



Fenton oksidasyonu ile ilaç endüstrisi atıksuyundan koi gideriminin kinetik ve termodinamik değerlendirmesi

Kinetic and thermodynamic evaluation of cod removal from pharmaceutical industry wastewater by Fenton oxidation

Mehmet Emin ARGUN*

1Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye.
argun@selcuk.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 01.01.2017, Kabul Tarihi/Accepted: 11.04.2017
* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2017.39024
Özel Sayı Makalesi/Special Issue Article

Öz

Bu çalışmada, ilaç endüstrisi atık suyundan Fenton oksidasyonu kullanılarak Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) giderimi ile morötesi (UV) ve görünür bölgedeki absorpsiyon değişimleri incelenmiştir. Oksidasyon reaksiyonu için kinetik ve termodinamik veriler hesaplanmıştır. Ayrıca, Fenton için belirlenen optimum dozda Foto-Fenton ve Sono-Fenton prosesleri de çalışılarak karşılaştırma yapılmıştır. İlaç endüstrisi atıksuyundan alınan numunelerin KOİ değerleri 2360-3930 mg/L aralığında bulunmuştur. Oksidasyon reaksiyonları için en uygun şartların sağlandığı optimum değerleri belirlemek için Fe(II) ve H₂O₂ dozları, reaksiyon süresi ve sıcaklık parametreleri çalışılmıştır. Optimum Fe(II)/H₂O₂ oranı 1/5 olarak saptanmıştır. Fenton reaksiyonunun ilk 10 dakika içerisinde hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve daha sonra yavaşlayarak 60 dakika içerisinde dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. İletkenlik, Oksidasyon/Redüksiyon Potansiyeli (ORP) ve pH değerleri de izlenmiştir. Maksimum giderim verimleri Fenton için %79, Foto-Fenton için %90 ve Sono-Fenton için %86 olarak elde edilmiştir. Fenton oksidasyonu ile ilaç endüstrisi atıksuyunun arıtılması işleminin yalnızca ikinci derece kinetiğe uyduğu belirlenmiştir. Serbest enerji değişimi 283 K, 293 K, 313 K ve 333 K sıcaklıklarında sırası ile -4.6, -3.2, -0.9 ve -0.2 kJ/mol olarak elde edilmiştir. Fenton prosesinin istemli olduğu ve ekzotermik özellik gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Fenton oksidasyonu, KOİ giderimi, Kinetik, Termodinamik

Abstract

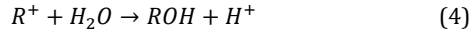
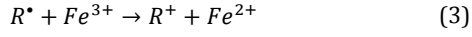
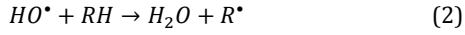
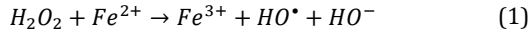
Chemical Oxygen Demand (COD) removal from pharmaceutical industry wastewater by Fenton oxidation and absorbance change of the wastewater in ultraviolet (UV) and visible range were investigated in this study. Kinetic and thermodynamic data were obtained from oxidation reaction. Photo-Fenton and Sono-Fenton oxidations were additionally studied to compare the results with Fenton oxidation. The COD values of raw wastewater were between 2360 mg/L and 3930 mg/L. Ferrrous iron and H₂O₂ dosage, reaction time and temperature were studied to find optimum conditions. According to results, optimum Fe(II)/H₂O₂ ratio was found as 1/5. Fenton reaction was observed to be fast in the first 10 minute and then reached to the equilibrium in 60 min. Conductivity, Oxidation/Reduction Potential (ORP) and pH values were also measured. Maximum removal efficiencies were obtained as 79% for Fenton, 90% for Photo-Fenton and 86% for Sono-Fenton oxidation. It was concluded that the oxidation reactions followed pseudo-second-order reaction kinetic. The changes in Gibbs free energy were calculated as -4.6, -3.2, -0.9 and -0.2 kJ/mol for the temperatures of 283 K, 293 K, 313 K and 333 K, respectively. Fenton process was evaluated to be spontaneous and exothermic under natural conditions.

Keywords: Fenton oxidation, COD removal, Kinetics, Thermodynamics

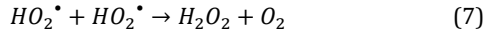
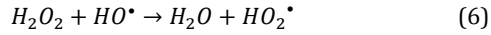
1 Giriş

İlaç endüstrisi ülkemizde yıllık ortalama %5 büyüme hızı ile gelişen önemli sanayi dallarından biridir [1]. Canlıların hayat kalitesini artırmak, zararlılarla mücadele ve tedavi amacı ile farklı süreçlerde çok sayıda ve kompleks yapıda ilaçlar üretilmektedir [2]. Amerikan Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) ilaç endüstrisini hammadde, proses, ürün, atıksu özellikleri ile arıtılabilirlik faktörlerini dikkate alarak, 5 farklı kategoride sınıflandırmıştır: Fermantasyon, Biyolojik ve Doğal Ekstraksiyon, Kimyasal Sentez, Formülasyon ve İlaç Araştırmaları. Bu üretim proseslerinin farklı kademelerinde yan ürün, yıkama, dökülme vb. yollarla atık sular oluşmaktadır. İlaç endüstrisi atıksuları içerdikleri dirençli organikler yüzünden evsel atıksulara göre daha yüksek KOİ konsantrasyonu ve daha düşük BOİ/KOİ oranı ile karakterize edilmektedirler. Üretim proseslerinin çeşitliliği, ilaç etken maddeleri ve diğer katkı maddelerinin bunda etkili olduğu düşünülmektedir. Bu tür atıksuların arıtılmasında kimyasal/elektrokimyasal çöktürme, biyolojik arıtım, Fenton oksidasyonu, foto katalitik oksidasyon ve membran prosesleri

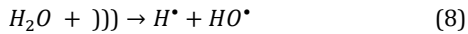
uygulanabilmektedir [3]. İleri oksidasyon prosesleri arasında yer alan Fenton oksidasyonunda, H₂O₂'in Fe(II) iyonları tarafından katalizlenmesi ve kuvvetli bir oksitleyici olan •OH radikallerinin oluşması ile dirençli organikler parçalanabilmekte [4] ve atıksuyun BOİ/KOİ oranı artarak biyolojik arıtma için daha uygun hale gelmektedir [5],[6]. Fenton prosesi, oksidasyon ve koagülasyonu birleştirdiği için ilave bir avantaja sahiptir. Atık sudaki kirleticilerin oksidasyon yoluyla arıtımının yanında, koagülasyon yoluyla da ikinci bir giderim sağlamaktadır. Fenton oksidasyonu genellikle şu sırayı takip etmektedir [5],[7]: pH değeri asidik koşullara getirilerek, Fe(II) katalizör olarak eklendikten sonra hidrojen peroksit ilave edilmektedir. Reaksiyon için gerekli karıştırma işleminden sonra pH yükseltılarak çöktürme sağlanmaktadır. Böylece kısa bir bekleme süresi sonunda bile yeterli çökeltme gerçekleşmektedir. Çökeltme sonucu arıtılan atık sudan kolayca ayrılan Fenton çamuru oluşmaktadır. Fenton reaktifleri atık suya kuvvetli asidik ortamda eklendiğinde Denklem (1-4)'te verilen kompleks redoks reaksiyonları oluşmaktadır [7],[8].



Oksidasyon işleminin etkinliğini artırmak için morötesi (UV) ışınlarının kullanıldığı fotokimyasal proseslerin kullanımı da her geçen gün artmaktadır [9]-[11]. Dalga boyu 100-400 nm aralığında değişen UV ışınları kendi oksidasyon etkinliklerinin dışında, katalizörün etkinliğini ve dönüşümünü artırarak daha fazla radikal oluşmasını sağlamaktadır. Foto-Fenton prosesinde UV bölgesindeki ışınlar ile H₂O₂ 'in fotolizi sonucunda iki mol hidroksil radikali oluşmaktadır (Denklem (5)). Oluşan radikaller ortamda organik kirletici varsa oksidasyon reaksiyonuna girerek kirleticiyi parçalamakta, ortamda organik madde yoksa mevcut H₂O₂ radikalleri bozucu etki göstermektedir (Denklem (6-7)) [11]. Ayrıca, Fenton reaksiyonu esasında oluşan ferrik hidroksilat, karboksilat ve okzalal gibi kompleks yapılar UV ışınları tarafından parçalanarak tekrar Fe(II) iyonlarına dönüşmektedir.



Sonokimyasal proseslerde oksidasyon süreci ses dalgalarının etkisi ile su moleküllerinin kavıtasyonu sonucu Denklem (8) hidrojen ve hidroksil radikalleri oluşması ile başlamaktadır [8]. Kavıtasyon, su içerisinde hava kabarcıklarının oluşması, yüksek sıcaklık ve basınç şartlarında genleşme/büzüşme hareketleri ile büyümesi ve parçalanması aşamalarından oluşmaktadır [10]. Bu prosesin H₂O₂ gibi bir oksidan ile birleştirildiğinde Denklem (9) daha fazla hidroksil radikali oluşturarak arıtma verimini artırdığı belirtilmiştir [10],[12].



Bu verilerin ışığında ilaç endüstrisi atıksuyunun ileri oksidasyon proseslerinden olan Fenton, Foto-Fenton, Sono-Fenton ile arıtılması ve Fenton prosesi ile KOİ gideriminin kinetik ve termodinamik açıdan değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, oksidasyon işlemi ile BOİ/KOİ oranının ham atıksuya göre yükseltilmesi hedeflenmiştir.

2 Materyal ve yöntem

2.1 Numunenin alındığı tesis hakkında bilgiler

Deneylerde kullanılan atıksu tablet imalatı, draje kaplama, şurup ve ampul üretimi aşamalarını içeren bir ilaç fabrikasının endüstriyel ve evsel nitelikli atık suyunun karışımından oluşmaktadır. İlaç endüstrisi atıksuyunun içerdiği bazı bileşenler ve literatürdeki değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

2.2 Kullanılan yöntem

Atıksu numuneleri 200 mL'lik beherlere alınarak her birine farklı konsantrasyonlarda Fe (II) ve H₂O₂ ilave edildi ve 120 rpm'de 1 saat süreyle karıştırıldı. Bu süre sonunda her bir numunenin pH, iletkenlik ve ORP değerleri ölçülerek kaydedildi. Daha sonra her bir numunenin ORP değeri negatif

olana kadar kireç ilavesi yapılarak ortamda kalan H₂O₂ giderildi (Tablo 2).

Numuneler kireç ilavesinin ardından 5 dk. 120 rpm de hızlı karıştırmaya, 10 dk. 30 rpm de yavaş karıştırmaya ve 15 dk. çökelmeye bırakılarak işlem tamamlandı. Arıtılmış suyun üst kısmından alınan numune analiz edildi.

Foto-Fenton deneylerinde 254 nm pik dalga boyuna sahip (UV-C sınıfı) Philips Marka UV Lambası ve Reaktörü kullanılmıştır. Sono-Fenton deneylerinde 35 kHz ve 53 kHz frekansında çalışabilen Kudos Marka ultrasonik su banyosu kullanılmıştır.

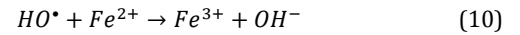
Tablo 1: İlaç endüstrisi atıksularının bazı kirlilik parametreleri.

Parametre	Değer	Literatür	Kaynak
pH	6.8	6.2-8.2	[13]-[15]
KOİ [mg/L]	2360-3930	572-3350	[13]-[15]
BOİ [mg/L]	1050	-	-
UV ₂₅₄ , [m ⁻¹]	37.8	-	-
Renk 436 nm, [m ⁻¹]	63.4	90.0	[15]
Renk 525 nm, [m ⁻¹]	52.9	43.2	[15]
Renk 620 nm, [m ⁻¹]	45.7	29.2	[15]
İletkenlik [mS/cm]	1.70	4.42	[15]
Yağ-Gres [mg/L]	-	35-145	[14]
TKN [mg/L]	-	10-65	[13]-[15]
AKM [mg/L]	-	150-970	[13]-[15]

3 Sonuçlar

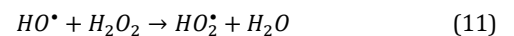
3.1 Demir (II) dozunun oksidasyon verimine etkisi

Fenton prosesinin renk gideriminde oldukça etkili olduğu ve başlangıçta Fe (II) dozunun artışıyla doğru orantılı olarak renk giderim veriminin arttığı görülmüştür (Şekil 1). KOİ giderimi açısından optimum Fe (II) dozu 600 mg/L olarak bulunmuştur. Demir(II) konsantrasyonu 600 mg/L'nin üzerine çıkarıldığında ise giderim verimi fazla değişmemiş, hatta çok az da olsa düşmüştür (Tablo 2). Yüksek demir dozunda verimdeki düşüş Denklem (10)'da verilen reaksiyona göre Fe(II) iyonlarının süpürme etkisi oluşturmasından kaynaklanmaktadır [16].



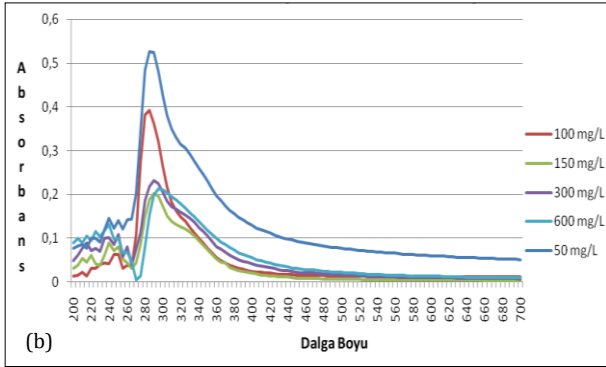
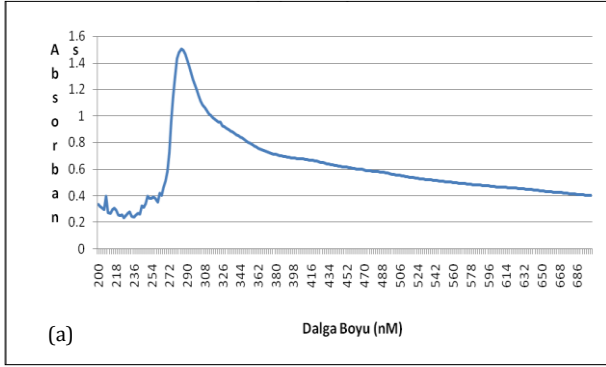
3.2 H₂O₂ dozunun oksidasyon verimine etkisi

Hidrojen peroksit dozunun oksidasyon verimi üzerine etkisini belirleyebilmek ve optimum dozu bulabilmek için sabit Fe²⁺ dozunda H₂O₂ konsantrasyonları değiştirilerek çalışılmıştır. Sonuçlar Tablo 3'de verilmiştir. Buna göre maksimum verim 3000 mg/L'lik H₂O₂ dozunda tespit edilmiştir. Bu dozda görünür bölgedeki rengin neredeyse tamamının giderildiği ve organik maddenin göstergesi olan 254 nm dalga boyundaki absorbansın azaldığı gözlemlenmektedir (Şekil 2). H₂O₂ dozu belli bir değerini üzerine çıktığında Denklem (11)'de verilen reaksiyona göre hidroksil radikallerinin etkinliği azalarak verimde düşmeler olabilmektedir [16].

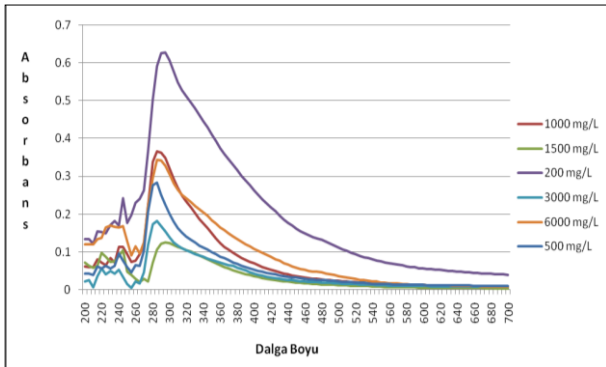


Tablo 2: Farklı Fe²⁺ konsantrasyonlarının KOİ giderim verimine etkisi ve fizikokimyasal parametrelerdeki değişim.

Fe ²⁺ [mg/L]	KOİ giderim verimi [%]	Kireç ilavesi önesi			Kireç ilavesi sonrası		
		pH	EC [mS/cm]	ORP [mV]	pH	EC [mS/cm]	ORP [mV]
10	50	5.60	1.83	230	10.33	2.20	-71
50	43	4.30	2.02	250	10.80	2.75	-74
100	50	4.08	2.23	241	9.82	2.38	-79
150	57	2.99	2.30	372	9.81	2.55	-165
300	64	2.21	2.97	457	9.89	2.97	-316
600	68	2.10	3.68	480	9.51	4.35	-96
1200	64	2.11	4.50	221	8.57	5.40	-472



Şekil 1: Absorbans taramaları (a) Giriş Suyu, (b) Değişik Fe(II) dozları için oksidasyon sonrası.



Şekil 2: Değişik H₂O₂ dozları için oksidasyon sonrası absorbans taramaları.

Tablo 3: Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarının KOİ giderim verimine etkisi ve fizikokimyasal parametrelerdeki değişim.

H ₂ O ₂ (ppm)	KOİ giderimi (%)	Kireç ilavesi önesi			Kireç ilavesi sonrası		
		pH	EC (mS/cm)	ORP (mV)	pH	EC (mS/cm)	ORP (mV)
500	72	2.57	2.67	251	10.7	3.63	-700
1000	77	2.30	3.71	355	9.60	3.98	-100
1500	77	2.10	3.68	480	9.51	4.35	-96
3000	79	1.90	3.58	390	9.56	4.58	-80
6000	77	1.98	3.65	412	9.60	4.41	-112

3.3 Fenton oksidasyonuna UV dalgaların etkisi

UV dalgalarının Fenton oksidasyonu üzerine etkisini incelemek üzere atıksu içerisine 3000 mg/L hidrojen peroksit ve 600 mg/L Fe²⁺ ilave edilerek 60 dk boyunca 254 nm pik dalga boyunda çalışan UV reaktöründen geçirilmiştir. Görünür bölgede absorbans değişimlerine bakıldığında (Şekil 3) renk giderim verimleri 436 nm, 526 nm ve 620 nm dalga boylarında sırası ile %81, %85 ve %87 olarak elde edilmiştir. Bu durum KOİ verimleri ile de uyumludur. Foto-Fenton oksidasyonu ile KOİ giderim verimi %79'dan %90'a ve BOİ giderim verimi %57'den %71'e artmıştır (Tablo 4). Foto-Fenton uygulaması ile BOİ/KOİ oranı 0.3'den 0.89'a yükselmiştir.

3.4 Fenton oksidasyonuna sesötesi dalgaların etkisi

Fenton oksidasyonu ve ultrasonik ses dalgalarının kaviteasyon etkisi birlikte kullanıldığında (Sono-Fenton) oksidasyon verimine olan etkisi gözlenmiştir. Bu amaçla atıksu örneği içerisine Fenton reaktifleri katılarak 35 kHz frekansta çalıştırılan ultrases cihazında 60 dk boyunca oksidasyon uygulanmıştır. Reaksiyon şartlarının UV ve görünür bölgede renk giderimine etkisi Şekil 3'de görülmektedir. Renk giderim verimleri 436 nm, 526 nm ve 620 nm dalga boylarında sırası ile %74, %82 ve %86 olarak elde edilmiştir. KOİ giderim verimi %86 ve BOİ giderim verimi %76 olarak gerçekleşmiştir (Tablo 4). Sono-Fenton uygulaması ile BOİ/KOİ oranı 0.3'den 0.5'e yükselmiştir. Sono-Fenton prosesinin oksidasyon veriminin Foto-Fenton'a göre daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca sonoliz esnasında oluşan flokların tekrar parçalanması çökelme verimlerini etkileyerek flokların bir kısmının yüzme eğilimi göstermesine sebep olmuştur.

3.5 Sonuçların literatür ile karşılaştırılması

Deneylerden elde edilen sonuçların, ilaç endüstrisi atıksularına uygulanan farklı arıtma proseslerinden elde edilen araştırma sonuçları ile karşılaştırılması Tablo 5'te verilmiştir. Buna göre, atıksuyun kimyasal bileşimine göre değişmekle birlikte bazı atıksuların biyolojik arıtma ile yüksek verimle arıtılabildiği [13], Lak tablet üretimi atıksuyunda ise dirençli organikler yüzünden verimin %22'de kaldığı ve bu atıksuyun ozonlama ile %50 seviyesinde arıtılabildiği görülmektedir [14]. Biyolojik arıtmada yüksek verimler uzun sürelerde elde edilirken benzer verimler oksidasyon çalışmalarında dakikalar mertebesinde gerçekleşmiştir [15],[22],[23]. İleri oksidasyon ve biyolojik arıtmanın birlikte gerçekleştirildiği bütün çalışmalarda oksidasyon prosesinin BOİ/KOİ oranını artırarak biyolojik arıtılabilirliği yükselttiği vurgulanmıştır [5],[14],[22],[25]. Bu çalışmada elde edilen sonuçların da literatürdeki sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmektedir.

Tablo 4: Fenton, Foto-Fenton ve Sono-Fenton oksidasyon metodları ile elde edilen KOİ ve BOİ giderim verimleri.

Proses	KOİ (mg/L)		BOİ ₅ (mg/L)		Giderim (%)	
	Atıksu	Oksidasyon sonrası	Atıksu	Oksidasyon sonrası	KOİ	BOİ ₅
Fenton		736		450	79	57
Foto-Fenton	3520	336	1050	300	90	71
Sono-Fenton		496		250	86	76

Tablo 5: İlaç endüstrisi atıksuları için farklı arıtma proseslerinin etkinliği.

Arıtma Prosesi	KOİ (mg/L)	Verim (%)	Kaynak
Fenton	572	74	[15]
Elektrokoagülasyon+ Fotokataliz	1753	86	[22]
FotoFenton+Kireçle çöktürme	4-13	86-96	[23]
Fenton+Biyolojik	>4000	>95	[5]
Membran biyoreaktör	>2000	>90	[24]
Aktif çamur	>790	>90	[13]
Foto-Biyoreaktör	9450	80	[25]
Biyolojik Ozonlama	3000	27	[14]
Fenton	3520	79	Bu çalışma
Foto-Fenton	3520	90	Bu çalışma
Sono-Fenton	3520	86	Bu çalışma

3.6 Fenton oksidasyon kinetiği

Reaksiyon süresi 5 dakika ile 180 dakika arasında değiştirilerek 20°C'deki KOİ oksidasyonu incelenmiş ve dengeye gelme süresi 60 dk olarak belirlenmiştir. Daha sonra farklı sıcaklıklardaki reaksiyon kinetiği elde edilirken reaksiyon süresi 60 dk'ya kadar çalışılmıştır. Elde edilen kalıntı KOİ verileri birinci derece Denklem (12) [17], ikinci derece Denklem (13) [17] ve yalnız

ikinci derece Denklem (14) [18] reaksiyon kinetiklerine uygulanmış ve regresyon eşitlikleri çıkartılmıştır. Hesaplanan kinetik parametreler Tablo 6'da verilmiştir.

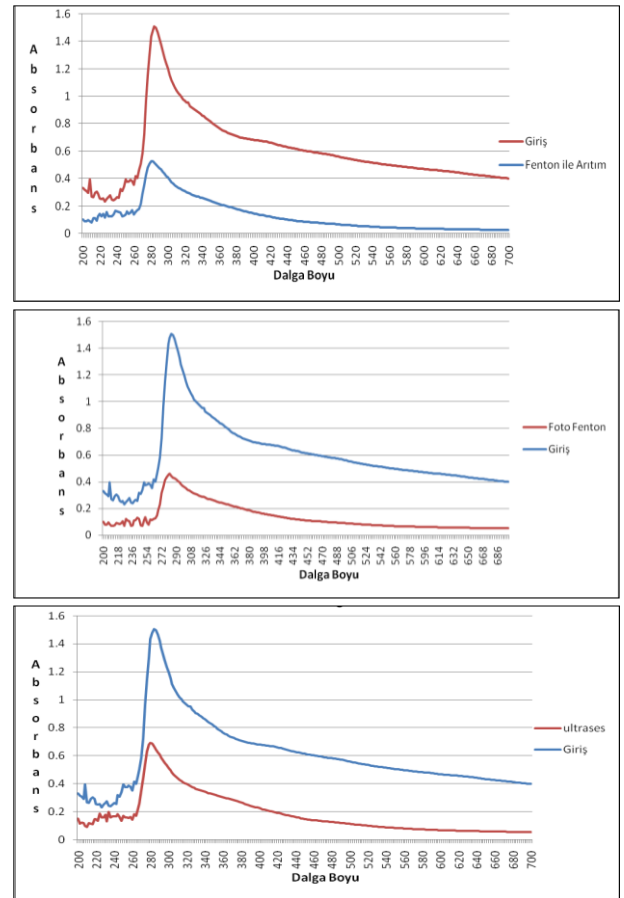
$$\ln C_t = \ln C_0 - k_1 t \quad (12)$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (13)$$

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{k_2 \times C_e^2} + \left(\frac{1}{C_e}\right) t \quad (14)$$

burada C₀ başlangıç KOİ konsantrasyonu (mg/L), C_t belirlenen süre sonunda kalan KOİ (mg/L), C_e denge konsantrasyonu (mg/L), k₁ (min⁻¹) ve k₂ ((mg/L)⁻¹.min⁻¹) birinci ve ikinci derece hız sabitidir. Elde edilen regresyon verileri karşılaştırıldığında bütün sıcaklık değerleri için en yüksek korelasyon (R²) değeri yalnız ikinci derece kinetikte olmuştur (Tablo 6 ve Şekil 4). Bu yüzden ilaç endüstrisi atıksuyundan KOİ gideriminin yalnız ikinci derece kinetiğe uyduğu ve Denklem (15)'te verilen hız denklemini ile ifade edilebileceği anlaşılmaktadır [19]. Ayrıca reaksiyon hız sabitinin sıcaklık artışı ile birlikte azaldığı görülmektedir. Bütün bunlara ilaveten, yarılanma ömrü (t_{1/2}) değerleri incelendiğinde, deneysel olarak gözlenen yarılanma ömrüne en yakın değer yalnız ikinci derece kinetikte elde edildiği ve sıcaklık artışı ile yarılanma ömrünün azaldığı görülmüştür.

$$-r_{\text{oksidasyon}} = k \times [C_{\text{KOI}}]^2 \times [HO^*] \cong k' \times [C_{\text{KOI}}]^2 \quad (15)$$



Şekil 3: Fenton, Foto-Fenton ve Sono Fenton ile arıtılmış suyun absorbans taramaları.

3.7 Fenton oksidasyon termodinamiği

Reaksiyon sıcaklığının etkisini görmek ve termodinamik veriler elde edebilmek için ilaç endüstrisi atık suyuna 283, 293, 313 ve 333 K sıcaklıklarda Fenton oksidasyonu uygulanmıştır. Sıcaklığın artması ile KOİ giderim verimi %83'den %77'ye düşmüştür. Hidrojen peroksit'in yüksek sıcaklıklarda bozunma hızının artarak Fe (II) ile reaksiyona giren miktarının azalması bunda etkili olabilmektedir [20]. Reaksiyonun aktivasyon enerjisinin belirlenmesinde kinetik hız sabiti kullanılarak Denklem (16)'da verilen Arrhenius denklemi ile hesaplamalar yapılmıştır [21]. Aktivasyon enerjisinin -11.66 kJ/mol olarak bulunması reaksiyonun düşük sıcaklıklarda daha istemli olması ve enerji bariyerinin çok düşük olması/olmaması ile açıklanabilmektedir. Serbest enerji değişimi hesabında Denklem (17)'de verilen termodinamik denge sabiti ve Denklem (18-19)'daki denklemler kullanılarak Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) parametreleri elde edilmiştir.

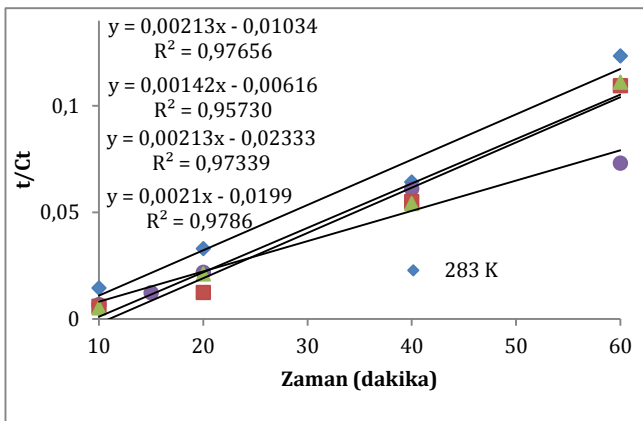
$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (16)$$

$$K = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_e} \right) \quad (17)$$

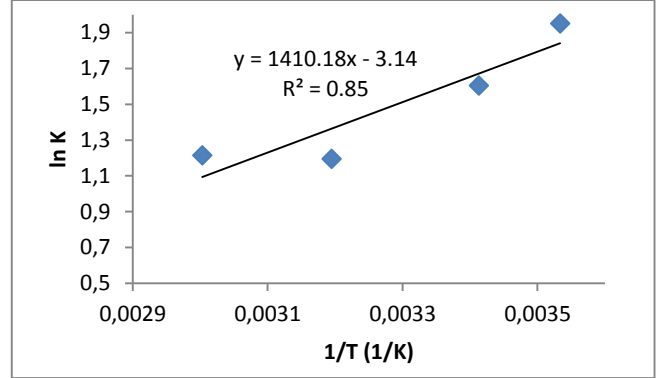
$$\Delta G = -RT \ln K \quad (18)$$

$$\ln K = \left(\frac{\Delta S}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (19)$$

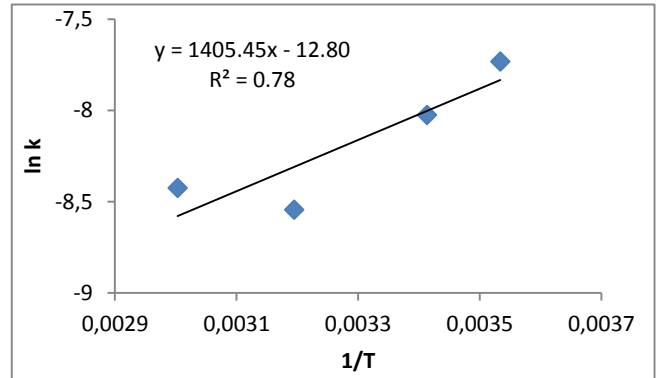
burada k; ikinci derece reaksiyon hız sabiti, A; Arrhenius sabiti, T; numune sıcaklığı (K), E_a ; aktivasyon enerjisi (kJ/mol) ve R; ideal gaz sabiti (0.0083 kJ/mol. K)'dir. Şekil 5 ve Şekil 6'dan elde edilen termodinamik veriler Tablo 7'de verilmektedir. Gibbs serbest enerji değişiminin negatif olması prosesin istemli olduğunu, sıcaklık artışı ile ΔG değerinin azalması istemliliğin sıcaklık artışı ile azaldığını göstermektedir. Oksidasyon prosesinin ekzotermik olması ($\Delta H = -11.71$ kJ/mol) ve sıcaklık artışının ekzotermik reaksiyon hızlarına ters etki yapması da bu durumu doğrulamaktadır.



Şekil 4: Fenton oksidasyonu ile KOİ giderimi için yalancı ikinci derece kinetik



Şekil 5: Fenton oksidasyonu ile KOİ giderimi için sıcaklık ile termodinamik denge sabiti arasındaki ilişki.



Şekil 6: Fenton oksidasyonu ile KOİ giderimi için sıcaklık ile hız sabiti arasındaki ilişki.

4 Sonuçlar

Bu çalışma, ilaç endüstrisi atık sularının arıtılmasında oksidasyon prosesleri ile yüksek verimler elde edilebildiğini göstermiştir. Özellikle Fenton, Foto-Fenton ve Sono-Fenton proseslerinin % 80-90'lık giderim verimi ile KOİ'si yüksek atık sular için etkili bir proses olduğu görülmüştür. Arıtılmış numunelerin dalga boyu taramaları rengin önemli oranda giderildiğini göstermektedir. Bu yüzden arıtılmış numunelerin görünimleri oldukça berrak olmuştur. UV bölgesindeki absorbansları incelendiğinde ham atık suya göre iyi bir giderimin olduğu görülmekle beraber, görünür bölgedeki giderim oranlarına ulaşamamıştır. Çift bağlı karbon atomuna sahip daha dirençli organik maddelerin bir kısmının oksitlenmeden kalması veya daha kolay parçalanabilen formlarına dönüştüğü halde tamamen giderilmemesi bu durumun sebebi olarak görülmektedir. Özellikle UV₂₅₄ nm dalga boyunda elde edilen absorbans değerleri de bu sonucu doğrulamaktadır. Atık su numunesinin başlangıç BOİ/KOİ oranı 0.3 iken, oksidasyondan sonra 0.89 seviyesine çıkmıştır. Bu sonuç kimyasal oksidasyon ile atık suyun biyolojik arıtılabilirliğinin arttığını göstermektedir. Fenton oksidasyonunun yalancı ikinci derece kinetiğe uyduğu, termodinamik olarak düşük sıcaklıklarda istemli olduğu ve enerji bariyerinin olmadığı belirlenmiştir.

Tablo 6: İlaç endüstrisi atıksuyundan KOİ giderimi için kinetik parametreler.

T (K)	Birinci derece kinetik			İkinci derece kinetik			Yalancı ikinci derece kinetik		
	k_1 (1/min)	$t_{1/2}$ (min)	R^2	k_2 (L/(mg.min))	$t_{1/2}$ (min)	R^2	k_2 (L/(mg.min))	$t_{1/2}$ (min)	R^2
283	0.0060	115.5	0.80	$1.0 \cdot 10^{-5}$	25.6	0.80	$4.4 \cdot 10^{-4}$	0.58	0.98
293	0.0137	50.6	0.66	$1.3 \cdot 10^{-5}$	19.7	0.63	$3.3 \cdot 10^{-4}$	0.78	0.96
313	0.0247	28.1	0.94	$2.7 \cdot 10^{-5}$	15.7	0.97	$1.9 \cdot 10^{-4}$	2.18	0.97
333	0.0224	30.9	0.86	$2.4 \cdot 10^{-5}$	17.7	0.95	$2.2 \cdot 10^{-4}$	1.93	0.98

Tablo 7: İlaç endüstrisi atık suyundan KOİ giderimi için termodinamik parametreler.

T (K)	ln K	ln(k_2)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)	Ea (kJ/mol)
283	1.95	-7.73	-4.59			
293	1.61	-8.02	-3.90	-11.71	-0.026	-11.66
313	1.20	-8.54	-3.11			
333	1.22	-8.42	-3.36			

5 Teşekkür

Bu makalenin Uluslararası Kentsel Su ve Atıksu Yönetimi (UKSAY) Sempozyumunda sunulması için ve bu dergide yayımlanması için emek veren hakemlere teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarında yapmış oldukları katkılardan dolayı Lisans öğrencileri İrfan Öksüm ve Selman Işık'a teşekkür ederim.

6 Kaynaklar

- [1] Araştırmacı İlaç Firmaları Derneği (AİFD). "Türkiye İlaç Sektörü Vizyon 2023 Raporu". Türkiye, 33, 2012.
- [2] United States Environmental Protection Agency (USEPA), "Development document for effluent limitations guidelines and standards for pharmaceutical Point Source Category". EPA 821-R-98-005, Washington DC. USA, 3-27-3-38, 1998.
- [3] Gadipelly C, Perez-Gonzalez A, Yadav GD, Ortiz I, Ibanez R, Rathod VK, Marathe KV. "Pharmaceutical Industry Wastewater: Review of the Technologies for Water Treatment and Reuse". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 11571-11592, 2014.
- [4] Argun ME, Karatas M, Dursun S. "Treatment of mineral-oil recovery industry wastewater by sequential aeration and Fenton's oxidation process". *Environmental Engineering and Management Journal*, 9, 643-649, 2010.
- [5] Badawy MI, Wahaab RA, El-Kalliny AS. "Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater". *Journal of Hazardous Materials*, 167, 567-574, 2009.
- [6] Ahn DH, Chang WS, Yoon TI. "Dyestuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process". *Process Biochemistry*, 34, 429-439, 1999.
- [7] Neyens E, Baeyens J. "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique". *Journal of Hazardous Materials*, B 98, 33-50, 2003.
- [8] Zhang H, Zhang J, Zhang C, Liu F, Zhang D. "Degradation of C.I. Acid Orange 7 by the advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation". *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 325-330, 2009.
- [9] Yalılı Kılıç M, Kestioğlu K. "Endüstriyel Atıksuların Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulanabilirliğinin Araştırılması". *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13 (1), 67-80. 2008.
- [10] Verma A, Chhikara I, Dixit D. "Photocatalytic treatment of pharmaceutical industry wastewater over TiO₂ using immersion well reactor: synergistic effect coupling with ultrasound". *Desalination and Water Treatment*, 52, 6591-6597, 2014.
- [11] Sun Y, Pignatello JJ. "Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV". *Environmental Science & Technology*, 27, 304-310, 1993.
- [12] Adewuyi YG. "Sonochemistry in Environmental Remediation. 2. Heterogeneous Sonophotocatalytic Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water". *Environmental Science & Technology*, 39, 8557-8570, 2005.
- [13] Olcay D. "İlaç Endüstrisi Atıksuları İçin Karakterizasyon Ve Aktif Çamur Prosesinin Modellenmesi". Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2014.
- [14] Akgün G. "İlaç Endüstrisi Formülasyon Altkategorisi İçin Kaynak Bazında Atıksu Karakterizasyonu ve Arıtılabilirliği". Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2001.
- [15] Sert ND. "İlaç Endüstrisi Atıksularında Fenton Prosesi ile Renk ve KOİ giderimi". Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2006.

- [16] Ikehata K, Gamal EM. "Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review". *Journal of Environmental Engineering and Science*, 5, 81-135, 2006.
- [17] Sun SP, Li CJ, Sun JH, Shi SH, Fan MH, Zhou Q. "Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study". *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1052-1057, 2009.
- [18] Ho YS, Wase DAJ, Forster CF. "Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat". *Water Research*, 29, 1327-1332, 1995.
- [19] Bautista P, Mohedano AF, Gilarranz MA, Casas JA, Rodriguez JJ. "Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment". *Journal of Hazardous Materials*, 143, 128-134, 2007.
- [20] Panizza M, Cerisola G. "Electro-Fenton degradation of synthetic dyes". *Water Research*, 43, 339-344, 2009.
- [21] Ho YS, Ng JCY, McKay G. "Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review". *Separation and Purification Methods*, 29, 189-232, 2000.
- [22] Boroski M, Rodrigues AC, Garcia JC, Sampaio LC, Nozaki J, Hioka N. "Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries". *Journal of Hazardous Materials*, 162, 448-454, 2009.
- [23] Kulik N, Trapido M, Goi A, Veressinina Y, Munter R. "Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production". *Chemosphere*, 70, 1525-1531, 2008.
- [24] Noble J. "GE ZeeWeed MBR technology for pharmaceutical wastewater treatment". *Membrane Technology*, 9, 7-9, 2006.
- [25] Madukasi EI; Dai, X.; He, C.; Zhou, J. "Potentials of phototrophic bacteria in treating pharmaceutical wastewater". *International Journal of Environmental Science and Technology*, 7, 165-174, 2010.