

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PENİSİLİN FORMÜLASYONU ATIKSULARININ O₃
VE O₃ / H₂O₂ PROSESLERİ İLE ARITILABİLİRLİĞİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Y. Müh. Ali Efe ÇAĞLAYAN**

Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ÇEVRE BİLİMLERİ ve MÜHENDİSLİĞİ

MAYIS 2004

**PENİSİLİN FORMÜLASYONU ATIKSULARININ O₃ VE
O₃ / H₂O₂ PROSESLERİ İLE ARITILABİLİRLİĞİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Y.Müh. Ali Efe ÇAĞLAYAN
501021510**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26 Nisan 2004
Tezin Savunulduğu Tarih : 20 Mayıs 2004**

Tez Danışmanı : Doç. Dr. İdil ARSLAN ALATON

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Işık KABDAŞLI (İ.T.Ü.)

Doç.Dr. Işıl BALCIOĞLU (B.Ü.)

MAYIS 2004

ÖNSÖZ

İki yıllık yüksek lisans eğitimim ve zorlu tez çalışmam süresince her konuda yardımını ve desteğini benden esirgemeyen, hatalarımızı telafi eden ve hoş gören danışman hocam Doç. Dr. İdil Arslan ALATON'a, gösterdiği yardımlardan dolayı Doç. Dr. Emine UBAY ÇOKGÖR'e, laboratuardaki çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan arkadaşlarım Filiz GÜRSES ve Esra ERDEMLİ'ye ve son olarak, benim bu günlere gelmemde en büyük paya sahip olan AİLEM'e

sonsuz teşekkürler...

Haziran 2004

Ali Efe Çağlayan

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÖZET	x
SUMMARY	xii
1.GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	2
2.TEORİK BİLGİLER	4
2.1 İlaç Endüstrisi	4
2.1.1 İlaç Endüstrisinin Alt Kategorileri	4
2.1.1.1 Fermantasyon	4
2.1.1.2 Kimyasal Sentez	5
2.1.1.3 Biyolojik ve Tabii Ekstraksiyon	5
2.1.1.4 Farmasotik Araştırmalar	5
2.1.1.5 Formülasyon	5
2.2 Antibiyotikler	6
2.2.1 Antibiyotiklerin Sınıflandırılması Ve Özellikleri	7
2.2.2 Antibiyotiklerin Etki Mekanizmaları	7
2.2.3 Antibiyotiklerin Doğal Ortamdaki Varlık Ve Etkileri	8
2.2.4 Penisilinler	10
2.2.4.1 G Grubu Penisilinler (Benzil Penisilin Tipi)	11
2.2.4.2 V Grubu Penisilinler (Fenoksi-Metil Penisilin Tipi)	11
2.2.4.3 M Grubu Penisilinler (Metisilin Tipi)	12
2.2.4.4 A Grubu Penisilinler (Ampisilin Tipi)	12
2.2.5 Penisilinlerin Bakterisit Etkisi	13
2.3 İlaç Endüstrisi Atıksularının Arıtılabilirliği ve Toksisitesi	14
2.4 İlaç Endüstrisi Atıksularına Uygulanan Arıtma Yöntemleri	15
2.4.1 İlaç Endüstrisi Atıksularına Uygulanan Fizikokimyasal	
Ön Arıtım Prosesleri	15
2.4.2 İlaç Endüstrisi Atıksularına Uygulanan Biyolojik Arıtma	
Prosesleri	16
2.4.2.2 Anaerobik Prosesler	17
2.4.2.2 Aerobik Prosesler	17

2.5 İleri Oksidasyon Prosesleri	18
2.6 Ozonlama Prosesi	20
2.6.1 Ozonun Özellikleri	20
2.6.2 Ozonun Bozunması	21
2.6.2.1 Ozon Bozunmasına pH'ın Etkisi	22
2.6.2.2 Ozonun Bozunmasına H ₂ O ₂ Etkisi	26
2.6.2.3 Ozon Bozunmasına UV-C Etkisi	28
2.6.3 Ozonun Oksidasyon Mekanizmaları	29
2.6.3.1 Moleküler Ozon Oksidasyonu	29
2.6.3.2 Radikaller İle Oksidasyon	30
2.6.4 Ozonun Kullanım Alanları	31
2.6.5 Endüstriyel Atıksu Arıtımında Ozon Uygulaması	31
2.6.6 Ozonlamanın Biyolojik Arıtmaya Etkisi	34
2.7 İlaç Endüstrisi Atıksularına İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulanması	40
3. MATERYAL VE METOD	43
3.1 Sentetik Penisilin Prokain G Formülasyon Atıksuyu	43
3.2 Ozonla Oksidasyon Deney Düzenegi	44
3.2.2 Ozonlama Deneyleri	45
3.3. Analitik Yöntemler	45
3.3.1 pH Tampon Çözeltilerin Hazırlanması	46
3.3.2 KOİ Ölçümleri	46
3.3.3 Giriş ve Çıkış Gaz Faz Ozon Tayini	46
3.3.4 Sıvı Fazda Ozon Tayini	47
3.3.5 Ozon Kütle İletim Katsayısı k_{La} 'nın Bulunması	47
3.3.6 BOİ ₅ tayini	49
3.3.7 Absorbans Ölçümleri	49
3.3.8 Aktif Madde Tayini	50
3.3.9 Toksisite Ölçümleri	51
3.3.10. Respirometrik İnhibisyon Ölçümleri	51
3.4. Deneysel Veriler ile Yapılan Hesaplamalar	54
3.4.1 KOİ giderim kinetiği	54
3.4.2. KOİ giderim verimi	55
3.4.3. O ₃ Ölçümlerine Ait Hesaplamalar	55
3.4.3.1. O ₃ Absorpsiyonu ve Ozon Transfer Verimi	55
3.4.3.2. Spesifik Ozon Verimi ve Spesifik KOİ Giderim Verimi	56
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	57
4.1 pH'ın Etkisi	57
4.2 H₂O₂ Etkisi	61
4.3 İlk KOİ Değerinin Etkisi	66
4.4 Ozon Dozunun Etkisi	67

4.5 Reaksiyon Süresinin Etkisi	69
4.6 Proses Kinetiğinin İncelenmesi	71
4.6.1. KOİ ve Ozon Konsantrasyonlarına Göre Reaksiyon	
Derecelerinin Bulunması	71
4.6.1.a. KOİ Konsantrasyonuna Göre Reaksiyon	
Derecesinin (m) Bulunması	71
4.6.1.b Farklı Ozon Dozlarına Göre Reaksiyon	
Derecesinin (n) Bulunması	73
4.6.2 İkinci Dereceden Hız Sabitlerinin Hesaplanması	75
4.7 Aktif Madde Giderim Kinetiği	78
4.8 Aktif Maddse Giderimine Tersiyer Butil Alkol (TBA) Etkisi	79
4.9 TOK Giderimleri	81
4.10 Absorbans Verileri	82
4.11 BOİ₅ Ölçümleri ve BOİ₅/KOİ Oranı	83
4.12 Akut Toksisitedeki Değişim	89
4.13 Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri	90
5. SONUÇLAR	97
KAYNAKLAR	101
ÖZGEÇMİŞ	112

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1 Formülasyon Üretimi Atıksuyuna Ait Genel Karakterizasyon	6
Tablo 2.2 Çeşitli Oksidanlara Ait Oksidasyon Potansiyelleri	19
Tablo 2.3 O_3 ve $\bullet OH$ için Reaksiyon Hız Sabitleri	31
Tablo 2.4 (I), (II) Endüstriyel Kirletici İçeren Atıksularda Yapılmış Ozonlama + Biyolojik Entegre Arıtma Çalışmaları İle Ozonlamanın Biyolojik Arıtlabilirliğe Etkisi.	36
Tablo 3.1 PPG'nin Karakteristik Özellikleri	43
Tablo 3.2 pH = 7 ve pH = 12 Değerlerinde Yapılan Ozonlama Deneylerinde Kullanılan Tampon Çözeltiler	46
Tablo 3.3 Yapay Ortam Çözeltileri	52
Tablo 4.1 Farklı pH Değerlerinde Ozon Kullanımı İçin % KOİ Giderimi, $k_{KOİ}$, Y_{O_3} , $Y_{KOİ}$ ve O_{3A} Değerleri.	60
Tablo 4.2 Farklı H_2O_2 Konsantrasyonlarında Elde Edilen % KOİ Giderimi, KOİ Giderim Hızları, Y_{O_3} , $Y_{KOİ}$ ve O_{3A} Değerleri.	65
Tablo 4.3 Giriş KOİ Değerleri İçin Elde Edilen % KOİ Giderimi, KOİ Giderim Hızları, Y_{O_3} , $Y_{KOİ}$ ve O_{3A} Değerleri.	67
Tablo 4.4 Farklı Ozon Dozlarında Elde Edilen % KOİ giderimi, $k_{KOİ}$, Y_{O_3} , $Y_{KOİ}$ ve O_{3A} Değerleri.	69
Tablo 4.5 120 dak. Ozonlama Sonunda O_3 ve O_3/H_2O_2 Prosesleri İçin Elde Edilen % KOİ Giderimi, Y_{O_3} ve $Y_{KOİ}$ Değerleri.	70
Tablo 4.6. Farklı Giriş KOİ Değerlerinde Elde Edilen İlk Hızlar Ve Korelasyon Katsayıları.	72
Tablo 4.7 Farklı Ozon Dozlarına Karşı Elde Edilen İlk Hızlar Ve Korelasyon Katsayıları.	74
Tablo 4.8. pH3/ O_3 , pH7/ O_3 , pH12/ O_3 ve pH7/ O_3/H_2O_2 Prosesleri İçin Hesaplanan ikinci Dereceden Hız Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları.	78
Tablo 4.9 Aktif Madde Giderim Hızlarına TBA Etkisi.	81
Tablo 4.10 pH3/ O_3 , pH7/ O_3 , pH7/ O_3/H_2O_2 ve pH12/ O_3 prosesleri için elde edilen TOK giderimleri	81
Tablo 4.11 <i>Daphnia magna</i> 'nın Ham ve Yapısal Bozunmaya Uğramış Sentetik PPG Formülasyon Atıksuyunda Elde Edilen % Ölüm Oranları.	89
Tablo 4.12 <i>Daphnia magna</i> 'nın Ham ve pH3/ O_3 , pH7/ O_3 , pH7/ O_3/H_2O_2 ve pH12/ O_3 Prosesleri ile Arıtılmış Sentetik PPG Formülasyon Atıksuyunda Elde Edilen % Ölüm Oranları.	90
Tablo 4.13 Ham PPG Atıksuyunun Farklı Konsantrasyonlarına Karşı Elde Edilen Oksijen Tüketim Hızı Katsayıları ve İnhibisyon Yüzdeleri.	92
Tablo 4.14 pH7/ O_3 Prosesi için Farklı Derişimlere Karşı Elde Edilen Oksijen Tüketim Hızı Katsayıları ve İnhibisyon Yüzdeleri.	92
Tablo 4.15 pH7/ O_3/H_2O_2 Prosesi için Farklı Derişimlere Karşı Elde Edilen Oksijen Tüketim Hızı Katsayıları ve İnhibisyon Yüzdeleri.	93
Tablo 4.16 pH12/ O_3 Prosesi için Farklı Derişimlere Karşı	

Elde Edilen Oksijen Tüketim Hızı Katsayıları ve İnhibisyon Yüzdeleri.	93
Tablo 4.17 pH12’de 3 sa. Hidroliz Edilen PPG Atıksuyunun Farklı Derişimlerine Karşı Elde Edilen Oksijen Tüketim Hızı Katsayıları ve İnhibisyon Yüzdeleri.	93
Tablo 4.18 Hesaplanan EC ₂₀ ve EC ₅₀ Değerleri	94
Tablo 4.19 Ham, pH7/O ₃ , pH7/O ₃ /H ₂ O ₂ ve pH12/O ₃ ve pH12/Hidroliz Örnekleri için Hesaplanan BOI ₅ , EC ₂₀ , EC ₅₀ Değerleri ile % 50 Seyreltmedeki <i>Daphnia magna</i> Ölüm Yüzdeleri.	95

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Penisilinin genel yapısı.	11
Şekil 2.2. Penisilinlerin Kimyasal Yapıları	12
Şekil 2.3. Birinci Dereceden Kinetik Hız Sabitinin pH İle Değişimi	23
Şekil 2.4. O ₃ Bozunma Reaksiyonuna Ait Şematik Gösterim	25
Şekil 2.5. Substratın Ozon ve Bozunma Ürünleri ile Reaksiyonları	29
Şekil 3.1 Penisilin Prokain G (PPG)'nin Kimyasal Yapısı.	43
Şekil 3.2 Farklı PPG (mg/L) Konsantrasyonlarına Karşı KOİ (mg/L) Değerleri İçin Çizilen Kalibrasyon Eğrisi.	44
Şekil 3.3 Kullanılan Ozonlama Düzenekinin Şematik Gösterimi.	45
Şekil 3.4 Çözünmüş Ozon Konsantrasyonunun Zamana Karşı Değişimi.	48
Şekil 3.5 Hacimsel Kütle İletim Katsayısı k_{La} 'nın Bulunması.	49
Şekil 3.6 O ₃ /H ₂ O ₂ (a) ve O ₃ (b) proseslerine ait PPG (mg)-Titrant (mL) ilişkisi (a-b).	50
Şekil 3.7 t = 30 dak. için Elde Edilen lnC - % I _{OUR} Grafiği.	53
Şekil 3.8 t = 60 dak. için Elde Edilen lnC - % I _{OUR} Grafiği.	53
Şekil 3.9 t = 120 dak. için Elde Edilen lnC - % I _{OUR} Grafiği.	54
Şekil 4.1 pH ve KOİ değerlerindeki değişimler.	57
Şekil 4.2 Ozonlama Zamanına Karşı pH değerleri.	59
Şekil 4.3 Farklı pH Değerlerinde Ozonlamanın KOİ Giderimine Etkisi.	59
Şekil 4.4 Farklı Giriş H ₂ O ₂ konsantrasyonlarının KOİ Giderimine Etkisi.	62
Şekil 4.5 Transfer Edilen Ozon Konsantrasyonuna Bağlı Y _{KOI} Değişimleri.	63
Şekil 4.6 H ₂ O ₂ konsantrasyonlarının KOİ Giderim Hızlarına Etkisi.	64
Şekil 4.7 Giriş KOİ Değerinin KOİ Giderimi Üzerindeki Etkisi.	66
Şekil 4.8 Farklı Ozon Dozlarının KOİ Giderimine Etkisi.	68
Şekil 4.9 Reaksiyon süresinin KOİ giderimi Üzerindeki Etkisi.	70
Şekil 4.10 ln[KOI] ile ln _{r₀} Değerleri Arasındaki İlişki.	73
Şekil 4.11 ln[O ₃] ile ln _{r₀} Değerleri Arasındaki ilişki	74
Şekil 4.12 pH3/O ₃ , pH7/O ₃ ve pH12/O ₃ ve pH7/O ₃ /H ₂ O ₂ Prosesleri için Çözünmüş Ozon Konsantrasyonlarının Zamana Karşı Değişimi.	76
Şekil 4.13 pH3/O ₃ , pH7/O ₃ , pH12/O ₃ ve pH7/O ₃ /H ₂ O ₂ int (C _{O3SIVİ})-ln(KOI ₀ /KOİ) Bağlantısı.	77
Şekil 4.14 pH7/O ₃ ve pH7/O ₃ /H ₂ O ₂ Prosesleri için Elde Edilen PPG Ölçümleri.	79
Şekil 4.15 pH7/O ₃ (a) ve pH7/O ₃ /H ₂ O ₂ (b) Proseslerinde TBA'ün PPG Giderimine Etkisi.	80
Şekil 4.16 pH7/O ₃ , pH12/O ₃ ve pH7/O ₃ /H ₂ O ₂ Prosesleri için UV ₂₅₄ (a) ve UV ₂₉₁ (b) Değerlerindeki Değişimler.	82
Şekil 4.17 pH7/O ₃ (a), pH7/O ₃ /H ₂ O ₂ (b) ve pH12/O ₃ (c) Prosesleri için Ozonlamaya Bağlı Olarak Elde Edilen BOİ ₅ Değerlerindeki Değişimler.	84
Şekil 4.18 pH7/O ₃ (a), pH7/O ₃ /H ₂ O ₂ (b) ve pH12/O ₃ (c) Prosesleri için BOİ ₅ /KOİ Oranları.	86
Şekil 4.19 Biyolojik Arıtılabilirliğin % KOİ Giderimine Bağlı Olarak Değişimi.	87
Şekil 4.20 Biyolojik Arıtılabilirliğin Ozon Dozuna Bağlı Olarak Değişimi.	98
Şekil 4.21 Ham, pH7/O ₃ , pH7/O ₃ /H ₂ O ₂ ve pH12/O ₃ ve pH12/Hidroliz Prosesleri için Farklı KOİ Değerlerine Karşı Elde Edilen Oksijen Tüketim Hızları.	91
Şekil 4.22 Ham, pH7/O ₃ , pH7/O ₃ /H ₂ O ₂ ve pH12/O ₃ ve pH12/Hidroliz Örnekleri için Elde Edilen ln(KOI) - % I _{OTH} Grafiği.	94

PENİSİLİN FORMÜLASYONU ATIKSULARININ O₃ VE O₃ / H₂O₂ PROSESLERİ İLE ARITILABİLİRLİĞİ

ÖZET

Sunulan deneysel çalışmada; refrakter yapısı ve yaygın kullanım alanı nedeni ile seçilen β -laktam türü antibiyotiklerden Prokain Penisilin G'nin, sentetik formülasyon atıksuyunun (KOİ₀ = 600 mg/L; TOK₀ = 450 mg/L) ozonlama ve perozonlama (O₃ + H₂O₂) prosesleri ile oksidasyonu araştırılmıştır. Uygulanan oksidasyon yöntemleri ile, sentetik penisilin formülasyon atıksuyunun yapısındaki refrakter organiklerin daha kolay ayrışabilir forma dönüştürülerek biyolojik arıtılabilirliğin iyileştirilmesi ve atıksuyun toksik etkisinin azaltılması amaçlanmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında ozonlama ve perozonlama proseslerinin KOİ giderim hızı ve verimi açısından pH, ozon dozu ve H₂O₂ konsantrasyonuna göre optimizasyonu yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda KOİ giderim veriminin reaksiyon pH'ı ile paralel olarak arttığı görülmüştür. Bir saatlik reaksiyon sonunda pH12/O₃ prosesindeki KOİ giderim verimi % 50 olarak bulunmuştur. Reaksiyon pH'ının 3'ten 12'ye yükseltilmesi sonucunda KOİ gideriminin yaklaşık olarak 2 kat daha hızlı gerçekleştiği görülmüştür. Yapılan O₃/H₂O₂ deneylerinde atıksuyun pH = 7'deki tamponlanmış reaksiyon çözeltisinde 1–20 mM arasında değişen sekiz farklı H₂O₂ konsantrasyonu denenmiş ve KOİ giderim verimi ve reaksiyon hızı açısından bir optimum H₂O₂ konsantrasyonu elde edilmiştir. Denenen H₂O₂ konsantrasyonları içinde en yüksek KOİ giderim verimi % 76 olarak 10 mM konsantrasyonda elde edilmiştir. pH7'de yürütülen ozonlama deneylerinde giriş KOİ değerinin arttırılmasının % KOİ giderim verimlerini ve reaksiyona ait hız sabitlerini düşüren bir etkisi olduğu görülmüştür. En yüksek KOİ giderim verimi % 79 ile en düşük giriş KOİ değerine sahip olan (KOİ₀ = 200 mg/L) reaksiyon çözeltisinde elde edilmiştir. Ozon dozunun arttırılması (900 mg/L - 3600 mg/L) KOİ giderim hızını ve giderim verimini arttıran bir etkiye sahip olmasına rağmen, sistem performansı spesifik KOİ

giderimi açısından değerlendirildiğinde; ozon dozunun arttırılmasının spesifik KOİ giderim veriminin azalmasına neden olduğu saptanmıştır.

120 dakikalık ozonlama sonunda KOİ giderim verimi pH7/O₃ prosesinde % 83, pH7/O₃/H₂O₂ prosesinde ise % 96 olarak elde edilmiştir.

Reaksiyon derecelerinin bulunması amacıyla uygulanan ilk hızlar yöntemi sonucu hesaplanan reaksiyon dereceleri KOİ oksidasyonunun O₃ ve KOİ molar konsantrasyonlarına göre birinci dereceden kinetiğe uyduğunu göstermiştir. Yarı kesikli ozonlama sistemleri için uygulanabilen moleküler ozon ile KOİ giderimine ait ikinci dereceden hız sabitleri pH3/O₃, pH7/O₃, pH12/O₃ ve pH7/O₃/H₂O₂ prosesleri için sırası ile 121 M⁻¹ dak.⁻¹, 255 M⁻¹ dak.⁻¹, 530 M⁻¹ dak.⁻¹ ve 714 M⁻¹ dak.⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ozonlama prosesindeki baskın reaksiyon mekanizması •OH radikali tutucu olarak kullanılan tersiyer butil alkol (TBA) kullanılarak araştırılmıştır. Aktif madde ile molar oranı 2 : 1 olacak şekilde reaksiyon ortamına ilave edilen TBA, PPG giderim hızının pH7/O₃ prosesi için 7 kat , pH7/O₃/H₂O₂ proses için ise 8 kat yavaşlamasına neden olmuştur.

Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında optimizasyonu sağlanan ozonlama ve perozonlama proseslerinin biyolojik arıtılabilirliği ve toksisitesinde meydana gelen değişim, aklime olmuş ve aklime olmamış çamur kullanılarak yapılan BOİ₅ ölçümlerine ek olarak 1 saat ozonlanmış örneklerde *Daphnia magna* su pireleri ile yapılan akut toksisite ve aktif çamur solunum inhibisyon deneyleri ile araştırılmıştır. BOİ₅/KOİ oranları 60 dak. reaksiyonlar sonucunda pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ prosesleri için 0.08 değerinden sırası ile 0.10, 0.28 ve 0.17 değerlerine yükselmiştir. Sentetik PPG formülasyon atıksuyunun % 50 seyrelmesindeki *Daphnia magna* ölüm yüzdeleri karşılaştırıldığında pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ prosesleri ile arıtılmış örneklerle ait toksisitelerin ham atıksuyun toksisitesine oranla sırasıyla %40, %40 ve %60 olarak azaldığı görülmüştür. Yapılan aktif çamur inhibisyon deneyleri ise, 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 arttığını göstermiştir. Ham atıksu ile pH7/O₃, pH12/O₃ ve pH7/O₃/H₂O₂ prosesleri ile arıtılmış sentetik PPG formülasyon atıksuyunun EC₅₀ değerleri sırasıyla 1318 mg/L, 121mg/L, 128 mg/L ve 237 mg/L olarak bulunmuştur.

TREATABILITY OF PENICILLIN FORMULATION WASTEWATER BY O₃ AND O₃ / H₂O₂ PROCESSES

SUMMARY

In the present experimental work, the pre-oxidation of a synthetic penicillin formulation effluent bearing the β – lactam type penicillin antibiotic Procaine Penicillin G (PPG; COD_o = 600 mg/L, TOC_o = 450 mg/L) via ozonation and perozonation (O₃ + H₂O₂ process) was investigated. PPG was selected as the biorefractory index chemical due to its high consumption rate. The major purpose of pre-treatment process was to improve the biodegradability and reduce the ultimate toxicity of the penicillin formulation effluent.

In the first part of the study, ozonation and perozonation processes were individually optimized for pH, ozone feed rate and H₂O₂ concentration on the basis of COD removal rate and efficiency. The optimization experiments demonstrated that COD removal rates increased with increasing pH. The highest COD removal efficiency was obtained at pH = 12 as 50 % after an ozonation period of one hour. In the same manner, first order COD abatement kinetics increased with increasing pH and it could be established that the reaction occurs two times faster at pH = 12 than at pH = 3. O₃/H₂O₂ experiments were conducted at pH = 7 and eight different initial H₂O₂ concentrations ranging between 1 mM - 20 mM. Results have indicated that an optimum H₂O₂ concentration existed (= 10 mM) at which the highest COD removal rate was obtained as 76% after one hour. It could be demonstrated that increasing the initial COD has an inhibitory effect of on first order COD abatement rates that decreased significantly with increasing COD content. Noteworthy was also the observation that although the applied ozone dose (feed rate) has an increasing effect upon COD removal efficiency, COD abatement rates calculated on the basis of COD removal efficiencies obtained per absorbed ozone increased with decreasing ozone feed rate. The highest specific COD removal rate was found as 0.41 mg COD per mg O₃ absorbed. Upon extension of the ozonation time to 2 hours, almost complete COD

removal could be achieved being obtained as 83 % and 96 % for pH7/O₃ and pH7/O₃/H₂O₂ processes, respectively.

The reaction orders with respect to ozone and COD were calculated using the method of initial rates. Ozonation kinetics were found close to one with respect to both ozone (=0.85) and COD (=0.94) molar concentrations. The bimolecular reaction rate constants at varying pH have been calculated as 121 M⁻¹ min.⁻¹, 255 M⁻¹ min.⁻¹, 530 M⁻¹ min.⁻¹ and 714 M⁻¹ min.⁻¹ for pH3/O₃, pH7/O₃, pH12/O₃ ve pH7/O₃/H₂O₂ processes, respectively, using a simple semi-batch model for ozonation rates.

The dominant reaction mechanism (whether free radical or molecular ozone oxidation) has been questioned by using tert butyl alcohol (TBA) as the •OH probe compound. Upon TBA addition at a molar ratio of 2 : 1 (TBA : PPG), PPG abatement proceeded 7 times and 8 times slower for the pH7/O₃ and pH7/O₃/H₂O₂ processes, respectively.

In the second part of our study it was aimed at ascertaining the effect of ozonation and perozone pre-treatment on the ultimate biodegradability and toxicity using biochemical oxygen demand (BOD₅) measurements conducted with acclimated and non-acclimated sewage sludge, as well as activated sludge inhibition (microbial toxicity) and acute toxicity (using water flea *Daphnia magna*) test procedures. BOD₅/COD rates increased from the initial value of 0.08 to 0.10 for pH7/O₃, 0.28 for pH7/O₃/H₂O₂ and 0.17 for pH12/O₃, respectively. Experimental results obtained from the acute toxicity test using water flea *Daphnia magna* indicated that ozonation and perozone processes have all an appreciable positive effect on the PPG formulation effluent toxicity. The per cent death rates obtained for the synthetic PPG formulation wastewater decreased by 40%, 40% and 60% for pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ and pH12/O₃ processes, respectively, as compared with the untreated PPG effluent. Finally, activated sludge inhibition tests have shown that the products of ozonation and specially pre-ozonation were more toxic towards synthetic domestic sludge than the original PPG effluent.

1.GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Son yıllarda ilaç endüstrisi ürün ve yan ürünlerinin doğal ortamdaki varlık ve etkileri, bu endüstri kolunun çevresel kirlenme açısından taşıdığı önemi daha da artırmıştır. 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. Üretim, ilaç bazında ele alındığında Türkiye'de tedavi gruplarına göre üretimde, antibiyotikler % 20 ile birinci sırayı almaktadırlar (Information Medical Statistics (IMS) Health Türkiye, 1999).

İlaç üretiminden kaynaklanan atıksular, üretim esnasında kullanılan çok sayıda hammadde ve farklı proses sebebiyle ürün tipine, üretim prosesine, tesis içi geri kazanım uygulamalarına bağlı olarak hem miktar hem de karakter bakımından önemli değişiklikler göstermektedir (EPA, 1991). Söz konusu atıksular organik madde bakımından oldukça yüksek değerlere ulaşabilmekte ve çoğunlukla bünyelerinde çözünmüş formdaki kirleticileri içermektedir (EPA, 1991). Atıksu yapısındaki çoğu organik madde ise biyolojik olarak ayrıştırılamayan formdadır.

İlaç endüstrisinde atıksular genellikle proses bazında bir ayırım yapılmaksızın birleştirilip ortak bir biyolojik arıtma sisteminde arıtılırlar (Rice, 1997). Fakat biyolojik olarak bozunamayan madde konsantrasyonu yüksek olan antibiyotik formülasyon atıksuları direkt biyolojik arıtmaya verildiğinde enzimatik açıdan oldukça reaktif olan antibiyotik aktif maddelerinin sistem üzerinde yarattıkları toksik etki yüzünden iyi bir arıtma verimi elde edilemez. Dolayısıyla arıtma sisteminde hiçbir bozunmaya uğramayan 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 ve diğ., 1985, Macri ve diğ., 1988). Bu nedenle 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 yönteminin biyolojik olarak ayrışamayan toksik ve organik madde içeren endüstriyel atıksuların arıtımındaki etkisi pek çok çalışmada konu edilmiş olmasına rağmen (Takahashi ve diğ., 1994; Scott ve Ollis 1995; Alvares ve diğ., 2001), bu proseslerin antibiyotik içeren atıksulara uygulanması ile ilgili çalışmalar sınırlı sayıdadır (Zwiener ve Frimmel, 2000; Balcıoğlu ve Ötke, 2002; Ternes ve diğerleri, 2002; Vogna ve diğerleri, 2004).

Bu deneysel çalışmada, geniş bir kullanım alanına sahip olan ve ülkemizde de giderek yaygınlaşması beklenen ileri oksidasyon yöntemlerinden O_3 ve O_3/H_2O_2 (perozon) prosesleri ile antibiyotik formülasyonu atıksularının ön arıtımı ve detoksifikasyonu araştırılmıştır. Seçilen ileri oksidasyon prosesleri gerek KOİ giderim verimi, gerekse atıksuyun biyolojik arıtılabilirliği ve toksisitesi üzerindeki etkileri açısından araştırılmıştır. Bu açıdan elde edilen sonuçlar, söz konusu alternatif kimyasal proseslerin pratikte uygulanabilirliği ve ekosistemlerinin korunmasına katkıları açısından önem taşımaktadır.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu araştırmanın konusu, ilaç endüstrisinden kaynaklanan penisilin formülasyon atıksularının ozonlama prosesi ile oksidasyonunun incelenmesidir. Çalışma, bu atıksularda bulunan toksik ve/veya biyolojik olarak ayrışamayan, sistemdeki mikroorganizma aktivitesini inhibe edebilecek özellikte refrakter organiklerin daha kolay ayrışabilir forma dönüştürülmesi, hem organik madde gideriminin artırılması hem de inhibisyon etkisinin azaltılmasını amaçlamaktadır. Böylece biyolojik arıtma sisteminin daha verimli çalışması sağlanacaktır.

Bu amaçla :

Bölüm 2’de, ilaç endüstrisi, ilaç endüstrisinde üretilen antibiyotiklerin özellikleri, çevrede taşınımları ve ekosistemde etkileri, ilaç endüstrisi atıksularına uygulanan konvansiyonel arıtma yöntemleri ve ileri oksidasyon prosesleri hakkında detaylı bilgiler verilmiştir.

Bölüm 3'te, deneysel çalışmalarda kullanılan materyaller, analitik yöntemler ve deneysel çalışmanın prosedürleri açıklanmıştır.

Bölüm 4'te, ozonlama prosesinin çalışmada esas kirletici parametre olarak seçilen KOİ'nin giderim hızının ve veriminin pH, ozon dozu açısından optimizasyonu, ozonlama prosesine hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi, ozonlama prosesinin ozon dozu ve KOİ olarak reaksiyon derecesi ve kinetiği açısından incelenmesi, ozonlama ve perozonlama proseslerinin baskın reaksiyon mekanizmalarının serbest radikal tutucuların ilavesi ile araştırılması, moleküler ozon ile atıksuyun KOİ'si arasındaki ikinci dereceden hız sabitlerinin pH'ın bir fonksiyonu olarak tayin edilmesi, ozon dozunun (ozonlama süresinin) atıksuyun UV absorbans değerleri, biyolojik arıtılabilirliği ($BOİ_5$ ve $BOİ_5/KOİ$ değerleri) üzerindeki etkisinin incelenmesi, seçilen ozonlama proseslerinin akut toksisite ve mineralizasyon (TOK giderimi) üzerindeki etkilerinin araştırılması, farklı reaksiyon pH'larında yürütülen ozonlama deneyleri için seçilen sürelerde aktif çamur inhibisyonlarının tayin edilmesi yolu ile ozonla ön arıtmanın atıksuyun biyolojik arıtılabilirliği üzerindeki etkisi belirlenmiştir.

Bölüm 5'te, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 İlaç Endüstrisi

İlaç endüstrisi, beşeri ve veteriner hekimlikte tedavi edici, koruyucu ve besleyici olarak kullanılan kimyevi, bitkisel ve biyolojik maddeleri, en yüksek teknolojinin uygulandığı bilimsel standartlara göre belirli dozlarda basit veya birleşik olarak farmasotik şekillere getiren ve seri halinde tedaviye sunan bir sanayi dalıdır. Endüstri; hammadde üretimi, kullanılan proses ve tesis büyüklüğü bakımından tesisten tesise çeşitlilik göstermektedir. Endüstrinin önemli özelliklerinden biri, çok sayıda ve çeşitli hammaddeye karşılık oldukça düşük miktarda ürünün oluşmasıdır. Bu nedenle ilaç endüstrisi kirlenme açısından önem taşıyan endüstriyel faaliyetlerden biri olarak tanımlanmaktadır. İlaç endüstrisinden oluşan atıksular, ürün tipine, üretim projesine, tesis içi geri kazanım uygulamalarının mevcudiyetine bağlı olarak hem miktar hem de karakter bakımından önemli farklılıklar göstermektedir (Nemerow, 1978). Üretim sırasında kullanılan çok sayıda hammadde ve farklı prosesler sınıflandırmada çeşitliliği zorunlu kılmaktadır.

2.1.1 İlaç Endüstrisinin Alt Kategorileri

Environmental Protection Agency (EPA) ilaç endüstrisi atıksularına ait deşarj yönetmeliklerini düzenlerken, sınıflandırma konusunda da çalışmalar yapmış ve bu çalışmalar sonunda hammadde, proses, ürün ve atıksu özellikleri ile arıtılabilirlik faktörlerinin dikkate alındığı bir sınıflandırma hazırlamıştır. Söz konusu çalışmada ilaç endüstrisi; (1)Fermantasyon, (2)Biyolojik ve Tabii Ekstraksiyon, (3)Kimyasal Sentez, (4)Formülasyon, (5)Farmasotik Araştırmalar olmak üzere beş alt kategoriye ayrılmıştır (EPA, 1991).

2.1.1.1 Fermantasyon

Genel olarak antibiyotiklerin ve steroidlerin üretiminde kullanılan temel işlemdir. Fermantasyon besi yeri hazırlanması, hammaddelerin bu besi yerinde fermantasyonu

ve ürünün elde edilmesi adımlarından oluşur. Fermantasyondan kaynaklanan atıksuların BOI_5 , KOI , TAKM değerleri yüksektir ve pH'ı 4-8 arasında değişmektedir.

2.1.1.2 Kimyasal Sentez

Günümüzde kullanılan ilaç bileşiklerinin çoğunun kesikli tip reaksiyonlarla üretilmesi işlemidir. Kullanılan esas ekipmanı kesikli reaktörler oluşturmaktadır. Bu reaktörlerde solvent ekstraksiyonu ile kristalizasyon işlemleri de gerçekleştirilebilir.

Kimyasal sentezden kaynaklanan atıksular BOI_5 , KOI ve TAKM bakımından oldukça yüksek değerlere sahiptir. pH değeri 1-11 arasında değişmektedir.

2.1.1.3 Biyolojik ve Tabii Ekstraksiyon

Yatıştırıcılar, alerji ilaçları, insülin ve morfin gibi birçok maddenin üretiminde, bitki kök ve yaprakları benzeri doğal kaynaklar, hayvan salgıları ve parazitlik mantarların kullanılması işlemidir. Oldukça pahalı bir yöntemdir. Çok büyük miktarda hammadde kullanılmasına karşın düşük miktarda ürün elde edilmektedir. Ekstraksiyon prosesi atıksuları düşük BOI_5 , KOI ve TAKM içermektedir. Bu alt kategoriden kaynaklanan atıksu debisi genellikle düşüktür ve temizleme işlemlerinden kaynaklanmaktadır.

2.1.1.4 Farmasotik Araştırmalar

Bu alt kategori, yeni ilacın üretilmesine yönelik yapılan kimyasal, mikrobiyolojik ve farmakolojik araştırmaları içermektedir. Farmasotik araştırma işlemlerinden kaynaklanan atıksular üretim tesislerine göre daha küçük hacimlerde. En önemli atıksu kaynakları tesis içi temizlikten oluşan yıkama suları ve laboratuvar ölçekli üretimden çıkan sulardır. BOI_5 ve KOI konsantrasyonları açısından evsel atıksulara benzer özellikler gösterirler. pH değeri 6-8 arasında değişmektedir.

2.1.1.5 Formülasyon

Formülasyon prosesi kimyasal sentezle ilaçların etken maddeleri üretildikten sonra üretilen hammaddelere belirli oranlarda katkı maddeleri karıştırılarak, kullanıcıların ihtiyacına göre uygun doza getirilmesi işlemidir. Formülasyon alt kategorisinde ilaçlar tablet, kapsül, likit veya merhem şekline getirilerek uygun formlara dönüştürülür.

Tabletler, ilaç aktif maddelerin karıştırılıp, bağlayıcı ve dolgu maddelerinin eklenmesiyle tablet pres makinesinde hazırlanır. Şeker, nişasta gibi dolgu maddeleri aktif maddelerin uygun konsantrasyonda eriyebilmesi ve bağlayıcı tablet partiküllerinin bir arada olabilmesi için gereklidir.

Kapsüllerin yapımı sert jelatin kabukların üretimi ile başlar. Aktif bileşik ve dolgu maddesi, jelatin kapsüllerin içine boşaltılmadan karıştırılır. Daha sonra doldurulmuş kapsüller şişelenir ve paketlenir.

Sıvı haldeki ilaçlar enjeksiyon yada ağızdan alınmak üzere hazırlanırlar. Enjeksiyon ile kullanılacaklar ısı ile sterilize edildikten sonra steril şişelere doldurulurlar. Ağızdan alınacaklar ise sterilize edilmeden direkt olarak şişelenir.

Formülasyon tesisi atıksularının başlıca kaynakları; preparatların hazırlandığı makinelerin temizlenmesi, durulanmalar ve doldurma-boşaltım esnasında kaynaklanan dökülmelerdir. Formülasyon tesisi atıksuları düşük BOI_5 , KOI ve toplam askıda katı madde içermelerine rağmen, içerdikleri refrakter yapılı kimyasallardan dolayı biyolojik olarak bozunurlukları düşüktür.

Formülasyon üretiminden kaynaklanan atıksuyun genel karakteri Tablo 1.1’de sunulmuştur.

Tablo 2.1 Formülasyon Üretimi Atıksuyuna Ait Genel Karakterizasyon (Samuk, 2002).

Parametre	Değer
pH (-)	6 – 8
KOI (mg/L)	220 – 1800
BOI_5 (mg/L)	143 – 1000
AKM (mg/L)	120 – 400

2.2 Antibiyotikler

Antibiyotikler, bakterilerin metabolizmasını bozarak hastalık yapma etkilerini yok eden yada onları öldüren kimyasal maddelerdir. Çok sayıda türdeki bakterileri etkileyen geniş spektrumlu antibiyotikler olduğu gibi, sınırlı sayıda bakteriyi etkileyen dar spektrumlu antibiyotikler de vardır. Bakterisit etkililer bakteriyi öldürerek etkili olurlarken, bakteriostatik etkili antibiyotikler ise bakterinin üremesini durdurarak etkili olurlar (Kayaalp, 1998).

2.2.1 Antibiyotiklerin Sınıflandırılması Ve Özellikleri

Antibiyotikler kimyasal formülleri, etki tarzlarına ve spektrumları birbirine yakın olanları bir arada olmak üzere aşağıda sıralanan dokuz grupta sınıflandırılırlar.

1. Beta Laktam (β -laktam) Antibiyotikler
2. Makrolid Antibiyotikler
3. Linkozamidler
4. Tetrasiklinler
5. Amfenikoller
6. Aminoglikozidler
7. Trimetoprim – Sulfametoksazol (TMP-SMX)
8. Kinolon Grubu Antibiyotikler
9. Vankomisin

2.2.2 Antibiyotiklerin Etki Mekanizmaları

Antibiyotiklerin bakteriyostatik olarak adlandırılan türleri bakterileri öldürmez yalnızca çoğalmalarını engeller. Bu tür bir antibiyotiğin kullanımına ara verildiğinde mikroorganizmalar yeniden çoğalmaya başlar. Bakterisit antibiyotikler ise mikroorganizmaları öldürerek daha kesin ve etkili bir tedaviye olanak verir. Antibiyotiklerin etkili olabilmeleri için, bakteri hücresi içine girerek metabolize veya inaktive olmadan bakterinin belli bir fonksiyonunu inhibe etmeleri gerekmektedir. Antibiyotikler bu etkilerini belirli bir hedefi etkileyerek gösterirler. Antibiyotiklerin hedefi olan bu yapılar; bakteri hücre duvarı, hücre membranı, bakteriyel protein sentezi, biyokimyasal ve metabolik yollar, replikasyon ve diğer fonksiyonlardır. Farklı antibiyotikler bakterileri farklı yollarla yok ederler veya mekanizmalarını etkilerler (Akalin, 1994). Antibiyotikler başlıca etki mekanizmalarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılırlar (Meyer KH, ve diğ., 1998).

1. Hücre Duvarı Sentezini Bozanlar
2. Sitoplazmik Membran Geçirgenliğini Artıranlar
3. Protein Sentezini Bozanlar
4. Nükleik Asid Sentezini Önleyenler

2.2.3 Antibiyotiklerin Doğal Ortamdaki Varlık Ve Etkileri

Günümüzde sıkça kullanılmakta olan kimyasallarla karşılaştırıldıklarında, ilaçların alıcı ortama verilen miktarları oldukça düşüktür. Fakat bu tipte maddelerin lokal deşarjlarından ötürü 10-100 ng/L'yi geçen konsantrasyonlarda çevresel problemlere yol açtığı göz önünde bulundurulursa, doğal ortama verilmelerindeki önem anlaşılabilir (Jorgensen ve Halling-Sørensen, 2000).

Antibiyotiklerin alıcı ortamdaki varlığı üretim ve kullanım olmak üzere iki kaynağa dayanır (Jorgensen ve Halling-Sørensen, 2000). Tıbbi olarak kullanılan antibiyotiklerin %90 gibi önemli bir kısmı boşaltım sonucu hedef mikroorganizmanın (insan ve hayvan) vücudundan dışarı atılarak kanalizasyon sistemine karışır (Jorgensen ve Halling-Sørensen, 2000). İnsanlar için üretilen tıbbi ilaçların bilinmeyen oranlardaki kısmı da atık olarak değerlendirilen tıbbi madde fazlası olarak kanalizasyona verilirler (Halling-Sørensen ve diğ., 1998).

Üretimden kaynaklanan ve antibiyotik aktif maddesi ve diğer katkı maddelerini içeren atıksular ise diğer proses atıksularıyla birleştirilerek biyolojik arıtma sistemine gönderilir ancak antibiyotik içeren atıksuların direkt biyolojik arıtmaya verilmesi durumunda iyi bir arıtma verimi elde edilemez. 1980'lerden bugüne yapılan çalışmalar insan ve hayvanlar üzerinde kullanılan antibiyotiklerin atıksu arıtma tesis çıkışı ve yüzeysel sulardaki varlığını ortaya koymuştur (Richardson ve Brown, 1985; Hiesch ve diğ., 1990; Kümmerer ve Helmers, 1997, Stumpf ve diğ., 1996; Halling-Sørensen ve diğ., 1998; Kümmerer ve diğ., 2000). Bu sonuçlar antibiyotiklerin biyolojik sistemlerle tamamen arıtilamadığını göstermektedir. Antibiyotik içeren atıksuların biyolojik olarak ayrışmaya dirençli (Kümmerer ve diğ., 1997) ve/veya sistemdeki mikroorganizma aktivitesini inhibe edebilecek özellikte (Ingerslev ve Halling-Sørensen, 2000; Daughton, 2001) olmalarından dolayı verimli olarak arıtilamazlar. Bu da antibiyotik aktif maddelerinin sistemi supernatant yada atık çamur yoluyla terk etmesi ve doğal çevreye verilmesine neden olur. Aktif maddelerin karakteristik fonksiyonel grupları ve ortamın pH'ı gibi faktörler bu bileşiklerin biyolojik çamur yüzeyine tutunma veya supernatant içerisinde mobil olarak kalmasında belirleyici rol oynar. Lipofilik olan ve daha fazla parçalanamayan maddeler çamur içinde tutulurlarken hidrofilik kısmı atıksu arıtma tesisinden çıkar ve alıcı su ortamlarına (genellikle derelere) ulaşırlar. Arıtma çamuruna tutunarak sistemden çıkan antibiyotikler ise, çamurun arazide depolanması yada gübre olarak

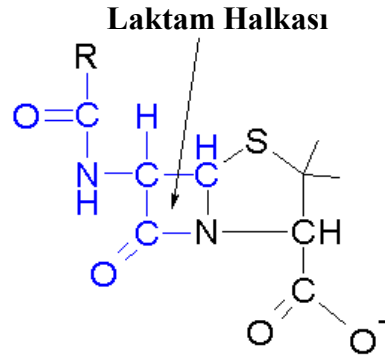
kullanılması ile direkt olarak arazi üzerine bulaşmalar ve toprak organizmalarını etkilerler. Bu açıdan çamur ve gübrede bulunan kullanım artışı antibiyotiklerin yağmurla dispersiyonu sonucu su ortamına bulaşmaları, toprakta mineralize olabilmeleri veya yeraltı suyuna sızmaları mümkündür. Örnek olarak Hirsch ve diğ. (1999) ile Watts ve diğerlerinin yaptıkları çalışmalar (1983) sonucunda antibiyotik türlerinden Erthromycin'e bir yüzeysel su kaynağında 1.7 µg/L, Sulphamethoxazole'a ise yer altı suyunda 0.47 µg/L konsantrasyonlarında rastlanmıştır. Watts ve diğerleri tarafından yapılan çalışmalarda (1983) Erthromycin, Sulphamethoxazole ve Tetracycline gibi pek çok antibiyotik türüne yüzeysel sulara rastlanmış olsa da, bu bulgulara tezat oluşturur şekilde Hirsch ve diğerleri (1999) tarafından 14 farklı yüzeysel su numunesi üzerinde yapılan çalışmada ölçülebilir seviyede penisilin'e rastlanmamıştır. Penisilin'in bulunmayışı kimyasal olarak stabil olmayan β-Laktam halkalarının hidroliz olmalarına bağlanmıştır.

Antibiyotik formülasyonundan kaynaklanan atıksuların ayrışmadan alıcı ortama deşarj edilmesi, insanların ve diğer canlıların sağlığını tehdit edebilecek düzeyde kirlilik ve toksik etki demektir. Antibiyotikler, enzimatik reaksiyonlarda taşıdığı girişim özelliği nedeniyle biyolojik açıdan oldukça aktif bileşiklerdir. Çevresel açıdan, antibiyotiklerin en önemli etkisi toksik özelliklerine bağlı olarak bakteri, alg, *Daphnia magna* gibi su canlıları etkileyerek ortamındaki ekolojik dengeyi bozmalarıdır (Lansky ve Halling-Sørensen, 1997; Migliore ve diğ., 1997). Literatürde insan ve hayvanlar üzerinde kullanılan antibiyotikleri toksik etkilerine ait pek çok çalışma bulunmaktadır (Migliore ve diğ., 1997; Lansky ve Hallnig-Sørensen, 1997; Harras ve diğ., 1985; Macri ve diğ., 1988). Bu açıdan antibiyotiklerin akut ve kronik toksisite etkileri iyi bilinmektedir. Örneğin, Kümmerer ve diğ. (2000) klinik açıdan önemli bazı antibiyotik ilaçların biyolojik olarak parçalanabilirliği ve genotoksisite üzerine çalışmışlardır. Test edilen kimyasallardan hiçbirinin biyolojik olarak parçalanabilir özellikte olmadığı bulunmuş ve genotoksik oldukları belirtilmiştir. Wollenberger ve diğerleri (2002) tarafından yapılan benzer bir çalışmada ise hem tedavi amaçlı ve hem de yoğun çiftçilikte büyümeyi hızlandırıcı ilaçlar olarak kullanılan dokuz antibiyotiğin kabuklu tatlı su organizması *Daphnia magna* üzerindeki akut ve kronik toksisite test edilmiştir. Elde edilen gözlemlerden çalışılan antibiyotiklerin sucul ortamda potansiyel ters etkilere yol açabileceği sonucuna varılmıştır. Antibiyotiklerin su ortamındaki canlılar üzerindeki

toksik etkisine değinen bu çalışmalara göre bu maddelerin bakteri yada mikroalgler üzerindeki etkisi, besin zincirinin üst basamakları için kabul edilen toksik sınırlara göre 10^2 - 10^3 kat daha aşağı seviyelerde başlamaktadır (Jorgensen ve Halling-Sørensen, 2000). Toksik etkilerine ek olarak antibiyotiklerin doğal sistemlerdeki varlığı bakteri türlerince direnç kazanılmasına neden olmaktadır (Wollenberger ve diğ., 2000, Kümmerer ve diğ., 2000, Ferrari ve diğ., 2003). Son elli yıl içerisindeki yoğun antibiyotik kullanımı çoğu zararlı bakteri için genetik seleksiyona neden olmuştur. Yükselen antibiyotik üretimi ve kullanımına bağlı olarak mikroorganizmik gen havuzu belirgin bir değişime uğramıştır (Iwane ve diğ., 2001). Uzun zamana yayılı ve tersinir olmayan bu etki sonucunda bazı bakteri ve mikroorganizma türleri bakterisit etkiye karşı savunma mekanizması gelişmiştir.

2.2.4 Penisilinler

İlkel mantarların (küf mantarları) bakteriler üzerinde antagonist etki gösterdiği daha önce Fransız askeri hekim E. Dushesne tarafından bulunmuştur fakat penisilinin keşfi 1928'de Sir Alexander Fleming'in *Penicillium notatum* adlı mantarın kültürleri üzerinde yaptığı gözlemlere dayanmaktadır. Fleming tarafından yapılan çalışmalarda *Staphylococcus aureus* adlı bakterinin kültüründe, *Penicillium notatum* küfıyla bulaşmış bölgelerde bakteri üremediği gözlenmiş, kültürden ayrılıp üretilen küfün, içinde ürediği sıvıya, insanda enfeksiyona neden olan birçok bakteriyi öldürebilen bir madde saldığı bulunmuştur. Yapılan araştırmalar 1943'te soğutma tekniğiyle kültürden alınan suyun, penisilinin tedavide kullanılmasını ve sanayi ürünü olarak hazırlanmasını sağlamıştır. 1954'te mantar sadece ortamın yüzeyinde değil derinliğinde de yetiştirilmiş, bu da verimi artırmıştır. 1959'da Doyle ve Robinson bu 6 penisilanik asidi (A-6 PA) sanayi ürününe dönüştürmeyi başarmaları ile bu çekirdekten yararlanılarak, yarı sentetik türevler hazırlanabildiği gibi çekirdeğe yeni moleküller eklenerek sentetik penisilinler de üretilmeye başlanmıştır. Yüksek aktivite hızından ve fazla toksik olmayışından dolayı ilaç formunda üretilmeye başlanmasından itibaren oldukça popüler bir hale gelmiştir. Bir çok hastalığı tedavi ettiğinden, en çok tercih edilen antibiyotiktir. Penisilinlerin genel yapısı Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Penisilinin genel yapısı.

Molekülünün antibakteriyel etkinlikten sorumlu çekirdek kısmında β -laktam halkası içeren antibiyotiklere β -laktam antibiyotikler denmektedir. Penisilinler de bu grubun en önemli üyesidir. Bütün penisilinler Thiazolidine halkası, bağlı β -laktam halkası ve yan zincir olmak üzere üç temel kimyasal bileşik ihtiva ederler. Bütün penisilinler amino 6 penisilanik asit (A-6 PA) türevidir. Bu çekirdekten yararlanılarak, yarı sentetik türevler hazırlanabileceği gibi çekirdeğe yeni moleküller eklenerek sentetik penisilinler de yapılabilir; bu yöntemle hazırlanan yüz kadar penisilin türevinin ancak bazıları tedavide kullanılır. Amoksisilin, Ampisilin, Prokain penisilin ve Penisilin G, en sık kullanılan penisilin türleri arasındadır. Penisiline karşı dirençli olan bakterilerdeki direnci ortadan kaldırmak için bazı kimyasal maddelerle kombine edilmiş formları son yıllarda daha çok kullanılmaktadır.

2.2.4.1 G Grubu Penisilinler (Benzil Penisilin Tipi)

Bu bileşikler Gram (+) ve yüksek dozda Gram (-) bakterilere karşı etkilidir. Asit ortam içerisinde penisilinaz etkisiyle bozunmaya uğrarlar. Çeşitli aminlerle birlikte olurlarsa G penisilinleri, Prokain penisilinde olduğu gibi aktif maddesini yavaş yavaş salarlar. Bu tür bir penisilinle bir penisilin tuzunun karıştırılması sonucu bipenisilin elde edilir.

2.2.4.2 V Grubu Penisilinler (Fenoksi-Metil Penisilin Tipi)

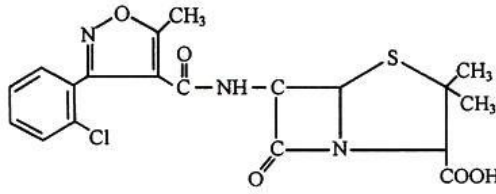
Daha çok gram (+) bakterilere karşı etkilidir, ağızdan alınabilir. Bu gruptaki penisilinler penisilinaz etkisine karşı duyarlıdır.

2.2.4.3 M Grubu Penisilinler (Metisilin Tipi)

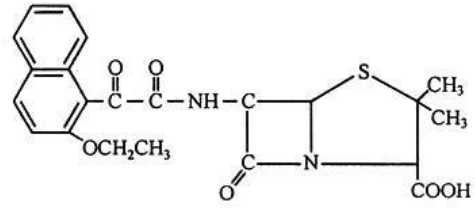
Penisilinaza dayanıklıdır, ağızdan alındığında etki göstermez, ama aynı gruptan olan İzoksazolil penisilin ile komprime olarak verilebilir.

2.2.4.4 A Grubu Penisilinler (Ampisilin Tipi)

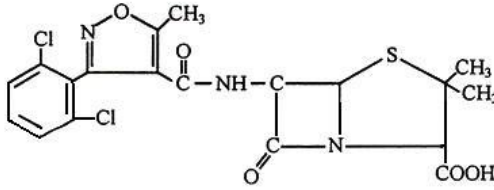
Gram (+) ve Gram (-) bakterilere karşı etkilidir, damar veya ağızdan verilebilir, penisilinaz etkisine karşı duyarlıdır.



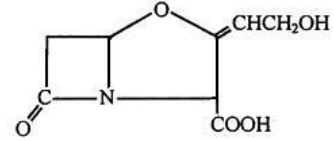
Cloxacillin



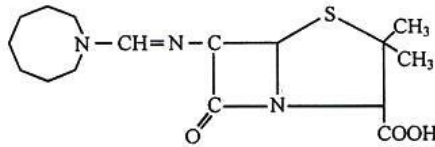
Nafcillin



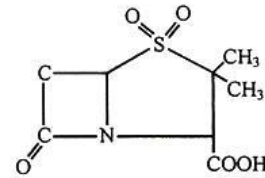
Dicloxacillin



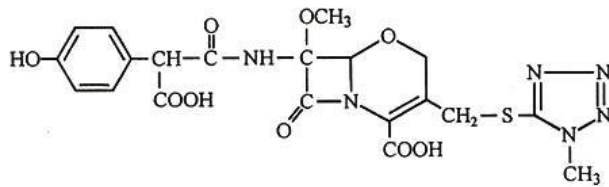
Clavulanic acid



Mecillinam

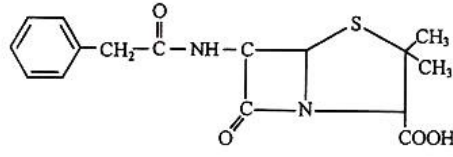


Sulbactam

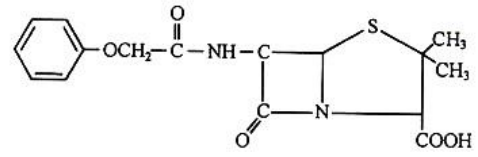


Moxalactam

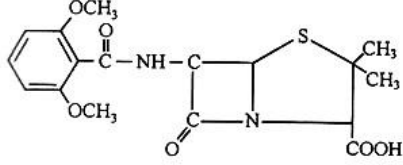
Şekil 2.2. Penisilinlerin Kimyasal Yapıları (Nikolaos, A. Botsoglou ve Dimitrios J., 2001).



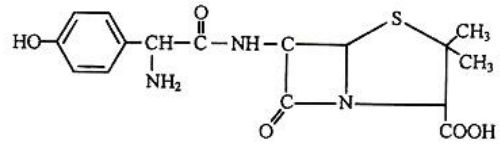
Benzylpenicillin



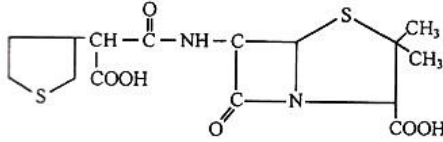
Phenoxymethylpenicillin



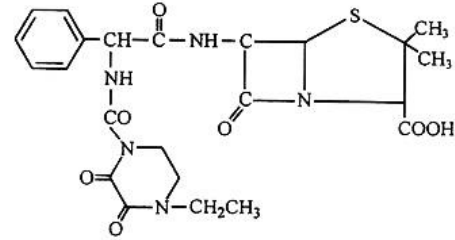
Methicillin



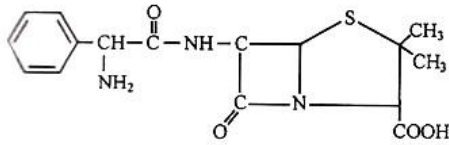
Amoxicillin



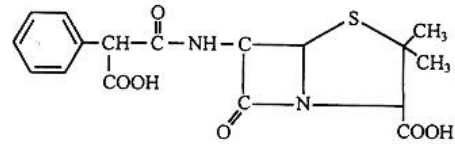
Ticarcillin



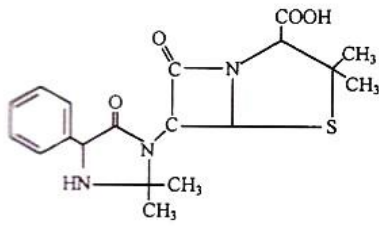
Piperacillin



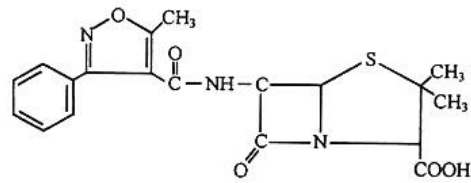
Ampicillin



Carbenicillin



Hetacillin



Oxacillin

Şekil 2.2 Penisilinlerin Kimyasal Yapıları (devamı) (Nikolaos, A. Botsoglou ve Dimitrios J., 2001).

2.2.5 Penisilinlerin Bakterisit Etkisi

Penisilinler hücre duvarı sentezini transpeptidasyon basamağında geri dönüşüz olarak inhibe ederler. Penisilinler, duyarlı bakterilerin murain'den oluşan hücre duvarını etkileyerek bakterisit etki gösterirler. Bakterisit etki mikropların çeperini

oluşturan mukopeptitlerin biyosentezinde rol oynayan enzim sistemlerinin işleme duruma getirilmesiyle gerçekleşir. Hücre çeperinde bulunan ve murein'i parçalama potansiyeli bulunan otolitik enzimleri baskı altında tutan inhibitör faktörleri inaktive ederek otolizle hücre duvarının erimesine neden olurlar. Penisilinler kandaki derişimleri az olduğunda bakteriyostatiktir ama derişimleri arttığında bakterisit olurlar ve bu etki mikrobun türüne ve kullanılan bileşige göre değişir.

2.3 İlaç Endüstrisi Atıksularının Arıtılabilirliği ve Toksisitesi

İlaç endüstrisinden kaynaklanan atıksular, organik madde bakımından oldukça yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Bu atıksularda bulunan kirleticiler çoğunlukla çözülmüş formda ve biyolojik arıtmaya karşı dirençlidir (EPA, 1991).

Bununla birlikte ilaç endüstrisinde, üretimde kullanılan çeşitli solventler ve geri kazanılamayan ve enzimatik açıdan oldukça aktif olan ürünlerin (antibiyotikler, vb.) toksisiteye neden olduğu gözlenmiştir. Toksik maddeler etkilerine göre spesifik ve narkotik olarak iki sınıfa ayrılır. Antibiyotik gibi spesifik maddeler mikroorganizmaların belli fonksiyonlarını inhibe ederken, kloroform gibi narkotik maddeler ise narkoz etkisi göstererek mikrobiyal fonksiyonlarda son derece ileri zararlara yol açar. Örneğin yapılan bir çalışmada, ilaç atıksularının aktif çamur ile biyolojik olarak arıtılabilirliği incelenmiş ancak atıksuyun sadece %30 oranında arıtılabildiği görülmüştür. Ayrışabilirliğin çok düşük oranda gerçekleşmesinin nedeni inhibisyon varlığı ile açıklanmıştır (Şahin, 1984). Diğer bir çalışmada ise genotoksik olarak kabul edilen, klinik açıdan önemli antibiyotiklerin biyolojik arıtılabilirliği ve toksisitelerinin giderimi, çevresel risk değerlendirmesinin ilk adımı olarak CBT (Closed Bottle Test) ve SOS kromozom testi kullanılarak araştırılmıştır (Kümmerer ve diğ., 2000). Bu çalışmada Metronidazol, Siprofloksasin ve Ofloksasin olmak üzere üç farklı maddenin toksik etkileri araştırılmıştır. Metronidazol'un toksik etkileri düşük konsantrasyonlarda alg ve Daphnia'lara karşı görülmektedir. Siprofloksasin'in aerobik Gram (-) ve Gram (+) bakterilere karşı etkili olduğu görülmüştür. Ofloksasin'in bazı Gram (-) bakterilere karşı etkisinin Siprofloksasin'e nazaran daha az olduğu saptanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda da, CBT içinde antibiyotiklerin biyolojik olarak ayrışmadığı ve bu sebeple genotoksisitelerinin elimine edilemediği görülmüştür. Çallı (1997) tarafından yapılan çalışmada kimyasal sentez ile üretim yapan bir ilaç endüstrisinde, yüksek toksisite değerleri

saptanmıştır. Ancak çalışmada önemli miktarda solvent içeren bu atıksulardaki toksisitenin anaerobik arıtım sisteminde bir problem yaratmadığı gözlenmiştir. Toksik maddelerin arıtma sistemi üzerindeki etkileri, arıtmayı gerçekleştiren mikroorganizma topluluğuna, toksik maddenin cinsine ve konsantrasyonuna, çamur yaşına, biyokütle konsantrasyonuna, toksik madde/biyokütle oranına, toksik maddeye maruz kalma süresine ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Mikroorganizmalar arasındaki yapısal farklılıklardan dolayı her mikroorganizma türü farklı toksik maddeler karşısında farklı tepkiler göstermektedir. Fakat genel olarak sistemdeki toksik madde/biyokütle oranı ne kadar küçükse, mikroorganizma o kadar az etkilenir. Bu etkileri azaltmak için toksik madde içeren atıksular sisteme seyreltilerek verilebilir. Fakat toksik bileşenlerin düşük konsantrasyonlarında bile biyolojik arıtma tesisi üzerine etkileri görülebilmektedir. Ayrıca biyokütlenin toksik maddeye maruz kalma süresinin kısılması tekrar eski haline dönmesini çabuklaştırır, fakat toksik maddenin hiçbir ayrışmaya uğramadan sistemden çıkmasına da neden olur (Gülmez, 1997). Dolayısıyla ilaç endüstrisi atıksuları ayrışmayan formda organik madde içeriği ve toksisitesinden dolayı yaygın olarak kullanılan biyolojik arıtma öncesi bir ön arıtma ihtiyacı duymaktadır. Bu sistemlere örnek olarak koagülasyon-flokülasyon, kimyasal oksidasyon ve alkali hidroliz verilebilmektedir (Samuk, 2002).

2.4 İlaç Endüstrisi Atıksularına Uygulanan Arıtma Yöntemleri

2.4.1 İlaç Endüstrisi Atıksularına Uygulanan Fizikokimyasal Ön Arıtım Prosesleri

İlaç atıksularının yapısında bulunan, biyolojik arıtıma dirençli ve toksik etki gösterebilecek bazı maddeleri ayrışabilir forma getirmek yada biyolojik sistem öncesi gidermek amacıyla fizikokimyasal prosesler birer ön arıtım mekanizması uygulanmaktadır.

Gürel ve diğerleri (1998) tarafından yapılan çalışmada kimyasal sentez ile üretim yapan bir ilaç endüstrisinde Mephenoxalone ve Omeprazol üretiminden kaynaklanan atıksulara biyolojik arıtma öncesi, organik madde giderimi için kimyasal oksidasyonun etkisi değerlendirilmiştir. Oksidan olarak NaOCl ve H₂O₂ kullanılmıştır. Kimyasal oksidasyon sonucu Mephenoxalone içeren atıksu numunesinde % 25, Omeprazol içeren atık su numunesinde ise % 30 oranında TOK

giderimi sağlanmıştır. Paracetamol ve n oksidasyona uğramış Omeprazol atıksularında biyolojik arıtma sonrası ulaşılan KOİ giderimi %80 olarak tespit edilmiş, fakat Mephenoxalone içeren numunenin oksidasyon sonrasında da biyolojik arıtmaya direnç gösterdiği görülmüştür.

Rabosky (1993) tarafından ilaç endüstrisi atıksuları üzerinde yapılan koagülasyon çalışmasında, üç farklı yaklaşım denenmiştir. Birinci yaklaşımda, zayıf anyonik, zayıf katyonik, orta katyonik ve kuvvetli katyonik polielektrolitler kullanılmış, aralarından en iyi verim zayıf anyonik polielektrolit ile sağlanmıştır.

İkinci yaklaşımda, alum ve kireç olmaksızın bir çok tipte polielektrolit kullanılmış, en iyi verimi zayıf katyonik polielektrolit göstermiştir. nc yaklaşımda ise kireç kullanılarak pH 7'ye çıkarılmış ve 1 mg/L'lik sabit konsantrasyonda polielektrolit kullanılarak en iyi verimi sağlayan optimum alum miktarı saptanmıştır. Burada en iyi verimin 15 mg/L'lik alum konsantrasyonunda sağlandığı görülmüştür.

Ternes ve diğerleri (2002) tarafından yapılan başka bir çalışmada da, seçilen ilaçların (Bezafibrat, Clofibril asit, Karbamazepin ve Diclorofenac) içme sularından arıtılması için laboratuvar ölçekli deneyler yürütülmüştür. Bir koagülan olan $FeCl_3$ 'n kullanıldığı jar testinde düşük adsorpsiyon özelliklerinden dolayı hiç bir ilacın giderimi sağlanamamıştır.

2.4.2 İlaç Endüstrisi Atıksularına Uygulanan Biyolojik Arıtma Prosesleri

Biyolojik arıtma ilaç endüstrisi atıksularında oldukça sık uygulanan bir yöntemdir. Oluşan atıksular diğer proses atıksularıyla birleştirilip genellikle biyolojik arıtma sistemine verilmektedirler (Rice, 1997). İlaç endüstrisi atıksularının arıtımı için genel arıtma sistemini; dengeleme, nötralizasyon, n çöktürme, biyolojik arıtma, son çöktürme ve aktif karbon adsorpsiyonu oluşurmaktadır. Bu endüstriden kaynaklanan atıksular genelde kesikli proseslerden oluşmakta ve kirlilik konsantrasyonu zaman içinde farklılık gösterdiği için öncelikle dengeleme havuzuna verilmektedir. Dengeleme havuzundan sonra, atıksu nötralizasyon tankına verilerek pH değerinin 6-9 olması sağlanmaktadır (Rabosky, 1993). Biyolojik arıtma olarak, anaerobik ve aerobik prosesler kullanılmakta fakat uygulamalarda aerobik arıtma yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.4.2.1 Anaerobik Prosesler

Sachs ve diğerleri (1978) çalışmalarında organik kimyasal sentez sonucu oluşan yüksek KOİ ve düşük AKM içeren bir ilaç endüstrisinin atıksularının anaerobik filtrelerde (reaktör hacmi = 18.69 L, T = 35 °C, hidrolik bekletme süresi = 36 sa.) arıtılabilirliğini incelemişlerdir. Başlangıçta 2000 mg/L metanol ile beslenen filtrelerdeki KOİ giderimi % 94 iken, metanolün yerine kademeli olarak artırılan ilaç atıksuyunun verilmesiyle verim düşmüş, 2000 mg/L'ye seyreltilmiş konsantrasyonlarda ilaç atıksuyu verilmesiyle verim % 70-80 olmuştur. Bu çalışmada kullanılan ilaç atıksuyunun, gerçekte arıtımın sağlandığı aerobik arıtma tesisiyle kıyaslandığında, anaerobik arıtmanın KOİ giderimi açısından % 33 daha etkili olduğu ve çıkış suyunda var olan koyu rengin büyük ölçüde giderildiği kanıtlanmıştır.

Seeler ve Jenneth (1978) tarafından yapılan çalışmada 1000 mg/L KOİ değerinde metanol ile besleme durumunda anaerobik filtrelerde % 90 KOİ giderimi sağlanırken, filtreler kademeli olarak kimyasal sentez ile üretim yapan ve atık akımının büyük kısmının solvent geri kazanma tesisinden kaynaklanan ilaç endüstrisi atıksuyu ile beslenmesi halinde KOİ giderim verimi % 50'ye düşmüştür.

Jennet ve Dennis (1975) çalışmalarında ilaç atıksularının 224-3250 g/m³·gün organik yükleme ile anaerobik filtreye verilmesi ile %94-98 KOİ giderimi sağlanmıştır. Çıkış suyundaki AKM konsantrasyonunun da oldukça düşük değerlere indiği görülmüştür. Gülmez (1997) tarafından yapılan çalışmada kimyasal sentezle üretim yapan bir ilaç endüstrisinden kaynaklanan ve giriş KOİ'si 1000 mg/L olan atıksuyun, havasız çamur yataklı reaktörde maya endüstrisi atıksuları ile ortak arıtılabilirliği incelenmiştir. İlaç endüstrisi atıksuları toksik etkiye sahip olduklarından, iki günlük havalandırma sonucunda kademeli olarak artan oranlarda maya endüstrisi atıksularına ilave edilmiştir. Bu çalışma ilaç endüstrisi atıksularının maya endüstrisi atıksuları ile ortak arıtılabileceğini ortaya koymuştur.

2.4.2.2 Aerobik Prosesler

Akgün (2001) tarafından yapılan çalışmada ilaç endüstrisi formülasyon alt kategorisinden kaynaklanan atıksuların biyolojik olarak arıtılabilirliği incelenmiştir. Direk biyolojik arıtmaya verilen atıksularda 0.22-0.69 g·KOİ/g·UAKM·gün arasında değişen F/M oranları için % 95 KOİ giderimi sağlanmıştır. Tablet atıksuyu basit

çöktürme sonrası biyolojik arıtmaya verildiğinde 0.1 - 0.30 g·KOİ/g·UAKM·gün arasında değişen F/M oranları için % 94'ün üzerinde KOİ giderimi sağlanmıştır.

Kabdaşlı (1999) çalışmasında, kimyasal sentez prosesinde Paracetamol, Omeprazol ve Mephenoxalone olmak üzere üç farklı ilaç hammaddesinin üretiminden kaynaklanan atıksuların karakterizasyonunu gerçekleştirmiş ve laboratuvar ölçekli arıtılabilirlik çalışmalarını yürütmüştür. Deneysel çalışmalar sonucunda Paracetamol atıksuları biyolojik olarak kolay ayrışabilen yapı sergilemiştir. Buna karşılık ham Omeprazole atıksuları ancak kimyasal oksidasyon sonrası biyolojik arıtmaya verilerek verim elde edilmiştir. Paracetamol ve kimyasal oksidasyona uğramış Omeprazole atıksuları ayrı ayrı yada birleştirilip biyolojik arıtmaya verildiğinde 0.25-0.99 gr KOİ/gr UAKM'lik F/M oranlarında % 80 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Mephenoxalone inert bir yapı sergilediğinden biyolojik olarak arıtilamayacağı saptanmıştır.

Schlott ve diğerlerinin (1988) yaptığı çalışmada, çoğunluğu fermantasyon olmak üzere kimyasal sentezle üretim yapan bir ilaç endüstrisinden kaynaklanan atıksuların mevcut uzun havalandırmalı aktif çamur sistemine verilmeden önce düşük hızlı anaerobik sistemde ön arıtımı denenmiştir. Planlanan tesiste fermantasyon atıksuları, öncelikli olarak anaerobik tesise verilmekte ve daha sonra kimyasal sentez atıksuları ile birleştirilerek aerobik tesise verilmektedir. Aerobik tesisten çıkan atık ise çamur çürütme amacıyla anaerobik reaktöre verilmektedir. Bu sistemle % 79 KOİ, % 86 BOİ ve % 83 AKM giderimi sağlanmıştır.

2.5 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). Sözü edilen konvansiyonel sistemlere ek olarak uygulanan hava ile sıyırma, koagülasyon-flokülasyon veya adsorpsiyon gibi fiziko-kimyasal prosesler ise bazı kirleticilerin sadece atıksu ortamından giderimini sağlamakta fakat arıtımını gerçekleştirememektedir (Scott ve Ollis, 1995, Alvares ve diğ., 2001). Bu durum toksik ve/veya refrakter kirleticilerin arıtımında yeni yaklaşımların geliştirilmesine neden olmuştur (Prado ve Esplugas, 1998). Bu amaçla çeşitli

oksidanların birlikte kullanılarak yüksek reaktiviteye sahip hidroksil ($\bullet\text{OH}$) radikallerin oluşturulduğu ileri oksidasyon prosesleri (İOP), refrakter ve/veya toksik organik madde içeren atıksulara yaygın bir şekilde uygulanmaktadır (Langlais ve diğ., 1989; Bull ve Zeff, 1991; Alvares ve diğ., 2001). İOP’inde ortak ve temel özellik $\bullet\text{OH}$ radikalının üretilmesidir. Söz konusu $\bullet\text{OH}$ radikali biyolojik olarak bozunamayan birçok doğal ve sentetik organik bileşiği okside edebilen (Ghaly ve diğ., 2000) ve reaksiyonlarında seçici olmayan bir oksidandır (Buxton ve diğ., 1988). Tablo 2.2’de su ve atıksu arıtımında kullanılan çeşitli oksidanlar ve oksidasyon potansiyelleri sunulmuştur.

Tablo 2.2 Çeşitli Oksidanlara Ait Oksidasyon Potansiyelleri (EPA, 1991).

Oksidan	Oksidan potansiyeli (eV)
Flor (F_2)	3.20
$\bullet\text{OH}$	2.80
O_3	2.07
Hidrojen Peroksit (H_2O_2)	1.77
Permanganat iyonu (MnO_4^-)	1.68
Hipoklorik Asit (HOCl)	1.49
Klor (Cl_2)	1.36
Hipobromik Asit (HOBr)	1.33
Brom (Br_2)	1.07
Hipido Asit (HOCl)	0.99
Klordioksit (ClO_2)	0.65
İyot (I_2)	0.54
Oksijen (O_2)	0.40

$\bullet\text{OH}$ radikalının sahip olduğu yüksek oksidasyon kapasitesi (2.80 eV), İOP’ni refrakter ve toksik kirletici içeren endüstriyel atıksuların arıtılmasında potansiyel bir çözüm tekniği haline getirmiştir (Legrini ve diğ., 1993). İOP’nin optimizasyonunun sağlanarak konvansiyonel arıtma sistemleri içinde doğru noktada uygulanmaları sonucunda sistemin arıtma verimini iyileştirdikleri ve alıcı ortam su kalitesi standartlarının korunmasına önemli derecede katkıda bulundukları bilinmektedir.

Atıksuların arıtımında kullanılan İOP $\bullet$ OH radikalinin üretim şekline göre aşağıdaki gibi gruplandırılabilir:

1. Fotokimyasal Olmayan Homojen İOP

- O_3/OH^-
- O_3/H_2O_2
- $Fe(II)/H_2O_2$ (Fenton Reaksiyonu)
- $Fe(III)/H_2O_2$ (Fenton-benzeri Reaksiyonu)

2. Fotokimyasal Homojen İOP

- $O_3/UV-C$
- $H_2O_2/UV-C$
- $Fe(II)/H_2O_2/UV-C$ (Foto-Fenton Reaksiyonu)
- $Fe(III)/H_2O_2/UV-C$ (Foto-Fenton-benzeri Reaksiyonu)

3. Fotokimyasal Heterojen İOP

- $TiO_2/UV-A$
- $FeOOH/UV-A$

Fotokimyasal İOP UV-C veya UV-A desteğinde $\bullet$ OH radikalinin oluşturulmasına dayanır. Fotokimyasal/fotokatalitik İOP’nde reaksiyon ışık ile aktive edilirken fotokimyasal olmayan İOP için $\bullet$ OH radikalinin oluşumu bozunmayı teşvik edici katalizörler yardımıyla gerçekleştirilir.

2.6 Ozonlama Prosesi ve Kullanım Alanları

2.6.1 Ozonun Özellikleri

Normal basınç ve sıcaklıkta gaz halinde olan ozon, oksijenin bir allotropudur. Son derece karakteristik kokusuna karşın renksiz bir gaz olan ozonun yoğunluğu standart koşullar altında 2.13 g/L, çözünürlüğü ise 0 °C için 1.13 g/L’dir. Teorik olarak 20 °C’de, 1 litrede 570 mg ozon çözdürmek mümkündür. Ancak ozon pratikte suda az çözünen bir maddedir. Ozonun çözünürlüğü, büyük ölçüde sıcaklığa ve ozonun kısmi basıncına bağlıdır. pH ve iyonik kuvvet ozonun suda çözünürlüğünü etkileyen diğer iki parametredir. pH arttıkça suda çözülmüş ozon konsantrasyonu da azalmaktadır, çünkü ortamdaki hidroksil iyonları ozonun bozunmasına sebep olmaktadır. Sıcaklık ve pH’ta olduğu gibi, iyonik kuvvet arttıkça ozonun sudaki çözünürlüğü azalmaktadır. Örnek olarak 25 °C’da ve iyonik kuvveti 0.7 olan bir suya

(deniz suyuna yakın) ozon transferi, tatlı suya olan ozon transferinde % 30 kat daha azdır (Sotelo ve diğ., 1989). Ozonun çözünürlüğünü etkileyen diğer bir parametre de ozonun suya transfer şekli ile suyla olan temasını sağlayan karıştırma şeklidir. Ozon-hava veya ozon-oksijen karışımının suya transferi ince kabarcıklar sağlanarak olursa ozonun sudaki çözünme derecesi de artmaktadır (Sotelo ve diğ., 1989). Bu nedenle ozonun çözünürlüğünün artırılmasında sıcaklığı düşürmek, besleme gazındaki ozon konsantrasyonunu ve hava basıncını artırmak, etkin hava karışımı/dağıtımını sağlamak ve temas süresini artırmak gibi yöntemlerden faydalanılmaktadır. Çözünürlüğün, ozon dozu ve karıştırma hızının artırılması ile arttığı, sıcaklık ve pH'ın artması ile azaldığı görülmüştür (Sotelo ve diğ., 1989).

Oksidasyon gücü çoğu element ve bileşiği uygun reaksiyon koşulları altında en yüksek oksidasyon kademesine çıkartmaya yeterlidir. Oksidasyon potansiyeli oldukça yüksek olan (2.09 eV) ozon, bu özelliğinden dolayı içme suyu ve atıksu arıtımında önemli bir yer tutmaktadır.

Ozonun karasız bir madde olması nedeniyle taşınması ve depolanması mümkün olmamaktadır, bu yüzden ozonun kullanılacağı yerde ve anda üretilmesi gerekmektedir. Ozonun üretim yöntemleri arasında termal üretim, fotokimyasal üretim, suyun elektroliz ile üretim, termonükleer üretim ve oksijenin üzerine durgun elektrik deşarjı ile ozon üretimi sayılabilir. Elektrik deşarjı ile üretim yüksek miktarda ozon üretim için diğer yöntemlerine göre ekonomik olması nedeniyle endüstriyel atıksu arıtımında yapılan uygulamalarda en çok kullanılan yöntemdir

2.6.2 Ozonun Bozunması

Suda çözünen ve sıvı faza transfer olan ozon, sıvı fazdaki bileşenlerle direkt olarak tepkimeye girebildiği gibi, reaksiyon koşullarına bağlı olarak hızlı bir şekilde ikincil oksidanlara bozunabilir. Söz konusu ikincil oksidanlar arasında en önemlisi hidroksil radikalidir ($\bullet\text{OH}$). Ozonür radikali ($\bullet\text{O}_3^-$), HO_3 , HO_4 ve süperoksitin (O_2^-) elde edilmesi yoluyla ozonun bozunması sonucunda $\bullet\text{OH}$ radikalleri üretilmektedir. Ozonun bozunma kinetiğine ait yapılan çalışmalar sonunda, bozunma hızının sıcaklık, reaksiyon pH'ı, çözünmüş organik konsantrasyonu ve inorganik bileşenlerin kompleks bir fonksiyonu olduğu kanıtlanmıştır (Hoigné ve Bader, 1976). Bunun yanında zincirleme gerçekleşen bozunma reaksiyonlarının başlaması, ilerlemesi veya durdurulmasında OH^- iyonu konsantrasyonuna ek olarak birçok bileşen söz konusu

olabilir (Staehelin ve Hoigné, 1982). Doğal sulardaki bazı maddeler başlatıcı (HO_2^- , Fe (II) , $\bullet\text{OH}$ gibi), bazı maddeler destekleyici (birincil alkoller, ozon gibi), bazı maddeler ise engelleyici (karbonat, bikarbonat, üçüncül alkoller gibi) işlevi görmektedir.

Başlatıcı özellik taşıyan bileşenler, bir ozon molekülünden süperoksit iyonu $\text{O}_2^{\cdot-}$ 'nin oluşumuna bu sayede bozunmanın başlamasına sebep olan bileşikleridir. Bu grupta inorganik (hidroksit $[\text{OH}^-]$, hidroperoksit $[\text{HO}_2^-]$ anyonları ve bazı katyonlar gibi) ve organik (glikosilik asit, formik asit ve humik bileşenler gibi) bileşenler yer alır. Serbest radikal reaksiyonlarını teşvik eden moleküller ise, hidroksil radikallerinden tekrar $\text{O}_2^{\cdot-}$ süperoksit anyonunu oluşturabilen organik ve inorganik moleküllerdir. $\text{O}_2^{\cdot-}$ ile ozonun reaksiyon hızı sudaki diğer çözülmüş bileşenlerle karşılaştırıldığında çok yüksektir. Diğer teşvik ediciler arasında aril grupları, formik asit, glikosilik asit, primer alkoller ve humik asitler gibi organikler sayılabilir.

Bozunma reaksiyonları sırasında meydana gelen $\bullet\text{OH}$ radikallerinin su içerisindeki yarı ömürleri ortamda bulunan radikal tutucuları ve çok reaktif olan bu radikal ile reaksiyona girerek onun hedef bileşik dışında harcanmasına neden olan tüm diğer organikler tarafından etkilenir. Radikal tutucu olarak adlandırılan bu bileşikler, süperoksit anyonunu ($\text{O}_2^{\cdot-}$) tekrar oluşturmada $\bullet\text{OH}$ radikallerini tüketerek bozunma reaksiyonlarının devam etmesine engel olurlar. Radikal oluşumunu engelleyen bileşikler arasında en çok bilinenlerden olan bikarbonat (HCO_3^-) ve karbonat (CO_3^{2-}) iyonları ile alkil grupları, üçüncü dereceden alkoller ve humik bileşenler sayılabilir.

2.6.2.1 Ozon Bozunmasına pH'ın Etkisi

Ozonun suda bozunma prosesinin başlamasındaki temel faktör hidroksit (OH^-) iyonudur (Glaze ve diğ., 1987). Ozon asidik pH'larda daha kararlı iken OH^- 'in varlığında katalitik bir bozunmaya maruz kalmaktadır. Bu nedenle alkali koşullar altında ozonun yarılanma süresi oldukça kısalmakta, sudaki ozonun bozunma hızı, artan $[\text{OH}^-]$ ile birlikte yükselmektedir. Ortamda aşırı miktarda radikal tutucu bulunması durumunda ozon bozunması aşağıdaki birinci dereceden kinetik eşitliğe uyar :

$$-d[\text{O}_3]/dt = k' \cdot [\text{O}_3] \quad (2.1)$$

denklem entegre edilirse;

$$-\ln ([O_3]/[O_3]_0) = k' \cdot t \quad \text{elde edilir.} \quad (2.2)$$

Burada ;

$[O_3]$: Ozon konsantrasyonu (mol/L),

$[O_3]_0$: İlk ozon konsantrasyonu (mol/L),

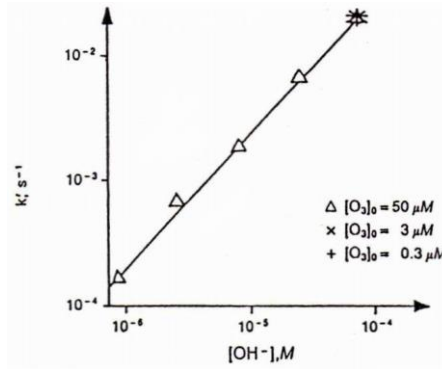
k' : Ozon bozunmasına ait kinetik hız sabiti (zaman⁻¹)

t : Zaman olarak ifade edilir.

Eşitlikteki k' , pH'a bağlı olarak değişen birinci dereceden hız sabitidir. k' sabiti pH'ın doğrusal bir fonksiyonudur ve pH ile k' arasındaki bu ilişki ozon bozunmasının hem $[O_3]$ hem de $[OH^-]$ konsantrasyonlarına bağlı olduğunu gösterir (Staehelin ve Hoigné, 1982). Ozonun bozunma hızı, ozon ve hidroksil iyonu açısından değerlendirildiğinde ($k = k'/[OH^-]$ olmak üzere) aşağıdaki birinci dereceden kinetik bağıntı yazılabilir,

$$-d[O_3]/dt = k [O_3] \cdot [OH^-] \quad (2.3)$$

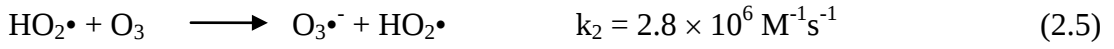
Şekil 2.3'te k' ve pH arasındaki ilişki gösterilmiştir.



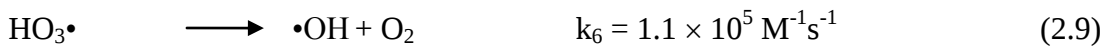
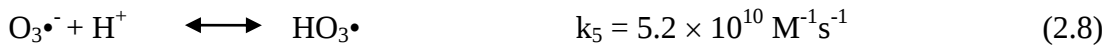
Şekil 2.3. Birinci Dereceden Kinetik Hız Sabitinin pH İle Değişimi (Staehelin ve Hoigné, 1982)

k' sabitinin OH^- konsantrasyonuna bağlı olarak artması reaksiyon pH'ının artması ile ozon bozunmasının hızlandığını göstermektedir. Genel olarak bozunma mekanizması radikal oluşumunu içeren zincirleme tepkimelerin bütününden meydana gelir. Her bir reaksiyon adımı birbirinden farklı kinetiklere uygun olarak işler (Staehelin ve Hoigné, 1985). Ozonun pH'a bağlı olarak bozunmasına ait Hoigné, Staehelin ve Bader Mekanizması olarak isimlendirilen temel reaksiyon adımları ve bu kinetik hız sabitleri aşağıda sunulmuştur :

Başlama Adımları :



İlerleme Adımları :



Ozonun OH^- ile bozunmasına ait net denklem aşağıdaki gibidir :



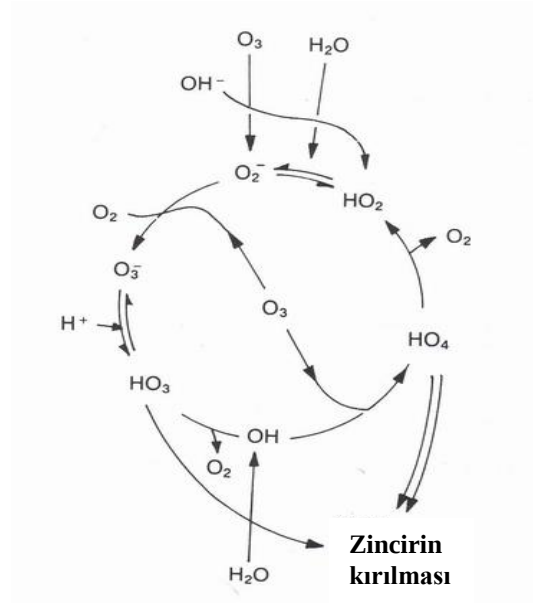
Yukarıdaki reaksiyonlar $\bullet\text{OH}$ radikalinin tekrar ozon bozunmasına katılması ile aşağıdaki gibi devam eder :



Sonlanma adımları :



($\text{HO}_2\bullet$: Hidroperoksit radikali, $\text{O}_2\bullet^-$: Süperoksit Radikali, $\text{O}_3\bullet^-$: Ozonür Radikali)



Şekil 2.4. O₃ Bozunma Reaksiyonuna Ait Şematik Gösterim

Zincir bozunması mekanizmasının en belirgin özelliği, ikincil oksidanlar arasında, oksidasyon potansiyeli en yüksek olan hidroksil radikalının ($\bullet\text{OH}$) oluşumudur. Başlangıç reaksiyonlarında üretilen $\text{O}_2\bullet^-$, $\text{O}_3\bullet^-$, $\bullet\text{OH}$ ve $\text{HO}_2\bullet^-$ gibi radikaller tekrar tekrar reaksiyona girerek ozonun bozunma prosesleri için sürekli yeni zincir oluşumunu sağlamaktadırlar. $\bullet\text{OH}$ moleküler ozon ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek ozonun oto katalitik olarak bozunmasını artırır. Saf suda bu zincir reaksiyon çok uzun olup tek bir başlangıç reaksiyonu ile yüzlerce O_3 molekülü bozunabilmektedir. Doğal sulardaki ozonun bozunma mekanizmaları, saf sudakilere oranla daha karmaşık yapıdadır.

Ozon ile oksidasyonda en önemli girişim karbonat ve bikarbonat iyonlarının $\text{OH}\bullet$ radikali ile meydana gelen ve ozon tüketimine sebep olan reaksiyonlarıdır. Oluşan $\text{HCO}_3\bullet$ ve $\text{CO}_3\bullet^-$ radikalleri organiklerle reaksiyon vermezler. Bu reaksiyonlar karbonat iyonlarının OH radikaline elektron transferi doğrultusunda oluşur (Adams ve diğ., 1965). Karbonat ve bikarbonatın ortamda bulunması durumunda $\text{OH}\bullet$ radikali ile gerçekleştirdikleri reaksiyonlar aşağıdaki eşitliklerle belirlenmiştir (Dore, 1985; von Sonntag ve diğ., 1997):

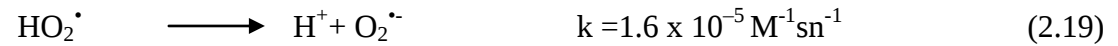
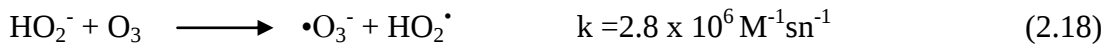


Karbonat ve bikarbonat radikalleri reaktif yapıda olmadıklarından ozonun bozunma zincir reaksiyonları devam etmemekte ve yüksek alkaliniteye sahip sularda fazla miktarda ozon daha uzun süre ortamda kalmaktadır. Dezenfeksiyon amaçlı ozon kullanımında bu özellik önem taşımaktadır. OH• radikali yakalayan karbonat türlerinin aktivitesi pH değerinin artması ile artmaktadır (Elovitz ve diğ., 2000). Bunun sebebi ise karbonatın bikarbonata göre 20-30 kat daha aktif bir radikal tutucusu olmasından kaynaklanır. Bikarbonat iyonu genellikle pH = 8, karbonat iyonu ise pH = 10-11 değerlerinde etkili olmaktadır. Bu yüzden alkalitenin yüksek olduğu sularda ozonlama prosesi pH = 7 - 10 aralığında uygulanmalıdır.

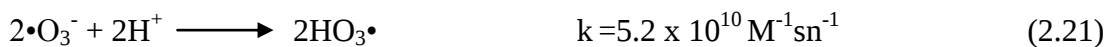
2.6.2.2 Ozonun Bozunmasına H₂O₂ Etkisi

Ozonun bozunmasına etki eden bir diğer parametre de ortamda hidrojen peroksit (H₂O₂) bulunmasıdır (Glaze, ve diğ.,1982; Staehelin ve Hoigné, 1982). Ozon bozunmasına ilişkin yapılan çalışmalar çözeltiye yapılacak olan milimolar mertebesinde hidrojen peroksit ilavesinin, ozonun güçlü bir oksidan olan hidroksil radikaline (•OH) bozunmasını tetikleyen bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Zayıf bir asit olan H₂O₂ suda kısmi olarak çözünerek hidroperoksit iyonuna (HO₂•) dönüşür. H₂O₂ ozonla oldukça yavaş reaksiyon verirler ancak HO₂• iyonu oldukça reaktiftir. Ozonla reaksiyonları sonucunda •OH radikali oluşur. Ozonun H₂O₂ ile bozunma reaksiyona ait denklemler aşağıda sunulmuştur :

Başlama Adımları :



İlerleme Adımları :



Ozonun H₂O₂ ile bozunmasına ait net denklem aşağıdaki gibidir :



Oluşan •OH ve •O₂⁻ iyonu ozonun bozunma reaksiyonlarına 2.7 nolu adımdan itibaren katılarak daha fazla •OH radikalinin oluşumuna yardımcı olur. Ozonun hidrojen peroksitle gerçekleştirdiği reaksiyonun hızı, hidrojen peroksit konsantrasyonu ile doğrudan ilişkilidir. Reaksiyonun hızı HO₂⁻ iyonları ile OH⁻ iyonlarından daha fazla artırılabilir (Staehelin ve Hoigné ,1982).

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = k'' \cdot [O_3] \cdot [HO_2^-] \quad (2.24)$$

Burada;

[O₃] : Ozon konsantrasyonu (mol/L),

[HO₂⁻] : Hidroperoksit iyonu konsantrasyonu (mol/L),

k'' : Ozonun H₂O₂ ile bozunmasına ait kinetik hız sabitidir (5.5±1.0x10⁶ L/M·s)

Bu hız sabiti OH⁻ veya diğer reaktif anyonlarla karşılaştırıldığında oldukça büyüktür. Bu sebeple ortama H₂O₂ eklenmesi durumunda, elde edilen radikal üretimi, OH⁻ iyonları ile elde edilene göre 40.000 kat hızlı olmaktadır (Staehelin ve Hoigné, 1982). Reaksiyon sırasında ozon konsantrasyonunun yanı sıra hidrojen peroksit konsantrasyonu da ölçülmektedir. Oksidasyon işleminin başlangıcında dozlanan hidrojen peroksitin tamamının tüketilmesi tehlikesi vardır; böyle bir durumda, hidrojen peroksit tüketiminin ardından sadece aktive edilmemiş ozona ilişkin tepkimeler gerçekleşmektedir.

O₃/H₂O₂ prosesinin performansı [O₃] : [H₂O₂] oranına bağlıdır. 3.20 nolu O₃/H₂O₂ net denkleminde de görüleceği üzere uygulamalardaki stokiometrik dozlama için [O₃] : [H₂O₂] oranı 2 : 1 şeklindedir. (Beltran ve diğ., 1998; Paillard ve diğ., 1988; Glaze ve Kang, 1989). pH <12 iken H₂O₂ konsantrasyonunun 10⁻⁷ moların üzerinde olması, HO₂⁻'nin ozon bozunmasında hidroksil iyonuna göre daha etkili olmasına neden olur (Staehelin ve Hoigné, 1982). Kullanılan optimum oran proses şartlarına bağlı olmakla birlikte (Glaze ve diğ., 1987) literatürlerde 0.5 - 1.1 mol H₂O₂ / mol O₃ aralığında verilmektedir (Jekel, 1997).

2.6.2.3 Ozon Bozunmasına UV-C Etkisi

UV ışıması da moleküler ozonun bozunmasını tetikleyerek büyük oranda $\bullet\text{OH}$ üretimi sağlar. (Chen ve diğ., 2002) Gaz fazında ve sulu çözeltide ozon, UV radyasyonunu absorblar. Maksimum absorpsiyon 253.7 nm'de gerçekleşir. Molar absorpsiyon katsayısı ϵ_{O_3} , 254 nm'de $2900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ seviyesindedir. Su buharı ile zenginleştirilmiş gaz fazında fotoliz mekanizması sonucu bir oksijen molekülü ile bir oksijen atomu serbest hale geçer. Oksijen atomu su ile reaksiyona girerek hidroksil radikalini oluşturur.



Bu yol ile oluşmuş hidrojen peroksit ya fotolize uğrar yada ozon ile parçalanır (Glaze ve diğ., 1988) :



ya da



UV, pH'a bağlı olarak ozon tüketim hızını azaltıp artırmaktadır. Suyun pH'ı arttıkça UV'nin etkisi azalmaktadır. Asidik şartlarda ozonun bozunmasına esas katkı UV fotolizidir, çünkü pH=2'de UV ışığı olmadan ozonun bozunması minimum seviyededir. Bazik şartlardaki çözeltide ozonun bozunması ise hidroksil iyonu katkısıyla olmaktadır. UV'nin yoğunluğunun artırılması da ozon bozunma hızını artırmaktadır. Ku ve diğerleri (1996), pH'ın 2-10 değerleri arasında ozonun UV ile bozunmasını aşağıdaki gibi açıklamışlardır:

$$-d[\text{O}_3]/dt = 23.47 \cdot [\text{O}_3]^{1.5} \cdot [\text{OH}^-]^{0.395} + 0.1414 [\text{O}_3]^{1.5} \cdot [\text{OH}^-]^{0.064} \cdot (I^*)^{0.9} \quad (2.31)$$

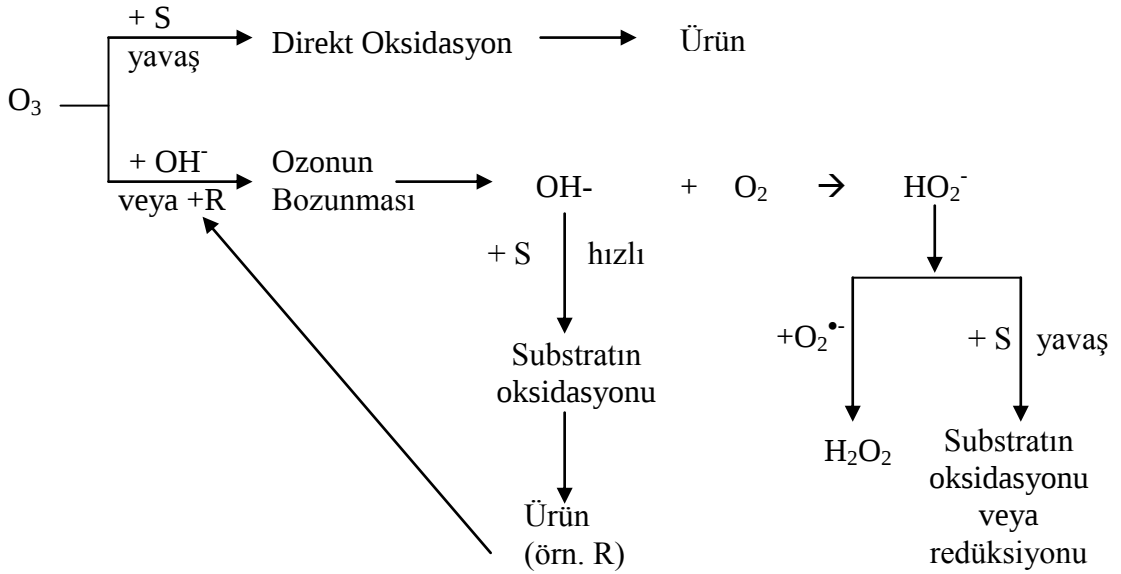
$[\text{O}_3]$: Ozon konsantrasyonu (mol/L),

$[\text{OH}^-]$: Hidroksil iyonu konsantrasyonu (mol/L)

(I*) : Işık akısı (foton/zaman veya Einstein/zaman) olarak ifade edilir.

2.6.3 Ozonun Oksidasyon Mekanizmaları

Ozonun suya transfer edilmesiyle, pH ve uygulanan atıksuyun bileşimine göre “moleküler ozon oksidasyonu ” ve “oluşan serbest radikaller ile oksidasyon” olmak üzere birbirinden oldukça farklı iki temel oksidasyon mekanizması işlemeye başlar (Hoigné ve Bader 1976).



Şekil 2.5. Substratın (S) Ozon ve Bozunma Ürünleri ile Reaksiyonları (Hoigné ve Bader, 1976).

2.6.3.1 Moleküler Ozon Oksidasyonu

Moleküler ozon ile oksidasyon pH değerinin düşük aralıkta olduğu durumlarda gerçekleşen bir reaksiyondur. Asidik koşullarda veya çözeltinin O_3 molekülleri ile hızlı reaksiyona girebilmesi durumunda substrat direkt olarak moleküler ozon ile reaksiyona girer. Doğrudan reaksiyonlar, substrat konsantrasyonuna bağlı, nispeten yavaş yürüyen ve dakika bazında sonuçlanan reaksiyonlardır. Dezenfeksiyon ve demir-mangan oksidasyonu reaksiyonları bu tip tepkimelere örnek verilebilir. Yüksek seçiciliğin esas olduğu bu reaksiyonlarda ozon sadece belli yapılarla reaksiyona girmektedir. Söz konusu yapılar arasında çift bağa sahip hidrokarbonlar gibi elektron yoğunluğu yüksek yapılar bulunmaktadır. Bu tip yapılar, moleküler ozonla kolayca ayrışma özelliğine sahiptirler. Ozon genelde organik bileşiklere karşı fazla reaktif değildir; bu bileşiklerin alkenler, asetilenler, aromatikler, tiyosülfatlar

gibi doymamış bağlantılarının bulunması gerekmektedir. Doymamış organik bileşikler, kromoforik organik sistemler veya amino bileşikleri O₃ molekülü ile direkt reaksiyona girebilirler. Aromatik bileşiklerin ise fenoller, aromatik esterler vb. aracılığıyla aktive edilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Ozon, aralarında kloroformun da bulunduğu çoğu alifatik organik halidlerle oldukça zayıf bir tepkime vermekte, aldehitler veya ketonlar gibi kolay oksitlenebilir gruplar içermeyen alifatik bileşiklerle de tepkimeye girmemektedir. Moleküler ozonun doğrudan reaksiyonları için geçerli olan ikinci dereceden kinetik hız sabitleri 10⁻³-10⁹ M⁻¹ sn⁻¹ aralığında değişmektedir (Hoigné ve Bader, 1983). Hız sabitlerinin geniş aralığından da anlaşılacağı gibi doğrudan reaksiyon esnasında ozon, atıksu içerisindeki maddeleri değişik hızlarda oksitlemektedirler; bu farklılık ozon kullanımı bakımından da büyük bir önem taşımaktadır.

2.6.3.2 Radikaller İle Oksidasyon

Ozonun bozunması sırasında oluşan serbest radikallerin sudaki çözünmüş maddelerle olan reaksiyonu, ozonun dolaylı reaksiyonu olarak adlandırılır. Ozonun suda yukarıda anlatıldığı etkilere bağlı olarak bozunması sonucu moleküler ozon serbest radikallere (•OH, H₂O• gibi) bozunur ve böylece ortamdaki •OH radikali konsantrasyonu artar. •OH radikallerinin oluşmasıyla daha az seçici ve hızlı olan oksidasyon tepkimeleri meydana gelir. Bozunma sonucu meydana gelen •OH radikali ise, neredeyse tüm organik maddelerle aynı hızla tepkimeye girebilen çok reaktif bir oksidandır. (Glaze, 1986). Su ve atıksu arıtımında kullanılan oksidanlar arasında en yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olan •OH radikali (2.80) saldıracağı fonksiyonel grupların türleri arasında fark gözetmemektedir (Glaze, 1986). •OH radikalının gerçekleştirdiği reaksiyonlar seçici değildir. Bu tepkimeler mikrosaniyeler mertebesinde meydana gelmektedir. •OH'ın organik bileşiklerle verdiği tepkimelerin kinetik hız sabitleri 10⁸-10¹⁰ M⁻¹ sn⁻¹ arasında değişmektedir (Buxton ve diğ., 1988).

Bazı organikler ile O₃ ve •OH ile reaksiyonlarına ait kinetik hız sabitleri karşılaştırmalı olarak Tablo 2.3.'te verilmiştir.

Tablo 2.3 Çeşitli Organiklerin O₃ ve •OH ile Reaksiyon Hız Sabitleri (Calgon Carbon Oxidation Technologies, 1996).

Bileşik	k _{O₃} (M ⁻¹ sn ⁻¹)	k _{•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

2.6.4 Ozonun Kullanım Alanları

Ozon biyosit olarak, klasik bir oksidan olarak, daha sonraki proses performansının iyileştirilmesi amacıyla ön arıtım yada deşarj standartlarının sağlanabilmesi amacıyla son kademe arıtım olarak kullanılır. Ozonun su ve atıksu arıtımındaki başlıca kullanım amaçları aşağıdaki gibi sıralanabilir :

1. Dezenfeksiyon ve alg kontrolü
2. Demir ve mangan gibi inorganik kirleticilerin oksidasyonu
3. Tat ve koku veren bileşikler, fenollü kirleticiler ve pestisitler gibi organik mikrokirleticilerin oksidasyonu
4. Renk giderimi
5. Organik maddelerin biyolojik arıtılabilirliğinin artırılması
6. Trihalometan (THM) ve Toplam organik halid (TOX) oluşum potansiyellerinin ve klor ihtiyacının ortadan kaldırılması
7. Flok oluşturmaya yardımcı olarak doğal organiklerin oksidasyonu ve koagülasyonun prosesinin iyileştirilmesi

2.6.5 Endüstriyel Atıksu Arıtımında Ozon Uygulaması

Ozonun yüksek aktivitesi, su ortamındaki pek çok kirleticinin başarıyla oksidasyonuna imkan verir. Bu özelliği ile ozonlama, atıksu arıtımında tercih edilen bir uygulamadır (Ghaly ve diğ., 2000). Atıksu arıtımında ozon genel olarak, biyolojik veya fiziko-kimyasal arıtmadan geçirilmiş atıksuların kimyasal oksidasyonunda kullanılmaktadır. Kimyasal bileşikler, genelde ozonla tepkime aracılığıyla daha polar hale gelmektedir (Gulyas ve diğ., 1995). Atıksuların ozonla

arıtımında atıksu bileşenlerinin konsantrasyon ve özelliklerinin ozonlamaya olan eğilimleri ozonlama verimini direkt olarak etkiler. Atığın özellikleri nedeniyle her atık için ozon uygulama oranı ve temas süresinin saptanması gereklidir. Bu değerler ozon atıksu reaktörünün verimi ve kimyasal oksidasyon süresi için gereklidir. Arıtılmış sulara ozonlama işleminin uygulanması durumunda, inorganik ve organik içeriklerin oksidasyonunu yanı sıra koku ve renge neden olan maddelerin eliminasyonu da mümkün olmaktadır. Ozon, çok sayıda renkli atıksuyun rengini giderebilmektedir; bu olay, ozonun atıksu üzerindeki en belirgin etkilerinden birisidir (Schönberger, 1994). Ozonla arıtım sonrası UV absorpsiyonu, belirgin bir şekilde gerilemektedir. Dolayısıyla 250-300 nm aralığındaki dalgaboyunda spektral absorpsiyonda çok büyük bir düşüş görülmektedir. Bu aralıkta ozonun saldırısına uğrayan ve parçalanabilen —C=C— çift bağları, diğer bir deyişle aromatik sistemler yer almaktadır. Öncelikle çift bağlı sistemlerin saldırıya uğraması, yani ozonun seçici saldırısı, ozonun renk giderimindeki etkisinin nedenini açıklamaktadır. Atıksu arıtımında ozon kullanımının en belirgin avantajları, aşağıda sıralanmaktadır:

1. Ozonun zararlı atıkların arıtımında etkilidir. Suya renk, koku, tat veren maddelerle; demir ve mangan içerikleriyle; siyanürler ve fenoller gibi zehirli bileşiklerin çoğuyla reaksiyona girmektedir.
2. Düşük konsantrasyonlarda okside olabilen maddeleri içeren atıksular için ozonlama uygundur. Böyle seyreltik suların solvent ekstraksiyonu veya çökelme gibi giderim prosesleriyle arıtılması güçtür.
3. Ozon, su arıtımında kullanılan diğer kimyasal maddelere göre yüksek reaktiviteye ve oksitleme gücüne sahiptir. Atıksu arıtımında kullanılan diğer oksidanlara oranla ozonun organik ve inorganik kirleticilerle gerçekleştirdiği oksidasyon-bozunma reaksiyonları, çok daha hızlıdır.
4. Ozonun dezenfektan özelliği diğer dezenfektanlara göre çok daha iyidir. Dezenfektan olarak kullanımı halinde ozon, suyun pH değerinden ve amonyakın varlığından etkilenmemektedir; ozon bu özelliği yüzünden klora üstünlük sağlamaktadır. Biyolojik arıtmadan geçmiş atıksuların ozonla dezenfeksiyonu halinde, mikroorganizma sayısında 100 – 1000 kat azalma gözlenmektedir.
5. Ozon aracılığıyla suda bulunan çoğu organik ve inorganik kirleticiler, zararsız bileşiklere veya maddelere dönüştürülmektedir. Söz konusu

bileşikler veya maddeler çöktürme, filtrasyon, biyolojik prosesler gibi konvansiyonel yöntemlerin uygulanması sonucunda rahatlıkla giderilmektedir.

6. Ozonla arıtım, koloidal bulanıklığın azaltılmasına veya tümüyle giderilmesine olanak tanımaktadır. Ozon, kuvvetli bir flokleştirme etkisine sahiptir; bu nedenle ozon kullanıldığında, flokleştirici ilavesine gerek duyulmamaktadır.
7. Ozon, en saf ve en çevre dostu oksidandır; çünkü suda klorlama işlemi sonucunda oluşan kloraminler, klorofenoller veya klorlu hidrokarbonlar gibi toksik nitelikli maddelerin oluşumuna yol açmaktadır
8. Kalan ozon kısa zaman diliminde bozunmaktadır; böylece ozonlama işleminin ardından su içerisinde ozon kalmamaktadır.
9. Ozonla su arıtımında, kimyasal madde tüketiminde bir azalma gözlenmektedir. Konvansiyonel yöntemlerle karşılaştırıldığında ozonla atıksu arıtımında çamur üretilmemektedir.
10. Ozonlama sisteminin işletme masrafları yüksek değildir. Yalnızca ozon üretimi için gerekli enerji maliyetini içerir.
11. Ozon üretimi için enerji gereksinimi önemlidir, fakat bu diğer arıtım yöntemleri için ihtiyaç duyulandan fazla değildir.

Atıksu arıtımında kullanılan ozonun en belirgin dezavantajları ve sınırlamaları ise aşağıdaki gibidir :

1. Ozonlama prosesinin tek başına mineralizasyon amacı ile kullanılması ekonomik olmamaktadır. Bu uygulama, çoğunlukla çok adımlı bir atıksu arıtma tesisinin kademesi olarak gerçekleştirilmektedir.
2. Ozonlamanın etkisi su kalitesine bağlıdır. Yüksek konsantrasyonlarda organik yüklerin olduğu bir ortamda verimlilik önemli ölçüde azalır, ozonun büyük bir kısmı hedef dışı bileşiklere gider. Ozonlama veriminin artması için alkali bir ortam gereklidir
3. Ozon kararsız bir gaz olduğundan, taşınamaz, depolanamaz. Bu nedenle kullanılacağı yerde üretilmesi gerekir.
4. Ozonlama prosesinin ilk yatırım maliyeti yüksektir.

2.6.6 Ozonlamanın Biyolojik Arıtmaya Etkisi

Biyolojik arıtma sistemleri (özellikle aktif çamur sistemi), evsel ve pek çok endüstriyel atıksuyun arıtımında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Şüphesiz ki biyolojik arıtma bundan sonra da organik madde içeren atıksuların arıtımında temel bir rol oynayacaktır. Fakat bazı endüstriyel atıksuların arıtımında biyolojik prosesler atıksuyun nitelik ve içeriğine bağlı olarak yetersiz kalmaktadır. Bunun nedeni ise bazı endüstriyel atıksuların içerdiği toksik ve/veya ayrışması zor, hatta inert bileşiklerdir. Ayrıca pek çok endüstriyel atıksuyun içerdiği toksik nitelikte kimyasallar karmaşık yapıları ve/veya yüksek molekül ağırlıkları, fonksiyonel grupları aktif çamur inhibisyonuna ve bu nedenle biyolojik arıtma sisteminin çökmesine neden olabilmektedirler. Bu türdeki bileşikler biyolojik arıtımın aksamasına ve bazı durumlarda ise tamamlanamayan arıtmaya bağlı olarak ana bileşiğe oranla daha toksik son/ara ürünlerin oluşumuna neden olur (Alvares ve diğ., 2001). Bununla beraber biyolojik arıtmaya dirençli olan bu tür bileşikler, arıtım sistemini hiçbir değişime uğramadan terk edebilmekte (Qian ve diğ., 1994; Sevimli ve diğ., 2000) ve dolayısıyla doğal ortamda birikim yapabilmektedirler (Puig ve diğ., 1996). Yetersiz seyrelmeler ve taşınım mekanizmaları sonucu doğal ortamdaki konsantrasyonları sınır değerlerinin üzerine çıkabilmektedir. Bu durumlarda biyolojik arıtmadan önce kimyasal bir ön işleme ihtiyaç duyulmaktadır. Nitekim kimyasal ön arıtma yöntemleri ile kısmi oksidasyona tabi tutulan ve başlangıçta biyolojik olarak ayrışmayan bir yapıya sahip atıksular, bir ön işlemden geçirildikten sonra, uğradıkları yapısal değişiklikler nedeni ile daha kolay ayrışabilir bir forma dönüştürülebilirler. Kimyasal arıtma yöntemleri ilk yatırım ve işletme maliyetleri açısından dezavantajlı olmaları nedeniyle tercih edilmemekte, mümkün olduğunca tam oksidasyon (mineralizasyon) yerine kısmi oksidasyon (ayrışma) prosesi olarak uygulamaları tercih edilmektedir. Kısmi oksidasyon ile meydana gelen ara ürünlerin biyolojik ayrışabilirliklerinde meydana gelen iyileşme sonucunda bu atıksuların ikinci aşamada ekonomik avantajı olan biyolojik arıtmaya tabi tutulmaları daha pratik olabilir (Scott ve Ollis, 1995). Kimyasal oksidasyon proseslerinin, biyokimyasal oksidasyon prosesleri ile entegrasyonu ve entegre arıtma sistemlerinin performanslarının modellenmesi ile ilgili geniş bir literatür taraması ilk kez Scott ve Ollis (1995 ve 1996), Ledakowicz (1998) ve Ledakowicz ve Gonera (1999) tarafından yapılan çalışmalarda derlenmiştir. Entegre arıtma sistemleri özellikle

refrakter, biyolojik olarak zor ayrışabilen ve/veya biyolojik arıtma sistemlerini inhibe eden endüstriyel kirleticiler içeren atıksulara başarıyla uygulanabilmiştir. Bu amaçla uygulanabilecek en yaygın kimyasal oksidasyon yöntemlerinden biri ozonlama prosesidir. Buradan hareketle ozonlama ve diğer oksidanlarla kombine olarak kullanıldığı ileri oksidasyon prosesleri (O_3/H_2O_2 , O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$) refrakter ve/veya toksik organik madde içeren atıksulara uygulanmaktadır (Langlais ve diğ., 1989; Suzuki ve diğ., 1978; Bull ve Zeff, 1991; Alvares ve diğ., 2001). Atıksuların ozonlanması sonucunda özellikle biyolojik ayrışmayı güçleştiren molekül yapıları parçalanmakta ve ozonla oksidasyon sonucu meydana gelen reaksiyon ürünleri, ozonla daha fazla okside olmaktadır. Çoğu oksidasyon ürünü başlangıça oranla biyolojik olarak daha kolay ayrışabilir hale dönüşür (Yocum, 1978; Gilbert ve Zinecker, 1980; Volk ve diğ., 1993; Scheck ve Frimmel, 1995). Böylece atıksu yapısında bulunan arıtım direnci yüksek bileşiklerin biyolojik olarak ayrışabilecek hale getirilerek, konvansiyonel aerobik arıtma yöntemleri ile etkili bir biçimde giderimi sağlanabilir (Ledakowicz ve Gonera, 1999). Son yıllarda endüstriyel kirletici içeren atıksularda yapılmış ozonlama + biyolojik entegre arıtma çalışmaları, ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar derlenmiş ve Tablo 2.4 (I) ve (II)'de sunulmuştur.

Tablo 2.4 (I) Endüstriyel Kirletici İçeren Atıksularda Yapılmış Ozonlama + Biyolojik Entegre Arıtma Çalışmaları İle Ozonlamanın Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi

Kirletici/atıksu	Ozon Dozu	Reaksiyon Koşulları	Biyolojik arıtılabilirlik parametresi	Arıtma verimi/en uygun ön arıtma koşulları	Referans
Naftalin Sülfonik asit	5.56 mg/L.dak	T = 31 °C, t =2 sa., KOİ ₀ = 300 mg/L, TOK ₀ = 100 mg/L	BOİ ₅ ve BOİ ₅ /KOİ	%20 TOK,%50 KOİ 2-4 mgO ₃ /mg ΔKOİ 3 mg O ₃ / TOK ₀	Shiyun ve diğ., 2002; Wat.Res. 36 , 1237-1243
28 aromatik bileşen	10 mg/L.dak	pH = 5 (tamponsuz)	BOİ ₅ ve BOİ ₅ /KOİ	% 60-70 KOİ, % 30-40 TOK, 3 mgO ₃ / mg ÇOK ₀	Gilbert E., 1986; Wat. Res. 21 (10), 1273-1278
5 nitrofenol 2 sentetik boya	24-26 mg/L	C ₀ = 1.44 mmol/L	BOİ ₅ ve BOİ ₅ /TOK	2.3-3.8 mgO ₃ /mg TOK ₀ , 1.3-1.7 mgO ₃ /mgTOK ₀	Takahashi ve diğ., 1994; Wat.Res. 28 (7),1563-1570
Hidrolize Edilmiş Reaktif boyalar	1250 mg/L.sa.	pH = 11.8±0.2, t = 28-42 dak	Spesifik solunum hızları	0.38-1.26 mgO ₃ /KOİ ₀ , 0.006'dan 0.03 mgO ₂ /mgUAKM.sa. respirometrik aktivite artışı	Alaton, İ.A. ,2003; Chemosphere 51 , 825-853

Sızıntı Suyu	264 mg/L	500 mL numune, pH = 8, T = 20±1°C,	BOİ ₅ /KOİ, ozonlama sonrası 24 saatlik BACFB arıtım verimindeki değişim	% 33 KOİ giderimi, % 10 ÇOK giderimi, BOİ ₅ /KOİ'de 0.06'dan 0.35 yükselme ozonlama sonucu BACFB'nin KOİ giderimi %40'tan 64'e, DOC % 42'den 57'ye çıkmıştır.	Imai ve diğ., 1998; Environ. Technology 19 , 213-221
Klorlu aromatikler Azotlu aromatikler	16865 mg/L	pH ₀ = 2.5	Ozonlama sonrası arıtım verimi ve spesifik solunum hızları	% 92-97 kirletici giderimi, solunum hızında glikoza oranla artış	Stockiner ve diğ.,1995; Environ.Sci.Tech. 29 , 2016-2022
Naftalin	0.47-4.7 mg O ₃ /mgC ₀	pH ₀ =2.2 (tamponsuz)	BOİ ₅ ,BOİ ₅ /KOİ	%20-84 KOİ	Shin,H.K. ve Lim,J.L.J.,1996; Environ.Sci.Health A31 ,1009-1024
2,4- Diklorofenol (DCP)	(-)	C ₀ = 300 mg/L	BOİ ₅ ,BOİ ₅ /KOİ	BOİ ₅ /KOİ değerinde 0'dan 0.45'e yükselme KOİ/TOK'ta 2.6 değerinden 1.5'e düşme	Marco ve diğ., 1997; Water Sci Technol. 35 ,321-327

Tablo 2.4 (II) Endüstriyel Kirletici İçeren Atıksularda Yapılmış Ozonlama + Biyolojik Entegre Arıtma Çalışmaları İle Ozonlamanın Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi

Anthra-quinone-2-sulfonik asit Polietilen glikol	180 mg/L 90 mg/L	$C_o = 100 \text{ mg/L}$	Ozonlama sonrası biyolojik arıtmada elde edilen performans	1.45 mgO ₃ /mgC _o , % 26 TOK giderimi, ozonlama sonrası biyolojik arıtılabilirlik , ozonlama sonrası biyolojik arıtım ile 0.60 mgO ₃ /mgC _o , % 68 TOK giderimi,	Langlais, ve diğ., 1989; Ozone Science and Eng. 11 , 155-168
(DCP)	5.4 g/sa.	$C_o = 100 \text{ mg/L}$, $T = 21-25^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ dak}$	BOİ _{5,21} /KOİ	0.12 g/LO _{3A} sonucu; BOİ ₅ /KOİ 0'dan 0.25'e BOİ ₂₁ /KOİ 0.48'e çıkıyor. %100 DCP giderimi	Contreas ve diğ., 2003; Wat. Res. 37 , 3164-3171
Kağıt endüstrisi atıksuyu	(-)	pH = 7-8	BOİ ₅ ve BOİ ₅ /KOİ	3 mgO ₃ /mg KOİ _o ile % 47 ÇOK ve % 80 KOİ giderimi, BOİ ₅ /KOİ oranında 0.02'den 0.23'e artış	Oeller ve diğ., 1997 Wat. Sci. Tech. 35 , 269-267
Zeytin İşleme Prosesi Atıksuları	1.41 g/sa.	pH = 7, $T = 20^\circ\text{C}$, KOİ _o = 3405 mg/L	Ozonlama sonrası biyolojik arıtmada elde edilen performans	Ozonlama sonrası biyolojik arıtmada elde edilen KOİ giderimi % 84.6 Ozonlama+biyolojik arıtıma % 82.5 KOİ giderimi (sadece bio. Arıtım ile % 76.2)	Benitez ve diğ., 1999; J.Chem. Technol. Biotechnol. 74 , 639-646

2,4-dinitrotoluen (DNT) 4-nitroanilin (NA)	(-)	pH = 7	Ozonlama sonrası biyolojik arıtmada elde edilen performans	4 gO ₃ /gDNT ve 3 gO ₃ /gNA spesifik ozon dozu ile % 75 ÇOK giderimi, azotlu aromatiklerin tamamen giderimi	Saupe ve Wiesmann, 1998; Wat. Environ. Res. 70 , 146-154
Naftalin sulfonik asit (NSA)	235-2350 mg O ₃ /L	pH = 2.2 (tamponsuz) NSA ₀ = 1 L atıksu başına 500(sentetik)-5000 mL	BOİ ₅ ve BOİ ₅ /KOİ	Ozonlama ile % 20-84 KOİ giderimi BOİ ₅ /KOİ değerinde 0'dan 0.27-0.48'e yükselme	Jochimsen ve Jekel,1997; Wat. Sci. Technol. 35 , 337-345
2,4 Dintiropropan	210 mg/L.sa	Co = 200 mg/L	BOİ ₂₀ /TOK,BOİ ₂₀ /KOİ	0.25 mgO ₃ /mgCo,% 11 TOK giderimi, 0.45 BOİ ₂₀ /TOK, 0.19 BOİ ₂₀ /KOİ	Medley ve Stover, 1983; Journal WPCF 5 (55),489-494
Zeytinyağı Endüstrisi Atıksuları (I,II)	45 mg/L	pH = 7, t = 180 dak KOİ ₀ = 1450(I) mg/L ve 1465(II)mg/L	BOİ ₅ ,BOİ ₅ /KOİ ve 8 saatlik biyolojik arıtım sonrası KOİ giderimleri	BOİ ₅ /KOİ 'de Atıksu I için % 100 (tek kademe)-%144(çoklu ozonlama), Atıksu II için % 24(tek kademe)-60(çoklu ozonlama) oranında artış,	Rivas ve diğ., 2000; Ozone Sci. Eng. 22 , 617-636

2.7 İlaç Endüstrisi Atıksularına İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulanması

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 Clofibric asit (lipit düşürücü) gibi maddelerin oksidasyona duyarlılığı incelenmiştir. Deneylerde oksidasyon mekanizması olarak O_3 ve O_3/H_2O_2 prosesleri kullanılmıştır. çalışmanın sonunda ozon kullanımı ile sadece Diclofenac'ın yüksek verimde giderimi sağlanmıştır. O_3/H_2O_2 prosesinin uygulanması ise her 3 bileşik için de giderimi artırıcı bir etkiye neden olmuştur. $O_3/H_2O_2 = 1\text{mg/L}/0.4\text{ mg/L}$ oranında uygulanması sonucu Clofibric asit ve Ibuprofen konsantrasyonlarında, yaklaşık olarak % 50 giderim sağlandığı, Diclofenac'ın ise tamamen ayrıştığı görülmüştür. $O_3/H_2O_2 = 3.7\text{mg/L}/1.4\text{ mg/L}$ oranında uygulanması sonucu Clofibric 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 Clofibric asit için % 2.1, Ibuprofen için % 0.6 ve Diclofenac için ise %0.6'nın altına düştüğü görülmüştür.

Balcıoğlu ve Ötke (2002), formülasyon atıksularında tipik konsantrasyonlarda bulunan Cephalosporine (human I), Penicillin (human II) ve Quinolone (veterinary) grup antibiyotik içeren, sentetik olarak hazırlanmış üç farklı atıksu numunelerinin biyolojik arıtılabilirliğini artırmak amacı ile bu atıksuların ozonlama ile kimyasal ön arıtılabilirliklerini incelemişlerdir. Sisteme yapılacak H_2O_2 ilavesinin etkisini araştırmak üzere 5 farklı H_2O_2 konsantrasyonun (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'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

taftan söz konusu uygulama ile her iki numune de % 30 oranında bir KOİ giderim veriminin elde edilmiştir.

Vogna ve diğerleri (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 giderildiğini 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 - $1.84 \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Martínez ve diğ. (2003) tarafından yapılan başka bir çalışmada, başlangıç KOİ 362.000 mg/L olan ilaç endüstrisi atıksularının Fenton prosesiyle arıtılabilirliği incelemişlerdir. Optimum H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında (3 M ve 0.3 M) % 56 KOİ giderimi sağlanmıştır. Sıcaklığın arıtma verimi üzerinde az bir pozitif etki yarattığı gözlenen proseste, KOİ gideriminin % 90'ının ilk 10 dak içinde gerçekleştiği saptanmıştır.

Özilkiz (2002) tarafından yapılan çalışmada, sentetik olarak hazırlanan Amoksilin trihidrat ve potasyum klavulanat karışımı penisilin formülasyon atıksuyunun $H_2O_2/UV-C$ ve $Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C$ prosesleriyle arıtılabilirliği incelenmiştir. $H_2O_2/UV-C$ prosesinde $KOI_o = 300$ mg/L için tek başına uygulanan UV-C ile % 6 KOİ giderimi elde edilmiştir. Proses verimine pH'ın etkisi araştırılmıştır ve pH= 3.5'ta % 77 KOİ giderimi ve pH=5.5'ta % 78 KOİ giderimi elde edildiğinden pH'ın proses verimini etkilemediği görülmüştür. Seçilen optimum H_2O_2 konsantrasyonunda (18.75 mM) 180 dak arıtma sonunda BOI_5/KOI oranı 0.01'den 0.41'e yükselmiştir. Optimum $H_2O_2/Fe^{2+} = 10:1$ (9.4 mM H_2O_2 : 0.98 mM Fe^{2+}) molar oranında 180 dak sonunda BOI_5/KOI oranının 0.01'den 0.58'e yükseldiği görülmüştür. Bu sistem gerek verimlilik gerekse de maliyet açısından sentetik penisilin formülasyon atıksuyunun arıtılmasında en etkili yöntem olarak seçilmiştir.

Ternes ve diğerleri (2002) tarafından Carbamazepine ve Diklorofenac üzerinde yürütülen çalışmada 5 mg/L ozon konsantrasyonunda % 90'ın üzerinde Carbamazepine ve Diklorofenac giderimi sağlanırken, 1.5 mg/L ozon konsantrasyonunda % 50 bezafibrat giderimi sağlanmıştır. 3 mg/l ozon konsantrasyonunda Clofibrilic asitin hala stabil olduğu görülürken, Clofibrilic asit

hariç, ozonlama prosesinden sonra uygulanan granüler aktif karbon filtrasyonu ile seçilen ilaçların etkili bir şekilde sudan arıtımı sağlanmıştır.

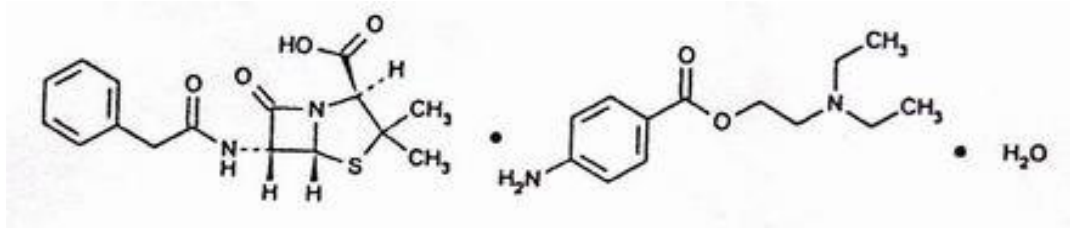
Arslan-Alaton ve Çağlayan (2003) tarafından yapılan çalışmada antibiyotik formülasyon atıksuyu (TOK= 920 mg/L, KOİ= 1555 mg/L, BOİ₅ = 0, absorbands A₄₃₆ olarak renk = 0.024 1/cm) farklı pH'larda (3, 7 ve 11.5) ve pH tamponlu/tamponsuz reaksiyon çözeltilerinde ozonlamaya (doz: 46 mg/dak; 1.78 mg O₃/mg KOİ₀) tabi tutulmuştur. Ozonlama reaksiyonları sırasında pH, KOİ, TOK, renk (ara ürünlerin takibi için) ve BOİ₅ parametrelerindeki değişimler takip edilmiştir. Deneysel sonuçlar; KOİ ve TOK bazında arıtma veriminin reaksiyonda harcanan ozon miktarına ve ayrıca çalışılan pH'a bağlı olduğunu göstermiştir. Reaksiyonun serbest •OH radikalleriyle dört kat daha hızlı gerçekleştiği bulunmuştur. En iyi ozonlama sonuçları sabit pH'ta (pH=11.5) % 82 KOİ ve % 52 TOK giderimi olarak elde edilmiştir. Ozonlama sonucunda biyolojik arıtılabilirlik (BOİ₅/KOİ oranı) 0'dan 0.08'e yükselmiştir. BOİ ve dolayısı ile BOİ₅/KOİ oranlarında elde edilen artışlar, ozonlama prosesinin atıksuyun biyolojik arıtılabilirliği üzerindeki verimli etkisini ve ozonlama prosesinin penisilin formülasyonu atıksuları için etkili bir ön arıtma adımı olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

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 (O₃ konsantrasyonu = 140 mg/L) ve perozon (reaksiyon başında ilave edilen H₂O₂ = 2310 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 olduğu görülmüştür. iki saatlik reaksiyon sonucunda TKMP tamamen, atıksuyun çözünmüş organik karbon konsantrasyonu ise % 90 oranında giderilmiştir. Endüstriyel atıksudaki TCMP 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 giderilerek ve perozon prosesi ile etkili TKMP arıtımı sağlanabileceği belirtilmiştir.

3. MATERİYAL VE METOD

3.1 Sentetik Penisilin Prokain G Formülasyon Atıksuyu

Deneysel çalışmalarda ilaç endüstrisinden kaynaklanan antibiyotik formülasyon atıksularında bulunabilecek inert ve toksik kimyasallara örnek olarak gerek Türkiye’de, gerekse dünyada yaygın olarak kullanılan gram pozitif bakteri inhibitörü Penisilin Prokain G seçilmiştir. Penisilin Prokain G (PPG)’nin kimyasal yapısı Şekil 4.1’de, karakteristik özellikleri ise Tablo 3.1’de sunulmuştur.



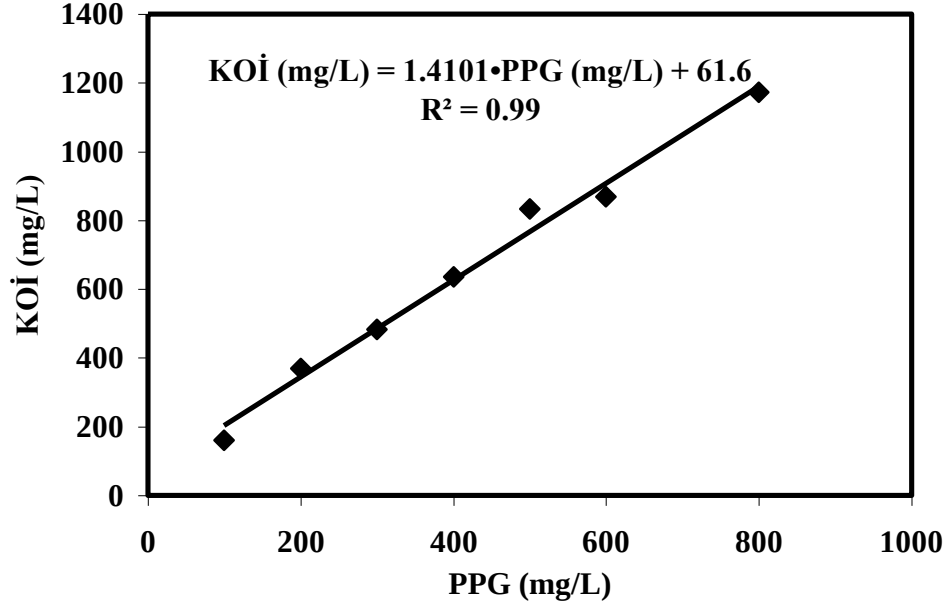
Şekil 3.1 Penisilin Prokain G (PPG)’nin Kimyasal Yapısı

Tablo 3.1 PPG’nin Karakteristik Özellikleri (Botsoglou ve Fletouris, 2001)

Kaynak	<i>Penicillium</i> kültürü
Kimyasal Grup	β -laktam
Hedef Bakteri Grubu	Streptokok (gram pozitif) bakteriler
Kimyasal Formül	Penicilin G procaine – 4 thia-1azabicyclo[3.2.0] heptane-2-carboxylic acid, 3,3-dimethyl-7-oxo-6-[(phenylacetyl)amino]-[2S-(2 alpha,5 alpha,6 beta)]-,compd. with 2-(dimethylamino)ethyl 4-aminobenzoate (1:1) monohydrate
Molekül Formülü	$C_{16}H_{18}N_2O_4S.C_{13}H_{20}N_2O_2.H_2O$
Molekül Ağırlığı	588.72 gr/mol
UV_{maks} (nm)*	257, 263 ve 277
pK_a değeri	2.7

*PPG’nin maksimum UV absorpsiyon bantları

Teorik KOİ değeri 716 mg/L olarak hesaplanan PPG'yi içeren sentetik formülasyon atıksuyu numunelerinin ilk KOİ değerleri, deneysel çalışmanın ilk adımı olarak hazırlanan PPG (mg/L) - KOİ (mg/L) kalibrasyon eğrisi kullanılarak ayarlanmıştır. Kullanılan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.2'de sunulmuştur.

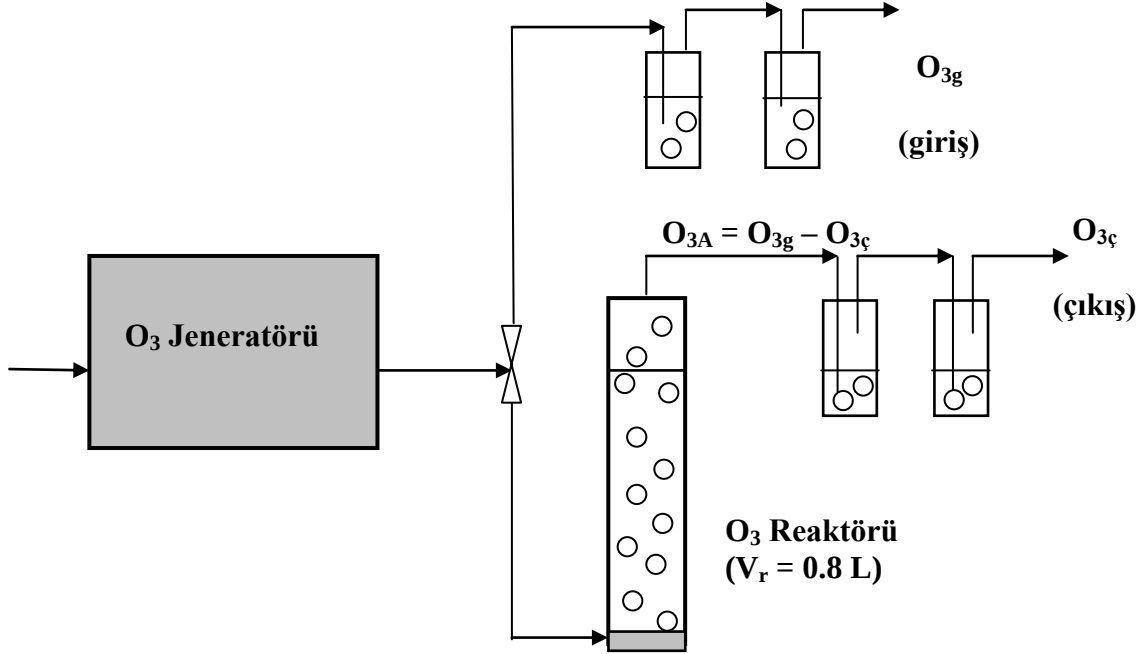


Şekil 3.2 Farklı PPG (mg/L) Konsantrasyonlarına Karşı KOİ (mg/L) Değerleri İçin Çizilen Kalibrasyon Eğrisi.

3.2 Ozonla Oksidasyon Deney Düzeneği

Ozonlama deneylerinde PCI marka, GL-1 model, maksimum ozon üretim kapasitesi 20 g/h olan laboratuvar ölçekli bir ozon jeneratörü kullanılmıştır. Ozon jeneratöründe besleme gazı olarak nemi ve partiküler maddeleri alınmış hava kullanılmaktadır. Ozonlama deneyleri 80 cm yüksekliğinde ve tabanında numune çıkış musluğu bulunan bor - silikat camdan bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. 1.3 L/dak ozon - hava debisi sinterlenmiş 5 cm çapındaki sinterlenmiş cam difüzörünün yardımı ile reaktör tabanına iletilmektedir. Tüm bağlantılar ozona dayanıklı teflon borular kullanılarak ve sızdırmazlıkları kontrol edilerek yapılmıştır. Ozon jeneratörüne bağlı bir hat ozon besleme debisinin ölçülmesi ve deneysel çalışmaların öncesinde ayarlanabilmesi amacı ile birbirine seri bağlı ve içlerinde % 2'lik potasyum iyodür (KI) çözeltisi bulunan iki adet 250 mL hacminde gaz yıkama şişesine, diğer hat ise reaktörün 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. Deneylerde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi Şekil 3.3'te sunulmuştur.



Şekil 3.3 Kullanılan Ozonlama Düzeneğinin Şematik Gösterimi.

3.2.2 Ozonlama Deneyleri

Ozonlama deneyleri sentetik olarak hazırlanan PGG formülasyon atıksuyu üzerinde yürütülmüştür. Deneylerde reaksiyon süresi olarak 60 dak seçilmiştir ve deney süresince 800 mL hacmindeki reaksiyon çözeltilerine verilen toplam ozon dozu 1800 mg/L olarak sabit tutulmuştur. Ozon giriş debisinin KOİ giderim hızı üzerindeki etkisinin araştırıldığı deneylerde ise dört farklı ozon dozu (900 mg/L, 1800 mg/L, 2700 mg/L ve 3600 mg/L) denenmiştir. O₃/H₂O₂ (perozon) prosesinde ise H₂O₂ belirli konsantrasyonlarda (1 mM, 2 mM, 5 mM, 7.5 mM, 10 mM, 12.5 mM, 15 mM ve 20 mM) reaksiyona başlamadan sulu PGG çözeltisine ilave edilmiştir.

3.3. Analitik Yöntemler

Deneysel çalışmada sentetik PGG çözeltileri 60 dakikalık süreler boyunca ozonlamaya tabi tutulmuş ve ozonlama süresince belirli zaman aralıklarında (t = 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60. dakikalarda) alınan yaklaşık 10 mL'lik örneklerde KOİ ayrıca giriş ve çıkış gaz faz ozon miktarları ölçülmüştür. Seçilen bazı deneylerde ise

absorbans, BOİ₅, aktif madde (PGG) , TOK, akut toksisite ve aktif çamur inhibisyon ölçümleri yapılmıştır.

3.3.1 pH Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

Ozonlama deneyleri esnasında atıksuyun pH değerindeki azalma ozonlama reaksiyonun mekanizmasında değişikliğe neden olmaktadır. Bu nedenle tüm deneylerde atıksuların pH'ı tampon çözeltiler vasıtası ile sabit tutulmaya çalışılmıştır. Üç farklı pH değerinde (pH 3, 7 ve 12) yapılan ozonlama ve pH 7 değerinde gerçekleştirilen perozonlama deneylerinde kullanılan tampon çözeltilerin bileşimleri Tablo 3.2'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2 pH 3, 7 ve 12 Değerlerinde Yapılan Ozonlama Deneylerinde Kullanılan Tampon Çözeltiler (Perin ve Dempsey, 1974)

pH	H ₃ PO ₄ (0.06 M)	KH ₂ PO ₄ (0.1 M)	Na ₂ HPO ₄ (0.05M)	NaOH (0.1M)
3	1.35 mL/L	-	-	-
7	-	291 mL/L	-	500 mL/L
12	-	-	269 mL/L	500 mL/L

3.3.2 KOİ Ölçümleri

KOİ ölçümleri ISO 6060 yöntemine göre yapılmıştır (1986). Perozonlama deneylerinde, reaksiyona girmeden kalan H₂O₂, *Micrococcus lysodeikticus*'den elde edilmiş katalaz (Fluka marka; 174380 A.U. (= aktivite ünitesi)/mL; 1 A.U. katalaz, pH 7 ve 25 °C'de dakikada 1µmol H₂O₂'yi bozmaktadır) enzimi kullanılarak KOİ, BOİ₅ ve UV absorbans ölçümlerine yapacağı pozitif girişimi önlemek amacı ile bozundurulmuştur.

3.3.3 Giriş ve Çıkış Gaz Faz Ozon Tayini

Gaz formundaki ozon ölçümleri iyodometrik olarak yapılmıştır (IOA, 1987). Metodun esasını iyodürün ozon oksidasyonu ile iyoda yükseltgenmesi ve asidik ortamda tiyosülfatla geri titrasyonu oluşturmaktadır. Çıkış gazındaki ozon konsantrasyonu (O_{3ç}) aşağıda verilen denkleme göre hesaplanmıştır:

$$O_{3ç} = \frac{VS_2O_3^{2-} \cdot NS_2O_3^{2-} \cdot 24}{t} \quad (3.1)$$

Burada;

$O_{3ç}$: Sıvı faz ozon miktarı (mg/dak),

$VS_2O_3^{2-}$: Titrasyonda harcanan sodyum tiyosülfat hacmi (mL),

$NS_2O_3^{2-}$: Titrasyonda kullanılan sodyum tiyosülfatın normalitesi (eqgr/L),

24 : Eşdeğer gram ağırlığı (gr/eqgr)

t : Reaksiyon süresi (dak) olarak tanımlanmıştır.

3.3.4 Sıvı Fazda Ozon Tayini

Çözünmüş, sıvı faz ozon ölçümleri indigo trisülfonat kolorimetrik yöntem esas alınarak yapılmıştır (4500 O_3 -B, APHA/AWWA/WPCF, 1998). Çözünmüş ozon konsantrasyonu O_{3s} aşağıdaki formülle hesaplanmıştır :

$$O_{3s} = 100 \cdot \Delta A / f \cdot b \cdot V \quad (3.2)$$

Burada ;

O_{3s} : Çıkış gaz faz ozon miktarı (mg/L),

ΔA : $\lambda = 600$ nm dalgaboyunda numune ve şahit arasındaki absorbans farkı

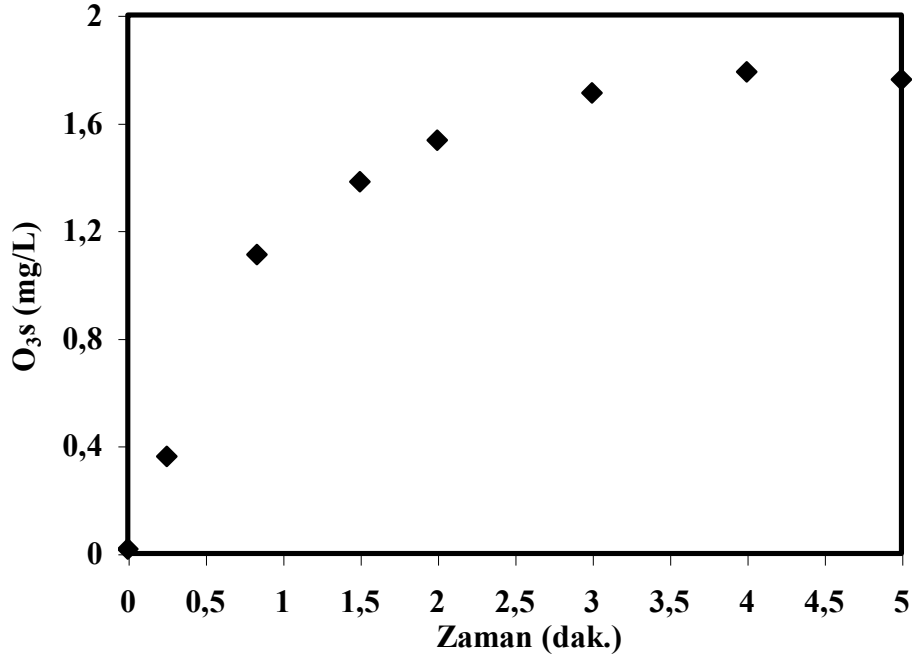
b : Işık yolu (cam küvetin uzunluğu, 1 cm),

V : Alınan numune hacmi (mL),

f : İndigo duyarlılık sabiti ($0.42 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) olarak tanımlanmıştır.

3.3.5 Ozon Kütle İletim Katsayısı k_{La} 'nın Bulunması

Ozon transferi organik madde giderimi açısından oldukça önemli bir parametredir. Sisteme gerçekleştirilen ozon transferinin yüksek oluşu giderim verimini artıran bir faktördür. Sunulan çalışmada Hacimsel Kütle Transfer Katsayısı k_{La} potasyum indigo trisülfonat ile kolorimetrik yöntem kullanılarak hesaplanmıştır. İndigo trisülfonat çözeltisi için absorbanstaki azalma ($\lambda = 600$ nm) spektrofotometrik olarak izlenmiş ve elde edilen absorbans değerlerinden denklem 3.2. yardımıyla hesaplanan çözünmüş ozon konsantrasyonu - zaman grafiği Şekil 3.4.'te sunulmuştur.



Şekil 3.4 Çözünmüş Ozon Konsantrasyonunun Zamana Karşı Değişimi.
Deneysel Koşullar : pH = 2, O₃ dozu = 900 mg/L (= 720 mg/sa.).

Şekil 3.4'ten de görüldüğü gibi reaksiyon sırasında sıvı fazda ulaşılan O₃ doygunluk konsantrasyonu (C_L^*); 1.79 mg/L olarak belirlenmiştir. Şekil 3.4'te verilen ozon konsantrasyonlarının ;

$$\ln \left[\frac{(C_L^* - C_L)}{C_L^*} \right] = k_{La} \cdot t \quad (3.3)$$

denkleminde göre lineerleştirilmesi ile Şekil 3.5 elde edilir.

Burada ;

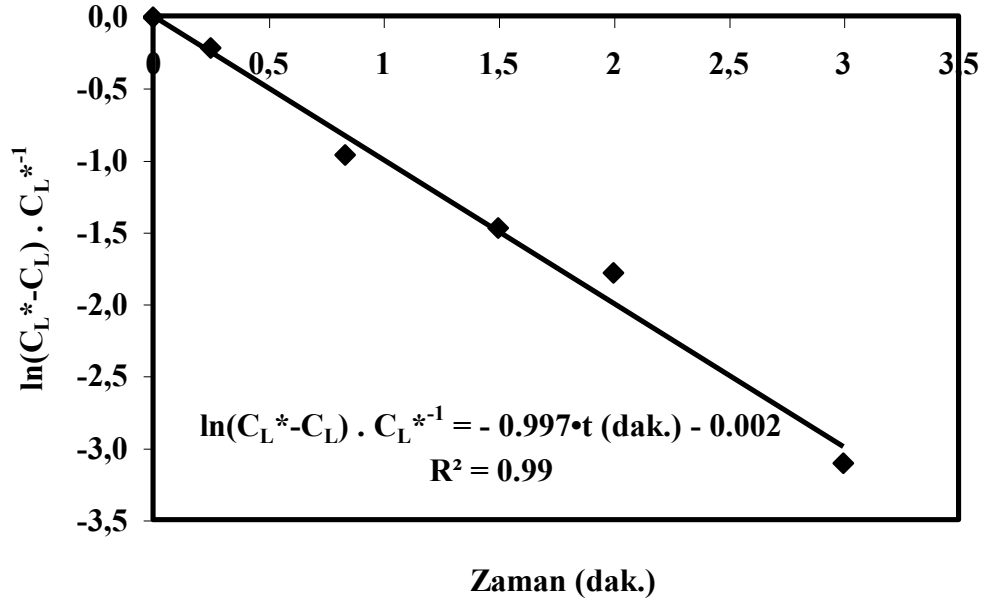
C_L^* : Çözünmüş O₃ doygunluk konsantrasyonu (mg/L),

C_L : Çözünmüş O₃ konsantrasyonu (mg/L),

k_{La} : Hacimsel kütle transfer katsayısı (dak⁻¹),

t : Reaksiyon süresi (dak) olarak tanımlanır.

Doğrunun eğimi Hacimsel Kütle Transfer Katsayısı k_{La} 'yı yaklaşık 1.0 dakika⁻¹ olarak verir.



Şekil 3.5 Hacimsel Kütle İletim Katsayısı k_{La} 'nın Bulunması

Şekil 3.5'ten görüldüğü üzere kütle iletim eşitliğinden türetilen denklemin eğimi yaklaşık olarak 1'e eşittir ve bu nedenle ozonlama sisteminin hacimsel kütle iletim katsayısı $k_{La} = 1 \text{ dak}^{-1}$ olarak elde edilmiştir.

3.3.6 BOİ₅ tayini

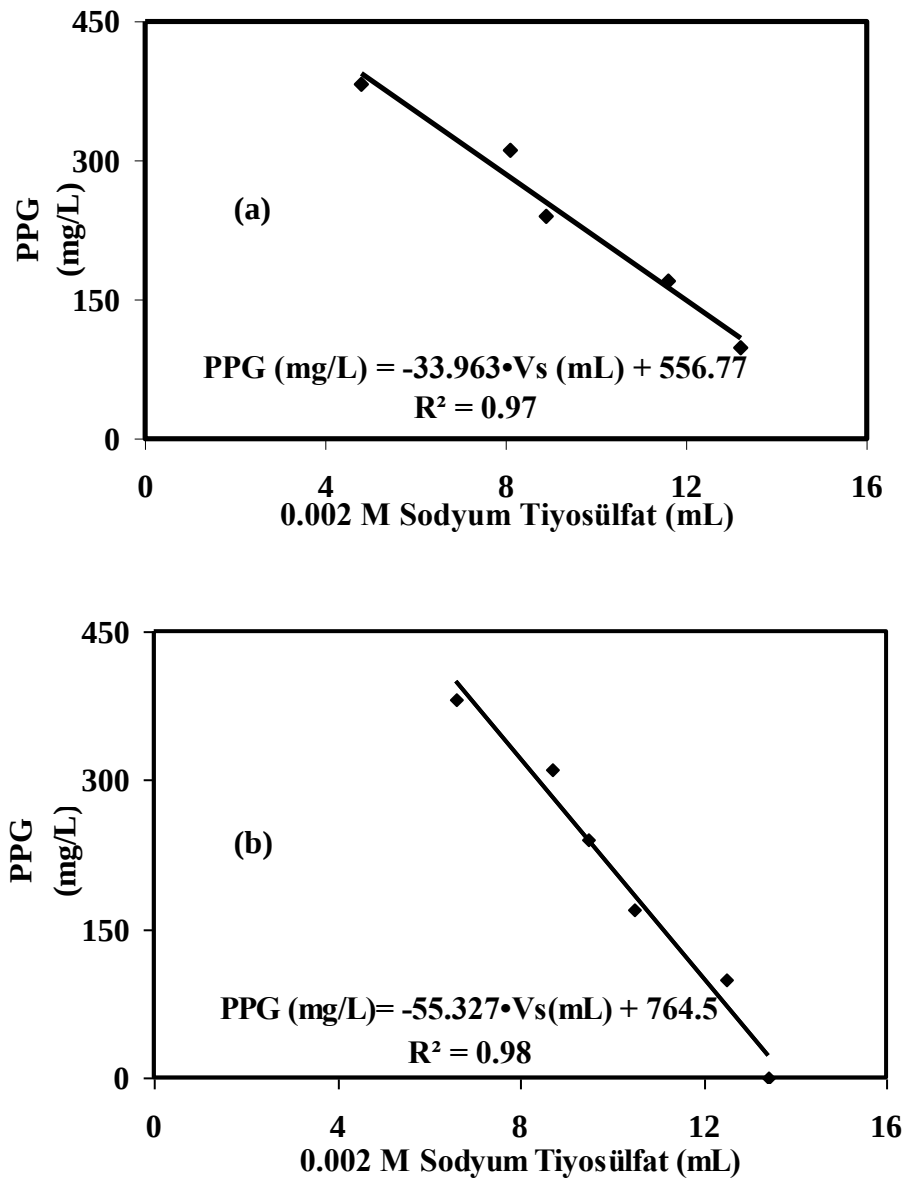
BOİ₅ ölçümleri Standart Metotlar'daki 5210 B'nolu prosedüre göre yapılmıştır (APHA/AWWA/WPCF, 1998). Çözünmüş oksijen ölçümlerinde Winkler Metodu kullanılmıştır. Aşı kaynağı olarak gerekli tüm tampon ve nütrientleri içeren glikoz ve pepton karışımına aklime olmuş evsel çamur kullanılarak yapılan BOİ₅ ölçümleri ham PPG atıksuyuna, O₃ ve O₃/H₂O₂ ile artırılmış PPG atıksularına aklime olmuş çamur kullanılarak tekrarlanmış ve aklimasyonun etkisi araştırılmıştır.

3.3.7 Absorbans Ölçümleri

pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ prosesleri için zamana karşı alınan örneklerde aromatik yapının ve PPG'ye ait fonksiyonel grupların takibi için absorbans ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler her numune pH 7 değerine getirilerek Shimadzu UV 1200 marka spektrofotometre cihazı ile PPG'nin karakteristik absorpsiyon bantları olan $\lambda = 254 \text{ nm}$ ve 291 nm dalga boylarında gerçekleştirilmiştir.

3.3.8 Aktif Madde Tayini

Aktif madde ölçümleri USP 26-425 (1998) prosedürüne göre yapılmıştır. Metodun esasını nötr pH aralığında aktif maddenin iyodürü okside ederek iyoda yükseltgemesi ve asidik ortamda tiyosülfatla geri titrasyonu oluşturmaktadır. Sonuçlar, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH7/O₃ prosesleri için ayrı ayrı elde edilen kalibrasyon eğrilerine göre hesaplanmıştır. Her iki proses için kullanılan kalibrasyon eğrileri Şekil 3.6 (a,b)'de sunulmuştur.



Şekil 3.6 O₃/H₂O₂ (a) ve O₃ (b) proseslerine ait PPG (mg)-Titrant (mL) ilişkisi (a-b)

3.3.9 Toksisite Ölçümleri

Ham ve ön arıtılmış atıksu örneklerinin akut toksisitesi, su piresi *Daphnia magna* ile test edilmiştir (APHA-AWWA-WPCF, 1998). Deneyler, ham ve arıtılmış PPG atıksuyunun % 25 ve % 50 seyreltilmiş örneklerinde, 4 x 5'er adet yeni doğmuş (24 saatlik) *Daphnia magna* ile sabit sıcaklıkta ($20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) ve en az 6 mg/L çözülmüş oksijen konsantrasyonu sağlanacak şekilde yürütülmüştür. Şahit deneyleri de aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Test organizmaları 16 saat ışık (1000 lux ile) ve 8 saat karanlık döngüsünde yetiştirilmiştir. Düzenli olarak *Selenastrum capricornutum* (300.000 hücre/ml) ve *Schizosaccharomyces cerevisiae* (200.000 hücre/mL) ve ekmek mayası ile beslenmiştir. Sonuçlar 24 saat sonundaki % ölüm veya 20 adet *Daphnia magna*'dan hareketsiz olanların sayısı şeklinde ifade edilmiştir.

3.3.10. Respirometrik İnhibisyon Ölçümleri

Ham, pH7/O₃, pH12/O₃ ve pH7/O₃/H₂O₂ prosesleri ile arıtılmış PPG formülasyon atıksuları üzerinde respirometrik inhibisyon deneyleri yürütülmüştür (ISO No. 8192, 1986). Bu yöntemle atıksu bünyesindeki toksik maddelerin aktif çamur mikroorganizmalarının oksijen tüketim hızına etkileri kantitatif olarak belirlenmiştir. Deneysel işlemler $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ sabit sıcaklıkta, toz ve toksik buhar bulunmayan ortam atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Biyokütle (aktif çamur) prosedürde verilmiş olan yapay ortam çözeltisi (sentetik evsel atıksu) seyreltilerek beslenmiştir. Deneyde kullanılan sentetik evsel atıksuyun içeriği Tablo 3.3'te sunulmuştur. Çözülmüş oksijen ölçümleri ham (1), ozonlanmış örnekler (2) ve eşit hacimde sadece biyokütle ve yapay ortam çözeltisi içeren şahit kontrolü (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 $0.1 \text{ mg KOİ mg UAKM}^{-1} \text{ gün}^{-1}$ değerine ayarlanan örneklerde (KOİ değerine göre örneklerde $\text{UAKM} = 2000 \text{ mg/L}$ veya 4000 mg/L olacak şekilde ayarlanmıştır.) zamana karşı oksijen konsantrasyonundaki azalma ölçülmüştür ve elde edilen değerler kullanılarak oksijen tüketim hızları (OTH; $\text{mg L}^{-1} \text{ sa.}^{-1}$) bulunmuştur.

Tablo 3.3 Yapay Ortam Çözeltisi (100 kat derişik OECD sentetik evsel atıksu), (ISO No 8192; 1986); KOİ = 30000 mg/L, pH = 7.5 ± 0.5

Bileşen	Miktar
Pepton	16 g
Et ekstraktı	11 g
Üre	3 g
NaCl	0.7 g
CaCl ₂ .2H ₂ O	0.4 g
MgSO ₄ .7H ₂ O	0.2 g
K ₂ HPO ₄	2.8 g
Saf Su	1000 mL

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

$$(\%) I_{OTH} = [(OTH_K - OTH_N) / OTH_K] \times 100 \quad (3.4)$$

Burada;

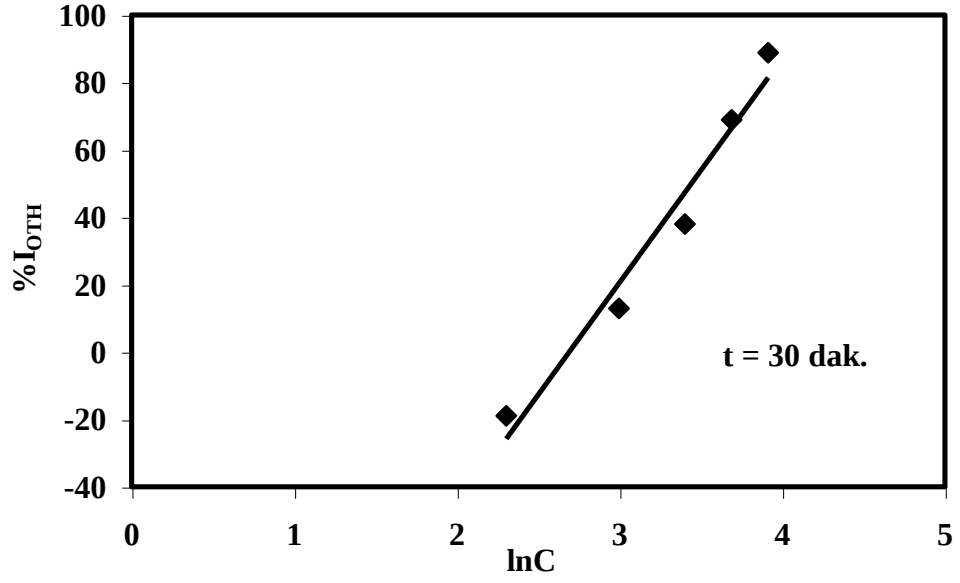
I_{OTH} : Oksijen tüketimini engelleme yüzdesi (%),

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.

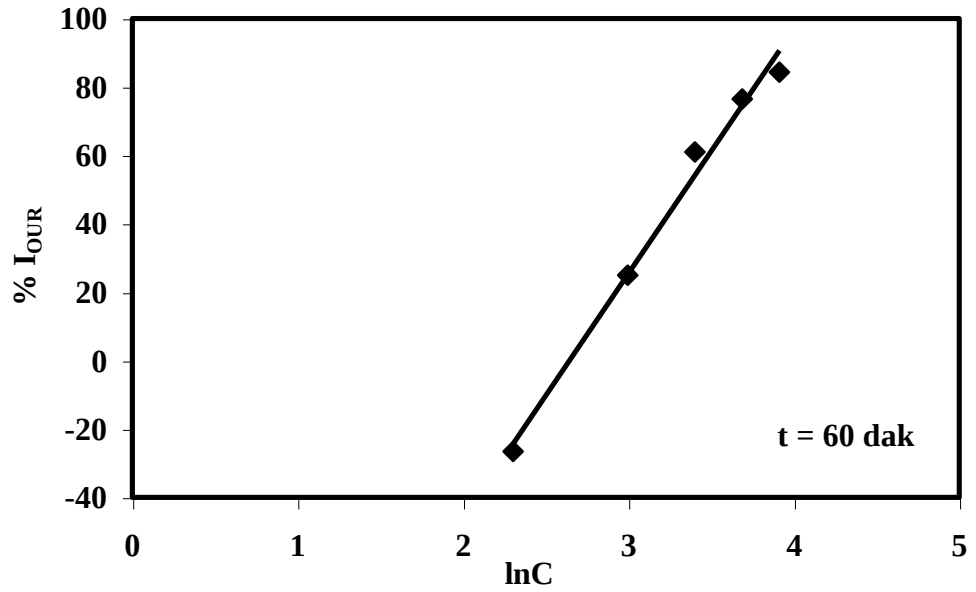
Farklı seyrelme oranlarında elde edilen oksijen tüketim hızlarını % 20 ve % 50 inhibe eden KOİ değerleri (EC_{20,50}; mg/L KOİ) ln(KOİ) değerlerine karşılık elde edilen I_{OTH} (%) değerleri karşı çizilen grafiğin enterpolasyonundan hesaplanmıştır.

Biyokütleyle ait duyarlılık referans kirletici olarak seçilen 3,5-diklorofenol ile kontrol edilmiştir. 3,5-diklorofenol referans maddesinin EC₅₀'si 5 mg/L - 30 mg/L arasında olduğu bilinmektedir (ISO No 8192; 1986). Buna göre toplam hacmi 250 ml olacak şekilde yapay ortam çözeltisi ile seyreltilen ve içerisinde farklı seyreltilerde (0, 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L) 3,5-diklorofenol bulunan çözeltilere 3600 mg/L aktif çamur ilave edilerek, t = 30·, 60· ve 120· dakikalardaki aktif çamur solunum hızında % 50 inhibisyona yol açan konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır. t = 30, 60 ve 120 dak için farklı konsantrasyon değerlerine karşılık elde edilen % inhibisyon değerleri Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da gösterilmektedir.



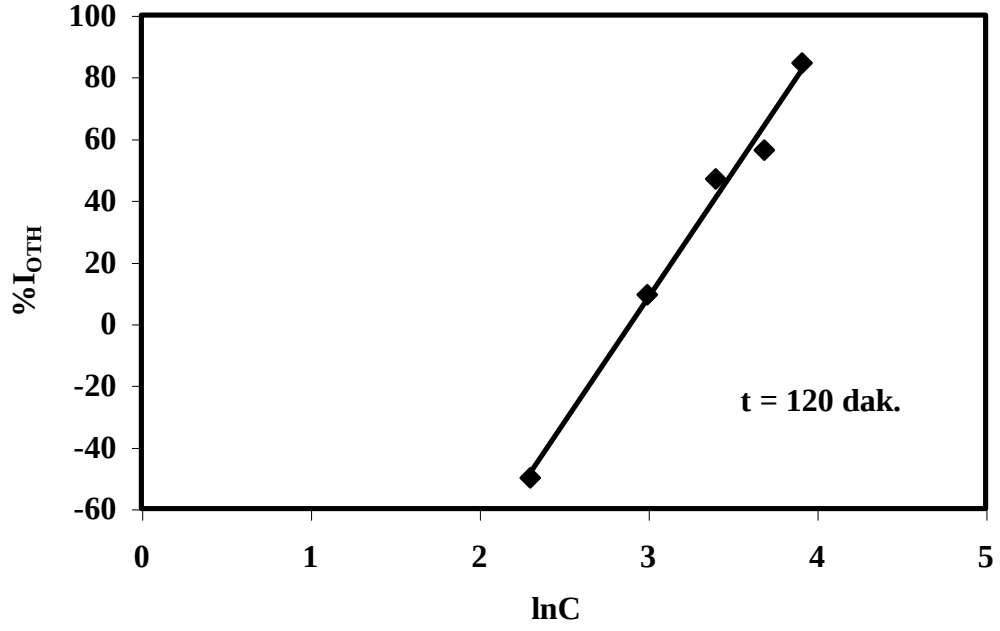
Şekil 3.7 t = 30 dak Havalandırma için Elde Edilen lnC - % I_{OTH} Grafiği (UAKM = 3600 mg/L).

30 dak deney süresi sonunda aktif çamurun oksijen tüketim hızını % 50 oranında inhibe eden 3,5-diklorofenol konsantrasyonu 31 mg/L olarak bulunmuştur.



Şekil 3.8 t = 60 dak Havalandırma için Elde Edilen lnC - % I_{OTH} Grafiği (UAKM = 3600 mg/L).

60 dak deney süresi sonunda aktif çamurun oksijen tüketim hızını % 50 oranında inhibe eden 3,5-diklorofenol konsantrasyonu 28 mg/L olarak bulunmuştur.



Şekil 3.9 t = 120 dak Havalandırma için Elde Edilen lnC - % I_{OTH} Grafiği (UAKM = 3600 mg/L).

120 dak deney süresi sonunda aktif çamurun oksijen tüketim hızını % 50 oranında inhibe eden 3,5-diklorofenol konsantrasyonu 34 mg/L KOİ olarak bulunmuştur.

30., 60. ve 120. dak'lar sonunda elde edilen EC₅₀ değerlerinin ortalaması 31 mg/L'dir ve böylelikle 3,5-diklorofenol için saptanmış EC₅₀ değer aralığına (5 – 30 mg/L) çok yakın bir değerdir. Referans madde için t = 30, 60 ve 120 dak reaksiyon için hesaplanan EC₅₀ değerleri yaklaşık olarak aynı olduğundan, PPG formülasyon atıksuları ile yapılan aktif çamur inhibisyon deneyleri için 30 dak'lık havalandırma süresinin yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

3.4. DeneySEL Veriler ile Yapılan Hesaplamalar

3.4.1 KOİ giderim kinetiği

KOİ giderimlerine ait kinetik hız sabitleri aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır :

$$(KOİ/KOİ_0) = e^{-k_{KOİ} \cdot t} \quad (3.5)$$

denklemin entegrasyonu sonunda;

$$k_{KOİ} = d [-\ln(KOİ/KOİ_0)] / dt \quad (3.6)$$

elde edilir. Burada;

$k_{KOİ}$: KOİ giderimi kinetik hız sabiti (dak^{-1}),

KOİ: Reaksiyon süresi (t) sonundaki KOİ değeri (mg/L),

$KOİ_0$: Giriş KOİ değeri (mg/L),

t: Zaman (dak)

olarak tanımlanmıştır.

3.4.2. KOİ giderim verimi

Deneyler sonunda elde edilen % KOİ giderimi aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$\%KOİ = 100 \cdot (\Delta KOİ / KOİ_0) \quad (3.7)$$

Burada;

%KOİ : KOİ giderim verimi (%),

$\Delta KOİ$: Reaksiyon sonunda giderilen KOİ miktarı (mg/L),

$KOİ_0$: İlk KOİ değeri (mg/L) olarak tanımlanmıştır.

3.4.3. O_3 Ölçümlerine Ait Hesaplamalar

3.4.3.1. O_3 Absorpsiyonu ve Ozon Transfer Verimi

Sisteme transfer edilen (absorplanan) ozon miktarı birim zamanda sisteme verilen ve sistemde absorplanmadan çıkan ozon konsantrasyonları arasındaki farktan hesaplanmış ve atıksuyun litresi başına absorplanan ozon olarak ifade edilmiştir:

$$O_{3A} = (O_{3g} - O_{3ç})/V \quad (3.8)$$

Burada;

O_{3A} : Sistemde absorplanan ozon gazı miktarı (mg/L),

O_{3g} : Sisteme verilen ozon gazı miktarı (mg/L),

$O_{3ç}$: Sistemde kullanılmadan çıkan ozon gazı miktarı (mg/L)

V : Atıksu hacmi (L) olarak tanımlanmıştır.

% O_{3A} (Sisteme ait ozon transfer verimi) aşağıdaki gibi formülize edilir :

$$\% O_{3A} = 100 \cdot (O_{3A} / O_{3g}) \quad (3.9)$$

3.4.3.2. Spesifik Ozon Verimi ve Spesifik KOİ Giderim Verimi

O_{3A} , O_{3g} ve $\Delta KOİ$ değerlerden spesifik ozon dozu (Y_{O3A}), ve spesifik KOİ giderim verimleri ($Y_{KOİ}$) aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır.

Spesifik ozon verimi, ilk KOİ değeri başına sistemde kullanılan ozon miktarı olarak tanımlanır ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$Y_{O3} = O_{3A} / KOİ_o \quad (3.10)$$

Yukarıdaki eşitlikte;

Y_{O3} : Spesifik ozon verimi (mg O_3 /mg $KOİ_o$),

O_{3A} : Reaksiyon boyunca sistemde kullanılan ozon gazı miktarı (mg/L),

$KOİ_o$ Giriş KOİ değerini (mg/L)

temsil etmektedir. Spesifik KOİ giderim verimi reaksiyon boyunca absorblanan ozon miktarı başına giderilen KOİ miktarı olarak tanımlanır ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilir :

$$Y_{KOİ} = \Delta KOİ / O_{3A} \quad (3.11)$$

Yukarıdaki eşitlikte;

$Y_{KOİ}$: Spesifik KOİ giderim verimi (mg $KOİ$ /mg O_3),

$\Delta KOİ$: Reaksiyon sonunda giderilen KOİ miktarı (mg/L),

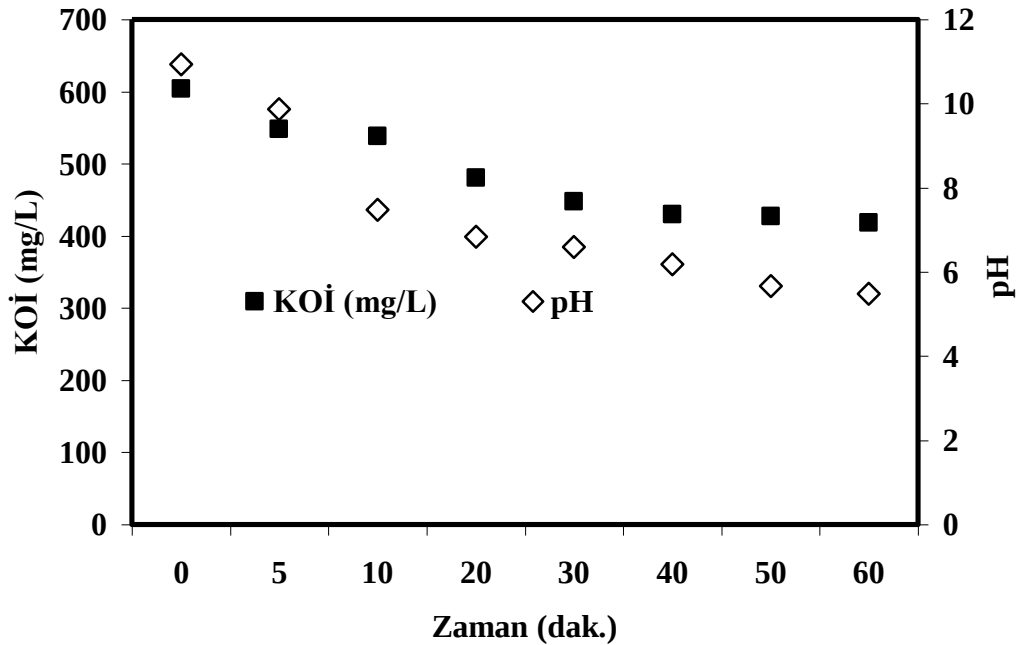
O_{3A} : Reaksiyon boyunca sistemde kullanılan ozon konsantrasyonunu (mg/L) temsil etmektedir.

Yukarıda tanımlanan parametreler ozonlama prosesi performansının belirlenmesi ve karşılaştırılmasında kullanılmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 pH'ın Etkisi

Ozonun oksidasyon potansiyeli atıksu karakteri ve reaksiyon pH'ı ile doğrudan ilişkilidir. Reaksiyon pH'ının düşük aralıkta olduğu durumlarda yüksek seçiciliğin esas olduğu moleküler ozon oksidasyonu baskın oksidasyon mekanizması olarak tanımlanırken yüksek pH değerlerinde moleküler ozonun bozunarak serbest radikaller oluşturmasıyla daha az seçici ve hızlı olan tepkimeler meydana geldiği bilinmektedir (Hoigné ve Bader, 1976). Bu açıdan pH değeri oksidasyon mekanizması üzerinde belirleyici bir rol oynamaktadır. Sentetik atıksuyu numunelerinin pH düzeltilmesi yapılmadan ozonlanması ile reaksiyon pH'ında meydana gelen düşüş ve KOİ değerlerinde meydana gelen değişimler Şekil 4.1'de sunulmuştur.



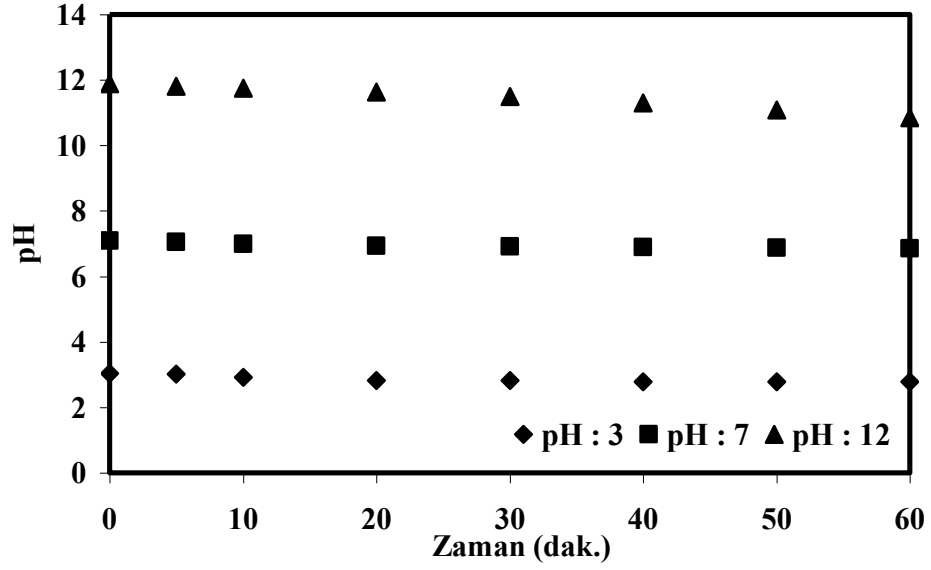
Şekil 4.1 pH ve KOİ Değerlerindeki Değişimler. Reaksiyon Koşulları : $KOİ_0 = 600$ mg/L, O_3 dozu = 1800 mg/L, Reaksiyon süresi = 1 sa.

Şekil 4.1’de de görüldüğü üzere ozonlama esnasında meydana gelen ürünlere bağlı olarak atıksuyun pH değeri düşmektedir. Bir saatlik ozonlama sonucunda reaksiyon pH’ı asit oluşumuna bağlı olarak giriş değeri olan pH 11’den pH 5.5 değerine inmektedir. Sentetik atıksuyun pH düzeltilmesi yapılmamış çözeltisinde yürütülen ozonlama deneyi sonucunda elde edilen KOİ giderim verimi ise % 31’dir. KOİ giderim veriminin düşük seviyelerde olması reaksiyon pH’ında gerçekleşen düşüş sonucu baskın oksidasyon mekanizmasında meydana gelen değişime bağlanmaktadır (Staehelin ve Hoigné, 1982).

Reaksiyon pH’ındaki düşüğe 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.

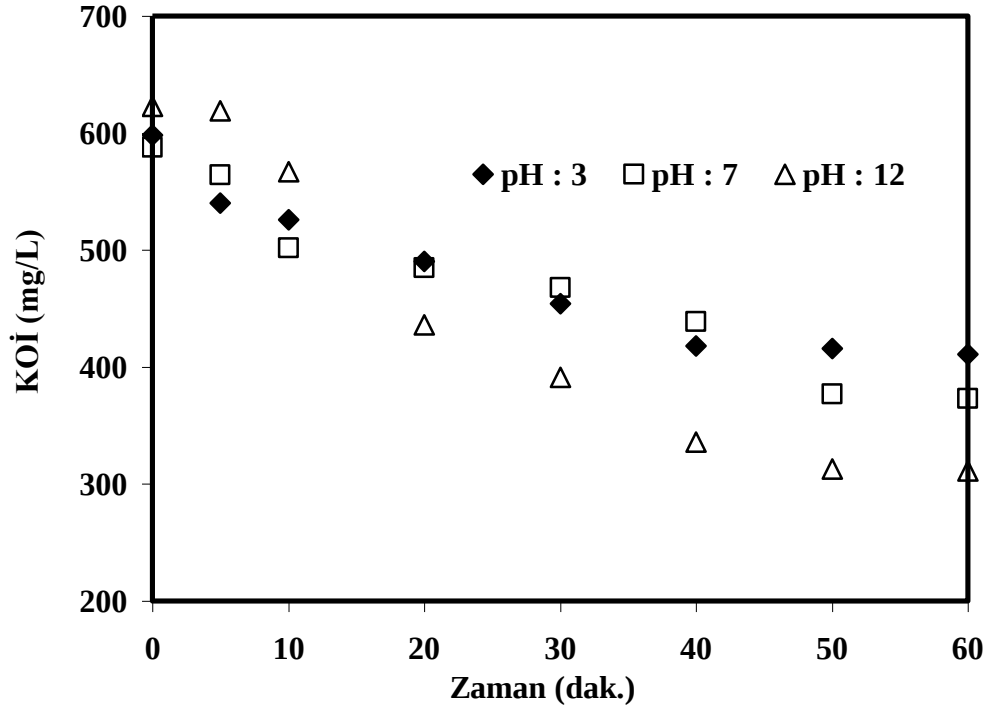
Sonuçlar Sentetik atıksuyun serbest (pH düzeltilmesi yapılmamış) pH’ta ozonlanmasının KOİ giderim verimi, ozon kullanımı ve KOİ giderim kinetiği açısından verimsiz olduğunu göstermektedir. Bu açıdan pH kontrolü sistem veriminin sağlanabilmesi açısından gerekli bir parametre olarak görülmektedir. Yukarıda 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 Ozonlama Zamanına Karşı pH Değerleri. Reaksiyon Koşulları : O_3 dozu = 1800 mg/L, reaksiyon süresi = 1 sa.

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



Şekil 4.3 Farklı pH Değerlerinde Ozonlamanın KOİ Giderimine Etkisi. Reaksiyon Koşulları : $KOİ_0 = 600 \pm 18$ mg/L , O_3 dozu = 1800 mg/L, reaksiyon süresi = 1 sa.

Şekil 4.3, KOİ gideriminin reaksiyon pH'ındaki artışla beraber yükseldiğini göstermektedir. Her üç pH değeri (pH 3, 7, 12) arasında elde edilen en yüksek KOİ giderimi % 50 olarak pH 12'dedir. 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 Ching, 2003; Benitez ve diğ., 2003). Ozonun yüksek pH'larda $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$ gibi serbest radikallere bozunduğu bilinmektedir;



Bu nedenle düşük pH değerlerinde direkt, moleküler ozon ile oksidasyon reaksiyonları baskın iken, yüksek pH'larda kirleticinin $\bullet\text{OH}$ radikalleri ile oksidasyon reaksiyonları önem kazanmaktadır (Hoigné ve Bader, 1976). Bu açıdan pH'ın yükselmesi ile KOİ giderimindeki görülen artış; alkali ortamda ozon bozunması sonucu oluşan $\bullet\text{OH}$ radikalının daha kuvvetli bir oksidan olarak daha etkili organik madde giderimine neden oluşu ile açıklanmaktadır. Tablo 4.1'de reaksiyon pH'ına bağlı olarak elde edilen KOİ giderim verimleri, ozon absopsiyonları, $k_{\text{KOİ}}$, Y_{O_3} ve $Y_{\text{KOİ}}$ değerleri verilmiştir.

Tablo 4.1 Farklı pH Değerlerinde Ozon Kullanımı İçin % KOİ Giderimi, $k_{\text{KOİ}}$, Y_{O_3} , $Y_{\text{KOİ}}$ ve $\text{O}_{3\text{A}}$ Değerleri. Reaksiyon Koşulları : $\text{KOİ}_0 = 600 \pm 18$ mg/L, O_3 dozu = 1800 mg/L, reaksiyon süresi = 1 sa.

pH	$\text{O}_{3\text{A}}$ (mg/L)	$k_{\text{KOİ}}$ $\times 10^3$ (dak^{-1})	KOİ Giderimi (%)	Y_{O_3} (mg $\text{O}_{3\text{A}}$ /mg KOİ_0)	$Y_{\text{KOİ}}$ (mg KOİ/mg $\text{O}_{3\text{A}}$)
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

Tablo 4.1'de sunulan deneysel verilerden üç prosese beslenen ozon miktarlarının % 47 - % 73'ünün sisteme transfer edildiği görülmektedir. En yüksek ozon kullanımı - KOİ giderim değerlerine paralel olarak- sisteme verilen ozonun % 73'lük kısmının absorplandığı pH 12'de yürütülen deneyde elde edilmiştir. Ozon transfer yüzdeleri reaksiyon pH'ının düşmesiyle orantılı olarak azalmaktadır. Sonuçlar ozon transfer

veriminin reaksiyon pH'ı ile doğru orantılı olarak yükseldiği, ozonun yüksek pH'larda ozon gaz transferinin de arttığını göstermektedir.

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)

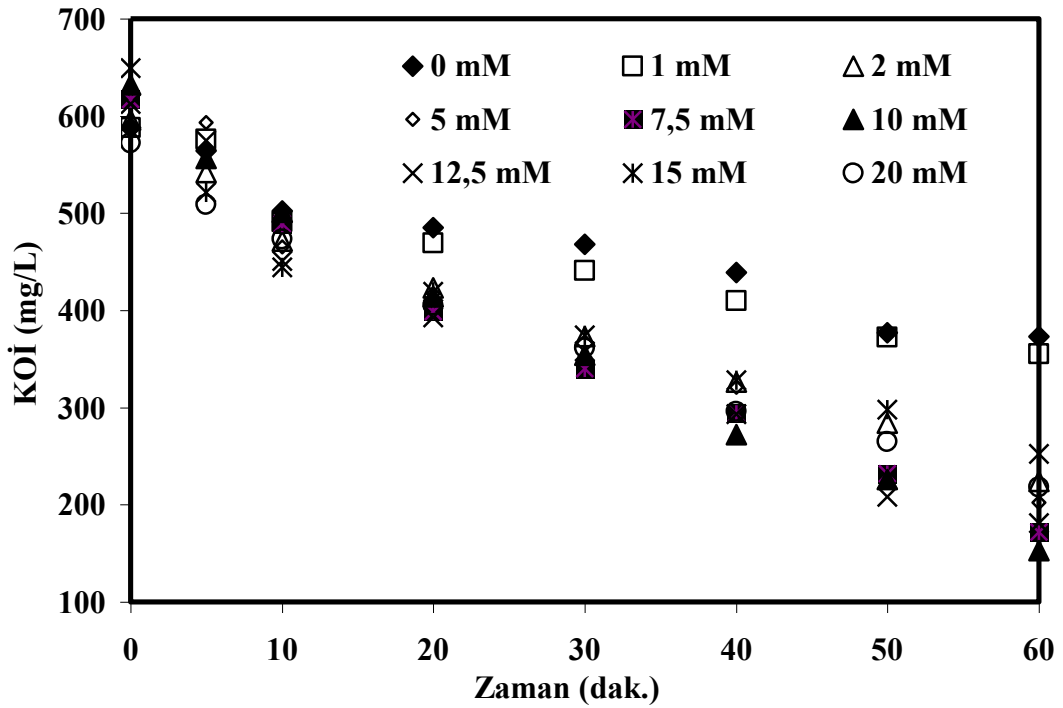
4.2 H₂O₂ Etkisi

Literatürdeki pek çok araştırmada ozon ile hidrojen peroksitin birlikte kullanımının sistemin oksidasyon potansiyelini artırdığına ve refrakter organik maddelerin gideriminde avantajlı bir yöntem olduğuna değinilmiştir (Glaze ve diğ., 1987; Masten ve Davies, 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).



Bu açıdan ozonla oksidasyon deneyleri sırasında, ozonun H₂O₂ ile birlikte kullanımının KOİ giderim verimi, reaksiyon hızı ve ozon absorpsiyonuna olan etkisini saptamak ve en yüksek KOİ giderim verimi için gerekli olan optimum H₂O₂

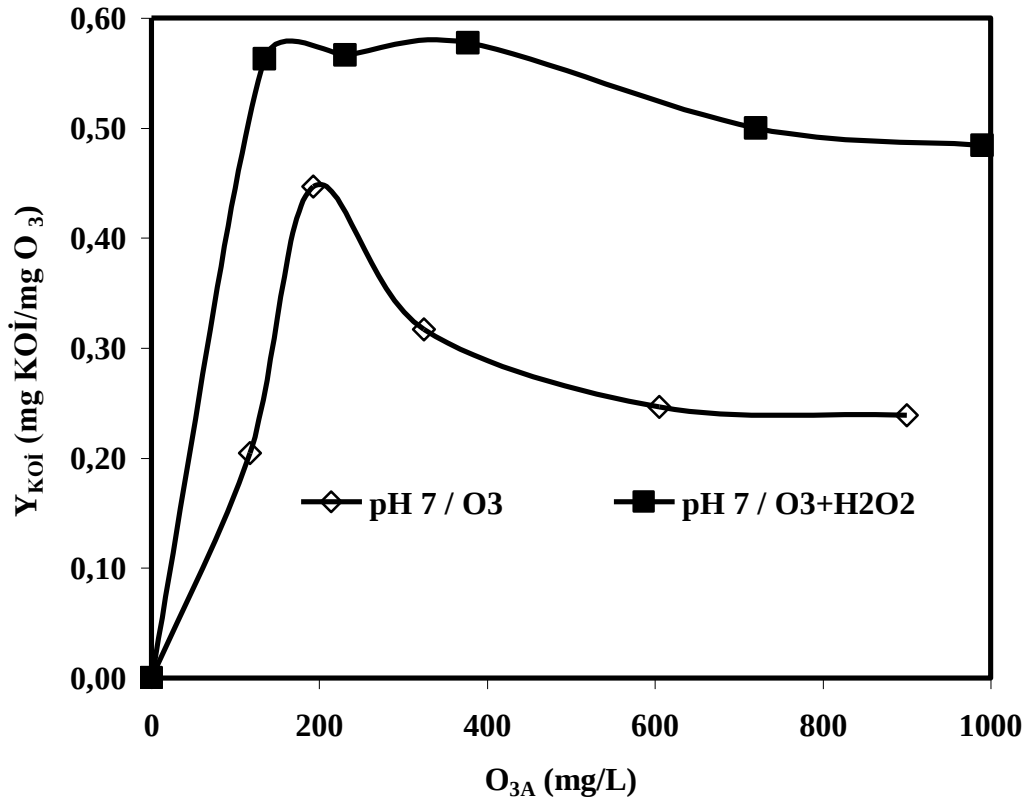
konsantrasyonunu belirlemek amacıyla atıksuyun pH 7'deki tamponlanmış reaksiyon çözeltisinde ozon ile birlikte, 1–20 mM arasında değişen sekiz farklı konsantrasyonda H_2O_2 ilavesi yapılmıştır. H_2O_2 konsantrasyonları, uygulanan ozon dozuna göre hesaplanan teorik stokiyometrik H_2O_2 ihtiyacı ve literatürdeki benzer çalışmalarda denenmiş konsantrasyonlar göz önüne alınarak seçilmiştir. (Zwiener ve Frimmel, 2000; Balcıoğlu ve Ötcer, 2002, Samuk, 2002, Huber ve diğ., 2003). Şekil 4.4 H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisini göstermektedir.



Şekil 4.4. Farklı Giriş 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 = 1 sa.

Şekil 4.4'te ilave edilen H_2O_2 'in KOİ giderimi hızını belirgin biçimde artırdığı görülmektedir. KOİ giderimi artan H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak ozonun tek başına kullanıldığı oksidasyon deneylerine oranla 2 kat artmıştır. Yüksek KOİ giderimi ise 10 mM H_2O_2 konsantrasyonunda % 76 olarak elde edilmiştir. Bu sonuç pH 7'de sadece ozonla yürütülen reaksiyon ile karşılaştırıldığında sisteme verilen 10 mM H_2O_2 'nin KOİ gideriminde yaklaşık iki kat artış sağladığını ortaya koymuştur. pH 7'de O_3/H_2O_2 prosesinin KOİ giderimi üzerindeki pozitif etkisi, yükselen pH değerinin ozonlama prosesi üzerindeki etkisine benzemekte, hatta KOİ giderimi üzerinde daha fazla etkisi olduğu sonucuna varılmaktadır.

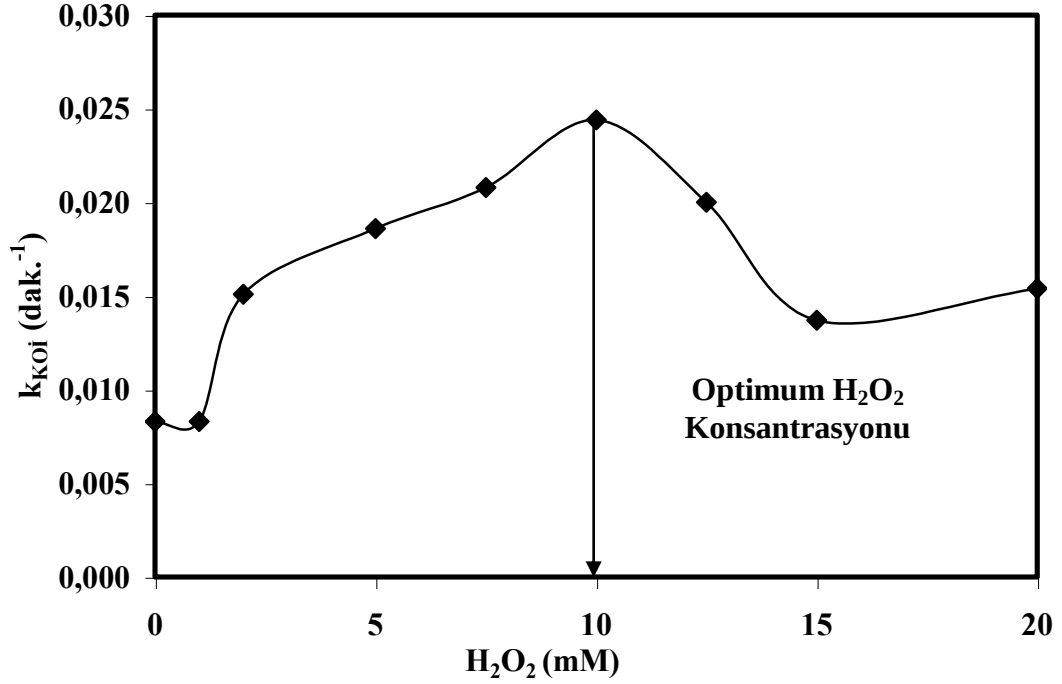
Şekil 4.5'te pH7/O₃ ve pH7/O₃/H₂O₂ proseslerinde ozon absorpsiyonuna bağlı olarak KOİ değerlerinde elde edilen değişimler sunulmuştur.



Şekil 4.5 Transfer Edilen Ozon Konsantrasyonuna Bağlı Y_{KOI} Değişimleri. Reaksiyon Koşulları : KOİ₀ = 588, 632 mg/L, O₃ dozu = 1800 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu = 10 mM, pH = 7, reaksiyon süresi = 1 sa.

Şekil 4.5'te görüldüğü üzere her iki proseste de KOİ değerleri ozon absorpsiyonuna bağlı olarak azalmaktadır. Fakat pH7/O₃ ve pH7/O₃/H₂O₂ proseslerinde sisteme transfer edilen (absorplanan) ozon konsantrasyonlarının birbirlerine yakın değerler olmasına karşın pH7/O₃/H₂O₂ prosesinde elde edilen Y_{KOI} değerlerinin pH7/O₃ prosesindeki değerlere göre daha düşüktür. Bu sonuç sistemde absorplanan ozonun H₂O₂ ilavesi sonucunda pH7/O₃ prosesine oranla yüksek verimle kullanıldığını göstermektedir.

Şekil 4.6'da artan H₂O₂ konsantrasyonunun k_{KOI} değerleri üzerindeki etkisini sunulmaktadır.



Şekil 4.6 H₂O₂ konsantrasyonlarının KOİ giderim hızlarına etkisi. Reaksiyon Koşulları : KOİ₀ : 600 ± 15 mg/L , O₃ debisi = 1800 mg/L, pH = 7, reaksiyon süresi = 1 sa.

Şekil 4.6'dan de görüldüğü gibi, H₂O₂ konsantrasyonunun 1mM'dan 10 mM'a yükseltilmesi KOİ giderim hızının da artmasına 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, sisteme verilen 10 mM H₂O₂ konsantrasyonunun ozonun tek başına kullanıldığı oksidasyon deneylerine oranla iki kat hızlı KOİ giderimi sağladığını göstermektedir. Bu sonuç ozonun hidrojen peroksitle gerçekleştirdiği reaksiyon hızının, hidrojen peroksit konsantrasyonu ile doğrudan ilişkili olması ve reaksiyon hızının HO₂⁻ iyonları ile OH⁻ iyonlarından daha fazla artırılabilmesi ile açıklanabilmektedir. H₂O₂ konsantrasyonunun daha fazla yükseltilmesi ise k_{KOI} değerinde hafif bir düşüşe neden olmuştur.

10 mM H₂O₂'in ilavesiyle sistemde bir saat sonunda 20 mM O₃'ün absorplandığı görülmektedir. Elde edilen oranın stokiyometrik optimum H₂O₂ : O₃ oranı olan 1:2 molar orana 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_{KOİ} ve O_{3A} Değerleri. Reaksiyon Koşulları : KOİ₀ : 600 ± 15 mg/L , O₃ dozu = 1800 mg/L, pH = 7, reaksiyon süresi = 1 sa.

[H ₂ O ₂] (mM)	O _{3A} (mg/L)	k _{KOİ} x 10 ³ (dak ⁻¹)	KOİ Giderimi (%)	Y _{O₃} (mg O _{3A} /mg KOİ ₀)	Y _{KOİ} (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 anlaşılabileceği üzere en uygun H₂O₂ konsantrasyonuna yaklaşıldıkça k_{KOİ} ile birlikte yüzde KOİ giderim verimlerinin, ozon kullanma ve KOİ giderim verimlerinin de artış gösterdikleri, 10 mM’in üzerinde H₂O₂ konsantrasyonlarında (Reaksiyon Koşullarındaki optimum H₂O₂ konsantrasyonu aşıldığında), 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 konsantrasyonunun üzerinde uygulanan hidrojen peroksitin suda birikerek bir radikal tutucu gibi davranması ile açıklanabilmektedir (Glaze ve diğ., 1987) :

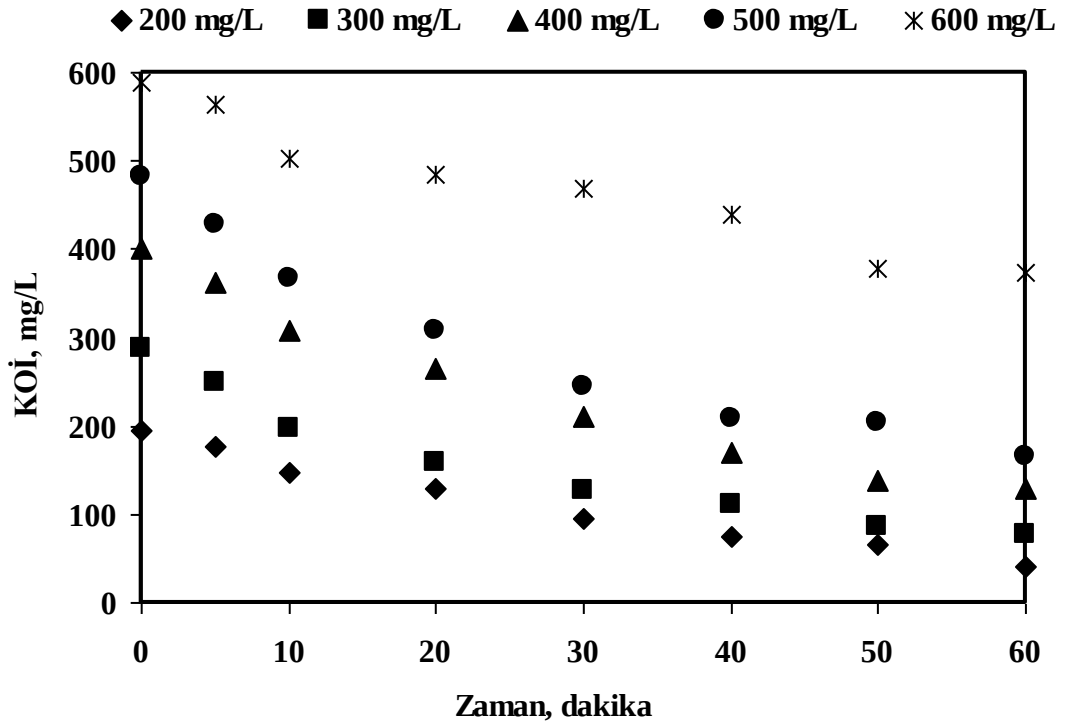


H₂O₂’nin ozon bozunmasını artırıcı etkisinden dolayı H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı olarak sistemde kullanılan ozon miktarının artması beklenen bir sonuçtur. O_{3A} değerlerindeki bu artış ilave edilen H₂O₂ ’in ozon bozunmasını tetiklediğini, fakat daha fazla ozonun bozunmasının KOİ giderim hızının veya KOİ giderim veriminin üzerinde etkili olmadığını göstermektedir.

4.3 İlk KOİ Değerinin Etkisi

Giriş KOİ değerinin KOİ giderimi üzerindeki etkisinin araştırılması, atıksuyun organik yükünün değişiklik gösterdiği pratik uygulamalar açısından önemlidir. Bu etkinin belirlenmesi amacıyla farklı giriş KOİ değerlerinde ($KOİ_0 = 200, 300, 400, 500$ ve 600 mg/L) pH 7’de tamponlanmış reaksiyon çözeltileri ile sabit ozon debisinde (1440 mg/sa.) birer saatlik ozonlama deneyleri yürütülmüştür.

Giriş KOİ değerlerinin KOİ giderimi üzerindeki etkileri Şekil 4.7’de sunulmuştur.



Şekil 4.7 Giriş KOİ Değerinin KOİ Giderimi Üzerindeki Etkisi. Reaksiyon Koşulları: O_3 dozu = 1800 mg/L, pH= 7, reaksiyon süresi = 1 sa.

Şekil 4.7’den görüleceği üzere, ozonlama sırasında elde edilen % KOİ giderim verimleri, giriş KOİ değerinin artırılması ile azalmaktadır. 200 mg/L ilk KOİ değerine sahip PPG çözeltisi için reaksiyon sonunda elde edilen % 79 KOİ giderimi $300, 400$ ve 500 mg/L $KOİ_0$ değerleri için sırası ile % 73 , % 68 ve % 67 olarak elde edilmiştir. 600 mg/L $KOİ_0$ için görülen % 37 KOİ giderimi ise reaksiyonlar için seçilen 1440 mg/sa. ozon giriş debisinin bu KOİ değeri için yetersiz kaldığını göstermektedir. Tablo 4.3’te farklı $KOİ_0$ değerleri için elde edilen % KOİ giderimleri, ozon absorpsiyon değerleri ve verimleri, $k_{KOİ}$, Y_{O_3} ve $Y_{KOİ}$ değerleri sunulmuştur.

Tablo 4.3 Giriş KOİ Değerleri İçin Elde Edilen % KOİ giderimi, KOİ Giderim Hızları, Y_{O_3} , $Y_{KOİ}$ ve O_{3A} Değerleri. O_3 giriş debisi = 1400 mg/sa., pH = 7, reaksiyon süresi = 1 sa.

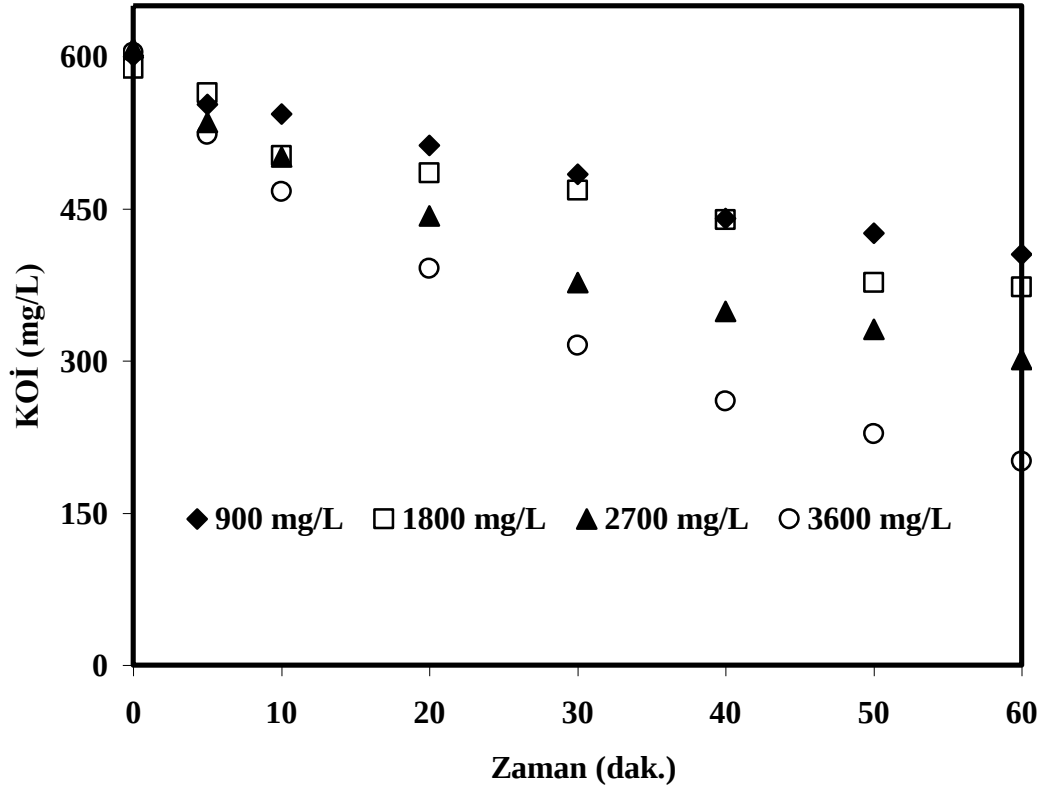
Giriş KOİ (mg/L)	O_{3A} (mg/L)	$k_{KOİ} \times 10^3$ (dak ⁻¹)	KOİ Giderimi (%)	Y_{O_3} (mg O_{3A} /mg KOİ _o)	$Y_{KOİ}$ (mg KOİ/mg O_{3A})
200	720	24.7	79	3.71	0.21
300	789	21.6	73	2.75	0.26
400	818	19.4	68	2.04	0.33
500	870	18.1	67	1.80	0.36
600	900	7.3	37	1.53	0.24

Tablo 4.3'te sıralanan deneysel verilerden giriş KOİ değerindeki artışın sabit ozon dozlarında KOİ giderim verimini düşüren bir etkisi olduğu açıkça görülmektedir. Ozon dozunun sabit kaldığı reaksiyonlarda giriş KOİ değerinin artması oksidan başına düşen organik yükün artması anlamına gelmektedir. Bu durumda sistemdeki oksidan miktarı yetersiz kalmakta ve birinci dereceden giderim hız sabitinin düşmesine neden olur (Chu ve Ching, 2003). Tablo 4.3'te sunulan $k_{KOİ}$ değerlerinin giriş KOİ'sindeki artışa paralel olarak azalması bu şekilde açıklanabilmektedir. Elde edilen ozon absorpsiyon değerlerinin giriş KOİ'nin artışına bağlı olarak yükselmesi KOİ_o'ın yüksek tutulması durumunda reaksiyon süresi boyunca daha çok ara ürün birikimi ile izah edilebilmektedir (Amiri, 2001; Balcıoğlu ve Ötker, 2002). Bundan dolayı reaksiyon çözeltisinde bozunma ya da oksidasyon reaksiyonu sonunda harcanan ozon miktarları da artış göstermiştir. Hesaplanan $Y_{KOİ}$ değerleri sisteme transfer edilen her bir mg ozon ile 200 mg/L giriş KOİ değerine sahip olan reaksiyon çözeltisinde 0.21 mg KOİ giderilirken, 300 mg/L, 400 mg/L ve 500 mg/L giriş KOİ'si için sırasıyla 0.26 mg, 0.33 mg ve 0.36 mg KOİ giderildiğini ortaya koymuştur. 600 mg/L giriş KOİ'si için ise transfer edilen 1 mg ozon ile ancak 0.24 mg KOİ giderilebilmektedir.

4.4 Ozon Dozunun Etkisi

Ozonun oldukça pahalı bir oksidan olması nedeniyle sisteme en verimli ve uygun dozda beslenmesi önemlidir. Bu nedenle çalışmanın bu bölümünde ozon giriş debisinin artırılmasının KOİ giderim ve ozon kullanım verimlerinin üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sabit bir giriş KOİ değerine ($KOİ_o = 600$ mg/L) sahip

reaksiyon çözeltileri üzerinde pH 7’de yürütülen oksidasyon deneyleri için denenen ozon dozları 900 mg/L, 1800 mg/L, 2700 mg/L ve 3600 mg/L olarak seçilmiştir. Ozon akısının artırılması sonucunda KOİ değerlerinde zamana karşı elde edilen değişimler Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



Şekil 4.8 Farklı Ozon Dozlarının KOİ Giderimine Etkisi. Reaksiyon Koşulları : $KOİ_0 = 600 \pm 7$ mg/L, pH = 7, reaksiyon süresi = 1 sa.

Şekil 4.8’den görüldüğü üzere sisteme verilen ozon dozunun artırılması KOİ giderim hızını artırmıştır. Reaksiyon sonunda en yüksek giderim % 67 ile 3600 mg/L ozon dozu ile elde edilmiştir. KOİ giderimleri 900 mg/L, 1800 mg/L ve 2700 mg/L ozon dozları için sırası ile % 33, % 37 ve % 50 olarak bulunmuştur. Tablo 4.4’te farklı ozon dozlarına bağlı olarak elde edilen % KOİ giderimleri, ozon absorpsiyonları, $k_{KOİ}$, Y_{O_3} ve $Y_{KOİ}$ değerleri Tablo 4.4’te verilmiştir.

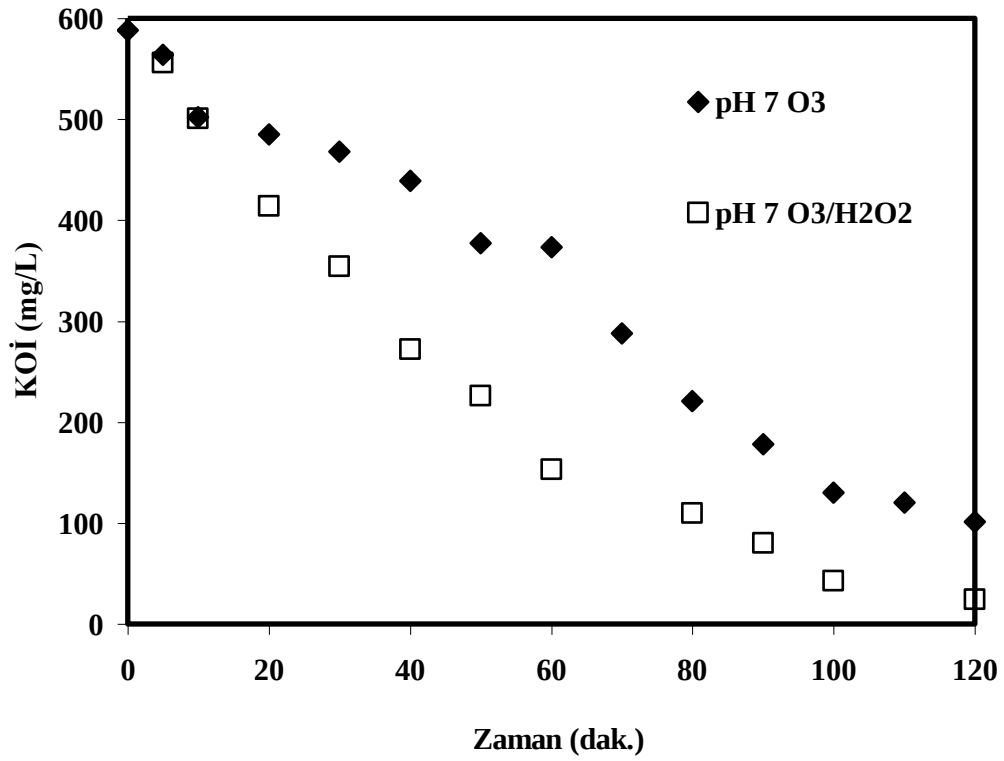
Tablo 4.4 Farklı Ozon Dozlarında Elde Edilen % KOİ Giderimi, $k_{KOİ}$, Y_{O_3} $Y_{KOİ}$ ve O_{3A} Değerleri. Reaksiyon Koşulları : $KOİ_o = 600 \pm 7$ mg/L, pH = 7, reaksiyon süresi = 1 sa.

O_3 Dozu (mg/L)	O_{3A} (mg/L)	$k_{KOİ}$ $\times 10^3$ (dak ⁻¹)	KOİ Giderimi (%)	Y_{O_3} (mg O_{3A} /mg KOİ _o)	$Y_{KOİ}$ (mg KOİ/mg O_{3A})
900	483	6.3	33	0.80	0.41
1800	900	7.3	37	1.53	0.24
2700	1810	11.3	50	2.98	0.17
3600	2625	18.5	67	4.35	0.15

Tablo 4.4'ten de görüldüğü üzere sisteme transfer edilen ozon miktarları verilen ozon dozunun artmasına bağlı olarak yükselmiştir. Fakat hesaplanan $Y_{KOİ}$ değerleri giriş ozon konsantrasyonunun artırılmasının spesifik KOİ giderim verimini yükseltmediğini ortaya koymaktadır. Düşük dozda elde edilen $Y_{KOİ}$ değerinin en yüksek olarak bulunması sisteme verilen ozonun bir kısmının kullanılmadığına işaret etmektedir. Bu açıdan elde edilen en verimli KOİ giderimi, harcanan birim ozon dozu (mg/L) başına giderilen KOİ'nin (mg/L) en fazla olduğu 720 mg/sa. ozon giriş debisi için elde edilmiştir. Bu debide sisteme transfer edilen her bir mg ozon için 720 mg/sa. ozon besleme debisi için 0.41 mg KOİ giderilirken bu miktar 1440, 2160 ve 2880 mg/sa. ozon besleme debileri için 0.24, 0.17 ve 0.15 mg KOİ olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.4'ten de anlaşıldığı üzere sisteme verilen ozon dozunun artırılmasıyla elde KOİ oksidasyon hızları da yükselmektedir. Denenen dört farklı ozon giriş debisi içinde en yüksek KOİ giderim hızına 3600 mg/L. ozon dozunda ulaşılmıştır (0.019 dak⁻¹). Sisteme beslenen ozon debisinin artırılmasının giderim hızına olan artırıcı etkisi diğer çalışmalarda elde edilen benzer sonuçlarla uyum göstermektedir (Chu ve Wong, 2003; Pena ve diğ., 2003).

4.5 Reaksiyon Süresinin Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde reaksiyon süresinin ön oksidasyon amacıyla uygulanacak olan O_3 ve O_3/H_2O_2 proseslerinde elde edilen KOİ giderim ve ozon kullanım verimleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Reaksiyon süresinin artırılmasının KOİ giderimi üzerindeki etkisi Şekil 4.9'da sunulmaktadır.



Şekil 4.9 Reaksiyon Süresinin KOİ Giderimi Üzerindeki Etkisi. Reaksiyon Koşulları: $KOI_0 = 600$ mg/L, O_3 dozu = 3600 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu = 10 mM, reaksiyon süresi = 120 dak

Şekil 4.9’da reaksiyon süresindeki artışa paralel olarak artan KOİ giderimi görülmektedir. Reaksiyon süresindeki artış ile birlikte her iki proseste de KOİ giderimi etkili düzeylere ulaşmıştır. 120 dak ozonlama sonunda KOİ giderim verimi pH7/ O_3 prosesinde % 83, pH7/ O_3/H_2O_2 prosesinde ise % 96 olarak elde edilmiştir. Tablo 4.5’te 120 dakika süren ozonlama sonunda O_3 ve O_3/H_2O_2 prosesleri için elde edilen % KOİ giderimi, Y_{O_3} ve $Y_{KOİ}$ değerleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.5 120 dak Ozonlama Sonunda O_3 ve O_3/H_2O_2 Prosesleri İçin Elde Edilen % KOİ Giderimi, Y_{O_3} ve $Y_{KOİ}$ Değerleri. Reaksiyon Koşulları: $KOI_0 = 600$ mg/L, O_3 dozu = 1440 mg/sa., H_2O_2 konsantrasyonu = 10 mM, pH = 7, reaksiyon süresi = 2 sa.

Proses	O_{3A} (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Y_{O_3} (mg O_{3A} /mg KOI_0)	$Y_{KOİ}$ (mg KOİ/mg O_{3A})
O_3	1950	83	3.32	0.25
O_3/H_2O_2	2188	96	3.46	0.28

Tablo 4.5'ten görüldüğü gibi 120 dak ozonlama sonunda elde edilen KOİ giderim verimi sistemde absorplanan ozon miktarlarındaki artışa paralel olarak artmıştır. Sisteme transfer edilen her bir mg ozon için O₃ prosesinde 0.25 mg KOİ giderimi, O₃/H₂O₂ prosesinde ise 0.28 mg KOİ giderimi elde edilmiştir. Dolayısıyla reaksiyon süresinin artırılması neticesinde prosesler arasındaki farkın kapanmış olduğu görülmektedir. Sunulan bu değerler 60 dak ozonlama için her iki proseste elde edilen spesifik KOİ giderim verimleri ile karşılaştırıldığında reaksiyon süresindeki artışın O₃/H₂O₂ prosesindeki spesifik KOİ giderim verimini düşürdüğünü göstermektedir. 60 dak reaksiyon süresi için O₃/H₂O₂ prosesinde transfer edilen her bir mg ozon başına 0.48 mg KOİ giderimi elde edilmesi reaksiyon başında ortama ilave edilen 10 mM H₂O₂ konsantrasyonunun 120 dak ozonlama için yetersiz kaldığını göstermektedir. O₃ prosesinde ise her iki reaksiyon sonucu elde edilen spesifik KOİ giderim veriminin yaklaşık olarak aynı değerde kaldığı görülmüştür (≈ 0.24).

4.6 Proses Kinetiğinin İncelenmesi

4.6.1. KOİ ve Ozon Konsantrasyonlarına Göre Reaksiyon Derecelerinin Bulunması

Yarı-kesikli bir sistem için, ozon ile oksidasyon sırasında KOİ konsantrasyonunun zamana karşı azalması şu şekilde ifade edilebilir:

$$-d[\text{KOİ}] / dt = k \cdot [\text{KOİ}]^m \cdot [\text{O}_3]^n \quad (4.3)$$

Denklemden:

[KOİ] : t anında çözeltideki molar KOİ konsantrasyonu (mol/L),

[O₃] : Ozonun molar konsantrasyonu (mol/L),

k : reaksiyon hız sabiti (dak⁻¹),

m : [KOİ] için reaksiyon derecesi (-),

n : [O₃] için reaksiyon derecesi (-) olarak tanımlanmıştır.

4.6.1.a. KOİ Konsantrasyonuna Göre Reaksiyon Derecesinin (m) Bulunması :

Reaksiyon derecelerinin bulunması amacıyla yapılan kinetik analizin ilk adımı olarak KOİ konsantrasyonuna göre reaksiyon derecesi m, tespit edilmiştir. Bu amaçla önce 4.3 nolu denklemdeki $k \cdot [\text{O}_3]^n$ çarpımı sabit kabul edilmiştir. Sentetik atıksuya

verilen ozon dozunun sabit tutulması ile 4.3. nolu denklem aşağıdaki gibi düzenlenmiştir:

$$-d[\text{KOİ}] / dt = k_1 \cdot [\text{KOİ}]^m \quad (4.4)$$

$k_1 = [\text{O}_3]^n$ k olmak üzere ; 4.4. nolu denklemin integrali alınarak yazılan doğal logaritmik ifadesi aşağıdadır.

$$\ln (r_o) = \ln k_1 + m \cdot \ln [\text{KOİ}] \quad (4.5)$$

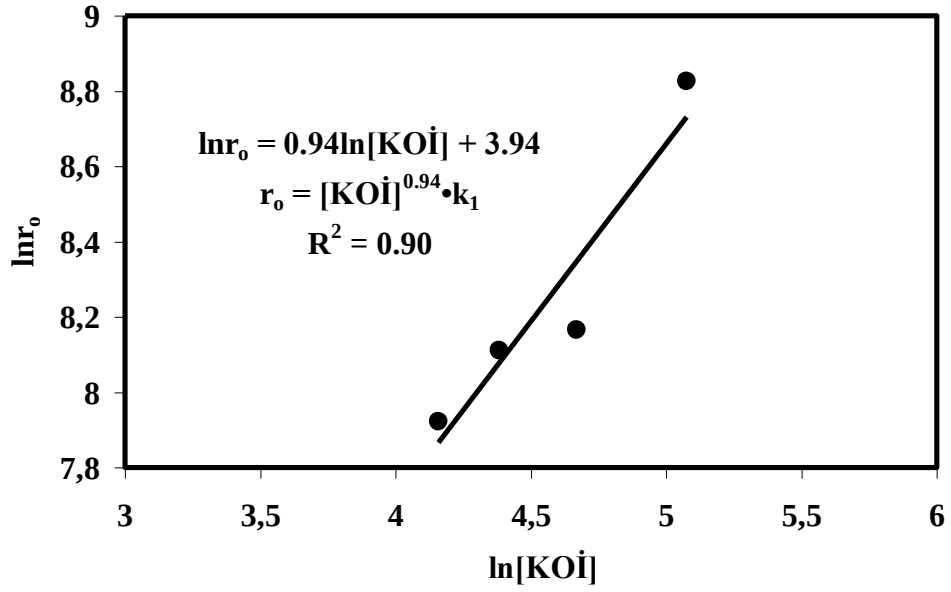
r_o , farklı giriş KOİ değerlerinin oksidasyon reaksiyonlarına ait ilk hızlarını ifade etmektedir. Deneysel çalışmada sentetik atıksuyun farklı değerlerde giriş KOİ'lere ($\text{KOİ}_0 = 200 \text{ mg/L}$, 300 mg/L , 400 mg/L ve 500 mg/L) sahip $\text{pH} = 7$ değerinde tamponlanmış çözeltilerine verilen ozon dozu 1800 mg/L olarak sabit tutulmuştur. Sabit ozon konsantrasyonunda gerçekleşen oksidasyon reaksiyonları ile farklı KOİ konsantrasyonlarına bağlı ilk hız değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.7'deki veriler kullanılarak hesaplanan ilk hızlar Tablo 4.6'da sıralanmıştır.

Tablo 4.6 Farklı Giriş KOİ Değerlerinde Elde Edilen İlk Hızlar ve Korelasyon Katsayıları; Reaksiyon Koşulları : O_3 debisi = 1400 mg/sa. , $\text{pH} = 7$, reaksiyon süresi = 1 sa.

$\text{KOİ}_0 \text{ (mg/L)}$	$r_o \times 10^4 \text{ (mol/L}\cdot\text{dak)}$	R^2
200	1.5	0.98
300	2.8	0.99
400	3.0	0.99
500	3.6	0.99
600	2.7	0.99

Tablo 4.6'dan de görüleceği gibi ortamda yeterli miktarda oksidan bulunması nedeni ile ilk bulunan r_o değerleri de giriş KOİ değerleri ile doğru orantılı olarak artış göstermiştir.

Farklı giriş KOİ değerlerine karşın elde edilen ilk hızlar, 4.5 nolu eşitlik uyarınca Şekil 4.10'da grafiklendirilmiştir. Elde edilen doğrunun eğimi, gerçekleşen oksidasyon reaksiyonunun KOİ konsantrasyonuna göre reaksiyon derecesi m 'yi ifade etmektedir.



Şekil 4.10 ln[KOİ] ile ln r₀ değerleri arasındaki ilişki

4.6.1.b Farklı Ozon Dozlarına Göre Reaksiyon Derecesinin (n) Bulunması :

İkinci adım olarak ozon dozuna göre reaksiyon derecesi n tespit edilmiştir. Bu amaçla önce 4.3 nolu denklemdeki $k \cdot [\text{KOİ}]^m$ çarpımı sabit kabul edilmiştir. KOİ konsantrasyonunun sabit kabulü ile yukarıdaki 4.3. nolu denklem aşağıdaki gibi düzenlenir:

$$-d[\text{KOİ}] / dt = k_2 \cdot [\text{O}_3]^n \quad (4.6)$$

$k_2 = k \cdot [\text{KOİ}]^n$ olmak üzere ; 4.6. nolu denklemin integrali alınarak elde edilen logaritmik ifade aşağıda verilmiştir:

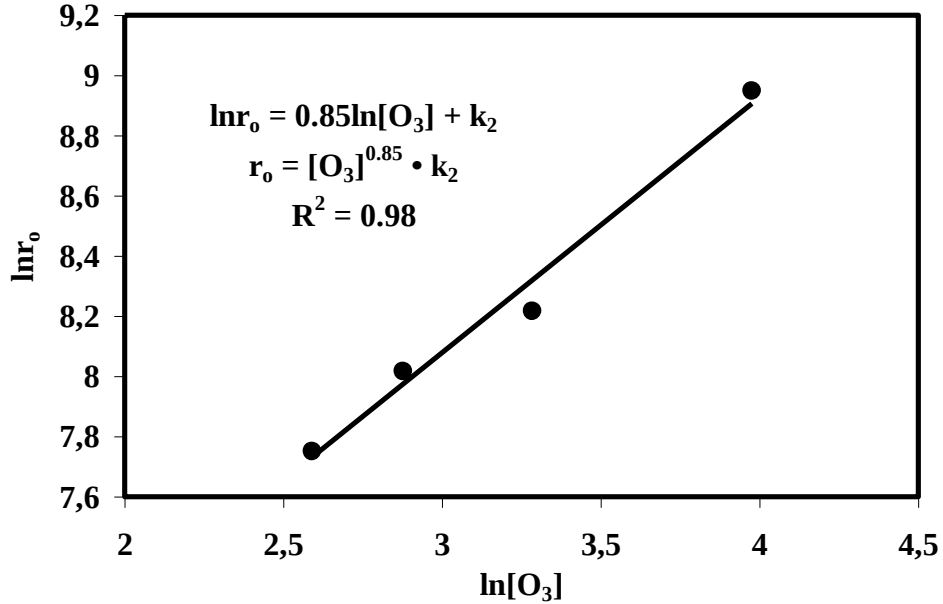
$$\ln(r_0) = \ln k_2 + n \cdot \ln[\text{O}_3] \quad (4.7)$$

Deneysel adımda sentetik atıksuyun giriş KOİ değeri 600 mg/L olarak sabit tutulmuş ve farklı ozon dozlarında (900 mg/L, 1800 mg/L, 2700 mg/L ve 3600 mg/L) reaksiyona sokulmuştur. Sabit giriş KOİ konsantrasyonu altında gerçekleşen oksidasyon reaksiyonları ile farklı ozon dozlarına bağlı ilk hız değerleri hesaplanmıştır. Sabit giriş KOİ değerleri ile gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonları ile farklı ozon giriş konsantrasyonlarına bağlı ilk hızlar tespit edilerek Tablo 4.7’de sunulmuştur.

Tablo 4.7 Farklı Ozon Dozlarına Karşı Elde Edilen İlk Hızlar ve Korelasyon Katsayıları. Reaksiyon Koşulları : KOİ₀ = 600 ± 7 mg/L, reaksiyon süresi = 1 sa.

O ₃ (mg/L)	r ₀ x 10 ⁴ (mol/L·dak)	R ²
900	1.3	0.90
1800	2.7	0.94
2700	3.3	0.96
3600	4.3	0.99

Farklı ozon konsantrasyonları ile gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonlarından elde edilen ilk hızlar, 4.7. nolu eşitliğe göre grafiklendirilmiş ve Şekil 4.11’de sunulmuştur. Elde edilen doğrunun eğiminden, gerçekleşen oksidasyon reaksiyonunun ozon konsantrasyonuna göre reaksiyon derecesi n hesaplanmıştır.



Şekil 4.11 ln[O₃] ile ln r₀ Değerleri Arasındaki ilişki

Sonuç olarak, KOİ ve ozon konsantrasyonları için söz konusu reaksiyon derecelerinin bulunması ile 1-a nolu eşitlik aşağıdaki hali alır :

$$-d[\text{KOİ}] / dt = k \cdot [\text{KOİ}]^{0.94} \cdot [\text{O}_3]^{0.85} \quad (4.8)$$

Hesaplanan m ve n değerlerine göre KOİ konsantrasyonunun zamana karşı azalmasının kinetik derecesi 1.79 olarak bulunmuştur.

4.6.2 İkinci Dereceden Hız Sabitlerinin Hesaplanması

Bölüm 4.1.(a,b)'de hesaplanan reaksiyon dereceleri KOİ oksidasyonunun O₃ ve KOİ konsantrasyonlarına göre 1· dereceden kinetiğe uyduğunu göstermiştir. Buna göre, reaksiyon hızı (KOİ giderim hızı), sıvı faz ozon konsantrasyonuna ve sıvı faz KOİ'ye birinci dereceden bağlıdır ve yarı-kesikli bir sistem için, kullanılan ozon konsantrasyonuna bağlı olarak KOİ konsantrasyonunun zamana karşı azalması ;

$$-d[\text{KOİ}] / dt = k_{\text{KOİ},\text{O}_3} \cdot [\text{KOİ}] \cdot [\text{O}_3] \quad (4.9)$$

[KOİ] : t anında çözeltideki KOİ konsantrasyonu (mol/L),

[O₃] : Ozonun sıvı faz molar konsantrasyonu (mol/L),

k_{KOİ,O₃} : İkinci dereceden kinetik hız sabitidir (M⁻¹ dak⁻¹).

Denklem (4.9)'ın entegrasyonu sonunda;

$$-\ln [\text{KOİ}]_0 / [\text{KOİ}] = k_{\text{KOİ},\text{O}_3} \cdot \int [\text{O}_3] dt \quad (4.10)$$

$$k_{\text{KOİ},\text{O}_3} = \frac{-\ln [\text{KOİ}] / [\text{KOİ}]_0}{\int [\text{O}_3] dt} \quad (4.11)$$

elde edilir. Denklemde ifade edilen ikinci dereceden kinetik hız sabitinin (k_{KOİ,O₃}) hesaplanabilmesi için gaz faz ozon konsantrasyonu ile dengede bulunan sıvı faz ozon konsantrasyonlarının bulunması gerekmektedir. Çözünmüş molar ozon konsantrasyonlarının hesaplanmasında ilk adım olarak reaksiyonlar boyunca zamana karşı titrimetrik olarak belirlenen çıkış molar ozon gaz fazı konsantrasyonlarından, çıkış ozonun kısmi basınç değerleri aşağıda verilen ideal gaz denklemi kullanılarak bulunmuştur :

$$P_{\text{O}_3} = [\text{O}_3] \cdot R \cdot T \quad (4.12)$$

Denklemde;

P_{O₃} : Çıkış ozon kısmi basınç değeri (kPa),

[O₃] : Çıkış ozon konsantrasyonu (mol/L),

R : İdeal gaz sabiti (8.3144 L·atm/mol·K),

T : Mutlak sıcaklık (K) olarak tanımlanmıştır. Molar gaz faz ozon konsantrasyonu ile dengede bulunan molar sıvı faz ozon konsantrasyonları ise Henry Kanunu Eşitliği'nden faydalanılarak hesaplanmıştır:

$$P_{O_3} = K_H \cdot [O_3] \quad (4.13)$$

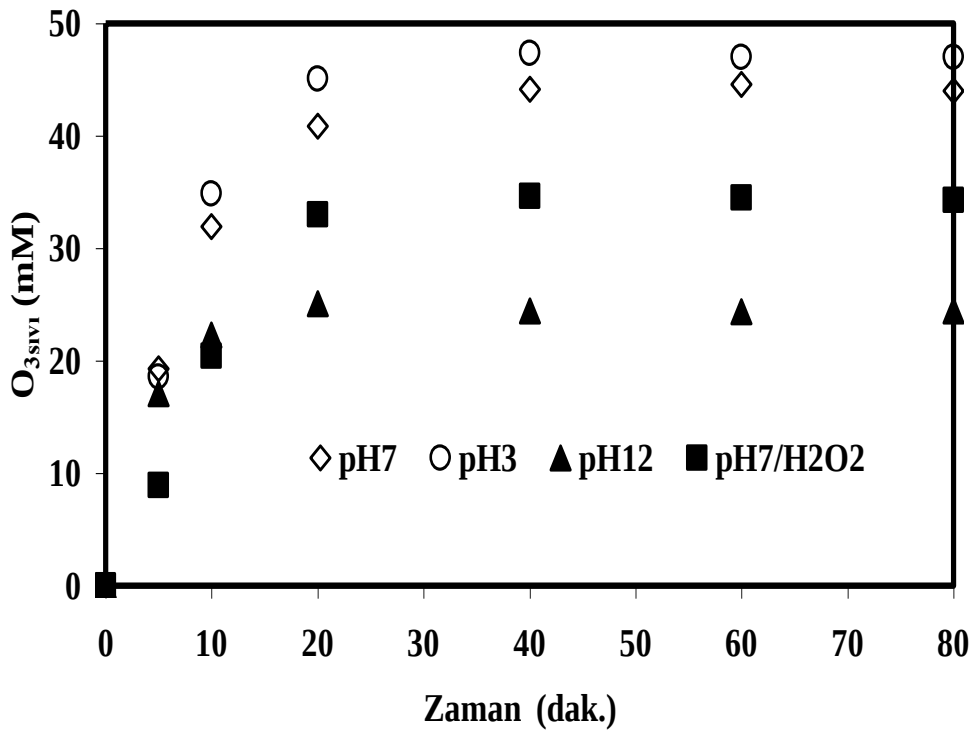
Denklemden;

P_{O_3} : Çıkış ozon kısmi basınç değerini (kPa),

$[O_3]$: Denge koşulunda çözünmüş ozon konsantrasyonunu (mol/L),

K_H : O_3 için $T = 20^\circ C$ için Henry Sabitini ($11395 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$) göstermektedir.

Farklı ozonlama prosesleri için yapılan hesaplamalardan elde edilen çözünmüş ozon konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi Şekil 4.12' te verilmiştir.



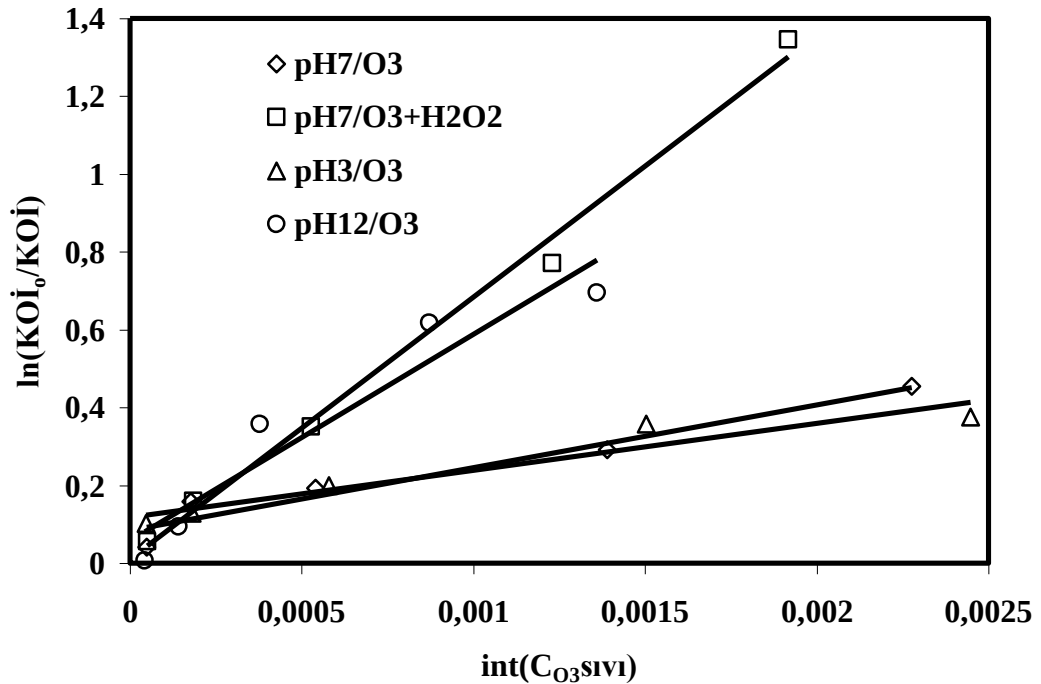
Şekil 4.12 pH3/ O_3 , pH7/ O_3 ve pH12/ O_3 ve pH7/ O_3 / H_2O_2 Prosesleri için Çözünmüş Ozon Konsantrasyonlarının Zamana Karşı Değişimi. Reaksiyon Koşulları : $KOI_0 = 600 \pm 18 \text{ mg/L}$, O_3 dozu = 1800 mg/L , reaksiyon süresi = 1 sa.

Şekil 4.12'den görüldüğü gibi $pH = 7, 12$ O_3 ve $pH = 7$ O_3/H_2O_2 prosesleri için ölçülen çözünmüş ozon konsantrasyonları 30. dak sonra doygunluk seviyesine ulaşmaktadır. pH3/ O_3 , pH7/ O_3 ve pH12/ O_3 prosesleri için sıvı fazda çözünen ozon

miktarı reaksiyon pH'ındaki artışa bağlı olarak azalma göstermiştir. Sıvı faz ozon konsantrasyonunda görülen azalma sisteme transfer edilen ozonun artan OH⁻ konsantrasyonuna bağlı olarak bozunması ile açıklanabilmektedir. pH dışında, ortamda bulunan (reaksiyon fazındaki, sıvı fazdaki) H₂O₂, organik ve inorganik maddeler gibi faktörler de ozonun sıvı faz konsantrasyonunu etkiler, genellikle azaltıcı rol oynamaktadırlar (Hoigné ve Bader, 1976). pH7/O₃/H₂O₂ prosesinde dengeye ulaşan sıvı faz ozon konsantrasyonunun aynı pH değerindeki O₃ prosesi için elde edilen değere oranla daha düşük olması, sisteme ilave edilen H₂O₂ 'nin bir etkisi olarak açıklanabilmektedir.

4.11 nolu eşitlikteki $\int [O_3] dt$ integral ifadesi Şekil 4.12'de sunulan çözünmüş ozon konsantrasyonlarına ait eğrilerin alanları kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitlikten yararlanılarak çizilen eğrilerin eğimi pH3/O₃, pH7/O₃, pH12/O₃ ve pH7/O₃/H₂O₂ prosesleri için 2. dereceden KOİ giderim hız sabitlerini vermektedir.

pH3/O₃, pH7/O₃, pH12/O₃ ve pH7/O₃/H₂O₂ prosesleri için elde edilen grafikler Şekil 4.13'te sunulmuştur.



Şekil 4.13 pH3/O₃, pH7/O₃, pH12/O₃ ve pH7/O₃/H₂O₂ int (C_{O3}sıvı)- ln(KOI₀/KOİ) Bağıntısı Reaksiyon Koşulları : KOİ₀= 600 ±18 mg/L , O₃ dozu = 1800 mg/L, reaksiyon süresi = 1 sa.

Şekil 4.13'te sunulan eğrilere ait eğimlerden hesaplanan ikinci dereceden giderim hız sabitleri ise Tablo 4.8.'de verilmiştir.

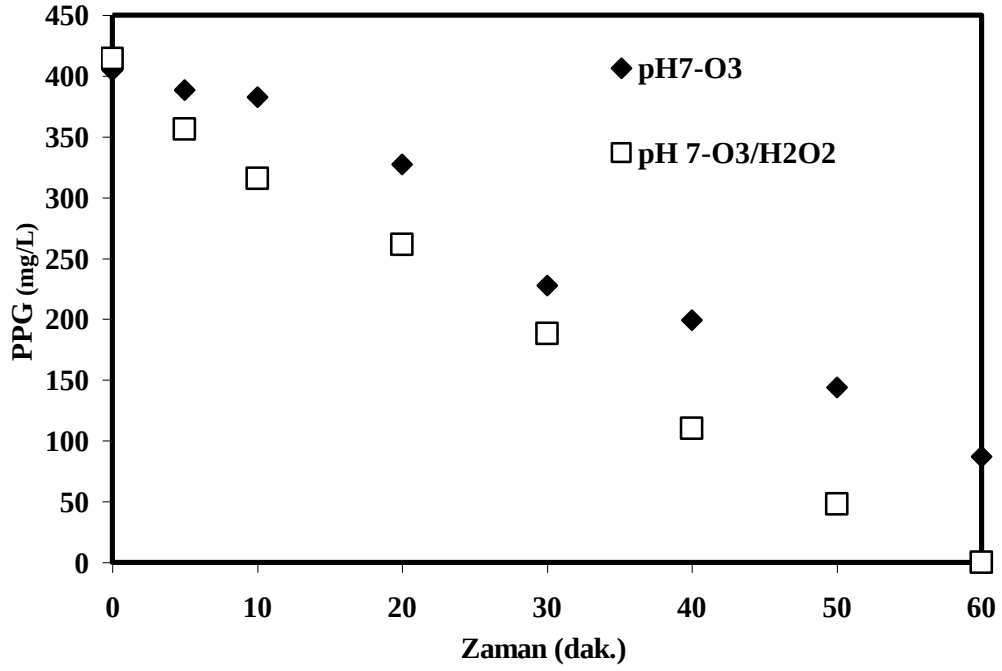
Tablo 4.8. pH3/O₃, pH7/O₃, pH12/O₃ ve pH7/O₃/H₂O₂ Prosesleri İçin Hesaplanan İkinci Dereceden Hız Sabitleri Ve Korelasyon Katsayıları. Reaksiyon Koşulları : KOİ₀= 600 ±18 mg/L , O₃ dozu = 1800 mg/L, reaksiyon süresi = 1 sa.

Proses	k (M ⁻¹ dak ⁻¹)	R ²
pH3/O ₃	121	0.91
pH7/O ₃	255	0.89
pH12/O ₃	530	0.91
pH7/O ₃ /H ₂ O ₂	714	0.99

Tablo 4.8.'de sunulan ikinci dereceden kinetik hız sabitli değerlerinden de görülebileceği üzere en düşük oksidasyon hızına çözünmüş ozon konsantrasyonunun en yüksek olduğu sistemde (pH3/O₃) ulaşılmıştır. Buna karşılık en yüksek reaksiyon pH'ı olan pH 12 değerinde yürütülen ozonlama için hesaplanan hız sabitinin, pH3/O₃ prosesi için hesaplanan değere göre yaklaşık dört kat fazla olduğu görülmektedir. pH7/O₃ prosesinde gerçekleşen reaksiyon pH 12'deki reaksiyona göre iki kat yavaş gerçekleşirken ortama yapılan 10 mM H₂O₂ ilavesi ile reaksiyonu yaklaşık olarak üç kat hızlandırılmış ve O₃/H₂O₂ prosesinde dört proses için elde edilen en yüksek oksidasyon hızına ulaşılmıştır. Sonuç olarak; elde edilen verilerden KOİ gideriminin artan OH⁻ konsantrasyonu yada sisteme yapılan H₂O₂ ilavesi ile çok daha hızlı gerçekleşmiş olduğu söylenebilmektedir. Bu sonuç, Benitez ve diğ. (2001) tarafından yapılan benzer çalışmada alınan sonuçlarla uyum içerisinde.

4.7 Aktif Madde Giderim Kinetiği

Sunulan çalışmada giderimi esas olarak amaçlanan kirletici, biyolojik arıtıma direnç gösteren ve sistemde toksik etkiye neden olan penisilin aktif maddesi PPG'dir. Bu amaçla; O₃ ve O₃/H₂O₂ proseslerinin aktif madde içeriği üzerindeki etkisinin belirlenebilmesi için her iki proseste zamana karşı alınan numuneler üzerinde aktif madde ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.14'te grafik halinde gösterilmiştir.

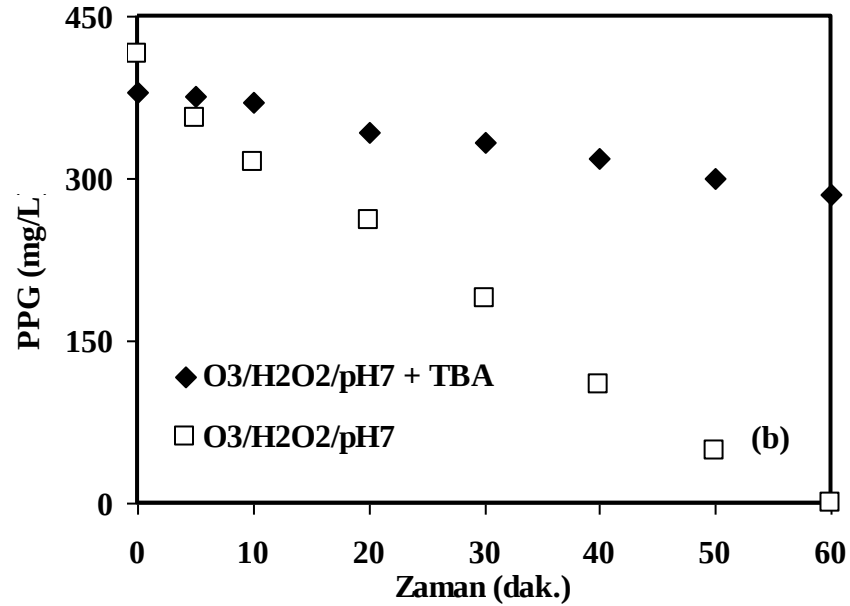
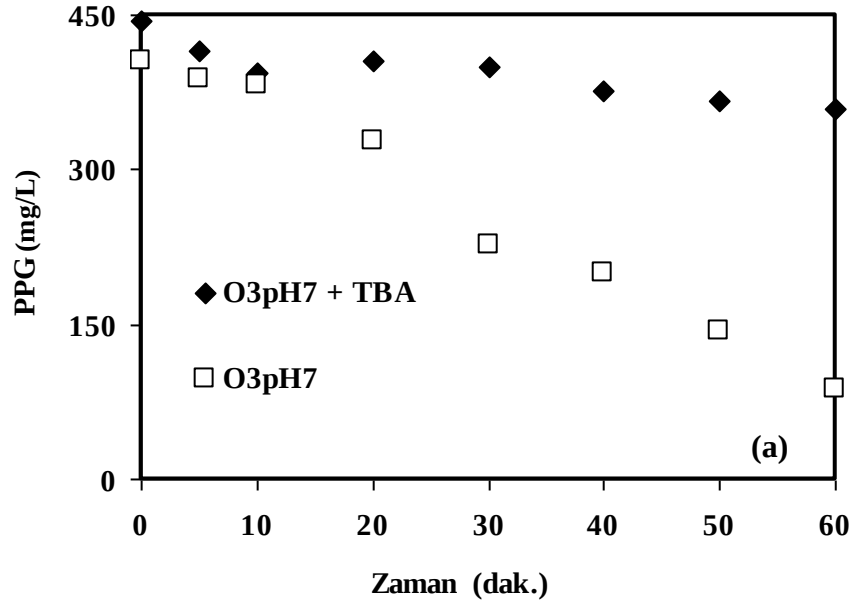


Şekil 4.14 pH7/O₃ ve pH7/O₃/H₂O₂ Prosesleri İçin Elde Edilen PPG Ölçümleri. Reaksiyon Koşulları : PPG = 400 mg/L, O₃ giriş debisi = 1440 mg/sa., H₂O₂ = 10 mM, pH = 7, reaksiyon süresi = 1 sa.

Şekil 4.14'ten de görüldüğü üzere reaksiyon sonucunda her iki proseste de aktif madde giderimi etkili düzeylerde sağlanmıştır. O₃ prosesi için aktif madde giderimi bir saat sonunda % 79, O₃/H₂O₂ prosesi için ise % 100 olarak elde edilmiştir. Şekil 4.12'den elde edilen aktif madde-zaman ilişkisine göre; % 90 aktif madde gideriminin sağlanabilmesi için gereken süre ozonun tek başına kullanılması durumunda 75 dak O₃/H₂O₂ prosesinde ise 57 dak olarak hesaplanmıştır. Bu durum sistemde istenen efektif aktif madde gideriminin O₃/H₂O₂ prosesi ile daha kısa sürede elde edilebileceğini göstermektedir.

4.8 Aktif Madde Giderimine Tersiyer Butil Alkol (TBA) Etkisi

Ozonlama prosesinde baskın reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi amacıyla ortama •OH radikali tutucu olarak kullanılan tersiyer butil alkol (tert-butanol; TBA) girişte aktif madde ile molar oranı 2 : 1 olacak şekilde reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. PPG aktif maddenin sadece pH 7'de ölçülebilmesi nedeni ile TBA'nın etkisi sadece pH 7'de gerçekleştirilen O₃ ve O₃/H₂O₂ proseslerinde üzerinde denenmiştir. Şekil 4.15'te, aktif maddenin TBA'lı ve TBA'süz reaksiyon ortamlarında, pH7/O₃ (a) ve pH7/O₃/H₂O₂ (b) prosesleri sırasında, ozonlama süresinin bir fonksiyonu olarak değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4.15 pH7/O₃ (a) ve pH7/O₃/H₂O₂ (b) Proseslerinde TBA'ın PGG Giderimine Etkisi. Reaksiyon Koşulları : PPG = 382 mg/L, TBA konsantrasyonu = 1.36 mM, O₃ dozu = 1800 mg/L., H₂O₂ konsantrasyonu = 10 mM, pH = 7, reaksiyon süresi = 1 sa.

Şekil 4.15'ten de görülebileceği üzere ortama ilave edilen TBA, aktif madde giderim verimini belirgin biçimde etkilemiştir. •OH radikali tutucusu olarak seçilen TBA'nın giderim verimini ve hızlarını düşürmesi, PPG gideriminin pH 7'de gerçekleştirilen O₃ ve O₃/H₂O₂ proseslerinde esas olarak •OH ile yürüyen oksidasyon mekanizmasına dayandığının bir göstergesidir. Tablo 4.9'da elde edilen birinci dereceden PPG giderim hız sabitleri sunulmuştur.

Tablo 4.9 Aktif Madde Giderim Hızlarına TBA Etkisi. Reaksiyon Koşulları : PPG = 400 mg/L, TBA konsantrasyonu = 1.36 mM, O₃ dozu = 1800 mg/L., H₂O₂ konsantrasyonu = 10 mM, pH = 7, reaksiyon süresi = 1 sa.

Proses	k _{PPG} (dak ⁻¹)	R ²
O ₃	0.0230	0.95
O ₃ + TBA	0.0033	0.95
O ₃ /H ₂ O ₂	0.0397	0.93
O ₃ /H ₂ O ₂ + TBA	0.0049	0.99

Tablo 4.9’da sıralanan hız sabitleri karşılaştırıldığında ortama ilave edilen TBA’un O₃ prosesinde elde edilen giderimi 7 kat, O₃/H₂O₂ prosesi ile elde edilen giderimi ise 8 kat yavaşlattığını göstermektedir. Giderim hızlarında meydana gelen bu yavaşlama ortamdaki •OH radikallerinin TBA tarafından tutularak radikallerle gerçekleşen oksidasyonun engellenmesine bağlanabilir. TBA’un bu etkisinden dolayı radikal oluşumunun daha yüksek olduğu O₃/H₂O₂ prosesindeki giderim kinetiği diğer prosese oranla daha fazla etkilenmiştir. Ancak yavaşlamanın her iki proste de birbirine yakın olması pH7/O₃ ve O₃/H₂O₂ proseslerindeki oksidasyonda hem moleküler ozon hem de radikal ozon oksidasyonunun etkili olduğunu göstermektedir.

4.9 TOK Giderimleri

Ozonlama esnasında reaksiyon pH’sının ve uygulanan optimum H₂O₂ dozunun PPG içeren sentetik atıksuyun toplam organik karbon (TOK) içeriği üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla pH3/O₃, pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ prosesleri için TOK ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.10’da sunulmuştur.

Tablo 4.10 pH3/O₃, pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ prosesleri için elde edilen TOK giderimleri. Reaksiyon Koşulları : TOK₀ = 450 mg/L, O₃ dozu = 1800 mg/L, H₂O₂ = 10 mM, reaksiyon süresi = 1 sa.

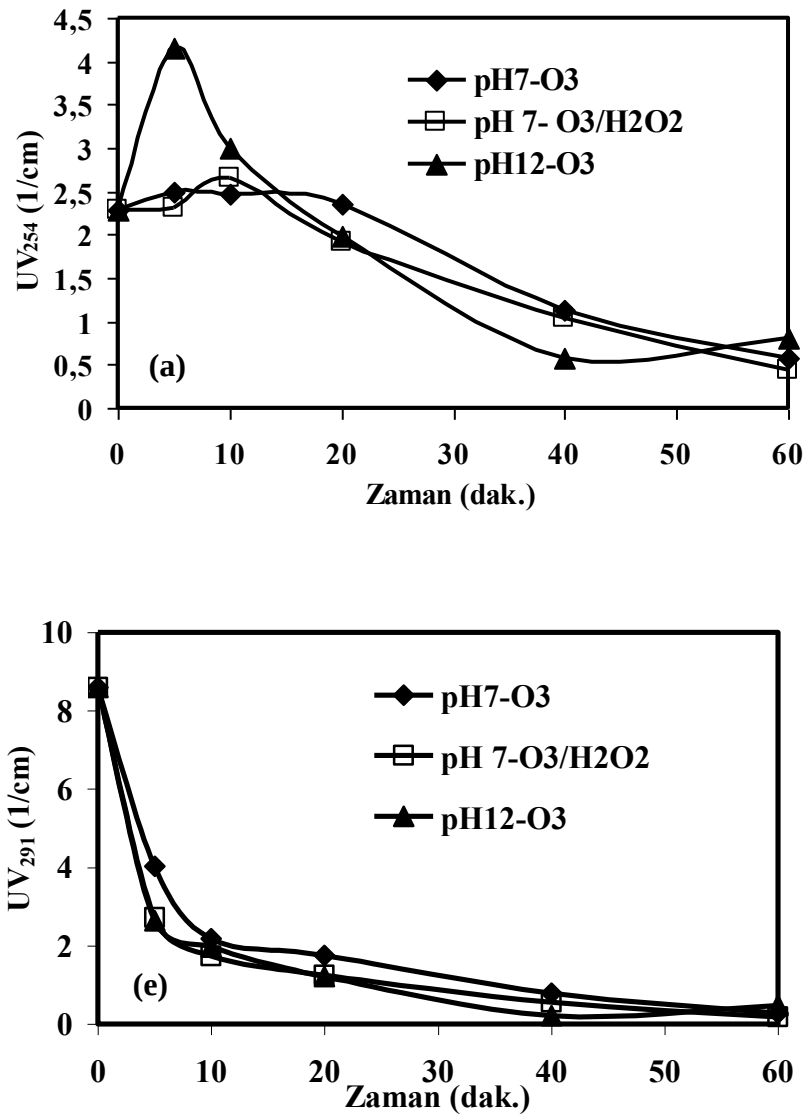
Proses	TOK (mg/L)	TOK Giderimi (%)
pH3/ O ₃	385	14
pH7/ O ₃	289	36
pH12/ O ₃	219	51
pH7/ O ₃ /H ₂ O ₂	197	56

Tablo 4.10’da sunulan verilerden de görüldüğü üzere pH değerinin pH 3’ten pH 12’ye yükseltilmesi yada 10 mM H₂O₂ eklenmesi sonucu TOK gideriminde 4 kat

artış elde edilmiştir. pH 7’de gerçekleştirilen ozonlama ve perozonlama prosesleri karşılaştırıldığında ise ortama yapılan 10 mM H₂O₂ ilavesinin TOK giderim verimini 1.5 kat artırdığı söylenebilmektedir.

4.10 Absorbans Verileri

pH7/O₃, pH12/O₃ ve pH7/O₃/H₂O₂ prosesleri ile 60 dakika arıtımı yapılan örneklerin UV₂₅₄ ve UV₂₉₁ değerlerindeki değişimler Şekil 4.16 (a) ve (b)’de sunulmuştur.



Şekil 4.16 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 = 1 sa.

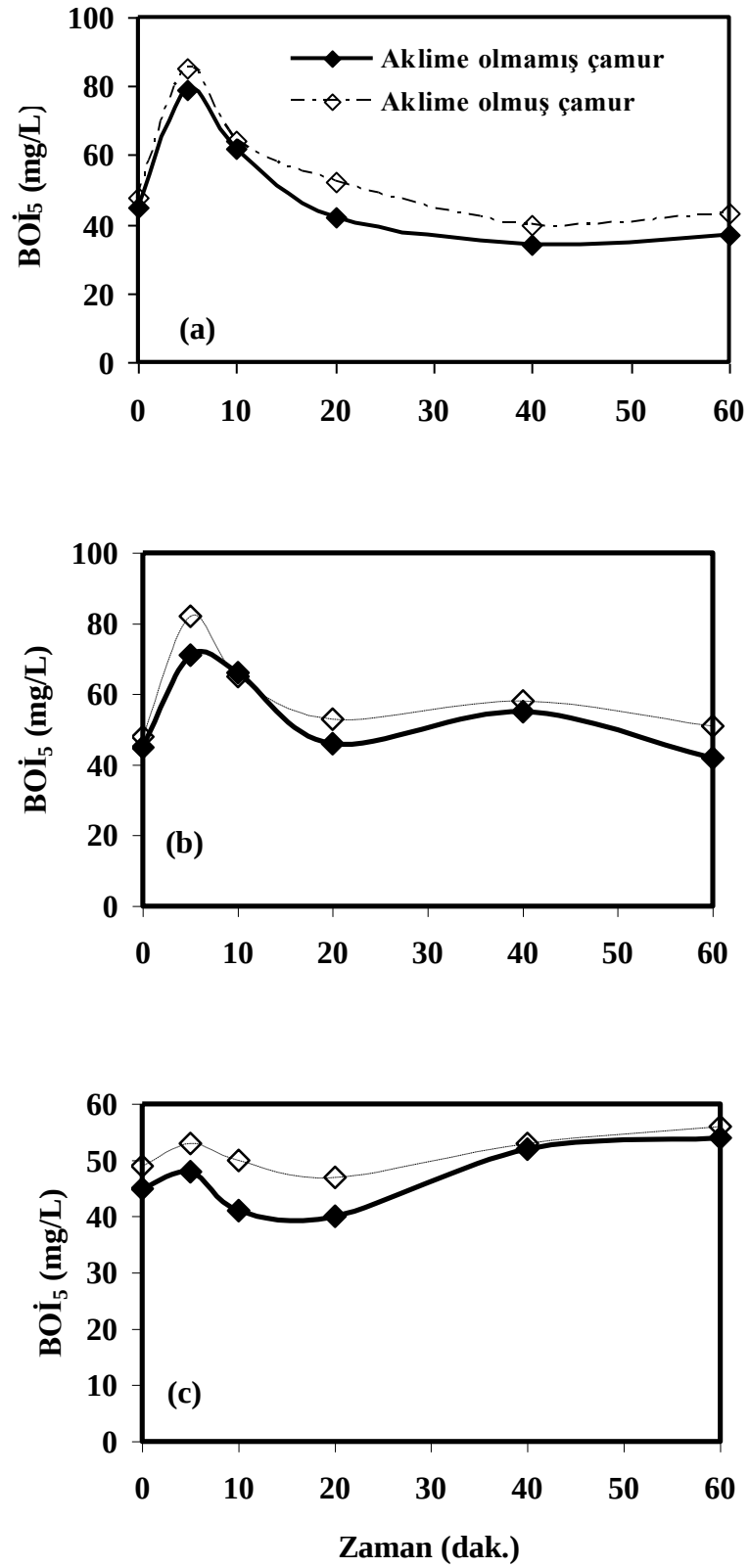
Şekil 4.16.(a)’dan görüldüğü üzere $\lambda = 254$ nm’de ölçülen absorbans değerlerinin birbirinden farklı eğriler oluşturması özellikle ilk 10 dakikalık reaksiyon

kademesinde ölçülen farklı değerler, üç proseste oluşan ara ürünlerin ve gerçekleşen reaksiyon mekanizmalarının birbirinden farklı olduğunu ortaya koymaktadır. Ozonlama prosesinin ilk kademelerinde absorbansta gözlenen yüksek değerler ilk bileşiğe oranla daha yüksek UV hassasiyetine sahip aromatik oksidasyon ürünlerinin oluşumuna işaret etmektedir (Balcıoğlu ve Ötke, 2002). UV_{254nm} değerleri her üç proses için de ozonlamanın 20 dakikasından sonra düzgün bir şekilde azalmış ve 60 dakikada minimum değerlerine ulaşmıştır. Reaksiyon süresinin sonunda en yüksek aromatik giderimine % 81 ile $pH7/O_3/H_2O_2$ prosesinde ulaşılmıştır.

Şekil 4.16.(b)'den PPG'ye ait karakteristik fonksiyonel grupların, reaksiyonun ilk 10 dakikalık kısmında hızla azalmakta ve her üç proses içinde tamamen ve yaklaşık olarak aynı hızlarda, 40-50 dakika 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 $pH7O_3/H_2O_2$ proseslerinde elde edilen aktif madde giderim verimleri ile uyum göstermektedir.

4.11. BOI_5 Ölçümleri ve BOI_5/KOI Oranı

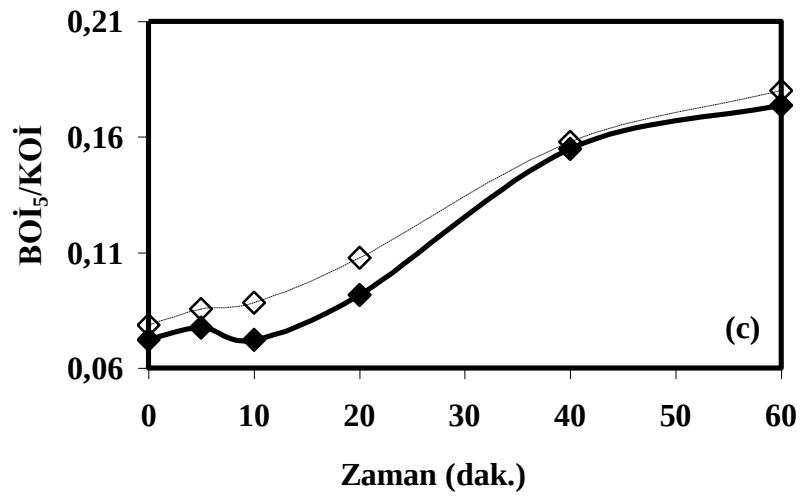
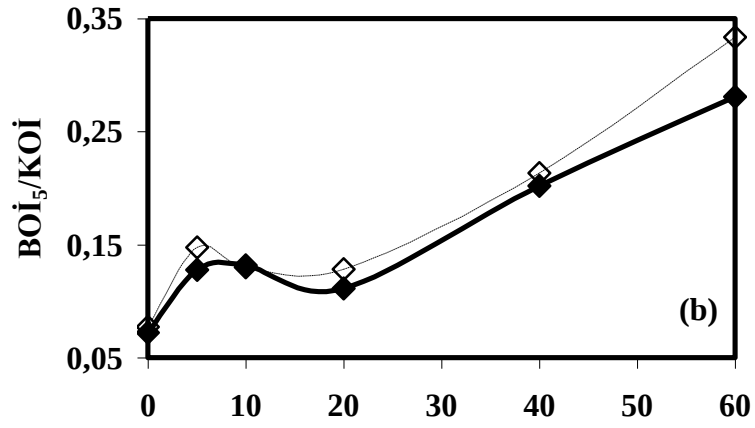
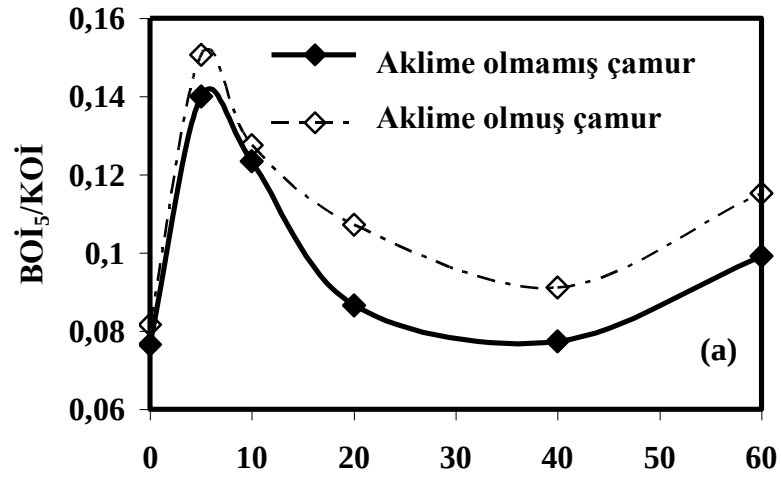
Belirli bir ozon dozuna tabi tutulan kirleticiler kimyasal oksidasyon sonucunda daha kolay ayrışabilir hale getirilebilirler (Volk ve diğ.,1993, Scheck ve Frimmel, 1995). Böylece atıksu yapısında bulunan refrakter bileşiklerin biyolojik olarak ayrışabilecek hale getirilerek, konvansiyonel biyolojik arıtma yöntemleri ile etkili bir biçimde giderimi sağlanabilmektedir. Bu çalışmada da O_3 ve O_3/H_2O_2 proseslerinin PPG formülasyon atıksuyunun biyolojik olarak arıtılabilirliği üzerindeki etkisini tespit etmek amacıyla sentetik evsel atıksuya, ayrıca ham, ozonlanmış ve perozonlanmış PPG formülasyon atıksuyuna 10 aylık bir süre boyunca akline edilmiş aktif çamur kullanılarak BOI_5 ölçümleri yapılmıştır. Sentetik PPG atıksuyunun BOI_5/KOI oranı olarak ifade edilen biyolojik arıtılabilirliğindeki değişimler ozonlama süresinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Her üç proses için ölçülen BOI_5 verileri Şekil 4.17.(a),(b) ve (c)'de sunulmuştur.



Şekil 4.17 pH7/O₃ (a), pH7/O₃/H₂O₂ (b) ve pH12/O₃ (c) Prosesleri Sırasında BOİ₅ Değerlerinde Meydana Gelen Değişimler. Reaksiyon Koşulları : (BOİ₅/KOİ)₀ = 0.08, O₃ dozu = 1800 mg/L, reaksiyon süresi = 1 sa.

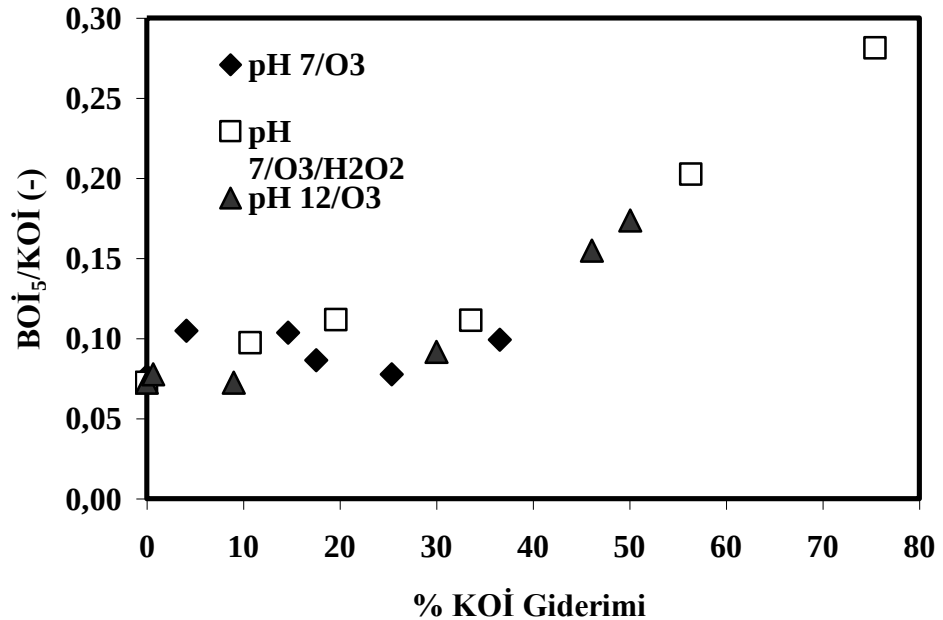
Şekil 4.17 (a),(b) ve (c)'de grafik halinde sunulan sonuçlardan da görüldüğü üzere BOI_5 değerleri her üç proses için de ozonlamanın ilk kademelerinde yüksek moleküler yapılu bileşiğin düşük moleküler yapılu bileşiklere parçalanmasına bağlı olarak yükselmektedir. Reaksiyonun ilk 5 dakikalık bölümünde 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 'dır. Proses maksimum BOI_5 değeri olan 54 mg/L'ye ancak reaksiyon sonunda ulaşabilmiştir. pH12/ O_3 prosesinde elde edilen BOI_5 değerleri pH 12'de gerçekleştirilen reaksiyonun tamamen farklı bir mekanizma ile yürüdüğünü ve dolayısıyla farklı yapıda ürünlerin oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.17 (a),(b) ve (c)'de sunulan sonuçlar aklime edilmiş aşı kullanılarak yapılan ölçümlerin sentetik atıksuya alışmış çamur ile alınan sonuçlara oranla ortalama 1.2 kat yüksek olduğunu göstermektedir. BOI_5/KOI oranları atıksu içeriğinin biyolojik olarak ayrışabilirliğinin bir göstergesidir. Bu oranın yükselmesi kimyasal oksidasyon esnasında meydana gelen ara ürünlerin ana bileşiğe göre daha kolay ayrışabilecek yapıda olduğunu gösterir. Buna göre, BOI_5/KOI oranı 0.4'ü geçen atıksuların tam olarak biyolojik olarak arıtılabildikleri kabul edilmektedir (Ledakowicz ve Gonera, 1999; Ledakowicz, 1998). 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; Imai ve diğ., 1998) ya da sabit kaldığı (Balcıoğlu Akmehtmet ve Arslan, 2001) çalışmalara da rastlanmaktadır. Bu çalışmalarda reaksiyonlar sırasında BOI_5 'te meydana gelen düşüşler oluşan ara ürünlerin asıl bileşiğe oranla refrakter yapılu olmaları ile açıklanmaktadır (Shiyun ve diğ., 2002, Gilbert, 1986, Balcıoğlu Akmehtmet ve Arslan, 2001).

Şekil 4.18 (a), (b) ve (c)' de pH7/ O_3 , pH7/ O_3/H_2O_2 ve pH12/ O_3 prosesleri ile 60 dakika arıtılmış atıksu için elde edilen BOI_5/KOI oranları sunulmuştur.



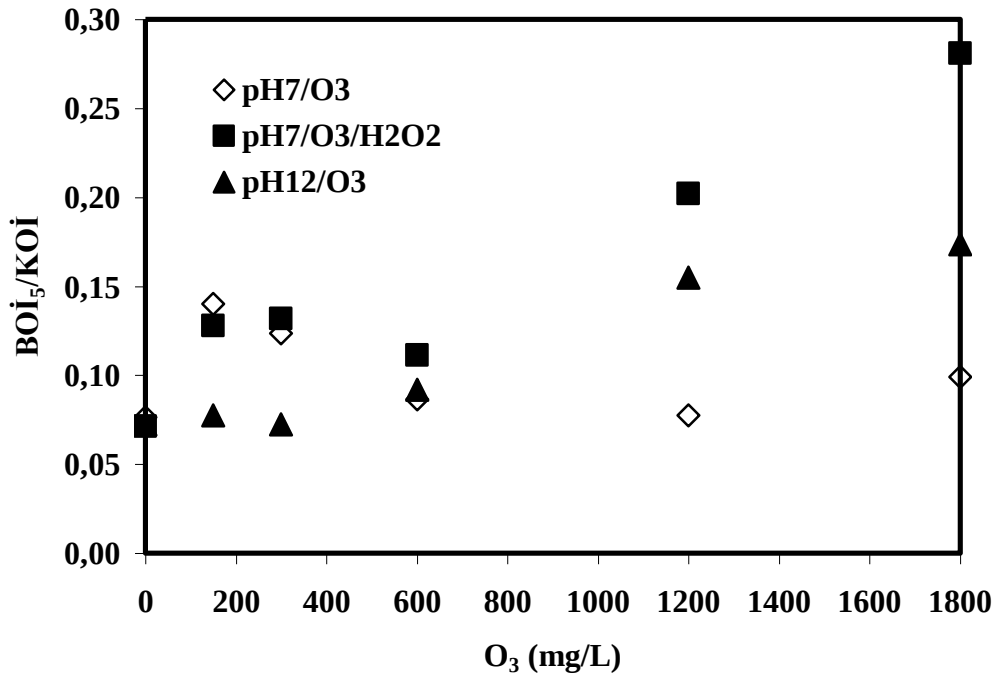
Şekil 4.18 pH7/O₃ (a), pH7/O₃/H₂O₂ (b) ve pH12/O₃ (c) Prosesleri için BOI₅/KOİ Oranları. Reaksiyon Koşulları : (BOI₅/KOİ)₀ = 0,08, O₃ dozu = 1800 mg/L, reaksiyon süresi = 1 sa.

Şekil 4.18 (a),(b) ve (c) her üç prosese ait biyolojik arıtılabilirlik oranı reaksiyon sonunda ortalama 3 kat artış gösterdiğini, bu artışın pH 7’de uygulanan O_3/H_2O_2 prosesi için biraz daha yüksek (son oran = 0.28) olduğunu göstermektedir. Bu proses için bulunan son oran Balcıoğlu ve Ötke (2002) tarafından antibiyotik formülasyon atıksuyu üzerinde yapılan çalışma sonucu elde edilen oranla örtüşmektedir. pH7/ O_3/H_2O_2 ve pH12/ O_3 proseslerinden farklı olarak pH7/ O_3 prosesinde BOI_5/KOI oranı reaksiyonun beşinci dakikasında en yüksek değeri olan 0.14 değerine ulaşmıştır. Reaksiyonun beşinci dakikasında elde edilen bu değer sistemdeki ilk BOI_5/KOI oranına göre 2, reaksiyon sonunda elde edilen orana göre ise 1.5 kat daha yüksektir. Dolayısıyla pH7/ O_3 prosesinde elde edilen bu maksimum oran biyolojik arıtılabilirlik için bir optimum nokta olduğunu göstermektedir. Biyolojik arıtılabilirlikte optimum koşulların varlığı ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisinin incelendiği benzer çalışmalarda gözlenmiştir (Takahashi ve diğ., 1994; Shiyun ve diğ., 2002). BOI_5/KOI oranları daha yüksek BOI_5 değerlerinin elde edildiği aklime olmuş biyokütle ile yapılan ölçümler için artış göstermiştir. Bu biyokütlenin ozonlama prosesi ile elde edilen ara/son ürünlere aklime olması sonucu beklenen bir etkidir. Şekil 4.19’da biyolojik arıtılabilirliğin KOI giderimine bağlı olarak değişimi sunulmuştur.



Şekil 4.19 Biyolojik Arıtılabilirliğin % KOI 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 = 1 sa.

Şekil 4.19'dan Sentetik atıksuyun biyolojik arıtılabilirliğinin sadece oksidasyon reaksiyonlarının yüksek KOİ giderimi sağlanan zaman aralıklarında önemli bir iyileşme gösterdiği, BOI_5/KOI oranının sadece 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 çıkamadığı, biyolojik arıtılabilirliğin ölçüsü olarak belirtilen 0.4 değerine ulaşılması için % 65 KOİ gideriminin üzerine çıkılması gerektiği belirtilmiştir. Şekil 4.20'de biyolojik arıtılabilirliğin pH7/ O_3/H_2O_2 , pH7/ O_3 ve pH12/ O_3 prosesleri için sisteme dozlanan ozon miktarına bağlı olarak değişimi sunulmuştur.



Şekil 4.20 Biyolojik Arıtılabilirliğin Ozon Dozuna Bağlı Olarak Değişimi. Reaksiyon Koşulları : $(BOI_5/KOI)_0 = 0.08$, O_3 dozu = 1800 mg/L, reaksiyon süresi = 1 sa.

Şekil 4.20'de pH12/ O_3 ve pH7/ O_3/H_2O_2 prosesleri için biyolojik arıtılabilirlik oranının sisteme verilen ozona bağlı olarak yükseldiği görülmektedir. pH7/ O_3 prosesinde ise reaksiyonun beşinci dakikasında ulaşılan maksimum değer için (0.14) elde edilen spesifik ozon dozu 0.04 mg O_3 /mgKOİ₀ olarak belirlenmiştir. Şekil 4.20'de reaksiyon sonunda ulaşılan değerler için belirlenen spesifik dozların; pH7/ O_3

için 3.06 mgO₃/mgKOİ₀, pH7/O₃/H₂O₂ için 2.85 mgO₃/mgKOİ₀ ve pH12/O₃ için 2.89 mgO₃/mgKOİ₀ olduğu görülebilmektedir.

4.12 Akut Toksisitedeki Değişim

Endüstriyel atıksuların zehirlilik değerlendirilmesi konusunda özellikle *Daphnia magna* test organizmalarıyla çok fazla sayıda çalışma yapılmış ve hassasiyetinin endüstriyel kirleticiler için yüksek olduğu görülmüştür (Rand, 1995; Robinson, 1999). Sunulan çalışmada ham ve ön arıtılmış PPG formülasyon atıksuyunun test organizması olarak seçilen *Daphnia magna* üzerindeki akut toksisitesi araştırılmıştır. PPG'nin asidik ve alkali ortamlarda yapısal bozunmaya uğradığı bilinmektedir (Kheirulomoom ve diğ., 1999). Bu açıdan sentetik PPG formülasyon atıksuyunun zehirliliğinin, atıksuyun düşük ve yüksek pH değerlerinde yapısal bozunmaya uğratılarak giderilmesi önerilebilir. Hidroliz ve asidik 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 4.11'de sunulmuştur.

Tablo 4.11 *Daphnia magna*'nın Ham ve Yapısal Bozunmaya Uğramış Sentetik PPG Formülasyon Atıksuyunda Elde Edilen % Ölüm Oranları. Deneysel Koşullar : pH=12 ve pH=3'te karıştırma süresi = 3 sa.

Proses Tipleri	% 50 Seyreltmedeki Ölüm (%)
Ham Atıksu	80
pH12/Hidroliz	60
pH3/Asidik bozunma	80

Tablo 4.11'deki sonuçlar sentetik PPG formülasyon atıksuyunun akut toksisitesinde yapısal bozunma sonucu bir iyileşme sağlanamadığı, bu açıdan zehirlilik giderimi için ön arıtmaya ihtiyaç duyulmakta olduğunu göstermiştir. Tablo 4.12'de ham (arıtılmamış) ve pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ prosesleri ile arıtılmış sentetik PPG formülasyon atıksuyunun akut toksisite test sonuçları sunulmuştur.

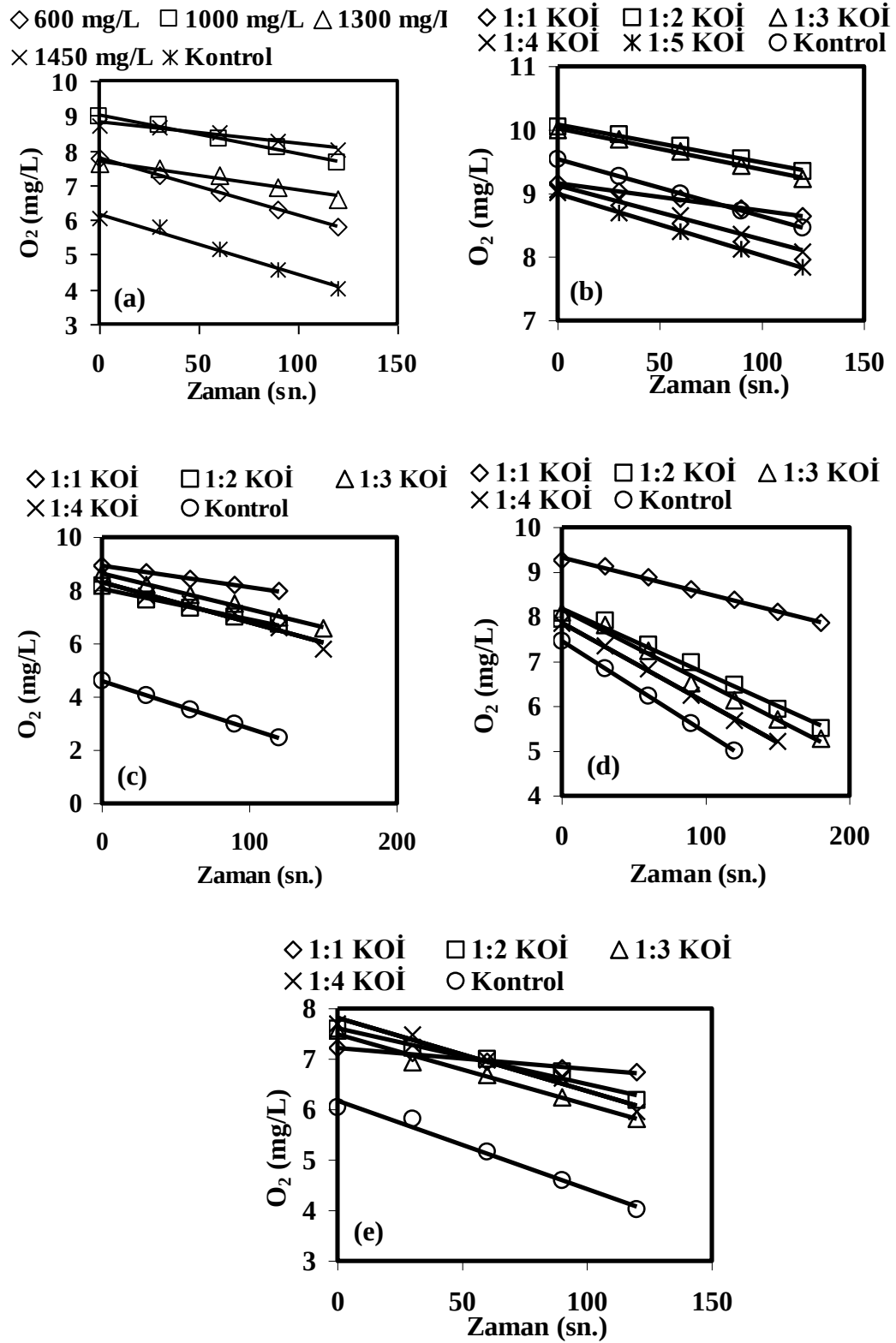
Tablo 4.12 *Daphnia magna*'nın Ham ve pH3/O₃, pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ Prosesleri ile Arıtılmış Sentetik PPG Formülasyon Atıksuyunda Elde Edilen % Ölüm Oranları. Deneysel Koşullar : O₃ dozu = 1800 mg/L, H₂O₂ = 10 mM, reaksiyon süresi = 1 sa.

Proses Tipleri	% 25 PPG Seyreltmesindeki Ölüm (%)	% 50 PPG Seyreltmesindeki 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 4.12'deki sunulan 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. Bunun yanında dört proses içinde en yüksek ölüm oranları pH 7'de gerçekleştirilen ozon ve perozon proseslerinde, en düşük ölüm oranları ise pH12/O₃ prosesinde gözlenmiştir. Yapılan aktif madde ölçümleri pH7/O₃ ve pH7/O₃/H₂O₂ prosesleri ile gerçekleşen aktif madde giderimlerinin % 79 ve % 100 gibi yüksek değerlerde olduğunu göstermiştir. Bu açıdan her iki proseste görülen zehirlilik etkisi ozonlama sırasında oluşan ara ürünlerin *Daphnia magna* üzerinde yarattığı toksik etkiye bağlanabilir.

4.13 Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri

Deneysel çalışmanın en son adımı olarak, sentetik PPG formülasyon atıksularının pH 7 ve pH 12'de ozonlama, pH 7'de perozonlama prosesi ile arıtılması ve pH=12'de hidroliz edilerek yapısal bozunmaya uğratılması sonunda aktif çamur üzerindeki inhibe edici etkilerinin ham atıksuya göre gösterdiği değişimler incelenmiştir. Bu amaçla ham, pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ prosesleri ile 60 dak boyunca arıtılmış ve pH= 12'de 3 saat hidroliz işlemine tabi tutulmuş numuneler için zamana karşı oksijen konsantrasyonundaki azalma ölçülmüştür. F/M oranı ortalama 0.1 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. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.21 (a),(b),(c),(d) ve (e)'de sunulmuştur.



Şekil 4.21 Ham (a), pH7/O₃ (b), pH7/O₃/H₂O₂ (c), pH12/O₃ (d) ve pH12/Hidroliz (e) Prosesleri için Farklı KOİ Değerlerine Karşı Elde Edilen Oksijen Tüketim Hızları. DeneySEL Koşullar : F/M = 0.18 ± 0.05 mg KOİ mg UAKM⁻¹ gün⁻¹, Havalandırma süresi = 30 dak, Ozon dozu = 1800 mg/L, ozonlama süresi = 60 dak

Zamana karşı ölçülen oksijen miktarları (mg/L) kullanılarak oksijen tüketim hızları (OTH; birimi $\text{mg L}^{-1} \text{ sa.}^{-1}$) bulunmuştur. Her bir derişimdeki oksijen tüketimini engelleme yüzdesi ise 3.4 nolu denklem kullanılarak hesaplanmıştır. Örneklerin farklı derişimleri için elde edilen oksijen tüketimini engelleme yüzdeleri (I_{OTH} ; %) Tablo 4.13, 4.14, 4.15, 4.16 ve 4.17’de sunulmuştur.

Tablo 4.13 Ham PPG Atıksuyunun Farklı Konsantrasyonlarına Karşı Elde Edilen OTH ve I_{OTH} Değerleri. Deneysel Koşullar : F/M = $0.3 \pm 0.1 \text{ mg KOİ mg UAKM}^{-1} \text{ gün}^{-1}$, Havalandırma süresi = 30 dak

Konsantrasyon (mg/L)	OTH ($\text{mg L}^{-1} \text{ sa.}^{-1}$)	I_{OTH} (%)
Kontrol	58	-
600	64	-9*
1000	40	24
1300	31	41
1450	21	59

*Bu örnekte OTH değeri kontrole göre % 9 artış göstermiştir

Tablo 4.14 60dak pH7/O₃ ile Arıtılmış Atıksu için Farklı Seyrelmelerde Hesaplanan OTH ve I_{OTH} Değerleri. Deneysel Koşullar : F/M = $0.14 \pm 0.01 \text{ mg KOİ mg UAKM}^{-1} \text{ gün}^{-1}$, KOİ₀ = 373 mg/L, Havalandırma süresi = 30 dak

Seyrelme	OTH ($\text{mg L}^{-1} \text{ sa.}^{-1}$)	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 4.15 60 dak pH7/O₃/H₂O₂ ile Arıtılmış Atıksu için Farklı Seyrelmelerde Hesaplanan OTH ve I_{OTH} Değerleri. Deneysel Koşullar : F/M = 0.1 ± 0.02 mg KOİ mg UAKM⁻¹ gün⁻¹, KOİ₀ =153 mg/L, Havalandırma süresi = 30 dak

Seyrelme	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 4.16 60 dak pH12/O₃ ile Arıtılmış Atıksu için Farklı Seyrelmelerde Hesaplanan OTH ve I_{OTH} Değerleri. Deneysel Koşullar : F/M = 0.13 mg KOİ mg UAKM⁻¹ gün⁻¹, KOİ₀ =311 mg/L, Havalandırma süresi = 30 dak

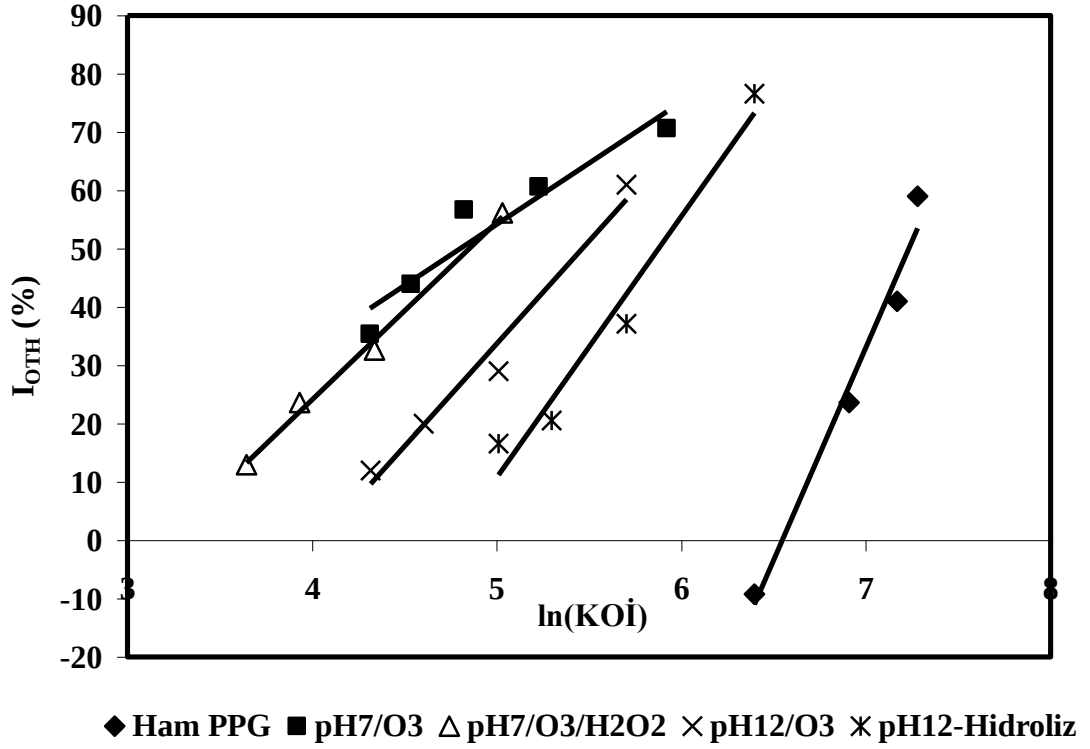
Seyrelme	OTH (mg L ⁻¹ sa. ⁻¹)	I _{OTH} (%)
Kontrol	73	-
1:4	64	12
1:3	59	20
1:2	52	29
1:1	29	61

Tablo 4.17 pH12'de 3 sa. Hidroliz Edilen PPG Atıksuyunun Farklı Seyrelmelerde Hesaplanan OTH ve I_{OTH} Değerleri. Deneysel Koşullar : F/M = 0.13 ± 0.03 mg KOİ mg UAKM⁻¹ gün⁻¹, KOİ₀ =600 mg/L, Havalandırma süresi = 30 dak

Seyrelme	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 inhibe eden KOİ değerleri (EC_{20,50}; birimi mg/L) ln(KOİ) değerlerine karşılık elde edilen I_{OTH} (%) değerleri ile çizilen grafiklerden enterpolasyon yardımıyla

hesaplanmıştır. Ham, pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ ve pH12/Hidroliz örnekleri için elde edilen ln(KOI) - % I_{OTH} grafiği Şekil 4.22’de sunulmuştur.



Şekil 4.22 Ham, pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ ve pH12/Hidroliz Örnekleri için Elde Edilen ln(KOI) - % I_{OTH} Grafiği.

Şekil 4.22’de verilen olan ln(KOI) - % I_{OTH} grafiği yardımıyla Ham, pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ ve pH12/Hidroliz örnekleri için hesaplanan EC₂₀ ve EC₅₀ değerleri Tablo 4.18’de sunulmuştur.

Tablo 4.18 Hesaplanan EC₂₀ ve EC₅₀ (mg/L KOİ) Değerleri

Proses	EC ₂₀ (mg/L)	EC ₅₀ (mg/L)
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

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.

Oksidasyon prosesleri uygulanmış atıksu numunelerinin EC_{50} değerleri karşılaştırıldığında pH7/ O_3 ve pH7/ O_3/H_2O_2 proseslerinde elde edilen değerlerin birbirine yakın olduğu, pH12/ O_3 proseslerine ait sonucun ise diğer iki prosese oranla yaklaşık olarak 2 kat, ve hidroliz edilen numuneye oranla ise 1.6 kat daha iyi olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar pH7/ O_3 , pH7/ O_3/H_2O_2 ve pH12/ O_3 proseslerine ait BOI_5 ve akut toksisite sonuçları ile karşılaştırılmalı olarak Tablo 4.19’da sunulmuştur.

Tablo 4.19 Ham, pH7/ O_3 , pH7/ O_3/H_2O_2 ve pH12/ O_3 ve pH12/Hidroliz Örnekleri için Hesaplanan BOI_5 , EC_{20} , EC_{50} Değerleri ile % 50 Seyreltmedeki *Daphnia magna* Ölüm Yüzdeleri.

Proses	BOI_5 (mg/L)		EC_{20} (mg/L)	EC_{50} (mg/L)	% 50 Seyreltmedeki <i>Daphnia magna</i> Ölümü (%)
	Aklime edilmiş çamur	Aklime edilmemiş çamur			
Ham	45	48	917	1318	80
pH12/Hidroliz	ölçülmemiştir	ölçülmemiştir	76	145	60
pH7/ O_3	37	43	29	121	40
pH7/ O_3/H_2O_2	42	51	48	128	40
pH12/ O_3	54	56	101	237	20

Tablo 4.19’den de görüldüğü üzere EC_{50} değerleri, BOI_5 ve toksisite sonuçları ile uyum içerisindedir. İnhibisyon etkisinin en yüksek olarak gözlendiği pH7/ O_3 prosesine ait etkisinin BOI_5 değeri üç proses için elde edilen en düşük değerken, en az inhibisyon etkisine sahip pH12/ O_3 prosesine ait BOI_5 değeri ise üç proses içindeki en yüksek değerdir.

Aktif çamur inhibisyon etkisinin EC_{50} değerlerinden rahatça görülmesine rağmen, üç proses ve ham numuneye ait BOI_5 değerleri birbirine oldukça yakındır. Dolayısıyla

uygulanan ön arıtım prosesleri atıksuyun BOI_5 değerlerini efektif olarak artıran bir etkiye sahip olmayışı ve prosesler sonunda oluşan ürünlerin aktif çamur mikroorganizmaları üzerinde inhibisyona neden olması, söz konusu proseslerle ön arıtımı yapılmış PPG formülasyon atıksuyun biyolojik arıtmaya verilmesini güçleştirmektedir. Bu durumda KOI ve aktif madde gideriminin en verimli ve en hızlı olarak elde edildiği oksidasyon prosesi olan $pH7/O_3/H_2O_2$ prosesi kısmi ön oksidasyon yerine tek başına bir kimyasal arıtma yöntemi olarak uygulanması önerilmektedir. Bu prosesin sentetik PPG formülasyon atıksuyuna uygulanması sonunda *Daphnia magna* su pireleri ile ölçülen akut toksisitesinin % 40 oranında azalmış olması, bu proses ile arıtılan atıksuyun doğal ortama deşarjı için avantaj sağlayan bir faktördür.

5. SONUÇLAR

Antibiyotik formülasyon atıksularında bulunan toksik ve/veya biyolojik olarak ayrışamayan organiklerin daha kolay ayrışabilir forma dönüştürülmesi ve inhibisyon etkisinin azaltılması amacı ile sentetik PPG formülasyon atıksuyu üzerinde yürütülen çalışmanın ilk aşamasında ozonlama ve perozonlama proseslerinin KOİ giderim hızı ve verimi açısından optimizasyonu yapılmıştır. Optimizasyon çalışmaları neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

KOİ gideriminin reaksiyon pH'ındaki artışla beraber yükseldiğini görülmüştür. Bir saatlik reaksiyonlar sonunda pH3/O₃, pH7/O₃ ve pH12/O₃ prosesleri için elde edilen en yüksek KOİ giderimi % 50 ile pH12/O₃ prosesine aittir. pH3/O₃ ve pH7/O₃ proseslerinde ulaşılan KOİ giderim verimleri ise sırasıyla % 30 ve % 37'dir. pH değerindeki artış KOİ giderim kinetiklerini de etkilemiş ve reaksiyon pH'ının 3'ten 12'ye yükseltilmesi sonucu KOİ gideriminin yaklaşık 2 kat daha hızlı gerçekleştiği görülmüştür. En yüksek ozon absorpsiyonu sisteme beslenen ozon dozunun % 73'lük kısmının absorplandığı pH12/O₃ prosesinde elde edilirken ozon transfer yüzdeleri reaksiyon pH'ının düşmesiyle orantılı olarak azalmıştır.

H₂O₂ konsantrasyonunun (1–20mM) etkisinin araştırıldığı perozonlama deneylerinde ise KOİ giderim verimi ve reaksiyon hızı açısından bir optimum H₂O₂ konsantrasyonu elde edilmiştir. Denenen sekiz farklı H₂O₂ konsantrasyonu içinde en yüksek KOİ giderimi 10 mM H₂O₂ ilavesi ile % 76 olarak bulunmuştur. KOİ giderim hızı 10 mM H₂O₂ varlığında ozonun tek başına kullanıldığı oksidasyon deneylerine oranla 3 kat artmıştır. Ayrıca 10 mM H₂O₂ ilavesinin ozon kullanım verimini ozonun tek başına kullanıldığı prosese oranla yükselmiş olduğunu ortaya koymuştur.

Farklı giriş KOİ değerlerinde (KOİ₀ = 200, 300, 400, 500 ve 600 mg/L) pH = 7 'de tamponlanmış reaksiyon çözeltileri ile sabit ozon debisinde (1440 mg/sa.) yürütülen ozonlama deneylerinde sentetik atıksuyun giriş KOİ değerindeki artışın . 200 mg/L ilk KOİ değerine sahip PPG çözeltisi için reaksiyon sonunda elde edilen % 79 KOİ giderimi 300, 400 ve 500 mg/L KOİ₀ değerleri için sırası ile % 73, % 68 ve % 67

olarak elde edilmiştir. Ayrıca sabit ozon dozunda giriş KOİ'nin artması birinci dereceden giderim hız sabitinin düşmesine neden olmuştur. Ozon absorpsiyon değerleri ise giriş KOİ'nin artışına bağlı olarak reaksiyon süresi boyunca daha çok ara ürün birikimi nedeniyle artış göstermiştir.

Sabit bir giriş KOİ değerine ($KOI_o = 600 \text{ mg/L}$) sahip $pH = 7$ 'de tamponlanmış reaksiyon çözeltileri üzerinde farklı ozon dozları ile (900 mg/L , 1800 mg/L , 2700 mg/L ve 3600 mg/L) yürütülen oksidasyon deneyleri sonucunda; reaksiyonlar sırasında sisteme verilen ozon dozunun artırılmasının KOİ giderimi açısından sistem verimini iyileştirmediği görülmüştür. Yüzde KOİ gideriminin uygulanan en yüksek ozon dozunda elde edilmesine rağmen sistem performansı spesifik KOİ giderimi açısından değerlendirildiğinde absorplanan mg ozon başına en çok KOİ giderimi $0.41 \text{ mg KOI/mg } O_{3A}$ olarak denenen en düşük ozon dozunda ($= 900 \text{ mg/L}$) elde edilmiştir.

120 dak ozonlama sonunda elde edilen KOİ giderim verimi sistemde absorplanan ozon miktarlarındaki artışa paralel olarak artmıştır. Reaksiyon süresi sonunda KOİ giderim verimi $pH7/O_3$ prosesinde % 83, $pH7/O_3/H_2O_2$ prosesinde ise % 96 olarak elde edilmiştir.

Reaksiyon süresinin artırılması neticesinde $pH7/O_3$ ve $pH7/O_3/H_2O_2$ prosesleri arasındaki farkın kapanmış olduğu görülmektedir. 120 dak reaksiyon süresi için elde edilen spesifik KOİ giderim verimleri 60 dak ozonlama reaksiyonların ait değerler ile karşılaştırıldığında, reaksiyon süresindeki artışın O_3/H_2O_2 prosesindeki spesifik KOİ giderim verimini düşürdüğünü ve reaksiyon başında ortama ilave edilen $10 \text{ mM } H_2O_2$ konsantrasyonunun 120 dak ozonlama için yetersiz kaldığını göstermiştir.

Reaksiyon derecelerinin bulunması amacıyla uygulanan ilk hızlar yöntemi sonucu hesaplanan reaksiyon dereceleri KOİ oksidasyonunun O_3 ve KOİ molar konsantrasyonlarına göre birinci dereceden kinetiğe uyduğunu göstermiştir. Yarı kesikli ozonlama sistemleri için uygulanabilen moleküler ozon ile KOİ giderimine ait ikinci dereceden hız sabitleri $pH3/O_3$, $pH7/O_3$, $pH12/O_3$ ve $pH7/O_3/H_2O_2$ prosesleri için sırası ile $121 \text{ M}^{-1} \text{ dak}^{-1}$, $255 \text{ M}^{-1} \text{ dak}^{-1}$, $530 \text{ M}^{-1} \text{ dak}^{-1}$ ve $714 \text{ M}^{-1} \text{ dak}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Aktif madde giderimi $pH7/O_3$ prosesi için bir saat sonunda % 79, $pH7/O_3/H_2O_2$ prosesi için ise % 100 olarak elde edilmiştir. Elde edilen aktif madde-zaman ilişkisine göre; % 90 aktif madde gideriminin sağlanabilmesi için gereken süre

pH7/O₃ prosesinde 75 dak pH7/O₃/H₂O₂ prosesinde ise 57 dak olarak hesaplanmıştır. Bu durum sistemde istenen efektif aktif madde gideriminin O₃/H₂O₂ prosesi ile -O₃ prosesine oranla- daha kısa sürede elde edilebileceğini göstermiştir. Ortama •OH radikal tutucusu olarak ilave edilen tert-butanol, PPG giderim hızının pH7/O₃ prosesi için 7 kat , pH7/O₃/H₂O₂ proses için ise 8 kat yavaşlamasına neden olmuştur. Her iki prosesteki yavaşlama etkisinin birbirine yakın olması pH7/O₃ ve O₃/H₂O₂ proseslerindeki oksidasyonda hem moleküler ozon hem de radikal ozon oksidasyonunun etkili olduğunu göstermiştir.

Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında optimizasyonu sağlanan ozonlama ve perozonlama proseslerinin seçilen sürelerinde biyolojik arıtılabilirliği (BOİ₅ ve BOİ₅/KOİ değerleri) ve 1 saat ozonlanmış örneklerde *Daphnia magna* su pireleri ile akut toksisite ve aktif çamur solunum inhibisyon deneyleri yürütülmüştür. Deneyler neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

BOİ₅/KOİ oranları 60 dakikalık reaksiyonlar sonucunda pH7/O₃, pH7/O₃/H₂O₂ ve pH12/O₃ prosesleri için 0.08 değerinden sırası ile 0.10, 0.28 ve 0.17 değerlerine yükselmiştir. Elde edilen veriler sentetik atıksuyun biyolojik arıtılabilirliğinin sadece yüksek KOİ giderimi sağlanan zaman aralıklarında önemli bir iyileşme gösterdiğini ortaya koymuştur. BOİ₅/KOİ - %KOİ giderim verimi arasında kurulan ilişki, biyolojik arıtılabilirlik oranının KOİ'nin % 55 ve fazlasının giderildiği prosesler için 0.2 değerinin üzerine çıktığı göstermiştir. BOİ₅/KOİ oranının önemli derecede artması için KOİ'nin giderim veriminin % 80'e ulaşması gerektiği sonucuna varılmıştır.

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. PPG'nin %50 seyrelmesindeki ölüm oranı ham numune için %80 iken bu değer 60 dak reaksiyon sonucunda pH7/O₃ ve pH7/O₃/H₂O₂ prosesleri için % 40'a, pH12/O₃ prosesi için %20'ye düşmüştür. Yüksek pH değerinde aktif madde yapısında meydana gelen yapısal bozunmanın sentetik atıksuyun zehirliliği üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla yapılan deneylerde ise sentetik PPG formülasyon atıksuyunun akut toksisitesinde yapısal bozunma sonucu bir iyileşme sağlanmadığı (PPG'nin

%50 seyrelmesindeki ölüm oranı : % 60), bu açıdan zehirlilik giderimi için ön arıtıma ihtiyaç duyulmakta olduğunu göstermiştir.

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'dir.

Sonuç olarak optimizasyonu sağlanan ozonlama ve perozonlama proseslerinin seçilen sürelerinde uygulanan biyolojik arıtılabilirlik akut toksisite ve aktif çamur solunum inhibisyon deneyleri; uygulanan ön arıtım proseslerinin atıksuyun biyolojik arıtılabilirliklerini efektif olarak artıran bir etkiye sahip olmadığını ve prosesler sonunda oluşan ürünlerin aktif çamur mikroorganizmaları üzerinde inhibisyona neden olduğu gözler önüne sermiştir. Elde edilen bu sonuçlar söz konusu oksidasyon prosesleri ile ön arıtımı yapılmış PPG formülasyon atıksuyunun biyolojik arıtmaya verilmesini güçleştirir. Bu durumda 60 dakikalık reaksiyon süresi sonucunda sentetik PPG formülasyon atıksuyunda KOİ ve aktif madde gideriminin en verimli ve en hızlı olarak elde edildiği pH7/O₃/H₂O₂ prosesinin kısmi ön oksidasyon yerine tek başına bir kimyasal arıtma yöntemi olarak uygulanması önerilmiştir. 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.

KAYNAKLAR

- Adams, G.E., Boag, J.W. ve Michael, B.D.**, 1965. Reactions of hydroxyl radical, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1417-1424.
- Akahn, H.E.**, 1994. Klinik uygulamada antibiyotikler ve diğer antimikrobiyal ilaçlar, Güneş Kitapevi, 1. Basım, pp:197-217, 219-225, 235-245.
- Akgün, G.**, 2001. İlaç endüstrisi formülasyon alt kategorisi için kaynak bazında atıksu karakterizasyonu ve arıtılabilirliği, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Alvares, A.B.C., Diaper, C. ve Parsons, S.**, 2001. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - A Review, *Environ. Technol.*, **22**, 409-427.
- Amiri A.S.**, 2001. O₃/H₂O₂ Treatment of methyl-tert butyl ether in contaminated waters: Effect of background COD on the ozone dose, *Ozone Sci. Eng.*, **24**, 55-62.
- 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, A. İ. Çağlayan, A.**, 2003. Antibiyotik formülasyonu atıksularının kimyasal ozonlama yöntemleriyle arıtılabilirliği. *Üniversite Öğrencileri Çevre Sorunları Konferansı*, Fatih Üniversitesi, İstanbul, 14-16 Nisan,
- Bader, H. ve Hoigné, J.**, 1981. Determination of ozone in water by the indigo method, *Water Res.*, **15**, 449-456.
- Balcioğlu, A., I. ve 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.

- Balcioğlu, A., I. ve Ötker, M.,** 2002. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O_3 and O_3 / H_2O_2 processes, *Chemosphere*, **50**, 1385-1395.
- Beltran, F.J., Gracia-Araya, J.F., Alvares, P.M. ve Rivas, J.,** 1998. Aqueous degradation of atrazine and some of its main by-products with ozone/hydrogen peroxide, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **71**, 345-355.
- Benitez, F.J., Beltran- Heredia, J., Torregrosa, J. ve Acero, J.L.,** 1999. Treatment of olive mill wastewaters by ozonation, aerobic degradation and the combination of both treatments, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **74**, 639-649.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Gonzalez, T. ve 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., Acero, J.L., Real, F., J. ve Garcia, J.,** 2003. Kinetics of photodegradation and ozonation of pentachlorophenol, *Chemosphere*, **51**, 651-662.
- Botsoglou, N., A ve 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. ve 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. ve 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, AOT Handbook,** Ontario, Canada, 1996.
- Chen, C. Y., Huang, J-B. ve Chen, S. D.,** 1997. Assessment of microbial toxicity test and its application for industrial wastewater, *Water Sci. Technol.*, **36** (12) 375-382.
- Chen, C. Y., Huang, J-B., Wang, Y-J., Huang, J-C. ve Huang, J-W.,** 1996. An evaluation of the microbial toxicity of effluents from petrochemical

plants, *IAWQ 2nd Specialized Conference on Pretreatment of Industrial Wastewater*, October 16-18.

- Chen, C. Y., Shing, D. C. ve Huang, J. B.**, 1999. Toxicity assessment of industrial wastewater treatment by microbial testing method, *Water Sci. Technol.*, **39**, 10-11, 139-143.
- Chu, W. ve Ching, M., H.**, 2003. Modelling the ozonation of 2,4-dichlorophoxyacetic acid through a kinetic approach, *Water Res.*, **37**, 39-46.
- Chu, W. ve Wong, C.C.**, 2003. A disappearance model for the prediction of trichlorophenol ozonation, *Chemosphere*, **51**, 289-294.
- Contreas, S., Ollis, D.F. ve Esplugas, S.**, 2003. Sequential ozonation and biological oxidation of wastewaters: A model including biomass inhibition by residual oxidant, *Ozone Sci. Eng.*, **25**, 95-105.
- Daughton, C.G.**, 2001. Pharmaceuticals in the environment. Overarching issues and overview in pharmaceutical and PCP in the environment: Scientific and regulatory issues, Daughton, C.G. and Jones-Lepp, T., eds, *Symposium Series 791: American Chemical Society*, Washington D.C., 2-38.
- Dore, M.**, 1985. The different mechanism of the action of ozone on aqueous organic micropollutants, *Proc. Of the Int. Conf.: The role of ozone in water and wastewater treatment*, London, 13-14 November, 321-335.
- Elovitz, S.M., Kaiser, H.P. ve Gunten, U.V.**, 2000. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation process-II, *Ozone Sci. Eng.*, **22**, 123-150.
- EPA**, 1991. Guides to Pollution Prevention: The Parmaceutical Industry. US *Environmental Protection Agency*, Cincinnati, Ohio, 5-9
- Ferrari B., Paxéus N., Lo Giudice R., Pollio A. ve Garric Jeanne.**, 2003 Errauntum to ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study on Carbamazepine, Clofibric acid, and Diclofenac, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **56**(450), 359-370
- Ghaly, M. Y., Hartel, G., Mayer, R. ve 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. ve 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., Kang, J. W. ve Chapin, D. H.** 1987. The Chemistry of Water Treatment Processes involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone Sci. and Eng.*, **9**, 335-352.
- Glaze, W.H. ve 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, *IandEC Research*, **28**, 1573-1580.
- Gulyas, H., von Bismarck, R., Hemmerling, L.**, 1995. Treatment of industrial wastewater with ozone/hydrogen peroxide, *Water Sci. Technol.*, **7**, 127-134.
- Gülmez, B.**, 1997. İlaç endüstrisi atıksularının ortak havasız biyolojik arıtılabilirliği, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gürel, M., Kabdaşlı, I., Tünay, O.** 1998. Kimyasal sentez ile üretim yapan bir ilaç endüstrisi atıksularının karakterizasyonu ve arıtılabilirliği, 6. *Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*. İ.T.Ü., İstanbul, 3-5 Haziran.
- Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lankzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lützhøft, H.C., Jørgensen, S.E.**, 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review, *Chemosphere*, **36**, 357-393.
- Harras, M.C., Kinding, A.C. ve Taub, F.B.**, 1985. Responses of blue-green and green algae to streptomycin in unialgal and paired culture, *Aquatic Toxicology*, **6**, 1-11.
- Hirsch, R., Ternes, T., Lindart, A., Heberer, K., Wilken, R-D.**, 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment, *The Science of Total Environment*, **225**, 109-118.
- Hoigné, J. ve Bader, H.**, 1976. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation process in aqueous solutions, *Water Res.*, **30**, 377-386.

- Hoigné, J. ve Bader, H.**, 1983. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water I-II, *Water Res.*, **17**, 173-194.
- Huber, M.M., Canonica, S. Park, G.Y. ve von Gunten, U.**, 2003. Oxidation of pharmaceutical during ozonation and advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1016-1024.
- Imai, A., Onuma, K., Inamori, y. ve Sudo, R.**, 1998 Effects of pre-ozonation in refractory leachate treatment by the biological activated carbon fluidized bed process, *Environmental Technology*, **19**, 213-221.
- Ingerslev F. ve 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.
- Iwane, T., Urase, T., Yamamoto, K.**, 2001. Possible impact of treated wastewater discharge on incidence of antibiotic resistant bacteria in river water, *Water Sci. Technol.*, **43**, 91-99.
- Jennet, J.C., Dennis, Jr., N.D.**, 1975. Anaerobic filter treatment of pharmaceutical waste, *JWPCF.*, **48**(1), 104-121.
- Jochimsen, J.C. ve 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.
- Jones, B.M., Sakaji, R.H. ve Daughton, C.G.**, 1985. Effects of ozonation and ultraviolet irradiation on biodegradability of oil shale wastewater organic solutes, *Water Res.*, **19**, 1421-1428.
- Kabdaşlı, I., Gürel, M. ve Tünay, O.**, 1999. Pollution prevention and waste treatment in chemical synthesis processes for pharmaceutical industry, *Water Sci. Technol.*, **39**, (10-11), 265-271.
- Kayaalp S.O.**, 1998. Tıbbi Farmakoloji, Hacettepe, 8. Basım, 175-200
- Kheirrolomoom, 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 Biochemistry*, **35**, 205-211

- Komanpali, I.R. ve Lau, B.H.S.**, 1996. Ozone-induced damage of *Escherichia coli* K12, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **46**, 610-614.
- Ku, Y., Su, W. –J. ve Shen, Y. –S.**, 1996. Decomposition kinetics of ozone in aqueous solution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **35**, 3369-3374.
- Kümmerer, K., Helmers, E.**, 1997. Hospital effluents as a source for platinum in the environment, *Sci. Total Environ.*, **193**, 179-184.
- Kümmerer, K., Steger-Hartmann, T. ve Meyer, M.**, 1997. Biodegradability of the anti-tumour agent Ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage, *Water Res.*, **31**(11) 2705-2710.
- 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.
- Langlais, B, Cucurou, B., Aurelle, Y., Cadeville, B ve Roques, H.**, 1989. Improvement of a biological treatment by prior ozonation, *Ozone Sci. Eng.*, **11**, 155-167.
- Lansky, P. ve Halling-Sørensen, B.**, 1997. The toxic effect of the antibiotic mentronidazol on aquatic organisms, *Chemosphere*, **35**, 2553-2561.
- Ledakowicz, S.**, 1998. Integrated processes of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations, *Environ. Progr.*, **14**, 88-103.
- Ledakowicz, S. ve 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. ve Braun, A. M.**, 1993. Photochemical processes, *Chem. Rev.*, **93**, 671-698.
- Macri, A.V. Staza ve 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.
- Marco, A., Esplugas, S. ve Saum G.**, 1997. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment, *Water Sci. Tech.*, **35**, 321-327.

- Martínez, N. S. S., Fernández, J. F., Segura, X. F. ve 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. ve Davies, S.H.,** 1994. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 180-185.
- Meyer K.H, Opal S.M ve 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.
- Medley, D.R. ve Stover, E.L.,** 1983. Effects of ozone on the biodegradability of biorefractory pollutants, *Journal WPCF.*, **55** (5), 489-494.
- Migliore, L., Civitarcale, C., Brambilla, G., Delupis, G.D.,** 1997. Toxicity of several important agricultural antibiotics to artemia, *Water Res.*, **31**, 1801-1806.
- Nemerrow, N.L.,** 1987. Industrial Water Pollution: Origins, Characters and Treatment. Addison-Wesley Publishing Company, New York.
- Özilkiz, G.,** 2002. Treatability of pharmaceutical process effluents by advanced oxidation, Master Thesis, Boğaziçi University, İstanbul.
- Paillard, H., Brunet, R. ve Doré, M.,** 1988. Optimal conditions for applying an ozone/hydrogene peroxide oxidizing system. *Water Res.*, **22**, 91-103.
- Pena, M. Coca, M. Gonzalez, G., Rioja, R. ve Garcia, M.T.,** 2003. Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone, *Chemosphere*, **51**, 893-900.
- Perrin, D. D. ve Dempsey, B.,** 1974. Buffers for pH and Metal Ion Control, Fletcher & Son Ltd., Norwich, pp. 139&151.
- Prado, J. ve Esplugas, S.,** 1998. Comparison of different advanced oxidation processes involving ozone to eliminate atrazine, *Ozone Sci. and Eng.*, **21**, 39-52.
- Puig, A., Ormad, P., Roche, P., Sarasa, J., Gimeno, J.L. ve Ovelleiro, J.L.,** 1996. Wastewater from the manufacture of rubber vulcanization accelerators: characterisation, downstream monitoring and chemical treatment, *J. Chromatogr.*, **A.733**, 511-522.
- Qian, Y., Yen, Y. ve Zhang, H.,** 1994. Efficiency of pre-treatment methods in the activated sludge removal of refractory compounds in coke-plant wastewater, *Water Res.*, **28**, 701-707.

- Rabosky, J.**, 1993. Water and wastewater survey for the Brazilian Merck, Sharp and Dohme chemical and pharmaceutical plant, *Purdue University*, 259-269.
- Rand, G. M.**, 1995. Fundamentals of aquatic toxicology: effects, environmental fate, and risk assessment, 2nd Edition, New York: Hemisphere Publishing Corporation. pp.1125.
- Robinson, P. W.**, 1999. The toxicity of pesticides and organics to Mysid shrimps can be predicted from Daphnia spp. toxicity data, *Water Res.*, **33**(6), 1545-1549.
- 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.
- Rivas, J., Belatran, F., Acedo, B. ve Gimeno, O.**, 2000. Two-step wastewater treatment: Sequential Ozonation- Aerobic biodegradation, *Ozone Sci. Eng.*, **22**, 617-636.
- Rozzi, A., Ficara, E., Cellmara, C. M. ve 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.
- Sachs, E. F., Jennet, J. C., Rand, M. C.**, 1978. Anaerobic treatment of synthesized chemical pharmaceutical wastes, *Proceeding of the 33rd Purdue University*, Lafayette, Ind., pp. 507-514.
- Samuk, B.**, 2002. İlaç endüstrisi formülasyon ve antibiyotik atıksularının biyolojik arıtılabilirliğinin artırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Saupe, A. ve Wiesmann, U.**, 1998. Ozonation of 2,4- dinitrotoluene and 4-nitroaniline as well as improved dissolved organic carbon removal by sequential ozonation-biodegradation, *Water Environ. Res.*, **70**, 146-154.
- Scheck, C.K. ve Frimmel, F.H.**, 1995. Degredation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen, *Water Res.*, **29**(10), 2346-2352.
- Schlott, D. A., Charbonneau, S. G., Greiner, J. A., Green, R. E., Quane, D. E. ve Robertson, W. M.**, 1988. Design, construction and start-up of an

anaerobic treatment system for pharmaceutical wastewater, Proceeding of the 43rd Purdue University, Lafayette, Ind., pp. 651-659.

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

Seeler, T.A. ve Jenneth, J.C., 1978. treatment of a wastewater from a chemically synthesized pharmaceutical manufacturing process with the aerobic filter, proceeding of the 33rd Purdue University, Lafayette Ind., pp. 687-695.

Sevimli, M.F., Aydın, A.F., Öztürk, I. ve Sarıkaya, H.Z., 2000. Evaluation of the alternative treatment processes to upgrade an opium alkaloid wastewater treatment plant. *Water Sci. Technol.*, **41**, 223-230.

Shiyun, Z., Xuesong, Z. ve 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. ve Hoigné, J., 1982. Decomposition of Ozone in Water : Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 676-681.

Staehelin, J. ve Hoigné, J., 1985. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoter and inhibitors of radical chain reactions. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1206-1213.

Sotelo, J.L., Beltran, F.J., ve Benitez, F.J., 1989 Henry's Law constant for the ozone water-system. *Water Res.*, **23**(10), 1239.

Standard Methods for the Examination of Water ve Wastewater, 1992. 18th Edition, 1992, Method 4500-O₃ B – Indigo Colorimetric Method, 9. 4-106

Stockinger, H., Kut, O.M., Bourne, J.R., Heinzle, E., 1995. Removal of chloro and nitro aromatic wastewater pollutants by ozonation and biotreatment, *Environ. Sci. Technol.* , **29**, 2016-2022.

Stumpf, M., Ternes, T.A., Haberer, K., Seel, P., Baumann, W., 1996. Determination of pharmaceuticals in sewage plants and river water. *Vom Wasser*, **86**, 291-303.

- Suzuki, J., Hukushima, K. ve Suzuki, S., 1978.** Effect of ozone treatment upon biodegradability of water-soluble polymers, *Environ. Sci. Technol.* **12**(10), 1180-1183.
- Şahin, D., 1984.** İlaç endüstrisinde kirlenme profili. *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Takahashi, N., Nakal, T., Satoh, Y. ve Katoh, Y., 1994.** Variation of biodegradability of nitrogenous organic compounds by ozonation, *Water Res.* **28**, 1563-1570.
- Taş, M., 1996.** Su arıtımında ozonlama prosesinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ternes T. A., Meisenheimer M., Mcdowel D., Sacher F., Braunch H. J, Haist-Gulde B., Preuss G., Wilme U. ve Zulei-Seibert N., 2002.** Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3855-3863.
- TS 10868 EN ISO 6060, 1986.** Turkish Standard, Ankara.
- TS 10868 EN ISO 8192, 1999.** Water quality – oxygen demand inhibition assay by activated sludge, Turkish Standard, Ankara.
- USP 26-425, 1998.** Iodometric Assay-Antibiotics/Chemical Tests.
- Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozzi, R., d’Ischia, M., 2004.** Advanced oxidation of the pharmaceutical drug Diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone, *Water 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.
- von Sontag, C., Dowideit, P., Fang, X., Mertens, R., Pan, X., Schuchmann, M. N. ve Schuchmann, H.P., 1997.** The fate of peroxy radicals in aqueous solution, *Wat. Sci. Tech.* **35** (4), 9-15.
- Watts, C.D., Craythorne, M., Fielding, M. ve Steel, C.P., 1983.** Identification of non-volatile organics in water using field desorption mass spectrometry and high performance liquid chromatography. In: G. Angeletti and A. Bjorseth, Editors, *3rd European Symposium on Organic Micropollutents in Water*, D.D. Reidel Publishing Co, Dordrech, pp. 120–131.

- Wollenberger L., Halling-Sørensen B. ve Kusk K. O.,** 2000 Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to *Daphnia magna*, *Chemosphere*, **40**, 723-730.
- Yocum, F.H.,** 1978. Pretreatment of industrial wastes with ozone, *Amer. Inst. Of Chem. Eng.*, **74**, 217-223.
- Zwiener, C. ve Frimmel, F.H.,** 2000. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water, *Water Res.*, **34**, 1881-1

ÖZGEÇMİŞ

01.01.1981 tarihinde İstanbul’da doğdu. Lise öğrenimini 1994-1998 yılları arasında Kabataş ERKEK Lisesi’nde tamamladı. 1998 – 2002 yılları arasında lisans eğitimini aldığı Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden mezun olduktan sonra aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Yüksek Lisans programına başladı.