve Foto-Fenton-benzeri deneyleri 80 ml kapasiteli borosilikat cam beher içinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon solüsyonu 365 nm dalga boyunda maksimum ışık emisyonuna sahip, 300 - 370 nm dalga boyları arasında UV-A ışığı yayabilen 125 W'lık siyah ışık lamba (Black Light Bulb; BLB) ile doğrudan aydınlatılmıştır. BLB lambasının ışık akısı aktinometrik yöntem ile aynı ışık kaynağı ve deney düzeneği ile gerçekleştirilen farklı bir çalışmada $I_0 = 2.6 \times 10^{-5}$ Einstein dk^{-1} olarak bulunmuştur (Smith ve Fitzgerald, 1971). Bütün deneylerde reaksiyon çözeltisinin etkili bir şekilde karışımı ve havalandırılması amacıyla, çözeltiler karıştırma hızı 400 rpm olacak şekilde bir manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmıştır. Fenton ve Fenton-benzeri (karanlık ortamda deneyler) deneyleri de UV-A ışık kaynağını kullanmadan aynı reaktörde ve aynı beherde gerçekleştirilmiştir.

2.5. Analitik Yöntemler

Deneylerde, gerçek ve sentetik antibiyotik formülasyon atıksu numuneleri belli süreler ($t = 0 - 60$ dak arasında) boyunca ileri oksidasyona tabi tutulmuş ve ozonlama-perozonlama süresince belirli zaman aralıklarında ($t = 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50$ ve 60 dakikalarda) alınan yaklaşık 10 mL 'lik örneklerde KOİ ölçülmüştür. Ozonlama deneylerinde ayrıca her deneyin başında ve sonunda sırası ile giriş ve çıkış gaz fazı ozon miktarları da ölçülmüştür. Seçilen bazı deneylerde ise absorbans (renk ve karakteristik UV absorbans değerleri), BOİ₅, TOK, akut toksisite ve aktif çamur inhibisyon ölçümleri de yapılmıştır.

KOİ ölçümleri ISO 6060 (1986) yöntemine göre yapılmıştır. Perozonlama (H_2O_2 ilaveli ozonlama) deneylerinde, reaksiyona girmeden kalan H_2O_2 molibdat katalizör ilaveli iyodometrik yöntemle (AWWA/APHA/WPCF, 1989) tayin edildikten sonra, *Micrococcus lysodeikticus*'ten elde edilmiş katalaz (Fluka marka; 174380 A.U. (= aktivite ünitesi)/mL; 1 A.U. katalaz, $\text{pH} = 7$ ve $T = 25^\circ\text{C}$ 'de dakikada $1 \mu\text{mol}$ H_2O_2 'yi bozmaktadır) enzimi kullanılarak KOİ, BOİ₅ ve UV absorbans ölçümlerine yapacağı pozitif girişimi önlemek amacı ile bozundurulmuştur.

BOİ₅ ölçümleri Standart Yöntemler'deki prosedüre göre yapılmıştır. Çözünmüş oksijen ölçümlerinde ise Alkali Azür İyodür Winkler Metodu kullanılmıştır (APHA-AWWA-WPCF, 1998). Aşı kaynağı olarak sentetik evsel atıksu çözeltisine alıştırılmış aktif çamur kullanılmıştır.

Farklı pH değerlerinde yürütülen ozonlama ve perozonlama deneylerinde zamana karşı alınan örneklerde antibiyotiklerin aromatik yapılarına ait fonksiyonel grupları temsil eden karakteristik UV absorbans değerleri ölçülmüştür. Bunun için numune $\text{pH} = 7$ değerine getirilmiştir ve $0.45 \mu\text{m}$ mikronluk filtreden süzildükten sonra 1 cm çapındaki kuartz cam küvetlerde Shimadzu UV 1200 marka spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçüm yapılmıştır. Reaksiyon süresince oluşan demir bileşenleri komplekslerinin söz konusu dalga boylarını perdelemesi nedeni ile UV absorbansları Fenton ve Foto-Fenton deneylerinde ölçülemez.

2.6. Akut Toksisite Ölçümleri

Ham ve ön arıtılmış atıksu örneklerinin akut toksisiteleri, *Daphnia magna* su pireleri ile test edilmiştir (APHA-AWWA-WPCF, 1998). Deneyler ham ve ön arıtılmış sentetik Prokain Penisilin G formülasyon atıksuyunun % 25 ve % 50 seyreltilmiş örneklerinde, 4×5 'er adet yeni doğmuş (24 saatlik) test organizmaları ile sabit sıcaklıkta ($20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) ve en az 6 mg/L çözünmüş oksijen konsantrasyonu sağlanacak şekilde yürütülmüştür. Her set deney için bir şahit deneyi de aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Test organizmaları 16 saat ışık (1000 lüks ile) ve 8 saat karanlık döngüsünde yetiştirilmiş, düzenli olarak *Selenastrum capricornutum* ($300\,000$ hücre/ml) ve *Schizosaccharomyces cerevisiae* ($200\,000$ hücre/mL) yosunları ve ekmek mayası ile beslenmiştir. Sonuçlar 24 saat sonundaki yüzde ölüm oranları veya 20 adet *Daphnia magna*'dan hareketsiz olanların sayısı olarak ifade edilmiştir.

2.7. Aktif Çamur Solunum İnhibisyonu Deneyleri

Aktif çamur inhibisyon deneyi, organik endüstriyel kirleticilerin ve ağır metallerin heterotrof biyokütle üzerindeki akut toksisitelerini belirlemek için kullanılan güvenilir ve pratik bir yöntemdir. Bu çalışmada, ham ve ön arıtılmış sentetik Prokain Penisilin G formülasyon

atıksuyuları üzerinde aktif çamur inhibisyon deneyleri yürütülmüştür (ISO No. 8192, 1986). Bu yöntemle atıksu bünyesindeki toksik maddelerin aktif çamur mikroorganizmalarının oksijen tüketim hızına etkileri kantitatif olarak belirlenmiştir. Heterotrof biyokütle (aktif çamur) prosedürde verilmiş olan yapay ortam çözeltisi (sentetik evsel atıksu) seyreltilerek her gün beslenmiştir. Çözünmüş oksijen ölçümleri ham (1), İOP'ne tabi tutulmuş örnekler (2) ve eşit hacimde (250 mL), sadece biokütle ve yapay ortam çözeltisi içeren şahit örnekler (3) için kurulan reaktörlerde WTW Oxi Digi 2000 model oksijenmetre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ham ve arıtılmış örnekler en az 4 farklı oranda yapay ortam çözeltisi ile seyreltilmiştir. F/M oranı ortalama 0.1 ± 0.05 mg KOİ mg UAKM⁻¹ gün⁻¹ değerine ayarlanan örneklerde (KOİ değerine göre örneklerde UAKM = 2000 mg/L veya 4000 mg/L olacak şekilde ayarlanmıştır.) zamana karşı oksijen konsantrasyonundaki azalma ölçülmüştür ve elde edilen değerler kullanılarak oksijen tüketim hızları (OTH; birimi mg L⁻¹ sa.⁻¹) bulunmuştur.

Her bir derişimdeki oksijen tüketimini engelleme yüzdesi aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır:

$$(\%) I_{OTH} = [(OTH_K - OTH_N) / OTH_K] \times 100 \quad (2.1)$$

Burada;

I_{OTH} : Oksijen tüketimini engelleme yüzdesi (%),

OTH_N : Deney karışımının oksijen tüketim hızı (mg L⁻¹ sa.⁻¹),

OTH_K : Kontrol deneyinde ölçülen oksijen tüketim hızı (mg L⁻¹ sa.⁻¹) olarak ifade edilir.

EC₂₀ ve EC₅₀ değerleri (mg/L KOİ), farklı nunume seyrelme oranlarında elde edilen oksijen tüketim hızlarını sırası ile % 20 ve % 50 oranlarında inhibe eden KOİ değerlerini ifade etmektedir. EC₂₀ ve EC₅₀ değerleri, elde edilen deneysel sonuçlar kullanılarak oluşturulan ln(KOİ) - % I_{OTH} doğrusunun enterpolasyonundan hesaplanmıştır.

2.8. Respirometrik Deneyler

Biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları ham penisilin atıksuyu ve çeşitli ileri oksidasyon prosesleri kullanılarak elde edilen atıksu üzerinde yürütülmüştür. Aklimasyon çalışmalarına sentetik atıksu ile beslenen bir pilot ölçekli arıtma tesisinden alınan aktif çamur örnekleri ile başlanmıştır. Evsel atıksu eşdeğeri hazırlanan bir sentetik evsel atıksu; ham penisilin, ozonlanmış penisilin, O_3/H_2O_2 , Fenton, Foto-Fenton ve sentetik evsel atıksu karışımları olmak üzere 5 farklı atıksu tipi ile beslenen ve sadece aerobik koşullarda çalıştırılan biyolojik reaktörler kurulmuştur. Gerçek atıksu ile gerçekleştirilen çalışmalarda hidrolik bekleme süresi 2 gün, sentetik PPG ile gerçekleştirilen sistemlerde ise 1 gün seçilmiştir. Sentetik evsel atıksuyun özellikleri Tablo 2.8'de özetlenmiştir. Ham ve ileri oksidasyon proseslerinin uygulandığı penisilin atıksuları sisteme, incelenen ilaç endüstrisinde toplam atıksuyun içindeki penisilin yüzdesi olan % 30 olacak şekilde beslenmiştir.

Tablo 2.8. Kolay Ayrışabilen Organik Madde için Kullanılan Stok Çözeltinin Bileşimi

Kimyasal	Konsantrasyon	KOI (mg/L)
Sentetik Atıksu Çözeltisi		
Asetik Asit	20.00 mL/L	20 000
Propiyonik Asit	6.20 mL/L	8 000
Etanol	3.36 mL/L	4 000
Glutamik Asit	7.24 mg/L	8 000
Glukoz	9.08 mg/L	8 000
Toplam KOİ Konsantrasyonu		48 000

Besi maddesi (azot, fosfor vs) ihtiyacı için reaktörlere, mikrobiyolojik faaliyetlerin sürdürülebilmesi için gerekli olan eser elementler ve tampon çözeltiler Tablo 2.9'da belirtildiği üzere gerekli miktarlarda "A ve B çözeltileri" şeklinde ilave edilmiştir (O'Connor, 1972).

Tablo 2.9. A ve B Çözeltilerinin Bileşimi

A Çözeltisi	K_2HPO_4	320 g/L
	KH_2PO_4	160 g/L
	NH_4Cl	120 g/L
B Çözeltisi	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	15 g/L
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.5 g/L
	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.5 g/L
	$MnSO_4 \cdot 3H_2O$	0.5 g/L
	$CaCl_2$	2.0 g/L

Respirometrik çalışmalarda kullanılan Applitech RA1000 respirometre cihazı, 5 litrelik pleksiglastan bir ana reaktör ve oksijen tüketim hızının ölçüldüğü bir hücreden meydana gelmektedir. Respirometrenin iç hücresi tamamı ile kapalı 0.75 litrelik bir hücre, çözünmüş oksijen ölçüm probu, 4 adet selonoid vana, bir numune pompası ve kontrol ünitesinden oluşmaktadır. Respirometrik deneylerde, uygun besleme oranlarında (F/M) oluşturulan reaktörlerde organik madde ilavesiz olarak zamana karşı Oksijen Tüketim Hızı (OTH) ölçülmeye başlanmış ve içsel solunum hızı değerleri görüldükten sonra organik madde ilavesi gerçekleştirilmiş ve eklenen maddenin tüketimi ortaya çıkana kadar deney sürdürülmüştür.

3. GERÇEK PENİSİLİN FORMÜLASYON ATIKSULARI ÜZERİNDE SÜRDÜRÜLEN ÇALIŞMALAR

3.1. İlaç Endüstrisinin Farklı İşletmelerinden Atıksuların Karakterizasyonu

Çalışmaya konu edilen ilaç endüstrisi atıksu numuneleri, günlük atıksu oluşumu 150 m³/gün olan ve İstanbul'da faaliyet gösteren bir ilaç endüstrisinden alınmıştır. Penisilin, katı, likit ve ampul isimli farklı üretim işlemlerinin gerçekleştirildiği söz konusu ilaç endüstrisinde; ozonlama, Fenton ve Foto-Fenton reaktanları kullanılarak ileri oksidasyon ile ön arıtma uygulamaları için en uygun prosesi seçimi amacıyla tesisten numune alınmıştır. Hem yukarıda adı geçen üretim işlemlerinden, hem de ilaç endüstrisine ait arıtma tesisi giriş ve çıkışından alınan numunelere ilişkin konvansiyonel karakterizasyon Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. İlaç Endüstrisinin Farklı Proses Kollarından Alınan Numunelerin Konvansiyonel Karakterizasyonu

Parametre	Birim	Arıtma Tesisi Girişi	Arıtma Tesisi Çıkışı	Penisilin*	Katı	Likit	Ampul
KOI	mg/L	145	40	1555	5515	95	4405
Süzülmüş KOI (1.20 µm)	mg/L	ölçülmedi	ölçülmedi	1395	ölçülmedi	ölçülmedi	ölçülmedi
Çözünmüş KOI (0.45 µm)	mg/L	75	35	1250	4600	95	2620
TOK	mg/L			920			
BOI ₅	mg/L	0	0	0-30	185	0	320
AKM	mg/L	65	15	145	270	<10	<10
UAKM	mg/L	55	15	105	270	<10	<10
TKN	mg/L	ölçülmedi	ölçülmedi	100	100	ölçülmedi	ölçülmedi
TP (toplam fosfor)	mg/L	ölçülmedi	ölçülmedi	8	6	ölçülmedi	37
Deterjan	mg/L	ölçülmedi	ölçülmedi	0	ölçülmedi	ölçülmedi	200
Klorür	mg/L	130	85	105	60	50	60
Renk (A ₄₃₆)**	l/cm	ölçülmedi	ölçülmedi	0.0235	ölçülmedi	ölçülmedi	ölçülmedi
pH	-	7.40	7.36	6.95	7.29	7.70	7.73
Toplam Alkalinite	mg/L CaCO ₃	175	135	85	455	80	95
Akut Toksisite, ED ₅₀ ***	% seyrelme	ölçülmedi	ölçülmedi	0	17	ölçülmedi	100

* Amoksisilin Trihidrat + Potasyum Klavulanat içeren penisilin formülasyon atıksuyu kastedilmiştir (Penisilin I).

** λ = 436 nm dalgaboyunda ölçülmüştür

*** ED₅₀ = *Daphnia magna* su pirelerinin 24 saat sonunda 50 % sinin öldüğü % seyrelme oranıdır

Yürütülen konvansiyonel atıksu karakterizasyonu çalışmaları sonucunda elde edilen bulgular aracılığıyla toplam atıksu üretimi içerisinde yaklaşık %25-30'luk bir paya sahip olan penisilin formülasyonunun ileri oksidasyon prosesleri uygulamaları açısından BOI₅ değeri, KOI değeri, alkalinitesi ve askıda katı madde değeri için en uygun proses olduğu saptanmıştır.

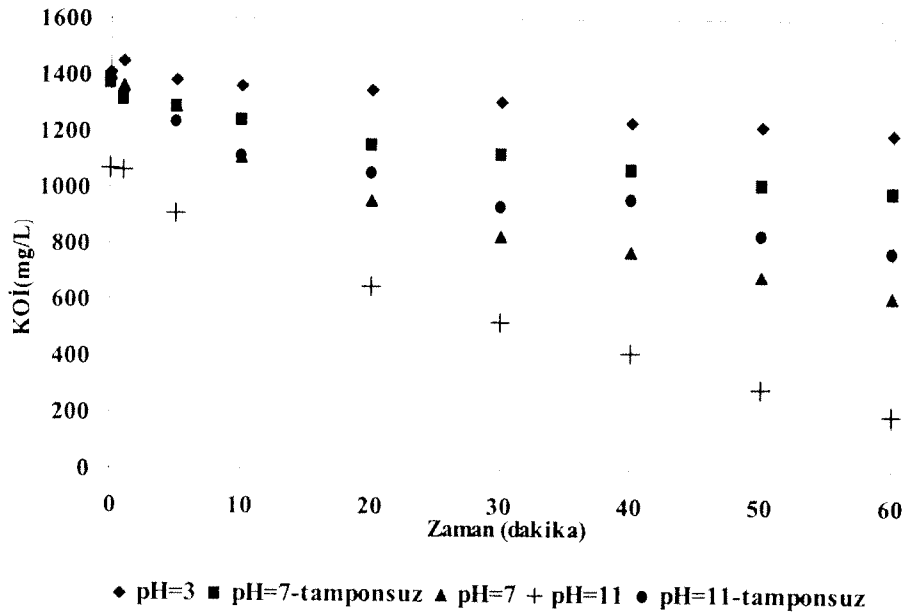
3.2. Amoksisilin Trihidrat – Potasyum Klavulanat Formülasyon Atıksuları (Penisilin I) ile Yapılan Arıtılabilirlik ve Toksisite Çalışmaları

3.2.1. Ozon ve Kombinasyonları

Çalışmanın bu bölümünde antibiyotik formülasyon atıksuyu (TOK= 920 mg/L, KOİ=1555 mg/L, BOİ₅ = 0-30 mg/L, absorbans A₄₃₆ olarak renk = 0.024 1/cm) farklı pH'larda (3, 7 ve 11.5) ve pH tamponlu/tamponsuz reaksiyon çözeltilerinde ozonlamaya (uygulanan ozon dozu = 46 mg/dak; buna karşılık gelen spesifik ozon dozu = 1.78 mg O₃/mg KOİ₀) tabi tutulmuştur. Ozonlama reaksiyonları sırasında pH, KOİ, TOK, renk (ara ürünlerin takibi için) ve BOİ₅ parametrelerindeki değişimler takip edilmiştir. Proses sonunda reaksiyon şartlarına bağlı olarak atıksu numunelerine transfer edilen ozon miktarları hesaplanarak O₃ transfer (absorbsiyon) verimleri de bulunmuştur. Deneysel sonuçlar; KOİ ve TOK bazında arıtma veriminin reaksiyonda harcanan ozon miktarına ve ayrıca çalışılan pH'ya bağlı olduğunu göstermiştir. Reaksiyonun serbest OH[•] radikalleriyle 4 kat daha hızlı gerçekleştiği bulunmuştur. En iyi ozonlama sonuçları sabit pH'da (pH=11.5) % 82 KOİ ve % 52 TOK giderimleri olarak elde edilmiştir. Ozonlama sonucunda biyolojik arıtılabilirlik (BOİ₅/KOİ oranı) yaklaşık olarak 0.00'dan 0.08'e yükselmiştir.

3.2.1.1 Ozonlama pH'sının KOİ Giderimine Etkisi

Şekil 3.1'de reaksiyon pH'sının KOİ giderim kinetiğine etkisi sunulmuştur. pH 3, 7 ve 11.5 değerlerinde yürütülen ozonlama neticesinde en yüksek KOİ gideriminin pH'sı 11.5 (tamponlu) olan numunede % 82 olarak elde edildiği görülmüştür. KOİ giderim verimleri pH 3 için % 15 ve pH = 7 için % 56 olarak bulunmuştur. Ozonun serbest radikallere bozunması ile elde edilen KOİ gideriminin, asidik ortamda moleküler ozon oksidasyonu ile elde edilen giderim veriminin 5.45 katı olduğu görülmüştür. Tamponlanmamış örneklerde ise (pH=7.0 ve pH=11.5 - tamponsuz) KOİ giderimlerinin 1.5 - 2 kat daha düşük olarak elde edilmesi, ozonlama ile pH değerindeki düşüşün reaksiyon mekanizmasını değiştirdiğinin bir kanıtıdır.



Şekil 3.1. Reaksiyon Boyunca Zamana Karşı KOİ (mg/L) Değişimi

Tablo 3.2. Farklı pH Değerlerinde Elde Edilen KOİ Giderim Verimleri ve Ozon Absorpsiyon Verimleri Arasındaki İlişki (O_3 giriş debisi = 2760 mg/sa; Giriş KOİ = 1555 mg/L; Ozonlama süresi = 60 dak)

Ozonlama Prosesi	O_3 , çık (mg/L)	$O_{3,A}$ (%)	KOİ Giderimi (%)	$R_{KOİ}$ (mg/L·dak)
pH 11.5-tamponlu	1008	63	82	14.7
pH 11.5-tamponsuz	775	72	49	8.4
pH 7.0-tamponlu	576	79	56	13.0
pH 7.0-tamponsuz	899	67	28	6.1
pH 3.0-tamponlu	1717	38	15	3.7

Tablo 3.2’de farklı pH değerlerinde elde edilen ozon transfer verimleri ve KOİ giderim yüzdeleri verilmiştir. Verilerden ozon transfer veriminin reaksiyon pH’sı ile doğru orantılı yükseldiği, ozonun yüksek pH’larda $OH^\bullet$ radikallerine bozunması ile ozon gaz transferinin de artış gösterdiği görülmektedir. Ayrıca ozonlama deneyleri esnasında zamana karşı KOİ değerlerinden elde edilen ilk KOİ giderim hızları; $R_{KOİ}$ değerleri (mg/L·dak); hesaplanmıştır. Bulunan $R_{KOİ}$ değerlerinden de anlaşıldığı üzere yüksek pH değerlerinde ve reaksiyon esnasında meydana gelen oksidasyon nedeniyle ile pH düşüşünün engellendiği (tamponlu) proses ortamında yapılan ozonlama deneyleri, moleküler ozonla daha yavaş, selektif bir oksidasyonun baskın olduğu asidik pH’ta yürütülen ozonlama deneylerine oranla yaklaşık dört kat daha hızlı gerçekleşmiştir.

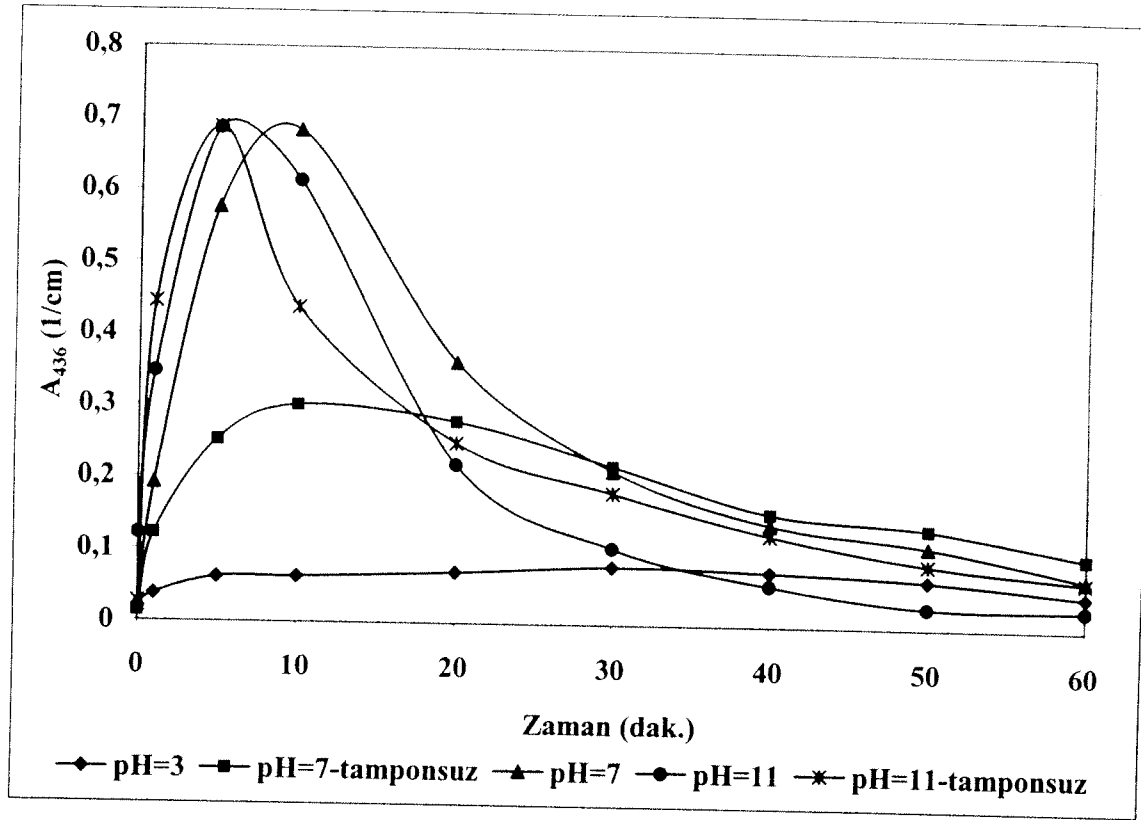
3.2.1.2 Ozonlama pH’sının Renk Giderimine Etkisi

Bu çalışmada kullanılan atıksuyun bileşimindeki elementel kükürt ozonlama sırasında açığa çıkmıştır ve oksidasyon reaksiyonunun ilerleyen aşamalarında serbest kükürt okside olmuştur. Deneyler esnasında kükürdün açığa çıkması ve daha sonra oksidasyona uğraması esnasında meydana gelen renk değişiklikleri rahatlıkla gözlenmiştir. Sülfürün serbest hale geçmesine ve oksidasyonuna bağlı olarak $\lambda = 436$ nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerlerinde gözlemlenen renk değişimleri Şekil 3.2’de grafiklendirilmiştir. Bu grafikten, farklı pH değerlerinde meydana gelen oksidasyon reaksiyonları ve bunların oluşum hızları mukayese edilebilmektedir.

Şekil 3.2’den de görüldüğü üzere ozonlama pH’sının yükselmesi ile daha fazla $^\bullet OH$ oluşumuna bağlı olarak, yüksek pH değerlerinde daha etkili, hızlı renk artışı ve azalması gözlenmiştir.

3.2.1.3. Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları

Bazı refrakter organik maddeler ozonun uygulanması ile kısmen parçalanmaktadır (Alvares ve diğ., 2001). Meydana gelen reaksiyon ürünleri başlangıçtaki durumlarına göre daha polar ve biyolojik olarak daha iyi ayrışabilir formda olmaktadır (Glaze, 1986). Bu durum, atıksuyun ozonla ön arıtımı sonucunda biyolojik arıtılabilirliğinin artması (BO_5 değerinde artış) anlamına gelmektedir (Hoigné, 1988; Trapido ve diğ., 1997). Böylece ozonlama ile biyolojik olarak kolay ayrışamayan organik bileşiklerin, biyolojik arıtılabilirlikleri artırılmış olur (Bull ve Zeff, 1992).



Şekil 3.2. Farklı pH'larda Ozonlama Sırasında Elde Edilen Renk (A_{436}) Değişimi

Bu çalışmada ozonlamanın biyolojik olarak arıtılabilirlik üzerindeki etkisini tespit etmek için BOI_5 ölçümleri yapılmış ve biyolojik arıtılabilirlik BOI_5/KOI oranı olarak ifade edilmiştir. Tablo 3.2'de yer alan deneysel bulgular, ozonlama prosesinin penisilin formülasyonu numunesinin biyolojik arıtılabilirliğini az da olsa iyileştirdiğini ortaya koymuştur. Tablodaki veriler, ilk pH değerindeki artışın ozonun dekompozisyonunun hız kazanmasına bağlı olarak toplam KOI giderme veriminde bir yükselişe yol açmakla birlikte; BOI_5 değerlerinde azalmaya neden olduğunu gözler önüne sermiştir. pH değerinin artırılması sonucunda her iki kirlenici parametrede gözlemlenen bu değişim, BOI_5 / KOI oranını etkilememiştir; Tablo 3.3'den görülebileceği üzere BOI_5/KOI oranı, denenen tüm ozonlama prosesleri için 0.08 değerinde sabitlenmiştir. Tablo 3.3'den sadece pH = 11.5-tamponlu numunede önemli KOI (% 82) ve TOK (% 52) giderimleri elde edildiği anlaşılmaktadır.

Tablo 3.3. Tamponlu Ozonlama Deneyler için Elde Edilen Sonuçlar (Giriş $BOI_5 \approx 0$, $KOI = 1555$ mg/L, TOK = 920 mg/L; Ozonlama Süresi = 60 dak.)

pH	Son BOI_5 (mg/L)	Son KOI (mg/L)	BOI_5 / KOI (-)	Son TOK (mg/L)
3.0	99	1196	0.08	900
7.0	79	985	0.08	707
11.5	60	771	0.10	440

Tablo 3.3.'de ozonlama deneyleri neticesinde antibiyotik formülasyon atıksuyunun BOI_5 ve TOK parametrelerindeki değişimler ve BOI_5/KOI oranı ile ifade edilen biyolojik arıtılabilirlikleri görülmektedir. BOI ve dolayısı ile BOI_5/KOI oranlarında elde edilen artışlar, ozonlama prosesinin atıksuyun biyolojik arıtılabilirliği üzerindeki pozitif etkisini ve ozonlama prosesinin penisilin formülasyonu atıksuları için etkili bir ön arıtma adımı olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Ayrıca, gerek Tablo 3.2.'den (bkz. R_{KOI} değerleri), gerekse Tablo 3.3'den anlaşılabileceği üzere pH kontrolü, proses veriminin hız ve biyolojik arıtılabilirlikler açısından kontrolünde kritik bir parametre olarak görülmektedir.

3.2.2. Ozonlama Prosesine H_2O_2 'in Farklı Reaksiyon pH'larında Etkisi ve $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ Prosesi ile Ön Arıtılmış Amoksilin Trihidrat + Potasyum Kalvulanat Formülasyon Atıksuyuna (Penisilin III) Biyolojik Arıtmanın Uygulanması

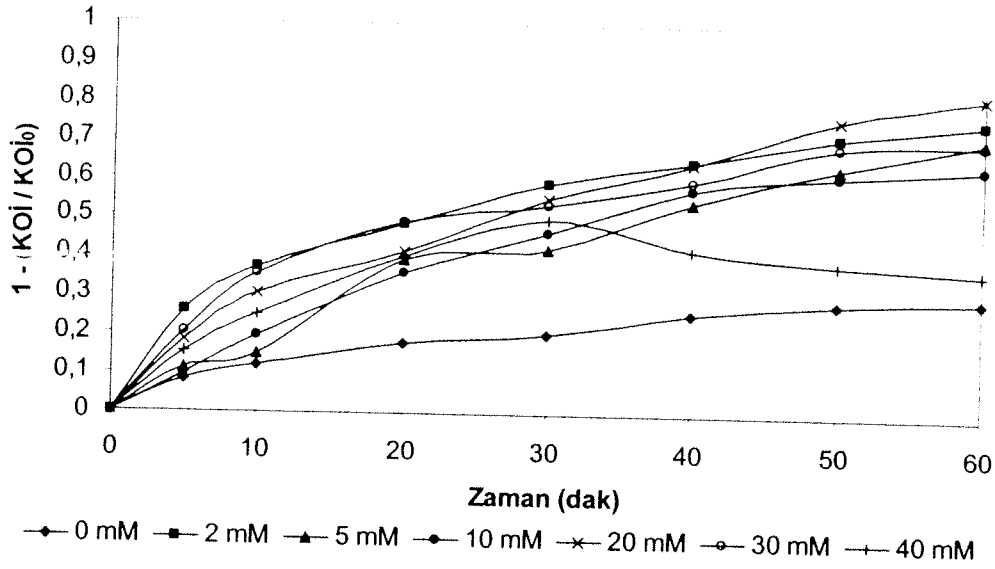
Deneyisel çalışmanın bu aşamasında, ilk önce Penisilin III numuneleri üzerinde farklı pH değerlerinde (pH = 2.5, 6.9, 10.5 ve 12.0) ozonlama deneyleri yürütülmüştür. Daha sonra, pH'yı kontrol etmeksizin, farklı konsantrasyonlarda (0 - 40 mM) H_2O_2 'in deneylerin başında reaksiyon ortamına ilave edilmesinin etkilerine bakılmıştır. Tüm deneylerde, ozon dozu 42 mg/dak olarak seçilmiştir ve bu değer sabit tutulmuştur; ilk pH değeri ayarlanarak ve ozon gazı besleme süresi 60 dakikaya kadar arttırılarak toplam KOI değerlerindeki değişim izlenmiştir. Tablo 3.4'de sonuçları derlenen ozonlama deneyleri aracılığıyla ilk pH değerindeki artışın ozonun dekompozisyonunun hız kazanmasına bağlı olarak toplam KOI giderme veriminde bir yükselişe yol açtığı gözlemlenmiştir. Özellikle pH = 12.0'da numunenin ozonlanması sırasında ozonun alkali ortamda $\text{OH}^\bullet$ radikallerine bozunması sonucunda, seçici (moleküler) ozon tepkimesinden (doğrudan ozonla oksidasyondan) ziyade daha hızlı ve az seçici olan serbest radikal zincir reaksiyonların önem kazandığı ve k_{KOI} değerlerinin KOI giderme verimine paralel olarak artış gösterdiği saptanmıştır. Farklı pH değerlerinde uygulanan ozonlama deneyleri sonucunda elde edilen normalize edilmiş KOI giderim oranları ise, ozon besleme süresinin bir fonksiyonu olarak Şekil 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.4. Penisilin Formülasyonu Atıksuyuna Dair Ozonlama Deneyleri (DeneySEL Koşullar: Ozonlama Süresi = 60 dak.; Uygulanan Spesifik Ozon Dozu = 4.0 mg O_3 /mg KOI_0)

pH_{ilk} (-)	pH_{son} (-)	k_{KOI} (dak^{-1})	KOI Giderimi (%)
2.5	2.1	0.0019	10
6.9	6.4	0.0028	15
10.5	8.6	0.0056	30
12.0	8.2	0.0134	56

*Birinci dereceden KOI giderim hız sabitidir.

Farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında uygulanan perozonlama deneyleri sonucunda elde edilen k_{KOI} değerleri ve KOI giderim oranları Tablo 3.5'de özetlenmiştir. Tablo 3.5'den de görülebileceği üzere, perozonlama deneyleri sırasında en yüksek k_{KOI} değerleri ve KOI giderim oranlarına 20 mM H_2O_2 başlangıç konsantrasyonuyla çalışıldığında ulaşılmıştır. Buna karşın 2 mM H_2O_2 başlangıç konsantrasyonuyla gerçekleştirilen perozonlama deneyi de, kimyasal oksidasyona dayalı ön arıtma açısından oldukça iyi sonuçlar ortaya koymuştur. Perozonlama prosesini izleyen bir biyolojik arıtma adımının olduğu göz önüne alınarak, perozonlama esnasında KOI 'nin tam oksidasyonun minimize edilmesi gerektiği saptanmış ve bu nedenle de 2 mM perozonlama prosesi için optimum H_2O_2 dozu olarak seçilmiştir.



Şekil 3.3. Farklı H_2O_2 Dozlarında Normalize Edilmiş KOİ Giderim Oranları (Deneysel Koşullar: Ozonlama Süresi = 60 dak.; Uygulanan Spesifik Ozon Dozu = 4 mg O_3 /mg KOI_0 , pH = 10.5, KOI_0 = 628 mg/L)

Tablo 3.5. Penisilin Formülasyonu Atıksuyuna Dair Perozonlama Deneyleri (Deneysel Koşullar: Ozonlama Süresi = 60 dak.; Uygulanan Spesifik Ozon Dozu = 4 mg O_3 /mg KOI_0 , pH₀ = 10.5)

H_2O_2 Dozu (mM)	k_{KOI} (dak ⁻¹)	KOİ Giderimi (%)
0	0.0056	30
2	0.0199	76
5	0.0203	71
10	0.0215	64
20	0.0278	82
30	0.0194	70
40	0.0224	37

Tablo 3.6'da, pH = 10.5'te ve farklı H_2O_2 dozlarında yürütülen perozonlama deneylerine ilişkin kullanılan ozon miktarları ve spesifik KOİ giderim oranları verilmiştir. Adı geçen tablodaki veriler yakından incelendiğinde, perozonlama deneylerinde ortalama olarak 1400 mg O_3 'un kullanıldığı gözlemlenmiştir; bu değer, atıksuya verilen ozon miktarının yaklaşık % 56'sının gerçekleşen reaksiyonlar sırasında absorplandığını ortaya koymuştur. Elde edilen ozon absorpsiyon oranları ve bu oranlara karşılık gelen KOİ giderim verimleri, 1 mg KOİ giderimi için 2.0 ila 6.3 mg O_3 'un absorbe edildiğini göstermiştir. En yüksek spesifik KOİ giderim oranına ise, 0.52 mg KOİ/mg O_3 değeri ile 2 mM H_2O_2 dozunda ulaşılmıştır.

Penisilin III formülasyon atıksu numuneleri üzerinde yürütülen ozonlama ve perozonlama deneyleri sonucunda elde edilen bulgular, ozonlama prosesi için optimum pH değerinin 12.0; perozonlama prosesi için de optimum pH değeri ve H_2O_2 konsantrasyonunun sırasıyla 10.5 ve 2 mM olduğunu gözler önüne sermiştir. Çalışmanın bir sonraki adımında; ozonlama ve perozonlama prosesi sırasında karakteristik UV absorpsiyonları (ultraviyole alanındaki optik

yoğunluk), BOI_5 konsantrasyonları ve BOI_5/KOI oranları gibi diğer önemli proses parametrelerinde gözlemlenen değişimler irdelenmiştir.

Tablo 3.6. Farklı H_2O_2 Dozlarında Absorplanan Ozon Miktarları ve Spesifik KOI Giderim Oranları (DeneySEL Koşullar: Ozonlama Süresi = 60 dak.; Uygulanan Spesifik Ozon Dozu = 4 mg O_3 /mg KOI_0 , pH_0 = 10.5)

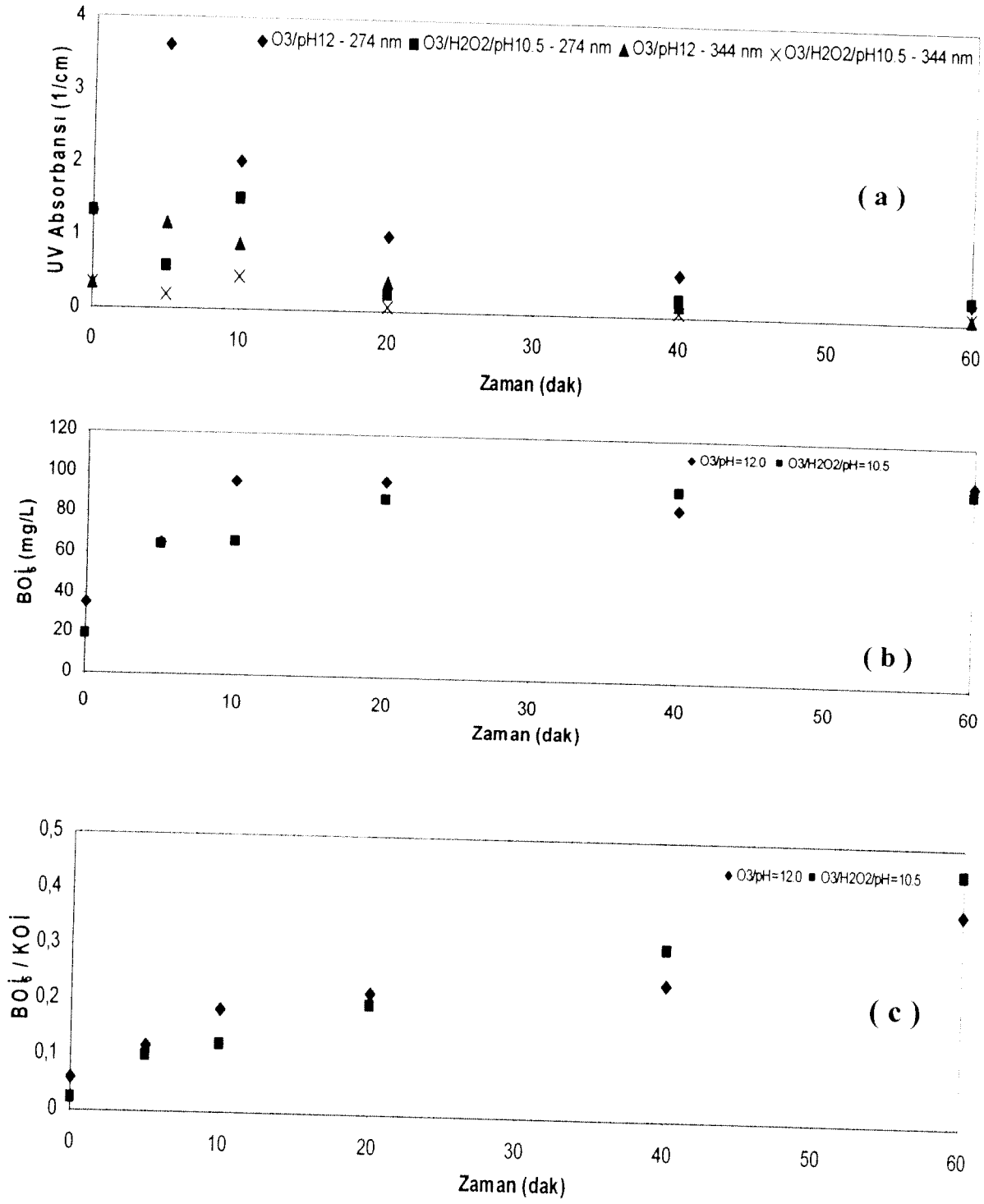
Uygulanan H_2O_2 Dozu (mM)	Kullanılan (absorplanan) Ozon (O_{3A} , mg)	Spesifik KOI Giderim Oranı (mg KOI /mg O_{3A})
0	1339	0.14
2	1272	0.52
5	1368	0.37
10	1344	0.30
20	1344	0.48
30	1632	0.39
40	1512	0.16

Söz konusu proses parametreleri, penisilin formülasyon atıksu numunesinin ardışık kimyasal – biyokimyasal arıtımda en etkin biçimde arıtılabilmesi için, en uygun optimum ön-ozonlama süresinin belirlenmesi amacıyla ele alınmıştır. Şekil 3.4’de $O_3/pH12$ ve $O_3/2mMH_2O_2/pH10.5$ prosesleri sırasında UV absorbansı (a), BOI_5 (b) ve BOI_5/KOI (c) değerlerinde meydana gelen değişimler ozon besleme süresinin bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir.

Penisilin III formülasyon atıksu numunesi için UV absorpsiyon bandında $\lambda = 274$ nm ve $\lambda = 344$ nm’de iki ayrı pik nokta (karakteristik UV absorpsiyon bantları) saptanmıştır. Bu noktalar, penisilin formülasyon atıksu numunesinde bulunan aromatik ve olefinik grupların varlığını simgelemektedir. UV absorbansının ozonlama ve perozonlama sırasında her iki karakteristik dalgaboyunda sergilediği tutum Şekil 3.4 (a)’da gösterilmiştir. UV absorbansındaki ani artış, ozonlanmış numune için çok daha belirgin bir şekilde gözlemlenmiştir.

Şekil 3.4 (b), 60 dakikalık ozonlama işlemi sonrasında BOI_5 değerinin O_3 ve O_3/H_2O_2 prosesleri için 35 ve 19 mg/L’den sırasıyla 101 ve 96 mg/L’ye arttığını göstermektedir. Bununla birlikte Şekil 3.4 (b) daha yakından incelendiğinde, 800 mg O_3 dozuna karşılık gelen ilk 20 dakikalık ozonlama ve perozonlama prosesinden sonra BOI_5 değerlerindeki artışın pratikte durduğu anlaşılmaktadır. BOI_5/KOI oranları ise kuvvetli bir artış göstererek bir saatlik bir arıtma sürecinin ardından ozonlama prosesi için 0.06’dan 0.38’e, perozonlama prosesi için de 0.02’den 0.45’e yükselmiştir (Şekil 3.4 c). Şekil 3.4 (b)’de sunulan BOI_5 profillerinin aksine, BOI_5/KOI oranları her iki oksidasyon sistemi için de reaksiyon süresi boyunca artış göstermiş ve en yüksek BOI_5/KOI oranlarına KOI konsantrasyonlarındaki düşüş eğilimine paralel olarak 60 dakikanın sonunda ulaşılmıştır. 20 dakikalık kimyasal ön arıtmanın ardından KOI konsantrasyonları, 450 mg/L civarına gerileyerek yaklaşık olarak aynı seviyeye inmiştir. Söz konusu zaman dilimi boyunca 1 mg KOI giderimi için ozonlama prosesi sırasında 5 mg O_3 , perozonlama prosesi sırasında da 0.5 mg O_3 harcanmıştır.

Hem BOI_5 konsantrasyonlarında hem de BOI_5/KOI oranlarında gözlemlenen hızlı artış, her iki oksidasyon prosesinin de penisilin formülasyon atıksu numunesinin biyolojik arıtılabilirliği üzerinde olumlu bir etki yarattığı sonucunu doğurmuştur. Söz konusu iki ön arıtma prosesi için biyolojik arıtılabilirlik özelliğinde elde edilen iyileşmeler birbiriyle benzerlik göstermiştir (Şekil 3.4 (c)). Bu nedenle H_2O_2 ilavesinin biyolojik arıtılabilirlik

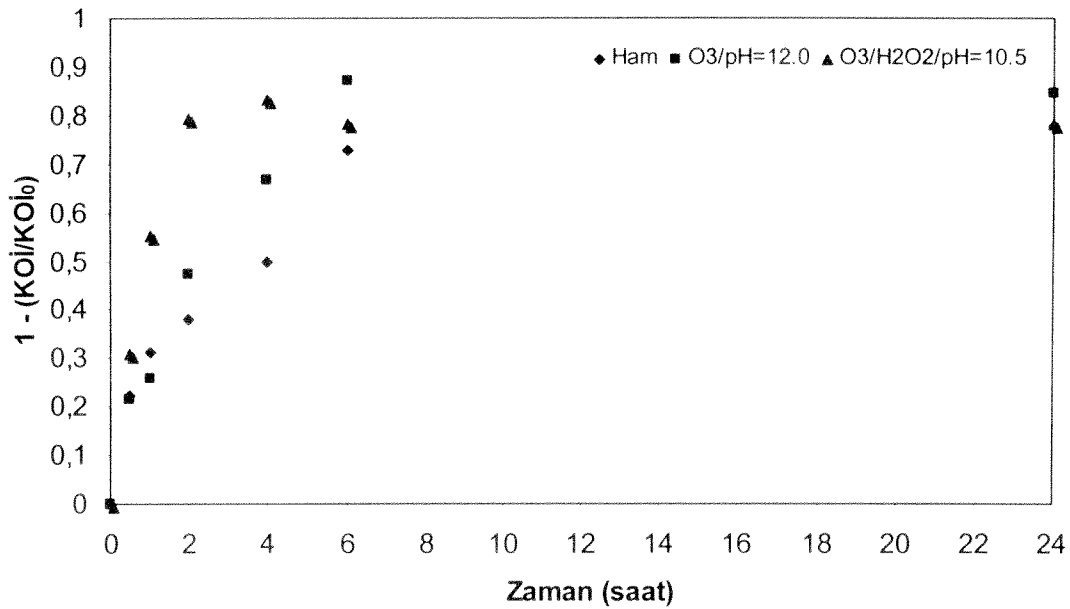


Şekil 3.4. O₃/pH12 ve O₃/H₂O₂/pH10.5 Prosesleri Sırasında Karakteristik UV Absorbansında (a), BOI₅ (b) ve BOI₅/KOI (c) Değerlerinde Gözlemlenen Değişimler

açısından ön-ozonlama prosesi üzerinde herhangi bir pozitif katkı yapmadığı saptanmıştır. 20 dakikalık ozonlama ve perozonlama prosesinin sonunda, BOI_5 konsantrasyonları ile BOI_5/KOI oranlarında kabul edilebilir iyileşmeler elde edilmiştir; bu yüzden kimyasal ön arıtma süresinin 20 dakikanın üzerine çıkarılmasına gereksinim duyulmamıştır.

KOI giderim oranları ve bu oranlara karşılık gelen ozon tüketim yüzdeleri, beklenildiği üzere birbirine paralellik göstermiş ve artan ozon besleme süresiyle birlikte – meydana gelen ürünlerin başlangıçtakine oranla ozonlama için daha az uygun çamurları gerekçesiyle – azalışa geçmiştir. Bir başka deyişle ön-ozonlama süresinin uzatılması, dikkate değer bir oranın (verilen ozon miktarının % 44'ü kadar bir oranın) boşa harcanmasına yol açacaktır; bu kriter de, optimum ozon besleme süresinin seçiminde göz önünde bulundurulmuştur.

Yukarıda değinilen deneysel çalışmaların ardından arıtılmamış, ozonlanmış ($pH=12.0$; 800 mg O_3 / L atıksu) ve perozonlanmış ($pH=10.5$; 2 mM H_2O_2 ; 800 mg O_3 / L atıksu) penisilin formülasyon atıksu numuneleri önceden akline edilmiş çamurla bir arada 24 saat boyunca biyolojik arıtmaya tabi tutulmuştur. F/M oranı 0.2 mg $KOI/(mg AKM.gün)$ olarak ayarlanan aktif çamur sistemi sonucunda ham, ozonlanmış ve perozonlanmış numunede saptanan normalize edilmiş KOI giderim oranları Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Ham, 20 dak. süre boyunca ozonlanmış ve perozonlanmış Penisilin III formülasyon atıksuyunun biyolojik arıtma esnasında elde edilen KOI giderim oranları

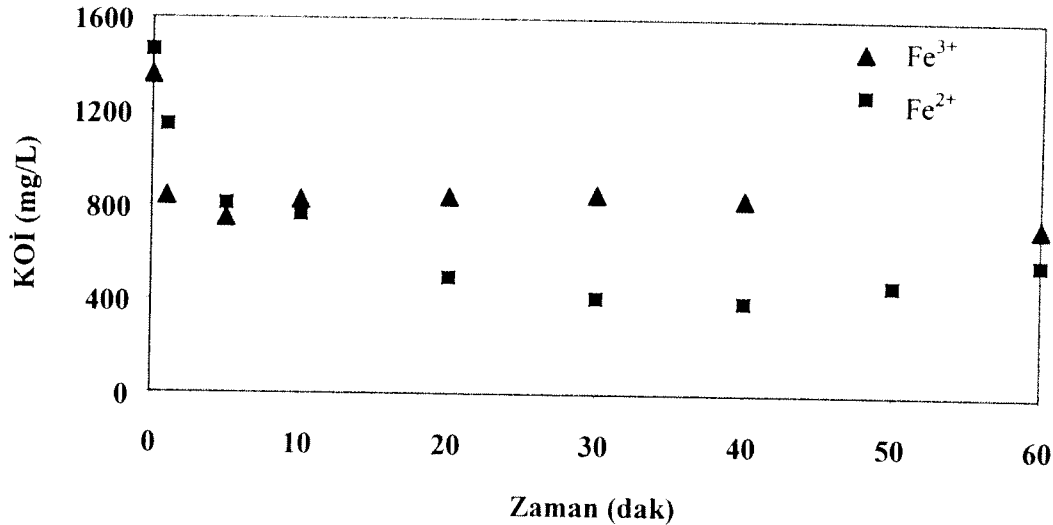
Şekil 3.5'den de anlaşılabileceği üzere, genel KOI giderimi bazında çok küçük farklılıklar gözlemlenmesine karşın kimyasal olarak ön arıtmadan geçirilmiş penisilin formülasyon atıksu numunelerinde – özellikle ilk dört saatlik zaman dilimi dikkate alındığında – biyolojik ayrışabilirlik iyileşmiştir. Biyolojik arıtma sırasında sentetik evsel atıksu numunesi + penisilin prosesi atıksu numunesi debileri (7:3) oranında karıştırılmıştır; bu işlemin ardından ham numune için başlangıç KOI konsantrasyonu 509 mg/L, ozonlanmış numune için başlangıç KOI konsantrasyonu 446 mg/L, perozonlanmış numune için de başlangıç KOI konsantrasyonu 422 mg/L olarak ölçülmüştür. Uygulanan biyolojik arıtma işlemi sonunda KOI giderim oranları

ham numune için %63, ozonlanmış numune için %68, perozonlanmış numune için de %74 olarak belirlenmiştir. Bu arada, biyolojik arıtma adımı için sürenin altı saatin üzerine çıkarılmasının KOİ parametresi üzerinde ilave bir giderme verimi yaratmadığı gözlemlenmiştir.

3.2.3. Fenton ve Fenton Benzeri Deneyler

Çalışmanın bu bölümünde amoksisilin trihidrat + potasyum klavulanat formülasyon atıksularının (Penisilin II atıksuyu) Fenton (1 mM Fe^{+2} veya $1 \text{ mM Fe}^{+3}/20 \text{ mM H}_2\text{O}_2$) $\text{pH} = 3$ 'te ileri oksidasyon tekniğiyle arıtılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla bir ilaç endüstrisinden temin edilen antibiyotik formülasyon atıksuyu numuneleri üzerinde söz konusu prosesler ve bu proseslerin kontrol deneyleri yapılmıştır. Sadece UV ışığının uygulandığı kontrol deneyinde % 6 KOİ gideriminin elde edilmesi atıksuyun kolay fotoliz olmadığını göstermiştir. En iyi KOİ giderimi (% 64) $1 \text{ mM Fe}^{+3} / 20 \text{ mM H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ prosesi ile elde edilirken % 56 KOİ giderimi elde edilen $1 \text{ mM Fe}^{+2} / 20 \text{ mM H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ prosesinin KOİ giderim kinetiği açısından yaklaşık olarak üç kat daha hızlı olduğu saptanmıştır. $\text{BOI}_5/\text{KOİ}$ oranı olarak ifade edilen biyolojik arıtılabilirlik ise atıksuyun ileri oksidasyonla ön arıtımı sonunda 0.00'dan 0.05'e yükselmiştir.

Deneyssel çalışmada ilk önce ilaç endüstrisinden kaynaklanan antibiyotik formülasyon atıksularına Fenton ve Fenton benzeri prosesleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



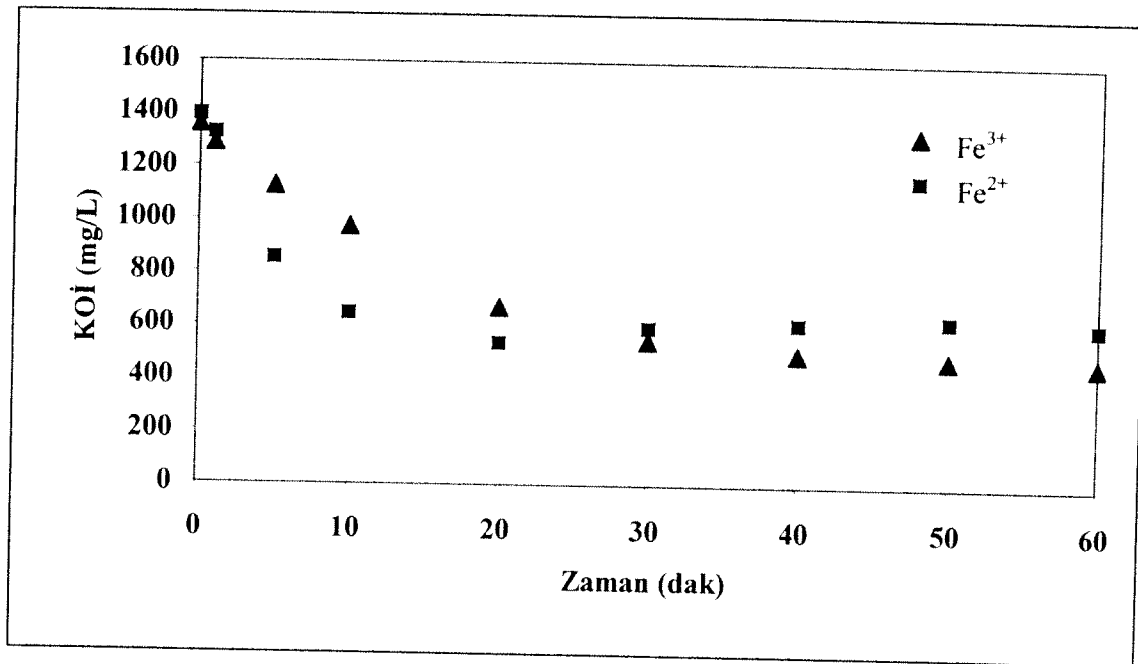
Şekil 3.6. $\text{Fe}^{(2+)}/\text{Fe}^{(3+)} + \text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton ve Fenton-benzeri) Deneyleri Sırasında Elde Edilen KOİ Değerlerindeki Değişimler

Karanlık ortamda ve $\text{pH} = 3$ 'te yürütülen Fenton ve Fenton-benzeri deneyler, $1 \text{ mM Fe}^{+2}/20 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ ve $1 \text{ mM Fe}^{+3}/20 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ oranları esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Fe^{+2} için başlangıçta 1461 mg/L olan KOİ miktarı 60 dak.'lık oksidasyon süresi sonunda 570 mg/L 'ye düşmüştür ve buna karşılık gelen KOİ giderimi % 61 olarak bulunmuştur. Fe^{+3} ile gerçekleştirilen Fenton deneyinde ise başlangıçta ölçülen 1355 mg/L KOİ değeri 60 dak. sonunda 726 mg/L 'ye düşmüştür ve böylelikle % 46 değerinde bir giderim verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre en iyi giderim Fe^{+2} prosesinden elde

edilmiştir. Bu sonuçlara göre Şekil 3.6'da da görüldüğü üzere Fe^{+2} iyonları ile daha iyi ve daha hızlı KOİ giderimleri elde edilmiştir. Bunun nedeni olarak (2) ve (3) No'lu denklemlerde gösterildiği gibi Fenton reaksiyonunda Fe^{+2} 'nin $\bullet OH$ radikali, Fenton benzeri reaksiyonda ise Fe^{+3} 'ün $HO_2\bullet$ radikalini aktif oksidan olarak oluşturması ve buna göre Fenton prosesinin başlangıç evrelerinde Fenton benzeri prosese göre yaklaşık 100 kat daha hızlı olmasıdır (Buxton ve diğ., 1988). KOİ giderim hızlarının belirlenmesi için ilk hızlar yöntemi esas alınmıştır. Fenton prosesi için KOİ giderim hız sabiti 0.08 dak^{-1} ($R^2 = 0.90$) bulunmuş iken, Fenton benzeri deneyi için 0.04 dak^{-1} ($R^2 = 1.0$) olarak bulunmuştur.

3.2.4. Foto-Fenton ve Foto-Fenton Benzeri Deneyler

UV ışık kaynağı kullanılarak gerçekleştirilen Foto-Fenton deneylerinde de Fe^{2+}/H_2O_2 molar oranı yine 1/20 olarak alınmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 3.7'de gösterilmiştir. En iyi KOİ giderimi (% 64) Foto-Fenton benzeri prosesi ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV-A$) ile elde edilirken % 56 KOİ giderimi ile sonuçlanan Foto-Fenton prosesi ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV-A$), KOİ giderim kinetiği açısından yaklaşık üç kat daha hızlı bulunmuştur. Foto-Fenton prosesi için KOİ giderim hız sabiti 0.08 dak^{-1} ($R^2=0.99$) bulunmuş iken, Foto-Fenton benzeri deneyi için 0.03 dak^{-1} ($R^2=0.99$) olarak bulunmuştur.

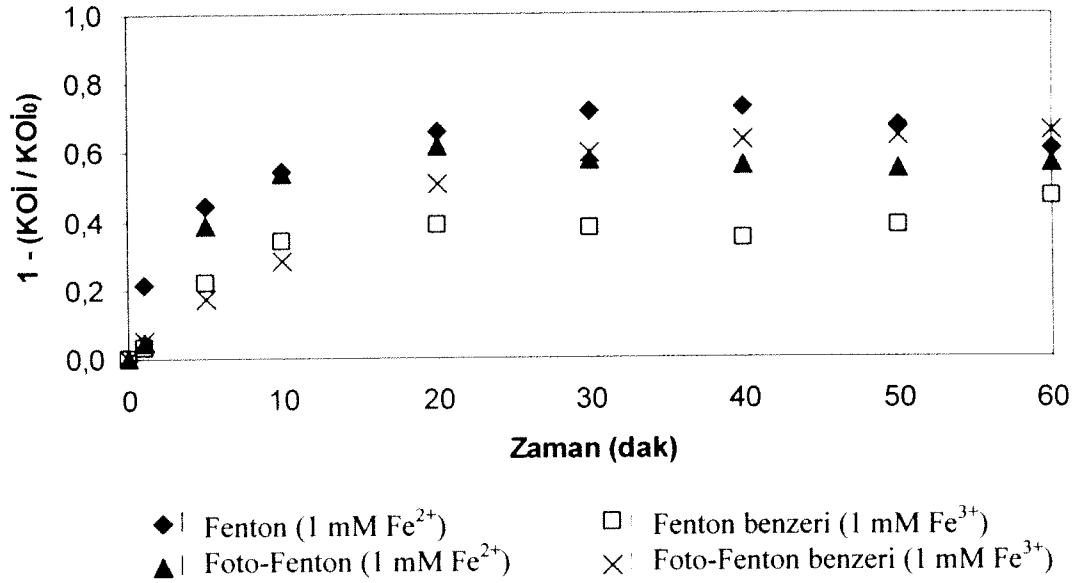


Şekil 3.7. $Fe^{(2+)}/Fe^{(3+)}/H_2O_2 + UV$ (Foto-Fenton ve Foto-Fenton benzeri) deneyleri sırasında elde edilen KOİ değerlerindeki değişimler

Şekil 3.8'de $Fe^{(2+)}/Fe^{(3+)}$ oksidasyon sistemleri için Fenton ve Foto-Fenton proseslerinin KOİ giderim kinetiği açısından değerlendirilmesi gösterilmiştir. Buna göre reaksiyon hızı en fazla olan prosesler Fe^{2+} reaktanı kullanılarak gerçekleştirilen prosesler iken, en iyi KOİ giderim verimleri Fe^{3+} reaktanı kullanılan proseslerden elde edilmiştir.

Fenton-benzeri reaktanının, Fenton reaktanından farklı olarak $\bullet OH$ yerine ilk adımda daha seçici olan $HO_2\bullet$ oluşturması, Fenton reaktanına göre daha yavaş ve seçici oksidasyon reaksiyonlarının meydana gelmesine neden olur. Fakat, aynı zamanda Fe^{3+} iyonlarının yakın

UV dalga boylarında bile yüksek fotonik verim ile ferri-hidroks ve ferri-organo komplekslerini oluşturmaları ve bu nedenle toplam oksidasyon verimlerinin daha yüksek olması sayfa 5'te denklemler ile desteklenerek ifade edilmiştir. Yukarıda sözü edilen mekanizma, ayrıca demir ile ileri oksidasyon proseslerinin çok temel bir olgusudur (A. Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1996).



Şekil 3.8. Fenton ve Foto-Fenton Deneylerinin KOİ Giderim Kinetiği Açısından Karşılaştırılmalı Olarak Değerlendirilmesi

Biyolojik arıtılabilirliğin belirlenebilmesi için BOİ/KOİ ve TOK/KOİ değerlerine bakılmıştır. Bir saat sonunda elde edilen Foto-Fenton ve Fenton deney verilerinin özetleri Tablo 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.7. Foto-Fenton ve Fenton Deneylerinin Sonuçları (Deneysel koşullar: Giriş BOİ₅ = 0-30 mg/L, Ç. KOİ₀ = 1397 mg/L, TOK₀ = 920 mg/L).

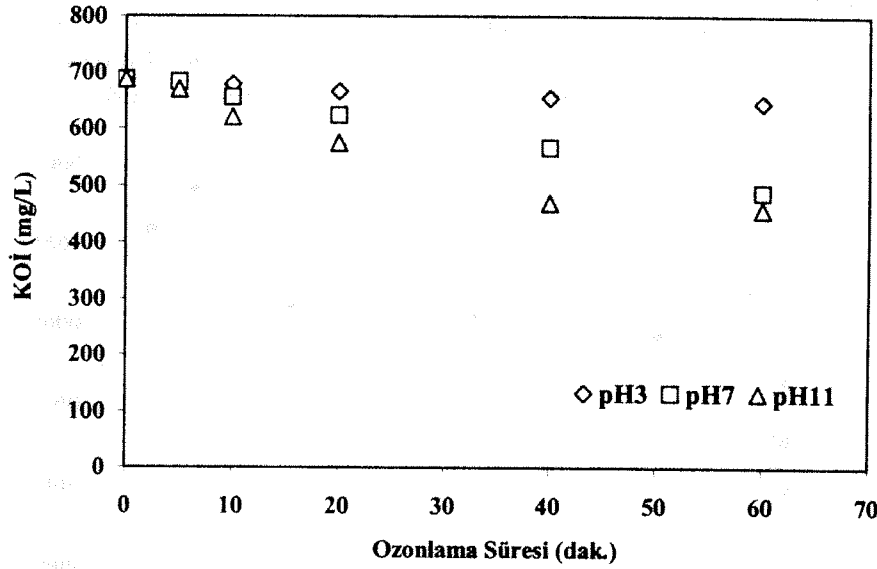
Prosesler	BOİ ₅ /KOİ (-)	Son KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Son TOK (mg/L)	TOK Giderimi (%)	TOK/KOİ (-)
Foto-Fenton (²⁺)	0.007	608	56	453	51	0.75
Foto-Fenton (³⁺)	0.045	466	64	533	42	1.14
Fenton (²⁺)	0.010	570	61	750	18	1.32
Fenton (³⁺)	0.008	726	46	613	33	0.84

Biyolojik arıtılabilirlik olarak ifade edilen BOİ₅/KOİ oranı, en yüksek KOİ giderimi gözlenen Foto-Fenton prosesinde 0.00'dan 0.05'e yükselmiştir. TOK/KOİ oranı, mineralizasyon/kısmi oksidasyon oranını yansıtmaktadır. Ön arıtmadaki amacımız doğrultusunda (kısmi oksidasyon sağlayıp mineralizasyonu mümkün olan en düşük oranda tutmak) bu oran artış göstermektedir. Sonuçlar Foto-Fenton benzeri reaktanın Penisilin I formülasyon atıksuyunun biyolojik arıtılabilirliğini olumlu yönde etkilediğini göstermektedir.

3.3. Gerçek Sultamisilin Tosilat Dihidrat (Penisilin II) Formülasyon Atıksuları ile Yapılan Kimyasal ve Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları

3.3.1. Ozonlama prosesi ile ön arıtma

Farklı pH değerlerinde ve 2440 mg/(L·sa) ozon giriş debisi ile yapılan ön arıtma deneyleri, ozonlama prosesi ile özellikle yüksek pH değerlerinde (> 11.0) daha yüksek KOİ giderimi sağlandığını göstermiştir (Şekil 3.9). Bunun nedeni olarak yüksek pH değerlerinde ozon bozunma kinetiğinin artması gösterilebilir.

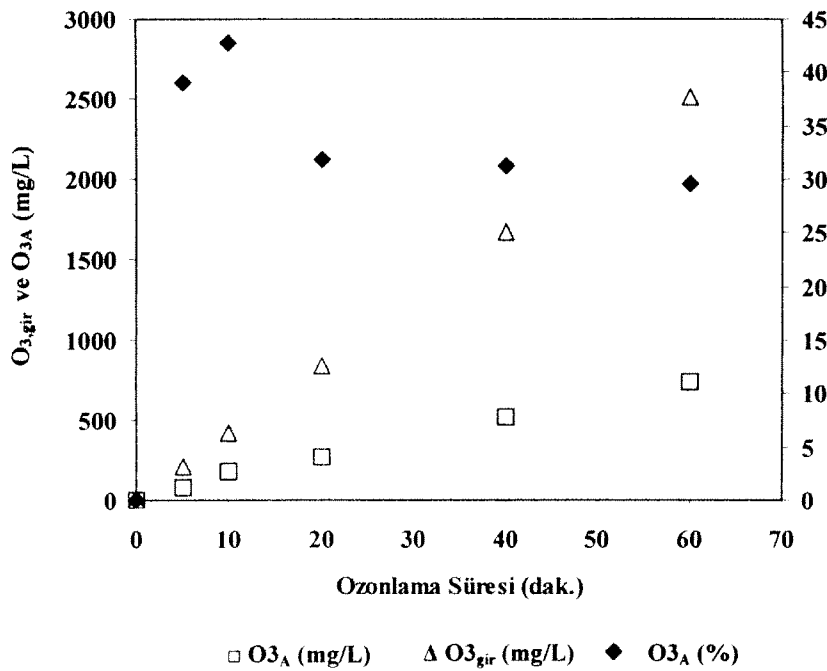


Şekil 3.9. İlk Ozonlama pH'sının KOİ Giderimine Etkisi Uygulanan Ozon Dozu = 2500 mg/(L·dak.)

Çalışmanın bu bölümünde tampon çözeltiler kullanarak pH kontrolünü sağlama yönüne gidilmemiştir, nitekim pH değerinin KOİ gideriminin etkili olduğu yüksek pH'larda çalışıldığı zaman oksidasyon sonunda kendiliğinden pH = 7.3 – 7.5 değerlerine düştüğü gözlenmiştir. Bu nedenden dolayı ozonlama reaksiyonunun sonunda gerek BOİ₅ ölçümleri, gerekse biyolojik arıtma çalışmaları sırasında pH ayarına gerek kalmamıştır. Şekil 3.10, pH₀ = 11.0 değerinde başlatılan ozonlama deneyinin zamana karşı ozon kullanım (absorpsiyon) verimini sunmaktadır. Şekil 3.10'dan, pH'nın yüksek olması sebebi ile ozon bozunması için çok elverişli şartların hüküm sürmesine rağmen sisteme verilen ozonun sadece bir bölümünün (yaklaşık % 30'unun) absorplandığı açıktır. Ozon absorpsiyonu (O_{3A}) reaksiyon süresinin ilk 10 dakikasında yüksek olmakla beraber, daha sonra pH'nın da reaksiyon ilerledikçe düşmesinden dolayı azalma kaydetmiştir. Asidik ürünlerin birikmesi başka bir değişle pH değerlerinin düşmesi ile ozon bozunması da azalma göstermiştir.

Yüksek pH değerlerinde gerçekleştirilen ozonlama deneyleri sırasında giriş KOİ değerinin % 34'ü giderilmiş (Şekil 3.8) ve bu esnada 742 mg ozon absorplanmıştır (Şekil 3.9). Buna paralel olarak TOK değerlerinde de düşüş gözlenmiştir, fakat çalışmanın asıl hedefinin ön arıtma (kısmi oksidasyon) olması nedeni ile TOK değerleri üzerinde durulmamıştır.

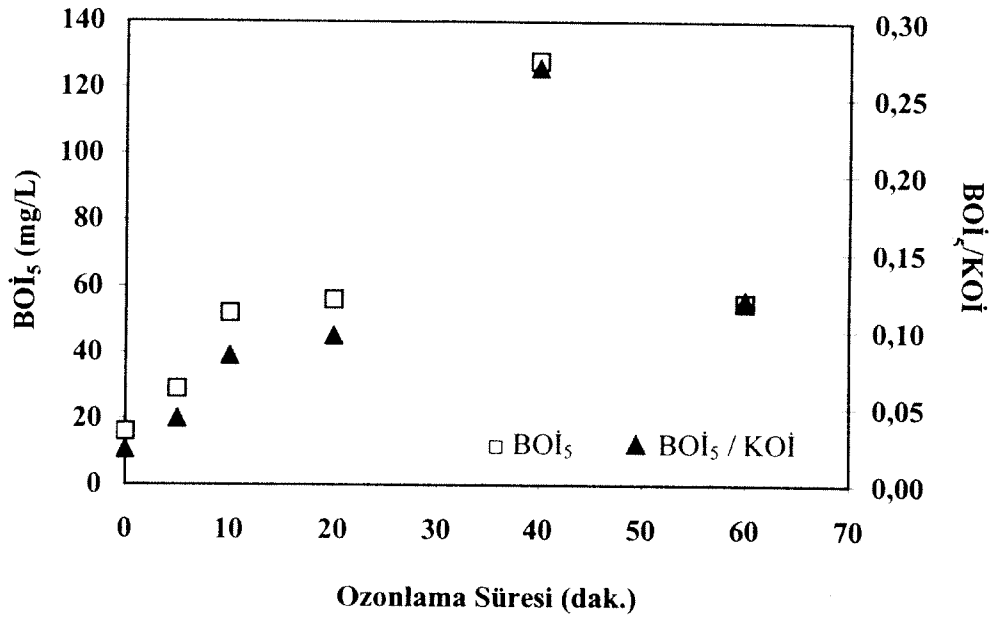
Şekil 3.11'de ozonlanan Penisilin II formülasyon atıksuyu için biyolojik arıtılabilirlik değişimleri sunulmuştur. Şekilden en basit olarak BOI_5/KOI olarak ifade edilen biyolojik arıtılabilirliğinin az da olsa ozonlama süresi ile artış gösterdiği (başlangıç BOI_5 değeri = 17 ± 2 mg/L), ilk değeri olan 0.02'den 1680 mg ozon dozuna karşı gelen 40 dak.lık ozonlama esnasında 0.27'e yükseldiği daha sonra tekrar düştüğü (60 dak. ozonlama sonunda $BOI_5/KOI = 0.12$) anlaşılmaktadır. Gerçek Penisilin II formülasyon atıksuları ile yapılan BOI_5 ölçümlerinde aşı olarak antibiyotik formülasyon atıksuyuna alışkın olmayan çamur kullanılmıştır. Belirgin bir optimum ozon dozuna rastlanması, başka bir deyişle çalışma koşullarında mümkün olan en yüksek biyolojik arıtılabilirlik değerine ulaşmak için atıksuya özgü olan spesifik bir ozonlama süresinin varlığını desteklemektedir. Benzer çalışmalar da endüstriyel kaynaklı kirleticilere en uygun spesifik ozon dozunun 1 mg KOI giderimi başına 2-3 mg ozon olduğunu göstermiştir (Gilbert, 1986; Gilbert ve Zechner, 1980).



Şekil 3.10. pH = 11.0'de Ozonlama Süresinin Ozon Absorpsiyon Verimleri ve Miktarları Üzerindeki Etkileri

3.4. Sultamisilin Tosilat Dihidrat Formülasyon Atıksuyu (Penisilin II) için yapılan Aktif Çamur Arıtılabilirlik ve Modelleme Çalışmaları

Sultamisilin Tosilat Dihidrat Formülasyon Atıksuyu (Penisilin II) ile sürdürülen aklimasyon çalışmalarının tamamlanması, gerçek penisilin atıksuyunun aklimasyonundaki zorluklardan dolayı 3 aya yakın bir zaman almıştır. Gerçek atıksu ile aklimasyon çalışması sonrası elde edilen sonuçlar Tablo 3.8.'de özetlenmektedir.



Şekil 3.11. Yüksek pH'da Ozonlamanın BOİ₅ Değerleri ve BOİ₅/KOİ Oranları Üzerindeki Etkisi

Tablo 3.8. Besleme Reaktörlerinin Özellikleri

	Atıksu tipi	Giriş KOİ mg KOİ/L	Çıkış Sentetik KOİ mg KOİ/L	Çıkış Penisilin KOİ mg KOİ/L
Reaktör 1	Sentetik	600	<20	-
Reaktör 2	Sentetik+40 dak. Ozonlanmış penisilin 2	850 (745, 95)	0	62
Reaktör 3	Sentetik+ham penisilin 2	1010 (870, 138)	235	140

() Sırasıyla eklenen sentetik madde ve atıksu konsantrasyonları

Tablo 3.8'e bakıldığında beklenildiği üzere kontrol reaktörü olan sentetik atıksu reaktöründe yüksek giderim verimi elde edilmiştir. % 30'luk 40 dakika ozonlanmış penisilin ve sentetik atıksu ile beslenen reaktörde ise ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe olumlu etkisinden dolayı bir inhibisyon etkisi gözlenmemiş ve bu sistemde eklenen sentetik atıksu tamamen giderilmiştir. Buna ek olarak aynı reaktörde eklenen ozonlanmış penisilin atıksuyunun giderim veriminin % 35 olduğu bulunmuştur. %30 ham penisilin ile beslenen sistemde ise ham penisilin inhibisyon etkisinden dolayı sentetik atıksu giderimi yaklaşık %27 azalmakta ve eklenen penisilinde de herhangi bir giderimin olmadığı anlaşılmaktadır.

Atıksuların şok etkisini görmek üzere sadece sentetik atıksuya aklime olmuş biyokütle kullanılarak bazı deneyler yürütülmüştür (Tablo 3.9). Tablodan da anlaşılabileceği üzere ozonlama prosesi ileri oksidasyon prosesleri arasında inhibisyon etkisinin azaltılması yönünde en etkili sonucu veren olmuştur.

Tablo 3.9. İleri kimyasal oksidasyon proseslerinin biyolojik arıtılabilirliğe etkileri (Giriş Sentetik Madde Konsantrasyonu 627 mg/L)

Atıksu Tipi	Penisilin Katkı Yüzdesi %	Giriş KOİ (mg/L)		Çıkış KOİ (5. saat) (mg/L)	Çıkış KOİ (23. saat) (mg/L)	Inhibisyon Yüzdeleri %
		Sentetik+Penisilin	Penisilin			
Penisilin I						
Ham	100	1860	1233	1345	1337	0.16
Ham	30	1000	373	664	475	0.16
Sadece UV	30	920	293	588	473	0.29
H ₂ O ₂ /pH7(43 mM)	30	920	293	438	369	0.12
pH7/Ozon	30	890	263	277	235	0
pH11/Ozon	30	835	208	326	193	0
Penisilin II	30	805	178	346	276	0.16

Sultamisilin Tosilat Dihidrat Formülasyon Atıksuyu (Penisilin II) üzerinde gerçekleştirilen respirometrik çalışmalar için 0.16-0.23 gr KOİ/gr UAKM aralığında seçilen uygun yükleme oranlarında 5 set kesikli deney yürütülmüştür. Bunlardan ilk iki set kontrol amaçlı hiç inhibitör koşulu bulunmayan sadece sentetik evsel atıksu üzerinde yapılmıştır. 3. set kesikli deneyde KOİ olarak 3:7 oranında ham ilaç ve sentetik evsel atıksuyu kullanılmıştır. Son iki set ise 40 ve 60 dakika ozonlanmış penisilin atıksuyu ve sentetik evsel atıksu karıştırılmış, respirometrik deneyler söz konusu karışımlar üzerinde yürütülmüştür.

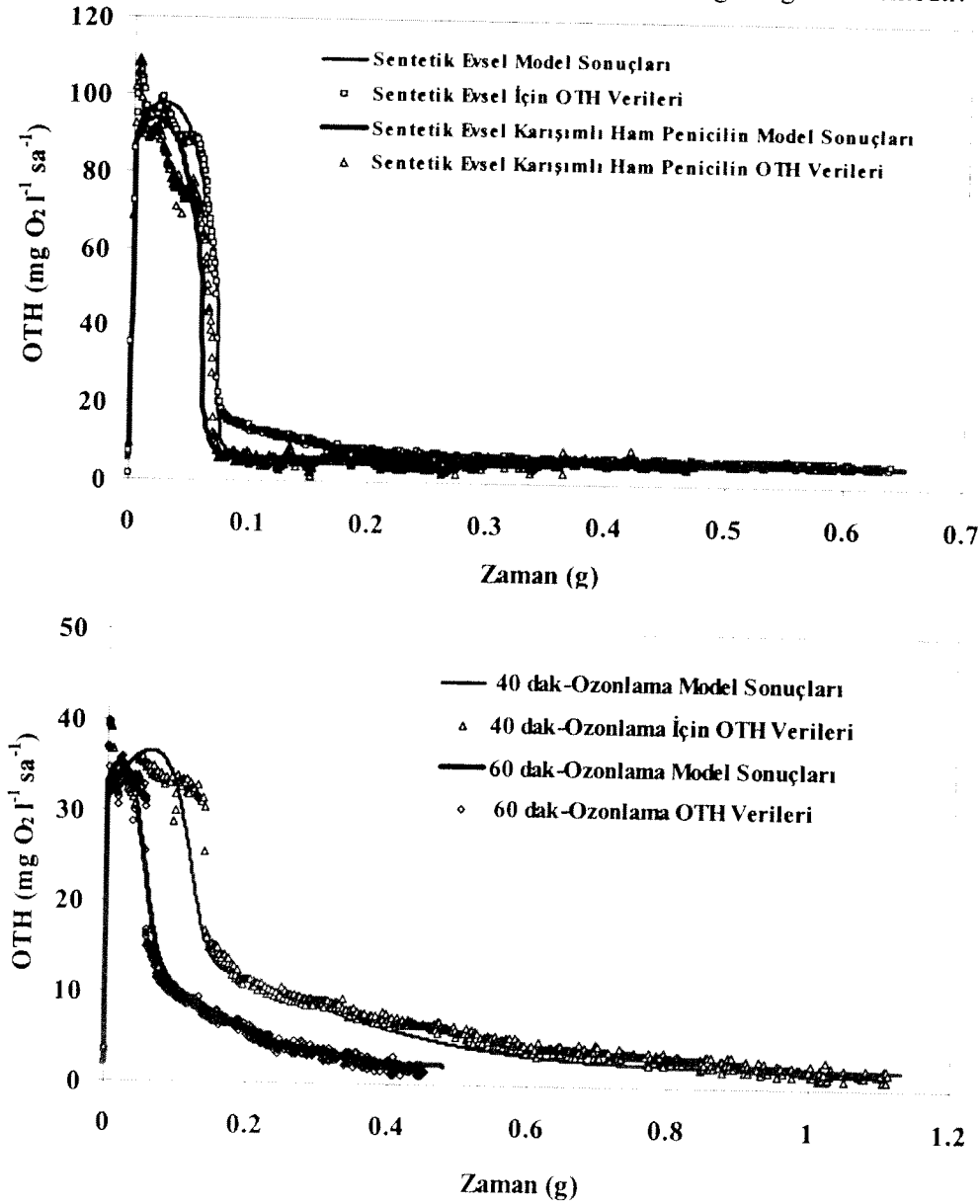
Elde edilen OTH sonuçları Aktif Çamur Modeli No. 3 (ASM3) kullanılarak simüle edilmiştir (Gujer ve diğ., 2000). Aerobik karbon giderimi üzerine çalıştırılan model biyolojik olarak ayrışabilen maddenin depolanması, depolanma ürünleri üzerinde çoğalma, biyokükülenin ve depolanan polimerlerin içsel solunumu olmak üzere 4 temel prosesi içermektedir. Stokiyometrik ve kinetik ilişkiler Tablo 3.10'da sunulmaktadır. İncelenen ilaç atıksuyu partiküler organik madde içermediğinden dolayı modelde hidroliz prosesi gözönüne alınmamıştır.

Tablo 3.10. ASM No:3'ün (Aktif Çamur Modeli-3) Matris Formatında Sunumu

BİLEŞEN	S _O O ₂	S _S COD	S _I COD	X _I COD	X _H COD	X _{STO} COD	HİZ
S _S 'in Depolanması	-(1-Y _{STO})	-1				Y _{STO}	$k_{STO} \frac{S_O}{K_O + S_O} \frac{S_S}{K_S + S_S} X_H$
X _{STO} Üzerinde Çoğalma	$-\frac{(1-Y_H)}{Y_H}$				1	-1/Y _H	$\mu_H \frac{S_O}{K_O + S_O} \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} X_H$
İçsel Çoğalma	-(1-f _I -f _{SI})		f _{SI}	f _I	-1		$b_H \frac{S_O}{K_O + S_O} X_H$
X _{STO} Solunumu	-1					-1	$b_{STO} \frac{S_O}{K_O + S_O} X_{STO}$

Model simülasyonları yardımıyla elde edilen sonuçlar grafik ve tablo olarak Şekil 3.12 ve Tablo 3.11'de verilmektedir. Tabloda deneyde reaktöre eklenen toplam çözünmüş organik madde miktarı (S_{Tgiriş}), deneyde kullanılan (S_{Tkullanılan}) ve elde edilen ilgili kinetik ve stokiyometrik katsayılar verilmektedir.

Uygulanan modelin stokiyometrisi ASM3 ve literatürde yer alan diğer çalışmalar (Karahan ve diğ., 2002; Avcıoğlu ve diğ., 2003) ile uygun olarak tanımlanmıştır. Depolama dönüşüm oranı, Y_{STO} , 0.78 g KOİ/g KOİ ve heterotrofik çoğalma hızı 0.67 g hücre KOİ/g KOİ olarak hesaplanarak, net biyokütle dönüşüm oranı 0.61 g hücre KOİ/g KOİ olarak belirlenmiştir. Çözünmüş ve partiküler metabolik ürünlerin fraksiyonları, f_{S1} ve f_1 0.1 g KOİ/g KOİ olarak seçilmiştir. Beş değişik kolay ayrışan KOİ bileşeni bulunan sentetik atıksu için elde edilen substrat depolama hızı, k_{STO} ve heterotrofik çoğalma hızı, μ_H , değerleri literatürde asetik asit için verilen değerlerle (Chrisna and Loosdrecht, 1999) uyum içindedir. Bu sonuç sentetik atıksuyun yüksek asetik asit içeriğinden kaynaklanmaktadır. Depolama prosesi için yarı doygunluk katsayısı, K_S , 40 mg/l olarak literatürde verilen değerlerden çok daha yüksek bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen K_S değerlerinin daha çok literatürde evsel atıksu için verilen değerlerle (Ubay Çokgör, 1997) kıyaslanabilir olması, atıksu karışımında uçucu yağ asitlerinden ve alkolden daha yavaş tüketilen fraksiyonların olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.12. Model Sonuçları

Şekil 3.12'de verilen oksijen tüketim hızı (OTH) profilleri göstermektedir ki, sentetik atıksuya hacimce %30 oranında penisilin formülasyon atıksuyu eklendiğinde toplam oksijen tüketimi %22 oranında azalmaktadır. Kesikli deneyler için yapılan model simulasyonlarında substrat depolama ve çoğalma prosesleri için elde edilen kinetik değerler sentetik atıksu için elde edilenlerle aynı olmakla birlikte tüketilen substrat miktarı %10 oranında azalmaktadır. Sonuç olarak ham penisilin atıksuyu biyolojik olarak ayrışmamakta ve ayrıca penisilin atıksuyu ilavesiyle sentetik atıksuyun ayrışması da engellenmektedir. Kompleks yapıda ve biyolojik olarak ayrışmayan bileşiklerin oluşması sonucu, sentetik atıksuyun kolay ayrışabilen KOİ'sinin yalnızca %90'ının arıtılabilir olduğu görülmüştür. Bu eğilim, sentetik atıksu ve penisilin formülasyon atıksuyu karışımı ile beslenen aklımasyon reaktörlerinde de tespit edilmiş ve bu reaktörlerde penisilin atıksuyu arıtılamazken, sentetik atıksuyun arıtımında da % 7'lik bir azalma kaydedilmiştir. Penisilin atıksuyunun eklenmediği durumlarda ise sentetik atıksuyun tamamen arıtılması mümkün olabilmektedir.

Tablo 3.11. Sentetik Evsel Atıksu, Ham, Ozonlanmış Penisilin Atıksuyu Üzerinde Elde Edilen ASM No 3 Model Sonuçları

Model Katsayıları	Sentetik Evsel	Sentetik Evsel Ham Karışımı	Sentetik Evsel t ₄₀ Ozonlama Karışımı	Sentetik Evsel t ₆₀ Ozonlama Karışımı
F/M (g KOİ (g UAKM) ⁻¹)	0.16	0.23	0.21	0.21
S _{Tgiriş} (mg KOİ.l ⁻¹)	300	420 (300+120)	418 (300+118)	380 (300+80)
S _{Tkullanılan} (mg KOİ.l ⁻¹)	300	270	341	161
b _H (g ⁻¹)	0.20	0.20	0.10	0.10
b _{STO} (g ⁻¹)	0.20	0.20	0.10	0.10
f _{SI} (g KOİ.(g KOİ) ⁻¹)	0.10	0.10	0.10	0.10
f _I (g KOİ.(g KOİ) ⁻¹)	0.10	0.10	0.10	0.10
Y _{STO} (g KOİ.(g KOİ) ⁻¹)	0.78	0.78	0.78	0.78
Y _H (g hücreKOİ.(g KOİ) ⁻¹)	0.67	0.67	0.67	0.67
k _{STO} (g ⁻¹)	9.2	9.2	9.2	9.2
K _S (mg KOİ.l ⁻¹)	40	40	40	40
μ _H (g ⁻¹)	3.2	3.2	3.2	3.2
K _{STO} (g KOİ.(g hücreKOİ) ⁻¹)	0.002	0.002	0.7	0.4
K _O (mg KOİ.l ⁻¹)	0.2	0.2	0.2	0.2

Sentetik atıksuya, 40 dakika ozonlanmış penisilin atıksuyu eklendiğinde elde edilen OTH profili incelendiğinde sentetik atıksuyun tamamen ayrıştırılabildiği ve ozonlanmış penisilin atıksuyunun da KOİ giderimi bazında %35 oranında arıtılabildiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar uzun süre işletilen aklımasyon reaktörünün izlenmesinden elde edilen sonuçlarla paraleldir. Modelleme çalışmaları ozonlanmış penisilin atıksuyu üzerinde üreyen biyokütlenin içsel solunum hızlarının; heterotrofik içsel solunum hızının, b_H ve depolama ürünleri içsel solunum hızının, b_{STO}, penisilin atıksuyu üzerinden çoğalan biyokütleyle oranla daha yavaş, 0.1 l/gün değerinde olduğunu göstermiştir. Sentetik atıksu için belirlenen kinetik katsayılarla gerçekleştirilen simulasyon çalışmalarında güvenilir modelleme sonuçları elde edilmiş, ancak çoğalma prosesi için bulunan yarı doygunluk sabiti, K_{STO}, 0.7 g KOİ/g hücre KOİ olarak bulunduğundan, heterotrofik çoğalma hızının düştüğü belirlenmiştir. Bu sonuç, büyük bir ihtimalle ozonlanmış penisilin atıksuyu üzerinden üretilen depolama ürünlerinin farklı bileşikler olması ve bu polimerlerin heterotrofik çoğalma prosesinde kullanılmalarının daha zor olmasından kaynaklanmaktadır.

Sentetik atıksu üzerine 60 dakika ozonlanmış penisilin atıksuyu eklendiğinde ayrışma üzerinde inhibisyon etkisi yarattığı görülmüştür. 60 dakika ozonlanmış penisilin atıksuyu eklendiğinde, 300 mg/l KOİ içeriği olan sentetik atıksuda yalnızca 161 mg/l KOİ giderimi belirlenmiştir, başka bir deyişle sentetik atıksuyun arıtımında % 46'lık bir azalma görülmüştür. Bu etki literatürde verilen uzun ozonlama zamanlarının biyolojik arıtma üzerinde inhibisyon etkisi olduğu yönündeki bulguları destekler niteliktedir (Karahana ve diğ., 2002). 60 dakika ozonlanmış penisilin atıksuyu için elde edilen kinetik değerler sentetik atıksu için bulunanlarla aynı olmasına rağmen heterotrofik çoğalma üzerinde oluşan inhibisyon, elde edilen yüksek K_{STO} değeri ($K_{STO}=0.4$ g KOİ/g hücre KOİ ile belirlenmiştir).

40 dakika ozonlanmış penisilin atıksuyunun BOI_5 değerleri de 60 dakika ozonlanmış penisilin atıksuyunun BOI_5 değerinden dikkate değer şekilde yüksek bulunduğundan, bu sonuçlar da respirometrik çalışmalarla paralellik göstermektedir.

Biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları biyolojik olarak ayrışmayan bir karaktere sahip olan penisilin formülasyon atıksuyunun sentetik atıksuyun arıtımında inhibisyon etkisinin olduğunu göstermiş, bu etkinin atıksuların etkileşiminden dolayı ayrışmayan komplekslerin oluşmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

40 dakikalık ozonlamanın esas olarak biyolojik olarak ayrışmayan bir karaktere sahip penisilin formülasyon atıksuyu üzerinde pozitif bir etki yaptığı gözlenmiştir. Bu durumda sentetik atıksuyun tamamının arıtılmasının yanısıra 40 dakika ozonlanmış penisilin atıksuyunun da %35 oranında arıtılabildiği belirlenmiştir.

Uzun ozonlama sürelerinin uygulanması biyolojik arıtılabilirliği arttırmamıştır. 60 dakika ozonlanan penisilin formülasyon atıksuyu sentetik atıksuyun arıtımını da % 46 oranında azaltmıştır. "Aşırı dozda" ozonlama sonrasında heterotrofik çoğalmanın da inhibe olduğu belirlenmiştir.

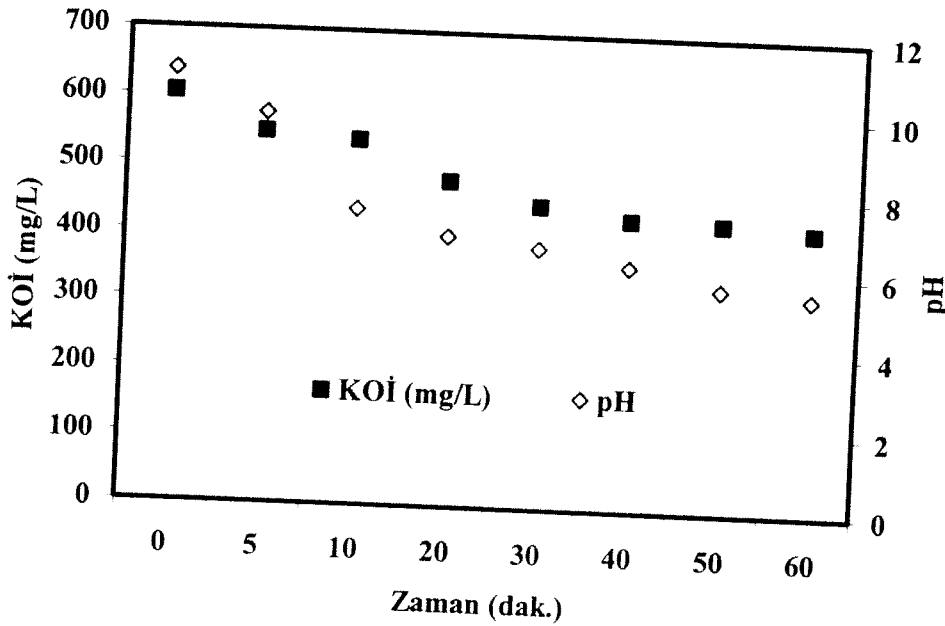
4. SENTETİK PENİSİLİN PROKAIN G (PPG) FORMÜLASYON ATIKSUYU İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Çalışmanın bu bölümünde ise Prokain Penisilin G antibiyotik formülasyonunun saf suda çözünmesi ile elde edilen sentetik penisilin formülasyon atıksularının kimyasal + biyolojik arıtılabilirliği ve toksisitesi, daha kapsamlı deneysel çalışmalar çerçevesinde incelenmiştir. Projenin bu yönde ilerlemesinin başlıca nedeni, gerçek antibiyotik formülasyon atıksuları ile yapılan deneylerin numune farklılıklarından dolayı tekrarlanabilirliğinin oldukça az olmasıdır. Başka önemli bir neden olarak refrakter ve toksik yapısı bilinen ve bu sebepten dolayı "hedef kirletici" olarak belirlenen penisilin aktif madde ile çalışma gerekliliğinin doğmuş olmasıdır.

4.1. Ozon ve Kombinasyonları ile Yapılan Çalışmalar

4.1.1. pH'nın Etkisi

Ozonlama prosesinde pH değerinin oksidasyon mekanizması ve verimi üzerindeki etkileri bilinmektedir. Sentetik atıksuyun tamponlanmamış (pH değeri sabitlenmemiş) reaksiyon çözeltisinin ozonlanması sonucu reaksiyon pH'sında meydana gelen düşüş ve KOİ değerlerinde meydana gelen değişimler Şekil 4.1'de sunulmuştur.



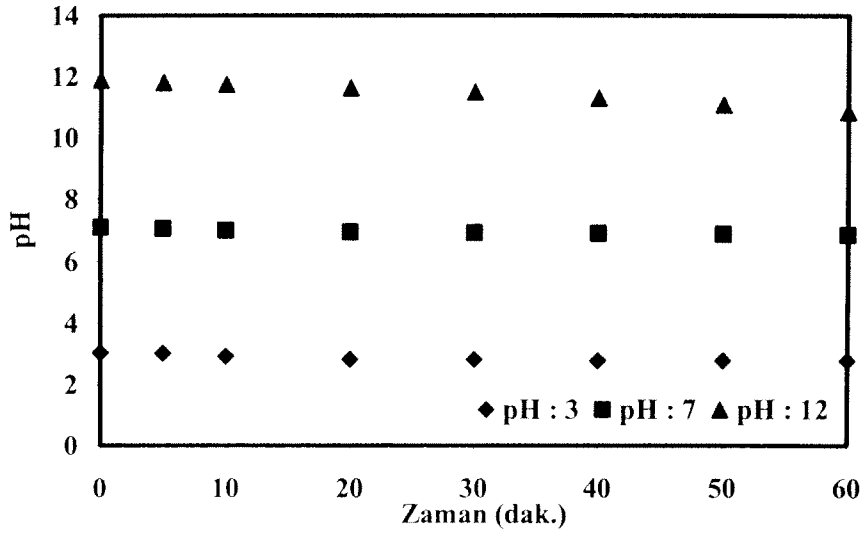
Şekil 4.1. Tamponsuz Ozonlama esnasında pH ve KOİ Değerlerindeki Değişimler. Reaksiyon Koşulları : $KOİ_0 = 600$ mg/L, $pH_0 = 11$, O_3 Dozu = 1800 mg/L, Reaksiyon Süresi = 60 dak.

Şekil 4.1'de de görüldüğü üzere ozonlama esnasında meydana gelen ürünlere bağlı olarak atıksuyun pH değeri düşmektedir. Bir saatlik ozonlama sonucunda reaksiyon pH'sı asit oluşumuna bağlı olarak giriş değeri olan $pH = 11.0$ 'den $pH = 5.5$ değerine inmiştir. Sentetik atıksuyun tamponlanmamış çözeltisinde yürütülen ozonlama deneyi sonucunda elde edilen KOİ giderim verimi ise % 31'dir. KOİ giderim veriminin düşük seviyelerde olması reaksiyon pH'sında gerçekleşen düşüş sonucu baskın oksidasyon mekanizmasında meydana gelen

değişime bağlanmaktadır (Hoigné ve Bader, 1976; Staehelin ve Hoigné, 1982; Hoigné, 1990). Reaksiyon pH'sındaki düşüşe bağlı olarak sistemde bozunan ozon miktarı ve dolayısıyla ozon absorpsiyonu da azalmıştır. Sisteme verilen toplam ozon dozunun sadece % 23'lük kısmının absorplandığı deneyde birinci dereceden KOİ giderim hızı; $k_{KOİ}$ ise 0.006 dak.^{-1} olarak hesaplanmıştır.

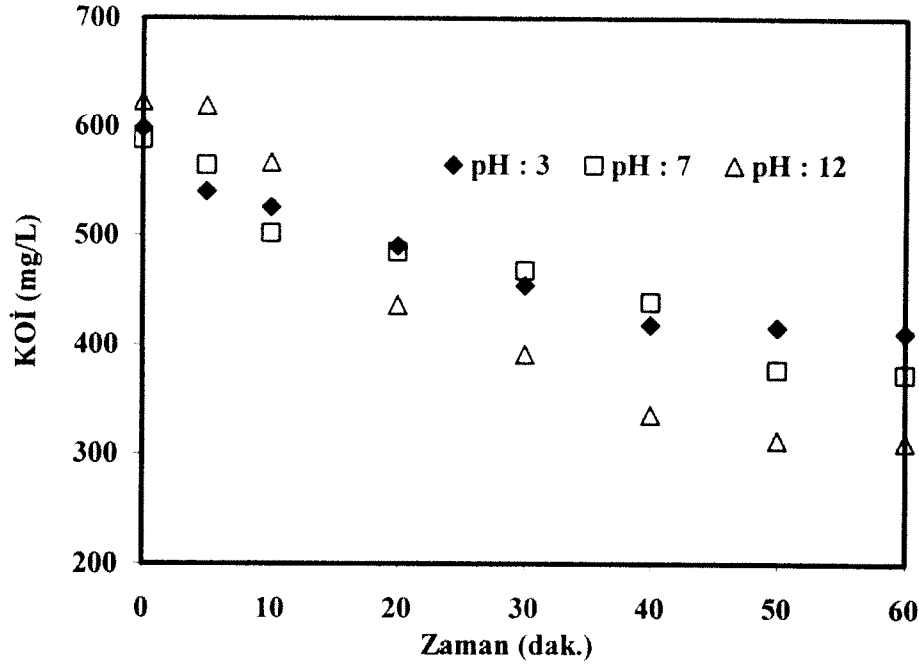
Sonuçlar sentetik atıksuyun serbest (tamponlanmamış) pH'ta ozonlanmasının KOİ giderim verimi, ozon kullanımı ve KOİ giderim kinetiği açısından verimsiz olduğunu göstermektedir. Bu açıdan pH kontrolü sistem veriminin sağlanabilmesi açısından gerekli bir parametre olarak görülmektedir. Yukarıda sunulmuş olan verilerden hareketle, deneysel çalışmalarda reaksiyon çözeltileri, ozonlama sırasında oluşacak pH düşüşlerinin önlenmesi için fosfat tamponları kullanılarak hazırlanmıştır. pH değerinin oksidasyon mekanizması ve KOİ giderimi üzerindeki etkisinin belirlenebilmesi amacıyla sentetik atıksu ile pH = 3, pH = 7 ve pH = 12 olmak üzere üç farklı pH değerinde çalışılmıştır.

Şekil 4.2'de sunulduğu üzere ozonlamalar sırasında reaksiyon çözeltilerinin pH değerlerinde ürün oluşumlarına bağlı olarak meydana gelebilecek düşüşler önlenmiştir.



Şekil 4.2. Farklı İlk pH Değerlerinde Ozonlama Süresi Boyunca Meydana Gelen pH Değişimleri. Reaksiyon Koşulları : O_3 Dozu = 1800 mg/L; Reaksiyon Süresi = 60 dak.

60 dak.olarak belirlenen ozonlama süresinde reaksiyon çözeltilerine verilen ozon debisi 1440 mg/sa. olarak sabit tutulmuştur. Reaksiyon pH'sının KOİ giderimi üzerindeki etkisi Şekil 4.3'de sunulmuştur.



Şekil 4.3. Farklı pH Değerlerinde Ozonlamanın KOİ Giderimine Etkisi. Reaksiyon Koşulları: $KOI_0 = 600 \pm 18$ mg/L, O_3 Dozu = 1800 mg/L; Reaksiyon Süresi = 60 dak.

Şekil 4.3, KOİ gideriminin reaksiyon pH'sındaki artışla beraber yükseldiğini göstermektedir. En yüksek KOİ giderimi (= % 50) pH = 12 değerinde elde edilmiştir. pH = 7'de ulaşılan KOİ giderim verimi % 37, pH = 3'te ise % 30'dur. Literatürde pH = 7 ve özellikle pH = 3'te elde edilen KOİ giderim verimlerinin daha düşük olmalarının nedeni olarak ozonun yüksek pH değerlerinde daha fazla bozunması gösterilmiştir (Chu ve Wong, 2003; Benitez ve diğ., 2001; Benitez ve diğ., 1999). Yüksek pH değerlerinde ozon bozunmasının net denklemi aşağıdaki gibidir;



Bu nedenle pH'nın yükselmesi ile KOİ giderimindeki görülen artış; alkali ortamda ozon bozunması sonucu oluşan $\bullet OH$ radikalinin daha kuvvetli bir oksidan olarak daha etkili organik madde giderimine neden oluşu ile açıklanabilir. Tablo 4.1'de reaksiyon pH'ına bağlı olarak elde edilen KOİ giderim verimleri, ozon absorpsiyonları, k_{KOI} , Y_{O_3} ve Y_{KOI} değerleri verilmiştir.

Tablo 4.1'den, üç prosese beslenen ozon miktarlarının % 47 - % 73'ünün sisteme transfer edildiği anlaşılmaktadır. En yüksek ozon absorpsiyon verimi, KOİ giderimine paralel olarak pH = 12'de yürütülen deneyde elde edilmiştir. Ozon transfer yüzdeleri reaksiyon pH'sının düşmesiyle orantılı olarak azalmaktadır. Sonuçlar ozon transfer veriminin reaksiyon pH'sı ile doğru orantılı olarak yükseldiği, ozonun yüksek pH'larda ozon gaz transferinin de arttığını göstermektedir.

Tablo 4.1. Farklı pH Değerlerinde Ozon Kullanımı için % KOİ Giderimi, $k_{KOİ}$, Y_{O_3} , $Y_{KOİ}$ ve O_{3A} Değerleri. Reaksiyon Koşulları : $KOİ_0 = 600 \pm 18$ mg/L, O_3 dozu = 1800 mg/L; Reaksiyon süresi = 60 dak.

pH	O_{3A} (mg/L)	$k_{KOİ} \cdot 10^3$ (dak. ⁻¹)	KOİ Giderimi (%)	Y_{O_3} (mg O_{3A} /mg $KOİ_0$)	$Y_{KOİ}$ (mg KOİ/mg O_{3A})
3	850	6.2	30	1.42	0.22
7	900	7.3	37	1.53	0.24
12	1308	12.8	50	2.10	0.24

Elde edilen KOİ giderim verimleri ozon kullanımı ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Sistemde kullanılan ozon dozlarının artışına paralel olarak azalan KOİ değerleri, spesifik KOİ giderimlerinin ($Y_{KOİ}$) yaklaşık olarak sabit bir değerde kalmasına (≈ 0.24) neden olmuştur. Bu giderilen KOİ başına harcanan ozon miktarlarının arasında belirgin bir farklılık olmadığını göstermektedir. 1 mg KOİ'nin giderilmesi için pH = 3'te gerçekleşen reaksiyonda 4.5 mg, pH = 7 ve pH = 12'de ise 4.2 mg ozon kullanıldığı görülmektedir.

Ayrıca ozonlama deneyleri esnasında zamana karşı KOİ değerlerinden elde edilen ilk KOİ giderim hızları; $k_{KOİ}$ değerleri (dak.⁻¹); hesaplanmıştır. En hızlı KOİ giderimi radikal mekanizmasının baskın olduğu pH = 12'de en yavaş ise pH = 3'te gerçekleşmiştir. Bulunan $k_{KOİ}$ değerlerinden de anlaşıldığı üzere yüksek pH değerlerinde (pH = 12) gerçekleşen oksidasyonun moleküler ozonla daha yavaş, seçici bir oksidasyonun baskın olduğu asidik pH'ta (pH = 3) yürüyen oksidasyon mekanizmasına oranla yaklaşık 2 kat daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Pek çok çalışmada pH değerindeki artışa bağlı olarak daha hızlı ve etkili organik madde giderimi elde edildiği görülmektedir (Prado ve Esplugas, 1998; Ghaly ve diğ., 2000; Chu ve Wong, 2003).

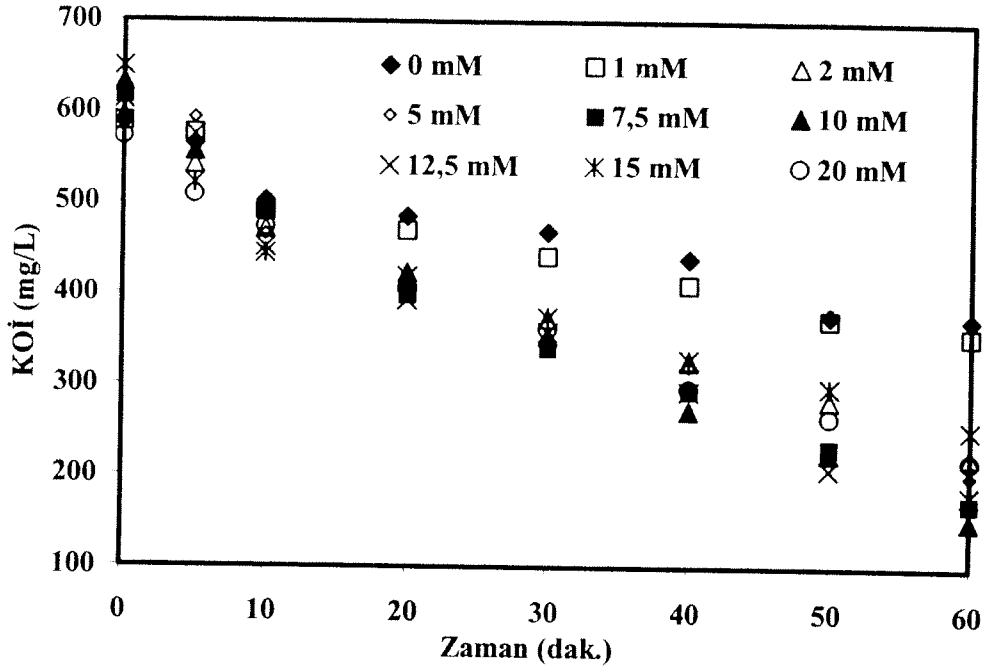
4.1.2. H_2O_2 'in Etkisi

Literatürdeki pek çok araştırmada ozon ile hidrojen peroksitin birlikte kullanımının sistemin oksidasyon potansiyelini arttırdığına ve refrakter organik maddelerin gideriminde avantajlı bir yöntem olduğuna değinilmiştir (Glaze ve diğ., 1987; Masten ve Davis, 1993). Yapılan çalışmalar, hidrojen peroksitin milimolar mertebesindeki konsantrasyonlarda ilavesinin ozonun bozunmasını tetikleyerek, daha kuvvetli bir oksidan olan hidroksil radikalının oluşumuna neden olduğunu göstermiştir (Staehelin ve Hoigné, 1982). Sisteme H_2O_2 ilavesi ile ozonun bozunmasının net denklemi aşağıda verilmiştir;



Bu açıdan, ozonla oksidasyon deneyleri sırasında, ozonun H_2O_2 ile birlikte kullanımının KOİ giderim verimi, reaksiyon hızı ve ozon absorpsiyonuna olan etkisini gözlemlemek ve en yüksek KOİ giderim verimi için gerekli olan optimum H_2O_2 konsantrasyonunu belirlemek amacıyla atıksuyun pH = 7'deki tamponlanmış reaksiyon çözeltisinde ozon ile birlikte, 1–20 mM arasında değişen sekiz farklı konsantrasyonda H_2O_2 ilavesi yapılmıştır. H_2O_2

konsantrasyonları, uygulanan ozon dozuna göre hesaplanan teorik stokiyometrik H_2O_2 ihtiyacı ve literatürdeki benzer çalışmalarda denenmiş konsantrasyonlar göz önüne alınarak seçilmiştir. (Zwiener ve Frimmel, 1999; Balcıoğlu ve Ötke, 2002, Samuk, 2002, Huber ve diğ., 2003). Şekil 4.4, H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisini göstermektedir.



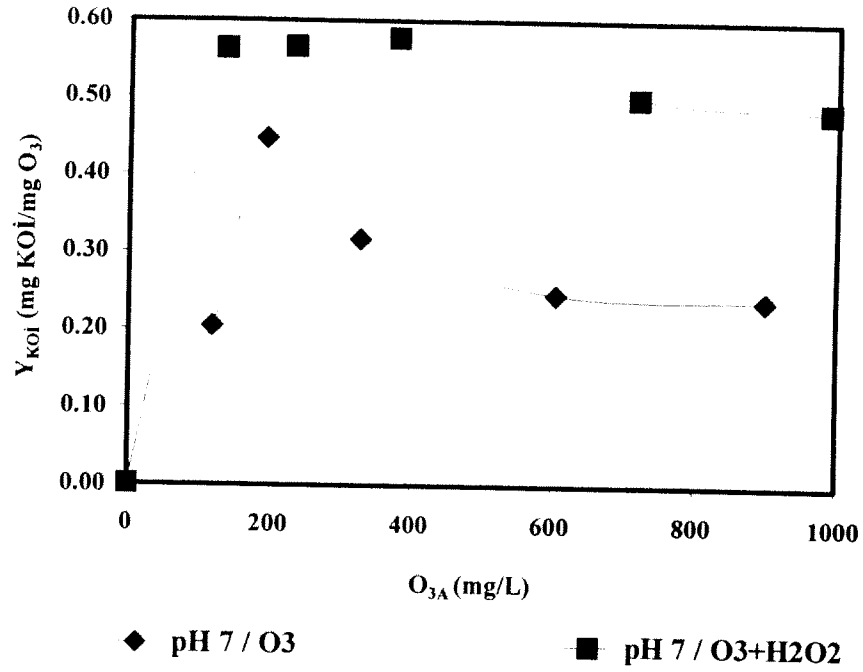
Şekil 4.4. H_2O_2 Konsantrasyonlarının KOİ Giderimine Etkisi. Reaksiyon Koşulları : $KOI_0 = 600 \pm 15$ mg/L; O_3 dozu = 1800 mg/L; pH=7; Reaksiyon Süresi = 60 dak.

Şekil 4.4'de, ilave edilen H_2O_2 'in KOİ giderimi hızını belirgin bir şekilde arttırdığı görülmektedir. KOİ giderimi, H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak ozonun aynı pH değerinde tek başına kullanıldığı oksidasyon deneylerine oranla 2 kat artmıştır. En yüksek KOİ giderimi ise 10 mM H_2O_2 ile % 76 olarak elde edilmiştir.

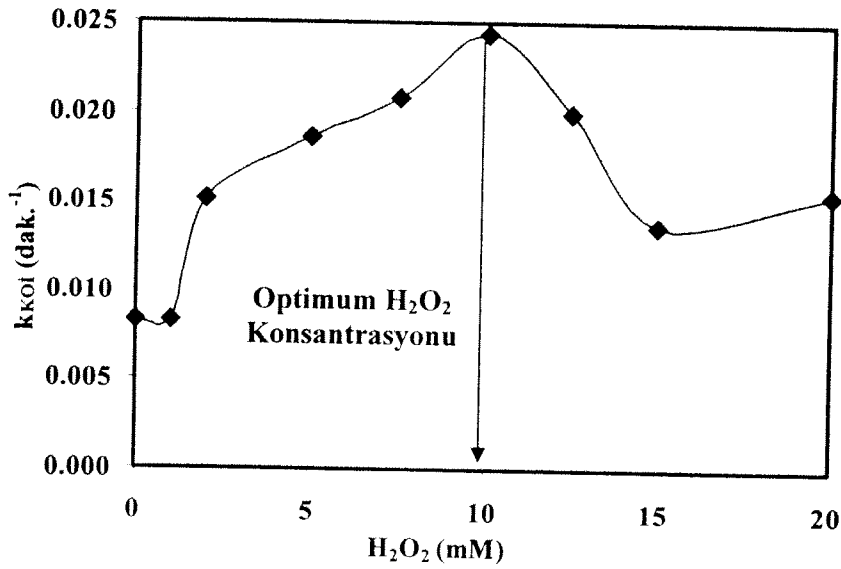
Şekil 4.5'de, pH7/ O_3 ve pH7/ O_3 / H_2O_2 proseslerinde ozon absorpsiyonuna bağlı olarak KOİ değerlerinde elde edilen değişimler sunulmuştur.

Şekil 4.5'de görüldüğü üzere her iki proseste de KOİ değerleri ozon absorpsiyonuna bağlı olarak azalmaktadır. Ancak, pH7/ O_3 ve pH7/ O_3 / H_2O_2 proseslerinde sisteme transfer edilen (absorplanan) ozon konsantrasyonlarının birbirlerine yakın değerler olmasına karşın pH7/ O_3 / H_2O_2 prosesinde elde edilen Y_{KOI} değerleri pH7/ O_3 prosesindeki değerlere göre daha düşüktür. Bu sonuç sistemde absorplanan ozonun H_2O_2 ilavesi sonucunda pH7/ O_3 prosesine oranla yüksek verimle kullanıldığını gösterir.

Şekil 4.6'da, arttırılan H_2O_2 konsantrasyonunun k_{KOI} değerleri üzerindeki etkisi sunulmaktadır



Şekil 4.5. Transfer Edilen Ozon Konsantrasyonuna Bağlı Y_{KOI} Değişimleri. Reaksiyon Koşulları : $KOI_0 = 588$ ve 632 mg/L; O_3 Dozu = 1800 mg/L; H_2O_2 Konsantrasyonu = 10 mM; pH = 7 ; Reaksiyon Süresi = 60 dak.



Şekil 4.6. H_2O_2 konsantrasyonlarının KOİ giderim hızlarına etkisi. Reaksiyon Koşulları : $KOI_0 = 600 \pm 15$ mg/L; O_3 Debisi = 1800 mg/L; pH = 7 ; Reaksiyon Süresi = 60 dak.

Şekil 4.6'ya göre, H₂O₂ konsantrasyonunun 1mM'dan 10 mM'a yükseltilmesi KOİ giderim hızının da yükselmesine neden olmuştur. Örneğin pH = 7'de sadece ozonlamanın etkisi ile KOİ giderim hızı 0.0073 dak.⁻¹ iken, 10 mM H₂O₂ ilavesi ile bu değer 0.0244 dak.⁻¹'e yükselmiştir. Elde edilen k_{KOI} değerleri, reaksiyon çözeltisine 10 mM H₂O₂ ilavesi ile oluşturulan perozonlama sisteminin, ozonun tek başına kullanıldığı deneylere oranla iki kat hızlı KOİ giderimi sağladığını göstermektedir. Sonuçlar, oksidasyon hızının ve veriminin, reaksiyon ortamına H₂O₂ ilavesi ile, ozonlama pH'sının 11-12 aralığına yükseltilmesinden daha fazla etkilendiğini açıkça göstermektedir. Bu sonuç, su fazında çözünmüş moleküler ozonun OH⁻ ve HO₂⁻ iyonları ortamında [•]OH radikallerine bozunma hızları arasındaki fark ile açıklanabilir.

10 mM H₂O₂'in ilavesiyle sistemde bir saat sonunda 20 mM O₃'ün absorplandığı görülmektedir. Elde edilen oranın stokiyometrik molar optimum H₂O₂ : O₃ oranı olan 1:2'ye karşılık geldiği anlaşılmaktadır. H₂O₂ konsantrasyonları ile elde edilen % KOİ giderimleri ile Y_{O3}, Y_{KOI} ve k_{KOI} değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Farklı H₂O₂ Konsantrasyonlarında Elde Edilen % KOİ Giderimi, KOİ Giderim Hızları, Y_{O3}, Y_{KOI} ve O_{3A} Değerleri. Reaksiyon Koşulları : KOİ₀ : 600 ± 15 mg/L; O₃ Dozu = 1800 mg/L; pH = 7, Reaksiyon Süresi = 60 dak.

[H ₂ O ₂] (mM)	O _{3A} (mg/L)	k _{KOI} x 10 ³ (dak. ⁻¹)	KOİ Giderimi (%)	Y _{O3} (mg O _{3A} /mg KOİ ₀)	Y _{KOI} (mg KOİ/mg O _{3A})
0	900	7.3	37	1.53	0.24
1	915	8.3	40	1.56	0.25
2	951	15.1	62	1.60	0.39
5	963	18.9	67	1.57	0.43
7.5	976	20.8	72	1.58	0.46
10	990	24.4	76	1.57	0.48
12.5	980	20.0	70	1.60	0.43
15	1009	13.7	61	1.55	0.39
20	1029	15.4	62	1.80	0.43

Tablo 4.2'den anlaşılabacağı üzere en uygun H₂O₂ konsantrasyonuna yaklaşıldıkça k_{KOI} değerleri ile birlikte yüzde KOİ giderim verimlerinin, Y_{O3} ve K_{KOI} değerlerinin de önemli derecelerde artış gösterdikleri, 10 mM'in üzerinde H₂O₂ konsantrasyonlarında ise bu değerlerin yaklaşık olarak sabit kaldığı, daha fazla artış göstermedikleri görülmektedir. İlave edilen 10 mM H₂O₂ konsantrasyonunun üzerindeki H₂O₂ konsantrasyonları için KOİ gideriminde gözlenen yavaşlama ve azalma optimum konsantrasyonun üzerinde uygulanan (aşırı) H₂O₂'in bir radikal tutucu gibi davranması ile açıklanabilir (Glaze ve Kang, 1989);



H₂O₂'in ozon bozunmasını arttırıcı etkisinden dolayı H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı olarak sistemde kullanılan ozon miktarının artması beklenen bir sonuçtur. O_{3A} değerlerindeki bu artış ilave edilen H₂O₂'in ozon bozunmasını tetiklediğini, fakat daha fazla ozonun bozunmasından

oluşan radikallerin H_2O_2 ile reaksiyona girerek tüketilmesi dolayısıyla KOİ giderim hızının ve/veya giderim veriminin üzerinde daha fazla etkili olmadığını göstermektedir.

4.1.3. TOK Giderimleri

Ozonlama esnasında reaksiyon pH'sının ve uygulanan optimum H_2O_2 dozunun sentetik PPG formülasyon atıksuyunun toplam organik karbon (TOK) içeriği üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacı ile pH3/ O_3 , pH7/ O_3 , pH7/ O_3/H_2O_2 ve pH12/ O_3 prosesleri için TOK ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'de sunulmuştur.

Tablo 4.3. pH3/ O_3 , pH7/ O_3 , pH7/ O_3/H_2O_2 ve pH12/ O_3 prosesleri için elde edilen TOK giderimleri. Reaksiyon Koşulları: $TOK_0 = 450 \text{ mg/L}$; O_3 Dozu = 1800 mg/L ; $H_2O_2 = 10 \text{ mM}$; Reaksiyon Süresi = 60 dak.

Proses	TOK (mg/L)	TOK Giderimi (%)
pH3/ O_3	385	14
pH7/ O_3	289	36
pH12/ O_3	219	51
pH7/ O_3/H_2O_2	197	56

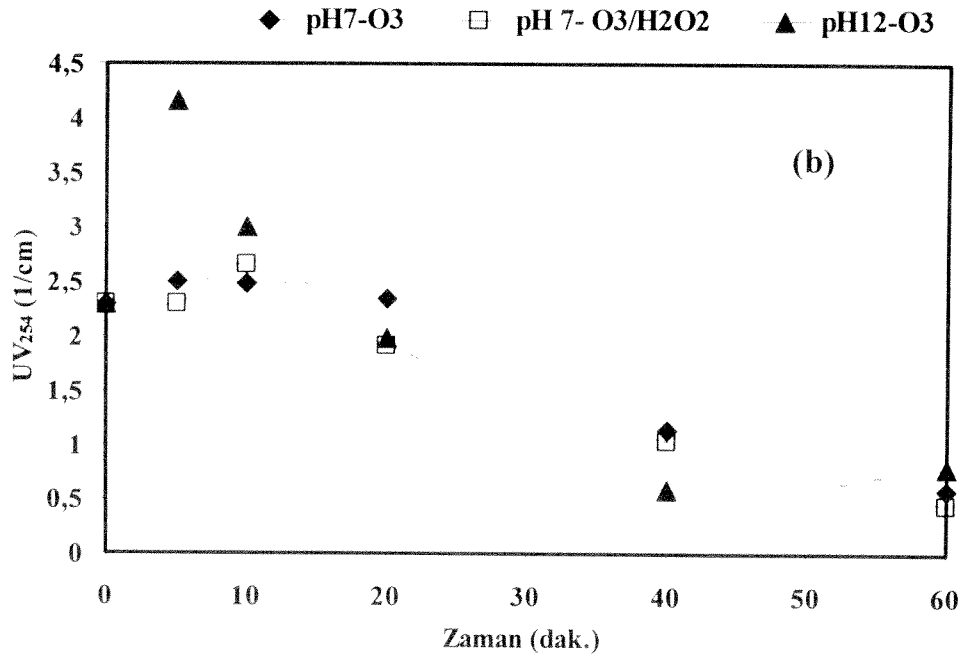
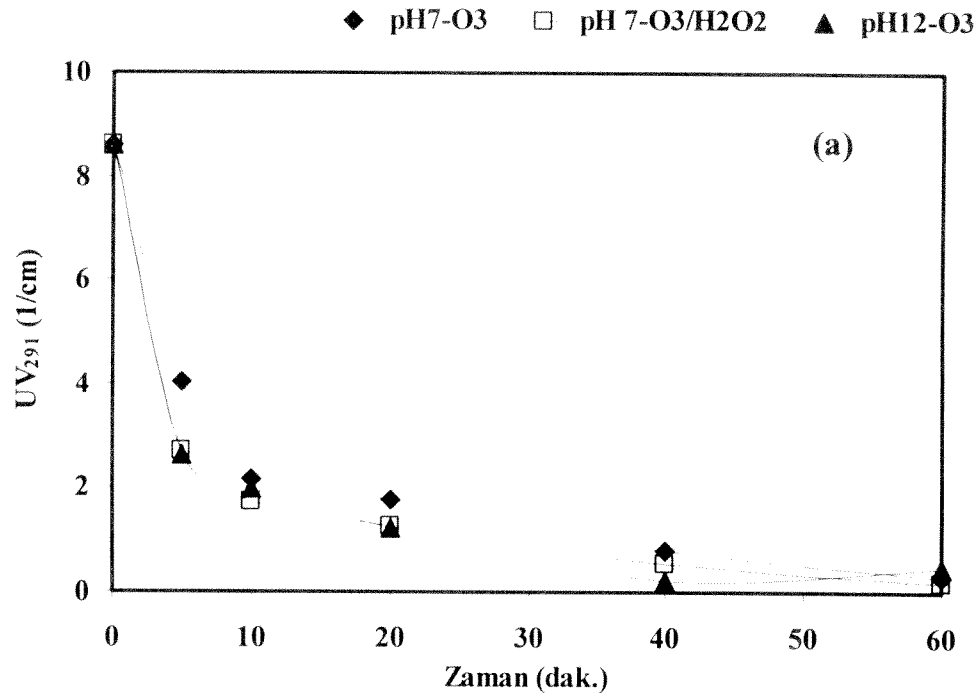
Tablo 4.3'de görüldüğü üzere TOK giderim verimleri pH değerinin pH=3'ten pH=12'ye yükseltilmesi veya 10 mM H_2O_2 eklenmesi sonucunda TOK gideriminde 4 kat artış elde edilmiştir. pH=7'de gerçekleştirilen ozonlama ve perozonlama prosesleri karşılaştırıldığında ise perozonlamanın TOK giderim verimini ozonlamaya göre 1.5 kat arttırdığı görülmektedir.

4.1.4. UV Absorbans Verilerindeki Değişimler

O_3 ve O_3/H_2O_2 proseslerinde gerçekleşen oksidasyon reaksiyonları sırasında aktif maddenin aromatik grupları ve karakteristik fonksiyonel yapıdaki değişimlerin değerlendirilmesi amacı ile sırası ile $\lambda = 254 \text{ nm}$ ve 291 nm olmak üzere iki farklı dalga boyunda spektrofotometrik ölçüm yapılmıştır. Her iki dalga boyunda ölçülen absorbans değerlerinde gözlemlenen değişimler Şekil 4.7 a,b'de grafiklendirilmiştir. Bu grafiklerden, üç farklı proses için meydana gelen oksidasyon reaksiyonları ve bunların oluşum hızları mukayese edilebilmektedir.

Şekil 4.7'den anlaşılabacağı üzere $\lambda = 254 \text{ nm}$ 'de ölçülen absorbans değerlerinin birbirinden farklı eğriler oluşturması özellikle ilk 10 dakikalık reaksiyon kademesinde görülen farklı değerler, üç proste oluşan ara ürünlerin ve gerçekleşen reaksiyon mekanizmalarının birbirinden farklı olduğunu ortaya koymaktadır. UV_{254} değerleri her üç proses için de ozonlamanın 20. dakikasından sonra düzenli bir şekilde azalmış ve 60. dakikada en düşük değerlerine ulaşmıştır. Reaksiyon süresinin sonunda en yüksek aromatik giderimine % 81 ile pH7/ O_3/H_2O_2 prosesinde ulaşılmıştır.

Şekil 4.7 (b)'den PPG'ye ait karakteristik fonksiyonel grupların, reaksiyonun ilk 10 dakikalık kısmında hızla azalmış ve her üç proses içinde tamamen ve yaklaşık olarak aynı hızlarda, 40-50 dak. sonunda bileşikten ayrılmış oldukları görülmektedir. Reaksiyon sonunda her üç proses için de elde edilen karakteristik giderim % 90 değerinin üzerindedir. Elde edilen giderim değerleri pH7/ O_3 ve pH7/ O_3/H_2O_2 proseslerinde elde edilen aktif madde giderim verimleri ile uyum göstermektedir.



Şekil 4.7. pH7/O₃, pH12/O₃ ve pH7/O₃/H₂O₂ Prosesleri için UV₂₅₄ (a) ve UV₂₉₁ (b) Değerlerindeki Değişimler. Reaksiyon Koşulları: KOİ₀ = 600 ± 18 mg/L; O₃ Dozu = 1800 mg/L; Reaksiyon Süresi = 60 dak.

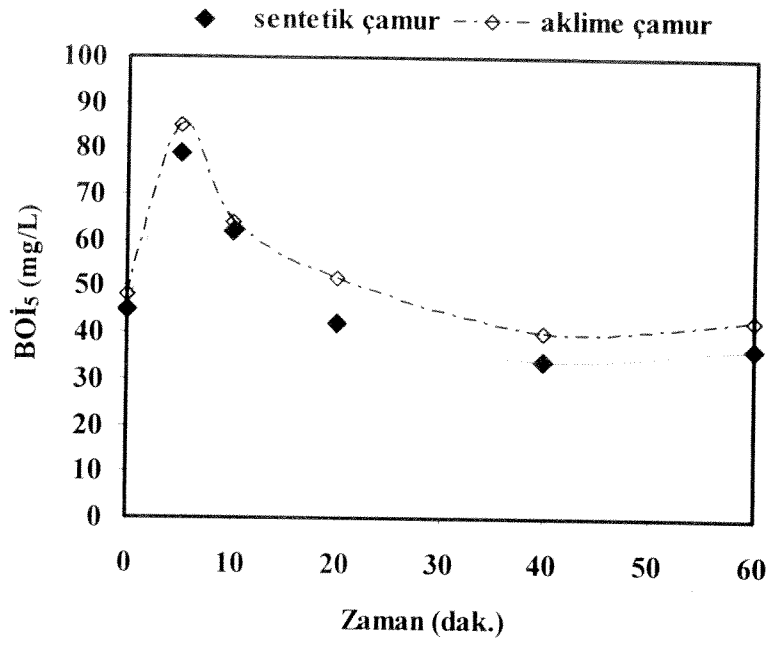
Şekil 4.7'den PPG'ye ait karakteristik fonksiyonel grupların, reaksiyonun ilk 10 dakikasında hızla azalmış ve her üç proses için de tamamen ve yaklaşık 40-50 dak.lık süre sonunda bileşikten ayrılmış oldukları görülmektedir. Her üç proses için 1 saatlik reaksiyonun sonunda PGG için karakteristik olan fonksiyonel grupların giderimleri % 90 değerinin üzerindedir.

4.1.5. Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları

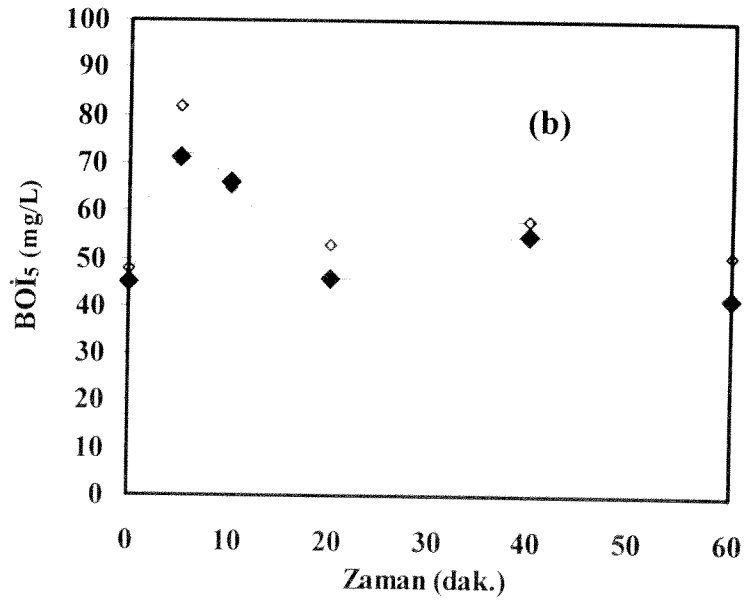
Ozonla ön arıtma sonunda meydana gelen oksidasyon ürünleri başlangıç durumlarına göre biyolojik olarak daha kolay ayrışabilir hale dönüşebilmektedir (Beltran ve diğ., 2000; Volk ve diğ., 1993; Scheck ve Frimmel, 1995). Bu çalışmada O_3 ve O_3/H_2O_2 proseslerinin PPG formülasyon atıksuyunun biyolojik arıtılabilirliği üzerindeki etkisini tespit etmek amacı ile sentetik evsel atıksuya, ayrıca ham, O_3 ve O_3/H_2O_2 prosesleri ile arıtılmış atıksuya alışımsız aşı çamuru kullanılarak BOI_5 ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ham ve ön arıtılmış atıksuların BOI_5/KOI oranları olarak ifade edilen biyolojik arıtılabilirliğindeki değişimler ozonlama süresinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Şekil 4.8, $pH7/O_3(a)$, $pH7/O_3/H_2O_2(b)$ ve $pH12/O_3(c)$ prosesleri sırasında değişen BOI_5 değerlerini göstermektedir.

Şekil 4.8 a-c'de sunulan sonuçlardan da görüldüğü üzere BOI_5 değerleri her üç proses için de ozonlamanın ilk kademelerinde yüksek moleküler yapılu bileşiğin düşük moleküler yapılu bileşiklere parçalanmasına bağlı olarak az da olsa yükselmektedir. Reaksiyonun ilk beş dakikalık bölümünde her üç proses için de artış gösteren BOI_5 değerleri, oksidasyon süresince reaksiyon mekanizması ve oluşan ara ürünlerin farklı yapıda olmasına bağlı olarak değişik değerler almıştır. BOI_5 değerlerinin oksidasyonun ilk dakikalarında artış göstererek $pH7/O_3$ ve $pH7/O_3/H_2O_2$ prosesleri için 71-79 mg/L değerlerine yükseldiği, reaksiyonun sonraki adımlarında orijinal değerlerine indiği görülmektedir. Reaksiyonun ilk beş dakikası içerisinde $pH7/O_3$ ve $pH7/O_3/H_2O_2$ proseslerinde görülen yüksek BOI_5 değerlerine karşılık $pH12/O_3$ prosesinde söz konusu zaman aralığında ölçülen BOI_5 değeri 48 mg/L'dir. Bu durum ise $pH = 12$ 'de gerçekleştirilen ozonlamanın daha farklı bir mekanizma ile yürüdüğünü, dolayısıyla farklı ürünlerin oluştuğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar ham ve ön arıtılmış atıksuya alışımsız aşı çamuru kullanılarak yapılan ölçümlerin evsel atıksuya alışımsız çamur ile alınan sonuçlara oranla ortalama % 20'lik artış gösterdiğini ortaya koymuştur.

Daha önce de belirtildiği üzere, BOI_5/KOI oranları atıksu içeriğinin biyolojik olarak ne derece kolay ayrışabileceğinin kaba bir göstergesidir. Literatürde biyolojik arıtılabilirliğin ozonlama süresine bağlı olarak artış gösterdiği çalışmaların yanı sıra (Ledakowicz ve Gonera, 1999; Benitez ve diğ., 2001), belirli bir artıştan sonra düştüğü (Takahashi ve diğ., 1994; Joachimsen ve Jekel, 1997; Iwai ve diğ., 1998) ya da sabit kaldığı (Balcıoğlu ve Arslan, 2001) çalışmalara rastlanmıştır. Şekil 4.9 a-c her üç prosese ait BOI_5/KOI oranlarının reaksiyon sonunda ortalama 2.5 kat artış gösterdiğini, bu artışın $pH7$ 'de uygulanan O_3/H_2O_2 prosesi için biraz daha yüksek ($t = 60$.dak. için 0.28) olduğunu göstermektedir. Bu proses için bulunan son oran Balcıoğlu ve Ötoker (2002) tarafından penisilin atıksuları ile yapılan bir çalışmada elde edilen oranlar ile örtüşmektedir. Reaksiyonun ilk 5 dakikasında elde edilen yaklaşık 2 katlık artış ve bunu takip eden azalma, en uygun arıtılabilirlik koşullarının, başka bir deyişle en uygun oksidasyon süresinin veya oksidan dozunun varlığını vurgulayan bir sonuçtur (Takahashi ve diğ., 1994; Shiyun ve diğ. 2002). Şekil 4.10'da biyolojik arıtılabilirliğin KOI giderimine bağlı olarak değişimi sunulmuştur.

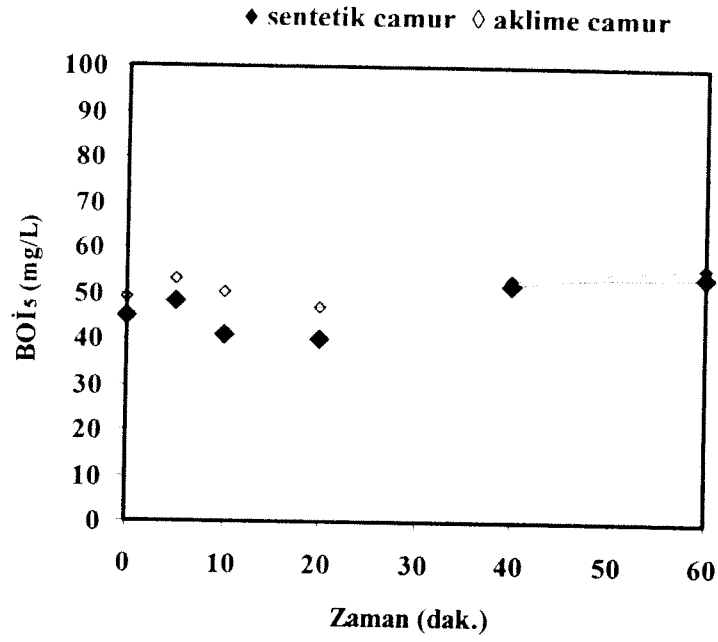


(a)



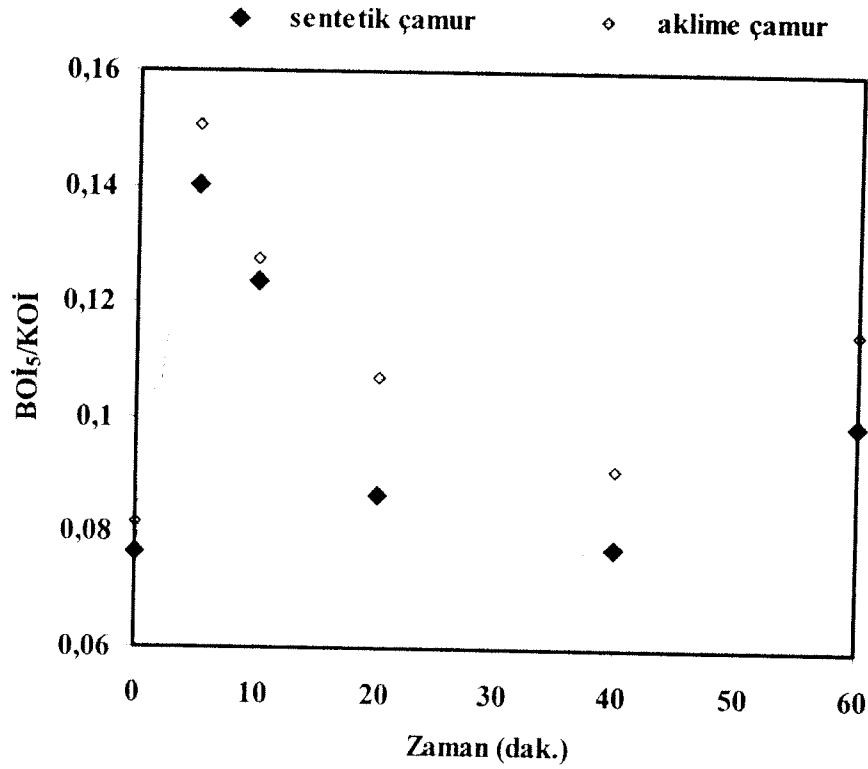
(b)

Şekil 4.8. pH7/O₃(a), pH7/O₃/H₂O₂(b) ve pH12/O₃(c) Prosesleri için BOI₅ Değerlerinde Elde Edilen Değişimler. Reaksiyon Koşulları: BOI₅₀ = 50 ± 15; O₃ Dozu = 1800 mg/L; Reaksiyon Süresi = 60 dak.



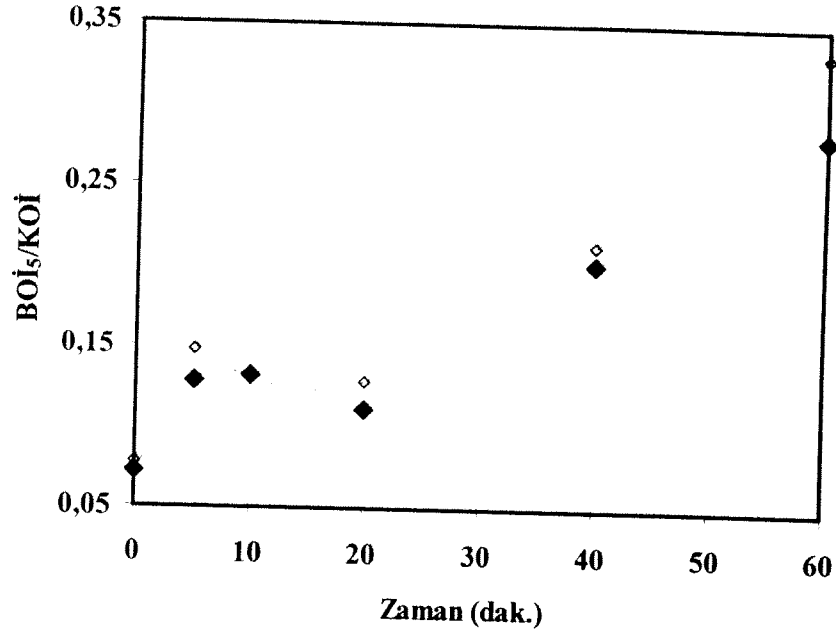
(c)

Şekil 4.8. pH7/O₃(a), pH7/O₃/H₂O₂(b) ve pH12/O₃(c) Prosesleri için BOI₅ Değerlerinde Elde Edilen Değişimler. Reaksiyon Koşulları: BOI₅₀ = 50 ± 15; O₃ Dozu = 1800 mg/L; Reaksiyon Süresi = 60 dak.

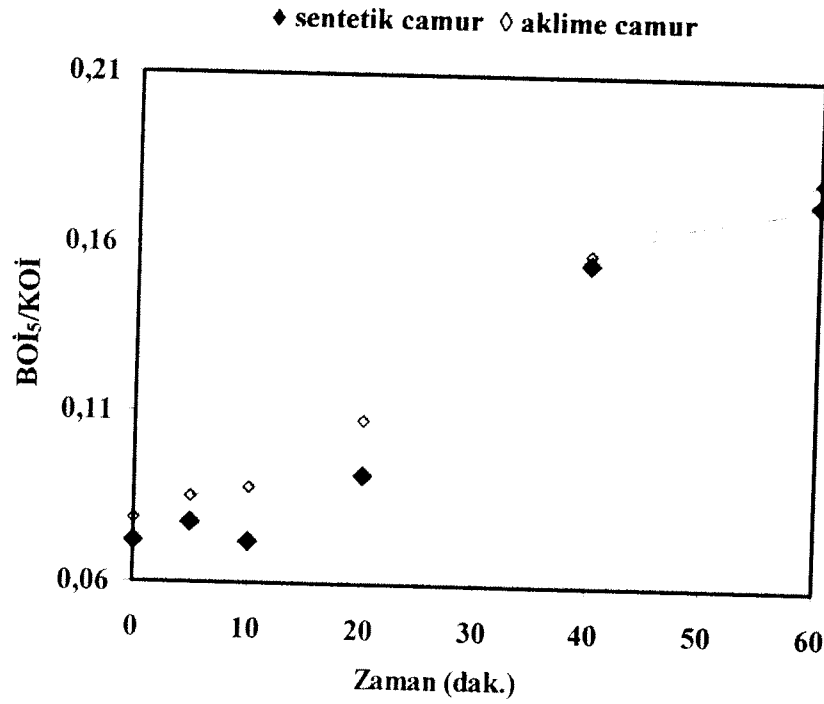


(a)

Şekil 4.9. pH7/O₃(a), pH7/O₃/H₂O₂(b) ve pH12/O₃(c) Prosesleri için BOI₅/KOI Oranları. Reaksiyon Koşulları: (BOI₅/KOI)₀ = 0,08; O₃ Dozu = 1800 mg/L; Reaksiyon Süresi = 60 dak.

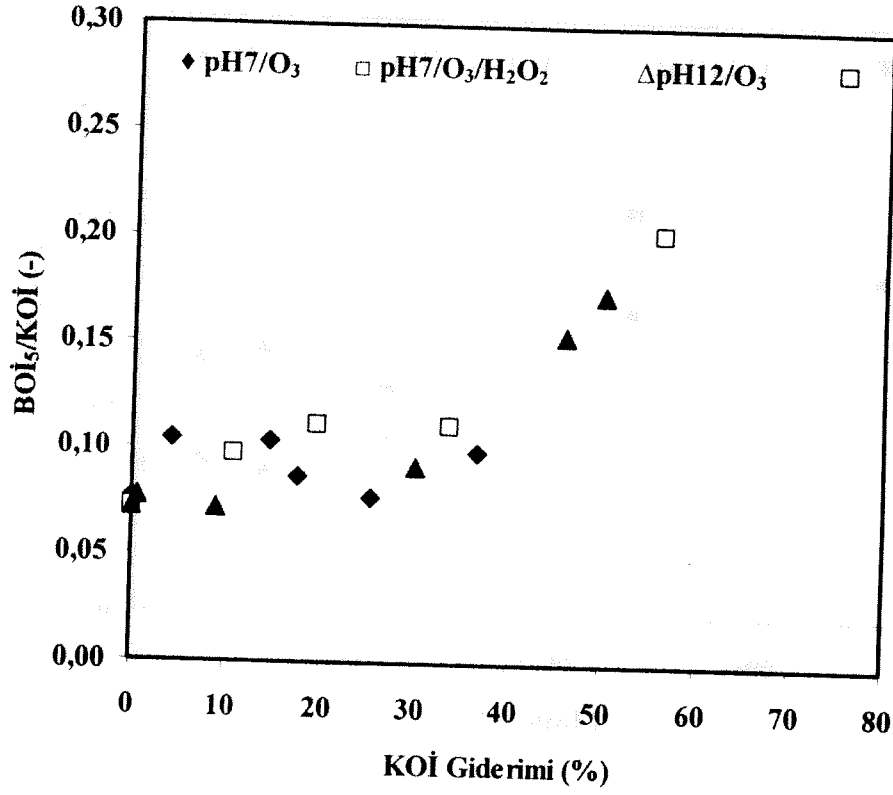


(b)



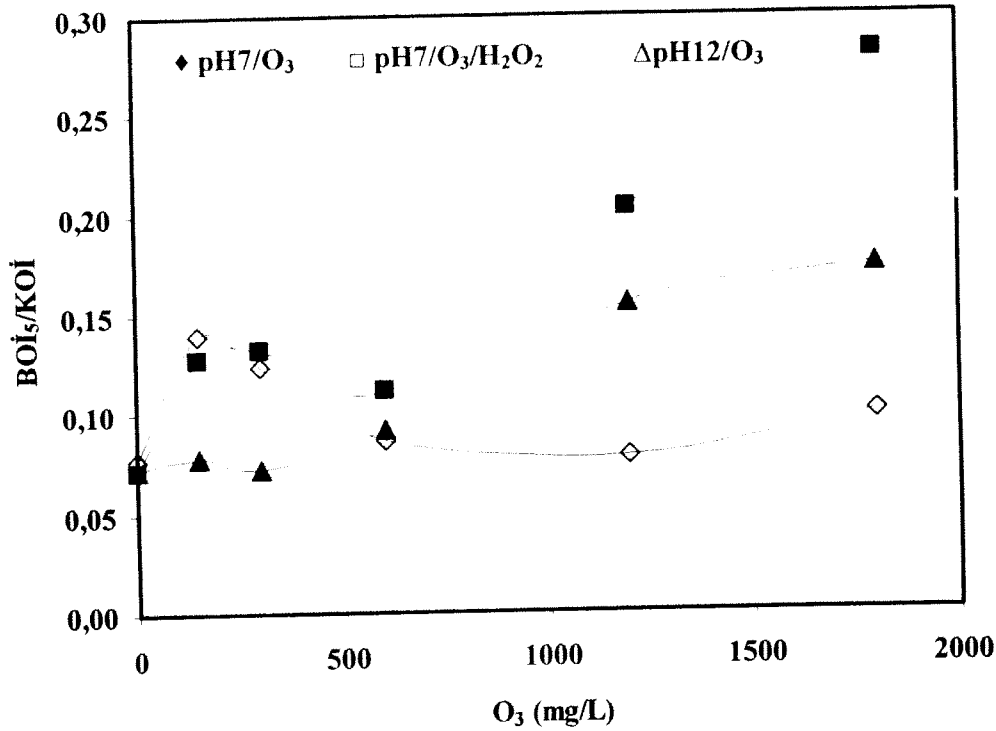
(c)

Şekil 4.9. pH7/O₃(a), pH7/O₃/H₂O₂(b) ve pH12/O₃(c) Prosesleri için BOI₅/KOİ Oranları. Reaksiyon Koşulları: (BOI₅/KOİ)₀ = 0.08; O₃ Dozu = 1800 mg/L; Reaksiyon Süresi = 60 dak.



Şekil 4.10. Biyolojik Arıtılabilirliğin KOİ Giderimine Bağlı Olarak Değişimi. Reaksiyon Koşulları: $KOI_0 = 600 \pm 18$ mg/L; $(BOI_5/KOI)_0 = 0.08$; O_3 Dozu = 1800 mg/L; Reaksiyon Süresi = 60 dak.

Şekil 4.10'dan BOI_5/KOI oranının ancak KOİ'nin % 55 ve fazlasının giderildiği proseslerde 0.2 değerinin üzerine çıktığı görülmektedir. BOI_5/KOI oranının önemli derecede artması için KOİ'nin giderim veriminin % 80'e ulaşması gerekmektedir. Elde edilen bu sonuca paralel olarak Gilbert (1986) tarafından yapılan biyolojik arıtılabilirlik çalışmasında % 40'ın üzerinde KOİ giderimine ulaşılmadan biyolojik arıtılabilirliğin 0.2'nin üzerine çıkmadığı belirtilmiştir. Şekil 4.11'de biyolojik arıtılabilirliğin pH7/O₃/H₂O₂, pH7/O₃ ve pH12/O₃ prosesleri için sisteme verilen ozon miktarına bağlı olarak değişimi sunulmuştur.



Şekil 4.11. Biyolojik Arıtılabilirliğin Ozon Dozuna Bağlı Olarak Değişimi. Reaksiyon Koşulları: KOI₀ = 600 mg/L; (BOI₅/KOI)₀ = 0.08; O₃ Dozu = 1800 mg/L; Reaksiyon Süresi = 60 dak.

Şekil 4.11'deki deneysel sonuçlardan pH12/O₃ ve pH7/O₃/H₂O₂ proseslerinde en yüksek BOI₅/KOI (biyolojik arıtılabilirlik) oranlarına ulaşmak için 60 dak.lık ozonlama süresinin gerektiği, bu sürenin ise 1800 mg/L/(600 mg/L) = 3 mg O₃/mg KOI₀ değerinde bir spesifik ozon dozuna karşı geldiği sonucuna varılmıştır.

4.1.6. Akut Toksisite Deneyleri

İOP ile arıtılan endüstriyel kirleticilerin ve bunları içeren atıksuların zehirliliklerindeki değişimi izlemek için *Escherichia coli*, *Fathead minnow*, *Daphnia magna*, *Daphnia pulex*, *Ceriodaphnia dubia*, *Scenedesmus subspicatus*, *Selenastrum capricornutum*, *Vibrio fischeri* (fotobakterileri ile Microtox® ölçümleri) türleri (Gutiérrez ve diğ., 2002; Gellert, G., 2002; Ho ve Bolton, 1998) ile biyolojik aktif çamur karışım kültürleri kullanılmıştır (Gutiérrez ve diğ., 2002; Madoni ve diğ., 1999; Michels ve diğ., 1999; Rozzi ve diğ., 1998; Panswad ve Polpruckska, 1998). Endüstriyel atıksuların zehirlilik değerlendirilmesi konusunda özellikle *Daphnia magna* test organizmaları ile fazla sayıda çalışma yapılmıştır ve bu test, organizmanın hassasiyetinin endüstriyel kirleticiler için yüksek olduğunu göstermiştir (Rand, 1995; Robinson, 1999).

PPG'nin asidik ve alkali ortamlarda yapısal bozunmaya uğradığı bilinmektedir (Kheirloom ve diğ., 1999). Yüksek pH değerlerinde hidroliz ve asidik ortamda bozunmanın sentetik atıksuyun zehirliliği üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla ham PPG numuneleri pH=3 ve pH=12'de 3 saat boyunca havalandırılmış ve akut toksisitesindeki değişim incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.4'de sunulmuştur.

Tablo 4.4. *Daphnia magna* ile Yapılan Toksikite Çalışmaları Sonunda Elde Edilen % Ölüm Oranları.

Koşullar	% 50 PPG Seyreltme Oranındaki Ölüm (%)
Ham Atıksu	80
pH12/Hidroliz	60
pH3/Asidik bozunma	80

Tablo 4.4'deki sonuçlarla sentetik PPG formülasyon atıksuyunun akut toksisitesinde yapısal bozunma sonucu bir iyileşme sağlanamadığı, bu açıdan zehirlilik giderimi için mutlaka kimyasal oksidasyonun gerekli olduğu belirlenmiştir. Tablo 4.5'de ham ve pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ prosesleri ile ön arıtılmış sentetik PPG formülasyon atıksuyunun akut toksisite test sonuçları sunulmuştur.

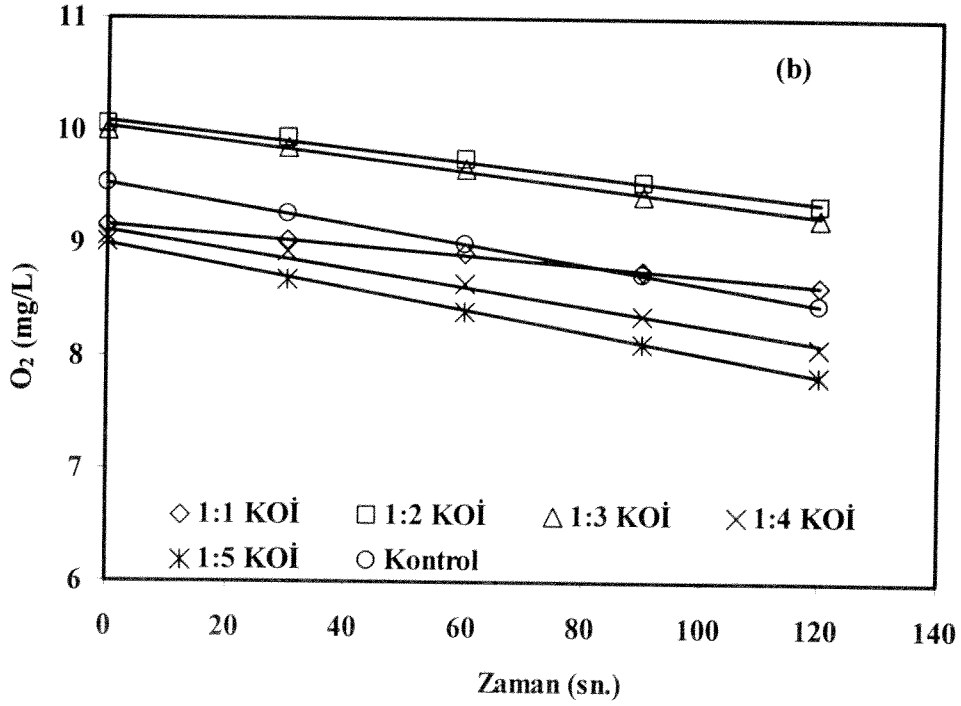
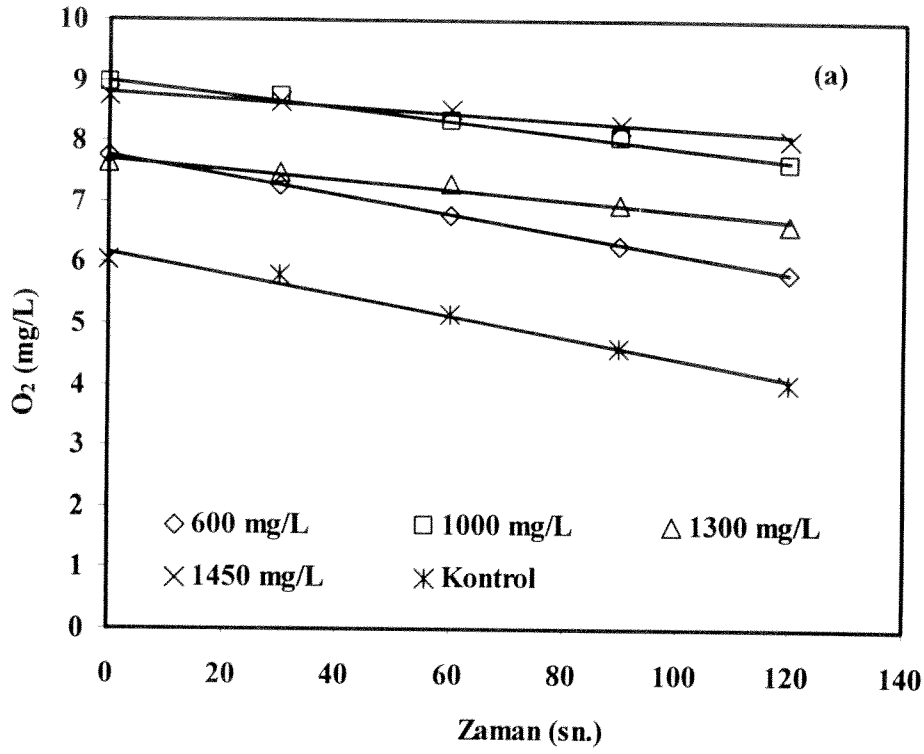
Tablo 4.5. Ham, pH3/O₃, pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ Prosesleri için *Daphnia magna* ile yapılan toksisite deneylerinin sonuçları.

Prosesler	% 25 PPG Seyrelme Oranındaki Ölüm (%)	% 50 PPG Seyrelme Oranındaki Ölüm (%)
Ham Atıksu	25	80
pH3/ O ₃	20	Ölçülmemiştir
pH7/ O ₃	25	40
pH12/ O ₃	10	20
pH7/ O ₃ /H ₂ O ₂	25	40

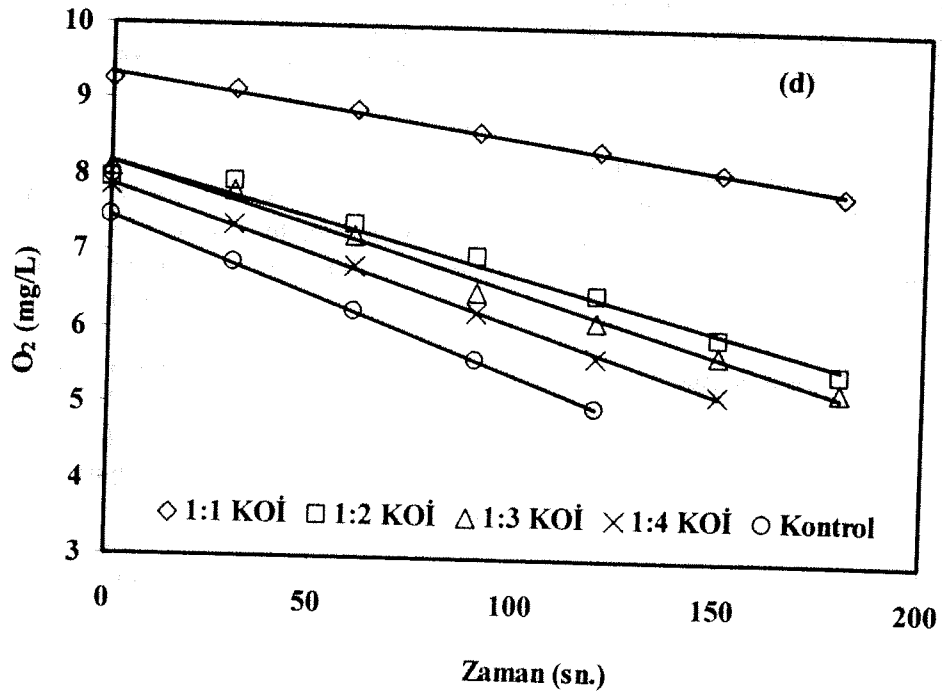
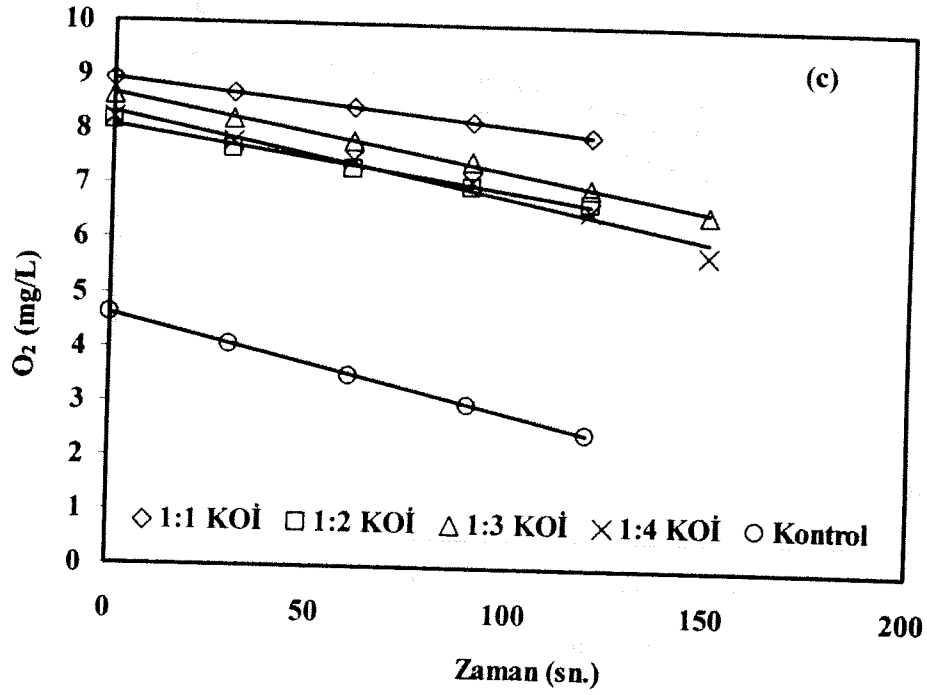
Tablo 4.5'deki sonuçlar pH3/O₃, pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ prosesleri ile arıtılmış sentetik PPG formülasyon atıksuyunun *Daphnia magna* üzerindeki toksik etkisinin her dört proses için de ham atıksuya göre belirgin bir iyileşme gösterdiğini ortaya koymuştur.

4.1.7. Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri

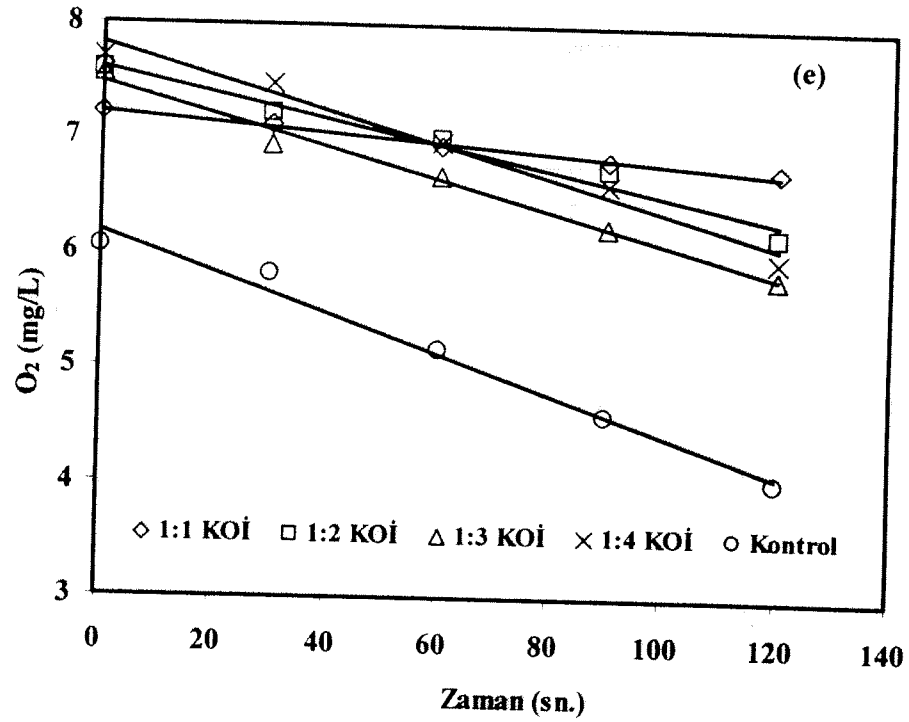
Çalışmanın bu bölümünde ham, pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ prosesleri ile 60 dak. boyunca arıtılmış, ayrıca pH = 12'de 3 saat hidroliz işlemine tabi tutulmuş numuneler üzerinde zamana karşı oksijen konsantrasyonundaki azalma ölçülmüştür (Şekil 4.12 a-e).



Şekil 4.12. Ham ve (a) ve pH7/O₃ (b), pH7/O₃/H₂O₂ (c), pH12/O₃ (d) pH12/Hidroliz (e) Proseslerine Tabi Tutulmuş PPG Formülasyon Atıksuyunun Farklı Seyrelmelerine (KOİ Değerlerine) Karşı Elde Edilen Oksijen Tüketim Hızları. Deneysel Koşullar: Aktif Çamurda Havalandırma süresi = 30 dak.; UAKM = 2400 mg/L.



Şekil 4.12. Ham ve (a) ve pH7/O₃ (b), pH7/O₃/H₂O₂ (c), pH12/O₃ (d) pH12/Hidroliz (e) Proseslerine Tabi Tutulmuş PPG Formülasyon Atıksuyunun Farklı Seyrelmelerine (KOİ Değerlerine) Karşı Elde Edilen Oksijen Tüketim Hızları. Deneysel Koşullar: Aktif Çamurda Havalandırma süresi = 30 dak.; UAKM = 2400 mg/L.



Şekil 4.12. Ham ve (a) ve pH7/O₃ (b), pH7/O₃/H₂O₂ (c), pH12/O₃ (d) pH12/Hidroliz (e) Proseslerine Tabi Tutulmuş PPG Formülasyon Atıksuyunun Farklı Seyrelmelerine (KOİ Değerlerine) Karşı Elde Edilen Oksijen Tüketim Hızları. Deneysel Koşullar: Aktif Çamurda Havalandırma süresi = 30 dak.; UAKM = 2400 mg/L.

Zamana karşı ölçülen oksijen miktarları (mg/L) kullanılarak biyokütlenin oksijen tüketim hızları (OTH; mg L⁻¹ sa.⁻¹) bulunmuştur. Ham ve arıtılmış PPG atıksuyunun her bir KOİ seyrelmesi için oksijen tüketimini engelleme yüzdesi ise (I_{OTH}; %) 4.6-4.10 nolu Tablolarda verilmiştir. Seyrelme suyu olarak ise içeriği test prosedüründe tanımlanmış olan sentetik evsel atıksu kullanılmıştır.

Tablo 4.6. Ham PPG Atıksuyunun Farklı Konsantrasyonlarına Karşı Elde Edilen Oksijen Tüketim Hızı Katsayıları ve İnhibisyon Yüzdeleri.

Ham Atıksuda KOİ (mg/L)	OTH (mg L ⁻¹ sa. ⁻¹)	I _{OTH} (%)
Kontrol	58	-
600	64	-9*
1000	40	24
1300	31	41
1450	21	59

*Bu örnekte OTH değeri kontrol örneğe göre % 9 artış göstermiştir

Tablo 4.7. pH7/O₃ Prosesi için Farklı KOİ Seyrelme Oranlarına Karşı Elde Edilen Oksijen Tüketim Hızı Katsayıları ve İnhibisyon Yüzdeleri.

Atıksu (KOİ) Seyrelme Oranı	OTH (mg L ⁻¹ sa. ⁻¹)	I _{OTH} (%)
Kontrol	32	-
1:5	35	35
1:4	30	44
1:3	23	57
1:2	21	61
1:1	16	71

Tablo 4.8. pH7/O₃/H₂O₂ Prosesi için Farklı KOİ Seyrelme Oranlarına Karşı Elde Edilen Oksijen Tüketim Hızı Katsayıları ve İnhibisyon Yüzdeleri.

Atıksu Seyrelme Oranı	OTH (mg L ⁻¹ sa. ⁻¹)	I _{OTH} (%)
Kontrol	65	-
1:4	54	13
1:3	49	24
1:2	43	33
1:1	28	56

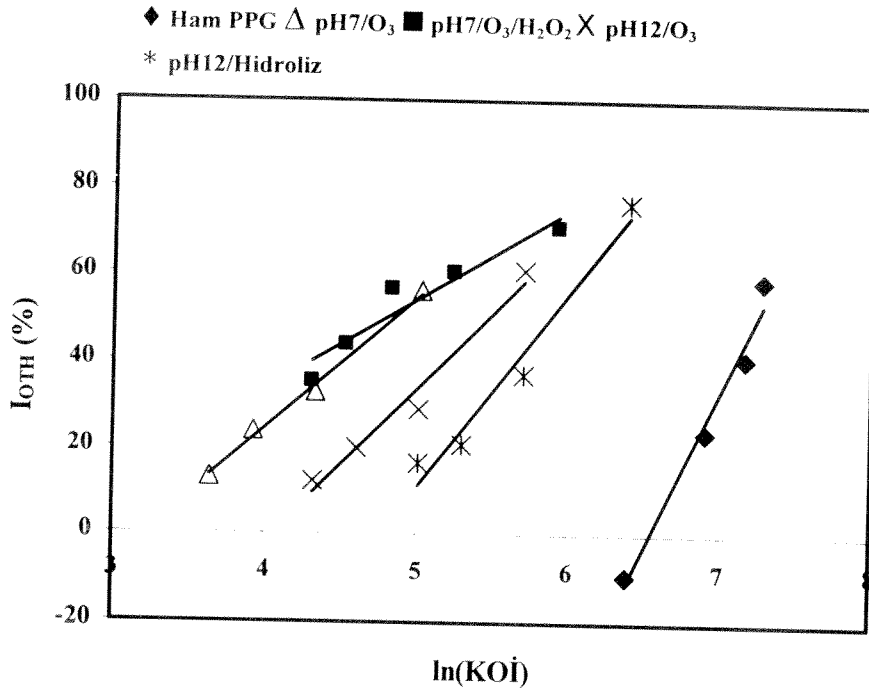
Tablo 4.9. pH12/O₃ Prosesi için Farklı KOİ Seyrelme Oranlarına Karşı Elde Edilen Oksijen Tüketim Hızı Katsayıları ve İnhibisyon Yüzdeleri.

Atıksu Seyrelme Oranı	OTH (mg L ⁻¹ sa. ⁻¹)	I _{OTH} (%)
Kontrol	73	-
1:4	64	12
1:3	59	20
1:2	52	29
1:1	29	61

Tablo 4.10. pH12'de 3 Saatlik Alkali Hidroliz İşlemi Sonunda Edilen PPG Atıksuyunun Farklı KOİ Seyrelme Oranlarına Elde Edilen Oksijen Tüketim Hızı Katsayıları ve İnhibisyon Yüzdeleri.

Atıksu Seyrelme Oranı	OTH (mg L ⁻¹ sa. ⁻¹)	I _{OTH} (%)
Kontrol	63	-
1:4	15	77
1:3	40	37
1:2	50	21
1:1	53	17

Farklı seyrelme oranlarında elde edilen oksijen tüketim hızlarını % 20 ve % 50 oranında azaltan KOİ değerleri (EC_{20,50}; birimi mg/L), ln(KOİ) değerlerine karşı gelen I_{OTH} (%) değerlerini gösteren grafiklerden enterpolasyon yöntemi ile hesaplanmıştır. Ham, pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ ve pH12/Hidroliz örnekleri için elde edilen ln(KOİ) - % I_{OTH} grafikleri Şekil 4.13'de sunulmuştur.



Şekil 4.13. Ham ve pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ ve pH12/Hidroliz Proseslerine Tabi Tutulmuş Sentetik PPG Formülasyon Atıksu Örnekleri için Elde Edilen ln(KOI) - % I_{OTH} Grafikleri.

Şekil 4.13'den elde edilen verilerden hesaplanan EC₂₀ ve EC₅₀ değerleri Tablo 4.11'de sunulmuştur.

Tablo 4.11. Ham, pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ ve pH12/Hidroliz Örnekleri için Hesaplanan EC₂₀ ve EC₅₀ Değerleri.

Proses	EC ₂₀ (mg/L KOİ)	EC ₅₀ (mg/L KOİ)
Ham	917	1318
pH12/Hidroliz	76	145
pH7/O ₃	29	121
pH7/O ₃ /H ₂ O ₂	48	128
pH12/O ₃	101	237

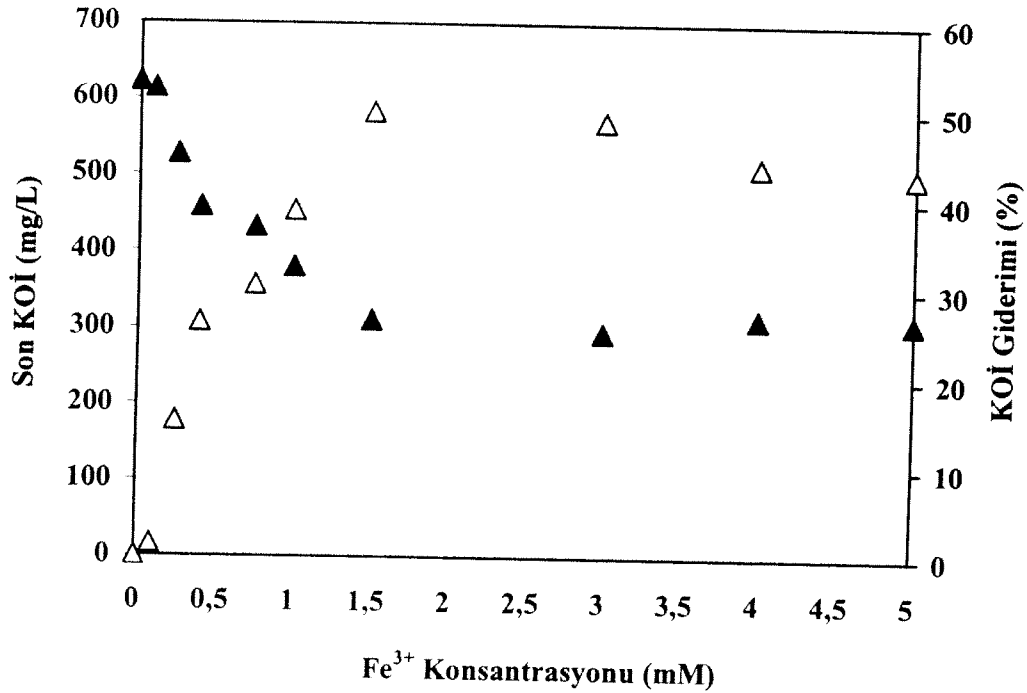
Tablo 4.11'de sunulan verilerden, kimyasal ön oksidasyona tabi tutulan atıksuların aktif çamura inhibisyon etkileri EC₂₀ ve EC₅₀ değerlerinden rgahatça görülmektedir. Gerek BOI₅ değerleri, BOI₅/KOİ oranları, gerekse akut toksisite verileri ile çelişen bu deneysel sonuçlar dikkate değerdir. Uygulanan kimyasal ön arıtma prosesleri ile oluşan ara ürünlerin aktif çamur mikroorganizmaları üzerinde toksik etkiye sahip olmaları, en yüksek KOİ giderimi açısından optimize edilen İOP'ne tabi tutulmuş PPG formülasyon atıksularının biyolojik

aritmaya verilmesinin yanlış olacağı sonucunu doğurmaktadır. Bu durum, KOİ gideriminin en yüksek ve hızlı olarak elde edildiği pH7/O₃/H₂O₂ prosesinin sadece tek başına bir kimyasal arıtma yöntemi olarak uygulanabileceğini, ozon ve kombinasyonlarının biyolojik aktif çamur sistemi ile entegre edilemeyeceğini açıkça göstermektedir. Optimize edilmiş perozonlama prosesinin 60 dak. boyunca sentetik penisilin formülasyon atıksuyuna uygulanması sonunda *Daphnia magna* ile ölçülen akut toksisitesinin % 40 oranında azalmış olması nedeni ile, perozonlama prosesi ile arıtılan bu atıksuların doğal ortama deşarjı mümkündür.

4.2. Fenton ve Foto-Fenton-Benzeri Reaktanlar ile yapılan Çalışmalar

4.2.1. Başlangıç Fe^{3+} Konsantrasyonunun Etkisi

Optimum Fenton prosesi koşullarının belirlenmesi amacıyla yapılan bütün deneylerde, deney çözeltileri UV-A ışığı ile aydınlatılmıştır. PPG formülasyon atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri reaktan ile oksidasyonu, başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisinin gözlenmesi amacıyla farklı Fe^{3+} konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. 0.1 mM – 5.0 mM arasında değişen Fe^{3+} konsantrasyonları için başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu 20 mM seçilmiştir. Şekil 4.14’de, farklı Fe^{3+} konsantrasyonlarının PPG formülasyon atıksuyunun KOİ giderimi üzerine etkileri gösterilmektedir. Sonuçlar en iyi KOİ giderimi için optimum bir Fe^{3+} konsantrasyonunun varlığını ortaya koymaktadır.



▲ KOİ (mg/L) Δ KOİ Giderimi (%)

Şekil 4.14. Başlangıç Fe^{3+} İyon Konsantrasyonunun PPG Formülasyon Atıksuyunun Foto-Fenton-Benzeri Prosesi ile Oksidasyonunda KOİ Giderimi Üzerine Etkileri. DeneySEL Koşullar : $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $\text{KOİ}_0 = 623 \text{ mg/L}$; Arıtma Süresi = 30 dak.

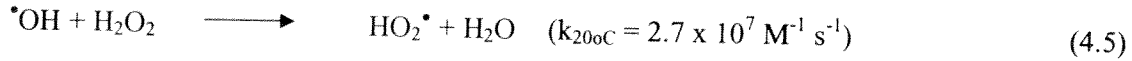
Şekil 4.14’den de anlaşılacağı gibi, Fe^{3+} ’ün 1.5 mM’a kadar olan konsantrasyon artışlarında KOİ giderimi pozitif yönde artış göstermiştir. $\text{Fe}^{3+} > 1.5 \text{ mM}$ konsantrasyon değerlerinde KOİ giderimi yavaş yavaş düşmeye başlamıştır. Maksimum KOİ giderimi 1.5 mM başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonu için 30 dak. sonunda % 50 olarak elde edilmiştir.

Yüksek Fe^{3+} konsantrasyonlarında KOİ giderim veriminin düşmesi, fotokimyasal arıtma sırasında ışık absorplama verimini düşüren ve bu durumda Fe^{3+} ’ün Fe^{2+} ’ye indirgenmesini engelleyen turuncu – kahverengi demir çökeleklerinin (demir-III-hidroksit floklarının) oluşması da arıtma veriminin olumsuz yönde etkilenmesine neden olmuştur.

Bulunan optimum Fe^{3+} konsantrasyon değeri, Rodríguez ve diğerlerinin (2002a ve b) tekstil endüstrisi atıksuları ile yaptıkları çalışma ile benzerlik göstermektedir. Mineralizasyonun sağlanması amacıyla uygulanması gereken optimum Fe^{3+} konsantrasyonu 1.4 mM olarak bulunmuştur.

4.2.2. Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonunun Etkisi

PPG formülasyon atıksuyunun daha ekonomik koşullarda ve maksimum arıtma performansı sağlanarak arıtılması amacıyla uygun bir H_2O_2 konsantrasyonunun seçilmesi önemlidir. PPG formülasyon atıksuyuna çeşitli konsantrasyonlarda H_2O_2 eklenerek, başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının son KOİ ve % KOİ giderimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Fe^{3+} konsantrasyonu 1.5 mM ve $\text{pH} = 3$ 'ün sabit olduğu Foto-Fenton-benzeri deneylerinde, başlangıç değeri 5–40 mM arasında değişen H_2O_2 konsantrasyonları denenmiştir. H_2O_2 konsantrasyonunun arttıkça KOİ gideriminde de artış gözlenilen proseste, maksimum % 56 KOİ gideriminin elde edildiği H_2O_2 konsantrasyonu 25 mM olarak elde edilmiştir. Daha yüksek H_2O_2 konsantrasyonlarında KOİ giderimi azalmaya başlamıştır. 25 mM'ın üzerindeki H_2O_2 konsantrasyonlarında KOİ gideriminin düşmesinin başlıca nedeni olarak ortamda aşırı miktarda bulunan H_2O_2 'in $\cdot\text{OH}$ ile reaksiyona girip daha az kuvvetli bir radikal olan hidroperoksil radikalini ($\text{HO}_2\cdot$) oluşturması gösterilmektedir (denklem 4.5);



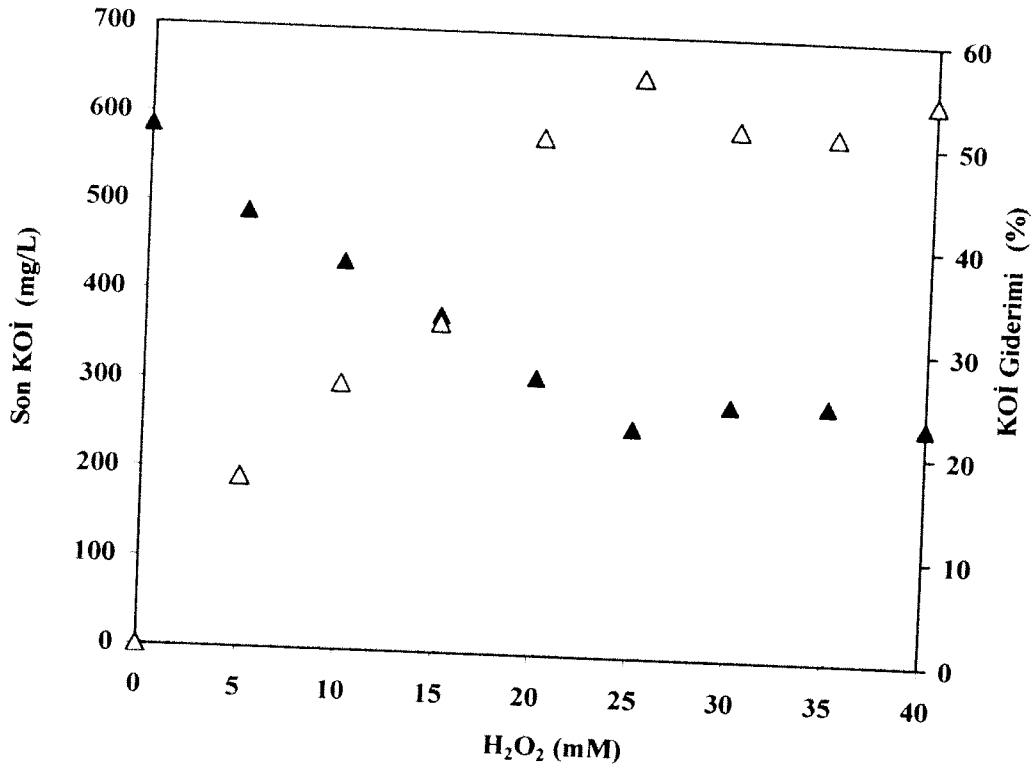
Oluşan $\text{HO}_2\cdot$, oksidasyon potansiyeli $\cdot\text{OH}$ radikaline göre 1.7 kat düşüktür (Legrini ve diğ., 1993).

Yukarıda vurgulanan ifadeler göz önünde bulundurularak optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu 25 mM olarak belirlenmiştir. Şekil 4.15, artan H_2O_2 konsantrasyonlarında PPG formülasyon atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri prosesi ile arıtılmasında elde edilen KOİ giderim sonuçlarını göstermektedir.

Sonuç olarak, Foto-Fenton-benzeri prosesi ile en yüksek KOİ giderim veriminin elde edildiği optimum $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1.5 \text{ mM}$ ve $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25 \text{ mM}$ elde edilmiştir. Buradan PPG atıksuyunun arıtımı için en uygun $\text{Fe}^{3+} : \text{H}_2\text{O}_2$ molar oranı 1 : 17 olarak bulunmuştur.

4.2.3. Foto-Fenton-Benzeri Prosesi için Yapılan Kontrol Deneyleri

$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ve/veya UV-A'nın çeşitli kombinasyonları kullanılarak gerçekleştirilen kontrol deneylerinde elde edilen son KOİ ve yüzde KOİ giderimleri Şekil 4.16'da gösterilmektedir. PPG formülasyon atıksuyunun arıtılmasında reaktanların tek başlarına veya birlikte etkilerinin gözlenebilmesi amacıyla sırasıyla Foto-Fenton-benzeri, Fenton-benzeri (karanlık kontrol deneyi), sadece UV-A (UV-A fotoliz kontrol deneyi), $\text{Fe}^{3+}/\text{UV-A}$ ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ (Fe^{3+} ve H_2O_2 fotoliz kontrol deneyleri) deneyleri gerçekleştirilmiştir. PPG formülasyon atıksuyunun arıtılması için optimum koşullarda gerçekleştirilen Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri proseslerinde 30 dak. sonunda % 56 ve % 44 oranında KOİ giderilmiştir. Diğer taraftan benzer koşullarda gerçekleştirilen ($\text{pH} = 3$, arıtma süresi = 30 dak.) ve optimum Fe^{3+} dozunun kullanıldığı $\text{Fe}^{3+}/\text{UV-A}$ prosesinde sadece % 4 KOİ giderimi elde edilirken, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ve sadece UV-A prosesleri için hiçbir KOİ giderimi gözlenmemiştir. Elde edilen sonuçlar etkili bir PPG oksidasyonu için $\cdot\text{OH}$ radikallerinin gerekliliğini ve bunun için de UV-A ışığının etkisinde $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ kombinasyonunun sağlanması gerektiğini göstermektedir.



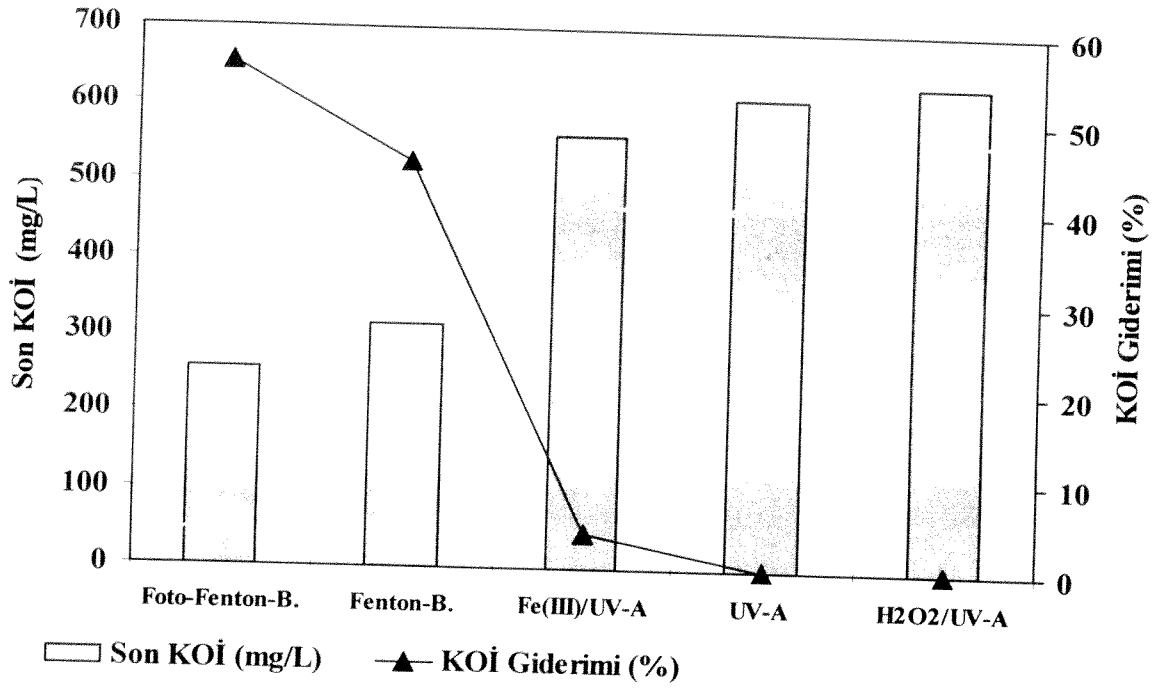
▲ KOİ(mg/L) △ KOİ Giderimi (%)

Şekil 4.15. Başlangıç H₂O₂ Konsantrasyonunun PPG Formülasyon Atıksuyunun Foto-Fenton-Benzeri Prosesi ile Oksidasyonunda KOİ Giderimi Üzerine Etkileri. DeneySEL Koşullar : [Fe³⁺]₀ = 1.5 mM; pH = 3; KOİ₀ = 586 mg/L; Arıtma Süresi = 30 dak.

Şekil 4.16'dan da anlaşılacağı üzere, Fenton-benzeri prosesinin UV-A ışığı ile aydınlatılması PPG formülasyon atıksuyunun Fe³⁺ ile oksidasyonunu hızlandırmıştır ve aynı reaksiyon süresinde daha iyi bir arıtma verimi elde edilmiştir. Bunun başlıca sebebi ise UV ışığının etkisiyle Fe³⁺'ün doğrudan [•]OH radikali oluşturacak biçimde fotoliz olmasıdır.

Benzer bir sonuç Zhao ve diğ. (2004) yaptığı çalışmada bulunmuştur. Bu çalışmada dimetil fitalatin (DMF), Fenton reaktanı kullanılarak sudaki fotokimyasal parçalanması incelenmiştir. UV ışığının DMF'in parçalanmasını hızlandırdığı bulunmuştur. pH = 3'te, optimum [Fe²⁺]₀ = 0.17 mM, ve [H₂O₂]₀ = 0.50 mM konsantrasyonlarında Fe²⁺/H₂O₂ prosesinde DMF % 30 oranında parçalanırken, Fe²⁺/H₂O₂/UV prosesinde DMF'in % 81'inin fotokimyasal olarak parçalanması sağlanmıştır. Demirsiz H₂O₂/UV prosesinde DMF giderimi gözlenmemiştir.

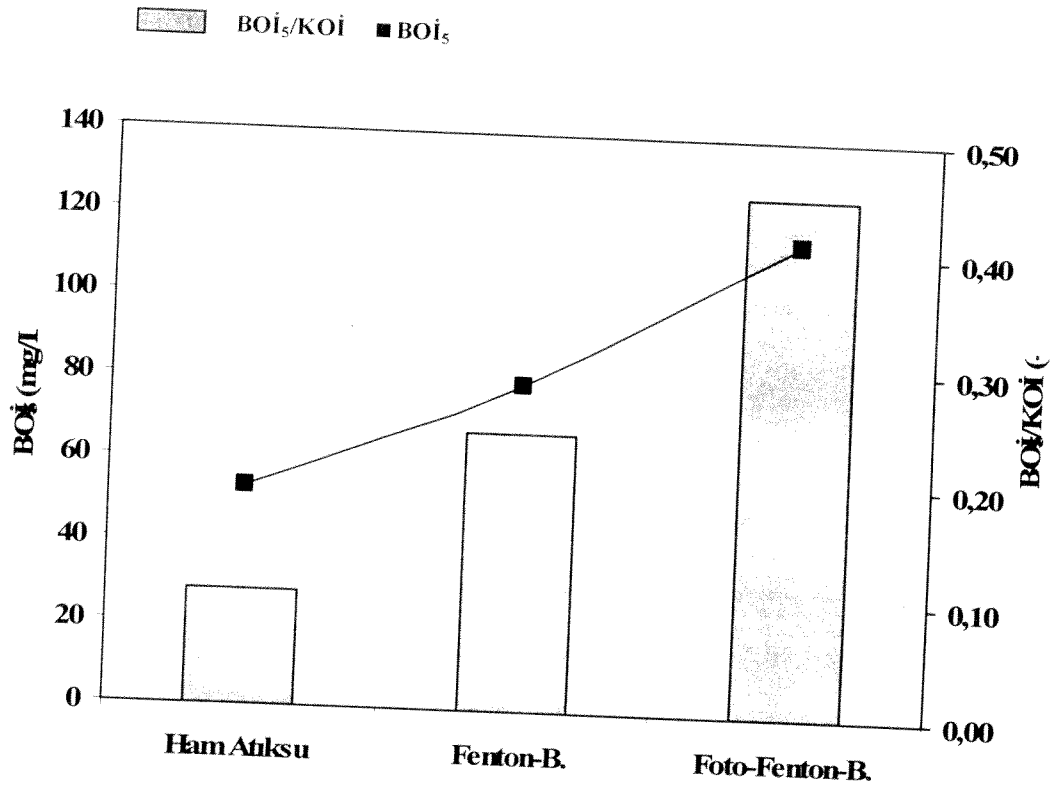
Catastini ve diğ. (2002) tarafından yapılan bir başka çalışmada da bir herbisit türü olan Asulam için λ = 365 nm'de hiç bir arıtma sağlanamadığı gözlenmiştir. Fakat pH = 3 - 4 aralığında Fe³⁺ (0.3 mM) : Asulam (0.1 mM) oranında λ = 365 nm'de oluşan Fe³⁺-hidrokso-kompleksleri yardımı ile reaksiyon çözeltisinin mineralizasyonu yaklaşık 8 saatte sağlanmıştır.



Şekil 4.16. Farklı Proses Kombinasyonlarının PPG Formülasyon Atıksuyunun İleri Oksidasyonunda KOİ Giderimi Üzerine Etkileri. Deneysel Koşullar: $[Fe^{3+}]_0 = 1.5$ mM; $[H_2O_2]_0 = 25$ mM; pH = 3; $KOİ_0 = 585$ mg/L; Arıtma Süresi = 30 dak.

4.2.4. Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları - $BOİ_5/KOİ$ Oranı

Şekil 4.17'de, arıtma öncesi ve optimum reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri prosesleri sonrasında elde edilen $BOİ_5/KOİ$ oranlarını göstermektedir. Şekil 4.17'den Foto-Fenton-benzeri ön arıtma prosesinden sonra $BOİ_5/KOİ$ oranının 0.10'den 0.45'e yükseldiği görülmektedir. $BOİ_5/KOİ$ oranı Fenton-benzeri prosesinde ise sadece 0.24'e yükselmiştir. Sonuçlar, PPG formülasyon atıksuyunun biyolojik olarak parçalanabilirliğinin artırılması için Foto-Fenton-benzeri prosesinin daha etkili olduğunu, Fenton-benzeri prosesin ise yetersiz kaldığını vurgulamaktadır. Seçilen reaksiyon koşullarında Fenton-benzeri prosesin KOİ giderim verimi ve hızı açısından hemen hemen Foto-Fenton-benzeri proses kadar etkili olmasına rağmen, yukarıda vurgulanan sonuçlardan fotokatalitik reaksiyon ürünlerinin karanlık reaksiyon ürünlerine göre biyolojik olarak parçalanabilirliklerinin daha fazla oldukları anlaşılmaktadır.



Şekil 4.17. PPG Formülasyon Ham Atıksuyunun ve Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesleri ile Kimyasal Olarak Ön Arıtılmış PPG Formülasyon Atıksuyunun Biyolojik Olarak Arıtılabilirlik Sonuçları. DeneySEL Koşullar: $[Fe^{3+}]_0 = 1.5 \text{ mM}$; $[H_2O_2]_0 = 25 \text{ mM}$; $pH = 3$; Arıtma Süresi = 30 dak.

Benzer sonuçlar, Fenton reaktantını formik asit, fenol, 2,4-diklorofenol ve nitrobenzenin oksidasyonu için kullanan Chamorro ve diğ. (2001) tarafından da elde edilmiştir. Fenton reaktantı ile arıtma sonucu 2,4-diklorofenol'ün biyolojik olarak parçalanabilirliğinin 0.0'dan 0.4'e yükseldiğini bulmuşlardır.

Diğer bir çalışmada ise, Sarria ve diğ. (2003) tarafından boyaların üretiminde önemli bir hammadde olan 5-amino-6-metil-2-benzimidazol (AMBI)'ün Foto-Fenton prosesi ile oksidasyonu araştırılmıştır. AMBI'ün ön arıtımı sonucunda tam olarak biyolojik parçalanabilir özellikte ürünlerin oluştuğu ve ön arıtma sonrasında gelen biyolojik arıtma ile bu ürünlerin tamamen mineralizasyonunun sağlanabileceği sonucuna varılmıştır.

Rodríguez ve diğ. (2002a) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, bir tekstil endüstrisinden gelen oldukça biokalsitran özellikteki atıksuyla, biyolojik olarak arıtılabilirliğinin sağlanması amacıyla Foto-Fenton oksidasyon prosesi uygulanmıştır. Atıksuyun % 40 ve % 70 civarında foto-mineralizasyonundan sonra, hala biyolojik olarak arıtılabilirliğe uygun olmadığı ve biyolojik anlamda tamamen mineralizasyonunun sağlanamadığı görülmüştür.

4.2.5. TOK Giderimi

$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton) ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton-benzeri) reaktanlarının her ikisi de refrakter organik kimyasalları parçalayabilmelerine rağmen, bu kirleticilerin tam olarak oksidasyonu (mineralizasyonu) sağlayıp sağlayamadıkları per çok çalışmada araştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar, TOK gideriminin demir kaynağının oksidasyon basamağından bağımsız olduğunu ve her kirletici için özel olan optimum reaksiyon koşullarına bağlı olarak % 40 ile % 60 arasında değiştiğini göstermiştir (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1996 ve 1997). Tablo 4.12'de ham, Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri prosesleri ile arıtılmış son TOK değerleri (mg/L) ve TOK giderimleri (%) özetlenmiştir.

Tablo 4.12. PPG Formülasyon Atıksuyunun Optimize Edilmiş Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri ile Elde Edilen TOK Giderimleri ($\text{TOK}_0 = 450 \text{ mg/L}$).

Proses	Arıtma Sonrası TOK Değeri (mg/L)	TOK Giderimi (%)
Fenton-Benzeri	294	35
Foto-Fenton-Benzeri	259	42

Daha önceki deneylerde elde edilen KOİ giderim hızları ve biyolojik arıtılabilirlik oranları ile uyumlu olarak, UV-A ışığının PPG formülasyon atıksuyunun TOK gideriminde de hızlandırıcı etki yarattığı tablodan açıkça görülmektedir. Foto-Fenton-benzeri oksidasyon prosesinin TOK giderimini dikkate değer ölçüde sağladığı önceki deneysel çalışmada da kanıtlanmıştır (Arslan ve Balcıoğlu, 1999).

4.2.6. Akut Toksisite Deneyleri

Daha önce de belirtildiği üzere, yüksek konsantrasyonlardaki formülasyon atıksularına yapıları gereği biyolojik arıtma sistemlerine deşarj edilmeden önce, kimyasal bir ön arıtma işleminin uygulanması gerekmektedir. *Daphnia magna* su pireleri, atıksudaki toksisitenin belirlenmesinde oldukça yaygın olarak akut ve kronik testlerde kullanılmaktadır. Antibiyotiklerin akut ve kronik toksisite etkileri iyi bilinmektedir (Kümmere ve diğ., 2000; Wollenberger ve diğ., 2002).

Bu çalışmada ham ve ön arıtılmış PPG formülasyon atıksuyunun test organizması olarak seçilen *Daphnia magna* su pireleri üzerindeki akut toksisite testleri araştırılmıştır. Tablo 4.13'de ham atıksu, Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri oksidasyon prosesleri ile arıtılmış PPG formülasyon atıksuyunun akut toksisite testi sonuçları gösterilmektedir.

Tablo 4.13. Ham, Foto-Fenton-Benzeri ve Fenton-Benzeri Prosesleri ile Arıtılmış PPG Formülasyon Atıksuyu için Elde Edilen Toksisite Sonuçları.

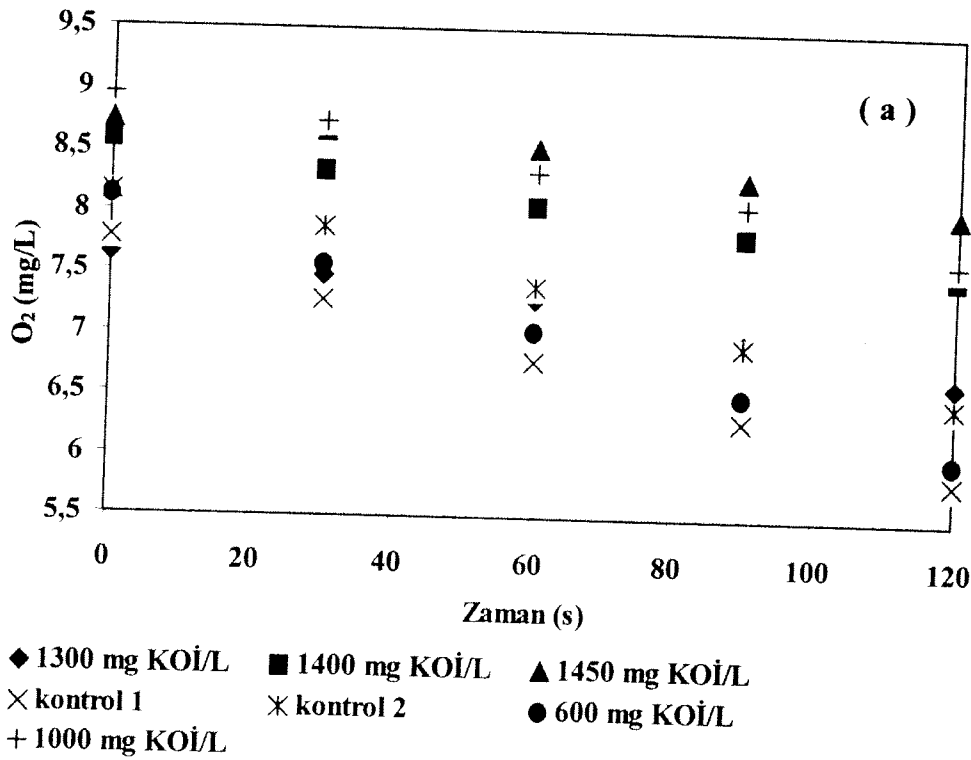
Proses	% 25 PPG Oranındaki Ölüm (%)	% 50 PPG Oranındaki Ölüm (%)	% 70 PPG Oranındaki Ölüm (%)
Ham atıksu	25	80	100
Foto-Fenton-benzeri	0	0	0
Fenton-benzeri	0	0	0

Tablo 4.13'den de görüldüğü üzere, akut toksisite sonuçlarından yola çıkılarak gerek Foto-Fenton-benzeri gerekse Fenton-benzeri ön arıtma proseslerinin PPG formülasyon atıksuyunun tam olarak detoksifikasyonunun sağlanmasında uygun arıtma yöntemleri oldukları sonucuna varılmıştır.

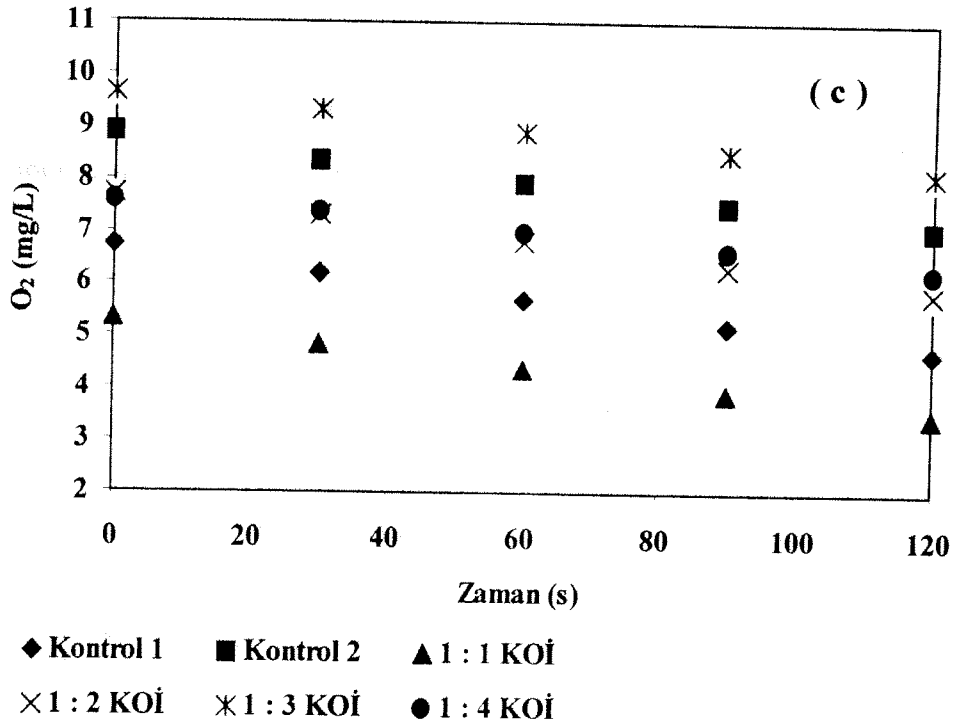
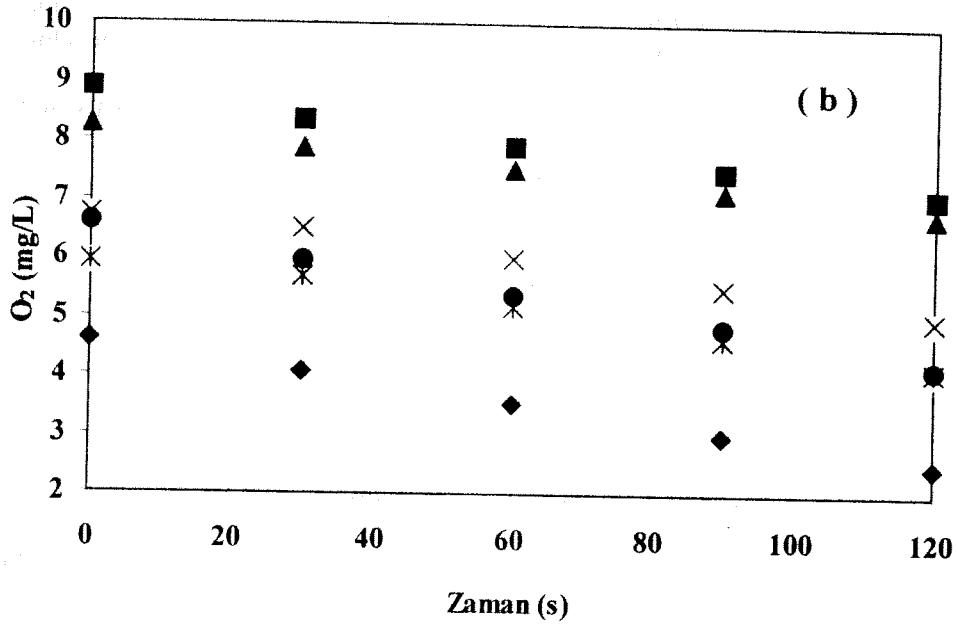
Benzer bir sonuç, Goi ve Trapido (2002) tarafından nitrofenollerin detoksifikasyonu sağlanması amacıyla yapılan çalışmada elde edilmiştir. Bu çalışmada, nitrofenollerin detoksifikasyonu için Fenton reaktantının kullanılmasının en etkili ve ucuz bir yol olduğu görüşüne varılmıştır.

4.2.7. Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri

Ozon ve kombinasyonlarına paralel olarak, Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri prosesleri ile ön arıtılmış numuneler üzerinde yürütülmüş olan aktif çamur inhibisyon deneylerinde, atıksu bünyesindeki toksik organiklerin aktif çamur mikroorganizmalarının oksijen tüketimini azaltıcı etkileri tespit edilmiştir. Bu amaçla ham, Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri prosesleriyle ön arıtılmış numunelerin farklı seyreltmeleri için oksijen tüketim hızları Şekil 4.18'de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Farklı Seyreltme Oranlarında Ham (a), Fenton-Benzeri (b) ve Foto-Fenton-Benzeri (c) İleri Oksidasyon Prosesleri ile Ön Arıtılmış PPG Atıksuyu için $t = 30$ dak. Havalandırma Süresi Boyunca Aktif Çamur Oksijen Tüketim Kinetiği. F/M oranı = 0.100 ± 0.05 g KOİ. (g UAKM)⁻¹.gün⁻¹.



Şekil 4.18. Farklı Seyreltme Oranlarında Ham (a), Fenton-Benzeri (b) ve Foto-Fenton-Benzeri (c) İleri Oksidasyon Prosesleri ile Ön Arıtılmış PPG Atıksuyu için $t = 30$ dak. Havalandırma Süresi Boyunca Aktif Çamur Oksijen Tüketim Kinetiği. F/M oranı = 0.100 ± 0.05 g KOİ. (g UAKM)⁻¹.gün⁻¹.

Şekil 4.18'de gösterilen oksijen tüketim hızları kullanılarak ham, Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri ile Ön Arıtılmış PPG Atıksuyu için ayrı ayrı hesaplanan OTH ve I_{OTH} değerleri sırasıyla 4.14-16 nolu tablolarda gösterilmiştir.

Tablo 4.14. Ham PPG Atıksuyu için Farklı KOİ Değerlerinde Elde Edilen OTH ve I_{OTH} Değerleri.

KOİ (mg L ⁻¹)	OTH (mg L ⁻¹ sa. ⁻¹)	I_{OTH} (%)
600	64	- 9*
1000	40	24
1300	31	41
1450	21	59

*OTH değeri sentetik evsel atıksuya göre %9 oranında artış göstermiştir

Tablo 4.15. Fenton-Benzeri Proses ile Ön Arıtılmış PPG Atıksuyu için OTH ve I_{OTH} Değerleri.

KOİ ve KOİ Seyrelme Oranı (mg L ⁻¹)	OTH (mg L ⁻¹ sa. ⁻¹)	I_{OTH} (%)
250 (1:1)	44	18
1:2	55	15
1:3	58	10
1:4	72	-12*

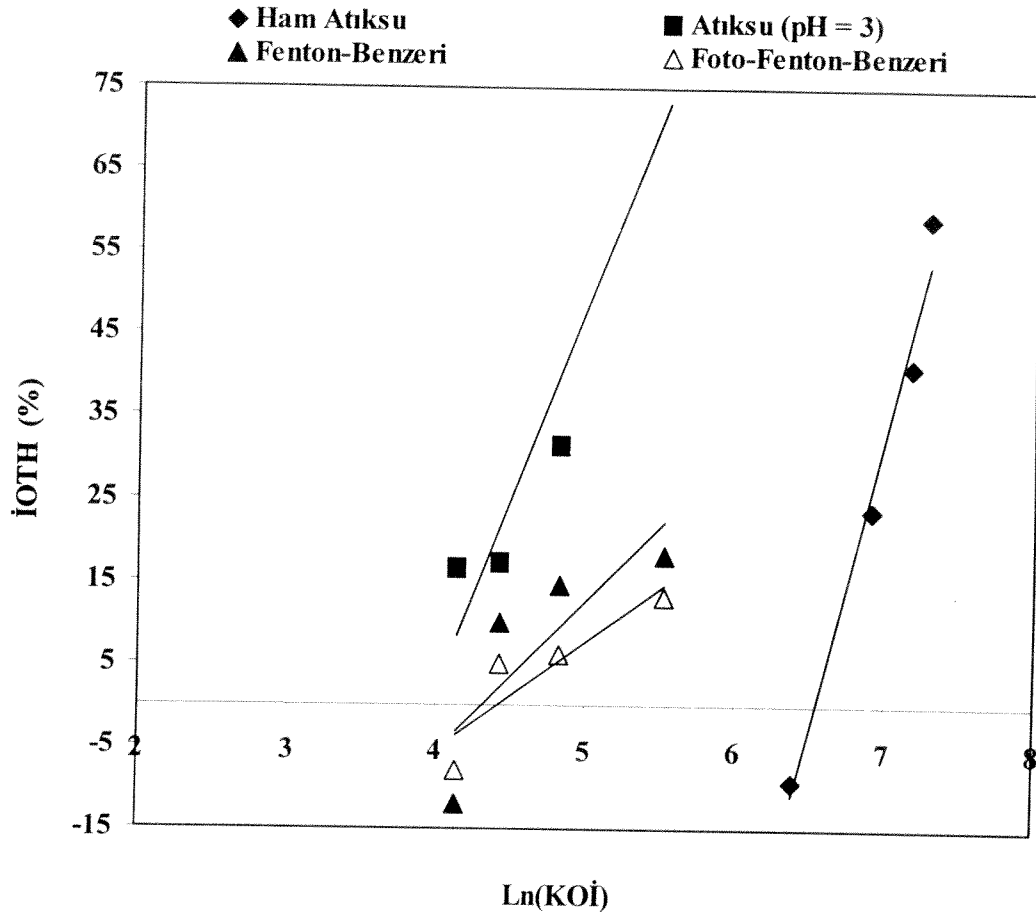
*OTH değeri sentetik evsel atıksuya göre %12 oranında artış göstermiştir

Tablo 4.16. Foto-Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesi ile Ön Arıtılmış PPG Atıksuyu için OTH ve I_{OTH} Değerleri.

KOİ seyrelme Oranı (mg/L)	OTH (mg L ⁻¹ sa. ⁻¹)	I_{OTH} (%)
250 (1:1)	28	13
1:2	49	6
1:3	50	5
1:4	57	-8*

*OTH değeri sentetik evsel atıksuya göre %12 oranında artış göstermiştir

Ham PPG Atıksuyu, pH = 3'te 24 saat boyunca karıştırılmış, Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri oksidasyon prosesleriyle ön arıtılmış atıksu numuneleri için $\ln KOİ - I_{OTH}$ (%) sonuçları ise Şekil 4.19'da sunulmuştur.



Şekil 4.19. Farklı Seyreltmelerde Ham, pH = 3'te 24 sa. Boyunca Karıştırılmış, Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri Reaktanları ile Ön Arıtılmış PPG Formülasyon Atıksuyu için Ln KOİ Değerlerine Karşılık Gelen % IOTH Değerleri Grafiği.

Aynı numuneler için mg/L KOİ cinsinden hesaplanan EC_{50} ve EC_{20} değerleri Tablo 4.17'de verilmiştir.

Tablo 4.17. Ham, pH = 3'te 24 sa. Boyunca Karıştırılmış, Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri ile Ön Arıtılmış PPG Formülasyon Atıksuları için Hesaplanan ve Aktif Çamur Oksijen Tüketim Hızını sırası ile % 20 ve % 50 Oranında İnhibe Eden Konsantrasyon (EC_{20} ve EC_{50}) Değerleri.

Proses	EC_{20} (mg/L)	EC_{50} (mg/L)
Ham Atıksu	917	1383
Atıksu (pH = 3)	80	152
Fenton-Benzeri	-	-
Foto-Fenton- Benzeri	-	-

Tablo 4.17'den de anlaşılacağı gibi Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri prosesleri ile ön arıtılmış numuneler üzerinde yürütülmüş olan aktif çamur inhibisyon deneylerine göre her iki ön arıtma prosesinin atıksuya uygulanması sonucunda herhangi bir inhibisyon etkisine rastlanılmamıştır. Halbuki 24 sa. boyunca asidik pH'da ($pH = 3$) bekletilen atıksuyun yapısının bozulmasına karşılık oluşan ara ürünlerin ham atıksuya göre daha toksik bir yapıda olduğu anlaşılmıştır. Bu doğrultuda asidik pH'da bekletmenin herhangi bir arıtma sağlayamayacağı, aksine biyolojik arıtma sistemlerinde olabilecek mevcut toksik etkinin daha da artmasına yol açacağı sonucuna varılmıştır.

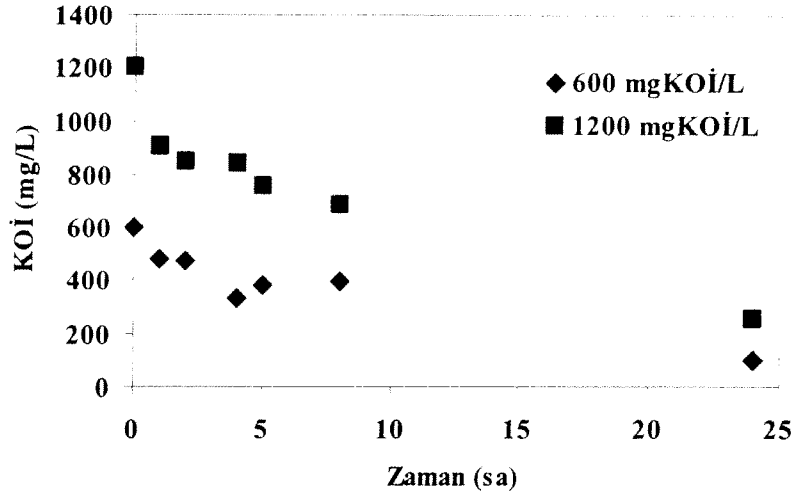
Elde edilen sonuçlardan anlaşılacağı üzere, her bir atıksu numunesi için elde edilen aktif çamur inhibisyon deney sonuçları, akut toksisite ve biyolojik arıtılabilirlik verileri ile paralellik göstermektedir. Buna göre başlangıçta biyolojik arıtılabilirliği düşük olan ham PPG antibiyotik formülasyon atıksuyunun, toksisite deneyleri ile alıcı ortama zararlı etki yaratabileceği ve de aktif çamur inhibisyon testleri ile biyolojik arıtma sistemlerinde inhibisyon etkisine yol açabileceği tespit edilmiştir. PPG antibiyotik formülasyon atıksuyunun $pH = 3$ 'te 24 saat bekletilmesi sonucu değişen atıksu yapısının çok daha toksik olduğu anlaşılmıştır. Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri prosesleri ile ön arıtma sonrasında, atıksuyun su pireleri üzerindeki toksik etkisi ortadan kalkarken, oluşan ileri oksidasyon ara ürünlerinin aktif çamur inhibisyonuna yol açmadığı görülmüştür. Buna göre, Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri ileri oksidasyon proseslerinin PPG antibiyotik formülasyon atıksuyunun ön arıtılmasında uygun oksidasyon yöntemleri olduğu ve ön arıtılan PPG antibiyotik formülasyon atıksuyunun kanala veya alıcı ortam suyuna deşarjında herhangi bir sakınca olmadığı sonucuna varılmıştır.

4.3. Sentetik Penisilin Formülasyon Atıksuyu için Yapılan Biyolojik Arıtılabilirlik ve Modelleme Çalışmaları

Biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları 3 farklı laboratuvar ölçekli doldur-boşalt reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaktörler 1 günlük hidrolik bekletme süresine ve 10 gün çamur yaşına sahip olacak şekilde 8 ay boyunca işletilmişlerdir. Asetik asit, propiyonik asit, etanol, glikoz ve glutamik asitin literatürde önerilen oranlarda (Henze, 1992) karıştırılması ile hazırlanmış sentetik atıksu karışımı evsel atıksuyun kolay ayrışabilir fraksiyonunu temsil etmek için kullanılmıştır. Bu sentetik atıksu tüm biyolojik arıtılabilirlik çalışmalarında ana substrat olarak kullanılmıştır. Birinci reaktör sadece sentetik atıksuyla, ikinci reaktör sentetik atıksuya eklenen PPG atıksuyu ile ve üçüncü reaktör de ozonlanmış PPG atıksuyu ile beslenmiştir. PPG ve ozonlanmış PPG atıksu eklemeleri toplam KOİ'nin yaklaşık %30'unu oluşturacak şekilde yapılmıştır.

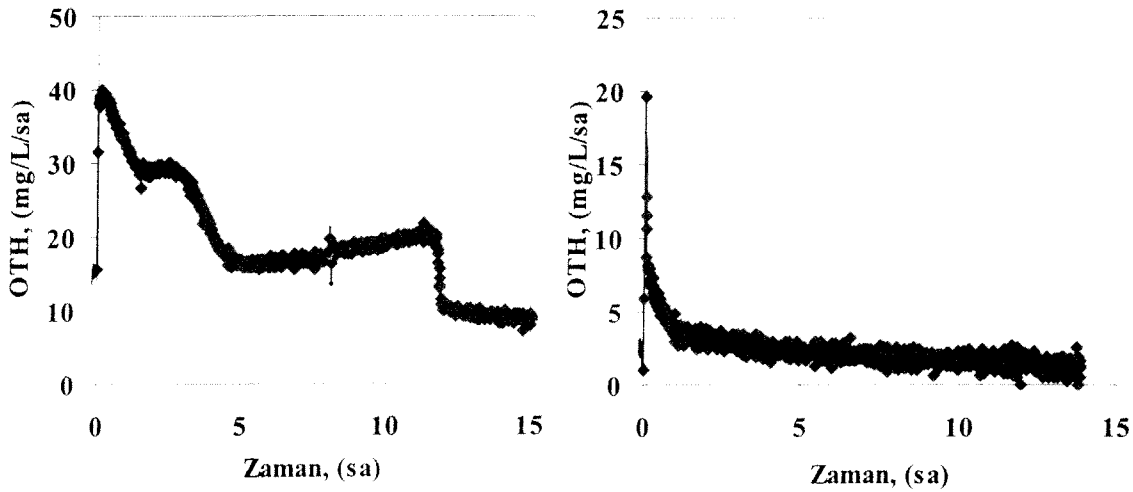
Respirometrik deneylerde başlangıçta yalnızca biyokütle kullanılarak, içsel solunum için OTH seviyesi belirlenmiştir. Atıksu numuneleri belirlenen F/M oranlarında biyokütlenin üzerine eklenerek OTH değişimleri izlenmiştir. 3 farklı laboratuvar ölçekli doldur-boşalt reaktör 24 saatlik hidrolik bekletme süresi ile 8 ay boyunca işletilmiş ve arıtılabilirlik çalışmaları için kullanılmıştır. Üç farklı atıksuya akline edilen reaktörlerde besleme için belirlenen F/M oranları 0.29-0.35 g KOİ g.UAKM⁻¹.gün⁻¹ olarak belirlenmiştir. Sentetik atıksu ile beslenen kontrol reaktöründe %91 KOİ giderimi ve %9 kalıcı ürün oluşumu gözlenmiştir. PPG ve ozonlanmış PPG ile beslenen reaktörlerde sentetik atıksuyun üzerine başlangıç KOİ'sinin %30'unu oluşturacak şekilde PPG ve ozonlanmış PPG atıksuyu eklenmiştir. PPG ve ozonlanmış PPG ilavesi ile beslenen reaktörlerde her iki atıksu için de %80 oranında KOİ giderimi saptanmıştır. Şekil 4.20'de 600 ve 1200 mg/l PPG beslendiğinde elde edilen KOİ profilleri verilmektedir. Sistemde 8 saatte elde edilen KOİ giderim verimleri 600 ve 1200 mg/l

KOI için sırasıyla %34 ve %43 olarak gözlenmiştir. Ancak 24 saatin sonunda her iki sistem için de %80'in üzerinde giderim verimleri elde edilmiştir. Bu sonuç yüksek miktarda yavaş ayrışan KOİ içeriğine sahip ya da kompleks yapısı olan atıksular için arıtma sistemlerinde uygulanacak bekletme sürelerinin doğru seçilmesinin çok önemli olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.20. Biyolojik Reaktörde Zamana Karşı KOİ Tüketimi

İlave olarak PPG ve ozonlanmış PPG atıksuları ile yürütülen kesikli respirometrik deneylerde, içsel solunum seviyesinin belirlenmesi için başlangıçta reaktöre yalnızca biyokütle eklenmiştir. Bu testlerde daha sonra biyokütle üzerine belirlenen F/M oranlarında sentetik atıksu ve aynı miktarda sentetik atıksuya ilave edilen PPG ile 5, 20, 40, 60 dakika ozonlanmış PPG atıksuları eklenmiştir. Tablo 4.19'da da verildiği gibi tüm respirometrik deneylerde kullanılan sentetik atıksu, tek karbon kaynağı olarak asetik asit olacak şekilde hazırlanmıştır. 1200 mg/l KOİ içeriği olan PPG atıksuyu ile yürütülen deneyde hidrolizin 4 adımda gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 4.21). Bu sonuç itibarıyla hidrolik bekletme süresinin önemi açıkça görülmektedir. 15 saatlik deney sonucunda giderim verimi %53 olarak ölçülmüş ancak 8 aylık süreç içinde 24 saatlik bekletme süresi ile işletilen reaktörde giderimin %80 mertebesinde gerçekleştiği görülmüştür.

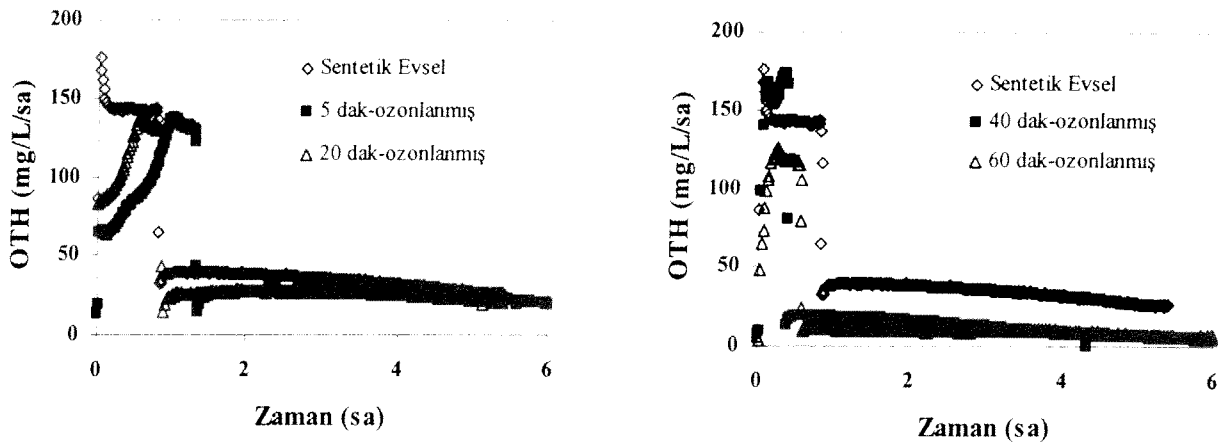


Şekil 4.21. Ham ve 20 dak. Ozonlama İçin Respirometrik Data

Ozonlanmış atıksu ile 6 set respirometrik deney yürütülmüştür. Tüm respirometrik deneylerde arıtma verimleri KOİ cinsinden hesaplanmıştır. Bu deneylerde yalnızca sentetik atıksu, yalnızca 20 dakika ozonlanmış PPG ve sentetik atıksu ile 5, 20, 40, 60 dakika ozonlanmış PPG atıksuyu karışımları kullanılmıştır (Tablo 4.18, Şekil 4.22). Sentetik atıksuyun üzerine 5 ve 20 dakika ozonlanmış PPG eklenen deneylerde, OTH grafiğindeki ilk platodaki düşüş spesifik çoğalma hızı üzerinde inhibisyon etkisi olduğunu göstermektedir. Ancak daha sonra sistem toparlanarak sentetik atıksu giderim verimi %100 ve ozonlanmış penilisin atıksuyu giderim verimi her iki sistem için de %55 den fazla gerçekleşmiştir. 40 dakika ozonlanmış atıksu için atıksuyun maksimum çoğalma hızı üzerinde inhibisyon etkisi gözlenmemiştir. Bu atıksu için de yaklaşık olarak 5 ve 20 dakika ozonlanmış atıksular içi gözlenen giderim veriminin aynısı gerçekleşmiştir. 60 dakika ozonlanmış atıksuyun inhibisyon etkisi gözlenmiştir. Bu durumda arıtma verimi yaklaşık %10 oranında düşmüştür. Sentetik atıksuyun %100 ü arıtılmış, ozonlanmış atıksuyun da ancak %21 i giderilmiştir. Sonuç olarak uzun süreli ozonlama inhibisyona sebep olabilmektedir. Ancak bir süre sonra sistem kendini toparlamaktadır. 20 dakika ozonlanmış atıksu, ve sentetik atıksu ile 20 dakika ozonlanmış atıksu karışımları için yaklaşık aynı giderim verimleri (%60) elde edilmiştir.

Tablo 4.18. Ham ve Ozonlanmış PPG'nin Biyolojik Arıtılabilirliğinin Değerlendirilmesi

Model Katsayıları	Sentetik Evsel	PPG	Sadece Ozonlanmış t20	Sentetik Evsel t5	Sentetik Evsel t20	Sentetik Evsel t40	Sentetik Evsel t60
F/M (grKOİ/grUAKM)	0.21	0.98	0.08	0.23	0.42	0.12	0.17
Y _{STO} (grKOİ/grKOİ)	0.72	-	-	0.72	0.72	0.72	0.72
Y _{HW} (grKOİ/grKOİ)	-	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
S _{Tgiriş} (mg KOİ/L)	435	1200	87	631	481	251	285
S _{TKullanılan} (mg KOİ/L)	435	640	52	545	456	218	218
S _{AAgiriş} (mg KOİ/L)	435	-	-	435	435	200	200
S _{AAkullanılan} (mg KOİ/L)	435	-	-	435	435	200	200
S _{WWgiriş} (mg KOİ/L)	-	1 200	87	196	46	51	85
S _{WWkullanılan} (mg KOİ/L)	-	640	52	110	28	18	18
Giderim Verimi, S _T (%)	100	53	60	86	87	87	77
Giderim Verimi, S _{AA} (%)	100	-	-	100	100	100	100
Giderim Verimi, S _{WW} (%)	-	53	60	56	60	35	21



Şekil 4.22. 5, 20, 40 ve 60 dak-Ozonlanmış ve Sentetik Evsel Çıkışlarından Elde Edilen OTH Datası

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Proje kapsamında öncelikle bir ilaç fabrikasından temin edilen ve farklı proses aşamalarından kaynaklanan atıksuların kolektif çevre kirliliği parametreleri cinsinden karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra seçilen gerçek ve sentetik antibiyotik (penisilin) formülasyon atıksu numunelerine uygulanan çeşitli ileri oksidasyon proseslerinin atıksuların biyolojik arıtılabilirliğine ve toksisitelerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

5.1. Ozonlama ve Kombinasyonlarının Biyolojik Arıtılabilirliğe ve Toksisiteye Etkileri

Antibiyotik formülasyon atıksularında bulunan toksik ve/veya biyolojik olarak ayrışamayan organiklerin daha kolay ayrışabilir formlara dönüştürülmesi ve inhibisyon etkisinin azaltılması amacı ile antibiyotik formülasyon atıksuları üzerinde yürütülen ozonlama ve perozonlama proseslerinin KOİ giderim hızı ve verimi açısından optimizasyonu yapılmıştır. Optimizasyon çalışmaları neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur:

- Her üç antibiyotik formülasyon atıksuyu için KOİ giderim veriminin reaksiyon pH'sındaki artışla beraber yükseldiği görülmüştür. En yüksek ozon absorpsiyonu sisteme beslenen ozon dozunun % 73'lük kısmının absorplandığı pH12/O₃ prosesinde elde edilirken ozon transfer yüzdeleri reaksiyon pH'sının düşmesiyle orantılı olarak azalmıştır.
- H₂O₂ konsantrasyonunun etkisinin araştırıldığı perozonlama deneylerinde ise, KOİ giderim verimi ve KOİ azalma hızı açısından optimum bir H₂O₂ konsantrasyonu elde edilmiştir. Denenen farklı H₂O₂ konsantrasyonu içinde en yüksek KOİ giderimi, 1 mg O₂ ihtiyacına karşılık gelen 2.12 mg H₂O₂ (= teorik stokiyometrik H₂O₂) varlığında elde edilmiştir. Perozonlama prosesi ile, ozonun tek başına pH = 12'de uygulandığı deneylere oranla ortalama 2-3 kat artış kaydedilmiştir.
- pH7/O₃/H₂O₂ prosesinde KOİ 1 saatlik süre sonunda uygulanan ozon dozuna da bağlı olarak neredeyse tamamen giderilmiştir.
- BOİ₅/KOİ oranları pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ prosesleri sonunda önemli derecede yükselmiştir. Ayrıca, BOİ₅/KOİ oranı ile yüzde KOİ giderim verimi arasında kurulan ilişki, biyolojik arıtılabilirlik oranının KOİ'nin ancak %50'den fazlasının giderildiği reaksiyon şartları için 0.20 gibi kabul edilebilir değerlerin üzerine çıktığını göstermiştir.
- Ham ve ön arıtılmış PPG formülasyon atıksuyuna ait akut toksisite ölçümleri pH3/O₃, pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ prosesleri ile arıtılmış sentetik PPG formülasyon atıksuyunun *Daphnia magna* üzerindeki toksik etkisinin her dört proses için de ham atıksuya göre belirgin bir iyileşme gösterdiğini ortaya koymuştur.
- Yapılan aktif çamur inhibisyon deneyleri sonucunda, pH7/O₃, pH12/O₃ ve pH7/O₃/H₂O₂ prosesleri ile arıtılmış sentetik PPG formülasyon atıksuyunun aktif çamur mikroorganizmaları üzerindeki zehirlilik etkisinin ozonlama sırasında meydana gelen ürünlerin toksisitesine bağlı olarak ham atıksuya oranla büyük bir artış gösterdiği görülmüştür. Ham atıksuya ait EC₅₀ değeri 1318 mg/L olarak hesaplanırken, 60 dak. reaksiyon sonucunda pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ prosesleri için hesaplanan EC₅₀ değerleri sırasıyla 1318 mg/L, 121mg/L, 128 mg/L ve 237 mg/L olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak, optimizasyonu sağlanan ozonlama ve perozonlama proseslerinin seçilen sürelerinde uygulanan biyolojik arıtılabilirlik, akut toksisite ve aktif çamur solunum inhibisyon deneyleri uygulanan ön arıtma proseslerinin atıksuyun biyolojik arıtılabilirliklerini etkin olarak arttıran bir etkiye sahip olmadığını ve uygulanan ileri oksidasyon prosesleri

sonunda oluşan ürünlerin aktif çamur mikroorganizmaları üzerinde inhibisyona neden olduğunu gözler önüne sermiştir. Öte yandan, söz konusu prosesin sentetik PPG formülasyon atıksuyuna uygulanması sonunda *Daphnia magna* su pireleri ile ölçülen akut toksisitesinin % 50 oranında azalmış olması, bu proses ile arıtılan atıksuyun doğal ortama deşarjı için avantaj sağlayan bir faktör olarak görülmektedir.

5.2. Foto-Fenton ve Fenton Reaktanlarının Biyolojik Arıtılabilirliğe ve Toksikiteye olan Etkileri

Söz konusu prosesler ile sadece PPG formülasyon atıksuları detaylı olarak çalışılmıştır ve en önemli bilgiler aşağıda sıralanmıştır;

- Başlangıç KOİ = 600 mg/L olarak seçilen PPG antibiyotik formülasyon atıksuyunun Foto-Fenton-Benzeri oksidasyon prosesi ile pH = 3'te ön arıtımı için maksimum KOİ giderim verimini sağlayan optimum başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonu 1.5 mM, optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ise 25 mM olarak elde edilmiştir.
- Optimize edilmiş reaksiyon koşullarında ve pH = 3'te en iyi KOİ giderim verimi Foto-Fenton-benzeri prosesinde % 56 olarak elde edilirken Fenton-benzeri prosesinde % 44 olarak bulunmuştur.
- Fe^{3+}/H_2O_2 ve/veya UV-A'nın çeşitli kombinasyonları kullanılarak gerçekleştirilen kontrol deneylerinde elde edilen KOİ giderim verimleri, azalan proses verimine göre $Fe(III)/H_2O_2/UV-A$ (% 56) > $Fe(III)/H_2O_2$ (% 44) > $Fe(III)/UV-A$ (% 4) > $H_2O_2/UV-A$ = UV-A (% 0) şeklindedir.
- Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri proseslerinde ilk 10 dak. boyunca ana bileşiğin veya çevresel toplam parametrelerin hemen hemen anlık oksidasyonlarının gerçekleştiği ve KOİ gideriminin olmadığı bir gecikme süresinin olduğu gözlenmiştir. KOİ giderimindeki bu gecikme, oksidasyona dirençli öncelikli yarı oksidasyon ürünlerinin oluşumuyla ilişkilendirilmiştir. İlk PPG yarı ürünlerinin, kısa süreli foto-aktif türler oluşturmak üzere Fe^{3+} ile kompleks oluşturarak daha reaktif oksidasyon ürünlerine parçalanabildikleri görülmüştür.
- KOİ giderim verimlerinin karşılaştırılması amacı ile farklı Fe^{2+} , Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında yürütülen ışıklı ve ışısız Fenton deneylerinde, $Fe^{2+}/H_2O_2/UV-A$ prosesinde KOİ gideriminin daha hızlı gerçekleşmesine rağmen, $Fe^{3+}/H_2O_2/UV-A$ prosesi ile kısmen daha iyi KOİ giderim verimi elde edilmiştir. PPG formülasyon atıksuyunun optimum reaksiyon koşullarında ön arıtımı sonucunda elde edilen KOİ giderim verimleri, azalan proses verimine göre aşağıda sıralanmıştır: $Fe(III)/H_2O_2/UV-A$ (% 56) > $Fe(II)/H_2O_2/UV-A$ (% 52) > $Fe(III)/H_2O_2$ (% 44) > $Fe(II)/H_2O_2$ (% 26) > $Fe(III)/UV-A$ (% 4) > $H_2O_2/UV-A$ = UV-A (% 0).
- Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ham atıksuyun $BOİ_5/KOİ$ oranı 0.10'den 0.45'e yükselirken, bu oran Fenton-benzeri prosesi uygulandıktan sonra 0.24 değerine ulaşmıştır. Sonuçlar PPG antibiyotik formülasyon atıksuyunun biyolojik olarak parçalanabilirliğinin geliştirilmesi için Foto-Fenton-benzeri ön arıtma prosesinin etkili bir yöntem olduğunu, Fenton-benzeri prosesinin ise yetersiz kaldığını göstermiştir.
- Foto-Fenton-benzeri prosesinde % 42 TOK giderimi sağlanırken, Fenton-benzeri prosesinde bu değer % 35 olarak elde edilmiştir.
- *Daphnia magna* su pireleri ile yapılan akut toksisite deneyleri sonucunda hem Foto-Fenton-benzeri hem de Fenton-benzeri ön arıtma proseslerinin PPG antibiyotik formülasyon atıksuyunun tam olarak detoksifikasyonunun sağlanmasında uygun oksidasyon yöntemleri olduğu sonucuna varılmıştır. pH = 3'de bir gün süreyle bekletilen

atıksuyun yapısının değiştiği anlaşılırken, toksisitesinin değişen yapıyla birlikte daha da arttığı gözlenmiştir.

- Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri prosesleri ile ön arıtılmış numuneler üzerinde yürütölmüş olan aktif çamur inhibisyon deneylerine göre her iki ön arıtma prosesi sonucunda oluşan ileri oksidasyon ara ürünlerinde herhangi bir inhibisyon etkisine rastlanılmamıştır.

5.3. Penisilin Formölasyon Atıksularının Biyolojik Arıtılabilirliği

Elde edilen sonuçların ışığında biyolojik olarak ayrışmayan bir karaktere sahip olan gerçek penisilin formölasyon atıksuyunun sentetik evsel atıksuyun arıtımında inhibisyon etkisinin olduğunu göstermiş, bu etkinin atıksuların etkileşiminden dolayı ayrışamayan komplekslerin oluşmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. 40 dakikalık ozonlamanın esas olarak biyolojik arıtılabilirliğe sahip olmayan penisilin formölasyon atıksuyu üzerinde pozitif bir etki yaptığı, sentetik atıksuyun tamamının arıtılmasının yanısıra 40 dakika ozonlanmış penisilin atıksuyunun da %35 oranında arıtılabildiği bulunmuştur. Uzun ozonlama sürelerinin uygulanması biyolojik arıtılabilirliği arttırmamıştır. 60 dakika ozonlanan penisilin formölasyon atıksuyu, sentetik evsel atıksuyun arıtımını da inhibe ederek, sentetik evsel atıksuyun giderimini de %46 oranında azaltmıştır.

Penisilin Prokain G atıksuyunun arıtılabilmesi için uzun süreli aklımasyon süreci gerekmektedir. Biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları, ilaç endüstrisi atıksuları gibi, kompleks ve yüksek miktarda yavaş ayrışabilen KOİ içeriğine sahip atıksular için bekletme süresinin büyük önemi olduğu göstermiştir. . Sonuç olarak daha önceki çalışmaların aksine (Balcıoğlu ve Arslan, 2001; Goi ve diğ., 2004; Ubay Çokgör ve diğ., 2004) incelenen sentetik ilaç atıksuyu için ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliği arttırmadığı görölmüşür.

KAYNAKLAR

- Alvares, A.B.C., Diaper, C. and Parsons, S., 2001. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - A Review, *Environ. Technol.*, **22**, 409-427.
- APHA/AWWA/WPCF, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Arslan-Alaton, İ., 2003. The effect of pre-ozonation on the biocompatibility of reactive dye hydrolysates, *Chemosphere*, **51**, 825-833.
- Arslan-Alaton, İ. "Advanced Oxidation of Textile Industry Dyes", Parsons, S. (Ed.), In: *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, ©2004, pp. 302-328. ISBN : 1 84339 0183.
- Arslan, I. and Balcıoğlu, A. I., 2001. Oxidation of raw and biotreated textile wastewater with O₃, H₂O₂/UV-C and their sequential applications, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **76**, 53-60.
- Arslan, I. and Balcıoğlu, A. I., 1999. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation process: a comparative study, *Dyes and Pigments*, **43**, 95-108.
- Avcioglu, E. Karahan-Gül, O. and Orhon, D., 2003. Estimation of stoichiometric and kinetic coefficients of ASM3 under aerobic and anoxic conditions via respirometry. *Wat. Sci. Tech.*, **48**(8), 185-191.
- Balcıoğlu, A., I. and Arslan, I., 2001. Partial oxidation of reactive dyestuffs and a synthetic textile dye-bath by O₃ and O₃/H₂O₂ processes, *Water Sci. Technol.*, **43**, 221-228.
- Balcıoğlu, A., I. and Ötker, M., 2002. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ And O₃ / H₂O₂ processes, *Chemosphere*, **50**, 1385-1395
- Barbeni, M., Minero, C. and Pelizzeti, E., 1987. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent, *Chemosphere*, **16**, (10-12), 225-2237.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Gonzalez, T., and Garcia, J., 2001. Ozonation and biodegradation processes in batch reactors treating black table olives washing wastewaters, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3144-3151.
- Benitez, F.J., Beltran- Heredia, J., Torregrosa, J., and Acero, J.L., 1999. Treatment of olive mill wastewaters by ozonation, aerobic degradation and the combination of both treatments, *J. Chem. Techol. Biotechnol.*, **74**, 639-649.

Botsoglou, N., A and Fletouris, D. J., 2001. *Drug residues in foods, pharmacology, food safety and analysis*. Aristotle University Thessaloniki, Greece, Marcel Dekker Inc. New York Basel.

Bull, R.A. and Zeff, D.J., 1991. Hydrogen peroxide in advanced oxidation processes for treatment of industrial process and contaminated groundwater. In: *Eckenfelder, W.W., Bowers, A.R., Roth, J.A., Eds., Chemical Oxidation-Technology for the nineties*. Technomic Publishing Company, Lancaster, PA.

Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**(2), 513-886.

Calgon Carbon Oxidation Technologies, *The AOT Handbook*, Ontario, Canada, 1996.

Chu, W. and Wong, C.C., 2003. A disappearance model for the prediction of trichlorophenol ozonation, *Chemosphere*, **51**, 289-294.

Catastini, C., Sarakha, M., Mailhot, G. and Bolte, M., 2002. Iron (III) aquacomplexes as effective photocatalysts for the degradation of pesticides in homogeneous aqueous solutions, *The Science of the Total Environment*, **298**, 219-228.

Chamarro, E., Marco, A. and Esplugas, S., 2001. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, *Wat. Res.*, **35**, (4), 1047-1051.

EPA, 1991. Guides to Pollution Prevention: The Pharmaceutical Industry. US *Environmental Protection Agency*, Cincinnati, Ohio, 5-9

Fenton, H. J. H., 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc.*, **65**, 899.

Ferrari B., Paxéus N., Lo Giudice R., Pollio A. and Garric Jeanne., 2003 Erratum to ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study on Carbamazepine, Clofibric acid, and Diclofenac, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **56**(450), 359-370

Gellert, G., 2000. Relationship between summarizing chemical parameters like AOX, TOC, TNB, and toxicity tests for effluents from the chemical production, *Bull. Of Env. Contam. And Toxicol.*, **65**, 508-513.

Ghaly, M. Y., Hartel, G., Mayer, R. And Haseneder, R., 2001. Aromatic compounds degradation in water by using ozone and AOPs. A comparative study. O-nitrotoluene as a model substrate, *Ozone Sci. Eng.*, **23**, 127-138.

Gilbert, E., 1986. Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by example of substituted aromatic substances, *Water Res.*, **21**(10), 1273-1278.

Gilbert, G. and Zinecher, H., 1980. Ozonation of aromatic amines in water, *Ozone Sci. Eng.*, **2**, 65-74.

Glaze, W. H., 1986. Reaction Products of Ozone: A Review, *Environmental Health Perspectives*, **69**, 151-157.

Glaze, W.H. and Kang, J.W., 1989. Advanced Oxidation Process. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor, *Ind. Eng. Chem. Research*, **28**, 1573-1580.

Glaze, W. H., Kang, J. W. and Chapin, D. H., 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Oz. Sci. & Engrg.*, **9**, 335-352.

Goi A. and Trapido, M., 2002. Hydrogen photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study, *Chemosphere*, **46**, 913-922.

Goi, A., Trapido, M. and Tuhkanen, T., 2004. A study of toxicity, biodegradability, and some by products of ozonized nitrophenols. *Adv. Env. Res.*, **8(3-4)**, 303-311.

Gulyas, H., von Bismarck, R., Hemmerling, L., 1995. Treatment of industrial wastewater with ozone/hydrogen peroxide, *Water Sci. Technol.*, **7**, 127-134.

Gutiérrez, M., Etzebarria, J., and de las Fuentes, L., 2002. Evaluation of Wastewater Toxicity: Comparative Study Between Microtox® and Activated Sludge Oxygen Uptake Inhibition, *Water Res.*, **36**, 919-924.

Gujer, W., Henze, M., Mino, T. and van Loosdrecht, M., 2000. Activated Sludge Model No.3. In: *Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2D and ASM3*, Henze, M., Gujer, W., Mino, T., van Loosdrecht, M. (eds.) IWA Scientific and Technical Report No.9. IWA London. ISBN: 1 900222 24 8.

Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lankzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lützhøft, H.C., Imai, A., Onuma, K., Inamori, Y. and Sudo, R., 1998. Effects of pre-ozonation in refractory leachate treatment by the biological activated carbon fluidized bed process, *Environ. Technol.*, **19**, 213-221.

Harras, M.C., Kinding, A.C. and Taub, F.B., 1985. Responses of blue-green and green algae to streptomycin in unialgal and paired culture, *Aquatic Toxicology*, **6**, 1-11.

Henze, M., 1992. Characterization of wastewater for modeling of activated sludge processes, *Wat. Sci. Technol.*, **25** (6), 1-15.

Ho, T. L. and Bolton, J. R., 1998. Toxicity changes during the UV treatment of pentachlorophenol in dilute aqueous solution, *Water Res.*, **32** (2), 489-497.

- Hoigné, J. and Bader, H.**, 1976. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation process in aqueous solutions, *Water Res.*, **30**, 377-386.
- Hoigné, J.**, 1988. The Chemistry of Ozone in Water, in *Process Technologies for Water Treatment*, Ed. Stucki, S., Plenum Publishing Corp, New York.
- Huber, M.M., Canonica, S. Park, G.Y. and von Gunten, U.**, 2003. Oxidation of pharmaceutical during ozonation and advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1016-1024.
- Ingerslev F. and Halling - Sorensen B.**, 2000. Biodegradability properties of sulfonamides in activated sludge, *Envir. Toxicol. Chem.*, **19**, 2467-2473.
- IOA Standardization Committee – Europe**, 001/87, F, Iodometric Method for the Determination of Ozone in a Process Gas, Brussels, 1987.
- ISO 8192**, Water Quality – Oxygen Demand Inhibition Assay by Activated Sludge, 1999.
- Ito, K., Jian, W., Nishijima, W., Baes, A. U., Shoto, E. And Okada, M.**, 1998. Comparison of ozonation and AOPs combined with biodegradation for removal of THM precursors in treated sewage effluents, *Water Sci. Eng.*, **38**, 179-186.
- Jochimsen, J.C. and Jekel, M.R.**, 1997 Partial oxidation effects during the combined oxidative and biological treatment of separated stream of tannery wastewater, *Water Sci. Technol.*, **35**(4), 337-345.
- Jørgensen, S.E.**, 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review, *Chemosphere*, **36**, 357-393.
- Karahan-Gül, Ö., Artan, N., Orhon, D., Henze, M. and van Loosdrecht, M. C. M.**, 2002. Respirometric assessment of storage yield for different substrates. *Wat. Sci. Tech.*, **46**(1-2), 345-352.
- Kheirilomoom, A., Kazemi-Vaysari, A., Ardjmand, M., Baradar-Khoshfetrat, A.**, 1999. The combined effects of pH and temperature on penicillin G decomposition and its stability modeling, *Process Biochem.*, **35**, 205-211
- Kümmerer, K., Al-Ahmad, A., Mersch-Sundermann, V.**, 2000. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test, *Chemosphere*, **40**, 701-710.
- Lansky, P. and Halling-Sørensen, B.**, 1997. The toxic effect of the antibiotic mentronidazol on aquatic organisms, *Chemosphere*, **35**, 2553-2561.
- Ledakowicz, S. and Gonera, M.**, 1999. Optimization of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater, *Water Res.*, **33**(11), 2511-2516.

Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A. M., 1993. Photochemical processes, *Chem. Rev.*, **93**, 671-698.

Macri, A.V. Staza and G. Dojmi di Delupis, 1988. Acute toxicity of Furazolidone on *Artemia salina*, *Daphnia magna* and *Culex pipiens molestus* larvae, *Ecotoxicol. Environ. Safety.*, **16**, 90-94.

Madoni, P., Davoli, D. and Guglielmi, L., 1999. Response of SOUR and AUR to heavy metal contamination in activated sludge, *Water Res.*, **33** (10), 2459-2464.

Martínez, N. S. S., Fernández, J. F., Segura, X. F. And Ferrer, A. S., 2003. Pre-oxidation of an polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent, *Journal of Hazardous Materials*, **101**, 315-322.

Masten, S.J. and Davies, S.H., 1994. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 180-185.

Medley, D.R. and Stover, E.L., 1983. Effects of ozone on the biodegradability of biorefractory pollutants, *Journal WPCF.*, **55** (5), 489-494.

Meyer K.H, Opal S.M, Medeiros A.A., 1998. Mechanisms of antibiotic resistance, *Mandell, Douglas and Bennett's Principles and Practice of Infectious Disease*, Aug. **27**, Supp.1 : 5-11.

Michels, E., Leynen, M., Cousyn, C., Dee Meester, L. and Olievier, F., 1999. Phototactic behavior of *Daphnia* as a tool in the continuous monitoring of water quality: Experiments with a positively phototactic *Daphnia magna* clone, *Water Res.*, **33**(2), 401-408.

Migliore, L., Civitarcale, C., Brambilla, G., Delupis, G.D., 1997. Toxicity of several important agricultural antibiotics to artemia, *Water Res.*, **31**, 1801-1806.

Murphy, A. P., Boegli, W. J., Price, M. K. and Moody, C. D., 1989. A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 166-169.

Nemerrow, N.L., 1978. Industrial Water Pollution: Origins, Characters and Treatment. Addison-Wesley Publishing Company, New York.

Oppenländer, T., 2003. Photochemical purification of water and air, 2003, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany.

Panswad, T. and Polpruckska, P., 1998. Specific oxygen uptake rate, nitrification and denitrification rates of a zinc-added anoxic/oxic activated sludge process, *Water Sci. Technol.*, **38**(1), 113-139.

Pignatello, J. J., 1992. Dark and photoassisted Fe^{3+} catalysed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* **26**, 944.

Prado, J. ve Esplugas, S., 1998. Comparison of different advanced oxidation processes involving ozone to eliminate atrazine, *Ozone Sci. and Eng.*, **21**, 39-52.

Preuss, G., Wilme, U. and Zulei-Seibert, N., 2002. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3855-3863.

Rand, G. M., 1995. Fundamentals of aquatic toxicology: effects, environmental fate, and risk assessment, 2nd Edition, New York: Hemisphere Publishing Corporation. pp.1125.

Rice, R.G., 1997. Application of ozone for industrial wastewater treatment: A review, *Ozone Sci. and Eng.*, **18**, 477-515.

Richardson, M.L., Brown, J.M., 1985. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment, *J. Pharm. Pharmacol.*, **37**, 1-12.

Robinson, P. W., 1999. The toxicity of pesticides and organics to Mysis shrimps can be predicted from *Daphnia* spp. toxicity data, *Water Res.*, **33**(6), 1545-1549.

Rodríguez, M., Abderrazik, N. B., Contreras, S., Chamarro, J., and Esplugas, S., 2002a. Iron(III) photooxidation of organic compounds in aqueous solution, *Applied Catalysis B: Environmental*, **37**, 131-137.

Rodríguez, M., Sarria V., Esplugas S., and Pulgarin C., 2002b. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **151**, 129-135.

Rozzi, A., Ficara, E., Cellmara, C. M. and Bortone, G., 1998. Characterization of textile and other industrial wastewater by respirometric and titration biosensors, *The 4th International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries*, September 23-25, Istanbul, Turkey.

Ruppert, G., Bauer, R. and Heisler, G. J., 1993. The Photo-Fenton reaction-an effective photochemical wastewater treatment process, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **73**, 75-78.

Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J. R. and Cater, S. R., 1996. The use of iron in advanced oxidation process, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **1**, (1), 18-26.

Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J. R. and Cater, S. R., 1997. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Wat. Res.*, **31**, (4), 787-798.

Samuk, B., 2002. İlaç endüstrisi formülasyon ve antibiyotik atıksularının biyolojik arıtılabilirliğinin artırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Sarria, V., Deront, M., Péringer, P., and Pulgarin, C., 2003. Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewater by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment. *Appl. Catal. B: Environ.*, **40**, 231-246.

Scheck, C.K. and Frimmel, F.H., 1995. Degredation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen, *Water Res.*, **29**(10), 2346-2352.

Scott J.P. and Ollis, D., 1995. Integration of Chemical and Biological Oxidation Processes for Water Treatment: *Review and Recommendations*. *Environ. Prog.*, **14**, 88-103.

Shiyun, Z., Xuesong, Z., and Daotang, L., 2002. Ozonation of naphthalene sulfonic acid in aqueous solutions. Part I: elimination of COD, TOC and increase of their biodegradability. *Water Res.*, **36**, 1237-1243.

Staehelin, J., and Hoigné, J., 1982. Decomposition of Ozone in Water : Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 676-681.

Sun, Y. and Pignatello, J. J., 1993. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 304-310.

Sundstrom, D. W., Weir, B. A., Barber, T. A. and Klei, H. E., 1992. Destruction of pollutants and microorganisms in water by UV light and hydrogen peroxide, *Wat. Pollut. Res. J. Canada*. **27**, 57-68.

Takahashi, N., Nakal, T., Satoh, Y. and Katoh, Y., 1994. Variation of biodegradability of nitrogenous organic compounds by ozonation, *Water Res.* **28**, 1563-1570.

Ternes, T. A., Meisenheimer, M., McDowel, D., Sacher, F., Brauch, H. J, Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U. and Zulei-Seibert, N., 2002. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3855-3863.

Trapido, M., Veressinina, Y., Hentunen, J. K. and Hirvonen, A., 1997. Ozonation of chlorophenols: Kinetics, by-products and toxicity, *Environ. Technol.*, **18**, 325-332.

US EPA, 1983. Development document for effluent limitations guidelines and standards for the pharmaceutical, point source category, *EPA 440/1-82/084*, Washington DC.

Ubay Çokgör, E., 1997. Aerobik Sistemlerde Proses Kinetiğinin ve Stokiyometrisinin Respirometrik Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri.

Ubay Çokgör, E., Arslan-Alaton, İ., Karahan, Ö. Doğruel, S. and Orhon, D., 2004. Biological tretability of raw and ozonated penicillin formualtion effluent, *J. Haz. Mat.*, **B116**, 159-166.

Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozzi, R., d'Ischia, M., 2004. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug dictofenac with $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ and ozone, *Wat. Res.* **38**, 414-422.

Volk, C., Renner, P., Paillard, H., Joret, J.C., 1993. Effects of ozone on the production of biodegradable dissolved organic carbon, BDOC, during water treatment, *Ozone Sci. Eng.*, **15**(5), 389-404.

Walling, C. and Kato, S. I., 1974. The oxidation of alcohols by Fenton's reagent: The effect of copper ion, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 133-139.

Wollenberger, L., Halling-Sørensen, B. and Kusk, K. O., 2000. Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to *Daphnia magna*, *Chemosphere*, **40**, 723-730.

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

Zwiener, C. and Frimmel, F.H., 2000. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water, *Wat. Res.* **34**, 1881-1885.