

ADSORPSİYON VE İYON DEĞİŞİMİ PROSESLERİYLE İÇME SULARINDAN DOĞAL ORGANİK MADDE GİDERİMİ

Seda TÖZÜM AKGÜL * 
Şehnaz Şule KAPLAN BEKAROĞLU ** 
Nevzat Özgü YİĞİT ** 

Alınma: 28.06.2019; düzeltme: 21.11.2019; kabul: 20.12.2019

Öz: Organik maddelerin kompleks heterojen bir karışımı olan doğal organik madde (DOM), su kalitesi üzerinde neden olduğu olumsuz etkilerinin yanında klorla reaksiyonu sonucunda trihalometan (THM) ve haloasetik asit (HAA) gibi dezenfeksiyon yan ürünlerini (DYÜ) oluşturarak insanlar için önemli bir sağlık riski oluşturmaktadır. Bunun yanında DOM'un konsantrasyonu ve kompozisyondaki büyük değişkenlik, su arıtma tesislerinde DOM'un arıtımını zorlaştırmaktadır. Bu güne kadar içme sularından DOM giderimi için çeşitli arıtma metotları araştırılmıştır. Bu metotlar arasında adsorpsiyon, DOM giderimi için en çok çalışılan ve uygulanan proseslerden biridir. İyon değişimi de DOM giderimi için adsorpsiyona alternatif bir proses olarak ortaya çıkmıştır. Büyük bir kısmı negatif yüklü fraksiyonlardan oluşan DOM'lar, anyon değiştirici reçinelerle giderilebilir.

Bu çalışmada, DOM'un içme sularından giderimi için kullanılan adsorpsiyon ve iyon değişimi proseslerinin performansı ile ilgili çeşitli araştırmacılar tarafından ortaya konan bilgiler derlenerek sunulmaktadır. Bu bağlamda DOM gideriminde kullanılan orijinal ve yüzeyleri farklı yöntemlerle modifiye edilmiş çeşitli adsorbentler incelenmiş, bu adsorbentlerin DOM giderme etkinlikleri ve bunu etkileyen faktörler irdelenmiştir. Çalışmada ayrıca iyon değiştirici reçinelerin kullanımı, reçine yapısının performans üzerindeki etkisi gibi konulara değinilmiş ve çözünmüş organik karbon (ÇOK) giderimi için özellikle tasarlanan manyetik iyon değiştirici (MIEX), akışkan yataklı iyon değiştirici (FIX) ve askıda iyon değiştirici (SIX) gibi farklı iyon değiştirme proseslerine yer verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Aktif Karbon, Metal Oksitler, Anyon Değişimi, Doğal Organik Madde (DOM), Manyetik İyon Değiştirici (MIEX®)

Natural Organic Matter Removal From Drinking Water by Adsorption And Ion Exchange Process

Abstract: As well as its negative effects on water quality, natural organic matter (NOM), a complex heterogeneous mixture of organic substances, poses a significant health risk for humans by creating disinfection by-products such as trihalomethane (THM) and haloacetic acid (HAA) as a result of its reaction with chlorine. Furthermore, the large variation in NOM concentration and composition make it difficult to treat the NOM in water treatment plants. Various treatment methods for NOM removal from drinking water have been investigated so far. Among these methods, adsorption is one of the most studied and applied processes for NOM removal. Ion exchange has also emerged as an alternative process to adsorption for NOM removal. NOMs most of which are negatively charged fractions can be removed with anion exchange resins.

In this study, the suggested information by various researchers about the performance of adsorption and ion exchange processes used for NOM removal from drinking water was compiled and presented. In this

*Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Yalvaç Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, 32400, Isparta, Türkiye

**Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta Türkiye

İletişim Yazarı: Seda TÖZÜM AKGÜL (sedatozum@gmail.com)

context, the used diverse adsorbents in NOM removal, which are original and the surfaces of which were modified with different methods, were examined and NOM removal efficiencies of these adsorbents and the factors affecting their removal were discussed. In addition, the use of ion exchange resins and the effect of the resin structure on performance were discussed in the study. Different ion exchange processes, such as magnetic ion exchanger (MIEX), fluidized bed ion exchanger (FIX) and suspended ion exchanger (SIX[®]), which are specifically designed for there moval of dissolved organic carbon (DOC), were mentioned, as well.

Keywords:Adsorption, Activated Carbon, Metal Oxides, Anion Exchange, Natural Organic Matter (NOM), Magnetic Ion Exchange (MIEX[®])

1. GİRİŞ

Doğal organik madde (DOM), karasal vejetasyon ya da sucul mikroorganizmaların çürümesinden kaynaklanan organik maddenin kompleks heterojen bir karışımıdır (Matilainen ve diğ., 2010; Xie ve diğ., 2012). DOM, 0,45 µm filtre ile tutulan partiküler organik madde ve bu filtreden geçen çözünmüş organik madde (ÇOM) olarak sınıflandırılabilir (Szymczycha ve diğ., 2017; Menya ve diğ., 2018). İçme suyu arıtımı açısından en zorlu bileşenler olan ÇOM'lar, hidrofobik ve hidrofilik bileşenler olarak ayrılabilirler (Karanfil ve diğ., 1999; Nkambule ve diğ., 2009). Çözünmüş organik karbonun (ÇOK) neredeyse % 50'sini oluşturan hidrofobik fraksiyon; aromatik karbon, fenolik yapılar ve konjüke çift bağlarca zengindir (Matilainen ve diğ., 2010; Cui ve Choo, 2014). Hidrofobik fraksiyonun ana bileşenlerini hümik asitler (HA), fülvik asitler (FA) ve hüminler oluşturmaktadır (Matilainen ve Sillanpää, 2010). Hidrofilik fraksiyon ise karboksilik asit, karbonhidrat, proteinler ve aminoasitler gibi alifatik karbon ve azotlu bileşenlerden oluşmaktadır (Matilainen ve diğ., 2010).

Sudaki DOM'un organik karbon içeriği; UV-Vis, spesifik UV-absorbansı (SUVA), toplam organik karbon (TOK) ve ÇOK gibi parametrelerin ölçümleriyle belirlenebilir (Matilainen ve diğ., 2011). DOM'un miktar, kompozisyon ve karakteristiği; iklim, mevsim, jeoloji, insan aktiviteleri, degradasyon seviyesi, su kaynağının kökeni ve ötrofikasyon durumu gibi pek çok faktöre bağlı olarak değişmektedir (Leenheer ve Croue, 2003; Lin ve Wang., 2011; Menya ve diğ., 2018). Doğal sulardaki ÇOK seviyeleri, 1 mg/L'den birkaç yüz mg/L'ye kadar değişebilmektedir(Wall ve Choppin, 2003).

DOM'un su kaynaklarında varlığı; su kaynaklarının tat, koku ve rengini etkilemesi, çeşitli zararlı organik kimyasallar ve metaller için taşıyıcı olarak görev yapması gibi çeşitli su kalite problemlerine sebep olmaktadır. Buna ek olarak DOM, konvansiyonel arıtma tesislerinde çeşitli su arıtım zorlukları yaratmaktadır. Örneğin mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon membranları tıkar, su dağıtım sistemlerinde biyofilm oluşturur, trihalometanlar (THM) ve HAA (haloasetik asit) gibi dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) oluşturur, koagülasyon, dezenfeksiyon ve oksidasyon için kimyasal madde ihtiyacını artırır (Jacangelo ve diğ., 1995; Moussavi ve diğ., 2011; Joseph ve diğ., 2012; Bhatnagar ve Sillanpää, 2017). Ayrıca dezenfeksiyon işlemlerinde ön arıtma aşamalarını artırarak suyu daha maliyetli bir şekilde arıtmaya sebep olur (Pagano ve diğ., 2014).

Bu problemler arasında en önemlisi, potansiyel kanserojen etkileri nedeniyle halk sağlığı açısından risk oluşturan DYÜ oluşumudur. Bu sebeple insanların THM ve HAA gibi DYÜ'ler ile ilgili sağlık risklerini azaltmak için bazı düzenlemeler getirilmiştir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından THM için 80 µg/L ve HAA için 60 µg/L limit belirlenirken, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) THM'ler için 100 µg/L limit belirlemiştir. Ülkemizde ise toplam THM limiti İnsani Tüketim Amaçlı SularHakkında Yönetmelik'te belirtildiği gibi 100 µg/L olarak düzenlenmiştir (İTASHY, 2013). Ayrıca içme suyu arıtımında DYÜ oluşum riskini azaltmak için klor kullanılarak yapılan dezenfeksiyon işleminden önce TOK ve SUVA₂₅₄ değerleri sırasıyla 2 mg/L ve 2 L/(mg. m)'ı geçmemelidir (USEPA, 2012; Menya ve diğ., 2018).

DOM'u sulardan gidermek için zenginleştirilmiş koagülasyon/flokülasyon, membran ayırma, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon gibi çeşitli prosesler kullanılmaktadır. Adsorpsiyon; bu prosesler arasında, DOM'un giderilmesinde etkinliği ve uygulama kolaylığı nedeniyle, çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Literatürde DOM giderimi için farklı yüzey alanlarına, farklı fizikokimyasal özelliklere sahip metal oksitler, aktif karbonlar ve doğal malzemeler gibi çok çeşitli adsorbentler kullanılmıştır. Aktif karbon adsorpsiyonu, sulardan DOM giderimi için en uygun arıtma tekniği olarak EPA tarafından tavsiye edilen bir prosesdir. Bunun yanında DOM'un giderilmesi için adsorbentlere alternatif olarak iyon değiştirici reçinelerin kullanımı da (kuvvetli bazik iyon değiştiriciler gibi) büyük bir ilgi görmektedir. Manyetik iyon değiştirici (MIEX®), DOM'un uzaklaştırılması için özel olarak geliştirilmiş kuvvetli bazik bir anyon değiştirme reçinesidir ve su kaynaklarından geniş bir aralıktaki DOM'u gidermekte etkili olduğu kanıtlanmıştır. Akışkan yataklı iyon değiştirici reçine (FIX) prosesi, DOM giderimi için MIEX® reçinesi de dâhil olmak üzere çeşitli reçinelerin kullanılabilirdiği bir iyon değiştirme konfigürasyonudur. Askıda iyon değiştirici reçine (SIX®) ise ÇOK gideriminde MIEX®'in bazı dezavantajlarını ortadan kaldırmak amacıyla tasarlanmış daha yeni bir iyon değiştirme teknolojisidir.

Bu çalışmada, DOM giderimi için kullanılan adsorpsiyon ve iyon değişimi prosesleri, bu proseslerin DOM giderme etkinlikleri ve verimlerini etkileyen çeşitli işletme şartları hakkında araştırmacılar tarafından ortaya konan bilgiler derlenerek verilmiştir. Bu bağlamda literatürde DOM giderimi için kullanılan çeşitli adsorbentler, adsorbentlerin modifikasyonları ve bunların adsorpsiyon mekanizmalarına değinilmiştir. Ayrıca adsorbentlere alternatif olarak geliştirilen reçinelerin DOM giderimindeki kullanımı ve farklı yapıdaki reçinelerin DOM giderim etkinlikleri incelenmiş, özellikle DOM giderimi için tasarlanmış yaygın kullanıma sahip MIEX® reçinesinin laboratuvar ve tam ölçekli kullanımından elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

2. ADSORPSİYON PROSESİYLE DOM GİDERİM UYGULAMALARI

Adsorpsiyon sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı ya da sıvı-katı gibi iki fazın ara yüzeyinde maddelerin birikimini kapsayan bir kütle transfer prosesidir (Dabrowski, 2001; Bhatnagar ve Sillanpää, 2017). Adsorpsiyon prosesi, su arıtımında kirlenmiş su ve katı adsorbent arasındaki ara yüzeyde meydana gelir. Adsorbe olan kirlenmiş su, adsorbe eden faz ise adsorbent olarak adlandırılır. Adsorpsiyon prosesinin performansı; adsorbent yüzey alanı, adsorbent konsantrasyonu, çözelti pH değeri, sıcaklık, girişim yapan maddeler, adsorbentin dozu ve yapısı gibi birçok faktöre bağlıdır. Adsorbentin fizikokimyasal yapısı hem adsorpsiyon hızını hem de kapasitesini önemli şekilde etkiler (Sillanpää, 2014).

Adsorpsiyon prosesi, işletme ve kullanım kolaylığı ve basit tasarımı nedeniyle sulardan DOM giderimi için kullanılan arıtma teknolojilerinden biridir (Bhatnagar ve Sillanpää, 2017). Adsorpsiyon prosesinde yüksek performanslar elde edebilmek için, kullanılan adsorbentler önemlidir. Kirlenmiş su giderimi için en iyi olan adsorbentler, yüksek yüzey alanına ve poroziteye sahip aynı zamanda da hızlı adsorpsiyon kinetikleri gösteren adsorbentlerdir. Adsorpsiyon prosesinde kullanılan ticari adsorbentler, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, hızlı adsorpsiyon kinetikleri, kolay rejenere edilebilirlik ve düşük maliyet gibi birkaç önemli gereksinimi karşılamalıdır (Deng, 2006, Sillanpää, 2014). Bugüne kadar, sulardan doğal organik maddenin uzaklaştırılmasında aktif karbonlar, geotit, hematit gibi metal oksitler, zeolit, pomza, bentonit gibi doğal materyaller gibi çok sayıda adsorbent başarıyla kullanılmıştır.

2.1. Aktif Karbon

Aktif karbonlar, yüksek adsorpsiyon kapasitesinden dolayı organik maddeleri gidermek için içme suyu arıtımında yaygın olarak kullanılan adsorbentlerdir. Ham materyalin, sırasıyla, dehidrasyon, karbonizasyon ardından da aktivasyonu ile üretilmektedir. Bu işlemler sonucunda genellikle 600-2000 m²/g arasında değişen büyük yüzey alanına sahip yüksek poroz yapıları bir

ürün elde edilir (Sillanpää, 2014). Aktif karbon su arıtımında; toz aktif karbon ve granül aktif karbon (GAK) olarak uygulanabilir. Toz aktif karbon su arıtımının çeşitli evrelerinde uygulanabilirken, GAK tipik olarak koagülasyon-filtrasyon-çökeltimden sonra ya da son dezenfeksiyondan önce kullanılır (Bond ve diğ., 2011; Sillanpää, 2014). Aktif karbonun adsorpsiyon prosesi genellikle aktif karbonun yüzey alanına, gözenek yapısına ve yüzey kimyasına bağlıdır (Korotta-Gamage ve diğ., 2017).

Aktif karbon adsorpsiyonu, sulardan DOM'un uzaklaştırılması için EPA tarafından uygun bir arıtma tekniği olarak tavsiye edilmektedir (USEPA, 2006). Yapılan araştırmalar, aktif karbonun sulardan hümit maddeleri ve dezenfeksiyon yan ürünlerini gidermekte kullanılabileceğini göstermiştir (Çapar ve Yetiş, 2001; Fabris ve diğ., 2004; Babi ve diğ., 2007; Watson ve diğ., 2016; Gündag, 2017). Aktif karbonlar, DOM'un farklı fraksiyonlarını farklı derecede giderir. Yüksek moleküler ağırlıklı fraksiyonlar, karbon yüzeyine daha az adsorbe edilirken daha düşük moleküler ağırlıklı bileşenler daha fazla adsorbe edilir (Matilainen, 2007). Marais ve arkadaşlarının(2018) yaptığı çalışmada GAK filtrasyonu ile konvansiyonel su arıtımında giderilemeyen düşük moleküler ağırlıklı fraksiyonun da giderilerek DOM gideriminin diğer proseslere kıyasla %23 (UV₂₅₄ olarak) arttığı görülmüştür. Iriarte-Velasco ve arkadaşları(2008) ise DOM giderimi üzerinde por yapısı ve karbon yüzey kimyasının rolünü araştırmak amacıyla yaptıkları çalışmada kömür bazlı aktif karbonun tercihen düşük moleküler ağırlıklı molekülleri giderdiğini ve bu durumun aktif karbonun yüzey kimyası ve yüksek inorganik içeriğinden kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir.

Aktif karbon adsorpsiyonu, koagülasyon ve çökeltim prosesleri gibi su arıtma sistemlerine kolaylıkla dâhil edilebilir. Fabris ve diğ.(2004), yüksek ÇOK'lu yüzey suyunu arıtmak için üç farklı toz aktif karbonu alüminyum sülfatla kombinasyon yaparak kullanmışlardır. Bu çalışmada kullanılan Karbon A ve Karbon B sırasıyla odun ve hindistan cevizi bazlı karbonlar iken Karbon C kömür bazlıdır ve oldukça farklı yüzey fonksiyonlarına sahiptir. Karbon C ve Karbon B eşdeğer ÇOK giderimi sergilemiştir. Fakat arıtılmış suda trihalometan oluşum potansiyeli (THMOP) azalması açısından Karbon C daha üstün bulunmuştur. Tüm aktif karbon türleri için kombine sistem ÇOK giderim verimini arttırmıştır. Sadece alum koagülasyonu ile %26 ÇOK giderimi elde edilirken Karbon C ile kombine sistem %44 ÇOK giderimi sağlamıştır. Teksoy ve diğ.(2008) ise ozonlama, zenginleştirilmiş koagülasyon proseslerinin ardından aktif karbon filtrasyonunu uygulamış ve %66 ÇOK, %76 UV₂₅₄ ve %70 THMOP giderimi elde etmişlerdir. Benzer şekilde Watson ve diğ.(2015) değişken alkalinite ve ÇOK konsantrasyonuna sahip suları zenginleştirilmiş koagülasyon-toz aktif karbon kombinasyonu ile arıtmışlar ve %70 ÇOK giderimi elde etmişlerdir.

Aktif karbonlar, pek çok araştırmacı tarafından çeşitli modifikasyon metotları ile modifiye edilerek kullanılmıştır. Demir oksitle kaplama, sülfürik ve fosforik asitle muamele, ısı ile muamele ve gümüş ile emreyne etme kullanılan modifikasyon yöntemlerinden bazılarıdır. Genel bir trend olarak modifiye edilen karbonlar, modifiye edilmemiş karbonlardan daha yüksek DOM giderim kapasitesine sahiptir. Örneğin, Cheng ve diğ.(2005), demir kaplı (HDFe) ve amonyak muameleli (HDN) aktif karbonların, işlenmiş GAK'dan daha yüksek ÇOM adsorpsiyonu sergilediğini bulmuştur (Tablo 1). Araştırmacıya göre, HDFe ile elde edilen ÇOM adsorpsiyonu, karbon yüzeylerinde demir türlerinin varlığından kaynaklanırken, HDN ile elde edilen yüksek adsorpsiyon kapasitesi, amonyak muamelesi sırasında oluşan genişlemiş karbon gözenekleri ve bazik yüzey özelliğinden kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde Godini ve diğ.(2011), demir kaplı aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin (60,72 mg/g) muamelesiz aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinden (40,56 mg/g) daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Bu araştırmacıların demir kaplı aktif karbonla elde ettikleri maksimum adsorbent kapasitesi 80,13 mg/g'dır (Tablo 1). Dastgheib ve diğ.(2004), çözünmüş DOM'un adsorpsiyonunda, karbonların muamelesinde kullanılan farklı modifikasyon yöntemlerinin önemli rol oynadığını göstermiştir. Bu çalışmada, ısı ile muamele sonucu F400 ve Macro aktif karbonlarının DOM adsorpsiyonunda önemli bir değişim gözlenmezken, karbonların yüksek sıcaklıkta amonyakla

muamelesi, yüzey bazıklığının ve erişilebilir yüzey alanlarının artmasından dolayı DOM giderimini önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiştir. Yine bahsi geçen çalışmaya göre demir kaplı aktif karbonlar da, DOM türleri için yüksek adsorplama kapasitesine sahiptir (Dastgheib ve diğ., 2004). Gümüş impregneli aktif karbonların, DOM, iyodür, bromür giderimi için etkinlikleri ve DYÜ oluşumu üzerindeki etkisi araştırılmıştır (Watson ve diğ., 2016). Bu çalışmada, aktif karbonların zenginleştirilmiş koagülasyonla kombinasyonu, % 77 ÇOK giderimi sağlamış ve THM oluşumunu %97 azaltmıştır. Eustáquio ve diğ.(2015) ise farklı yöntemlerle muamele ettiği ticari aktif karbonların HA adsorpsiyon kapasitelerini değerlendirmiş ve ticari aktif karbonların sülfürik asitle muamelesinin, fosforik asitle muameleye kıyasla daha yüksek HA adsorpsiyon kapasitesi sergilediğini belirtmiştir (Tablo 1). Orijinal ve modifiye edilmiş aktif karbonlarla DOM giderimi üzerine yapılan araştırmalardan seçilenönemli sonuçlar özet halinde Tablo 1’de sunulmuştur.

Bütün adsorbentler gibi aktif karbonlar da sınırlı bir kapasiteye sahiptir ve değiştirilmek ya da rejenere edilmek zorundadır. Avrupa’da bir içme suyu arıtımında aktif karbon, yeniden aktive edilmiş ve birkaç kez tekrardan kullanılmıştır (Boere, 1992; Matilainen ve diğ., 2006). GAK’ın rejenerasyonu için çeşitli metotlar geliştirilmiştir. En genel metot, adsorbe olan organik bileşiklerin uçucu hale getirilmesi ve/veya kömürleştirilmesi için malzemenin yakılması yoluyla termal rejenerasyonudur (He ve diğ., 2017). Ancak termal aktivasyon, yanma etkisinden dolayı aktif karbonların makroporlarını genişletebilir ve bu durum da yüksek moleküler ağırlıklı organiklerin giderimini arttırarak düşük moleküler ağırlıklı organiklerin gideriminin azalmasına sebep olabilir (Boere, 1992; Matilainen ve diğ., 2006). Bu sebeple termal rejenerasyona alternatif teknikler de araştırılmıştır. He ve diğ. (2017), THM kontrolü için kullanılan GAK’ın ozonla rejenerasyonunu araştırmış ve bu rejenerasyon metodunu termal rejenerasyonla karşılaştırmıştır. İlgili çalışmada, ozonla rejenere edilmiş GAK, ÇOK adsorpsiyon geri kazanımında etkisizken, termal olarak rejenere edilmiş GAK, en iyi geri kazanım performansı sergilemiştir. THM’lerin adsorpsiyon kapasitesini geliştirmek açısından ise her iki rejenerasyon tekniği de uygun bulunmuştur.

Tablo 1. İçme sularından DOM giderimi için adsorbent olarak aktif karbon kullanan literatürden seçilmiş çalışmalar

Referans	Su Kaynağı	Çalışma Koşulları	Önemli Sonuçlar
Çapar ve Yetiş, 2001	İvedik İçme Suyu Arıtma Tesisi filtre çıkışı	*Ham granül aktif karbon (Filtrisorb 100) *Temas Süresi: 24 saat	Freundlich izoterm sabitleri K=17,61 mg/g ve n=0,6
Dastgheib ve diğ., 2004	Myrtle Beach İçme Suyu Arıtma Tesisi giriş suyu	*F400 ve Macro aktif karbonları çeşitli yöntemlerle modifiye edilmiştir. *500 mg/L adsorbent dozu *Nötral pH *Temas süresi: 14 gün	*Maksimum adsorpsiyon kapasitesi: Demir impregnasyonlu aktif karbon için 29 mg/g
Cheng ve diğ., 2005	Charleston ve Spartanburg İçme Suyu Arıtma Tesisi çıkış suyu	*Adsorbentler: Aktif karbon lifi, Ham granül aktif karbon, Amonyak muameleli aktif karbon *500 mg/L adsorbent dozu *Başlangıç ÇOK kons.: 2-60 mg/L *Temas süresi: 14 gün	*Maksimum adsorpsiyon kapasitesi: Aktif karbon lifi için: 40 mg/g Ham granül aktif karbon için: 21 mg/g Amonyak muameleli aktif karbon için: 38 mg/g

Uyak ve diğ., 2007	Terkos Gölü	*Aquasorb, Kemisorb, Norit Aktif karbon *Adsorbent Dozu: 20-40-60-80-100 mg/L	*Kemisorb daha yüksek ÇOK giderimi sağlamıştır. *Maksimum %76 ÇOK giderim verimi (100 mg/L dozda) *Temas Süresi:4 Saat
Iriarte- Velasco ve diğ., 2008	Sentetik su (yüzeysel sularda bulunan tipik değerleri temsil edecek şekilde)	*3 farklı ham granül aktif karbon *pH:8 *Adsorbent dozu: 1000 mg/L	*Langmuir İzoterm sabitleri $K_L/\alpha_L=27,6$ mg/g *Freundlich izoterm sabitleri: $K_F=5,85$ ve $n_F=1,59$
Godini ve diğ., 2011	Hümik asit çözeltisi	*Demir kaplı aktif karbon *200 mg/L adsorbent dozu *Başlangıç HA kons: 20-80 mg/L *pH 3-5-7-9	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi:80,13 mg/g Optimum pH:3
Eustáquio ve diğ., 2015	Hümik asit çözeltisi	*Adsorbentler: Ham granül aktif karbon, fosforik asit ile muameleli aktif karbon ve Sülfürik asitle muameleli aktif karbon *625 mg/L adsorbent dozu *Başlangıç HA kons: 20 mg/L	*Maksimum adsorpsiyon kapasitesi: Ham granül aktif karbon için 20,39 mg/g Fosforik asit ile muameleli aktif karbon için: 18,91 mg/g Sülfürik asitle muameleli aktif karbon 25,64 mg/g *Denge zamanı: 11 saat
Gündağ, 2017	Hümik asit çözeltisi	*Toz aktif karbon *Adsorbent dozu: 2000 mg/L *Başlangıç HA kons: 20 mg/L *pH:4-7-10	*%99,8 UV254 giderim verimi (90 dakikalık temas süresinde) *Optimum pH değeri:4

2.2. Metal Oksitler

Metal oksitler; büyük yüzey alanları, poroz yapıları, çok sayıda aktif alanları ve düşük toksisiteyi sayesinde kirleticilerin adsorpsiyonunda yüksek performanslar sergileyen adsorbentlerdir (Nagpal ve Kakkar, 2019). Demir oksitler gibi metal oksitler ve hidroksitler, sulu ortamda dağıldıklarında yüzeyleri yüklü hale gelir ve bu yük gelişimi pH ve iyonik şiddet ile kontrol edilir. Örneğin H^+ ve OH^- iyonları ile $Fe-OH$ yüzeylerinin reaksiyonları, pozitif ($Fe-OH + H^+ \rightarrow FeOH_2^+$) ve negatif ($Fe-OH + OH^- \rightarrow Fe-O^- + H_2O$) yüzey yüklerinin oluşumuna neden olmaktadır. Negatif yüklü ÇOM molekülleri, özellikle büyük yüzey alanına sahip bu pozitif yüklü metal oksit, hidroksit partiküllerine bağlanabilir (Rahman ve diğ., 2013). Demir oksit ya da alüminyum oksit yüzeyler ve DOM'un arasındaki yüzey kompleksleşme-ligand değişim reaksiyonları birçok araştırmacı tarafından desteklenmektedir (Gu ve diğ., 1995; Rahman ve diğ., 2013). Gu ve diğ.(1995), organiklerin karboksil/hidroksil fonksiyonel grupları ve yüzey koordineli OH^- ve H_2O grupları arasında ligand değişiminin baskın mekanizma olduğunu belirtmiştir. Zeta potansiyeli, yüzey potansiyeli hakkında bilgi sağlamaktadır ve son zamanlarda ÇOM adsorpsiyonunun metal oksitlerin yüzey yükü üzerindeki etkisini araştırmak için sıklıkla kullanılmaktadır (Zhou ve diğ., 2014; Rahman ve diğ., 2013). Örneğin, Rahman ve diğ.(2013) yaptıkları zeta potansiyel ölçümlerinde, geotit ve magnetit yüzeyine ÇOM adsorpsiyonunun gerçekleştiğini kanıtlamıştır.

Başlangıç HA konsantrasyonu, pH, adsorbentin özellikleri ve rejenerasyonu gibi DOM adsorpsiyonunu etkileyen faktörlerde metal oksitler ile yürütülen birçok çalışmada araştırılmıştır. Zhou ve diğ.(2014), manyetit, hematit ve kuvars üzerine HA adsorpsiyonunu başlangıç HA konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak araştırmışlardır. Çalışmadaki bulgulara

göre, manyetit ya da hematitin adsorpsiyon kapasitesi (Q , mg/g), kuvarsın adsorpsiyon kapasitesinden fazladır. Başlangıç HA konsantrasyonu manyetit ve hematit yüzeyler üzerine HA'nın adsorpsiyonunda pozitif etkiye sahiptir ancak kuvars partikülleri yüksek HA konsantrasyonlarında bile çok düşük adsorplama kapasitesi göstermiştir. Başlangıç HA konsantrasyonunun 20 mg/L'den 200 mg/L'e artmasıyla manyetit ve hematitin birim kütlesi başına adsorplanan HA miktarı sırasıyla 0,46'dan 2,05'e ve 0,32'den 1,92 mg/g'a değişmektedir. Diğer bir çalışmada Rahman ve diğ.(2013), 2,5'ten 10'a değişen farklı pH değerlerinde geotit ve magnetit kullanarak ÇOM adsorpsiyon dengesini araştırmışlardır. Çalışma, yüksek performanslı büyüklükçe ayırma kromatografisi (HPSEC) ile ölçülen ÇOM'un moleküler ağırlık dağılımları, geotit ve magnetit yüzeylerine daha yüksek moleküler ağırlıklı fraksiyonların tercihen adsorplandığını ve bu durumun daha düşük pH değerinde belirgin bir şekilde gözlemlendiğini ortaya çıkarmıştır. Araştırmacıların elde ettikleri DOM adsorpsiyon dataları, tek tabaka kaplamayı gösteren Lagmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır. Farklı bir çalışmada Kim ve Jang, (2017), doğal yüzey suyu şartları altında ısıtılmış alüminyum oksit (HAO) ve demir alüminyum (Fe-Al) ikili oksitleri (FAO) üzerine DOM'un adsorpsiyon karakteristiklerini çeşitli adsorpsiyon izotermi ve kinetik modeller kullanarak araştırmışlardır. Çalışmada, büyük yüzey alanı ve ince partikül boyutu gibi çeşitli özelliklerin FAO'nun adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı bulunmuştur. DOM adsorpsiyonu 5 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleşmiştir. Her iki adsorbent için de adsorbent kinetikleri ikinci derece Psedo'yu temsil etmektedir. FAO'nun denge izoterm dataları Langmuir izoterm modeline daha iyi uyum sağlarken HAO ise non-lineer Langmuir tipine uyum sağlamıştır. Al oksitin geniş bir yüzey alanına ve Fe oksitin de pozitif bir yüzey alanına sahip olmasından dolayı, DOM giderimine her iki metal oksitin de dâhil edilmesi, DOM'u giderebilen mevcut yüzey alanını arttırmıştır.

Adsorpsiyon prosesinde adsorbentlerin rejenerasyonu önemli bir konu olmasına rağmen bu konu hakkında sınırlı sayıda çalışma vardır. Örneğin Genz ve diğ.(2008), granüler demir hidroksitin rejenerasyonu, NaOH ve H_2O_2 kullanarak araştırmıştır. İlgili makalede, farklı NaOH ve H_2O_2 konsantrasyonlarında çalışıldığı ve en iyi sonucun 0,1 M NaOH ve %3'lük H_2O_2 'de elde edildiği belirtilmiştir. Çalışmada, Berlin yeraltısuyu ile yeniden yüklendikten sonra adsorbe edilen ÇOK'un NaOH ile yalnızca %60'ı ve H_2O_2 ile %40'ı desorbe olmuştur.12 yeniden yükleme döngüsü boyunca NaOH ile başarılı bir rejenerasyon sağlanmıştır ve H_2O_2 'ye göre yüksek desorpsiyon hızlarıyla NaOH'untercih edilebilecek bir rejenerant olduğu ortaya konmuştur.

2.3. Doğal ve Modifiye Edilmiş Adsorbentler

Adsorbent özelliklerine sahip, doğal olarak bulunan çok sayıda ve bol miktarda materyal vardır. Bu çeşitli doğal adsorbentlerin arasından zeolit, kil, pomza gibi adsorbentler sulardan organik maddelerin giderimi için başarılı bir şekilde kullanılmıştır. DOM gideriminde demir oksitlerin yüksek kapasiteye sahip olduğu bilindiğinden, bu doğal materyaller aynı zamanda demir oksitle kaplanarak da kullanılmıştır (Lai ve Chen, 2001; Kitisve diğ., 2007a; Gümüş, 2013). Demir oksit kaplı kum, etkili bir DOM adsorbenti olduğunu göstermiştir (Lai ve Chen, 2001). Bununla birlikte Ding ve Shang(2010), demir oksit kaplı kumu (DKK) surfaktant ile modifiye ederek DOM'un adsorpsiyonunda kullanmışlar ve ligand değişiminin proses sırasında baskın mekanizma olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bu çalışmada, atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) analizi, DOM ve DKK arasındaki adsorpsiyon mekanizmasını keşfetmek için kullanılmıştır. AFM analizi, çekme kuvvetinin değişimlerini ve hegzadesiltrimetil amonyum bromür (HDTMA) ile DKK'nin modifikasyonundan sonra hidrofobik etkileşimlerde artmanın olduğunu göstermiştir.

Benzer şekilde, Ding ve diğ.(2010), demir oksit kaplı kumu, HDTMA ile modifiye etmiş ve sulardan DOM gideriminde adsorbent olarak kullanmışlardır. Çalışmada, HDTMA modifiyeli DKK'nin, modifiye edilmemiş DKK'den daha hızlı bir DOM adsorpsiyon gösterdiği ve hem kesikli hem de kolon çalışmalarında geniş bir pH aralığında daha yüksek kapasiteye sahip olduğu ortaya konmuştur. Modifikasyon, DOM adsorpsiyonunun maksimum miktarını (q_m) pH

5'te 1,62'den 3 mg C/g'a, pH 7'de 0,98'den 1,87 mg C/g'a ve pH 10'da 0,38'den 0,87 C/g'a arttırmıştır (24 saatlik temas süresi için). Modifiye edilmemiş DKK ile kıyaslandığında, HDTMA modifiyeli DKK'nin daha hidrofobik ve daha büyük DOM moleküllerini giderdiği ve DOM adsorpsiyonunun iyonik şiddet değişimlerine karşı daha hassas olduğu bulunmuştur.

Kitisve diğ.(2007a) tarafından sulardan DOM'un adsorptif giderimi için demir oksitle kaplı doğal pomza partikülleri araştırılmıştır. Çalışmada, pomza örneklerinin yüzey alanları demirle kaplandıktan sonra 20,6 m²/g'a artmıştır. Bütün partikül boyut fraksiyonları için doğal pomzanın demirle kaplanması önemli derecede DOM adsorpsiyonunu arttırmıştır. En küçük boyut fraksiyonuna sahip kaplı pomza partikülleri (<63 mm), en yüksek DOM giderimi sergilemiştir. Demir oksit kaplı pomza partikülleri ile %90' a varan UV adsorbans giderim verimleri elde edilmiştir. Tözüm Akgül(2015), içme sularından DOM giderimi için yaptığı çalışmada farklı endüstriyel atık materyalleri adsorbent olarak kullanmıştır. Bu çalışmada, alüminyum üretim tesisinin yan ürünü olan kırmızı çamurun DOM gideriminde etkisiz olduğu belirtilirken, çelik üretim tesisi yan ürünü olan çelikhane cürüfunun ise %75 ÇOK giderim verimi sağladığı bulunmuştur.

Tobermorit, vermikülit, zeolit gibi silikat kayalar da hümit ve fülvik asitler gibi DOM'ların uzaklaştırılması için kullanılabilen düşük maliyetli malzemelerdir. Örneğin Kaneco ve diğ.(2003), tobermorit, zeolit ve moleküler elek 5A'yı adsorbent olarak kullanmışlardır. Deney sonuçlarına göre tobermorit, HA'ların gideriminde sırasıyla zeolit ve moleküler elek 5A'dan %30-40 daha etkilidir. Bunun da ötesinde, silikat kayalarla çözümlerden HA giderimi, FA gideriminden daha kolay bir şekilde gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon sonuçlarından adsorpsiyon prosesinin kemisorpsiyon (ligand değişimi) olduğu ileri sürülmüştür. Peng ve diğ.(2005), HA'nın uzaklaştırılması için 111,3 m²/g spesifik yüzey alanına sahip uygun maliyetli bir adsorbent olarak sütunlu bentonit kullanmışlardır. Bentonit, 537 mg/g adsorpsiyon kapasitesiyle HA giderimi için etkilidir (24 saatlik temas süresinde ve 0,05 gr adsorbent dozunda). 10 mg/L Ca²⁺ ya da Mg²⁺ içeren HA çözeltisinden doğal pH şartları altında %97'nin üzerinde giderim sağlanmıştır. Killerin rejenerasyonu üzerine yapılan çalışmalar da vardır. Peng ve diğ.(2006), montmorillonit ve Cu(II)/Fe(III) oksitlerin manyetik özelliklerini kombine ederek manyetik bir adsorbent üretmiş ve bu adsorbentin termal olarak rejenerasyonunu çalışmışlardır. 300°C sıcaklık ve 3 saatlik sürede iyi bir rejenerasyon verimi sağlamışlar ve rejenere edilen adsorbentin hala manyetik özelliklerini koruduğunu ortaya koymuşlardır.

Yüzey modifiyeli zeolitlerin, modifiye edilmemiş zeolitlere göre HA için daha iyi bir giderim kapasitesi sergiledikleri son zamanlarda yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. Zhan ve diğ.(2010), HA adsorpsiyonunda daha etkili alanlar oluşturmak için doğal zeoliti setilpridinyum bromür (CPB) ile modifiye etmişlerdir. Çalışmada, HA giderimi için doğal zeolit önemsiz bir afiniteye sahipken CPB modifiyeli zeolit HA için daha yüksek adsorpsiyon verimi sergilemiştir. Benzer şekilde Zhan ve diğ.(2011) ham zeoliti HDTMA ile modifiye ederek, Wang ve diğ.(2016), çinko oksit ile kaplayarak ham zeolitler ile elde edilenden daha yüksek HA giderimi elde etmişlerdir. Başka bir çalışmada Lin ve Zhan (2012), HA giderimi için kitosan/zeolit kompozit (CSZ) ve surfaktant modifiyeli CSZ (SMCSZ) hazırlanmış ve pH, sıcaklık, adsorbent dozu gibi faktörlerin etkisini araştırmıştır. Bu çalışmada HA adsorpsiyon kapasitelerinin pH değerinin 4'ten 12'ye artmasıyla azaldığı, adsorbent dozunun artmasıyla da arttığı bulunmuştur. Aynı çalışmada, CSZ üzerine HA adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi yokken SMCSZ'nin adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığın artmasıyla arttığı tespit edilmiştir.

Görüldüğü gibi içme sularından DOM ve HA giderimi için farklı yüzey alanlara ve fizikokimyasal özelliklere sahip çok sayıda doğal ve endüstriyel atık materyaller adsorbent olarak kullanılmıştır. Ancak bu adsorbentler her ne kadar DOM gideriminde etkili olsa da aktif karbonlar kadar yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve hızlı adsorpsiyon kinetiklerine sahip değildir. Ayrıca endüstriyel atık materyaller adsorbent olarak kullanıldığı takdirde artılmış suya kimyasalların (endüstriyel üretim tesisinden kaynaklanan) sızma riski vardır. Bu sebeple

endüstriyel atık malzemeler adsorbent olarak kullanılırken kalıntı kimyasalların (alüminyum gibi) konsantrasyonu izlenmeli ve izin verilen sınır değerlerde olduğuna çok dikkat edilmelidir.

3. İYON DEĞİŞİMİ PROSESİYLE DOM GİDERİM UYGULAMALARI

İyon değişimi, sıvı fazdaki iyonların katı fazdaki iyonlarla yer değiştirdiği ve iyon değiştiricinin (reçine gibi) rejenere edilerek çoklu kullanımını sağlayan tersinir bir prosesir. İyon değiştirme prosesinde, ters yük iyonlarını bağlayabilen çeşitli fonksiyonel gruplara sahip çözünmeyen iyon değiştirici reçineler kullanılır (Dorfner 1972).

Su arıtımında ya da diğer uygulamalarda kullanılan iyon değiştirici reçinelerin çoğu sentetik reçinelerdir. İyon değiştirici reçineler, porozite (makropor gözenekli/jel), çapraz bağlanma (su içeriği) ve polimerik yapı (stiren/akrilik) gibi çeşitli özelliklere sahip küçük boncuklar şeklinde üretilir (Rahmani, 2017). Reçinelerin bu özellikleri, DOM giderimi için anyon değiştirme prosesinin veriminde önemli rol oynamaktadır. DOM fraksiyonlarının birçoğu negatif yüklü anyonlar olarak bulunduğundan anyon değiştirici reçineler ile giderilmeye uygundur. Anyon değiştirici reçinelerin çoğunun yapısal matriksi, divinilbenzen ile stiren ya da akrilat kopolimerinden oluşur. Polistiren reçineler daha hidrofobiktir ve poliakrilik reçinelerden daha az su absorbe ederler. Sonuç olarak poliakrilik reçineler, polistiren reçinelerden daha yüksek su içeriğine sahiptir (Fu ve Symons, 1990; Bolto ve diğ., 2002; Boyer, 2008). Anyon değiştirici reçinelerin por yapıları, jel ya da makropor olarak sınıflandırılabilir. Makropor reçineler sıvı dolgulu gözenek grubu ile poroz bir katı fazdan oluşurken, jel reçinelerin homojen bir katı olduğu düşünülür (Li ve SenGupta, 2000; Boyer, 2008). Bir anyon değiştirici reçinenin zayıf ya da kuvvetli bazik reçine olarak sınıflandırılması ise reçinenin etkili pH aralığını belirleyen amin fonksiyon grubunun yapısı ile belirlenir. Zayıf bazik reçineler birincil, ikincil ya da üçüncül amin fonksiyonel grupları içerir ve protonlanma eğiliminde oldukları asidik koşullar altında daha etkilidir. Kuvvetli bazik reçineler ise, tipik olarak dördüncül amin fonksiyonel gruplarına sahiptir ve çok geniş asidik ve bazik pH değerleri aralığında protonlanır (Helfferich, 1995; Boyer, 2008). Kuvvetli anyon değiştirici reçinelerin çoğunda pozitif yüklü amin fonksiyonel grubuna karşı yük olarak klorür formu kullanılır (Boyer, 2008).

İyon değişimi prosesi, DOM gideriminde uygun maliyetli bir proses olarak giderek daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Kabsch-Korbutowicz ve diğ., 2008; Huang ve diğ., 2015; Dixit ve diğ., 2018). Prosesin uygulanması, esnek kapasiteye sahip olması, işletim kolaylığı ve etkinliği nedeniyle önemli avantajlar sağlamaktadır. Prensip olarak anyon değişimi yoluyla organik madde giderimi, iki mekanizmayla meydana gelmektedir:

- i) İyon değişimi (elektrostatik çekim): Organik madde ve reçine fazının iyonik grupları arasında elektrostatik çekimin beraberinde gelen reçineden karşı yüklerin salınması,
- ii) Fiziksel adsorpsiyon: Organik maddenin iyonik olmayan kısımları ve reçinenin polimerik omurgası arasındaki van der Waals etkileşimlerini kapsayan fiziksel adsorpsiyon (Beita-Sandi ve Karanfil, 2017).

DOM fraksiyonlarının gideriminde, bu mekanizmalardan tek başına iyon değişimi mekanizması veya tek başına fiziksel adsorpsiyon mekanizması veyahut her iki mekanizmanın kombinasyonu etkili olabilmektedir. Ancak DOM giderim mekanizmasını belirlemek için yapılan çalışmalar, baskın mekanizmanın iyon değişimi mekanizması olduğunu göstermiştir (Tan ve diğ., 2005; Cornelissen ve diğ., 2008). Fiziksel adsorpsiyon bazı organik maddelerin giderimine katkı sağlasa da literatürde DOM gideriminde baskın mekanizma olarak görülmemiştir (Fu ve Symons 1990; Cornelissen ve diğ., 2008). Bu çalışmalarda daha çok iyon değişimi mekanizmasını doğrulamak için klorür salınımına bakılmaktadır. İyon değişimi mekanizmasının baskın mekanizma olması durumunda eşdeğer miktarda klorür iyonunun salınımı gözlenmektedir (Tan ve diğ., 2005).

DOM'un özellikleri, iyon değişimi prosesinin verimini etkiler. DOM fraksiyonlarının hepsi negatif yüklü olmadığından iyon değiştirici reçineler DOM fraksiyonlarını farklı derecede giderir (Cornelissen ve diğ., 2008; Beita-Sandi ve Karanfil, 2017). Örneğin, polisakkaritler ve proteinler gibi büyük moleküller iyon değiştirme reçineleri ile uzaklaştırılmaz (Croue' ve diğ., 1999; Cornelissen ve diğ., 2008). Su kaynağına ve reçine tipine bağlı olarak uygun temas sürelerinde DOM'un %30 ila 90'ı giderilebilir (Bolto ve diğ., 2002; Humbert ve diğ., 2005; Cornelissen ve diğ., 2008). Nötr bileşenler içermeyen ÇOK ile yapılan deneylerde iyon değişimiyle DOM'un %98 ila 100'ünün giderilebildiği görülmüştür (Bolto ve diğ., 2002; Cornelissen ve diğ., 2008).

Reçinelerin polimerik yapısı, por yapısı, su içeriği gibi özellikleri, DOM giderimi için reçinelerin seçiciliklerini etkilemektedir. Basit ve uygun maliyetli bir proses olarak makropor anyon değiştirici reçinelerin yüzeysel sulardan DOM giderimi için kullanımı çok dikkat çekmiştir (Bolto ve diğ., 2002; Bazri ve diğ., 2016a, 2016b; Winter ve diğ., 2018; Dixit ve diğ., 2018). Zayıf bazik anyon değiştirici reçineler, rejenerasyon maliyeti ve atık bertarafı açısından daha etkili olmasına rağmen, DOM gideriminde kuvvetli bazik anyon değiştirici reçineler kadar etkili değildir (Fu ve Symons 1990; Bolto ve diğ., 2002; Gümüş ve Akbal, 2013). Bolto ve diğ.(2004), kuvvetli bazik anyon değiştiriciler ile bir derleme makalesi yaparak bu reçinelerle DOM giderimi hakkında önemli bilgiler sunmuşlardır. DOM gideriminde fiziksel ve kimyasal yapıların etkisizleştirilmiş ve en yüksek DOM giderimi en yüksek su içeriğine sahip reçinede bulunmuştur (Bolto ve diğ., 2002). Bunun yanında poliakrilik iskeletli reçinelerin, polistiren reçinelerden daha iyi DOM giderimi sergilediği görülmüştür (Singer ve Bilyk, 2002; Bolto ve diğ., 2002, Fearing ve diğ., 2004). Bu durum, yapılan çalışmalarda polistiren reçinelerin DOM'un bazı fraksiyonları için boyut dışlama etkisine ve akrilik reçinelerden daha düşük su içeriğine sahip olmasına bağlanmaktadır (Fu ve Symons, 1990; Bolto ve diğ., 2002). DOM'un iyon değiştirme ile uzaklaştırılmasındaki son gelişmeleri içeren güncel bir derleme makalesi de mevcuttur (Levchuk ve diğ., 2018).

İyon değişimi prosesinin, DYÜ oluşumunu azaltmak için de alternatif bir arıtma prosesi olduğu bilinmektedir (Gan vd., 2013; Bazri vd., 2016b). İyon değişimi prosesleriyle arıtılan sulardadezenfeksiyon yan ürünleri oluşma potansiyelinde (DYÜ-OP) bir azalma gözlenmiştir. Örneğin, Bazri ve diğ. (2016b), iyon değiştirici reçineler ile %13-20 toplam karbonlu DYÜ-OP'nin, %3-50 arasında toplam azotlu DYÜ-OP'nin azaldığını belirtmişlerdir.

Bazı çalışmalarda ise iyon değişimi prosesi koagülasyonla kıyaslandığında, DYÜ-OP giderim verimleri benzer, bazı çalışmalarda ise iyon değişimi prosesinin daha yüksek giderimler sergilediği bulunmuştur (Boyer ve Singer, 2005; Metcalfe ve diğ.,2015; Finkbeiner ve diğ., 2018). Örneğin Boyer ve Singer(2005), koagülasyonla THMOP'de % 8-40 arasında giderim sağlarken, MIEX® arıtımı ile % 26-69 arasında THMOP giderimi sağlandığını belirtmişlerdir. Araştırmacılar HAAOP gideriminde de THMOP giderimine benzer trendler gözlemlemişlerdir.

İyon değiştirme prosesi; manyetik iyon değiştirici (MIEX®), akışkan yataklı iyon değiştirici (FIX) ya da askıda iyon değiştirici (SIX®) gibi akışkan bir modda ya da dolgulu yatak olarak işletilebilir.

3.1. Manyetik iyon değiştirici (MIEX®)

MIEX®, özellikle ÇOK giderimi için tasarlanmış kuvvetli bazik bir anyon değiştirme reçinesidir (Kingsbury ve Singer, 2013). Avustralya Su Kalitesi Merkezi (AWQC) ve Avustralya Orica Watercare'in işbirliğiyle geliştirilmiş MIEX®-ÇOK prosesi, MIEX® reçinesinin bir çamur reaktöründe kullanılmasına olanak sağlar (Drikas ve diğ., 2002; Cornelissen ve diğ., 2008). MIEX®-ÇOK prosesi, içme suyu kaynaklarından DOM gideriminde oldukça etkili olup %90'lara varan yüksek ÇOK giderim verimi sağlamaktadır (Humbert ve diğ., 2008; Walker ve Boyer, 2011; Karpinska ve diğ., 2013).

MIEX® prosesi, manyetik demir oksit partiküllerini içeren klor formunda makropor poliakrilik bir matrikse sahip MIEX® reçinesini kullanır (Drikas ve diğ., 2011). MIEX® reçinesi, konvansiyonel reçinelerden daha küçük partikül boyutuna (yaklaşık 200 µm) ve daha büyük

yüzey alanına sahiptir (Watson ve diğ., 2015; Boyer, 2015). Bu durum reçineye hızlı sorpsiyon kinetik özellikleri kazandırmaktadır (Watson ve diğ., 2015). Reçinenin sulu çamur formunda ham suya uygulanması, bir karıştırma tankında gerçekleşmektedir. Reçine bu karıştırma tankında 10-30 dakika boyunca karıştırılır. Daha sonra süspansiyon askıdaki reçineyi gidermek için bir durultucuya alınır. Toplanan MIEX® reçinesi %2 NaOH ve % 10 NaCl kullanılarak rejenere edilir ve daha sonra tekrar kullanılır (Singer ve Bilyk, 2002).

MIEX® reçinelerinin ön arıtma yapılmaksızın kullanılabilmesi ve yüksek stabiliteye sahip olmaları MIEX® reçinelerini içme suyu arıtımı için oldukça faydalı bir seçenek haline getirir (Kitis ve diğ., 2007b). MIEX® arıtımının avantajlarına rağmen, bu teknolojinin bazı sınırlamaları da mevcuttur. Ham su özellikle fosfat içerdiğinde prosesin kullanışsız olduğu belirtilmiştir (Erik Koreman, 2016). Ayrıca rejenerasyondan sonra tuzlu suyun yönetimi bu proses için zorluk oluşturmaktadır (López-Ortiz ve diğ., 2018).

MIEX® arıtımı, bulanıklıktan etkilenmediği için arıtma zincirinin başında kullanılabilir. Bu durum, kimyasal gereksinimleri azaltır, proseslerin performansını geliştirir ve ÇOK'un önemli miktarlarda azalmasını sağlar (Boyer, 2015). MIEX® reçinesi, koagülasyon prosesine bir ön arıtım olarak kullanıldığında koagülant dozunu azaltmaktadır (Singer ve Bilyk, 2002; Jarvis ve diğ., 2008; Xu ve diğ., 2016). Örneğin, sadece koagülasyon prosesi ile 5,1 mg/L TOK konsantrasyonuna sahip suyu arıtmak için gerekli doz 25 mg/L iken, MIEX® ön arıtımından sonra sadece 7 mg/L alum miktarının yeterli olduğu belirtilmiştir (Singer ve Bilyk, 2002). Kombine sistem çok iyi ÇOK giderimi sağlanmasının yanında THM ve HAA'ların gideriminde de etkilidir. Örneğin Singer ve Bilyk, 2002 dokuz farklı içme suyu kaynağının kombine sistem ile arıtımıyla %60-89 arasında THMOP azalması sağladığını belirtmiştir.

MIEX® reçinesi, membran filtrasyondan önce membran tıkanmasını azaltmak için bir ön arıtma prosesi olarak da kullanılabilir (Fabris ve diğ., 2007; Humbert ve diğ., 2007; Huang ve diğ., 2012). Ancak MIEX® ön arıtımının membran tıkanmasına etkisinin araştırıldığı çalışmalarda değişik bulgular ortaya konmuştur. Bazı araştırmacılar, MIEX® ön arıtımının tıkanma potansiyelini azalttığını belirtirken (Dixon ve diğ., 2010; Huang ve diğ., 2012), bazı araştırmacılar MIEX®'in tıkanma potansiyeli üzerinde önemsiz bir etkiye sahip olduğunu belirtmiştir (Fabris ve diğ., 2007; Humbert ve diğ., 2007). Jutaporn ve diğ.(2016), çelişen bu bulguların deneysel prosedürdeki ya da test edilen su kaynaklarındaki farklılıklardan kaynaklanabileceğini belirtmiştir.

DOM gideriminde en çok çalışılan reçine tipi olan MIEX® reçinesiyle ilgili laboratuvar ölçeğinde yapılmış testlerden elde edilen pek çok bilgi mevcuttur. Tablo 2'de MIEX® prosesi ile DOM giderimi araştırması yapan literatürden seçilmiş çalışmalar ile ilgili önemli noktalar özetlenmiştir. Literatürde laboratuvar ölçekli yürütülen çalışmalarda kullanılan MIEX® reçine dozları genellikle 1-20 mL/L arasında değişmektedir (Tablo 2). Bazı çalışmalarda MIEX® reçinesinin farklı DOM fraksiyonlarını gidermedeki etkinliği araştırılmış ve diğer prosesler ile kıyaslanmıştır. MIEX® reçinesinin, koagülasyon ve aktif karbon adsorpsiyonundan hidrofobiklik ve moleküler ağırlık açısından tipik olarak daha geniş bir aralıktaki ÇOK'u giderdiği gözlenmiştir. Oysaki koagülasyon sadece hidrofobik, yüksek moleküler ağırlıktaki ÇOK fraksiyonunu, toz aktif karbon ise hidrofilik, düşük moleküler ağırlıktaki ÇOK fraksiyonunu hedeflemektedir. Boyer ve Singer, (2005), MIEX® reçinesiyle yaptıkları çalışmada ÇOK'un hidrofobik asit, transfilik asit ve hidrofilik asit fraksiyonlarında benzer giderim verimleri elde etmiştir. Hanigan ve diğ.(2013), MIEX® reçinesinin PAK adsorpsiyonuna göre tercihen transfilik ve hidrofilik fraksiyonlarını giderdiğini, Ho ve diğ. (2013), MIEX® reçinesinin PAK ve alum koagülasyonundan daha geniş bir moleküler ağırlıktaki ÇOM fraksiyonunu giderdiğini belirtmiştir.

Bir başka çalışmada, yüksek ÇOK içeren sulardan DOM, nitrat, sülfat, bromid ve pestisitlerin eş zamanlı giderimi MIEX® reçinesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Humbert ve diğ., 2005). Araştırmacılar, MIEX® reçinesinin hem yüksek hem de düşük moleküler ağırlıklı ÇOM fraksiyonlarını giderdiğini belirtmişler ve 8 mL/L reçine dozunda ve 30 dakikalık temas

süresinde %79 ÇOK giderim verimi sağlamışlardır (Tablo 2). Benzer şekilde Ateş ve İncetan (2013), farklı özelliklere sahip düşük SUVA'lı kaynak sularının MIEX® ve DOWEX 11 reçinesiyle arıtılabilirliğini DOM ve sülfat giderimi açısından değerlendirmişlerdir. Araştırmacıların yaptığı çalışmanın neticesinde Çamlıdere suyunda MIEX® reçinesi ile 5 dakikalık kısa temas süresinde bile UV₂₅₄ ve sülfat neredeyse tamamen giderilirken 20 dakikalık temas süresinde %70 ÇOK giderim verimi elde edildiği görülmüştür (Tablo 2). Diğer yandan Çamlıdere suyundan daha düşük SUVA değerine ve daha yüksek sülfat konsantrasyonuna sahip Kesikköprü suyunda ise Çamlıdere suyundan daha düşük ÇOK giderimi gözlenmiştir (30 dakikada %54 ÇOK giderimi). Araştırmacılar, aynı zamanda DOM giderimi üzerinde sülfatın rekabetçi etkisini araştırmak için kaynak sularına çeşitli konsantrasyonlarda sülfat basmışlar ve anyon değiştirici reçinenin sülfat için yüksek seçicilik göstererek ÇOK giderimini inhibe ettiğini gözlemlemişlerdir.

Başka bir çalışmada, ÇOK giderimine sudaki bikarbonat, klorür ve bromid varlığının etkisi MIEX® ve polistiren reçineler A-641 ve IRA910 kullanılarak araştırılmıştır (Hsu ve Singer 2010). Çalışmada, bromid gideriminin A-641 ve IRA910 reçineleri kullanıldığında daha etkili olduğu fakat ÇOK gideriminin MIEX® reçinesinde daha yüksek olduğu belirtilmiştir. 30 dakika sonra MIEX®, A-641 ve IRA910 reçineleri kullanılarak elde edilen ÇOK giderim verimleri sırasıyla % 46, 13 ve %7'dir (Tablo 2). Temas süresinin 5 saate çıkmasıyla birlikte bütün reçineler için daha yüksek ÇOK giderimi sağlanmıştır ve MIEX® reçinesi hâlâ en yüksek performansa sahiptir.

MIEX® reçinesi hakkında ayrıca pilot ölçekli ve tam ölçekli tesislerden elde edilen bilgiler de bulunmaktadır. (Allpike ve diğ. 2005; Boyer ve Singer, 2006). Örneğin, Boyer ve Singer, (2006) işletme şartlarının ve ham su özelliklerinin MIEX® prosesine etkisini araştırdıkları çalışmalarında, 20 dakikalık bir hidrolik tutunma süresi, %10'luk rejenerasyon oranı ve 20mL/L sabit reçine dozunda işletme şartları ile pilot bir tesis işletmişlerdir. Araştırmacılar bu işletim şartları altında %79 UV₂₅₄ ve %74 ÇOK giderim verimi sağlamışlardır (Tablo 2). Dünyanın ilk tam ölçekli MIEX® su arıtma tesisi ise Aralık 2001'de Wanneroo Yeraltı Suyu Arıtma Tesisinde devreye alınmıştır. Tesis 225 ML/gün işletme kapasitesine sahiptir. Bu tesiste MIEX® prosesi, DOM'un giderilmesi için konvansiyonel alum koagülasyonu ile birlikte işletilmiştir (Smith ve diğ., 2003). Allpike ve diğ. (2005), Wanneroo Yeraltı Suyu Arıtma Tesisinde iki farklı proseste (MIEX®-koagülasyon ve zenginleştirilmiş koagülasyon) ÇOK fraksiyonlarının giderimini kıyaslamak için SEC'in kullanımını rapor etmişlerdir. Araştırmacıların bugularına göre, zenginleştirilmiş koagülasyon tercihen yüksek moleküler ağırlıktaki ÇOK fraksiyonlarını giderirken, MIEX®-koagülasyon prosesinin tüm moleküler ağırlıktaki fraksiyonları giderebilmiştir. Bu çalışmaların yanında, 2015 yılından önce manyetik iyon değiştirme reçineleri ile ÇOM giderimi üzerine yapılan çalışmalar hakkında kapsamlı bir inceleme çalışması da mevcuttur (Boyer, 2015).

Tablo 2. MIEX® prosesi ile DOM giderimi araştırması yapan literatürden seçilmiş çalışmalar

Referans	Su Kaynağı	MIEX® Dozu ve Temas Süresi	Optimum giderim verimleri
Singer ve Bilky, 2002	*Manchester, NH *Durham, NC *Manatee, FL *La Verne, CA *Hackensack, NJ *Tampa, FL *Austin, TX *Indianapolis, IN *Sioux Falls, SD	MIEX® reçine dozu: 2-10 mL/L Temas süresi: 5-60 dakika Alum dozu: 7-45 mg/L	<u>9 farklı su kaynağı için elde edilen değerler</u> (Alum koagülasyonu +MIEX® prosesi ile); % 46-87 arasında TOK giderim verimi %53-96 UV ₂₅₄ giderim verimi
Humbert ve diğ., 2005	*Villejean/Rennes İçme Suyu Arıtma Tesisi	MIEX® reçine dozu: 8 mL/L Temas süresi: 30 dakika	%79 ÇOK giderim verimi
Boyer ve Singer, 2006	*Little River Rezervuarı	MIEX® reçine dozu: 20 mL/L Temas süresi: 20 dakika	%74 ÇOK giderim ve %79 UV ₂₅₄ giderim verimi
Kitis ve diğ., 2007b	*Elmalı İçme Suyu Arıtma Tesisi *B. Çekmece İçme Suyu Arıtma Tesisi *Ömerli İçme Suyu Arıtma Tesisi *İkitelli İçme Suyu Arıtma Tesisi *Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisi	MIEX® reçine Dozu: 5-20 mL/L Temas süresi: 5-60 dakika	<u>5 farklı su kaynağı için;</u> %75-85 arasında UV ₂₅₄ giderim verimi %54-74 arasında ÇOK giderim verimi
Mergen ve diğ., 2008	*Barcombe *Albert *Draycote	MIEX® reçine dozu: 10 mL/L Temas süresi: 10 dk	<u>3 farklı su kaynağı için elde edilen değerler:</u> Barcombe için: %33 TOK giderim verimi Albert için: %25 TOK giderim verimi Draycote: %56 TOK giderim verimi

Tablo 2. (devamı) MIEX® prosesi ile DOM giderimi araştırması yapan literatürden seçilmiş çalışmalar

Referans	Su Kaynağı	MIEX® Dozu ve Temas Süresi	Optimum giderim verimleri
Hsu ve Singer, 2010	*Simüle edilmiş doğal su	MIEX® reçine Dozu: 1mL/L Temas süresi: 30 dakika	%46 ÇOK giderim verimi
Ateş ve İncetan, 2013	*Çamlıdere Su Kaynağı *Kesikköprü Su Kaynağı	MIEX® reçine dozu: 10 mL/L Temas süresi: 20 dk	<u>2 farklı su kaynağı için elde edilen değerler:</u> Çamlıdere: %70 ÇOK ve >%95 UV ₂₅₄ giderimi Kesikköprü: yaklaşık %54 ÇOK giderimi
Karpinska ve diğ., 2013	*Lever Su Arıtma Tesisi	MIEX® reçine dozu 15 mL/L Temas süresi:10 dakika	%90'dan fazla ÇOK giderim verimi
Kingsbury ve Singer, 2013	* North Bay Su Kemer *South Bay Su Kemer *Campbell Gölü	MIEX® reçine dozu NBA ve SBA için 2 mL/L ve Cambell Gölü için 6 mL/L	<u>3 farklı su numunesi için elde edilen değerler:</u> North Bay Su kemeri (NBA): %46 TOK ve %58 UV giderim verimi South Bay Su kemeri (SBA): %36 TOK ve %44 UV giderim verimi Campbell Gölü: %63 ÇOK ve %80 UV giderim verimi
Xu ve diğ., 2016	*HA çözeltisi	MIEX® reçine dozu 20 mL/L Temas süresi: 60 dakika	% 70 ÇOK giderim verimi

3.2. Akışkan yataklı iyon değiştirici reçineler (FIX)

Akışkanlaştırılmış iyon değiştirici reçineler (FIX), DOM giderimi için iyon değiştirme reçinesi kullanan başka bir proses türüdür. FIX prosesinde, besleme suyundaki askıda katıların çökeltme hızı, diğer iyon değiştirme reçinelerine kıyasla daha düşüktür. Bu yüzden su, belirli hızlarda yukarı akışlı bir reaktör konfigürasyonuna pompalandığında, iyon değişimi reçinesi akışkanlaştırılır ve ham sudaki askıda katılar uzaklaştırılır. Böyle bir FIX konfigürasyonunda manyetik iyon değiştirme reçineleri de uygulanabilir (Cornelissen ve diğ., 2009; Levchuk ve diğ., 2018). İyon değişimi ve rejenerasyon prosesi sırasında reçinelerin şişmesi ve büzülmesi, prosesi zorlaştıran faktörlerdir. Ayrıca reçinelerin olası tıkanması ve kümelenmesi, reçinelerin çökeltim hızını etkileyebilir (Cornelissen ve diğ., 2009).

Ultrafiltrasyondan (UF) önce bir FIX prosesi, bir çalışmada gerçek bir yüzeysel suyu arıtmak için kullanılmıştır (Cornelissen ve diğ., 2009). Bu çalışmada, rejenerasyonsuz 1 aylık işletim boyunca %60 DOM giderimi sağlanmıştır. Besleme suyu yüksek miktarda askıda katı içermesine rağmen, reçine tıkanmasıyla ilgili herhangi bir problem gözlenmemiştir ve UF'den önce FIX prosesinin kullanımı membran tıkanmasını önemli derecede azaltmıştır. (Cornelissen

ve diğ., 2009). Bu çalışmanın aksine FIX prosesinin nanofiltrasyon (NF) membranlardan önce kullanımı, daha fazla membran tıkanmasına sebep olmuştur (Cornelissen ve diğ., 2010). FIX prosesi DOM giderimini sağlamasına rağmen, membran yüzeyine adsorbe olmayan hümik maddeleri baskın olarak giderdiğinden (>%90) FIX'ın DOM giderimi, organik tıkanmayı azaltmak için yeterli değildir.

Bir başka çalışmada, akışkan yatak tipi MİEX® kolonundan oluşan bir proses ve ardından hidrofilik (NE70) ve hidrofobik (NE90) nanofiltrasyon membranlar, Nakdong Nehir (Kore) suyundan DOM giderimi için test edilmiştir (Kaewsuk and Seo, 2011). Çalışmada kullanılan ham su, karboksilik, alifatik hidrokarbon bileşenleri gibi hidrofilik bileşenlerle düşük moleküler ağırlıklı DOM içermektedir. Akışkan yataklı MİEX® ile düşük SUVA'lı bileşenler ve fenolik bileşenler önemli şekilde giderilirken, MİEX®'in karboksilik bileşenlerin gideriminde etkili olmadığı belirtilmiştir (Kaewsuk and Seo, 2011). Nakdong nehir sularından DOM gideriminde en iyi performans, MİEX®'in ardından NE90 membran filtrasyonu kullanılarak elde edilmiştir.

Diğer bir çalışmada prosesin etkinliği ozonlama prosesinden önce kullanılarak MİEX® prosesiyle karşılaştırılmıştır (Grefte ve diğ., 2013). Bu çalışmada, MİEX® ve FIX konfigürasyonlarının her ikisi de DOM'u yüksek derecede giderip suyun kalitesini yükseltmiştir. Ancak genel olarak MİEX®, FIX prosesinden daha yüksek bir DOM giderimi sergilemiştir. Bu durumun MİEX® reçinesinin FIX'e göre daha uzun bir temas süresine, daha küçük reçine boncuklarına sahip olmasından ve farklı işletim şartlarından kaynaklanabileceği belirtilmiştir. MİEX® daha düşük moleküler ağırlıklı DOM'u gidermekte daha etkiliyken FIX yüksek moleküler ağırlıklı hümik maddeleri daha fazla gidermiştir (Grefte ve diğ., 2013).

3.3. Askıda iyon değiştirici reçineler (SIX®)

Son zamanlarda askıda iyon değiştirici reçineler (SIX®) olarak adlandırılan yeni bir anyon değiştirme prosesi, yüzeysel suların ÇOK giderimi için Hollanda'daki PWN Teknolojileri tarafından geliştirilmiştir. SIX® prosesinde, reçine bir dozlama tankından ham suya uygulanmaktadır. Bu proseste kullanılan reçine konsantrasyonu, ham su kalitesi, istenen artırılmış su kalitesi ve reçine tipine bağlı olarak 4-20 mLreçine/L arasında değişmektedir. Reçine eklendikten sonra, ham su piston akışlı reaktörden akar. Tipik olarak nispeten kısa bir temas süresi (10-30 dakika) uygulanır. Özellikle reçine piston akışlı reaktörden su ile akar ve içeride kalmaz. Piston akışlı reaktörden sonra, reçine bir lamella çökeltici içinde çökeler, toplanır ve sisteme tekrar verilmeden önce rejenere edilir (Erik Koreman, 2016; Levchuk ve diğ., 2018).

SIX® prosesinde, ticari olarak temin edilebilen herhangi bir reçine kullanılabilir olduğundan reçine ham sudaki organik bileşiklerin karakteristiğine bağlı olarak seçilebilir (Metcalf, 2016). Prosesin temel yeni özelliği, sadece yeni rejenere edilmiş reçinenin ham suya verilip temas ettirilmesidir. Böylece reçine sistemden her geçişte rejenere edildiği için organik ve koloidal tıkanmanın da bir kısmı önlenmiş olur (Roakes, 2014; Metcalfe, 2016). Ayrıca prosesin kısa temas süreleri ve düşük reçine stokları gerektirerek ekonomik ve teknik olarak uygulanması da başka bir avantajıdır (Galjaard ve diğ., 2018).

SIX® prosesi kullanılarak DOM giderimi ile ilgili az sayıda çalışma vardır. İlk büyük ölçekli SIX® tesisi olan Andijk Su Arıtma Tesisi 5500 m³/saat kapasiteyle 2014'te işletilmeye başlanmıştır (Erik Koreman, 2016). Yukarıda da söylendiği gibi SIX® prosesinde herhangi bir tip reçine kullanılabilir. Andijk Su Arıtma Tesisi kuvvetli bazik akrilik jelüler anyon reçinesini (Lewatit VPOC 1017) seçmiştir. Andijk Su Arıtma Tesisindeki SIX® prosesinin işletme şartları şöyledir: Yaklaşık 25-30 dakika temas süresi, 13-15 mL reçine yükleme. İşletmede SIX® prosesinin DOM giderimi için uygun olduğu ve yüksek kalitede çıkış suyu elde edildiği rapor edilmiştir.

Metcalf ve diğ.(2015) ise, SIX® prosesini koagülasyon ile kombine ederek seramik membran filtrasyonundan önce uygulamıştır. SIX® ve koagülasyon, farklı organik fraksiyonları gidermede etkili olduğundan bu kombine proses çok yüksek ÇOK ve UV absorbans giderimi

sağlamıştır. Bunun yanında kombine proses, konvansiyonel arıtmaya kıyasla bromlu dezenfeksiyon yan ürünlerinin (Br-DYÜ) konsantrasyonunu da önemli şekilde azaltmıştır. Geliştirilmiş Br-DYÜ giderimi, SIX[®] ile reaktif düşük moleküler ağırlıklı organiklerin ve bromürün giderilmesiyle ve koagülasyonla da yüksek moleküler ağırlıklı biyopolimerlerin giderilmesiyle ilişkilidir. SIX[®]-koagülasyon prosesi, koagülasyon ve filtrasyondan oluşan konvansiyonel arıtmaya göre ÇOK, UV absorbans, THMOP, HAAOP ve Br-DYÜ'de sırasıyla %50, %62, %62, %62 ve %47 daha fazla giderim sağlamıştır. Finkbeiner ve diğ.(2018), koagülasyon ve seramik membran filtrasyonu hattında SIX[®] prosesini içeren bir iyon değişimi pilot tesisi kullanmıştır. Bu prosesi, koagülasyon ve UF'den oluşan tam ölçekli su arıtma tesisi ile karşılaştırmışlardır. Proses, su kaynağının ÇOK ve UV absorbansını, koagülasyon ve seramik membran filtrasyonunun kullanıldığı sistemde SIX[®] teknolojsi kullanılarak başarılı bir şekilde azaltmıştır. Proses hem pilot ölçekteki hem tam ölçekteki koagülasyon ve filtrasyon ile kıyaslandığında ÇOK, UV absorbans ve DYÜ-OP açısından giderim performansını geliştirmiştir. SIX[®] prosesi, hidrofobisiteden bağımsız olarak düşük moleküler ağırlıklı yüklü organikleri gidermiştir.

4. SONUÇ ve DEĞERLENDİRMELER

Sulardan DOM ve hümik maddelerin giderimi için çeşitli arıtma metotları kullanılmaktadır. Bu metotlar arasında adsorpsiyon, düşük maliyetli ve etkili bir metottur. İlgili literatürde, DOM'un adsorptif giderimi için granüler aktif karbon, toz aktif karbon, metal oksitler (geotit, hematit, alümina vb.), doğal materyaller (kum, pomza, bentonit vb.) gibi çok çeşitli adsorbentlerin kullanıldığı ve farklı DOM konsantrasyonuna sahip sulardan farklı arıtma seviyelerinde DOM giderimi elde edildiği görülmüştür. Literatürdeki çalışmalarda görüldüğü üzere kullanılan adsorbent türüne bağlı olarak % 30-90 DOM giderim verimleri sağlanabilmektedir. Genellikle adsorbentlerin modifikasyonunun, adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesinin artmasını sağladığı anlaşılmıştır. Kullanılan bu adsorbentlerin yüzeyleri, demir oksit ile kaplama, çinko oksit ile kaplama, ısı ile muamele, gümüş ile emreyne etme, amonyakla muamele, yüzey aktif madde ile muamele gibi çeşitli modifikasyon yöntemleriyle modifiye edilmiştir. Çevre dostu yapıları nedeniyle adsorbent olarak ilgi çeken kil mineralleri gibi doğal malzemeler-her ne kadar DOM gideriminde etkili olsa da- modifiye aktif karbonlar ve metal oksitler kadar yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve hızlı adsorpsiyon kinetiklerine sahip değildir. Ayrıca adsorbentlerin rejenerasyonu ve tekrar kullanımı bazı çalışmalarda araştırılmıştır ancak birçok çalışılmış adsorbentin rejenerasyon çalışmaları eksiktir. Özellikle gerçek doğal su kaynakları ile DOM gideriminde, adsorbentlerin tam ölçekli tesislerde kullanılma girişimleri sınırlıdır. Proses parametrelerini optimize etmek için adsorbentlerin rejenerasyonu ve tekrar kullanılması ile ilgili laboratuvar ölçekli deneylerin ticarileştirilmesi gerekmektedir.

İyon değişimi, yüksek DOM içeren suların arıtılması için diğer bir alternatif arıtma yöntemidir. İyon değişimi, yüksek seviyelerde DOM giderimi sağlaması ve farklı DOM fraksiyonlarını gidermede etkili olması açısından büyük ilgi görmektedir. İyon değişimi prosesinin DOM giderimi açısından bir diğer avantajı, koagülasyon gibi konvansiyonel proseslerin gideremediği düşük moleküler ağırlıklı hidrofilik fraksiyonu gidermede etkili olmasıdır. İyon değişimi, literatürdeki çalışmalarda görüldüğü gibi, yüksüz DOM türleri haricindeki DOM türlerini gidermekte oldukça etkili olup %90'a varan DOM giderim verimleri sağlayabilmektedir.

MIEX[®] reçinesi ÇOK giderimi için özel olarak geliştirilmiş bir reçinedir. Arıtma zincirinin başında kullanılabilmesi ve reçinenin yüksek stabiliteye sahip olması nedeniyle iyon değiştirici reçineler arasında yaygın olarak kullanılmaktadır. MIEX[®] reçinesi, hidrofilik, transfilik, hidrofobik fraksiyonu kapsayan geniş bir moleküler ağırlıktaki DOM fraksiyonlarını gidermekte aktif karbon adsorpsiyonundan ya da koagülasyondan daha etkilidir. Literatür taramasındaki kesikli ve tam ölçekli çalışmalardan da anlaşıldığı üzere su kaynağının özelliklerine, reçine

tipine bağlı olarak %25-90 arasında ÇOK giderimi sağlandığı görülmektedir. Bu durum MIEX[®] reçinesinin DOM gideriminde büyük bir ümit vaat ettiğini göstermektedir. Buna ilaveten MIEX[®] reçinesiyle koagülasyon, membran filtrasyonu gibi arıtma prosesleriyle birlikte kullanımı, koagülant dozu, membran tıkanması ve DYÜ oluşumunda azalma ve yüksek ÇOK giderimi sağlaması gibi pek çok fayda sağlamaktadır. SIX[®] prosesi ise ÇOK giderimi için etkinliği kanıtlanmış ve onaylanmış son teknoloji prosesidir. Her seferinde %100 rejenere edilmiş reçine kullanılması, düşük reçine dozları gerektirmesi ve kısa temas sürelerine ihtiyacı duyması, bu sisteme önemli avantajlar sağlamaktadır.

KAYNAKLAR

1. Allpike, B. P., Heitz, A., Joll, C. A., Kagi, R.I., Abbt-Braun G., Frimmel F. H., Brinkmann, T., Her, N., Amy, G.(2005) Size exclusion chromatography to characterize doc removal in drinking water treatment. *Environmental Science& Technology*, 39(7), 2334–42. doi: 10.1021/es0496468
2. Ateş, N., İncetan, F. B. (2013) Competition Impact of Sulfate on NOM Removal by Anion Exchange Resins in High-Sulfate and Low-SUVA Waters. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 52, 14261-14269. doi: 10.1021/ie401814v
3. Babi, K. G., Koumenides, K. M., Nikolaou, A. D., Makri, C. A., Tzoumerkas, F. K., Lekkas, T. D.(2007) Pilot study of the removal of THMs, HAAs and DOC from drinking water by GAC adsorption, *Desalination* 210, 215–224. doi:10.1016/j.desal.2006.05.046
4. Bazri, M.M., Barbeau, B., Mohseni, M.(2016a) Evaluation of weak and strong basic anion exchange resins for NOM removal. *J. Environ. Eng.* 142, 4016044. doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001111
5. Bazri, M.M., Martijn, B., Kroesbergen, J., Mohseni, M.(2016b) Impact of anionic ion exchange resins on NOM fractions: effect on N-DBPs and C-DBPs precursors, *Chemosphere*, 144, 1988-1995. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.10.086
6. Beita-Sandi, W., Karanfil, T.(2017) Removal of both N-nitrosodimethylamine and trihalomethanes precursors in a single treatment using ion exchange resins, *Water Research* 124, 20-28. doi: 10.1016/j.watres.2017.07.028
7. Bhatnagar, A., Sillanpaa, M.(2017) Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption — A review, *Chemosphere*, 166, 497-510. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.09.098
8. Boere, J. A. (1992) Combined use of ozone and granular activated carbon (GAC) in potable water treatment: effects on GAC quality after reactivation. *Ozone: Science Engineering*, 14:123–37. doi: 10.1080/01919519208552294
9. Bogosh, M., Galjaard, G., Kamp, P., Koreman, E., Malley, J., & Martijn, B. (2010)SIX[®] CERAMAC New Pre-Treatment Techniques for Surface Water Treatment. Internal Report, PWN Technologies, Andijk.
10. Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R.(2004) Ion exchange for the removal of natural organic matter. *Reactive and Functional Polymer*, 60, 171-182. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2004.02.021
11. Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R., King, S., Linge, K.(2002) Removal of natural organic matter by ion exchange. *Water Research*, 36 (20), 5057–5065. doi:10.1016/S0043-1354(02)00231-2

12. Bond, T., Goslan, E. H., Parsons, S.A., Jefferson, B.(2011) Treatment of disinfection by-product precursors. *Environmental Technology*, 32, 1-25. doi: 10.1080/09593330.2010.495138
13. Boyer T. H., Singer P. C.(2005) Bench-scale testing of a magnetic ion exchange resin for removal of disinfection by-product precursors. *Water Research*;39(7):1265–76. doi:10.1016/j.watres.2005.01.002
14. Boyer T. H., Singer, P. C.(2006) A pilot-scale evaluation of magnetic ion exchange treatment for removal of natural organic material and inorganic anions. *Water Research*, 06;40(15):2865–76.doi:10.1016/j.watres.2006.05.022
15. Boyer, T. H. (2008) Removal of Natural Organic Matter by Anion Exchange: Multiscale Experimentation and Mathematical Modeling, PhD Thesis, The University of North Carolina, Chapel Hill.
16. Boyer, T. H.(2015)Removal of Dissolved Organic Matter by Magnetic Ion Exchange Resin, *Current Pollution Reports*, 1:142–154. doi: 10.1007/s40726-015-0012-2
17. Cheng, W., Dastgheib, S.A., Karanfil, T.(2005) Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons. *Water Reserach*, 39, 2281-2290. doi:10.1016/j.watres.2005.01.031
18. Cornelissen, E.R., Beerendonk, E.F., Nederlof, M.N., van der Hoek, J.P., Wessels, L.P.(2009) Fluidized ion exchange (FIX) to control NOM fouling in ultrafiltration. *Desalination*, 236, 334-341. doi:10.1016/j.desal.2007.10.084
19. Cornelissen, E.R., Chasseriaud, D., Siegers, W.G., Beerendonk, E.F., van der Kooij, D. (2010) Effect of anionic fluidized ion exchange (FIX) pre-treatment on nanofiltration (NF) membrane fouling, *Water Research*, 44, 3283-3293. doi:10.1016/j.watres.2010.03.007
20. Cornelissen, E.R., Moreau, N., Siegers, W.G., Abrahamse, A.J., Rietveld, L.C., Grefte, A., Dignum, M., Amy, G., Wessels, L.P.(2008) Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions. *Water Research* 42 (1–2), 413-423. doi:10.1016/j.watres.2007.07.033
21. Croue', J.P., Violleau, D., Bodaire, C., Legube, B.(1999) Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin. *Water Science and Technology*, 40 (9),207–214. doi:10.1016/S0273-1223(99)00658-7
22. Cui, X., Choo, K-H.(2014)Natural Organic Matter Removal and Fouling Control in Low-Pressure Membrane Filtration for Water Treatment, *Environmental Engineering Research*, March,19(1) : 1-8. doi:10.4491/eer.2014.19.1.001
23. Çapar, G., Yetiş, Ü. (2001) Ankara İçme Suyunda Aktif Karbon ile Doğal Organik Madde ve Trihalometan Giderimi, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 25, 527-535.
24. Dabrowski, A. (2001) Adsorption from theory to practice. *Advancesin Colloid Interface Science*, 93, 135-224. doi:10.1016/S0001-8686(00)00082-8
25. Dastgheib, S.A., Karanfil, T., Cheng, W.(2004) Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters. *Carbon* 42, 547-557. doi: 10.1016/j.carbon.2003.12.062
26. Deng, S. (2006) Sorbent technology. In: *Encyclopedia of Chemical Processing*. Taylor&Francis, Newyork.

27. Ding, C., Shang, C.(2010). Mechanisms controlling adsorption of natural organic matter on surfactant-modified iron oxide-coated sand. *Water Research*, 44, 3651-3658. doi:10.1016/j.watres.2010.04.014
28. Ding, C., Yang, X., Liu, W., Chang, Y., Shang, C.(2010) Removal of natural organic matter using surfactant-modified iron oxide-coated sand. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 567-572. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.089
29. Dixit, F., Barbeau, B., Mohseni, M.(2018) Simultaneous uptake of NOM and Microcystin-LR by anion exchange resins: Effect of inorganic ions and resin regeneration, *Chemosphere* 192 (2018) 113-121. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.10.135.
30. Dixon, M.B., Morran, J.Y., Drikas, M.(2010)Extending membrane longevity by using MIEX[®] as a pre-treatment. *Journal of Water Supply: Research and Technology*, 59 (2), 92-99. doi:10.2166/aqua.2010.093
31. Dorfner, K.(1972) Ion exchangers; properties and applications 3rd Edition., Ann Arbor Science Publishers.
32. Drikas, M., Dixon, M., Morran, J.(2011) Long term case study of MIEX[®] pre-treatment in drinking water; understanding NOM removal. *Water Research*, 45, 1539-1548. doi:10.1016/j.watres.2010.11.024
33. Drikas, M., Morran, J.Y., Pelekani, C., Hepplewhite, C., Bursill, D.B. (2002) Removal of natural organic matter - a fresh approach. *Water Supply* 2, 71-79. doi:10.2166/ws.2002.0009
34. Eustáquio, H. M.B., Lopes, C. W., da Rocha, R. S., Cardoso, B. D., Pergher, S. B. C. (2015) Modification of Activated Carbon for the Adsorption of Humic Acid Adsorption Science & Technology Vol. 33 No. 2. doi: 10.1260/0263-6174.33.2.117
35. Erik Koreman, G.G. (2016) NOM-removal at SWTP Andijk (Netherlands) with a New Anion Exchange Process, Called SIX[®], pp. 50.1-50.13.
36. Fabris, R., Chow, C.W.K., Drikas, M. (2004) Practical application of a combined treatment process for removal of recalcitrant NOM - alum and PAC. *Water Science Technology. Water Supply* 4, 89-94. doi:10.2166/ws.2004.0065
37. Fabris, R., Lee, E.K., Chow, C.W.K., Chen, V., Drikas, M.(2007) Pre-treatments to reduce fouling of low pressure micro-filtration (MF) membranes. *Journal of Membrane Science*, 289, 231-240. doi:10.1016/j.memsci.2006.12.003
38. Fearing, D.A., Banks, J., Guyetand, S., Monfort Eroles, C., Jefferson, B., Wilson, D., Hillis, P., Campbell, A.T., Parsons, S.A.(2004) Combination of ferric and MIEX[®] for the treatment of a humic rich water. *Water Research*, 38, 2551-2558. doi:10.1016/j.watres.2004.02.020
39. Finkbeiner, P., Redman, J., Patriarca, V., Moore, G., Jefferson, B., Jarvis, P.(2018) Understanding the potential for selective natural organic matter removal by ion exchange, *Water Research* 146, 256-263. doi:10.1016/j.watres.2018.09.042
40. Fu, P.L.K., Symons, J.M.(1990) Removing aquatic organic substances by anion exchange resins. *Journal American Water Works Association* 82 (10), 70–77. doi:10.1002/j.1551-8833.1990.tb07039.x
41. Galjaard, G., Koreman, E., Metcalfe, D., Moore, G., Ericsson, P.(2018) NOM-removal by the SIX[®]-process, *Water Practice and Technology* (2018) 13 (3): 524-541. doi:10.2166/wpt.2018.072

42. Gan, X. J., Karanfil, T., Kaplan Bekaroğlu, Ş.Ş., Shan, J. H. (2013) The control of NDBP and C-DBP precursors with MIEX[®], *Water Research*, 47(3), 1344-1352. doi: 10.1016/j.watres.2012.11.049
43. Genz, A., Baumgarten, B., Goernitz, M., Jekel, M.(2008) NOM removal by adsorption onto granular ferric hydroxide: Equilibrium, kinetics, filter and regeneration studies, *Water Research*, 42 (2008) 238–248. doi:10.1016/j.watres.2007.07.005
44. Grefte, A., Dignum, M., Cornelissen E. R., Rietveld L. C.(2013) Natural organic matter removal by ion exchange at different positions in the drinking water treatment lane, *Drink. Water Engineering and Science*, 6, 1–10. doi:10.5194/dwes-6-1-2013
45. Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, J. F., (1995) Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (2), 219-229. doi:10.1016/0016-7037(94)00282-Q
46. Gündoğ, Ö. (2017) İçme Sularında Hüyük Asit Giderim Verimlerinin İncelenmesi, Namık Kemal Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.
47. Gümüş, D. (2013) İçme Sularından Doğal Organik Madde Gideriminde Alternatif Yöntemlerin Karşılaştırılması, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Doktora Tezi.
48. Gümüş, D., Akbal, F. (2013) İçme Sularında Doğal Organik Madde Giderimi ve Trihalometan Oluşumunun Önlenmesi, *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 31, 529-553.
49. Godini, H.,Khorramabady, G. S., Mirhosseini, S. H. (2011) The Application of Iron-Coated Activated Carbon in Humic Acid Removal From Water, 2nd International Conference on Environmental Science and Technology IACSIT Press, Singapore.
50. Hanigan D, Inniss E, Clevenger TE.(2013) MIEX[®] and PAC for removal of hydrophilic DBP precursors. *Journal American Water Works Association*, 105(3):41–2. doi:10.5942/jawwa.2013.105.0019
51. He. X., Elkouz, M., Inyang, M., Dickenson, E., Wert, E. C.(2017) Ozone regeneration of granular activated carbon for trihalomethane control, *Journal of Hazardous Materials* 326 (2017) 101–109. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.12.016
52. Helfferich, F. (1995) Ion Exchange. Dover Publications, Inc., USA.
53. Ho L, Hainthaler M, Newcombe G. (2013) Using UV spectroscopy and molecular weight determinations to investigate the effect of various water treatment processes on NOM removal: Australian case study. *Journal of Environmental Engineering*, 139(1):117–26. doi:10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000596
54. Hsu, S., Singer, P.C.(2010) Removal of bromide and natural organic matter by anion exchange. *Water Research*, 44, 2133-2140. doi:10.1016/j.watres.2009.12.027
55. Huang, H., Cho, H.-H., Schwab, K.J., Jacangelo, J.G.(2012) Effects of magnetic ion exchange pretreatment on low pressure membrane filtration of natural surface water. *Water Research*, 46 (17), 5483-5490. doi:10.1016/j.watres.2012.07.003
56. Huang, W., He, H., Dong, B., Chu, H., Xu, G., Yan, Z.(2015) Effects of macro-porous anion exchange and coagulation treatment on organic removal and membrane fouling reduction in water treatment. *Desalination* 355, 204-216. doi:10.1016/j.desal.2014.10.045
57. Humbert, H., Gallard, H., Jacquemet, V., Croue', J.(2007) Combination of coagulation and ion exchange for the reduction of UF fouling properties of a high DOC content surface water. *Water Research*, 41, 3803-3811. doi: 10.1016/j.watres.2007.06.009

58. Humbert, H., Gallard, H., Suty, H., Croue', J.(2005) Performance of selected anion exchange resins for the treatment of a high DOC content surface water. *Water Research*, 39, 1699–1708. doi:10.1016/j.watres.2005.02.008
59. Humbert, H., Gallard, H., Suty, H., Croue', J.(2008) Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activated carbon (PAC), *Water Research*, 42 (2008) 1635 – 1643. doi: 10.1016/j.watres.2007.10.012
60. Iriarte-Velasco, U., Alvarez-Uriarte, J.I., Chimeno-Alanis, N., González-Velasco, J.R. (2008) Natural organic matter adsorption onto granular activated carbons: implications in the molecular weight and disinfection byproducts formation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 7868-7876. doi: 10.1021/ie800912y
61. İTASHY (İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik), (2013) Resmi Gazete. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2013/03/20130307-7.htm>.
62. Jacangelo, J.G., Demarco, J., Owen, D.M., Randtke, S.J.(1995) Selected processes for removing NOM – an overview, *Journal American Water Works Association*, 87, 64–77. doi: 10.1002/j.1551-8833.1995.tb06302.x
63. Jarvis P, Mergen M, Banks J, Mcintosh B, Parsons SA, Jefferson B. (2008) Pilot scale comparison of enhanced coagulation with magnetic resin plus coagulation systems. *Environmental Science&Technology*, 42(4): 1276–82. doi: 10.1021/es071566r
64. Joseph, L., Flora, J.R.V., Park, Y.-G., Badawy, M., Saleh, H., Yoon, Y.(2012) Removal of natural organic matter from potential drinking water sources by combined coagulation and adsorption using carbon nanomaterials. *Separation and Purification Technology*, 95, 64-72. doi: 10.1016/j.seppur.2012.04.033
65. Jutaporn, P., Singer, P. C., Cory, R. M., Coronell, O.(2016) Minimization of short-term low-pressure membrane fouling using a magnetic ion exchange (MIEX[®]) resin, *Water Research* 98 (2016) 225-234. doi: 10.1016/j.watres.2016.04.007
66. Kabsch-Korbutowicz, M., Majewska-Nowak, K., Winnicki, T.(2008) Water treatment using MIEX[®] DOC/ultrafiltration process. *Desalination* 221, 338-344. doi: 10.1016/j.desal.2007.01.092
67. Kaewsuk, J., Seo, G.T.(2011) Verification of NOM removal in MIEX[®]-NF system for advanced water treatment. *Separation and Purification Technology*. 80, 11-19. doi: 10.1016/j.seppur.2011.04.001
68. Kaneco, S., Itoh, K., Katsumata, H., Suzuki, T., Masuyama, K., Funasaka, K., Hatano, K., Ohta, K.(2003) Removal of natural organic polyelectrolytes by adsorption onto tobermorite. *Environmental Science & Technology*. 37, 1448-1451. doi:10.1021/es020816v
69. Karanfil, T., Kitis, M., Kilduff, J.E., Wigton, A.(1999) Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 2. Natural organic matter. *Environmental Science&Technology*, 33, 3225-3233. doi:10.1021/es981016g
70. Karpinska A, Boaventura RR, Vilar VP, Bilyk A, Molczan M. (2013) Applicability of MIEX[®] doc process for organics removal from NOM laden water. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(6):3890–9. doi:10.1007/s11356-012-1334-x
71. Kim, K., Jang, A.(2017) Evaluation of natural organic matter adsorption on Fe-Al binary oxide: Comparison with single metal oxides, *Chemosphere* 185 (2017) 247-257. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.07.007

72. Kingsbury, R. S., Singer, P. C.(2013) Effect of magnetic ion exchange and ozonation on disinfection by-product formation, *Water Research*, 47, 1060-1072. doi:10.1016/j.watres.2012.11.015
73. Kitis, M., Ilker Harman, B., Yigit, N.O., Beyhan, M., Nguyen, H., Adams, B. (2007b) The removal of natural organic matter from selected Turkish source waters using magnetic ion exchange resin (MIEX®). *Reactive and Functional Polymers*, 67, 1495-1504. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2007.07.037
74. Kitis, M., Kaplan, S.S., Karakaya, E., Yigit, N.O., Civelekoglu, G., (2007a) Adsorption of natural organic matter from waters by iron coated pumice. *Chemosphere*, 66, 130-138. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.05.002
75. Korotta-Gamage, S. M., Sathasivan, A.(2017) A review: Potential and challenges of biologically activated carbon to remove natural organic matter in drinking water purification process, *Chemosphere* 167, 120-138.doi:10.1016/j.chemosphere.2016.09.097
76. Lai, C.H., Chen, C.Y.(2001)Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media. *Chemosphere*, 44, 1177-1184. doi:10.1016/S0045-6535(00)00307-6
77. Leenheer, J.A., Croue, J.P.(2003) Characterizing aquatic dissolved organic matter, *Environmental Science Technology*, 37, 18A–26A. doi:10.1021/es0264089
78. Levchuk, I., Márquez, J. J. R., Sillanpää, M.(2018) Removal of natural organic matter (NOM) from water by ion exchange - A review, *Chemosphere* 192, 90-104. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.10.101
79. Li, P., SenGupta, A.K.(2000) Intraparticle diffusion during selective sorption of trace contaminants: The effect of gel versus macroporous morphology. *Environmental Science &Technology* 34 (24), 5193–5200. doi:10.1021/es001299o
80. Lin, H. C., Wang, G. S.(2011) Effects of UV/H₂O₂ on NOM fractionation and corresponding DBPs formation, *Desalination*, 270, 221–226. doi:10.1016/j.desal.2010.11.049
81. Lin, J., Zhan, Y.(2012) Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites. *Chemical Engineering Journal*, 200-202, (2012) 202-213. doi:10.1016/j.cej.2012.06.039
82. López-Ortiz, C. M., Sentana-Gadea, I., Varó-Galvañ, P. J., Maestre-Pérez, S. E., Prats-Rico, D.(2018) Effect of magnetic ion exchange (MIEX®) on removal of emerging organic contaminants, *Chemosphere* 208, 433-440. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.05.1
83. Marais, S. S., Ncube, E. J., Msagati, T. A. M., Mamba, B. B., Nkambule, T. I.(2018) Comparison of natural organic matter removal by ultrafiltration, granular activated carbon filtration and full scale conventional water treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 6282–6289. doi:10.1016/j.jece.2018.10.002
84. Matilainen, A. (2007) Removal of the Natural Organic Matter in the Different Stages of the Drinking Water Treatment Process. Tampere University of Technology, Phd Thesis.
85. Matilainen, A., Gjessing, E., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A. and Sillanpää, M. (2011) An overview of the methods used in the characterization of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere*, 83: 1431–1442.doi:10.1016/j.chemosphere.2011.01.018
86. Matilainen, A., Sillanpää, M.(2010) Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes, *Chemosphere*, 80, 351–365. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.04.067

87. Matilainen, A., Vepsäläinen, M., Sillanpää, M.(2010) Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review. *Advances in Colloid Interface Science*, 159 (2),189–197. doi:10.1016/j.cis.2010.06.007
88. Matilainen, A., Vieno, N., Tuhkanen, T.(2006)Efficiency of the activated carbon filtration in the natural organic matter removal, *Environment International* 32, 324 – 331. doi:10.1016/j.envint.2005.06.003
89. Menya, E., Olupot, P.W., Storz, H., Lubwama, M., Kiros, Y.(2018)Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: A review, *Chemical Engineering Research and Design*, 129, 271–296. doi:10.1016/j.cherd.2017.11.008
90. Mergen, M.R.D., Jefferson, B., Parsons, S.A., Jarvis, P.(2008)Magnetic ion-exchange resin treatment: impact of water type and resin use. *Water Research*. 42, 1977-1988. doi:doi.org/10.1016/j.watres.2007.11.032
91. Metcalfe, D., Rockey, C., Jefferson, B., Judd, S., Jarvis, P.(2015) Removal of disinfection by-product precursors by coagulation and an innovative suspended ion exchange process, *Water Research* 87, 20-28. doi:10.1016/j.watres.2015.09.003
92. Metcalfe, D. (2016) Application of Suspended Ion Exchange, In-line Coagulation and Ceramic Membranes for Surface Water Treatment, Master Thesis, Cranfield University, 109 pp.
93. Moussavi, G., Talebi, S., Farrokhi, M.,Sabouti, R. M. (2011) The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite,*Chemical Engineering Journal* 171, 1159–1169.doi:10.1016/j.cej.2011.05.016
94. Nagpal, N., Kakkar, R.(2019) Use of metal oxides for the adsorptive removal of toxic organic pollutants. *Separation and Purification Technology*, 211, 522–539. doi:10.1016/j.seppur.2018.10.016
95. Nkambule, T.I., Krause, R.W., Mamba, B.B., Haarhoff, J.(2009) Removal of natural organic matter from water using ion-exchange resins and cyclodextrin polyurethanes. *Physics and Chemistry Earth, Parts A/B/C* 34, 812-818. doi:10.1016/j.pce.2009.07.013
96. Pagano, T., Bida ., M., Kenny, J. E.(2014) Trends in Levels of Allochthonous Dissolved Organic Carbon in Natural Water: A Review of Potential Mechanisms under a Changing Climate, *Water*, 6,2862-2897. doi:10.3390/w6102862
97. Peng, X., Luan, Z., Chen, F., Tian, B., Jia, Z.(2005) Adsorption of humic acid onto pillared bentonite, *Desalination*, 174, 135-143. doi:10.1016/j.desal.2004.09.007
98. Peng, X., Luan, Z., Zhang, H.(2006) Montmorillonite–Cu(II)/Fe(III) oxides magnetic material as adsorbent for removal of humic acid and its thermal regeneration, *Chemosphere* 63, 300–306. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.07.019
99. Rahman, M. S., Whalen, M., Gagnon, G. A.(2013) Adsorption of dissolved organic matter (DOM) onto the synthetic iron pipe corrosion scales (goethite and magnetite): Effect of pH, *Chemical Engineering Journal*, 234, 149–157. doi:10.1016/j.cej.2013.08.077
100. Rahmani, S. (2017)The Removal Mechanism of Natural Organic Matter by Ion Exchange Resins From Thermodynamic Perspectives, The University of British Columbia, PhD Thesis.
101. Roakes, H. (2014) Investigation of Anion and Cation Exchange Resins for Use in the Suspended Ion Exchange® (SIX®) System, Master Thesis, The University Of New Hampshire New Hampshire University, 208 pp.

102. Sillanpää, M. (2014) *Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods*, Butterworth-Heinemann, IWA Publishing, 364pp.
103. Smith, P., O’Leary, B., Tattersall, J., Allpike, B. (2003) *The MIEX® Process - A Year of Operation*. Proceedings Ozwater Convention Perth April on CD.
104. Singer, P.C., Bilyk, K.(2002) Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin. *Water Research*, 36, 4009-4022. doi:10.1016/S0043-1354(02)00115-X
105. Szymczycha, B., Winogradow, A., Kuli, K., Kozirowska, K.,Pempkowiak, J.(2017) Diurnal and seasonal DOC and POCvariability in the land-locked sea. *Oceanologia* 59 (3), 379–388. doi:10.1016/j.oceano.2017.03.008
106. Tan, Y., Kilduff, E., Kitis, M., Karanfil, T.(2005) Dissolved organic matter removal and disinfection byproduct formation control using ion Exchange, *Desalination*, 176(1–3), pp.189–200. doi:10.1016/j.desal.2004.10.019
107. Teksoy, A., Alkan, U., Başkaya, H. S. (2008) Influence of the treatment process combinations on the formation of THM species in water. *Seperation and Purification Technology*, 61(3), 447-454. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.12.008>.
108. Tözüm Akgül, S. (2015) *Sulardan selenyum ve doğal organik maddenin çeşitli doğal ve endüstriyel atık malzemeler kullanılarak giderilmesi*, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi.
109. USEPA(2006) *National primary drinking water regulations: stage 2 disinfection and disinfection byproducts rule*, EPA, 2006.
110. USEPA(2012) *EPA Drinking Water Guidance on DisinfectionBy-Products Advice Note No. 4. Version 2. Disinfection By-Products in Drinking Water (978-1-84095-444-9)*. United States Environmental Protection Agency (USEPA), United States of America.
111. Uyak, V., Yavuz, S., Toroz, İ., Özaydın, Ş., Ateş Gençeli, E. (2007) Disinfection by-products precursors removal by enhanced coagulation and PAC adsorption, *Desalination*, 216, 334-344. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.11.026>.
112. Wall, N.A., Choppin, G.R. (2003) Humic acids coagulation: influence of divalent cations. *Applied Geochemistry* 18, 1573–1582. doi: 10.1016/S0883-2927(03)00046-5
113. Walker, K. M, Boyer, T. H. (2011) Long-term performance of bicarbonate form anion exchange: removal of dissolved organic matter and bromide from the St. Johns River, FL, USA. *Water Research*,45(9):2875–86. doi:10.1016/j.watres.2011.03.004
114. Wang, L., Han, C., Nadagouda, M. N., Dionysiou, D. D.(2016) An innovative zinc oxide-coated zeolite adsorbent for removal of humic acid, *Journal of Hazardous Materials*, 313, 283–290. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.03.070
115. Watson, K, Farré, MJ, Knight, N. (2015) Enhanced coagulation with powdered activated carbon or MIEX® secondary treatment: a comparison of disinfection by-product formation and precursor removal. *Water Research*.,68(0):454–66. doi:10.1016/j.watres.2014.09.042
116. Watson, K., Farré, MJ, Knight, N.(2016)Comparing a silver-impregnated activated carbon with an unmodified activated carbon for disinfection by-product minimisation and precursor removal, *Science of the Total Environment* 542, 672–684.doi:10.1016/j.scitotenv.2015.10.125
117. Winter, J., Wray, H. E., Schulz, M., Vortisch, R., Barbeau, B., Bérubé, P.R.(2018)The impact of loading approach and biological activity on NOM removal by ion exchange resins, *Water Research*, 134, 301-310. doi:10.1016/j.watres.2018.01.052

- 118.** Xie, J., Wang, D., Van Leeuwen, J., Zhao, Y., Xing, L., Chow, CWK (2012) pH modeling for maximum dissolved organic matter removal by enhanced coagulation, *Journal of Environmental Sciences*, 24(2) 276–283. doi:10.1016/S1001-0742(11)60717-1
- 119.** Xu, J., Xu, W., Wang, D., Sang, G., Yang, X. (2016) Evaluation of enhanced coagulation coupled with magnetic ion exchange (MIEX[®]) in natural organic matter and sulfamethoxazole removals: The role of Al-based coagulant characteristic, *Separation and Purification Technology* 167, 70–78. doi:10.1016/j.seppur.2016.05.007
- 120.** Zhan, Y., Lin, J., Qiu, Y., Gao, N., Zhu, Z. (2011) Adsorption of humic acid from aqueous solution on bilayer hexadecyltrimethyl ammonium bromide-modified zeolite. *Frontiers of Environmental Science & Engineering, China* 5, 65-75. doi:10.1007/s11783-010-0277-z
- 121.** Zhan, Y.H., Zhu, Z.L., Lin, J.W., Qiu, Y.L., Zhao, J.F. (2010) Removal of humic acid from aqueous solution by cetylpyridinium bromide modified zeolite, *Journal of Environmental Science*, 22, 1327–1334. doi:10.1016/S1001-0742(09)60258-8
- 122.** Zhou, Y., Zhang, Y., Li, P., Li, G., Jiang, T. (2014) Comparative study on the adsorption interactions of humic acid onto natural magnetite, hematite and quartz: Effect of initial HA concentration, *Powder Technology* 251, 1–8. doi:10.1016/j.powtec.2013.10.011

