

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

**İÇME SUYU KAYNAKLARINDAN İYON DEĞİŞİMİ PROSESİ İLE
DOĞAL ORGANİK MADDE (DOM) GİDERİMİ**

Proje No: FBA-10-3001

NORMAL ARAŞTIRMA PROJESİ (NAP)

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:
Yrd.Doç.Dr. Nuray ATEŞ
Mühendislik Fakültesi/Çevre Mühendisliği Bölümü

Fatma Burçin (GÜRKAN) İNCETAN
Niğde İli Çevre Müdürlüğü

Ağustos 2011
KAYSERİ

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı **FBA-10-3001 proje kodu** ile destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi koordinatörlüğü'ne çok teşekkür ederiz.

Çalışmanın organik madde içeriği (ÇOK) analizlerinin büyük bir kısmı ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümün'de gerçekleştirilmiştir. Prof.Dr. Ülkü YETİŞ'e analizlere katkısından dolayı çok teşekkür ederiz. ÇOK analizlerinin bir kısmı Süleyman Demirel Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yapılmıştır. Analizlere katkılarından dolayı Prof.Dr. Mehmet KİTİŞ'e, Dr. Şehnaz Şule (Kaplan) BEKAROĞLU'na ve Arş.Gör. Bilgehan İlker HARMAN'a çok teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET.....	1
ABSTRACT	2
1. GİRİŞ/AMAÇ VE KAPSAM	3
1.1. Giriş	3
1.2. Amaç.....	5
1.3. Kapsam	5
2. GENEL BİLGİLER	8
2.1. Yüzeysel Sularda Doğal Organik Maddeler ve Özellikleri	8
2.2. Doğal Organik Maddelerin Önemi ve Etkileri	9
2.3. Dezenfeksiyon Yan Ürünleri	9
2.4. İçme Sularından Doğal Organik Maddelerin Giderilmesi.....	11
2.4.1. Koagülasyon	12
2.4.2 Adsorpsiyon	14
2.4.3. Membran Filtrasyon.....	14
2.4.4. İyon Değişimi Prosesi ile DOM Giderimi	15
2.4.4.1. Anyon Değiştirici Reçinelerle DOM Giderimi	15
2.4.4.2. MİEX® DOC Reçine ile DOM Giderimi	17
2.5. İçme Suyunda Sülfat ve Etkileri.....	25
3. GEREÇ VE YÖNTEM	28
3.1. Su Kaynakları	28
3.2. Materyaller ve Kimyasallar	29
3.3. DeneySEL Prosedür	29
3.3.1. Kinetik İzoterm Deneyler	29
3.3.2. Reçinelerin Sürekli Proses Performansı	31
3.3.3. MİEX® DOC + Koagülasyon Deneyleri.....	33
3.4. Analitik Metotlar	36
3.4.1. ÇOK Analizi	36

3.4.2. UV254 Absorbans Analizi	36
3.4.3. Sülfat Analizleri	37
3.4.4. Bulanıklık Analizleri.....	38
3.4.5. İletkenlik ve Toplam Çözünmüş Katı Analizleri	38
3.4.6. pH Analizleri.....	38
3.4.7. Alkalinite Analizleri	38
4. BULGULAR	39
4.1. Kinetik Deneyler	39
4.1.1. MİEX® DOC Reçine Testleri	39
4.1.2. DOWEX® 11 Reçine Testleri	50
4.2. İyon Değiştirici Reçine Sürekli İşletim Prosesi.....	60
4.2.1. MİEX® DOC Reçine ile Sürekli Sistem Testleri	60
4.2.2. DOWEX® 11 Reçine ile Sürekli Sistem Testleri.....	61
4.3. Sülfat Konsantrasyonunun DOM ve Sülfat Giderimine Etkisi	63
4.4. MİEX DOC Reçine Ön Arıtım ve Koagülasyon ile DOM Giderimi	71
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	73
KAYNAKLAR.....	76

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Koagülasyon ve MİEX [®] DOC iyon değıştirici+koagülasyon proseslerinde ÇOK ve UV ₂₅₄ Giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	22
Tablo 2.2. Örnek çalışmalarda MİEX [®] DOC reçine ile DOM ve Sülfat giderimi.....	24
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılacak olan reçineler ve özellikleri.	29
Tablo 3.2. Proje kapsamında uygulanacak deneysel yaklaşımlar.	35
Tablo 4.1. Çamlıdere Barajı suyunda MİEX [®] DOC reçine ile elde edilen kinetik test sonuçları.....	40
Tablo 4.2. Kesikköprü Barajı suyunda MİEX [®] DOC reçine ile elde edilen kinetik test sonuçları.....	45
Tablo 4.3. Çamlıdere Barajı suyunda DOWEX [®] 11 reçine ile elde edilen kinetik test sonuçları.....	51
Tablo 4.4. Kesikköprü Barajı suyunda DOWEX [®] 11 reçine ile elde edilen kinetik test sonuçları.....	56
Tablo 4.5. Çamlıdere Baraj suyunda MİEX [®] DOC reçine ile farklı sülfat konsantrasyonlarında elde edilen sonuçlar.	64
Tablo 4.6. Kesikköprü Baraj suyunda MİEX [®] DOC reçine ile farklı sülfat konsantrasyonlarında elde edilen sonuçlar.	65

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Organiklerin iyon değiştirici tarafından alınmasını gösteren muhtemel mekanizmalar:.....	16
Şekil 2.2. MIEX [®] DOC iyon değiştirici prosesi akım şeması.....	20
Şekil 2.3. MIEX [®] DOC iyon değiştirici prosesinin içme suyu arıtma tesisi içindeki yeri.	21
Şekil 3.1. ÇOK analizleri için kullanılan TC ve IC kalibrasyon eğrileri.	36
Şekil 3.2. Sülfat analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.	37
Şekil 4.1. Çamlıdere Baraj suyunda farklı reçine dozlarında temas süresine bağlı olarak ÇOK giderim verimleri.	41
Şekil 4.2. Çamlıdere Baraj suyunda farklı reçine dozlarında temas süresine bağlı UV ₂₅₄ giderim verimleri.	42
Şekil 4.3. Çamlıdere Baraj suyunda farklı reçine dozlarında temas süresine bağlı sülfat giderim verimleri.	43
Şekil 4.4. Çamlıdere Baraj suyunda farklı reçine dozlarında temas süresine bağlı bikarbonat giderim verimleri.	44
Şekil 4.5. Kesikköprü Baraj suyunda farklı reçine dozlarında temas süresine bağlı ÇOK giderimleri.....	47
Şekil 4.6. Kesikköprü Baraj suyunda farklı reçine dozlarında temas süresine bağlı UV ₂₅₄ giderim verimleri.	47
Şekil 4.7. Kesikköprü Baraj suyunda farklı reçine dozlarında temas süresine bağlı sülfat giderim verimleri.	48
Şekil 4.8. Kesikköprü Baraj suyunda farklı reçine dozlarında temas süresine bağlı bikarbonat giderim verimleri.	49
Şekil 4.9. DOWEX [®] 11 reçine ile temas süresine bağlı ÇOK değişimi.	50
Şekil 4.10. Çamlıdere Barajı'nda DOWEX [®] 11 reçine dozuna bağlı ÇOK giderimi.	52
Şekil 4.11. Çamlıdere Barajı'nda DOWEX [®] 11 reçine dozuna bağlı UV ₂₅₄ giderimi.	53
Şekil 4.12. Çamlıdere Barajı'nda DOWEX [®] 11 reçine dozuna bağlı sülfat giderimi.	54
Şekil 4.13. Çamlıdere Barajı'nda DOWEX [®] 11 reçine dozuna bağlı bikarbonat giderimi.	54
Şekil 4.14. Kesikköprü Barajı'nda DOWEX [®] 11 reçine dozuna bağlı ÇOK giderimi.	57
Şekil 4.15. Kesikköprü Barajı'nda DOWEX [®] 11 reçine dozuna bağlı UV ₂₅₄ giderimi.	57
Şekil 4.16. Kesikköprü Barajı'nda DOWEX [®] 11 reçine dozuna bağlı sülfat giderimi.	59
Şekil 4.17. Kesikköprü Barajı'nda DOWEX [®] 11 reçine dozuna bağlı bikarbonat giderimi. ..	59

Şekil 4.18. Çamlıdere Baraj suyunda reçine yatak hacmine karşı ÇOK değişimi.	60
Şekil 4.19. Kesikköprü Baraj suyunda reçine yatak hacmine karşı ÇOK değişimi.	61
Şekil 4.20. Çamlıdere Baraj suyunda DOWEX® 11 reçine ile işletme süresine bağlı ÇOK değişimi.	62
Şekil 4.21. Kesikköprü Baraj suyunda DOWEX® 11 reçine ile işletme süresine bağlı ÇOK değişimi.	62
Şekil 4.22. Çamlıdere ve Kesikköprü Baraj sularında sülfat konsantrasyonu ile ÇOK giderimi arasındaki ilişki.	67
Şekil 4.23. Çamlıdere ve Kesikköprü Baraj sularında sülfat konsantrasyonu ile sülfat giderimi arasındaki ilişki.	68
Şekil 4.24. Çamlıdere ve Kesikköprü Baraj sularında sülfat giderimi ile ÇOK giderimi arasındaki ilişki.	68
Şekil 4.25. Çamlıdere ve Kesikköprü Baraj sularında iletkenlik ile ÇOK giderimi arasındaki ilişki.	70
Şekil 4.26. Çamlıdere ve Kesikköprü Baraj sularında iletkenlik ile sülfat giderimi arasındaki ilişki.	70
Şekil 4.27. Çamlıdere Baraj suyunda MIEX® DOC + koagülasyon prosesinde ÇOK değişimi.	71
Şekil 4.28. Kesikköprü Baraj suyunda MIEX® DOC +koagülasyon prosesinde ÇOK değişimi.	72

ÖZET

Yüzeysel sularda bulunan DOM dezenfeksiyon sırasında klor ile reaksiyona girerek kanserojen dezenfeksiyon yan ürünlerinin (DYÜ) oluşumuna neden olmaktadır. Diğer yandan, içme suyunda yüksek konsantrasyonda sülfat bulunması laksatif etkiye ve içme suyu borularında korozyona neden olabilmektedir. DYÜ'lerin kontrolünde en etkili yöntem, DYÜ oluşumuna yol açan DOM'ların giderilmesidir. DOM gideriminde uygulanan yöntemlerden birisi de iyon değiştirme prosesidir. Bu çalışmada, Ankara şehrine içme suyu sağlayan Çamlıdere ve Kesikköprü Baraj sularından iki farklı reçine türü ile doğal organik madde ve sülfat giderimi çalışılmıştır. MİEX[®] DOC reçine kullanımı ile %37-70 arasında ve Kesikköprü Barajı'nda %39-58 arasında çözünmüş organik karbon (ÇOK) giderim verimleri elde edilmiştir. DOWEX[®] 11 reçine ile Çamlıdere Barajı'nda %21-61 arasında ve Kesikköprü Barajı'nda ise %2-43 arasında ÇOK giderimi gözlenmiştir. Her iki reçine ile Çamlıdere Barajı'ndaki sülfatın tamamı giderilirken, Kesikköprü Barajı'nda ise MİEX[®] DOC reçine ile %36-83 arasında ve DOWEX[®] 11 reçine ile %2-63 arasında sülfat giderimleri elde edilmiştir. Artan sülfat konsantrasyonlarında, iletkenliğe bağlı olarak sülfat konsantrasyonu arttıkça organik madde giderim ve sülfat giderim verimi düşmektedir. MİEX[®] DOC + koagülasyon prosesi ile Çamlıdere Baraj suyu için optimum koagülan dozu 20 mg/L'dir, Kesikköprü Baraj suyu için optimum koagülan dozu 50 mg/L olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: DOM, iyon değişimi prosesi, MİEX[®] DOCresin, sülfat.

ABSTRACT

Natural organic matters (NOM) presents in surface waters reacting with chlorine during disinfection process leads the production of disinfection by products (DBPs). n the other hand, high sulfate concentrations in drinking water can have a laxative effect and lead to corrosion in water distribution system. The most effective approach for control of DBPs is to remove NOM prior to disinfection. Recently, the application of ion exchange process to remove NOM from drinking waters has increasingly attracted interests. In this study, NOM and sulfate removal from Çamlidere and Kesikköprü Dams supplying drinking water to Ankara City by two different ion exchange resin have been investigated. With MIEX® DOC resin, between 37 to 70% and between 39 to 58% dissolved organic carbon (DOC) removal were obtained in Çamlidere Dam and Kesikköprü Dam, respectively. With DOWEX® 11 resin, the DOC removal were 21-61% and 2-43% in Çamlidere Dam and Kesikköprü Dam, respectively. While sulfate was removed completely by both two resin in Çamlidere Dam, sulfate was removed with 36-83% efficieny by MIEX® DOC and 2-63% efficieny by DOWEX® 11 in Kesikköprü Dam. By increasing sulfate concentration, organic matter and sulfate removal were decreased depending on conductivity. In MIEX® DOC + coagulation proses, the optimum coagulant dosage was determined as 20 mg/L and 50 mg/L in Çamlidere and Kesikköprü Dam waters, respectively.

Keywords: Ion exchange process, MIEX® DOC resin, NOM, sulfate.

1. GİRİŞ/AMAÇ VE KAPSAM

1.1. Giriş

Son yıllarda teknolojinin gelişmesine, sanayileşmenin ve şehirleşmenin artmasına paralel olarak dünyada sınırlı olan su kaynakları hızla tükenmekte ve kaliteli su kaynağı bulmak her geçen gün zorlaşmaktadır. Küresel ısınmanın etkisiyle hemen hemen her bölgede mevsimlerde değişiklikler yaşanmakta, buna bağlı olarak da yağış, sıcaklık, nem, rüzgar, vb. hava koşullarında mevsim normallerinin üzerinde veya altında seyretmektedir. Mevsimsel değişikliklere bağlı olarak bazı bölgelerde aşırı yağışlar olurken bazı bölgelerde de kuraklık ortaya çıkmaktadır. Son yıllarda, Türkiye’de mevsimsel değişikliklerden etkilenen bölgeler içersinde yer almaktadır. Türkiye, doğal su kaynakları açısından Fransa ve İspanya’dan sonra Dünya’da üçüncü sırada yer almasına rağmen, bu kaynakların sadece %20’sini kullanılabilmektedir. Bununla birlikte, Dünya’da ve ülkemizde hızlı sanayileşme ve şehirleşme özellikle yerleşim alanlarına yakın olan içme suyu havzalarının kirlenmesine yol açmaktadır. Her geçen gün yeterli miktarda ve sağlıklı içme suyu temini zorlaşmaktadır. Ülke nüfusunun artması, şehir şebekelerine verilen suya güvensizliğin oluşması, toplumda bilinç düzeyinin artması, sağlıklı yaşam isteği gibi nedenler, özellikle büyük şehirlerde yaşayan insanları ambalajlanmış su kullanımına yöneltmektedir. Türkiye Kalkınma Bankası’nın 2005 yılında hazırlamış olduğu rapora göre, ambalajlanmış su kullanımının en yoğun olduğu bölgeler Marmara, Ege ve İç Anadolu Bölgeleri’dir. İstanbul’da damacana su kullanan evlerin oranı %75’e, Ankara’da ise bu oran %30’a ulaşmıştır.

Bilindiği gibi 2007 yılından bu yana, barajlardaki su seviyelerinin düşmesi nedeniyle Türkiye genelinde, özellikle büyük şehirlerde, çok ciddi su sıkıntıları yaşanmaktadır. Yaşanan su sıkıntısından dolayı, özellikle İstanbul, Ankara ve İzmir gibi büyük şehirlerde, yaz aylarında, semtlere haftanın belli günlerinde kademeli olarak su temin edilmektedir. Dolayısı ile, hem halk hem de belediye yönetimleri bu durumdan ciddi şekilde etkilenmektedir. Bu sene yağışların yüksek olmasına rağmen, geçen yıllarda yaşanan su sıkıntısından dolayı, Ankara Büyükşehir Belediyesi Ankara’da ortaya çıkan su sıkıntısına çözüm bulmak amacı ile yeni su kaynakları arayışına girmiş ve Kızılırmak suyunun Ankara’ya getirilmesi gündeme gelmiştir. Ankara Büyükşehir Belediyesi yaptığı çalışmalar sonucunda; o dönemde, Kızılırmak suyunun beslediği Kesikköprü Barajı’ndan alınan suyu diğer su kaynakları olan Kurtboğazı ve Çamlıdere Barajları’ndan gelen sular ile, ihtiyaca göre farklı oranlarda karıştırılarak İvedik

İçme Suyu Arıtma Tesisi'nde arıttıktan sonra şehir şebekesine vermiştir. İçerisinde bulunduğumuz yılın bahar aylarından başlayarak yağışların iyi gitmesi neticesinde, Kızılırmak suyuna gerek kalmamıştır. Ancak; Kurtboğazı ve Çamlıdere'de yeterince su bulunmadığında hiç şüphesiz, bu uygulamaya tekrar geri dönmek zorunda kalınacaktır. Diğer taraftan, Kayseri İli'nde mevcut su ihtiyacı yeraltı sularından karşılanmaktadır. Ancak, her geçen gün etkisini daha çok hissettiren küresel ısınma ile birlikte ileri ki yıllarda, Ankara İli'nde yaşanan sıkıntılara benzer şekilde Kayseri İli'nde de su sıkıntısı yaşanması muhtemeldir. Böyle bir durumda, diğer su kaynaklarının, özellikle yüzeysel su kaynaklarının ve Kızılırmak Nehri'nin içme suyu kaynağı olarak değerlendirilmeye alınması kaçınılmazdır.

Su kalitesi açısından Kızılırmak suyu yüksek düzeylerde doğal organik madde (DOM) ve sülfat içermektedir. Halk sağlığı açısından, DOM'ların yol açtığı en önemli problem, dezenfeksiyon sırasında dezenfektanlarla reaksiyona girmesi ve kanserojen olduklarından şüphelenilen dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) oluşturmalarıdır. Yüksek miktarda sülfat içeren suların ise sindirim sisteminde müshil (laksatif) etkisine yol açarak ishale sebep olabileceği rapor edilmektedir. Standartların oldukça üzerinde sülfat içeren Kızılırmak suyunun kullanılması sağlık açısından halk arasında tedirginlik yaratmaktadır. Kamuoyunu aydınlatmak ve su kalitesinin halk sağlığı açısından etkisini belirlemek amacı ile 2007 ve 2008 yıllarında, belli aralıklarla, ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü tarafından analizler yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda, DOM seviyesi 4,3 mg/L (ort.) ve sülfat konsantrasyonu 450 mg/L (ort.) olarak tespit edilmiş, ancak zaman zaman DOM'un 7 mg/L'ye ve sülfat konsantrasyonunun ise 1000 mg/L'ye ulaştığı görülmüştür.

DYÜ oluşumunu azaltmanın en etkin yolu, DYÜ oluşumuna yol açan DOM'ların giderimidir. Anyon değiştirici prosesler; sulardan DOM gideriminde uygulanan alternatif proseslerden birisidir. Anyon değiştirici reçinenin özellikleri, DOM karakteristiği ve su kalitesi DOM giderim verimini etkileyen en önemli parametrelerdir. 1970'lerin sonlarından bu yana iyon değiştirici reçineler sudan DOM giderimi amacıyla kullanılmaktadır. Ancak, iyon değiştirici reçinelerde DOM giderimi sırasında karşılaşılan en önemli problem, reçinelerin DOM gideriminde seçici davranmasıdır. DOM fraksiyonları ve su içerisinde bulunan diğer anyonlar birbirleri ile reçineye tutunma konusunda rekabet etmektedirler.

Son yıllarda, özellikle DOM'ların giderilmesi için, geliştirilen manyetik iyon değiştirici reçine (MIEX® DOC) ile iyon değiştirici prosesinin içme suyunda DOM gideriminde

uygulamaları yeniden ilgi kazanmıştır. Bugüne kadar MİEX® DOC reçine ile DOM giderimi konusunda pek çok çalışma yapılmıştır. Diğer taraftan, MİEX® DOC reçinenin, DOM'un yanında, suda bulunan diğer anyonları da giderebildiği belirtilmiştir. Benzer şekilde, MİEX® DOC reçine ile su içerisinde bulunan anyonlar giderilmesi sırasında karşılaşılan en önemli problem diğer reçinelerde de karşılaşılan; reçinenin iyon seçiciliğine, iyonların konsantrasyonuna ve aktivitelerine bağlı olarak iyonlar arasında rekabetin doğmasıdır. Dolayısıyla, DOM'ların ve diğer iyonların MİEX® DOC reçine ile eş zamanlı giderilmesi durumunda, giderim verimleri iyonların konsantrasyonlarına ve iyonlar arasındaki etkileşimlere bağlı olmaktadır.

1.2. Amaç

Bu çalışmanın temel amaçları:

- DYÜ oluşumuna neden olan organik maddelerin iyon değiştirici prosesi ile giderilmesinin araştırılması; kuvvetli bazik iyon değiştirici reçinelerin ve MİEX® DOC reçinenin giderim verimlerinin karşılaştırılması;
- Su kaynaklarında yüksek konsantrasyonda DOM ve yüksek konsantrasyonda anyonların bulunması durumunda, reçinelerin DOM türleri arasında ve DOM ile anyon arasında seçiciliğinin belirlenmesi, DOM ve anyon arasındaki rekabet derecesinin tespit edilmesi; ve
- MİEX® DOC ve diğer kuvvetli bazik iyon değiştirici reçinelerin, eş zamanlı DOM ve sülfat gideriminde etkinliğinin incelenmesi ve DOM ve sülfat giderim verimlerini arttırmak için MİEX® DOC ön arıtımı+koagülasyon konfigürasyon koşullarının araştırılması ve içme suyu arıtma tesisine adaptasyonun değerlendirilmesidir.

1.3. Kapsam

2007 yılında yaşanan ciddi kuraklık ve su sıkıntısı sonrasında, Kızılırmak Nehri'nin beslediği Kesikköprü Barajı içme suyu temini için Ankara Şehrine iletilmiştir. Kesikköprü Barajı'ndan alınan su diğer su kaynakları olan Kurtboğazi ve Çamlıdere Barajları'ndan gelen sular ile,

ihtiyaca göre farklı oranlarda karıştırılarak İvedik İçme Suyu Arıtma Tesisi'nde arıtıldıktan sonra şehir şebekesine verilmektedir. Su kalitesi açısından Kızılırmak suyu yüksek düzeylerde DOM ve sülfat içermektedir.

İyon değiştirme prosesi ile DOM ve sülfat giderimini, DOM ile diğer iyonlar arasındaki rekabeti incelemek amacı ile bu çalışmada; Ankara şehrine içme suyu temin edilen Çamlıdere ve Kesikköprü baraj suları ile araştırmalar yapılması planlanmaktadır. Ankara şehrine su sağlayan bu barajların DOM içerikleri, barajların konumu ve beslendikleri kaynaklar açısından DOM'ların türleri de farklılık göstermektedir. Su içinde bulunma oranlarına göre, DOM ve diğer anyonlar arasında reçinede tutunma rekabet dereceleri dolayısı ile giderim verimleri de farklı olacaktır. Literatürde yapılan çalışmalarda, iyon değiştirici reçinelerin sülfat, sülfid, bromür, arsenik tuzu ve bikarbonat iyonunu da giderebildiği bildirilmektedir. Ancak, suda alkalinitenin artması ile düşük konsantrasyonlardaki bromür iyonunun rekabet edemediği ve gideriminin ihmal edildiği belirtilmektedir. Benzer şekilde, sülfat iyonunun reçinedeki iyon seçiciliğinin bikarbonattan daha yüksek olması nedeni ile yapılan çalışmalarda, DOM ve sülfatın yüksek olması durumunda bikarbonat iyonunun da rekabet etkisinin önemsiz derecede olduğu vurgulanmaktadır. Kesikköprü Baraj gölü suyunun sülfat değeri oldukça yüksektir. Öte yandan Kesikköprü suyunda bulunan DOM'ların giderimi de benzer bir gereklilik olarak düşünülmektedir. Bu çerçevede, hem organik madde hem de sülfat giderimi söz konusu olmaktadır.

Bu çalışmada; İvedik İçme Suyu Arıtma Tesisi'ne gelen sularda bulunan organik maddelerin gideriminde iyon değiştirici prosesin uygulanabilirliği ve başta sülfat olmak üzere diğer iyonlar ile DOM arasındaki rekabet düzeylerinin ne olacağının araştırılması planlanmaktadır. Bu kapsamda çalışmanın 3 aşamada gerçekleştirilmesi planlanmaktadır.

İlk aşamada, Çamlıdere ve Kesikköprü barajlarından alınan su numuneleri üzerinde seçilmiş kuvvetli bazik anyon değiştirici reçineler (DOWEX® 11 ve MIEX® DOC) ile kinetik ve izoterm testler yapılacaktır. Bu testlerde, reçinelerin DOM giderim verimleri, doygunluk kapasiteleri ve doygunluğa ulaşma süreleri belirlenecektir. İkinci aşamada; reçineler ile sürekli proses uygulamasındaki performans belirlenmesi çalışmasına geçilecektir. Reçinelerin sürekli proses performanslarının değerlendirilmesi için, MIEX® DOC reçine ile çoklu-yükleme testleri; kinetik testlerine göre DOWEX® 11 reçineler ile ise sürekli kolon testleri yapılacaktır. MIEX® DOC reçinenin ve DOWEX® 11 reçinenin tedarik ve arıtım uygulama

şekillerinden dolayı, reçinelere çoklu-yükleme ya da kolon testlerinin uygulanması uygun görülmüştür. Çoklu-yükleme ve sürekli kolon testleri, seçilen 2 baraj suları üzerinde uygulanacak ve iyon değiştirici prosesin arıtma tesislerinde sürekli işletilmesi durumunu temsil edecektir. DOM ve diğer iyonlar arasındaki rekabet derecesi ve etkileşimler, bu testlerde tespit edilecektir. Yukarıda da belirtildiği gibi, çalışma kapsamına alınan su kaynaklarından Kesikköprü Baraj Gölü suyunda sülfat seviyesi oldukça yüksektir. Dolayısı ile bu çalışma kapsamında, iyon değiştirici reçinelerde yüksek konsantrasyonlardaki sülfat iyonunun DOM gideriminde rekabet etkisi çalışma kapsamında olacaktır. Çalışmanın üçüncü aşamasında ise; MİEX® DOC reçinenin İvedik Arıtma Tesisleri'nde mevcut koagülasyon prosesi ile iyon değişimi prosesinin birlikte uygulanması durumunda DOM ve diğer anyonların giderim (özellikle sülfat) verimleri incelenecektir. Dolayısı ile iyon değiştirici prosesin (MİEX® DOC reçinenin) mevcut arıtma tesisine adapte edilmesi ile Ankara Büyükşehir Belediye'sine arıtma suyu kalitesinin artırılabilmesi için alternatif arıtma prosesi sunulması imkanı tanınacaktır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Yüzeysel Sularda Doğal Organik Maddeler ve Özellikleri

Doğal sular; hidrolojik döngü sırasında hidrosfer, biyosfer ve jeosfer arasındaki etkileşimler sonucu, DOM'ları bünyesine katmaktadır. DOM farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere (yapısal, fonksiyonel, moleküler ağırlık, UV absorbans, florasans vb.) sahip heterojen organik bileşiklerin kompleks karışımıdır (Thurman, 1985). İçme suları, tipik olarak, 2-10 mg/L DOM içerir. Bu organiklerin sadece %30'u tanımlanmıştır (Bolto vd., 2004).

DOM'ların kompleks yapıları kesin olarak bilinmemekle birlikte, sucul DOM'lar karboksil, fenolik, karbonil, alkolik hidroksil ve metoksil fonksiyonel grupları içeren aromatik ve alifatik bileşenlerden oluşmaktadır (Liao vd., 1982; Wong vd., 2002). DOM'lar çözünmüş, kolloidal ve partikül halde olmak üzere yüzeysel ve yeraltı sularında doğal olarak bulunurlar. Organik maddelerin büyük bir kısmını oluşturan çözünmüş organik karbon (ÇOK), DOM'ların 0,45 µm membran filtreden geçebilen kısmı olarak tanımlanır (Malcolm, 1991; Gaffney vd., 1996) ve su kaynaklarında, dünya genelinde, 0,1 ile 11,5 mg/L (ort. 5,75 mg/L) arasında bulunmaktadır (Bolto vd., 2004). DOM bileşenleri, XAD reçine adsorpsiyonuna bağlı olarak hidrofobik ve hidrofilik olarak sınıflandırılmaktadır (Malcolm ve McCarthy, 1992).

DOM'ların sınıflandırılmasında bir diğer yaklaşım, ÇOK'un hümit ve hümit olmayan fraksiyon olmak üzere iki kısma ayrılmasıdır (Barrett vd., 2000; Hwang vd., 2000; Lehtonen vd., 2000). Hümit maddeler genel olarak, hümit asit, fulvik asit ve humin olmak üzere 3 fraksiyondan oluşmaktadır (Nikolaou ve Lekkas 2001; Rozenbaha vd., 2002). Hümit maddeler birkaç yüz ile 100.000 Da gibi oldukça geniş bir molekül ağırlık dağılımına sahiptirler (Thurman vd., 1982; Leenheer ve Croue, 2003). Hümit maddeler DOM'ların esas bileşenidir ve ÇOK'un yaklaşık olarak %50'sini oluşturur. ÇOK'un %30'unu hidrofilik asitler, geriye kalan %20'lik kısmını ise karbonhidratlar, karboksilik asitler, proteinler, amino asitler, DMA asitler, lipitler ve peptidler oluşturmaktadır (Sohn, 2000; Fan vd., 2001; Kitis, 2001; Nikolaou ve Lekkas 2001; Bolto vd., 2004).

2.2. Doğal Organik Maddelerin Önemi ve Etkileri

DOM'lar yüzeysel suların, gözenekli toprak sularının ve sığ yeraltı sularının konsantrasyon ve reaktivite açısından önemli bir parçasıdır. Ayrıca DOM'lar fotokimyasal reaksiyonların büyük çoğunda önemli rol oynarlar ve mikroorganizmalar için organik karbon kaynağıdır. DOM'ların reaktivitesi; moleküler ağırlık, aromatik yapı, elementsel birleşimler, fonksiyonel grup içerikleri gibi fotokimyasal özelliklere bağlıdır (Maurice vd., 2002).

DOM'ların yüzeysel sularda bulunması içme suyu arıtımında ve dağıtım şebekesinde pek çok probleme yol açmaktadır. Yüzeysel sularda bulunan DOM'lar içme sularında pek çok probleme sebep olurlar. DOM'lar koagülant ve oksidant ihtiyacını artırır. Sularda renk, tat ve koku problemlerine yol açmalarının yanı sıra arıtım sonrasında suda kalan organik bileşikler dağıtım sisteminde mikroorganizmalar için besi kaynağı olup suyun mikrobiyal kalitesini bozabilmekte, boru yüzeylerinde biyofilm oluşumuna neden olabilmektedir (Levy vd., 1986). Ayrıca iletim borularında korozyonun artması, anyon değiştirici reçineler ve membranlarda biyofilm oluşumu gibi problemlere de yol açmaktadır (Gregor vd., 1987). Bunun yanı sıra pek çok içme suyu arıtma tesisinde dezenfektan olarak kullanılan klor, sulardaki organik maddelerle reaksiyona girerek kanserojen olduklarından şüphelenilen dezenfeksiyon yan ürünlerinin (DYÜ) oluşumuna neden olmaktadır. Bu nedenle arıtım sırasında DOM'un giderimi büyük önem taşımaktadır (Rook, 1974; Krasner vd., 1989).

2.3. Dezenfeksiyon Yan Ürünleri

Yüzeysel sularda bulunan DOM'ların sebep olduğu en önemli problem, dezenfeksiyon sırasında bu bileşiklerin en yaygın olarak kullanılan dezenfektan olan klorla reaksiyona girerek kanserojen olduklarından şüphelenilen dezenfeksiyon yan ürünlerini (DYÜ) oluşturmalarıdır. Trihalometanlar (THM) ve haloasetik asitler (HAA) klorlanmış sularda ortaya çıkan iki önemli DYÜ grubudur. Ek olarak, halojenli ketonlar, aldehytler, asetonitriller ve nitrometanları da içine alan pek çok diğer halojenli organik yan ürünler oluşmaktadır. DYÜ'lerden birçoğu, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Örgütü (USEPA), Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Avrupa Birliği (EU) tarafından kanserojenik gruplar olarak sınıflandırılmakta ve içme suyunda en çok bulunma konsantrasyonları sınırlandırılmaktadır (USEPA, 1998, 2006; EEC, 1998; WHO, 2004). USEPA (1999a), ilk aşamada toplam

THM'nin 80 µg/L'ye, toplam HAA₅'nin 60 µg/L'ye ve ikinci aşamada toplam THM'nin 40 µg/L'ye, toplam HAA₅'nin 30 µg/L'ye indirilmesini öngörmektedir. Ayrıca, USEPA gelecekteki yasal düzenlemelerde, DYÜ'lerin tür bazında değerlendirilmesi ve bazı türlere yeni sınır değerlerin getirilmesi konularında çalışmalar yapmaktadır. Türler için yeni önerilen maksimum kirletici seviyesi hedefi; THM grubundan kloroform için 70 µg/L, HAA grubundan monokloro AA için 30 µg/L ve trikloro AA için 20 µg/L'dir (USEPA, 2003a). Türkiye'de ise, 17 Şubat 2005 tarihinde 25730 sayılı Resmi Gazete'de Sağlık Bakanlığı'nın yayınlamış olduğu "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik" te THM için sınır değer; 31 Aralık 2012 tarihine kadar 150 µg/L olarak belirlenmiştir. Bu tarihten itibaren 100 µg/L düşürülmesi planlanmaktadır (İTASHY, 2005). Ancak, HAA ve diğer DYÜ grupları için herhangi bir sınırlama bulunmamaktadır.

DYÜ'lerin oluşumu ve türleşmesi oldukça karmaşık olup, sudaki DOM'un özellikleri ve konsantrasyonu (çözünmüş organik karbon cinsinden (ÇOK)), su kalitesi parametreleri (pH ve inorganik maddeler özellikle bromür), klorlama koşulları (sıcaklık, klor dozu ve temas süresi), Br/ÇOK ve Br/Cl oranları gibi birçok parametreye bağlıdır (Symons vd., 1993; Singer vd., 1995; Krasner vd., 1996; Croue vd., 1999a; Chellam, 2000). Bunlar arasında DOM, DYÜ'lerin oluşumunda öncelikli, öncül parametre olarak tanımlanmaktadır (Rook, 1976; Stevens vd., 1976; Reckhow vd., 1990). THM ve HAA oluşumunda daha çok hidrofobik ve aromatik organiklerin reaktif öncüller olduğu kabul edilmesine rağmen, düşük moleküler ağırlıklı hidrofilik organikler de dezenfeksiyon sırasında önemli miktarda DYÜ oluşumuna yol açmaktadırlar (Croue vd., 1999b; Hwang vd., 2000; Bolto vd., 2002a; Kitis vd., 2002; van Leeuwen vd., 2002; Liang ve Singer, 2003; Bolto vd., 2004). Benzer sonuçlar Türkiye genelinde 29 baraj suyunda DYÜ oluşumlarının incelendiği çalışmada da gözlenmiştir. Bu çalışmada, THM ve HAA oluşum seviyeleri daha çok DMA ve hidrofobikçe ve aromatikçe zayıf organiklerin sebep olduğu gözlenmiştir (Ates vd., 2007).

DYÜ'lerin ilk keşfedildiğinden bu yana DYÜ'lerin oluşumunu, oluşum mekanizmaları daha iyi anlamak ve ÇOK, UV gibi daha kolay ölçülebilir parametrelerle ilişkilerini tespit etmek üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Özellikle, son yıllarda araştırmalar yeni jenerasyon DYÜ'ler (halonitrometanlar, iyodik asitler, iyodik-THM, brom bağlı karışık halojenler ve bromoamidler) üzerine yoğunlaşmıştır (Plewa vd., 2004; Richardson, 2005; Krasner vd., 2006). DYÜ'lerin oluşumunu kontrol altına almanın en etkili yolu, DYÜ'lerin oluşumuna neden olan organik maddelerin dezenfeksiyon prosesi öncesinde giderilmesidir.

2.4. İçme Sularından Doğal Organik Maddelerin Giderilmesi

Su kaynaklarında bulunan DOM'lar doğrudan veya dolaylı olarak çeşitli arıtma prosesleri (koagülasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değiştirme, membran filtrasyon vb.) ile sudan uzaklaştırılmaktadır. Ancak, bu proseslerin DOM'ları gidermede etkinliği, hedef su kaynağı içerisinde bulunan DOM'ların türlerine ve karakterizasyonlarına ve işletme koşullarına bağlı olmaktadır (Collins vd., 1985).

Konvansiyonel su arıtımında koagülasyon/flokülasyon prosesi DOM ve bulanıklık gidermede en yaygın olarak kullanılan procestir. Ancak, alum veya demir koagülasyonu ile su kalitesine ve arıtım koşullarına bağlı olarak sadece TOK'nun bir kısmı (%40-70) giderilebilmektedir (Croue vd., 1993; Owen vd., 1993; Humbert vd., 2007). Koagülasyon prosesi daha çok hidrofobik organik fraksiyonu oluşturan yüksek moleküler ağırlıklı (YMA) DOM'ları tercihli olarak uzaklaştırmaktadır (Krasner ve Amy, 1995; Harrington, 1997; White vd., 1997; Liang ve Singer, 2003; Boyer ve Singer, 2005). Dolayısı ile koagüle edilmiş su, düşük SUVA değerine sahip organik maddeler içermektedir. Koagülasyon prosesinin YMA DOM'ları tercihli uzaklaştırması ile THM ve HAA oluşma potansiyelinde de azalmalar beklenmektedir. Ancak, THM oluşum potansiyelinin azaltılması, HAA oluşum potansiyelinin azaltılması kadar etkili olmamaktadır (Liang ve Singer, 2003; Boyer ve Singer, 2005). YMA organikler, düşük molekül ağırlıklı (DMA) organiklere (özellikle MA<500 Da) göre daha kolay uzaklaştırılmaktadır. YMA DOM'ların (5000-10000 Da) kimyasal koagülasyon ile, DMA DOM'ların ise geniş yüzey alanı sağlaması açısından aktif karbon adsorpsiyon ile giderilmeleri daha uygun olmaktadır (McCreary ve Snoeyink, 1980). Ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membran prosesi ile DOM'lar yüksek verimde giderilmelerine rağmen, su içerisinde hidrofobik DOM'ların bulunması membranlarda tıkanmaya sebep olmakta, filtrasyon süresini ve membranın verimini etkilemektedir (Hong ve Elimelech, 1997). Doğal sularda bulunan DOM'un birçoğunun negatif yüklü karakteristiğinden dolayı anyon değiştirici reçineler kullanılarak DOM giderimi sağlanmaktadır. Anyon değiştirici prosesler, son yıllarda, DOM'ların giderimi için etkili alternatif proses olarak giderek ilgi kazanmaktadır (Fu ve Symons, 1990; Hongve vd., 1999; Croue vd., 1999b; Singer ve Bilyk, 2002; Bolto vd., 2002a, b, 2004; Tan vd., 2005; Humbert vd., 2005).

2.4.1. Koagülasyon

Flok oluşturan kimyasal bir reaktif, çökelemeyen katılarla birleştirmek ve yavaş çökelen askıda katıları hızlı çökeltmek için suya bu kimyasal reaktifin ilavesini içeren bir prosestir. İçme suyu arıtım sistemlerinde kimyasal koagülasyon DOM'ların gideriminde birçok ülkede kullanılan en önemli proseslerdendir. Büyük arıtma tesisleri için en ekonomik metotlardan birisi olduğundan dolayı bu prosesin geçerliliği hala devam etmektedir (Ratnaweera vd., 1999). Geleneksel artıma proseslerinde koagülasyon/flokülasyon ünitesinde DOM içeren suların giderimini sağlamak için inorganik koagülan olarak demir klorürü veya alüminyum sülfatı kullanırlar.

Koagülasyon prosesi daha çok hidrofobik organik fraksiyonu oluşturan yüksek moleküler ağırlıklı DOM'ları tercihli olarak uzaklaştırmaktadır (Harrington, 1997; Krasner ve Amy, 1995; Liang ve Singer, 2003; White vd., 1997; Boyer ve Singer, 2005). Dolayısı ile koagüle edilmiş su, düşük SUVA değerine sahip organik maddeler içermektedir. Koagülasyon prosesinin yüksek moleküler ağırlıklı DOM'ları tercihli uzaklaştırması ile trihalometan ve haloasetik asit oluşma potansiyelinde de azalmalar beklenmektedir. Ancak, trihalometan oluşum potansiyelinin azaltılması, haloasetik asit oluşum potansiyelinin azaltılması kadar etkili olmamaktadır (Liang ve Singer, 2003; Boyer ve Singer, 2005). Yüksek moleküler ağırlıklı organikler, düşük moleküler ağırlıklı organiklere (özellikle MA<500 Da) göre daha kolay uzaklaştırılmaktadır. yüksek moleküler ağırlıklı DOM'ların (5000-10000 Da) kimyasal koagülasyon ile düşük moleküler ağırlıklı DOM'ların ise geniş yüzey alanı sağlaması açısından aktif karbon adsorpsiyon ile giderilmeleri daha uygun olmaktadır (McCreary ve Snoeyink, 1980).

Organik bileşiklerin koagülasyonla gideriminde potansiyel önemi olan çökeltme, koagülasyon/flokülasyon, iyon değişimi, adsorpsiyon ve birlikte çökeltme gibi farklı mekanizmalar kullanılır. pH, koagülan türü ve dozu, organik maddelerin konsantrasyonu ve diğer işletme şartları hangi mekanizmaların hakim olacağını etkileyen faktörlerdendir (Randtke ve Jepsen, 1981). Nötralizasyon, yakalama ve adsorpsiyon DOM'ların giderim için tercih edilen en yaygın mekanizmalardır (USEPA, 2001).

Sinsabaugh vd. (1986) çalışmasında moleküler büyüklük, yük ve çözünme karakteristiklerinin ÇOK giderimini etkileyen önemli faktörlerden olduğunu belirtmiştir. Sinsabaugh ve Hoehn

(1984), metal iyon koagülanlarının yüksek molekül ağırlıklı organik bileşikler gidermede etkili olduğunu vurgulamıştır. Benzer bulgulara Knocke vd. (1986)'nin çalışmasında da rastlanır. Koagülasyona tabi tutulmuş su numunelerinde moleküler ağırlığı 10000 Da üzerinde önemli organik madde bakiyesine rastlanmamıştır. Ayrıca pH 5,5'te farklı organik bileşiklerin gideriminde demir sülfat ve alumun tercihi giderildiğini ortaya çıkarmışlardır. Demir sülfat, 1000 ila 10000 Da arasındaki moleküler ağırlığa sahip bileşiklerin gideriminde alumdan daha etkindir. Buna karşın, alum 1000 Da'dan düşük molekül ağırlığa sahip organik maddelerin gideriminde az etkilidir. Demir sülfat düşük molekül ağırlıklı türlerin gideriminde etkili değildir (Ateş, 2008).

Koagülasyonun etkisi pH'a ve koagülan dozuna bağlıdır. Yüksek koagülan dozlarda floklar için daha fazla metale veya kompleks formasyona ulaşılabilir. DOM'ların koagülasyonla giderimi için en etkili pH aralığı 5 ila 6'dır, yük nötralizasyonu düşük pH'larda daha etkilidir. Pratikte, optimum koagüla dozu çoğu yüzeysel su kaynakları için TOK konsantrasyonu ile belirlenir. Ayrıca arıtılacak sudaki TOK konsantrasyonu ve koagülanlar arasında önemli bir ilişki vardır. Bu ilişki, arıtılacak organik maddenin türüne, koagülan cinsine, çözelti şartlarına (pH, sertlik ve sıcaklık gibi) bağlıdır. Yani, TOK giderimi ve DYÜ öncülleri giderimi, pH düşürülerek ve/veya koagülan dozu artırılarak sağlanabilir (USEPA, 2001; O'Melia vd., 1999).

Literatür taramalarında; su arıtımında koagülasyon/flokülasyon prosesinde koagülan olarak alum, demir klorür ve poli-alüminyum klorür kullanıldığında ÇOK giderim veriminin %10-40 (Edzwald, 1993; Crozes vd., 1995; Croue vd., 1993; Owen vd., 1993; Weber ve Jodellah, 1985; Denet vd., 1995; Volk vd., 2000), %40-60 (Crozes vd., 1995; Denet vd., 1995; Volk vd., 2000) ve 20-40% (Volk vd., 2000) olduğunu belirtmişlerdir (Ateş, 2008). DOM'lar yüksek karboksilik asit özelliğine ve yüksek yük yoğunluğuna sahip olduğu için geleneksek arıtma yöntemleriyle giderilmeleri zordur (Collins vd., 1986). Yüksek molekül ağırlıklı hümitik asitlerin bulunduğu (5000-10000 Da) su kaynaklarına kimyasal koagülasyonun rahatlıkla uygulanabilir. Orta molekül ağırlıklı (1000-5000 Da) organik maddelerin bulunduğu su kaynaklarında adsorpsiyon uygulanabilir. Düşük moleküler ağırlıklı fülvik asitlerin bulunduğu hidrofilik sularda ise koagülasyon veya adsorpsiyon uygulanmaz (Amy vd., 1992; Chow vd., 1999; Matilinen vd., 2002).

2.4.2 Adsorpsiyon

Granüler aktif karbon, su kaynaklarından, evsel ve endüstriyel atıksulardan sentetik kimyasal organikleri gidermek için kullanılır. DOM'lar, GAK adsorbantı uygulamalarının performansını ve işletim ömrünü düşürürler (Smith vd., 1987; Summers vd., 1989; Carter vd., 1992; Carter ve Weber, 1994). Önemli etkileyen parametreler; çözeltinin heterojenliği, pH, karbon dozajı, çözeltideki katyonların konsantrasyonu ve türü, aktif karbonun hümkik maddelerle adsorpsiyonu için adsorban parça büyüklüklerinin sadece oranları değil kapasiteleridir. McCreary ve Snoeyink (1980) çalışmalarında, adsorpsiyonun kapasitesinin adsorbanın kaynağına bağlı olarak değiştiğini rapor etmişleridir. Lee vd. (Lee vd., 1981), moleküler ağırlık azaldıkça hümkik maddelerin alınma hızının ve adsorpsiyon kapasitesinin arttığını belirtmiştir. Diğer yandan hümkik maddelerin alma hızları karbonun partikül büyüklüğü ile ters orantılıdır (Ateş, 2008).

2.4.3. Membran Filtrasyon

Yaklaşık 30 yıldır içme suyu arıtımında membran filtrasyonu prosesi uygulanmasına rağmen esas uygulama alanları olan deniz suyu ve az tuzlu suların tuzsuzlaştırılması 20 yıldır uygulanmaktadır. Seksenli yılların sonundan beri membran prosesler, bulanıklığın, organiklerin, mikroorganizmaların ve DYÜ öncüllerinin gideriminde kullanılan etkili yöntemlerden biridir (Thorsen, 1999). Diğer geleneksel arıtma yöntemleri ile karşılaştırıldığında birçok avantajı vardır (Nakatsuka vd., 1996). Bunlar;

- ✓ Yüksek kalitede su sağlaması,
- ✓ Dezenfektan ihtiyacını azaltması,
- ✓ Az yer kaplaması,
- ✓ İşletiminin ve bakımının kolay olması,
- ✓ Daha az çamur oluşturmaması gibi özelliklerdir

Yüzeysel suların arıtımında kullanılan membran prosesleri; gözenek büyüklüklerine, ayırma mekanizmasına ve giderilen hedef maddeye göre dört gruba ayırmak mümkündür. Bunlar; mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmozdur. mikrofiltrasyon membranların por çapı yaklaşık 0,03-10 mikrondur, bulanıklığı giderir (partikülleri ve bakterileri) çözünmüş bileşikleri gidermez. ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyona göre uygulanan

basınç daha yüksektir, kısmen DOM'ları ve virüsleri giderir. nanofiltrasyon membranların por büyüklüğü 0.001 mikrondur ve uygulanan basınç daha yüksektir, DOM'ları ve sertliğin tamamını giderir ama nanofiltrasyon membranlar mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranlarla karşılaştırıldığında hiç de ekonomik değildir. Ters osmoz, deniz suyundan ve az tuzlu sulardan tuzların gideriminde kullanılır. Sadece suyun geçişine izin veren yarı geçirgen bir membran içerir ve sistem yüksek basınç altında çalışır. Sudan tüm inorganik kontaminantları, sentetik organikleri, DOM'ları etkin bir şekilde gidermektedir (Jacangelo vd., 1995; Lee ve Cho, 2004).

Ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membran prosesi ile DOM'lar yüksek verimde giderilmelerine rağmen, su içerisinde hidrofobik DOM'ların bulunması membranlarda tıkanmaya sebep olmakta, filtrasyon süresini ve membranın verimini etkilemektedir (Hong ve Elimelech, 1997).

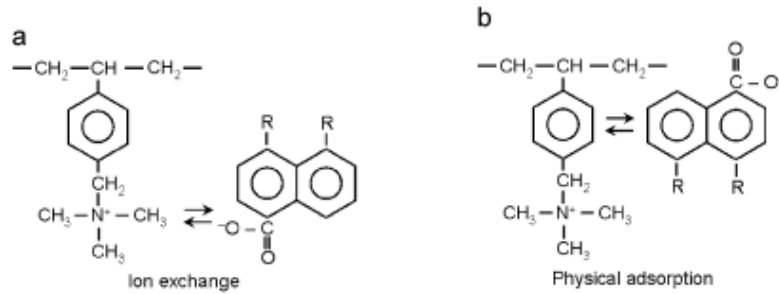
2.4.4. İyon Değişimi Prosesi ile DOM Giderimi

İyon değişimi prosesi, kilin iyon değiştirici özelliğinin keşfedildiği 1850'den 60 yıl sonra ilk defa su yumuşatmada kullanılarak ticari gelişimine yol açmıştır. İyon değiştirici reçineler genel olarak inorganik iyonların giderilmesinde kullanılmakta iken DOM'ların giderilmesinde ilk uygulanması 1970'li yılların sonlarına rastlamaktadır (Anderson ve Maier, 1979; Snoeyink, 1979; Kunin ve Suffet, 1980).

2.4.4.1. Anyon Değiştirici Reçinelerle DOM Giderimi

DOM'ların anyon değiştirici ile gideriminde, esas olarak, DOM'un, reçinedeki iyonik grup tarafından yakalandığı düşünülmektedir. Anyon değişim reçineleri genellikle çapraz bağlı polimerik matriksden oluşur ve pozitif yüklü üçüncül veya dördüncül amin gruplarının kovalent bağlarla reçineye tutturulması sonucu elde edilir (Fu ve Symons, 1990). Fonksiyonel grubu üzerinde klorür bağlı dördüncül amonyum olan anyon değiştirici reçinelerin geniş fraksiyon aralığına sahip DOM içeren suların arıtımında oldukça başarılı oldukları yapılan çalışmalarda gösterilmiştir (Fettig, 1999; Odegaard vd., 1999). Dolayısı ile, iyon değiştiriciler, ileri koagülasyon gibi konvansiyonel tekniklerle giderilemeyen, daha çok

hidrofilik ve iyonik formdaki DOM'ları giderme potansiyeline sahiptir (Bolto vd., 2002a). Diğer taraftan, iyon değıştiriciler organik maddelerin yanı sıra toplam DYÜ ve bromlu yan ürünlerin oluşumunda etkili olan brom iyonunun gideriminde de etkili olmaktadır (Singer ve Bilyk, 2002). Teorik olarak, iyon değıştirici reçinenin DOM'ları gidermesinde muhtemel iki mekanizma tanımlanmaktadır; (1) iyon değışimi: reçine fazından ve iyonların fonksiyonel iyonik gruplar arasındaki elektrostatik etkileşimlerinden (dördüncül amonyum iyon değıştirici grup ve karboksilik DOM yapısı) iyonlar arasındaki karşılıklı iyon yer değışimi, (2) fiziksel adsorpsiyon: DOM molekülünde bulunan iyonik olmayan (hidrofobik) yapı ile reçine polimer iskeleti (sitrin divinil benzen) arasındaki van der Waals etkileşimleridir. Bu mekanizmalar Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmektedir (Fu ve Symons, 1990; Li ve Sengupta, 2004).



Şekil 2.1. Organiklerin iyon değıştirici tarafından alınmasını gösteren muhtemel mekanizmalar:

a) iyon değışimi, b) fiziksel adsorpsiyon (Tan ve Kilduff, 2007).

Anyon değıştirici reçinelerin performansları reçinenin içsel özelliklerine (kuvvetli veya zayıf baz anyon değıştirici), gözeneklerin büyüklüğüne ve gözenek büyüklük dağılımına, su kalitesine (pH, iyonik güç, sertlik vb.) ve organik maddenin yapısına (moleküler ağırlığı, yük yoğunluğu, polarite) bağlı olmaktadır (Humbert vd., 2008). Ayrıca, orta moleküler ağırlıktaki organikler için reçinenin hidrofilik karakteri ve DMA sahip organiklerin uzaklaştırılması söz konusu olduğunda da reçinenin kapasitesi en önemli faktörler olmaktadır (Fu ve Symons, 1990). İyon değıştirici reçineler, düşük ve orta moleküler ağırlıktaki DOM'ları tercihli olarak uzaklaştırmaktadır (Croue vd., 1999b; Bolto vd., 2002a). Yapılan çalışmalarda, DOM giderimi için reçine seçiminde reçinenin su içeriğinin oldukça önemli olduğu belirtilmektedir. Yüksek su içeriğine sahip reçineler, büyük moleküllerin girmesine izin veren daha açık yapıya sahip olmalarından dolayı DOM gideriminde daha etkili olmaktadır (Gottlieb, 1996). Diğer taraftan, reçinedeki polar grubun dördüncül amonyum değıştirme yapısına yakın olması durumunda, kuvvetli bazik reçinelerin organik yükleme kapasiteleri açısından zayıf bazik

reçinelerden daha verimli oldukları belirtilmektedir (Bolto vd., 1999). Benzer şekilde, Croue ve diğerleri (1999b), özellikle asidik koşuldaki ÇOK gideriminde, kuvvetli bazik reçinenin (%70-77) zayıf bazik reçineden (~%42) daha iyi performans gösterdiği bildirmişlerdir.

Fu ve Symons'ın (1990), yaptıkları çalışmada, TOK değeri 6,5 mg/L ve ortalama moleküler ağırlığı değeri 1000 Da'dan düşük olan suda % 80 ve TOK değeri 9 mg/L ve moleküler ağırlık değeri 5000-10000 Da olan suda % 95 gibi yüksek organik madde giderim verimleri elde edildiği belirtilmiştir. Ayrıca, giderim veriminin reçine tipine ve organik maddenin yapısına kuvvetle bağlı olduğu vurgulanmıştır. Benzer şekilde, Bolto vd. (2002a) de anyon değiştirici reçinelerin küçük, polar ve yüksek yüklü bileşikleri tercihli giderildiklerini belirtmişlerdir. Ayrıca, farklı moleküler ağırlıklı DOM'ların mikro-kirleticilerin adsorplanmasında farklı rekabet etkisine ve DMA DOM'ların genellikle en büyük rekabete sahip olduğu belirtilmektedir (Kilduff ve Weber, 1994; Newcombe vd., 1997; Matsui vd., 1998). Dolayısı ile anyon değiştirici reçinelerin DMA DOM'lara kuvvetli eğilimleri DOM'ların aktif karbon üzerinde rekabetçi adsorpsiyonuna karşılık ümit vadeci alternatif bir arıtma prosesi olmasını sağlamaktadır (Humbert vd., 2008). Bolto vd. (2002b) yaptıkları çalışmada, farklı kaynaklardan ekstrakte edilen organik maddeler ile hazırladıkları sentetik su numunlerinde 19 farklı kuvvetli anyon değiştirici reçine ile DOM giderim (UV₂₅₄ giderimi) verimini karşılaştırmışlardır. Çalışmada, çok kısa zamanda (6-42 dakika) ulaştıkları denge fazında %59 ile 99 arasında giderim verimlerine ulaşmışlardır.

Anyon değiştirici reçinelerin su arıtımında kullanımı MİEX reçinenin geliştirilmesi ile yeniden ilgi kazanmıştır. MİEX'in poliakrilik, dördüncül amonyum fonksiyonel grup içeren makrogözenek yapısı MİEX'i diğer iyon değiştirici reçinelerden farklı kılmaktadır (Cadee vd., 2000; Humbert vd., 2005). Bu reçine Dünya'da son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Aşağıdaki bölümde bu uygulamalara ilişkin detaylı bilgi sunulmaktadır.

2.4.4.2. MİEX® DOC Reçine ile DOM Giderimi

MİEX® DOC reçine 2000'li yıllarda, su ve atıksudan özellikle DOM'ların giderilmesine amacı ile Avusturalya'da ORICA Watercare, South Australian Water Corporation ve CSIRO firması tarafından geliştirilmiştir. MİEX® DOC olarak adlandırılan reçine, makrogözenekli ve

poliakrilik yapıda ve manyetik çekirdeğe bağlanmış dördüncül amino aktif yapıya sahip kuvvetli bir bazik iyon değiştiricidir. Ortalama 150- 180 µm aralığında partikül çapına sahip olmasından dolayı diğer konvansiyonel reçinelere göre 2 ila 5 kat daha küçüktür. Küçük partikül haldeki MİEX[®] DOC reçine, daha geniş dış spesifik yüzey alanına ve taneciklerin yüzeyinde daha fazla aktif değişim bölgelerine sahip olduklarından, değişim kapasiteleri daha yüksektir ve adsorpsiyon kinetikleri daha hızlıdır. Bu da, ÇOK kinetik değişimlerine ve tıkanmaya karşı dirence olumlu yönde katkıda bulunmaktadır. MİEX[®] DOC reçinenin polimerik yapısında bulunan demir oksitler sayesinde reçine manyetik bir içerik kazanır. Böylece her bir reçine tanesi küçük bir mıknatıs gibi davranır ve karışımın durdurulmasıyla kolayca yığınlar oluşmaktadır (Slunjski vd., 2000a). Oluşan bu yığınlar reçinenin geri dönüşümünü kolaylaştırır ve rejenerasyon ünitelerinde rejenere edilerek yeniden kullanımları sağlanır.

MİEX[®] DOC reçinenin geliştirilmesinde esas alınan temel özellikler:

- a) Dördüncül amino fonksiyonel grubu içermesi (Bolto vd., 2002b; Singer ve Bilyk, 2002),
- b) Poliakrilik iskelet yapıya sahip olması (Symons vd., 1995; Singer ve Bilyk, 2002),
- c) Makrogözenekli reçinelerin sürekli proseslerde jel reçinelere göre daha uygun olması (Singer ve Bilyk, 2002),
- d) Reçinelerin yüksek iyon değiştirme kapasitesine ihtiyaç duyması (Brattebo vd., 1987),
- e) Küçük partikül büyüklüğüne sahip olan reçinelerin daha verimli olması (Meyers, 1995).

MİEX[®] DOC reçinenin, konvansiyonel arıtma sistemlerinde ön arıtım olarak kullanılmasının pek çok avantajı bulunmaktadır (Murray vd., 2000): MİEX[®] DOC reçine;

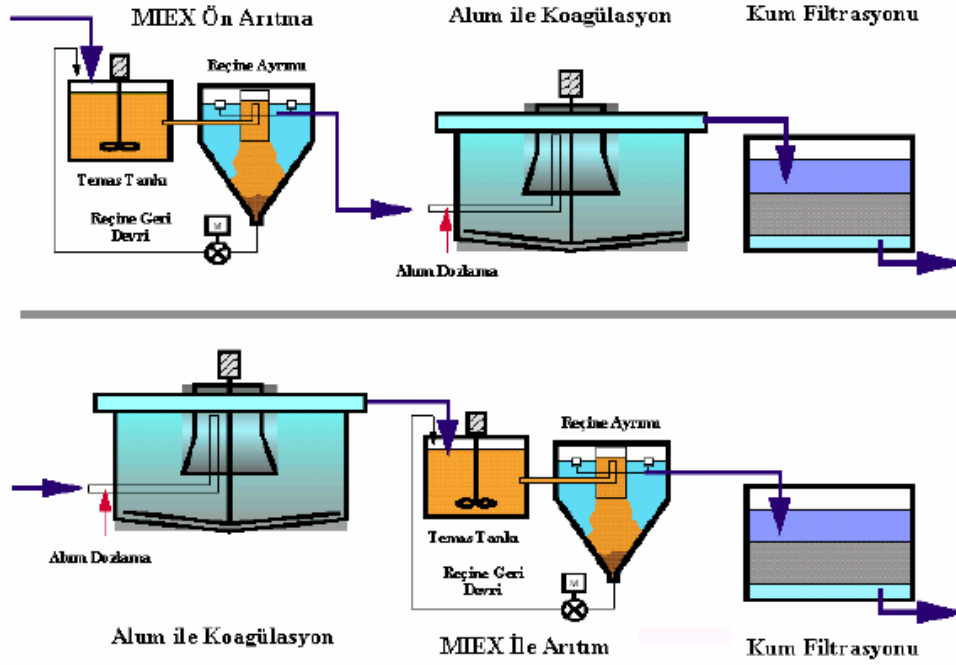
- Çıkış suyu kalitesini arttırmakta,
- THM oluşumunu azaltmakta,
- Koagülasyon prosesinde flok oluşumunu ve çökelmesini iyileştirmekte,
- Arıtma tesisinin kapasitesini arttırmakta,
- Konvansiyonel kimyasal (koagülan ve klor gibi) tüketimini azaltmakta,
- Sistemde oluşacak çamur miktarını azaltmakta,
- Çıkış suyunda alüminyum, demir ve mangan gibi metal kalıntıları azaltmakta,

- Dağıtım şebekesinde bakteriyel büyüme potansiyelini azaltmaktadır.

MIEX[®] DOC reçine, partikül büyüklüğüne bağlı olarak geniş dış yüzeye ve aktif iyon değiştirme alanına sahip olmasından dolayı, diğer iyon değiştirici reçinelere oranla yüksek iyon değişimi veya adsorpsiyon kinetiği sergilemektedir. Reçinenin rejenerasyonunda konsantre tuz çözeltisi (NaCl) kullanılmaktadır (Fu ve Symons, 1990). Reçine oldukça geniş pH aralığına tolerans gösterebildiğinden dolayı reçinenin hem asidik hem de bazik koşullarda rejenerasyonu yapılabilir. Asidik ortam rejenerasyonunda, mineral tıkanmaya sebep olan metal çökeltileri, alkali ortamda ise çözünürlüğü artan YMA organikler giderilmektedir (Slunjski vd., 2000a).

MIEX[®] DOC reçinenin kullanıldığı tesisler, diğer konvansiyonel iyon değişiminin uygulandığı tesislerden oldukça farklıdır. MIEX[®] DOC reçine sürekli akışlı tam karışimli reaktörde uygulanmaktadır (Slunjski vd., 2000b). Reçine sulu karışım halinde arıtılacak suya uygulanmaktadır. Reaktörde sıvı-katı karışımın tam olarak sağlanması amacıyla bir karıştırıcı yerleştirilmekte ve düşük karışım hızı (<5m/sn) ile karıştırılmaktadır (Slunjski vd., 2000a). Reaktör, ham su ve reçine olmak üzere iki adet giriş akımına sahiptir. ÇOK değişimi, reçine tam karışimli reaktörde askıda halde iken meydana gelmektedir (Slunjski vd., 2000b). Reaktördeki tipik MIEX[®] DOC reçine dozu ve temas süresi sırasıyla 10-20 mL/L ve 10-30 dakika arasındadır. Su ile temas sırasında, reçine yüzeyinde aktif alanlardaki klor iyonu ile negatif yüklü DOM bileşenleri yer değiştirmektedir (Budd vd., 2003). MIEX[®] DOC iyon değiştirici prosesi; su ile reçinenin teması, reçine ayırımı ve geri kazanımı ve reçine rejenerasyonu aşamalarından oluşmaktadır. Reçine teması ve reçine ayırımı proses içerisinde yer almaktadır. Reçine rejenerasyonu ise proses dışında gerçekleştirilmektedir. Ayırma tankında çökelen reçinenin küçük bir kısmı (%5-10) rejenerasyon için sürekli olarak rejenerasyon tankına alınır ve reçine temas tankına taze reçine (%5-10) eklenir. Reaktörde sabit reçine konsantrasyonu, eklenen %5-10'luk saf reçine ile kontrol edilmekte ve sistemdeki ÇOK giderim verimi dengede tutulmaktadır (Slunjski vd., 2000a; Budd vd., 2003). Şekil 2.2'de MIEX[®] DOC iyon değiştirici prosesi akım şeması gösterilmiştir.

MIEX[®] DOC reçine ile su karakteristiğine bağlı olarak, %30-70 arasında DOM giderimi sağlanmaktadır (Wert vd., 2005; Tan vd., 2005; Kim vd., 2005). Fearing vd. (2004), Araştırmacılar, su kaynağındaki ÇOK, SUVA ve organiklerin moleküler ağırlının yağışlı günlerde yükseldiğini ve MIEX[®] DOC reçine ile DOM gideriminin düştüğünü belirtmişlerdir.



Şekil 2.3. MIEX® DOC iyon değiştirici prosesinin içme suyu arıtma tesisi içindeki yeri.

MIEX® DOC iyon değiştirici prosesinin koagülasyon prosesi öncesinde ön arıtım olarak uygulanması durumunda, konvansiyonel sistemlere göre, aynı su için daha az koagülan ihtiyacı söz konusu olmaktadır (Fearing vd., 2004; Allpike vd., 2005; Boyer ve Singer, 2005). Fearing vd. (2004)'nin MIEX® DOC iyon değiştirici ön arıtımı + koagülasyon prosesi ile DOM ve UV giderimi konusunda yaptıkları çalışmada, demir sülfat dozu 14 mg/L'den 5 mg/L'ye düşürülmüş; DOM giderimi %75'den %100'e ve UV absorbans giderimi %90'dan %100'e ulaşmıştır. Diğer taraftan, MIEX® DOC reçinenin DOM giderimindeki etkinliği DOM'ların türüne ve bileşenine oldukça bağlı olmaktadır. Yapılan çalışmalarda, MIEX® DOC reçinenin yüksek SUVA (>3 L/mg DOM-m, spesifik UV absorbansı, UV/DOM) değerlerine sahip organik maddelerin gideriminde oldukça etkili olduğu, ayrıca hidrofilik yapıdaki organikleri de uzaklaştırdığı rapor edilmiştir (Johnson ve Singer, 2004; Boyer ve Singer, 2005). Bir başka çalışmada, YMA organikleri (MA= 45000 Da) ya da küçük nötral organikleri sudan uzaklaştıramadığı tespit edilmiştir (Fearing vd., 2004). Manyetik reçinenin farklı moleküler ağırlığa sahip organiklerin giderim etkinliği analizleri, hidrofobik hümik ve fulvik bileşikleri (MA=5000-7000 Da) reçinenin etkinliğinin zayıf olduğunu ortaya koymuştur (Allpike vd., 2005). Fakat, karboksilik grupları içeren küçük anyonik organik

bileşiklerin gideriminde iyi sonuçlar elde edilmiştir. Humbert vd. (2005) de benzer sonuçlar elde etmişler, moleküler ağırlığı 500-1500 Da arasındaki DOM'ların manyetik reçine ile verimli şekilde uzaklaştırıldığı sonucuna ulaşmışlardır. Tablo 2.1'de SUVA değerine bağlı olarak farklı oranlarda aromatik/alifatik yapıya sahip olan DOM'ların (ÇOK cinsinden) koagülasyon ve MIEX® DOC iyon değiştirici+koagülasyon prosesi ile literatürde şimdiye kadar yapılmış olan giderim çalışmalarından örnekler verilmektedir.

Tablodan da görüleceği üzere, organik maddenin karakteristiğine bağlı olarak farklı giderim verimleri elde edilmiştir. Diğer taraftan, aynı SUVA değerine sahip farklı su kaynaklarında ise aynı prosesler uygulanmasına rağmen DOM ve UV absorbans giderim verimleri farklılıklar arz etmektedir. Buradan da anlaşılabileceği üzere, koagülasyon ve MIEX® DOC iyon değiştirici+koagülasyon proseslerinin etkinliği su kaynaklarının karakterizasyonuna bağlı olarak su kaynağına özgü olmaktadır.

Tablo 2.1. Koagülasyon ve MIEX® DOC iyon değiştirici+koagülasyon proseslerinde ÇOK ve UV₂₅₄ Giderim verimlerinin karşılaştırılması

Su Kaynakları	Proses	SUVA (L/mg-m)	Kalan ÇOK (mg/L)	ÇOK Giderimi (%)	UV ₂₅₄ Giderimi (%)	Referans
Albert	Fe	5,78	3	75	90	Fearing vd., 2004
	MIEX+Fe		-	92,9	97	
Mount Pleasant	Alum	1,32	2,6	35	49	Drikas vd., 2003a
	MIEX+Alum		1,5	53	77	
Hope Valley	Alum	2,4	4,2	46	46	Drikas vd., 2003b
	MIEX+Alum		2,1	64	82	
Myponga	Alum	3,5	4,7	53	72	
	MIEX+Alum		2,4	76	90	
Mantee Co	Alum	4,5	5,3	50	78	Singer ve Bilyk, 2002
	MIEX+Alum		1,4	87	94	
Tampa	Alum	4,0	9,3	65	80	
	MIEX+Alum		2,9	86	96	
Durhan	Alum	3,5	3,1	39	76	
	MIEX+Alum		1,2	76	92	
MWD	Alum	3,0	2	29	41	
	MIEX+Alum		1,1	71	89	
Chesapeake	Alum	3,6-4,1	-	63	-	Delphos vd., 2001
	MIEX+Alum		-	80	-	
Olga	Fe	3,0	4,7	77	-	Bourke vd., 2001
	MIEX+Fe		3,9	81	-	

MIEX® DOC reçinenin kullanımı sadece DOM'ların giderilmesi ile sınırlı olmamakta, suda bulunan sülfat, sülfid, kromat, nitrat ve arsenat gibi diğer negatif yüklü iyonlar da giderilmektedir. MIEX® DOC reçinenin anyonları gidermede seçiciliği

perklorat>kromat>ÇOK>sülfat>nitrat>karbonat>hidroksit>fosfat>arsenat>bromat>nitrit>bromür>klorür>bikarbonat>florür olarak sıralanmaktadır (Technical Note). Bu anyonların giderim verimleri sudaki konsantrasyonlarına ve diğer anyonlarla olan rekabetine bağlıdır (Bourke, 2001; Chow vd., 2001; Hamm ve Bourke, 2001). DOM'lar ile inorganik iyonlar arasındaki rekabet, proses verimi ve sabit yatak davranışı üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır. DOM'ların heterojen yapılarından dolayı, bazı organik bileşikler daha çok tek değerlikli iyon gibi davranabilirken, diğer iyonlar, iyonlar arasındaki etkileşimlerden dolayı çok değerlikli iyonlar şeklinde davranabilmektedirler (Gottlieb, 1992). Fu ve Symons (1990), kesikli adsorpsiyon testlerinde, iyon değiştirici ile bikarbonat giderimi gözlenmediğini, bunun sebebinin de bikarbonat iyonunun rekabet derecesinin ihmal edilebilecek düzeyde olduğu yolundadır. Sülfat ise iyon değiştirme kolonunda, DOM ile rekabete girerek, DOM'un yerine geçmesine yol açmış, kırılma noktasında DOM değerlerinde dalgalanmalar gözlenmiştir. Croue vd. (1999b), makro-gözenekli güçlü bazik reçinenin hidrofobik asit DOM'ları gidermede bikarbonatın hiç rekabet etkisi göstermediğini rapor etmişlerdir. Diğer taraftan, hidrofilik asit ve hidrofobik asit bileşenlerin jel reçine ile gideriminde bu durum gözlenmemiştir. Singer ve Bilyk (2002), su içerisinde alkalinite arttıkça kuvvetli bazik reçinenin bromür uzaklaştırma veriminin düştüğünü belirtmişlerdir. Bunun sebebini, yüksek miktardaki bikarbonat iyonu karşısında düşük miktardaki bromür iyonunun iyon değiştirici alan için rekabet edemediğini şeklinde rapor edilmektedir. Benzer şekilde, MİEX® DOC reçinenin bikarbonat ve klorür iyonuna göre DOM'a daha çok eğilimi olduğu (Boyer ve Singer, 2008b), DOM varlığında reçinenin bromür ve nitrat giderim verimlerine etkisinin düşük olduğu gösterilmiştir (Boyer ve Singer, 2006; Tan ve Kilduff, 2007; Boyer ve Singer, 2008b). Boyer ve Singer (2008b), suda bulunan diğer inorganik iyonların MİEX® DOC reçine ile DOM gideriminde etkinliğini belirlemek için fulvik asit (DOM), bikarbonat ve sülfat içeren model su numuneleri üzerinde çalışmışlardır. Çalışma sonunda, MİEX® DOC reçinenin DOM, bikarbonat ve sülfatı farklı derecelerde giderdiğini tespit etmişlerdir. Bütün model su numuneleri bikarbonat ile tamponlandığı halde oldukça düşük bikarbonat giderimi gözlenmiştir. Bundan dolayı, bikarbonatın diğer iyonlarla rekabet etkisinin ihmal edilebilir olduğu vurgulamıştır. Humbert vd. (2005), bromür ve nitrat gideriminin reçine dozuna bağlı olduğunu ve uygulanan reçine dozu azaldıkça bromür ve nitrat gideriminin %65'ten %30'a düştüğünü nitratin da benzer eğilim gösterdiğini bildirmişlerdir. Tan ve Kilduff (2007), iyon değiştirici reçine tarafından DOM alımında entropinin eşlik ettiği sorpsiyonun önemli rol oynadığını ve düşük reçine dozlarında DOM bileşenleri arasında ve DOM ile yüksek sülfat arasındaki rekabetin önemli olduğunu belirtmişlerdir.

MIEX[®] DOC reçine ile şimdiye kadar yapılan çalışmalar, genel olarak, pilot ve tam ölçekli sistemlerde organik maddelerin giderimi üzerinde yoğunlaşmaktadır. Organik madde dışında diğer inorganik iyonların giderilmesi ve iyonlar arasındaki rekabetin belirlenmesi konusunda yapılan çalışmalarda, genel olarak, nitrat, bromür, klorür ve bikarbontın rekabet etkisinin çok düşük ya da ihmal edilebilecek seviyelerde olduğu belirtilmektedir. İyon değiştirici reçineler ile DOM gideriminde, özellikle yüksek konsantrasyonlardaki sülfatın rekabet etkisinin ise önemli olduğu vurgulanmaktadır. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda, sülfat konsantrasyonları, planlanan bu proje kapsamındaki su kaynaklarının sülfat konsantrasyonundan oldukça düşüktür. Tablo 2.2’de DOM ve sülfat giderimi konusunda literatürde bulunan çalışmaların özeti verilmiştir.

Tablo 2.2. Örnek çalışmalarda MIEX[®] DOC reçine ile DOM ve Sülfat giderimi

Su Kaynağı	DOM (mg/L)	SUVA (L/mg-m)	Sülfat (mg/L)	Alkalinite (mg CaCO ₃ /L)	DOM Giderimi (%)	Sülfat giderimi (%)	Referans
Kesikköprü Barajı	4,3	-	458-506	152	-	-	Planan bu çalışmada
Çamlıdere Barajı	3,8	-	22	124	-	-	
Villejean/Rennes arıtma tesisi, France	5,6-6,7	2,2-2,9	13-29	20-30	65-77	-	Humbert vd., 2005
New Port Richey, FL	1,9	5,6	18	200	58-70	-	Budd vd., 2005*
Charleston, SC	5,0	4,3	15	27	47-61	-	
Northern, CA	1,8	1,8	75	113	23-44	-	
Southern, SC	2,3	2,3	246	288		-	
Palmdale, CA	4,2	2,1	29-41	126	52-60	-	Fonseca vd., 2005*
Brown arıtma tesisi, Durham, NC	5,0-7,2	2,7-4,4	50-52	20-27	51-55	29-46	Boyer ve Singer, 2006
Tomhannock Reservoir, Troy, NY	3,3	2,1	10	39	-	-	Tan ve Kilduff, 2007
Myrtle Beach, SC	20,2	4,7	9	44	-	-	
Elmalı, İstanbul	4,3	5,1	45	30	72	13	Kitis vd., 2007
B.Çekmece, İstanbul	3,1	2,7	51	35	58	9	
Ömerli, İstanbul	2,6	3,9	23	35	54	24	
İkitelli, İstanbul	3,1	3,5	27	38	74	22	
Kağıthane, İstanbul	2,8	3,9	86	37	61	12	
Sülfat içeren sentetik su	-	-	6	24	-	>95	Boyer ve Singer, 2008b
Villejean/Rennes arıtma tesisi, France	5,6-6,7	2,2-2,9	13-29	20-30	>75	-	Humbert vd., 2008

* Belirtilen kaynaklar, Boyer ve Singer (2006)’den adapte edilmiştir.

2.5. İçme Suyunda Sülfat ve Etkileri

Çevrede zengin halde bulunan sülfat doğal olarak oluşur ve genellikle mineral tortu, toprak ve kayalardan ya da sülfür içeren yakıtların yakılmasından kaynaklanmaktadır. Deniz suyunda 2700 mg/L (Hitchcock, 1975) olan sülfat konsantrasyonu, tatlı sularda 3-30 mg/L arasında değişmektedir (Katz, 1977). ABD’de içme suyunda sülfat konsantrasyonunun 0 ile 1000 mg/L arasında değiştiği bildirilmektedir (Trembacowski, 1991). Batı Kanada’da yapılan bir araştırmada sülfat konsantrasyonunun, genel olarak, 1 ile 580 mg/L arasında değiştiği, ancak zaman zaman 3040 mg/L’ye kadar çıktığı tespit edilmiştir (USEPA, 2003b).

Sülfür insan vücudunda pek çok rol (amino asitlerin bir parçası olması gibi) oynamaktadır. Bazı sülfat bileşikleri, insanlara ve hayvanlara tedavi amacı ile verilmektedir. Örneğin, sodyum ve magnezyumun sülfat tuzları müshil olarak ve çinko tuzları kusturucu olarak verilmektedir. Bu tuzların suda çözünürlüklerinden dolayı müshil ve kusturucu etkilerine katkı sağlaması muhtemeldir. Şöyle ki, baryum ve kalsiyum sülfat tuzlarının suda çözünürlükleri düşük olduğundan, bu tuzların benzer etkilerine rastlanmamaktadır. Diğer sülfat tuzları, müshil veya kusturucu olarak her zaman kullanılmamasına rağmen, magnezyum sülfat tuzları hala müshil olarak kullanılmaktadır (Abernathy, 1999).

İçme suyunda doğal olarak bulunan ve ishale ilişkilendirilen sağlık etkilerinden dolayı, sülfat ile ilgili endişeler bulunmaktadır. Yüksek sülfat alınmasının potansiyel etkileri: 1) ishal, 2) sülfasyonda değişimler (hormon metabolizmasında, katekolaminlerde ve safra asitleri gibi) ve 3) kalsiyum ve magnezyum metabolizmasındaki değişikliklerin yol açtığı dışkı sıvısının artması (Morris, 1999). Abernathy (1999), yüksek miktarda sülfat içeren suların içilmesinin vücut serumundaki sülfat seviyesini bir miktar arttırdığını belirtmiştir. Vücut serumundaki bu artışın nedeninin, homoeostatik (kan basıncı, vücut sıcaklığı, asit-baz dengesi vb.) kontrol mekanizmalarından ve beslenme farklılıklarından dolayı olduğu düşünülmektedir. İshal dünya genelinde diğer hastalıklardan daha fazla insanı etkilemektedir. Parazit veya diğer enfeksiyonlardan kaynaklanan ishal ise, vücut sıvısının ve elektrolitlerin zamanla yenilenmesi durumunda, parazitler ve diğer patojenler birkaç gün içerisinde vücuttan atılacağı için hayati tehlike arz etmemektedir (Cassidy, 1999). İnsanların ve hayvanların sülfata kısa ve uzun vadeli maruz kalmaları sonucunda ortaya çıkan çeşitli etkileri araştırılmıştır. Sülfatın insanlar üzerinde toksik etkisini belirlemek için pek çok çalışma yapılmıştır. Chien vd. (1968), yüksek seviyede sülfat (630-1150 mg/L) içeren suya maruz kalan üç bebekte ishal rapor etmişlerdir.

Ancak, ishale yol açabilecek muhtemel diğer sebepler (yüksek çözünmüş maddelere sahip bebek mamaları ya da mikrobiyal patojen gibi) olabileceğinden doğrudan suyun sülfat içeriği ile ilişkilendirilememiştir. North Dakota’da yapılan bir araştırmada, 500-1500 mg/L sülfat içeren içme suyu kullanımında, müshil etkisinin gözlenmesinde küçük bir artış gözlenmiştir. Aynı çalışmada, sülfat içeriği 500 mg/L’den az olan su kullanımında halkın %21’inde müshil etkisine rastlanırken, sülfatın 500 ile 1500 mg/L olması durumunda bu oran %28’e ulaşmıştır (Abernathy, 1999). İshalin insanlar üzerindeki etkileri konusunda Cocchetto ve Levy (1981), tek dozluk 8 g sodyum sülfatın ishale sebep olduğunu belirtmişlerdir. Diğer taraftan, 8 g sodyum sülfatın saatlik aralıklarla 2 g’lık 4 doz halinde verilmesi durumunda ise ishal gözlenmemiştir. Aynı miktarda magnezyum sülfatın alınması durumunda ise, mide rahatsızlıklarından ishale kadar değişen etkiler tespit edilmiştir (Morris ve Levy, 1983). Bölünmüş dozlarda alınan sodyum sülfatın %60’ı vücut tarafından absorbe edilirken, magnezyum sülfatın sadece %35’i absorbe edilmiştir. Bu sonuçlar, sülfatın potansiyel etkilerinin tespit edilmesinde, hangi formda olmasının çok önemli olduğunu göstermiştir (Morris, 1999). Yüksek seviyede sülfata akut maruz kalan hayvanlar ve insanlarda müshil etkisi ve zaman zaman da ishal gözlendiği rapor edilmiştir. Ancak, uzun süreli çalışmalarda bu etkiler gözlenmemiş, bunun sebebini de vücudun sülfata aklımasyon sağlaması olarak açıklanmıştır. Diğer taraftan, yüksek seviyeli sülfat içeren su kullanımından sonra düşük seviyeli sülfat içeren su kullanımı sonrasında tekrar ishal etkisi tespit edilmiştir (USEPA, 2003b).

Genel olarak, yüksek seviyede sülfatın, normal sağlıklı yetişkinlerin ve bebeklerin bağırsaklarını etkilemediği belirtilmektedir. Ancak; normal mekanik, fiziksel ve biyokimyasal fonksiyonel bozukluklara sahip, belli ilaçları (diabet, hipertansiyon, yüksek kolesterol) kullanan yaşlı insanlar, bağırsak hastalıkları olan insanların ve turistik bölgelerdeki bebeklerin, yüksek sevide sülfata maruz kalmaları durumunda etkilendikleri rapor edilmektedir (Cassidy, 1999). Özellikle; turistler, avcılar, öğrenciler ve diğer geçici ziyaretçiler gibi geçiş bölgelerindeki insanlar, yüksek sülfat konsantrasyonundan en çok etkilenen insanlar olmaktadır (USEPA, 1999b).

İçme suyunda sülfat bulunması, organoleptik (tat, renk, koku ve his gibi duyuşsal algılar) su kalitesini etkilemektedir. Yapılan çalışmalarda, katılımcılardan 6 gün boyunca 0, 250, 500, 800, ve 1200 mg/L sülfat içeren su içmeleri istenmiş, sülfat konsantrasyonunun artmasına bağılı olarak, 3. günden itibaren tat ve kokuda farklılıklar hissedildiği rapor edilmiştir. Ayrıca,

katılımcılarda sülfat konsantrasyonuna bağlı olarak önemli bağırsak hareketlerinin gözlenmemesinin sebebinin, katılımcıların 1.günden 6.güne kadar su tüketimlerinde azalmadan dolayı olduğu anlaşılmıştır (USEPA, 1999b).

Halk sağlığı dışında, sülfatın diğer bir etkisi de arıtma tesislerinde ve dağıtım şebekesinde korozyona yol açmasıdır. Korozyon kontrolüne etki eden faktörler arasında; pH değişimi, klorür/sülfat oranı, organik konsantrasyonundaki değişim veya arıtılmış suyun alkalinitesindeki ciddi değişiklikler gösterilmektedir (Carlson vd. 2000). Havalandırma ünitelerinde oksijenin artması ve membran filtrasyonunun ardından dezenfektan eklenmesi ile sülfid sülfata oksitlenmekte ve suda sülfat konsantrasyonunu arttırmaktadır (USEPA, 2007). İleri koagülasyon proseslerinde ise; koagülan dozunun artması, anyonların (klorür veya sülfat) konsantrasyonlarının artmasına, dolayısı ile klorür/sülfat oranının değişmesine yol açmaktadır. Düşük klorür/sülfat oranının, korozyon hızını azalttığı belirtilmiştir. Klorür/sülfat oranının 0,58'den büyük olduğu durumlarda %64 sistemde kurşun salınımı tespit edilmiştir (Edwards vd. 1999; Carlson vd. 2000).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Su Kaynakları

DOM'ların iyon değıştirici reçine ile gideriminde, giderim verimi; organik maddenin miktarına, türüne ve su kaynağındaki diğeri iyonların varlığına ve miktarlarına bağıdır. Buradan yola çıkılarak Ankara şehrine su sağılayan Çamlıdere, Kurtboğazi ve Kesikköprü Barajları araştırma kapsamında seçilmiştir. Proje sürecinde Kurtboğazi Barajı'nda yeterli su miktarı bulunmadığından dolayı arıtma tesisine Kurtboğazi Barajı'ndan su alınmamıştır. Bundan dolayı, Ankara'nın su ihtiyacını karşılayan İvedik Arıtma Tesisi'ni besleyen Çamlıdere ve Kesikköprü Barajları'ndan su numuneleri alınmıştır. Ekim, Kasım ve Mart aylarında olmak üzere 3 farklı dönemde alınan numuneler 25 L'lik PE bidonlarda Erciyes Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm laboratuvarına getirilmiştir. Laboratuvara ulaşan numuneler 5 L'lik bidonlara boşaltılarak buzdolabında +4 °C'de muhafaza edilmiştir. Oda sıcaklığına getirilen ham su numunelerinin fizikokimyasal analizleri yapılmıştır. Fizikokimyasal karakterizasyon için pH, iletkenlik, toplam çözünmüş katı, ÇOK, sülfat, alkalinite, bulanıklık, 254 nm dalga boyunda UV absorbans analizleri yapılmıştır. Proje kapsamında kullanılan ve farklı dönemlerde alınan su numunelerinin fizikokimyasal karakterizasyonları deneysel prosedürlerin gerçekleştirilmesinden hemen önce tespit ve rapor içinde her bir testin sonuçlarının verildiğı tablolarda "Hamsu" karşılığında sunulmuştur. Deneysel prosedürler sonucunda elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde başlangıç değeri hamsu değeri baz alınmıştır.

ÇOK parametresi organik maddelerin miktarını belirlemede, 254 nm dalga boyunda UV absorbansı ise organik maddelerin aromatik/alifatik yapısının göstergesi olarak kullanılmaktadır. Farklı DOM'ların karakteristiklerini karşılaştırmak için 254 nm dalga boyunda UV absorbansının ÇOK'a orantılanması ile normalize edilmesi gerekmektedir. Normalize edilmiş olan bu değeri spesifik UV₂₅₄ absorbans (SUVA) olarak adlandırılmaktadır. SUVA, DOM'ların doymamış bağlarının ve/veya aromatik yapısının sayısal değeri (Kitiş, 2001; White vd., 1997; Edzwald ve van Benschoten, 1990).

3.2. Materyaller ve Kimyasallar

Bu çalışmada; MİEX[®] DOC (makro gözenekli, akrilik) reçinesi iyon değiştirici reçine olarak seçilerek, iyon değiştirici reçinelerin DOM giderim verimlerinin ve iyon rekabetinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Tablo 3.1’de bu reçinelerin özellikleri yer almaktadır.

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılacak olan reçineler ve özellikleri.

Reçine	Tipi	Yapısı	Partikül Büyüklüğü (µm)	Kapasitesi (meq/L)	Su içeriği (%)
MİEX [®] DOC	Makrogözenekli	Poliakrilik	150-180	-	-
DOWEX [®] 11	Jel	Polisitrin	550±50	1,3	48-58

MİEX[®] DOC reçinenin deneysel çalışmalarda kullanımlarından önce herhangi bir ön hazırlık ya da temizlik gereksinimine ihtiyaç duyulmamaktadır. Dolayısı ile deneysel çalışmalarda MİEX[®] DOC reçine doğrudan kullanılmıştır.

DOWEX[®] 11 reçinenin deneysel çalışmalardan önce kirleticilerden arındırılması için temizlenmesi gerekmektedir. Temizleme işlemi, takip eden prosedür ile gerçekleştirilmiştir. Reçineler 1 saat distile ve deiyonize su ile, 30 dakika metanol ile manyetik karıştırıcıda yıkanmıştır. Daha sonra kolona yerleştirilen reçinelerden ardışık olarak metanol, sodyum hidroksit (2N) ve hidroklorik asit (2N) 2 V/V hacminde ve 3 V/V-sa hızında geçirilmiştir. Her aşamanın arkasından reçine distile ve deiyonize su ile durulanmıştır. Son aşamada, %10’luk NaCl ve %2’lik NaOH içeren çözelti (3V/V) 3 V/V-sa hızında kolonlarından geçirilmiş ve en son distile ve deiyonize su ile durulanmıştır (Humbert vd., 2005; Boyer vd., 2008a). Temizlenmiş ve 60 °C’de 48 saat boyunca kurutulan reçineler deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

3.3. Deneysel Prosedür

3.3.1. Kinetik İzoterm Deneyler

Çalışmanın ilk aşamasında, her iki baraj sularında her bir reçinenin zamana bağlı performansların da izlendiği izoterm testleri yapılmıştır. Kuvvetli anyonik reçineler ile

MIEX[®] DOC reçinenin uygulama şekillerinin farklı olmasından ve MIEX reçinenin sulu çözelti halinde bulunmasından dolayı, kuvvetli anyonik reçinlerin ve MIEX reçinenin izoterm deneyleri farklı koşullarda gerçekleştirilmiştir. DOWEX[®] 11 reçine için oksik koşullarda, tam karışımlı kesikli reaktörler içinde değişken doz kesikli sistem deneyleri olarak yapılmıştır. MIEX[®] DOC reçine kullanılarak yapılan kesikli sistem deneylerinde Jar test prosedürü uygulanmıştır.

DOWEX[®] 11 reçinenin kinetik ve kesikli sistem testlerinde, numuneler, önce 0,45 µm gözenek çapına sahip polietersülfon (PES) membran filtrelerden süzölmüştür. İzoterm çalışmasında, ham su numunelerine 50-2000 mg/L arasında değişen dozlarda eklenen reçine 100 mL'lik kahverengi cam şişelerde, oda sıcaklığında (20±2°C) yatay şekilde 150 rpm hızında çalkalanmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda (Boyer ve Singer, 2008a), reçinenin doymuş faza ulaşması için iki günün yeterli olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada DOWEX[®] 11 reçinenin doymuş faza ulaşması için gereken gerçek süreyi tespit edebilmek amacı Çamlıdere Baraj suyu kullanılarak kinetik test yapılmıştır. Kinetik testlerde 50 ml'lik numune hacminde ve 500 mg/L reçine dozu içeren bir seri tam karışımlı reaktör kullanılmıştır. Reaktörler yatay şekilde orbital karıştırıcı ile 2, 4, 8, 24, 48, 72 ve 96 saat boyunca çalkalanmıştır. Her bir temas süresinin sonunda karıştırıcıdan alınan numuneler 0,45 µm gözenek boyutuna sahip PES filter ile süzölmüş, reçine numuneden ayrılmıştır. Daha sonra numunelerde pH, ÇOK ve UV₂₅₄ absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Kinetik test sonucuna göre (Bölüm 4.1.2'de sunulmuştur) reçinenin doymuş faza ulaşması için 72 saat gerekmektedir. Temas süresinin belirlenmesinden sonraki aşamada, değişken doz kesikli sistem deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kinetik testlere benzer şekilde yapılan kesikli sistem deneylerinde, 100 ml süzölmüş hamsu numunelerine 0, 50, 100, 200, 300, 500, 750, 1000, 1500 ve 2000 mg/L DOWEX[®] 11 reçine dozları kullanılmıştır. Reçineden organik sızıntısını kontrol etmek için 100 ml'lik ultra saf suya en yüksek doz olan 2000 mg/L reçine eklenmiş, diğer reaktörlerle birlikte orbital çalkalayıcıda 72 saat boyunca yatay şekilde çalkalanmıştır. Temas süresinin sonunda numuneler 0,45 µm gözenek boyutuna sahip PES filter ile süzölmüştür. Filtrelenen numunelerde, pH, ÇOK, UV absorbans, iletkenlik, TÇK, sülfat ve bikarbonat analizleri gerçekleştirilmiştir.

MIEX[®] DOC reçine izoterm testlerinde ise, her bir su kaynağından süzölmemiş 1 L'lik numuneler alınmış, numunelere farklı reçine konsantrasyonları dozlanmış ve flok-tester cihazında 150 rpm'de karıştırılmıştır. MIEX[®] DOC reçine dozları 5, 10, 15 ve 20 ml/L ve

karıştırma süresi 5, 10, 20 ve 30 dakika olarak seçilmiştir. Karıştırma süresi sonrasında reçinenin çökmesi için numune 5 dakika beklemeye bırakılmıştır. Her bir denemeden 100 ml numune alınmış ve 0,45 µm gözenek çapına sahip PES membran filtrelerden süzölmüştür. Filtrelenen numunelerde, pH, ÇOK, UV absorbans, iletkenlik, TÇK, sülfat ve bikarbonat analizleri gerçekleştirilmiştir.

Analiz sonuçlarına göre, özellikle, ÇOK ve sülfat giderim verimleri değerlendirilmiştir. Su kaynaklarında organik madde miktarı (ÇOK cinsinden) ve sülfat içeriği farklı olduğundan, ÇOK ve sülfat giderimine bağlı olarak, reçinelerin tercihlili organik madde ve sülfat giderimleri değerlendirilmiştir.

3.3.2. Reçinelerin Sürekli Proses Performansı

Çalışmanın ikinci aşamasında, kinetik testlerinden elde edilen sonuçlara göre, reçinelerin sürekli proseslerde kullanılması durumunda elde edilebilecek DOM ve sülfat giderimi değerlendirilecektir. Reçinelerin sürekli proses performanslarının değerlendirilmesi için, MİEX[®] DOC reçine ile çoklu-yükleme testleri; kinetik testlerine göre DOWEX[®] 11 reçine ile ise sürekli kolon testleri yapılmıştır. MİEX[®] DOC reçinenin ve DOWEX[®] 11 reçinenin tedarik ve arıtım uygulama şekillerinden dolayı, reçinelere çoklu-yükleme ya da kolon testlerinin uygulanması uygun görölmüştür.

MİEX[®] DOC reçinenin sürekli işletimini temsilen çoklu-yükleme testleri yapılmıştır. Çoklu-yükleme testlerinin amacı, reçine rejenerasyonu yapmadan bir seri ardışık flok-test denemeleri ile sürekli işletilen MİEX[®] DOC reçine prosesinin giderim performansını belirlemektir. Çoklu-yükleme testlerinde, reçinenin iyon seçiciliği ve DOM ile sülfat arasındaki etkileşimler ve rekabet derecesi tespit edilecektir. MİEX[®] DOC reçinesi, sürekli işletilen tesislerde 600–2000 yatak hacmi (BV, bed volume) değerleri arasında uygulanmıştır. Bunun anlamı her 1 mL reçinenin arıttığı 600 mL (600 BV) ve 2000 mL (2000 BV) sudur. Tesis istenilen yatak hacmine (reçineden geçirilen su hacmi/reçine hacmi) ulaştığında reçinede doygunluk meydana gelmiş ise reçine rejenerasyona tabi tutulmaktadır. Bu çalışmada, DOM ve sülfat eş zamanlı giderileceği için literatürde belirtilenden daha düşük yatak hacimlerine ulaşılacağı düşünülmektedir. Dolayısı ile, çoklu-yükleme deneylerinde uygulanacak yatak hacimleri 500, 800, 1000 ve 1500 BV olarak seçilmiştir. Yapılan kinetik

çalışmaları sonucunda her bir su kaynağı için elde edilmiş MİEX® DOC reçine dozu ve temas süresi, çoklu-yükleme deneylerinde reçine dozu ve temas süresi olarak uygulanmıştır. Su kaynaklarından alınan 1 L'lik numunelere belirlenen miktarda MİEX® DOC reçine dozlanmış ve yine belirlenen temas süresi boyunca flok-tester cihazında 150 rpm'de karıştırılmıştır. Karıştırma sonrasında reçinenin çökmesi için numune 5 dakika bekletilmiştir. Üst sudan alınan 100 mL numune PES filtreden süzildikten sonra pH, ÇOK, UV absorbans, iletkenlik, TÇK ve sülfat analizleri gerçekleştirilmiştir. Beherde 100 mL hacimde reçine kalacak şekilde üst su dikkatlice ayrılmıştır. Reçineden ayrılan su 500, 800, 1000 ve 1500 BV denemeleri için 4 ayrı kapta toplanmıştır. Beherde kalan 100 mL reçinenin üzerine 1 L olacak şekilde ham su eklenmiş ve bir önceki adımdaki prosedür uygulanmıştır. Belirlenen yatak hacimlerine ulaşmaya kadar aynı işlemlere devam edilmiştir. Seçilen yatak hacimlerine ulaşmak için; sırası ile 5 L (500 BV), 8 L (800 BV), 10 L (1000 BV) ve 15 L (1500 BV) su numunesi reçineden geçirilmiştir. Çoklu-yükleme testleri sonunda, ÇOK ve sülfat giderim verimleri baz alınarak reçinenin rejenerasyon yapılmadan kaç litre suyu artılabildiği elde edilmiştir. Bu işlemler için tüm adımlar Kesikköprü ve Çamlıdere kaynaklarında tekrarlanmıştır.

DOWEX® 11 reçinesi için, kinetik testlerinden elde edilen kapasiteye göre Kesikköprü Baraj suyu için 50 g. Çamlıdere Baraj suyu için 25 g. reçine kolonlara yerleştirilmiştir. Kesikköprü baraj suyunda sülfat konsantrasyonunun çok yüksek olması nedeni ile, reçinenin doygunluğa çok kısa sürede ulaşacak olmasından dolayı Çamlıdere Barajından daha yüksek miktarda reçine kullanılmıştır. Peristaltik pompa ile kolonlara süzölmüş ham su 5 ml/dk hızla beslemesi yapılmıştır. Reçineler doygun faza ulaşmaya kadar (Çamlıdere için 0-180 saat, Kesikköprü için 0-140 saat) arasında belli zamanlarda numune alınmıştır. Numunelerde, pH, ÇOK, UV absorbans, iletkenlik, TÇK, sülfat ve bikarbonat analizleri yapılmıştır.

DOM ve sülfat arasındaki rekabet ve reçinenin iyon seçiciliği, yukarıda verilen prosedürlerde olduğu gibi orijinal ham sulara çoklu-yükleme veya kolon testleri uygulanması ile değerlendirilecektir. Ancak, hem değişen konsantrasyonlarda ÇOK ve sülfat olacağı, hem de her bir baraj suyunda ÇOK miktarlarının yakın olmasına rağmen organik madde türleri farklı olacağı için sonuçların değerlendirmesi yeterli olmayacaktır. Bunun için her bir barajdan alınacak numuneler, sabit ÇOK/değişen sülfat konsantrasyonuna ayarlanmıştır. Sabit ÇOK/değişen sülfat denemeleri için numunelerin içerdiği ÇOK miktarı orijinal halinde tutulacak, değişen miktarlarda sülfat konsantrasyonu sağlamak için numunelere NaSO₄ ilave edilmiştir. 2008 yılında ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü'nün yaptığı analizler sonucunda

ortalama sülfat konsantrasyonları; Kesikköprü barajında 450 mg/L (ÇOK=4,3 mg/L), Çamlıdere barajında 22 mg/L (ÇOK=3,8 mg/L) ve Kurtboğazı barajında 20 mg/L (ÇOK=3,6 mg/L) olduğu belirtilmiştir. Bu durumda, Kesikköprü barajı için 391 (hamsu orijinal sülfat konsantrasyonu) 400, 450, 500, 550 ve 600 mg/L ve Çamlıdere barajı için 17 (hamsu orijinal sülfat konsantrasyonu), 50, 100, 150, 200 ve 300 mg/L sülfat konsantrasyonları seçilmiştir. Literatürdeki çalışmalarda, suda diğer iyonların yüksek konsantrasyonda bulunması durumunda bikarbonat ve nitrat iyonlarının rekabet etkilerinin ihmal edilebilecek seviyede olduğu belirtilmiştir. Bundan dolayı, sularının seyreltilmesinden dolayı su kompozisyonundaki değişikliklerin deneysel prosedürü çok ciddi etkilemeyeceği düşünülmektedir.

3.3.3. MİEX® DOC + Koagülasyon Deneyleri

Çalışmanın 3. aşamasında, konvansiyonel koagülasyon prosesi ile işletilen mevcut İvedik Arıtma Tesisi'ne iyon değişimi prosesinin adaptasyonu çalışmaları yapılmıştır. Bu aşamanın amacı, mevcut sisteme iyon değişimi prosesinin eklenmesi ile bu proseslerin ortak verimini (ÇOK, UV absorbans ve bulanıklık giderim verimi) ve koagülan ihtiyacına etkisini belirlemektir. Ayrıca, sisteme iyon değişimi prosesinin eklenmesi ile, DOM için zenginleştirilmiş koagülasyon işletimine gerek kalmayacağından ihtiyaç olan koagülan dozu azalacağı gibi, koagülasyon prosesi nedeniyle ortaya çıkacak olan kimyasal çamur miktarı azacak ve çamur arıtma maliyetinde de düşme olacaktır. Mevcut tesiste; Kesikköprü, Çamlıdere ve Kurtboğazı barajlarından alınan sular değişik oranlarda karıştırılarak arıtılmaktadır. Koagülasyon+iyon değişimi proseslerinde en iyi DOM giderim verimleri belirlenecektir. Her iki çalışmanın sonunda yalnız koagülasyon ve koagülasyon+iyon değişimi prosesleri arasında koagülan dozu ihtiyacının değişimi ve çamur oluşumu değerlendirilmiştir. İlk adımda; Kesikköprü ve Çamlıdere barajlarından alınan su numuneleri kullanılarak değişen koagülan dozlarında (20, 50, 75, 100 ve 150 mg/L) ve hamsu pH değerlerinde (7,8-8,2) alum koagülasyonu denemeleri yapılacaktır. Su numunelerinin pH'sını koagülasyon sürecinde kontrol altında tutmak için fosfat tampon çözelti eklenmiştir. Denemelerde, alınan 1 L'lik su numunelerine belirlenen konsantrasyonlarda alum dozlanmış ve optimum koagülan dozu tespit edilmiştir. Koagülasyon sürecinde, koagülasyon için 150 rpm'de 1 dakika hızlı karıştırma ve flokülasyon için 35 rpm'de 25 dakika karıştırma uygulanmıştır. Karıştırma süresi sonunda, numuneler 30 dakika çökmeye bırakılmıştır. Çökme sonrasında

numunelerin üst suyunda pH, bulanıklık, sülfat, iletkenlik ve TÇK analizleri yapılmıştır. Ayrıca, numunelerin üst suyundan alınan örnekler PES filtreden süzöldükten sonra numunelerde ÇOK, UV absorbands, sülfat ve bulanıklık analizleri yapılmıştır.

Deneysel prosedürlerin tamamı iki paralel halinde yürütölmüş, analizler 2 tekrar olarak gerçekleştirilmiştir. Proje raporunda verilen sonuçlar paralel analizlerin ortalamaları olarak verilmiştir. Projenin amaçlarına ulaşabilmek için proje kapsamında yer alan her bir aşama için uygulanmış deneysel yaklaşımlar Tablo 3.2’de verilmektedir.

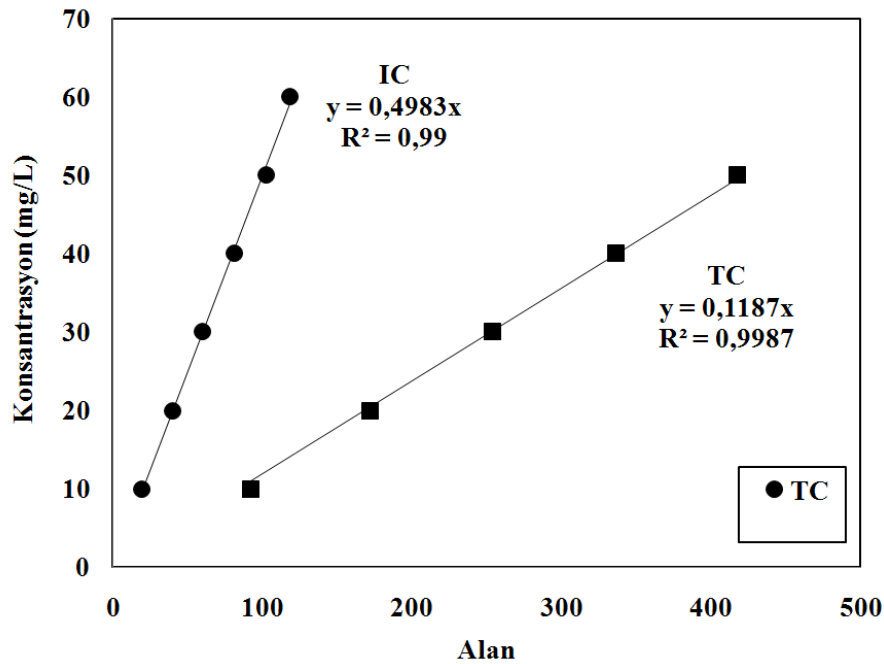
Tablo 3.2. Proje kapsamında uygulanacak deneysel yaklaşımlar.

	Uygulamalar	Hedeflenen Amaç
1. Aşama	MIEX® DOC reçine kinetik deneyleri Kesikköprü ve Çamlıdere Barajları ● MIEX® DOC reçine dozu: 5-20 ml reçine/L ● Bekleme süresi: 5-30 dk ● pH, ÇOK, UV₂₅₄ absorbansı, iletkenlik, toplam çözünmüş katı, sülfat Sabit DOM/değişen sülfat konsantrasyonu ● Kesikköprü barajı Sülfat = 391, 400, 450 ve 500, 550 ve 600 mg/L ● Çamlıdere barajı Sülfat = 17, 50, 100, 150, 200, 300 mg/L Hedef: ÇOK ve sülfat giderimi DOWEX® 11 reçine kinetik deneyleri Kesikköprü ve Çamlıdere Barajları ● Reçine dozu: 50-2000 mg reçine/L ● Bekleme süresi: 72 sa ● pH, ÇOK, UV₂₅₄ absorbansı, iletkenlik, toplam çözünmüş katı, sülfat	DOM ve sülfat giderimi ✓ Reçine konsantrasyonunun etkisi ✓ Temas süresinin etkisi ✓ Sülfat konsantrasyonunun DOM giderimine etkisi
2. Aşama	MIEX® DOC reçine sürekli sistem deneyleri Kesikköprü ve Çamlıdere Barajları ● MIEX® DOC reçine dozu: 10 ml reçine/L ● Temas süresi: 20 dk ● Yatak hacmi: 500, 800, 1000 ve 1500 BV Hedef: ÇOK ve sülfat giderimi DOWEX® 11 reçine kinetik deneyleri Kesikköprü ve Çamlıdere Barajları ● Kapasite: ● İşletim süresi: 104 sa ● pH, ÇOK, UV₂₅₄ absorbansı, iletkenlik, toplam çözünmüş katı, sülfat	✓ MIEX® DOC reçinenin kapasitesinin belirlenmesi ✓ DOM ve sülfat giderim verimlerinin belirlenmesi
3. Aşama	MIEX® DOC iyon değiştirici ön arıtım deneyleri MIEX® DOC+ koagülasyon Kesikköprü ve Çamlıdere barajları ● MIEX® DOC reçine (10 ml reçine/L) ● Alum dozu: 20-100 mg/L ● pH, bulanıklık, iletkenlik, TÇK, sülfat, ÇOK, UV₂₅₄ absorbansı, Hedef: ÇOK ve sülfat giderimi	MIEX® DOC iyon değiştirici ön arıtımın: ✓ Koagülasyon prosesinin DOM ve sülfat giderim verimine etkisi ✓ Koagülan ihtiyacının azaltılması

3.4. Analitik Metotlar

3.4.1. ÇOK Analizi

ÇOK analizleri SM 5310 B metoduna göre TOC Analyzer (TOC-VCPN, Shimadzu) cihazıyla yapılmıştır. TOC cihazına bağlı olan otoörnekleyiciye konulan numunelerde toplam karbon (TC) ve inorganik karbon (IC) analizleri cihaz tarafından otomatik olarak analiz edilmektedir. ÇOK sonuçları ise ölçülen iki değer arasındaki farkın alınması ile belirlenmektedir. ÇOK analizleri 0,45 µm PES membran filtreden süzölmüş numunelerde gerçekleştirilmiştir. Numunelerin TC ve IC analizleri 3 tekrar ile yapılmış ve bu değerlerin ortalamaları alınarak ÇOK verileri elde edilmiştir. Analizlerden önce TC ve IC analizleri için kalibrasyon eğrileri hazırlanmış (Şekil 3.1) ve cihaza tanıtımı yapılmıştır.



Şekil 3.1. ÇOK analizleri için kullanılan TC ve IC kalibrasyon eğrileri.

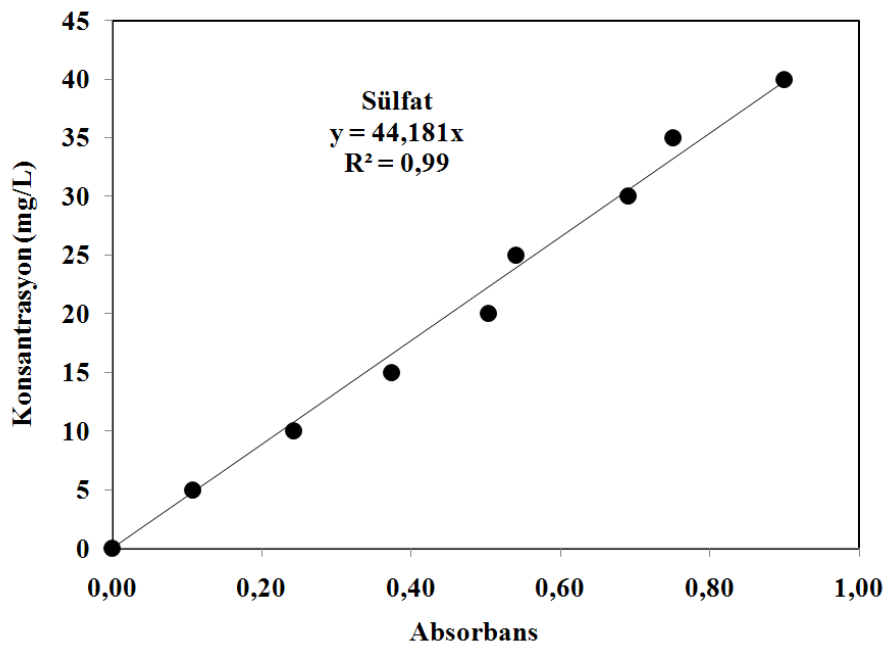
3.4.2. UV254 Absorbans Analizi

Su numunelerinin UV absorbansları, UV-visible spektrofotometre (HACH LANGE DR 5000) ile SM 5910 B yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Numunelerin UV₂₅₄ absorbansı 1x1

cm'lik quartz küvetlerde ve 254 nm dalgaboyunda gerçekleştirilmiştir. Her bir numunenin UV_{254} absorbansı 2 paralel halinde ölçülmüş ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır. Her ölçüm öncesi ve sonrasında quartz küvetler ultrasafsu ile yıkanarak, küvetlerde numune girişimi engellenmiştir.

3.4.3. Sülfat Analizleri

Sülfat analizleri SM 4500 SO_4^{2-} E metodu kullanılarak HACH ODYSSEY spektrofotometrede yapılmıştır. Su numunelerinden 25 ml numune alınmış, içerisine sülfat kiti (SulfaVer 4 Sulfate Reagent Cat No: 12065-99) ilave edilmiş ve 3 dakika karıştırılmıştır. Elde edilen numuneden 10 ml alınarak spektrofotometrenin küvetine konulmuştur. Numuneler 480 nm dalgaboyunda cihaz içinde kayıtlı bulunan kalibrasyon eğrisine göre doğrudan konsantrasyon okuma ile analizleri gerçekleştirilmiştir. Standart metotlarda belirtilen tavsiye üzerine, kalibrasyon eğrisi analizlerin hassasiyeti açısından 0-40 mg/L arasında sülfat konsantrasyonu için hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrisi dışında olan sülfat konsantrasyonuna sahip su numuneleri yeterli oranda seyreltilerek analizi yapılmıştır. Her ölçüm iki kere tekrarlanıp ortalamaları alınmıştır. Küvetler her ölçüm sonrasında ultrasaf su ile yıkanmıştır. Şekil 3.2'de sülfat analizi için hazırlanmış olan kalibrasyon eğrisi verilmiştir.



Şekil 3.2. Sülfat analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.

3.4.4. Bulanıklık Analizleri

Bulanıklık analizleri SM 2130 B yöntemine göre HACH 2100N model turbidimetre kullanılarak yapılmıştır.

3.4.5. İletkenlik ve Toplam Çözünmüş Katı Analizleri

İletkenlik ve TÇK analizleri HACH marka iletkenlik ölçer ile SM 2510 B ölçüm yöntemi kullanılarak ölçülmüştür.

3.4.6. pH Analizleri

Su numunelerinin pH'ı HACH marka pH metre ile SM 4500-H⁺ yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. pH metre oda sıcaklığında pH 4, 7 ve 10 kalibrasyon standartlarına göre ayarlanarak kalibrasyonu yapılmıştır.

3.4.7. Alkalinite Analizleri

Alkalinite; SM 2320 B yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Erlene konulan 25 ml numunenin üzerine 2-3 damla fenolftalein eklenmiş, pembe renk gözlenmesi durumunda 0,02 N'lik H₂SO₄ ile renk kaybolana kadar titrasyon yapılmıştır. Fenolftalein eklenmesi renk değişimi gözlenmediği durumda numunenin üzerine 2-3 damla metil orange eklenip çalkalanmıştır. 0,02 N'lik H₂SO₄ çözeltisinden eklenerek renk değişiminin sarı-turuncudan kırmızı-turuncuya geçtiği anda ölçüm sonuçlanmıştır.

Analizlerde kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır. Stok çözeltilerin hazırlanması ve seyreltmeler için ultrasafsu kullanılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. Kinetik Deneyler

4.1.1. MİEX[®] DOC Reçine Testleri

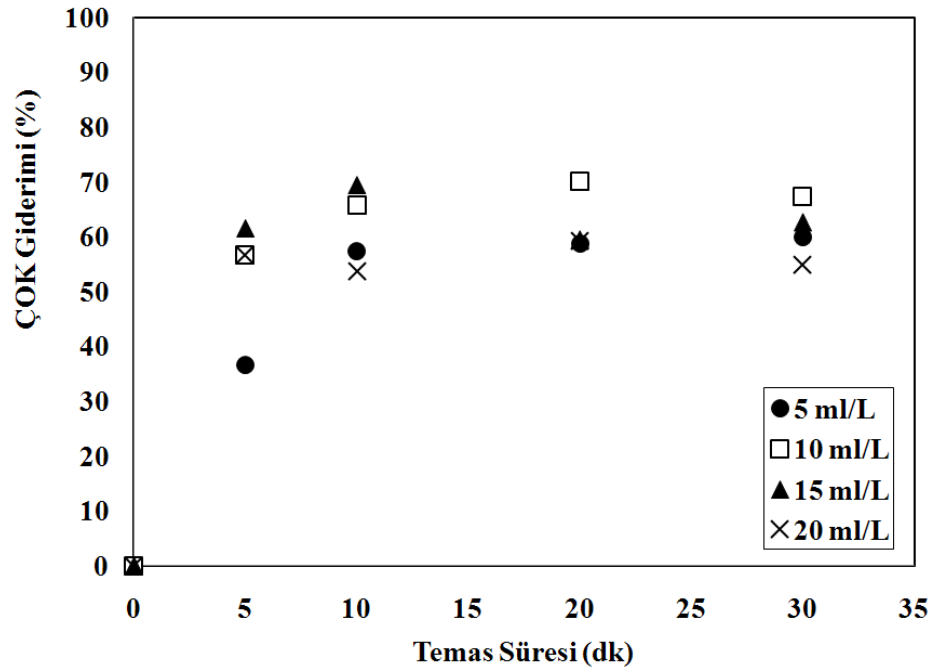
Çamlıdere ve Kesikköprü Barajları'ndan alınan su numunelerine kinetik deneyler uygulanarak bu numunelerin ÇOK giderimleri için optimum reçine dozu ve optimum temas süresi belirlenmiştir. Her iki baraj numunesine de farklı MİEX[®] DOC reçine dozları (5, 10, 15, 20 ml/L) ve farklı temas süreleri (5, 10, 20, 30 dk.) uygulanmıştır.

Çamlıdere Baraj suyu numunelerinin fizikokimyasal özellikleri ve kinetik deneylerden elde edilen deney sonuçları Tablo 4.1'de verilmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi, Çamlıdere su numunesi kullanılarak elde edilen kineitik testler sonucunda, giriş ÇOK değeri 5,92 mg/L'den 10 ml/L MİEX[®] DOC reçine dozunda 20 dk sonrasında 1,76 mg/L'ye düşürülmüştür. Hamsuda bulunan ve aromatik organikleri temsil eden 254 nm dalga boyunda UV absorbansı veren organikler ise aynı doz ve bekleme süresinde 0,094'ten 0,006'ya düşürülmüştür. MİEX[®] DOC reçine dozu ve bekleme süresi arttıkça ÇOK ve UV₂₅₄ değerlerinde artma görülmektedir. Reçine dozunun ve bekleme süresinin artması ile reçineden tutulan organikler su ve reçine arasında denge fazına ulaşma eğilimi ile reçineden tekrar su kütlesine salınım gösterme eğiliminde olmaktadır.

Tablo 4.1. Çamlıdere Barajı suyunda MİEX® DOC reçine ile elde edilen kinetik test sonuçları.

MIEX Dozu (ml/L)	Temas Süresi (dk)	pH	UV₂₅₄	ÇOK (mg/L)	SUVA₂₅₄ (L/mg-m)	Sülfat (mg/L)	TÇK (mg/L)	İletkenlik (µS/cm)	Alkalinite (mg CaCO₃/L)	Bikarbonat (mg/L)
Hamsu	0	8,0	0,094	5,92	1,6	17	116	231	95	116
5	5	7,5	0,025	3,75	0,7	1	112	224	61	75
	10	7,4	0,013	2,53	0,5	1	113	226	61	74
	20	7,4	0,006	2,44	0,3	1	114	227	62	75
	30	7,5	0,005	2,37	0,2	1	115	230	62	76
10	5	7,3	0,010	2,57	0,4	1	117	234	52	64
	10	7,2	0,007	2,02	0,4	1	118	236	54	65
	20	7,2	0,006	1,76	0,3	1	118	236	53	64
	30	7,2	0,006	1,93	0,3	1	119	237	54	66
15	5	7,2	0,010	2,28	0,4	1	119	239	52	63
	10	7,3	0,009	1,81	0,4	1	120	240	50	61
	20	7,2	0,008	2,40	0,3	1	121	241	51	62
	30	7,1	0,009	2,21	0,4	1	121	241	50	61
20	5	7,1	0,012	2,56	0,5	1	121	242	46	56
	10	7,1	0,011	2,74	0,4	1	122	244	46	56
	20	7,2	0,010	2,41	0,4	1	122	244	43	53
	30	7,2	0,010	2,67	0,4	1	122	245	43	53

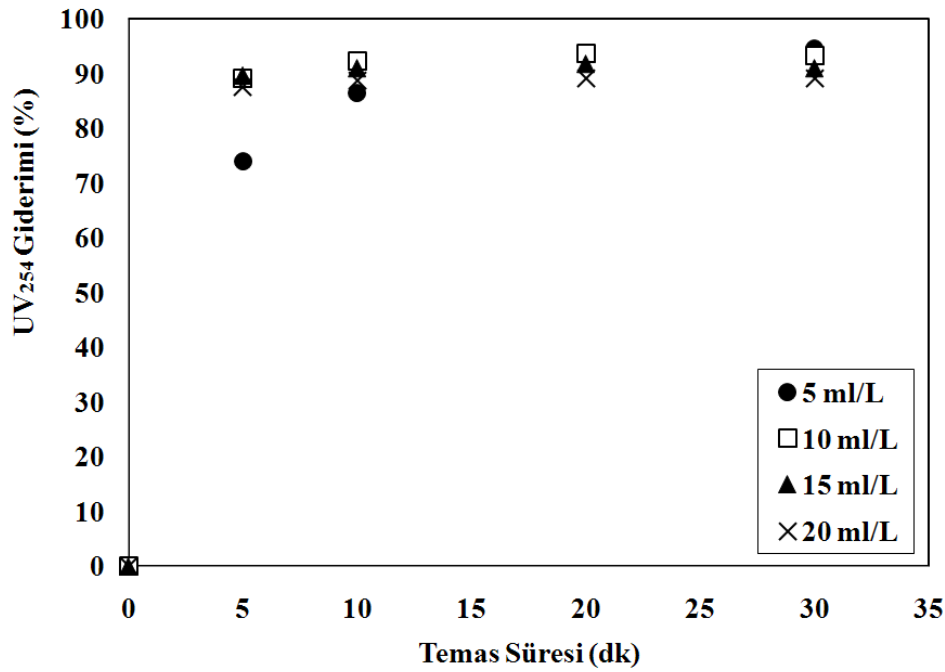
Şekil 4.1 ve 4.2’de Çamlıdere Baraj suyunda farklı MIEX[®] DOC dozlarında ve farklı bekleme sürelerinde ÇOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri verilmektedir. Şekilden de anlaşıldığı üzere, farklı dozlarda ve farklı bekleme sürelerinde MIEX[®] DOC reçine kullanımı ile Çamlıdere su numunesinden %37-70 arasında ÇOK giderim verimi elde edilmiştir. Bekleme süresinin etkisine bakıldığı zaman, 20. dakikadan itibaren her bir doz için ÇOK giderim veriminde ciddi bir değişiklik gözlenmemiştir. Yine benzer şekilde, 10ml/L MIEX[®] DOC reçine dozundan daha yüksek dozlarda da giderim veriminde kayda değer bir farklılık elde edilmemiştir. Dolayısı ile Çamlıdere Baraj suyunun MIEX[®] DOC reçine ile ÇOK gideriminde 10 ml/L MIEX[®] DOC reçine dozu ve 20 dk. bekleme süresi yeterli olmaktadır. Çalışmanın devamında, 2. Aşaması’nda sürekli sistem MIEX[®] DOC reçinenin işletilmesinde ve sülfat etkisinin belirlenmesi çalışmalarında 10 ml/L doz uygulanmıştır.



Şekil 4.1. Çamlıdere Baraj suyunda farklı reçine dozlarında temas süresine bağlı olarak ÇOK giderim verimleri.

Suda bulunan ve 254 nm dalga boyunda UV₂₅₄ absorbansı veren organikler MIEX[®] DOC reçine ile %74-95 arasında giderilmiştir. Daha açık olarak, UV₂₅₄ absorbansı veren

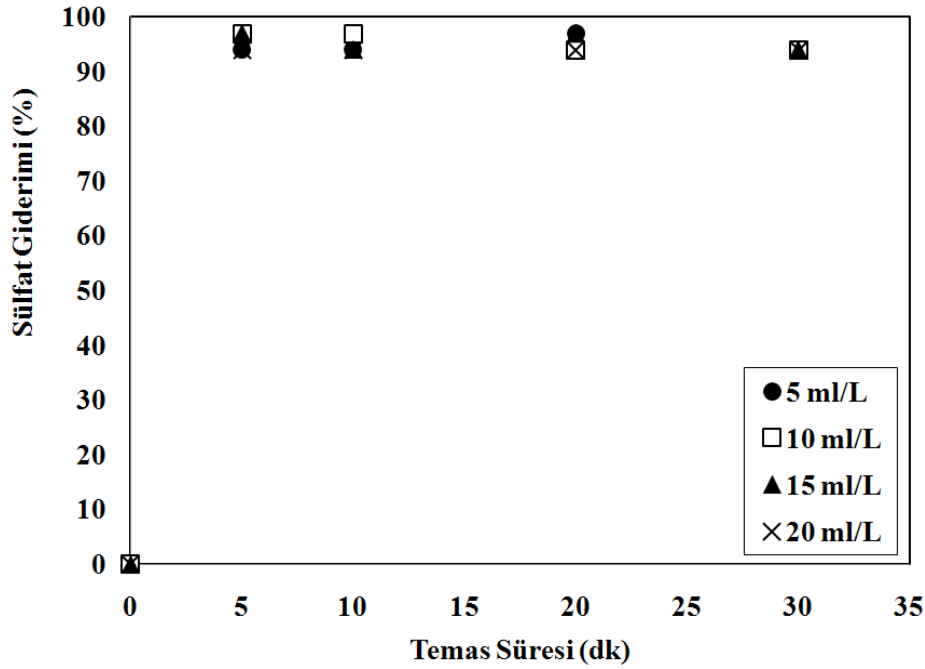
organiklerin neredeyse tamamı MIEX[®] DOC reçine ile iyon değişimi prosesinde uzaklaştırılmıştır. Bu sonuçlara göre, su numunesinde giderilmeden kalan organiklerin büyük bir kısmı UV₂₅₄ absorbansı vermeyen ve daha çok hidrofilik sınıfta yer alan düşük moleküler ağırlıklı organikler olduğu anlaşılmaktadır. Benzer şekilde, van Leeuwen vd. (2002) ve Tan vd. (2005) MIEX[®] DOC reçine ile yüksek moleküler ağırlıklı organiklerin düşük moleküler ağırlıklı organiklere göre tercihi giderildiğini bildirmişlerdir.



Şekil 4.2. Çamlıdere Baraj suyunda farklı reçine dozlarında temas süresine bağlı UV₂₅₄ giderim verimleri.

Şekil 4.3'te Çamlıdere Baraj suyunda farklı MIEX[®] DOC reçine dozu kullanılarak artan bekleme sürelerinde sülfat giderim verimleri elde edilmiştir. Sülfat giderimine bakılırsa, MIEX[®] DOC reçine ile neredeyse sülfatın tamamı giderilmiştir. Her ne kadar tabloda %94-97 arası olarak verilse de, iyon değişimi sonrasında elde edilen su numunelerinde belirlenen sülfat konsantrasyonları 1-2 mg/L'dir. Spektrofotometrenin hassasiyeti göz önüne alındığında arıtılmış su numunelerinde sülfat neredeyse hiç kalmamıştır. Ham su numunesinde sülfat konsantrasyonu çok düşük olduğundan dolayı (17 mg/L), yapılan ilk çalışmalardan iyon değişimi prosesinde DOM giderimine sülfatın etkisini bu aşamada belirlemek mümkün değildir. Çalışmanın devam eden kısmında, Çamlıdere hamsuyuna değişen

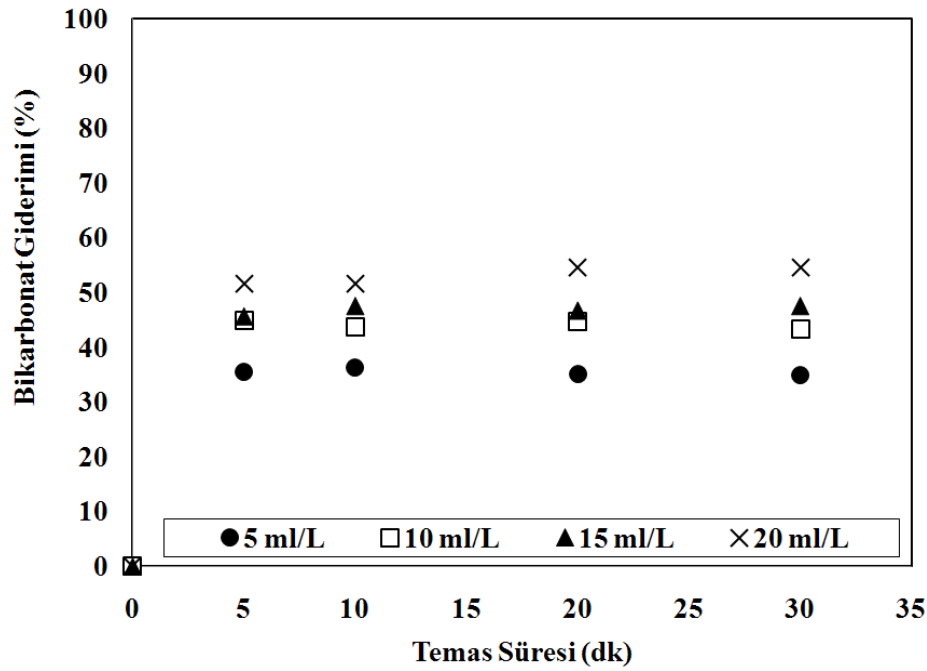
konsantrasyonlarda sülfat eklenerek, sülfat konsantrasyonunun etkisi belirlenmiştir. Bölüm 4.3’de sunulan sülfat konsantrasyonu yüksek olan Kesikköprü Baraj suyu ve her iki baraj hamsuyuna değişen konsantrasyonlarda eklenen sülfatın DOM giderimine etkileri verilmektedir.



Şekil 4.3. Çamlıdere Baraj suyunda farklı reçine dozlarında temas süresine bağlı sülfat giderim verimleri.

MIEX[®] DOC reçine uygulaması ile hamsuda bulunan bikarbonat konsantrasyonunun değişimi incelendiğinde, reçinenin ÇOK ve sülfat ile birlikte bikarbonat giderimi de sağladığı görülmüştür. Şekil 4.4’te farklı reçine dozlarında bikarbonat giderim verimleri görülmektedir. MIEX[®] DOC reçine ile Çamlıdere suyunda %35-55 arasında giderim sağlanmıştır. Bikarbonat gideriminde temas süresinin etkisi gözlenmemiştir. Bu sonuçlara göre, reçine suya eklendiği andan itibaren ilk birkaç dakika içinde bikarbonat giderimi gerçekleşmiştir. Reçine dozunun etkisine bakıldığı zaman, reçine miktarının artması çok fazla olmasa da ile bikarbonat gideriminde de artış gözlenmiştir. En düşük giderim verimi 5 ml/L reçine dozunda %35, en yüksek giderim ise %55 ile 20 ml/L reçine dozunda elde edilmiştir. Fu ve Symons (1990), kesikli adsorpsiyon testlerinde, iyon değiştirici ile bikarbonat giderimi gözlenmediğini, bunun sebebinin de bikarbonat iyonunun rekabet derecesinin ihmal

edilebilecek düzeyde olduğu yolundadır. Croue vd. (1999b), makro-gözenekli güçlü baz reçinenin hidrofobik asit DOM'ları gidermede bikarbonatın rekabet etkisi göstermediğini rapor etmişlerdir. Oysa ki bu çalışmada literatürün aksine yüksek sayılabilecek bikarbonat giderimleri elde edilmiştir. Yukarıda, ÇOK giderim bölümünde reçine dozunun artması ile ÇOK giderim verimlerinin düştüğü belirtilmiştir. Bunun sebebinin, reçine dozunun artması ile birlikte reçinenin organiklere göre öncelikli olarak bikarbonatı ve sülfatı gidermeyi tercih etmiş olduğu anlaşılmaktadır.



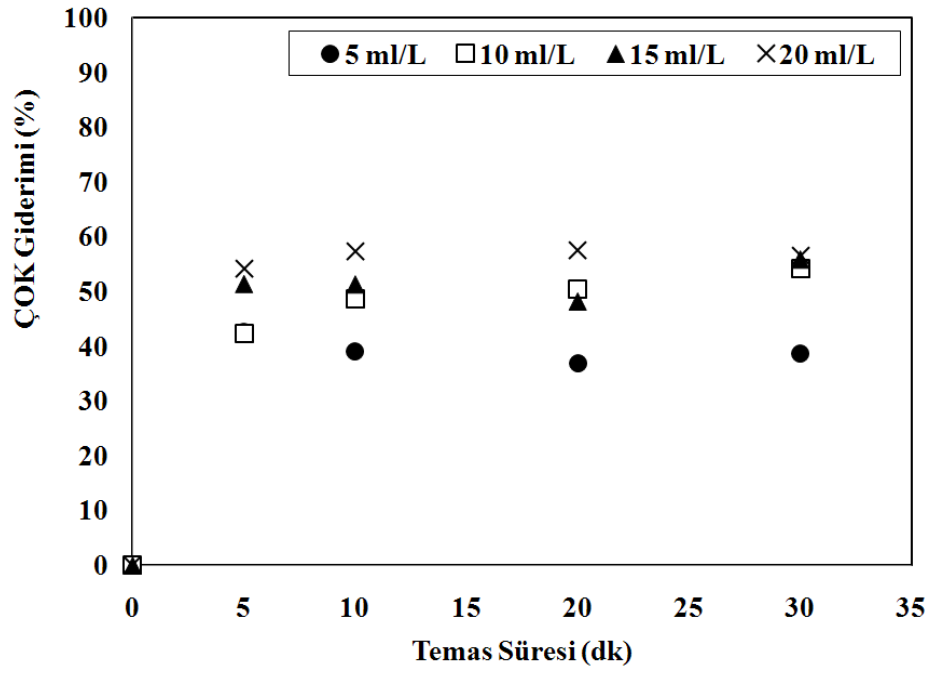
Şekil 4.4. Çamlıdere Baraj suyunda farklı reçine dozlarında temas süresine bağlı bikarbonat giderim verimleri.

Kesikköprü Baraj hamsu fizikokimyasal özellikleri ve kinetik deneylerden elde edilen deney sonuçları Tablo 4.2’de verilmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi, Kesikköprü su numunesi kullanılarak elde edilen kinetik testler sonucunda, giriş ÇOK değeri 5,98 mg/L’den 20 ml/L MİEX® DOC reçine dozunda 20 dakika sonrasında 2,55 mg/L’ye düşmüştür. Hamsuda bulunan ve aromatik organikleri temsil eden 254 nm dalga boyunda UV absorbansı veren organikler ise aynı doz ve bekleme süresinde 0,035’ten 0,019’a düşmüştür.

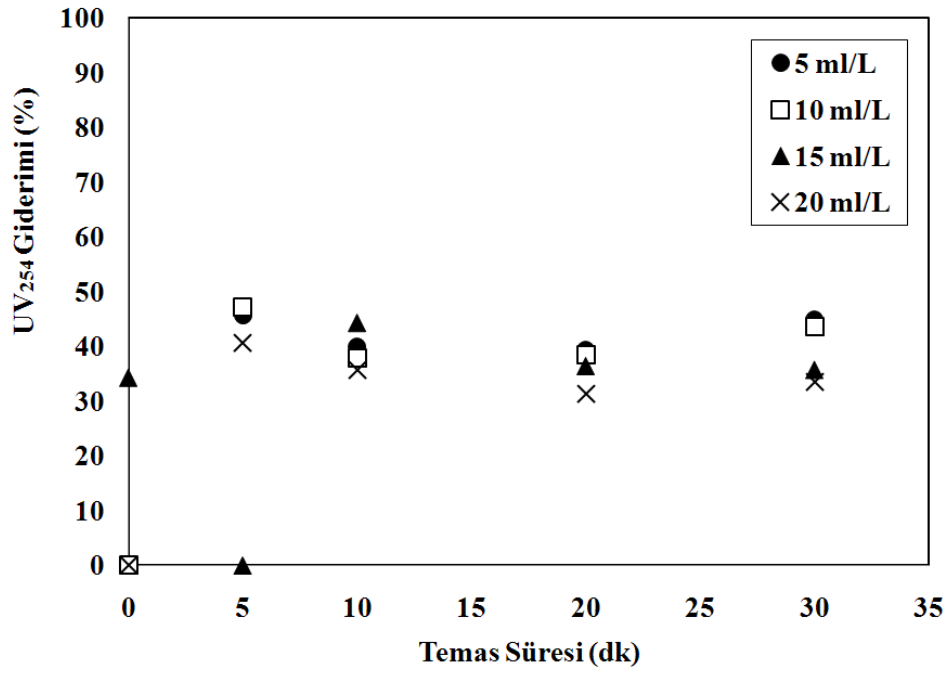
Tablo 4.2. Kesikköprü Barajı suyunda MİEX® DOC reçine ile elde edilen kinetik test sonuçları.

MİEX Dozu (ml/L)	Temas Süresi (dk)	pH	UV ₂₅₄	ÇOK (mg/L)	SUVA ₂₅₄ (L/mg-m)	Sülfat (mg/L)	TÇK (mg/L)	İletkenlik (µS/cm)	Alkalinite (mg CaCO ₃ /L)	Bikarbonat (mg/L)
Hamsu	0	8,0	0,035	5,98	0,6	391	834	1668	121	147
5	5	8,0	0,019	3,43	0,6	250	804	1608	100	122
	10	7,9	0,021	3,65	0,6	250	811	1621	100	122
	20	8,1	0,021	3,77	0,6	246	806	1611	101	123
	30	8,2	0,019	3,67	0,5	250	807	1613	104	127
10	5	8,1	0,019	3,45	0,5	218	810	1619	97	118
	10	8,1	0,022	3,08	0,7	220	805	1610	97	118
	20	8,1	0,022	2,97	0,7	215	810	1620	98	119
	30	8,2	0,020	2,75	0,7	218	808	1616	102	124
15	5	8,1	0,020	2,91	0,7	151	817	1634	95	116
	10	8,0	0,022	2,91	0,8	153	826	1651	91	111
	20	8,1	0,023	3,10	0,7	154	819	1639	88	108
	30	8,1	0,023	2,64	0,9	105	833	1667	89	109
20	5	8,0	0,021	2,74	0,8	68	837	1675	89	109
	10	8,0	0,023	2,55	0,9	68	841	1682	88	107
	20	8,1	0,024	2,55	1,0	70	834	1667	86	105
	30	8,1	0,023	2,60	0,9	99	824	1647	87	106

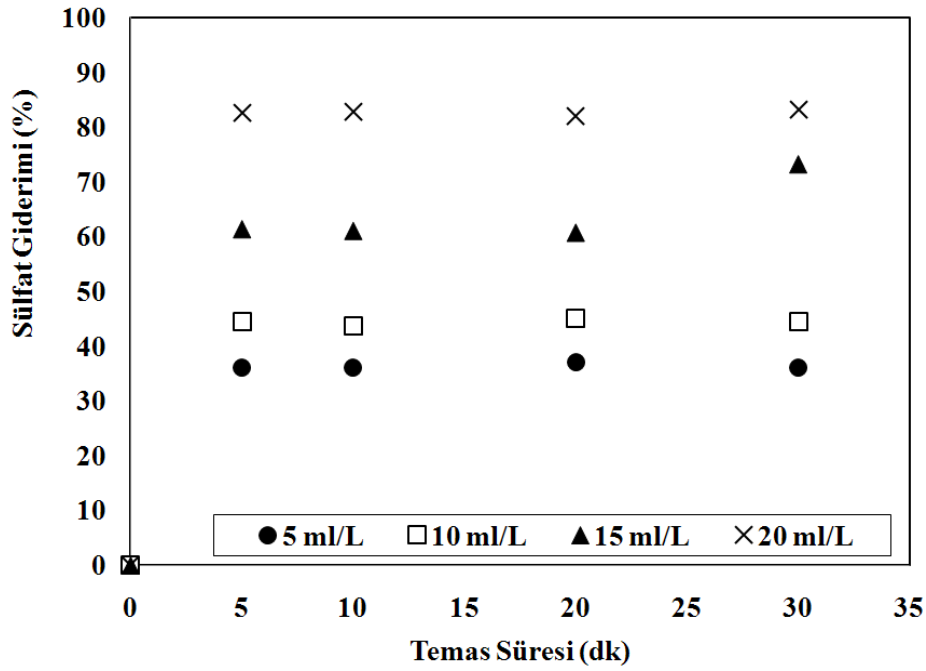
Şekil 4.5 ve 4.6’da Kesikköprü Baraj suyunda farklı MİEX[®] DOC dozlarına ve farklı bekleme sürelerinde ÇOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri verilmektedir. Farklı dozlarda ve farklı bekleme sürelerinde MİEX[®] DOC reçine kullanımı ile Kesikköprü su numunesinden %39-58 arasında ÇOK giderim verimi elde edilmiştir. MİEX[®] DOC reçine dozu arttıkça Kesikköprü hamsuyunda ÇOK gideriminde bir miktar artma görülmüştür. Ancak, aynı reçine dozunda farklı bekleme sürelerinde ÇOK gideriminde önemli bir değişme gözlenmiştir. Reçine dozlarında giderim verimleri karşılaştırıldığı zaman 10 ml/L’den yüksek reçine dozlarında bir miktar ÇOK giderim verimi elde edilmektedir. Ancak, özellikle gerçek boyutlu uygulamalarda reçine maliyeti düşünüldüğü zaman 10 ml/L reçine dozu (%55) ile 20 ml/L (%58) reçine dozlarında elde edilen giderim verimleri arasında ciddi bir fark görülmediğinden Çamlıdere Baraj suyunda olduğu gibi Kesikköprü Barajı ile de devam eden çalışmalarda 10 ml/L MİEX[®] DOC reçine dozu kullanılmıştır. Kesikköprü su numunesinde bulunan ve 254 nm dalga boyunda UV₂₅₄ absorbanısı veren organikler MİEX[®] DOC reçine ile %31-47 arasında giderilmiştir. Sülfat giderimine bakılırsa, MİEX[®] DOC reçine ile %36-83 arasında sülfat giderimi sağlanmıştır (Şekil 4.7). Ham su sülfat değeri Kesikköprü Baraj’ında çok yüksek olduğu için bekleme süresine ve MİEX[®] DOC dozuna bağlı olarak geniş bir giderim verimi aralığı gözlenmiştir. ÇOK gideriminin aksine, sülfat giderimi reçine dozuna bağlı olarak artış göstermektedir.



Şekil 4.5. Kesikköprü Baraj suyunda farklı reçine dozlarında temas süresine bağlı ÇOK giderimleri.



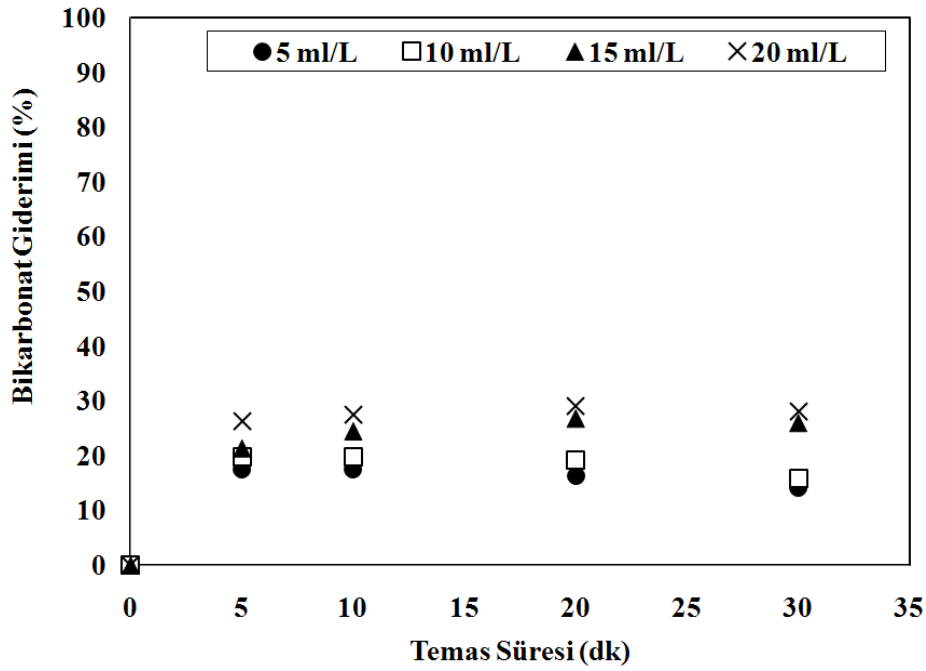
Şekil 4.6. Kesikköprü Baraj suyunda farklı reçine dozlarında temas süresine bağlı UV₂₅₄ giderim verimleri.



Şekil 4.7. Kesikköprü Baraj suyunda farklı reçine dozlarında temas süresine bağlı sülfat giderim verimleri.

Şekil 4.8’de farklı reçine dozlarında bikarbonat giderim verimleri görülmektedir. MIEX[®] DOC reçine ile Kesikköprü suyunda %14-29 arasında giderim sağlanmıştır. Bikarbonat gideriminde temas süresinin etkisi gözlenmemiştir. Çamlıdere Barajı’nda olduğu gibi, reçine suya eklendiği andan itibaren ilk birkaç dakika içinde bikarbonat giderimi gerçekleşmiştir. Reçine dozunun etkisine bakıldığı zaman, reçine dozunun artması ile birlikte bikarbonat gideriminde küçük bir miktarda artış gözlenmiştir. En düşük giderim verimi 5 ml/L reçine dozunda %14, en yüksek giderim ise %29 ile 20 ml/L reçine dozunda elde edilmiştir.

Her iki su kaynağı da nerdeyse aynı miktarda organik içeriğine ve benzer bikarbonat konsantrasyonuna sahip olmalarına rağmen, Kesikköprü Barajı’nda, Çamlıdere Barajı’nın aksine daha düşük miktarda ÇOK ve bikarbonat giderimi gözlenmiştir. Bunun da en büyük sebebinin Kesikköprü suyunda bulunan yüksek konsantrasyondaki sülfat iyonu olduğu anlaşılmaktadır.

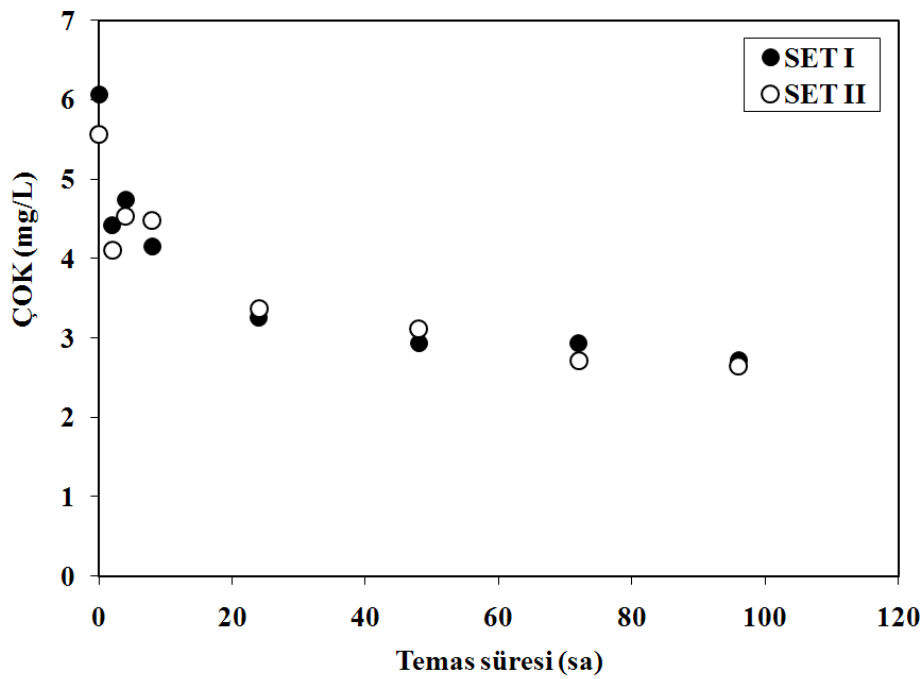


Şekil 4.8. Kesikköprü Baraj suyunda farklı reçine dozlarında temas süresine bağlı bikarbonat giderim verimleri.

MIEX[®] DOC reçinenin DOM giderimindeki etkinliği DOM'ların türüne ve bileşenine oldukça bağlı olmaktadır. Yapılan çalışmalarda, MIEX[®] DOC reçinenin yüksek SUVA (>3 L/mg DOM-m, spesifik UV absorbansı, UV₂₅₄/ÇOK) değerlerine sahip organik maddelerin gideriminde oldukça etkili olduğu, ayrıca hidrofilik yapıdaki organikleri de uzaklaştırdığı rapor edilmiştir (Boyer ve Singer 2005). Bir başka çalışmada, yüksek moleküler ağırlıklı organikleri (MA= 45000 Da) ya da küçük nötral organikleri sudan uzaklaştıramadığı tespit edilmiştir (Fearing vd., 2004). Bu çalışmada da literatürde belirtilen sonuçlara benzer ÇOK ve UV₂₅₄ giderimleri elde edilmiştir. UV₂₅₄ absorbans değerleri incelendiği zaman her iki kaynak suyu da, özellikle Kesikköprü Barajı düşük aromatikliğe sahip daha çok hidrofilik karakterde organik madde içerdiği anlaşılmaktadır. Aromatik içeriği yüksek olan Çamlıdere Barajı'nda (UV₂₅₄=0,094) daha yüksek ÇOK giderimi elde edilmiş, diğer taraftan daha çok alifatik karakterde organikleri içeren Kesikköprü Barajı'nda (UV₂₅₄=0,035) düşük ÇOK giderim verimleri gözlenmiştir. Kesikköprü Barajı'nda düşük ÇOK giderimlerinin elde edilmesinin tek nedeni organik maddelerin yapısı olmamakta, sülfat konsantrasyonu da önemli derecede etkili olmaktadır. ÇOK giderimi üzerine sülfat konsantrasyonunun etkisi Bölüm 4.3'te detaylı olarak açıklanmaktadır.

4.1.2. DOWEX® 11 Reçine Testleri

DOWEX® 11 reçinenin doymuş faza ulaşması için gereken temas süresini tespit edebilmek için gerçekleştirilen kinetik testler sonucunda elde edilen temas süresine bağlı ÇOK değişimi Şekil 4.9’da verilmektedir. Kinetik test sonucuna göre, numunede ve reçinede ÇOK denge fazına 72 saat sonrasında ulaştığı anlaşılmıştır. DOWEX® 11 reçinenin Çamlıdere ve Kesikköprü Baraj sularından reçine dozuna bağlı ÇOK gideriminin için yapılan kesikli kinetik testlerde 72 saatlik temas süresi kullanılmıştır.



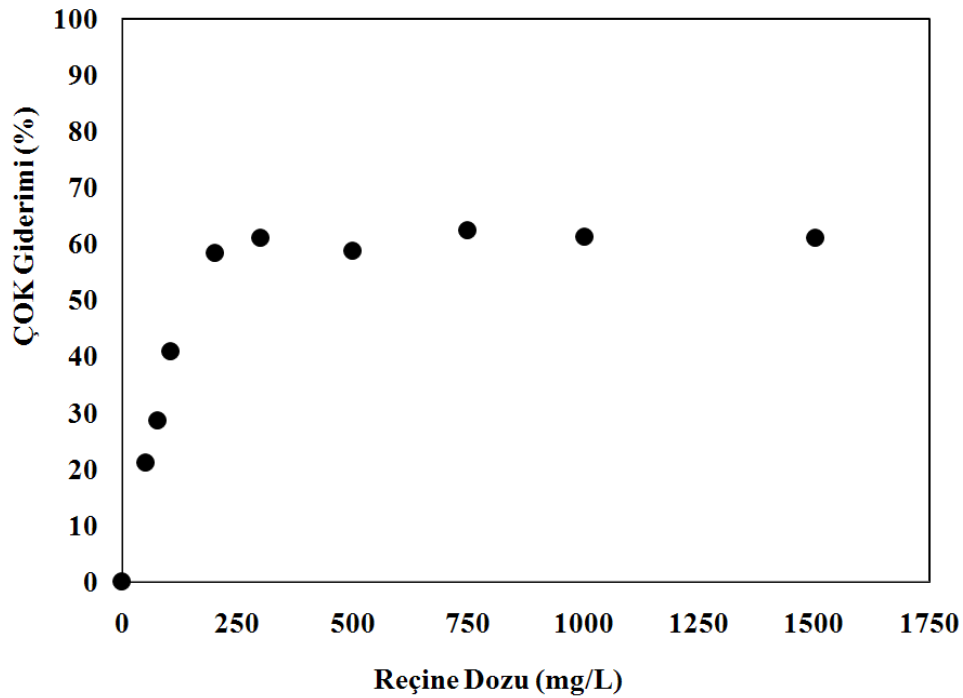
Şekil 4.9. DOWEX® 11 reçine ile temas süresine bağlı ÇOK değişimi.

DOWEX® 11 reçinenin Çamlıdere Barajı’nın fizikokimyasal özellikleri ve ÇOK giderimi için farklı reçine dozlarında gerçekleştirilen izoterm test sonuçları Tablo 4.3’te verilmiştir. Farklı dozlarda uygulanan DOWEX® 11 reçine ile Çamlıdere Baraj suyunda ÇOK miktarı 4,88 mg/L’den 1,90 mg/L’ye düşürülmüştür. En düşük ÇOK miktarına yaklaşık olarak 300 mg/L’de gözlenmiş, 300 mg/L’den yüksek reçine dozlarında ÇOK miktarında salınımlar olsa da çok fazla bir değişim olmamıştır. UV absorblayan organiklere bakıldığı zaman UV₂₅₄ değeri 0,088’den 0,009’a kadar düşmüştür.

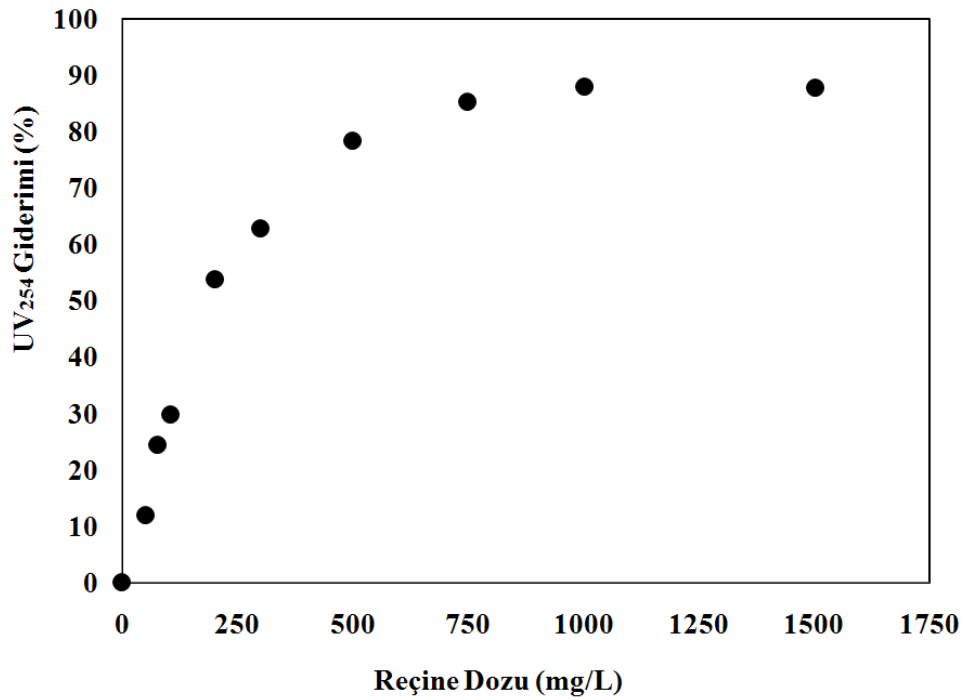
Tablo 4.3. amlıdere Barajı suyunda DOWEX® 11 reçine ile elde edilen kinetik test sonuçları.

DOWEX® 11 Reçine Dozu (mg/L)	pH	UV₂₅₄	ÇOK (mg/L)	SUVA₂₅₄ (L/mg-m)	Sülfat (mg/L)	TK (mg/L)	İletkenlik (µS/cm)	Alkalinite (mg CaCO₃/L)	Bikarbonat (mg/L)
Hamsu	8,0	0,088	4,88	1,8	12	85	169	72	83
50	8,0	0,077	3,85	2,0	2	92	184	69	84
75	7,9	0,066	3,48	1,9	2	92	184	70	85
100	7,9	0,062	2,89	2,3	2	93	186	67	81
200	7,9	0,041	2,03	2,5	1	96	192	67	81
300	7,8	0,033	1,90	2,1	2	97	194	58	71
500	7,8	0,019	2,01	0,9	2	101	201	56	68
750	7,7	0,013	1,83	0,7	1	102	205	55	67
1000	7,6	0,011	1,89	0,6	1	103	206	51	63
1500	7,6	0,011	1,90	0,6	2	106	212	50	61
2000	7,5	0,009	1,90	0,5	2	106	211	40	49

ÇOK'un aksine 300 mg/L reçine dozundan daha yüksek dozlarda da UV giderimi gerçekleşmiş olmasına rağmen 500 mg/L ile daha yüksek reçine dozlarında elde edilen UV absorbansları arasında ciddi bir fark bulunmamaktadır. Çamlıdere Baraj suyu kullanılarak farklı DOWEX® 11 reçine dozlarında elde edilen ÇOK ve UV₂₅₄ giderimleri sırası ile Şekil 4.10 ve 4.11'de gösterilmektedir. Sonuçlara göre, ÇOK giderimi %21-61 arasında değişmektedir. En yüksek ÇOK giderimi 300 mg/L'de elde edilmiş, bu dozdan itibaren iyon değişimi prosesi denge fazına ulaşmıştır. UV absorblayan organiklerin gideriminde ise reçine dozuna bağlı olarak %12-90 giderim verimleri elde edilmiştir. UV absorbans değerlerine göre, Çamlıdere baraj suyunda aromatik yapıdaki organiklerin büyük bir kısmı giderilmiştir. Reçine dozu 300 mg/L'den daha yüksek değerlerde çok ciddi ÇOK giderimi görülmemesine rağmen UV absorbans giderimi gözlenmesinin nedeni olarak, reçine yüksek dozlarda tutmuş olduğu alifatik organikleri bırakarak aromatik yapıdaki organikleri tuttuğu anlaşılmaktadır.

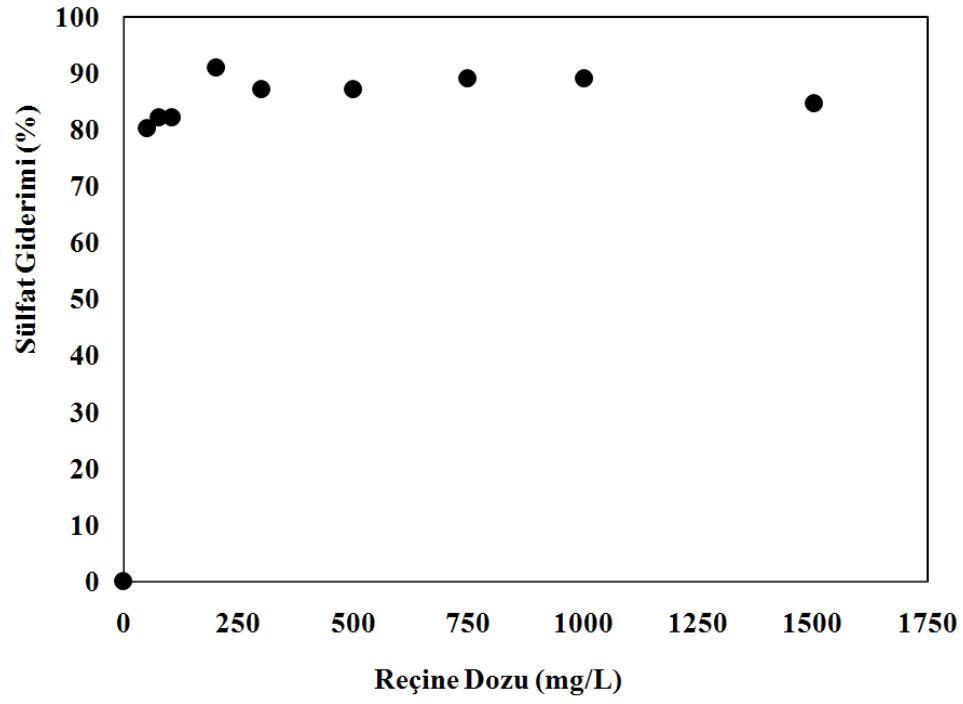


Şekil 4.10. Çamlıdere Barajı'nda DOWEX® 11 reçine dozuna bağlı ÇOK giderimi.

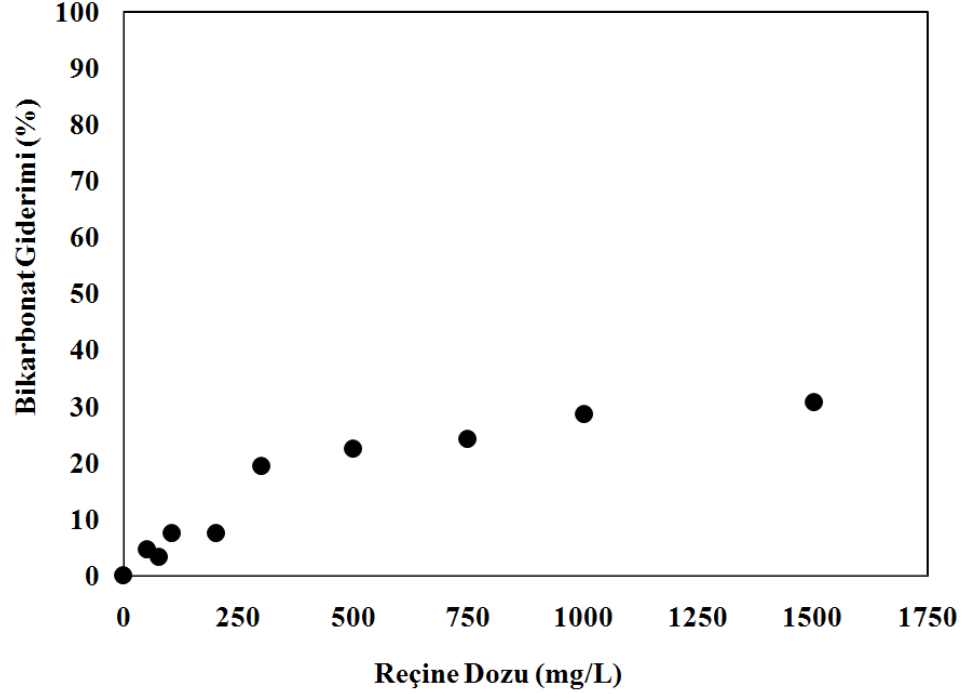


Şekil 4.11. Çamlıdere Barajı'nda DOWEX® 11 reçine dozuna bağlı UV₂₅₄ giderimi.

Şekil 4.12 ve 4.13'de Çamlıdere Baraj suyunda farklı DOWEX® 11 reçine dozlarında sülfat ve bikarbonat giderim verimleri sunulmaktadır. Sülfat giderimine bakıldığında düşük reçine dozlarında bile sülfatın neredeyse tamamı giderilmiş, %87-90 aralığında giderim verimleri elde edilmiştir. Kesikli sistem deneylerinde reçine eklenmiş numunelerde sülfat konsantrasyonu 1-2 mg/L'ye düşmüştür. Sülfat analizlerinde kullanılan spektrofotometrenin analiz hassasiyeti ve 17 mg/L Çamlıdere Baraj suyunun hamsu sülfat değeri düşünüldüğünde zaman sülfatın tamamının giderildiği sonucu çıkarılmaktadır. Kuvvetli bir anyon değiştirici olan DOWEX® 11 reçine ile bir miktar bikarbonat giderimi elde edilmiştir. Bikarbonat giderim verimleri %3-44 arasında değişmektedir. Reçine dozunun artmasına bağlı olarak logaritmik bir şekilde bikarbonat giderimi gözlenmiştir. Anyon değiştiricilerin iyon seçiciliği göz önüne alındığında iyon yükü daha yüksek olan iyonları daha düşük iyon yükü olan iyonlara göre öncelikli tercih etmektedirler. Dolayısı ile, DOWEX® 11 reçinenin öncelikli olarak sülfatı gidermesi ve bikarbonata göre sülfatı tercih etmesi doğaldır.



Şekil 4.12. Çamlıdere Barajı'nda DOWEX® 11 reçine dozuna bağlı sülfat giderimi.



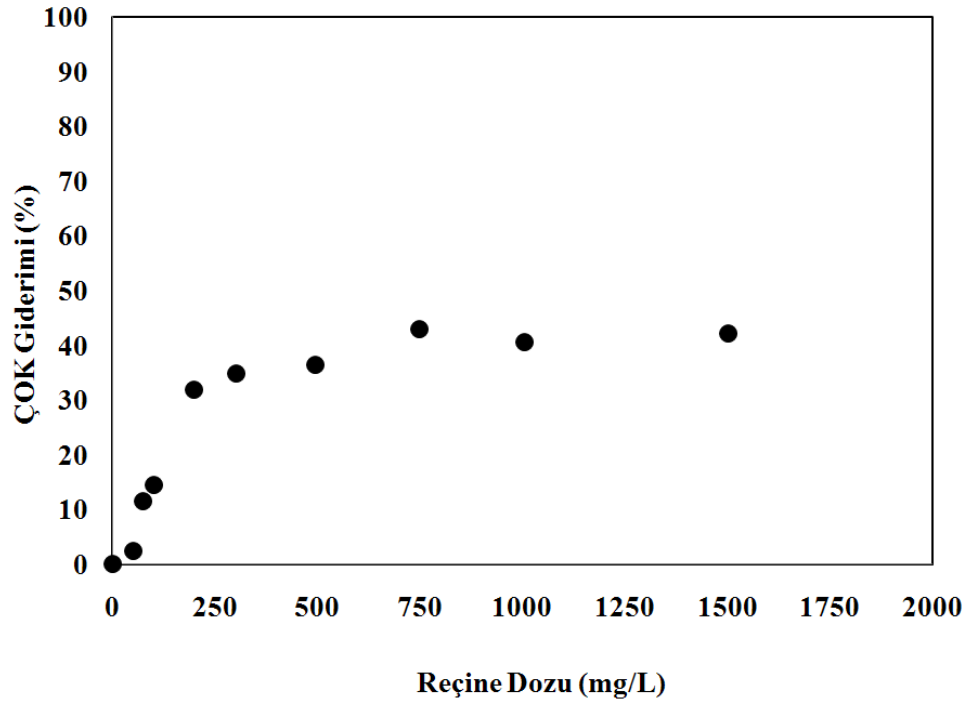
Şekil 4.13. Çamlıdere Barajı'nda DOWEX® 11 reçine dozuna bağlı bikarbonat giderimi.

DOWEX® 11 reçinenin Kesikköprü Baraj'ının fizikokimyasal özellikleri ve ÇOK giderimi için farklı reçine dozlarında gerçekleştirilen izoterm test sonuçları Tablo 4.4'te verilmiştir. Farklı dozlarda uygulanan DOWEX® 11 reçine ile Kesikköprü Baraj suyunda ÇOK miktarı 3,56 mg/L'den 2,03 mg/L'ye düşürülmüştür. En düşük ÇOK miktarına yaklaşık olarak 750 mg/L'de gözlenmiş, 750 mg/L'den yüksek reçine dozlarında ÇOK miktarında salınımlar olsa da çok fazla bir değişim olmamıştır. UV absorblayan organiklere bakıldığı zaman UV_{254} değeri 0,032'den 0,014'e kadar düşmüştür. En düşük UV absorbans giderimi 300 mg/L'de gözlenmiştir. reçine dozundan daha yüksek dozlarda da UV giderimi gerçekleşmiş olmasına rağmen 500 mg/L ile daha yüksek reçine dozlarında elde edilen UV absorbansları arasında ciddi bir fark bulunmamaktadır.

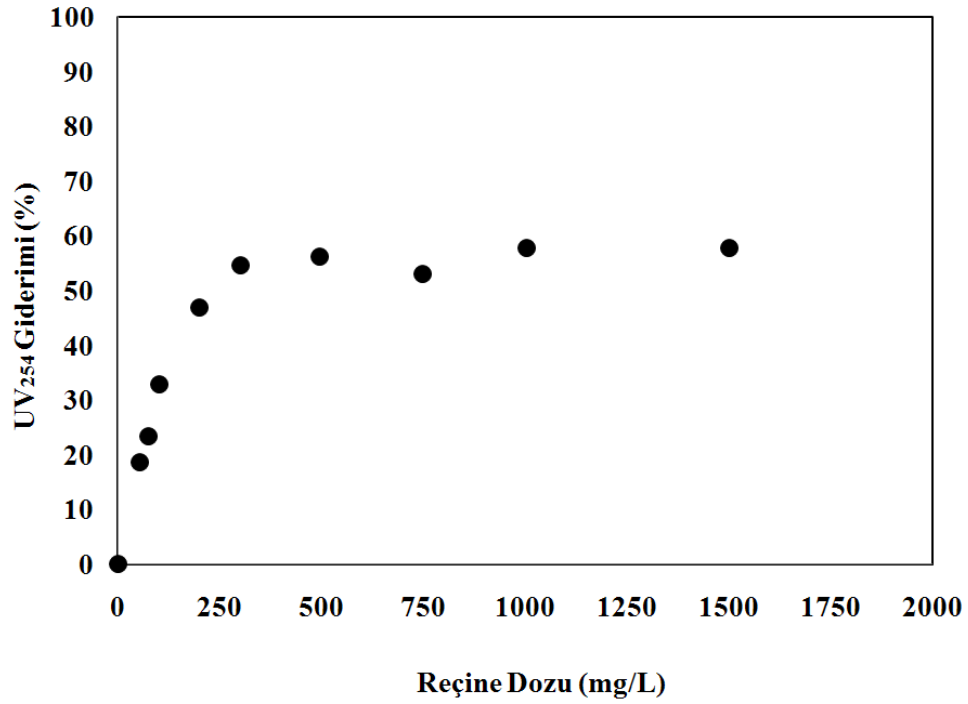
Kesikköprü Baraj suyu kullanılarak farklı DOWEX® 11 reçine dozlarında elde edilen ÇOK ve UV_{254} giderimleri sırası ile Şekil 4.14 ve 4.15'de gösterilmektedir. Sonuçlara göre, ÇOK giderimi %2-43 arasında değişmektedir. En yüksek ÇOK giderimi 750 mg/L'de elde edilmiş, bu dozdan itibaren iyon değişimi prosesi denge fazına ulaşmıştır. UV absorblayan organiklerin gideriminde ise reçine dozuna bağlı olarak %19-58 giderim verimleri elde edilmiştir. UV absorbans değerlerine göre, Kesikköprü Baraj suyunda bulunan aromatik yapıdaki organiklerin neredeyse yarısı giderilmiştir. ÇOK gideriminin aksine, UV absorbans giderimi yaklaşık olarak 300 mg/L reçine dozunda doygunluğa ulaşmış, bunun üzerindeki dozlarda çok fazla farklılık gözlenmemiştir. Reçine dozu 300 mg/L üzerinde UV absorbans giderim veriminde çok fazla değişiklik olmamasına rağmen hala ÇOK gideriminin gözlenmesi ise, reçinenin öncelikli olarak aromatik organik giderdiği, yüksek dozlarda alifatik organiklerin giderildiği anlaşılmaktadır. SUVA ($> 4 \text{ L/mg.m}$) değerlerine göre Çamlıdere L/mg.m) ve Kesikköprü Baraj'ları (SUVA= L/mg.m) daha çok hidrofilik/alifatik karakterde organik madde içermektedir. Bununla birlikte, Çamlıdere Barajı Kesikköprü Barajı'na göre daha çok aromatik karakterdedir. Çamlıdere Baraj suyunun organik madde miktarı (ÇOK= 4,88 mg/L) ve UV absorbans değeri ($UV_{254}= 0,088$) Kesikköprü Baraj suyunda bulunan organik madde miktarına (ÇOK=3,88 mg/L) ve UV absorbans değerine ($UV_{254}=0,032$) göre daha yüksek olmasına rağmen, her iki baraj suyunda da reçine arıtımı sonrasında yaklaşık olarak 2 mg/L organik madde miktarı ve 0,01 UV absorbans kalmıştır. Buna göre her iki su kaynağında da giderilen organiklerin büyük bir kısmının aromatik yapıda olduğu ve kalanların daha çok hidrofilik karakterde olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumda, DOWEX® 11 reçinenin öncelikli olarak aromatik organikleri giderdiği anlaşılmaktadır. Benzer sonuçlar Humbert vd. (2005) tarafından da elde edilmiştir.

Tablo 4.4. Kesikköprü Barajı suyunda DOWEX® 11 reçine ile elde edilen kinetik test sonuçları.

DOWEX® 11 Reçine Dozu (mg/L)	pH	UV₂₅₄	ÇOK (mg/L)	SUVA₂₅₄ (L/mg-m)	Sülfat (mg/L)	TÇK (mg/L)	İletkenlik (µS/cm)	Alkalinite (mg CaCO₃/L)	Bikarbonat (mg/L)
Hamsu	8,1	0,032	3,56	0,5	330	802	1605	109	133
50	8,1	0,026	3,47	0,7	323	791	1583	110	134
75	8,1	0,025	3,15	0,8	323	793	1586	112	136
100	8,2	0,022	3,04	0,7	320	800	1600	115	140
200	8,2	0,017	2,43	0,7	308	798	1596	114	139
300	8,1	0,015	2,32	0,6	290	803	1606	115	140
500	8,2	0,014	2,26	0,6	273	802	1604	118	144
750	8,2	0,015	2,03	0,8	248	811	1623	124	152
1000	8,2	0,014	2,12	0,7	230	823	1646	127	154
1500	8,2	0,014	2,06	0,7	158	829	1659	129	158
2000	8,2	0,017	2,08	0,9	121	836	1672	134	164



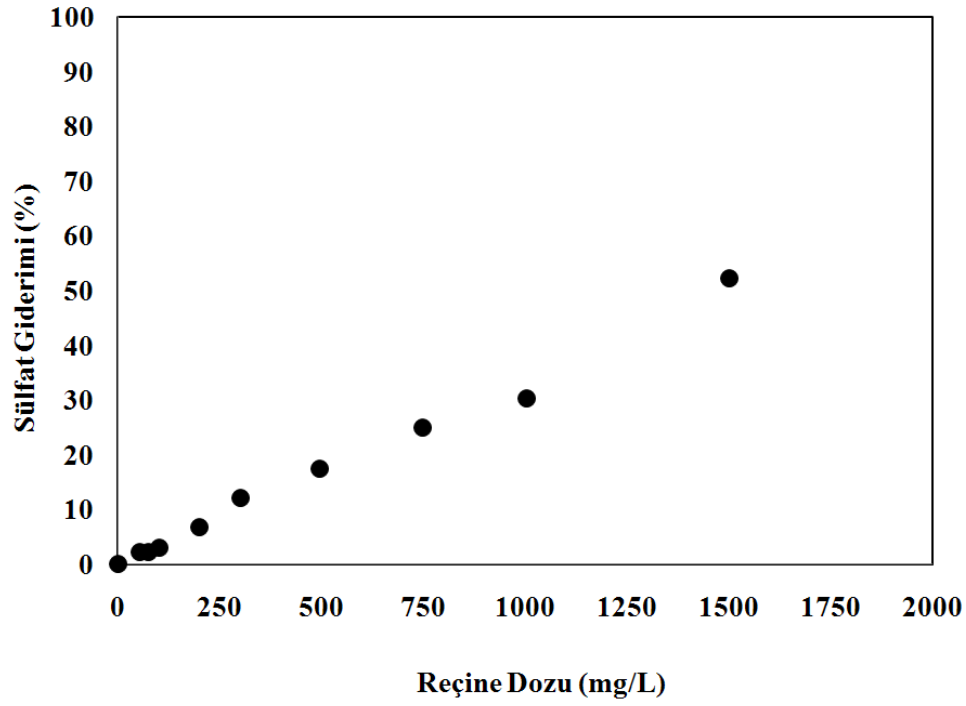
Şekil 4.14. Kesikköprü Barajı'nda DOWEX® 11 reçine dozuna bağlı ÇOK giderimi.



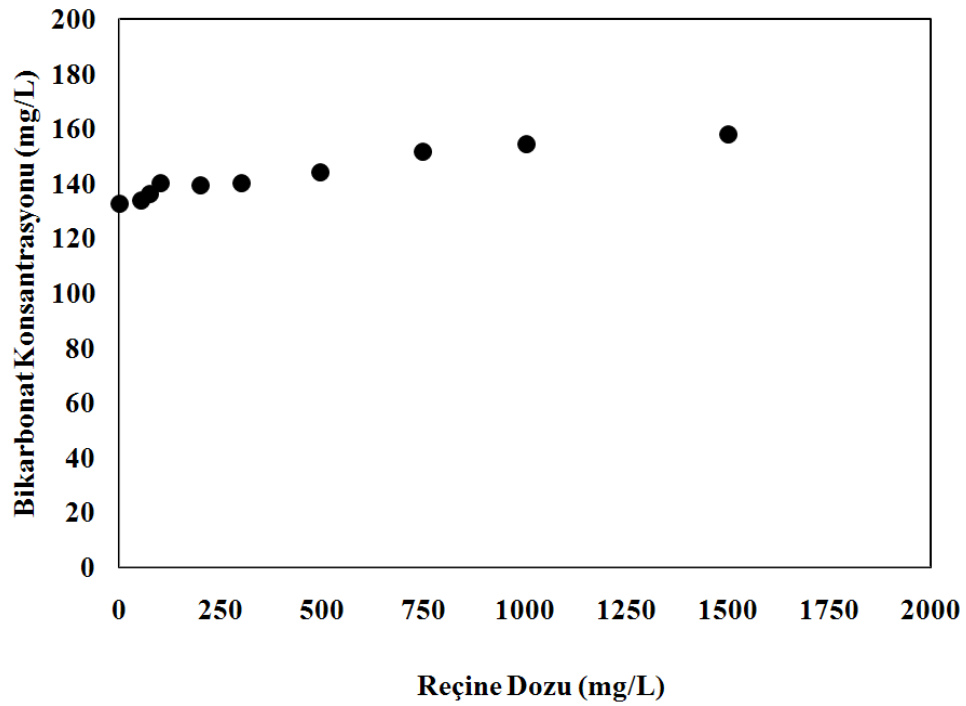
Şekil 4.15. Kesikköprü Barajı'nda DOWEX® 11 reçine dozuna bağlı UV₂₅₄ giderimi.

Şekil 4.16 ve 4.17’de Kesikköprü Baraj suyunda farklı DOWEX® 11 reçine dozlarında sırası ile sülfat giderimi ve bikarbonat konsantrasyonunun değişimi sunulmaktadır. Sülfat giderimine bakıldığı zaman reçine dozunun artmasına bağlı olarak lineer bir şekilde sülfat giderimi gözlenmiştir. DOWEX® 11 reçine ile Kesikköprü Baraj suyunda %2-63 arasında sülfat giderimleri elde edilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, reçine sülfat gideriminde doygunluğa ulaşmamış, daha yüksek reçine dozu uygulamalarında artan şekilde sülfat gideriminin olabileceği anlaşılmaktadır.

Kesikköprü Baraj suyunda düşük organik madde ve UV absorbans giderimlerinin elde edilmesinin sebebi olarak, hamsuda bulunan sülfatın çok yüksek miktarda olması ve DOWEX® 11 reçinenin kapasitesinin daha çok sülfat ile doyurulduğu düşünülmektedir. Şekil 4.17’de görüldüğü üzere DOWEX® 11 reçine ile bikarbonat giderimi gerçekleşmemiştir. Daha öncede belirtildiği üzere kuvvetli anyon değiştirici reçineler çok değerlikli iyonlara karşı eğilimleri tek değerlikli iyonlardan daha yüksek olmaktadır. Kesikköprü Baraj suyunda da sülfat konsantrasyonunun oldukça yüksek olmasından dolayı bikarbonat giderimi söz konusu olmamıştır. Kesikköprü Barajı’nın aksine, Çamlıdere Baraj suyunda sülfat değeri çok düşük olmasından dolayı reçinenin bikarbonat giderimi için yeterli iyon değişimi kapasitesi mevcut olmuştur. Elde edilen bu sonuçlara bakılarak, DOWEX® 11 reçinenin öncelikli olarak sülfatı daha sonra organik maddeyi ve bikarbonatı tercih ettiği sonucuna varılmaktadır.



Şekil 4.16. Kesikköprü Barajı'nda DOWEX® 11 reçine dozuna bağlı sülfat giderimi.



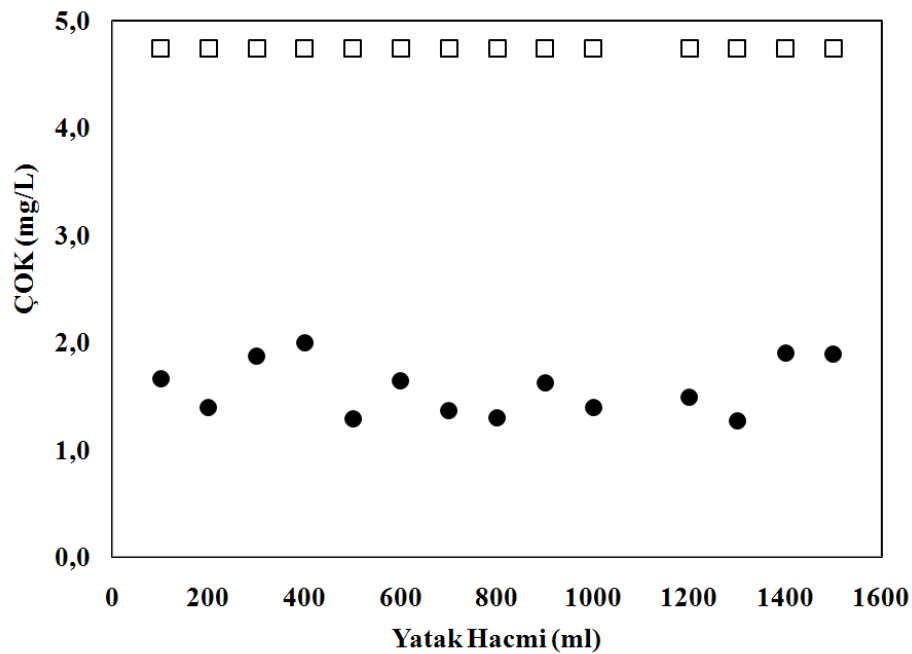
Şekil 4.17. Kesikköprü Barajı'nda DOWEX® 11 reçine dozuna bağlı bikarbonat giderimi.

4.2. İyon Değiştirici Reçine Sürekli İşletim Prosesi

4.2.1. MİEX® DOC Reçine ile Sürekli Sistem Testleri

İlk aşamada elde edilen sonuçlara göre çalışmanın devamında sürekli sistem deneylerinde, MİEX® DOC reçinenin işletilmesinde 10 ml/L reçine dozu ve 20 dakika temas süresi uygulanmıştır. Sürekli sistem deneylerinde MİEX® DOC reçinenin kapasitenin ve yatak hacminin belirlenmesi amaçlanmıştır.

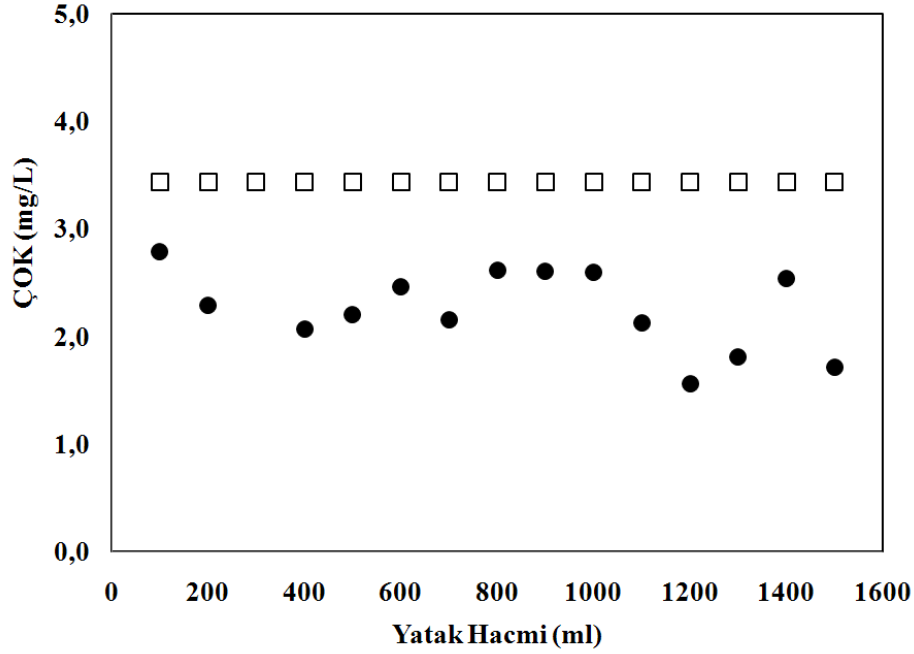
Şekil 4.18’de Çamlıdere Baraj suyunda reçine yatak hacmine karşı gelen ÇOK giderimleri verilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı üzere farklı yatak hacimlerinde ölçülen ÇOK değerleri 1,29 mg/L ile 2,0 mg/L arasında değişmektedir. 1500 yatak hacminde ÇOK miktarı 1,89 mg/L olarak bulunmuştur. Buna göre, 1 ml MİEX® DOC reçine 1500 ml Çamlıdere suyunu arıtabilmekte ve arıtım sonucunda ortalama 1,59 mg/L ÇOK değerine sahip çıkış suyu sağlanmaktadır.



Şekil 4.18. Çamlıdere Baraj suyunda reçine yatak hacmine karşı ÇOK değişimi.

Şekil 4.19’da Kesikköprü Baraj suyunda reçine yatak hacmine karşı gelen ÇOK giderimleri verilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı üzere yatak hacminde ölçülen ÇOK değerleri 1,56 mg/L

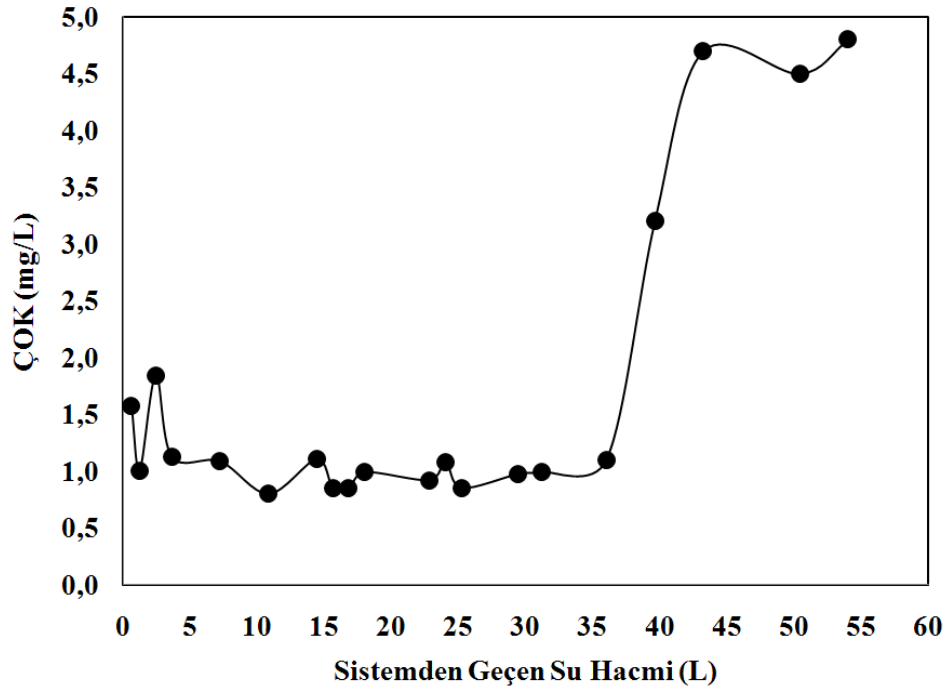
ile 2,79 mg/L arasında değişmektedir. 1500 yatak hacminde ÇOK miktarı 1,72 mg/L olarak bulunmuştur. Buna göre, 1 ml MİEX® DOC reçine 1500 ml Kesikköprü suyunu arıtabilmekte ve arıtım sonucunda ortalama 2,24 mg/L ÇOK değerine sahip çıkış suyu sağlanmaktadır.



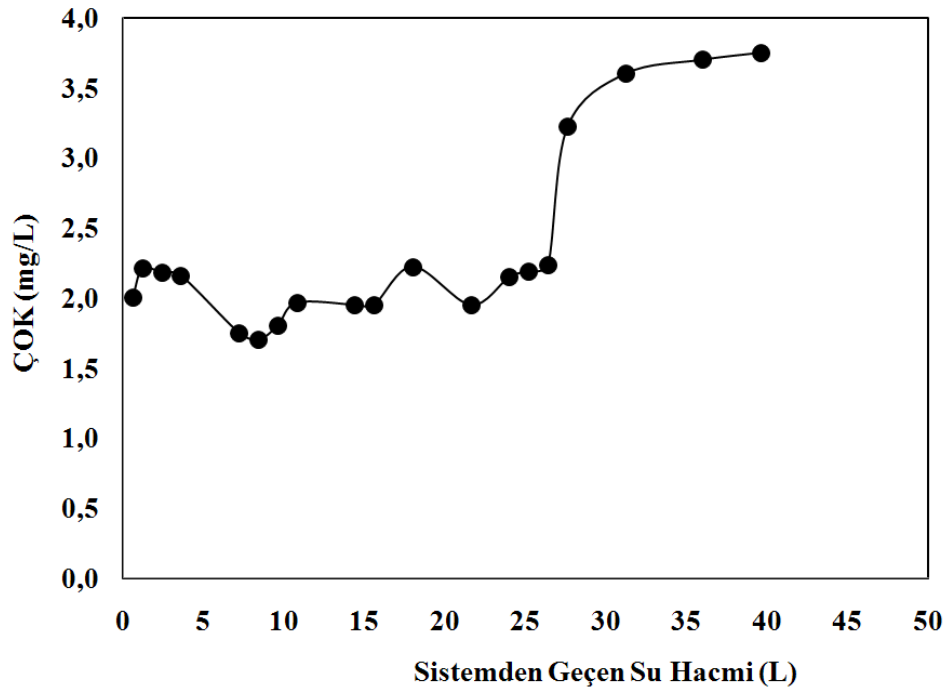
Şekil 4.19. Kesikköprü Baraj suyunda reçine yatak hacmine karşı ÇOK değişimi.

4.2.2. DOWEX® 11 Reçine ile Sürekli Sistem Testleri

Çamlıdere ve Kesikköprü Baraj sularının DOWEX® 11 reçine ile sürekli arıtımından elde edilen ÇOK değişimleri Şekil 4.20 ve 4.21’de verilmiştir. Her iki su kaynağının DOWEX® 11 reçine ile arıtımında stabil çıkış suyu kalitesi elde edilmiştir. İşletme debisi 5 ml/dk olan Reçinenin doygun faza ulaşincaya kadar, sistemde kullanılan 25 g. DOWEX® 11 reçine ile yaklaşık olarak 45 L Çamlıdere suyu arıtabilmektedir. Diğer taraftan, Kesikköprü suyunun arıtılması için sistemde 50 g. DOWEX® 11 reçine kullanılmış ve reçinenin doygun faza ulaşincaya kadar yaklaşık olarak 35 L Kesikköprü suyu arıtabilmektedir. Kesikköprü Baraj suyu için sistemde iki kat daha fazla reçine kullanılmasına rağmen daha az su hacmi arıtılmaktadır. Bu farkın en önemli sebebi su içerisinde bulunan sülfat miktarıdır. Kesikköprü hamsuyunda bulunan 391 mg/L sülfat konsantrasyonu, reçinenin daha erken bir zamanda doygun faza ulaşmasına yolaçmıştır.



Şekil 4.20. Çamlıdere Barajı suyunda DOWEX® 11 reçine ile işletme süresine bağlı ÇOK değişimi.



Şekil 4.21. Kesikköprü Barajı suyunda DOWEX® 11 reçine ile işletme süresine bağlı ÇOK değişimi.

4.3. Sülfat Konsantrasyonunun DOM ve Sülfat Giderimine Etkisi

Sülfat konsantrasyonunun ÇOK giderimi üzerindeki ve reçinede tutunma açısından ÇOK ile sülfatın rekabet etkisini belirleyebilmek için hamsuya farklı konsantrasyonlarda sülfat eklenmiştir. Sülfatın rekabet etkisi MİEX® DOC reçine ile, daha önce yapılan kinetik testlerde belirlenen en iyi giderim veriminin elde edildiği 10 ml/L reçine dozu çalışılmıştır.

Çamlıdere Baraj suyu kullanılarak sülfatın etkisini belirlemek için gerçekleştirilen hamsuyun orjinal hamsu sülfat değeri ve 50, 100, 150, 200 ve 300 mg/L sülfat konsantrasyonlarında elde edilen sonuçlar Tablo 4.5’de verilmektedir. Farklı sülfat konsantrasyonlarına sahip su numunelerinde ÇOK değeri 5,92 mg/L’den başlangıç sülfat konsantrasyonu 17 mg/L olan hamsu numunesinde 2,45 mg/L’ye kadar düşürülmüştür. En yüksek sülfat konsantrasyonu olan 300 mg/L’ye sahip su numunelerinde ÇOK miktarı 3,60 mg/L’ye kadar düşmektedir. Benzer şekilde en düşük UV absorbans değerleri 17 mg/L sülfat konsantrasyonuna sahip orijinal hamsu numunesinde elde edilirken, sülfat konsantrasyonunun artması ile UV absorbans değerleride artış göstermektedir.

Kesikköprü Baraj suyu kullanılarak sülfatın etkisini belirlemek için gerçekleştirilen hamsuyun orjinal hamsu sülfat değeri ve 391, 400, 450, 500, 550 ve 600 mg/L sülfat konsantrasyonlarında elde edilen sonuçlar Tablo 4.6’da verilmektedir. Farklı sülfat konsantrasyonlarına sahip su numunelerinde ÇOK değeri 5,98 mg/L’den sülfat konsantrasyonu 400 mg/L olan su numunesinde 3,05 mg/L’ye kadar düşürülmüştür. En yüksek sülfat konsantrasyonu olan 600 mg/L’ye sahip su numunelerinde ÇOK miktarı 4,20 mg/L’ye kadar düşmektedir. UV absorbans değerleri ise en düşük sülfat konsantrasyonuna sahip olan 391 mg/L su numunesinde 0,035’den 0,018’e düşmektedir. Artan sülfat konsantrasyonuna karşılık UV absorbans değerlerinde önemli bir değişiklik olmamakta, 0,018 ile 0,021 arasında değişmektedir.

Tablo 4.5. Çamlıdere Baraj suyunda MIEX® DOC reçine ile farklı sülfat konsantrasyonlarında elde edilen sonuçlar.

Sülfat Dozu (mg/L)	Temas Süresi (dk)	pH	UV ₂₅₄	ÇOK (mg/L)	SUVA ₂₅₄ (L/mg-m)	Sülfat (mg/L)	TÇK (mg/L)	İletkenlik (µS/cm)	Alkalinite (mg CaCO ₃ /L)	Bikarbonat (mg/L)
Hamsu	0	8,0	0,094	5,92	1,6	17	105	210	95	116
17	5	7,8	0,011	3,81	0,3	2	113	227	59	72
	10	7,8	0,007	2,47	0,3	1	114	228	50	61
	20	7,7	0,005	2,45	0,2	2	114	227	52	63
	30	7,8	0,005	2,82	0,2	2	115	230	49	60
50	5	7,9	0,012	2,77	0,4	8	205	409	54	66
	10	7,9	0,009	2,86	0,3	1	150	301	51	62
	20	7,8	0,006	2,75	0,2	1	151	303	50	61
	30	7,8	0,006	2,80	0,2	1	152	304	48	59
100	5	7,9	0,010	3,09	0,3	6	155	309	47	58
	10	7,9	0,008	3,06	0,2	1	206	413	50	61
	20	7,9	0,007	3,06	0,2	1	208	416	50	61
	30	7,9	0,008	4,06	0,2	1	210	420	53	64
150	5	8,0	0,012	3,75	0,3	9	206	412	51	63
	10	8,0	0,009	3,47	0,3	9	260	521	54	66
	20	8,0	0,009	3,36	0,3	7	259	518	54	66
	30	8,0	0,009	3,47	0,3	6	262	523	56	69
200	5	8,1	0,017	3,12	0,6	83	418	836	64	78
	10	8,1	0,014	2,88	0,5	79	415	831	68	83
	20	8,0	0,015	3,32	0,5	79	421	842	70	86
	30	8,1	0,016	3,37	0,5	78	414	827	66	81
300	5	8,0	0,020	3,88	0,5	169	516	1033	65	80
	10	8,0	0,019	3,60	0,5	158	516	1031	65	79
	20	8,0	0,019	3,92	0,5	159	521	1042	62	76
	30	8,0	0,019	3,87	0,5	160	517	1034	64	78

Tablo 4.6. Kesikköprü Baraj suyunda MİEX® DOC reçine ile farklı sülfat konsantrasyonlarında elde edilen sonuçlar.

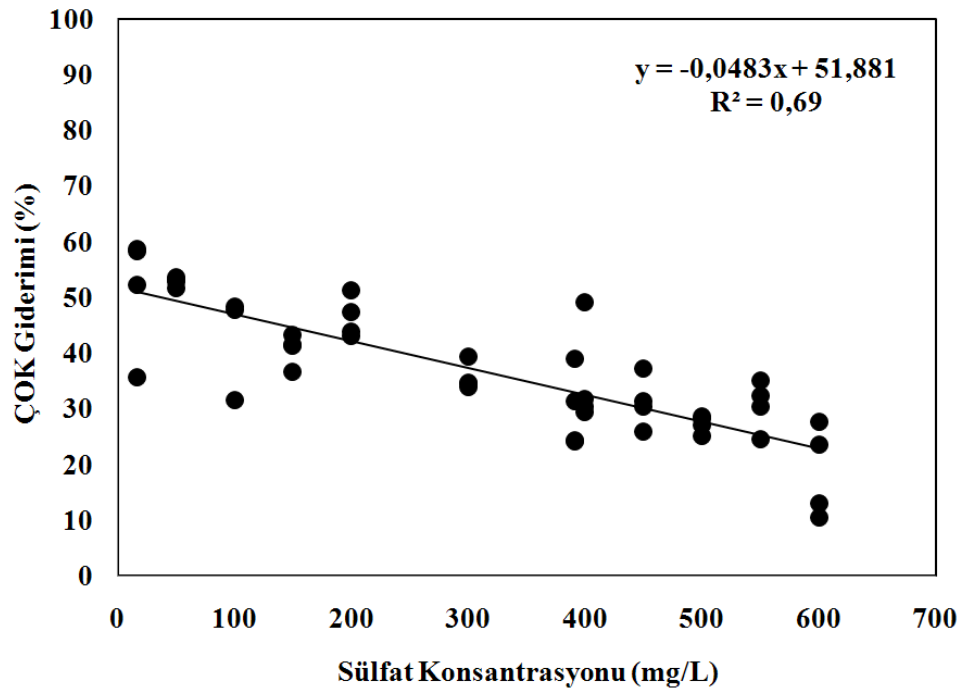
Sülfat Dozu (mg/L)	Temas Süresi (dk)	pH	UV ₂₅₄	ÇOK (mg/L)	SUVA ₂₅₄ (L/mg-m)	Sülfat (mg/L)	TÇK (mg/L)	İletkenlik (µS/cm)	Alkalinite (mg CaCO ₃ /L)	Bikarbonat (mg/L)
Hamsu	0	8,0	0,035	5,98	0,6	391	834	1668	121	147
391	5	8,0	0,021	4,54	0,5	265	810	1621	120	147
	10	8,0	0,018	3,65	0,5	270	819	1639	115	140
	20	8,0	0,018	4,10	0,4	248	821	1642	116	142
	30	8,0	0,018	4,53	0,4	285	813	1627	116	142
400	5	8,0	0,021	3,05	0,7	290	808	1615	119	145
	10	8,1	0,019	4,22	0,5	305	812	1624	113	138
	20	8,0	0,018	4,09	0,5	295	816	1631	113	137
	30	7,9	0,019	4,16	0,5	315	810	1621	112	137
450	5	7,9	0,021	3,76	0,6	315	865	1730	116	142
	10	7,9	0,019	4,16	0,5	335	869	1739	109	133
	20	7,9	0,018	4,10	0,4	280	868	1737	108	132
	30	8,1	0,018	4,43	0,4	353	866	1732	108	131
500	5	7,9	0,021	4,48	0,5	390	910	1821	115	140
	10	8,0	0,020	4,27	0,5	400	910	1819	107	131
	20	8,0	0,019	4,30	0,5	375	915	1830	106	129
	30	7,9	0,019	4,36	0,5	420	908	1815	105	128
550	5	7,9	0,021	4,04	0,6	435	947	1894	119	145
	10	8,1	0,020	3,88	0,6	470	956	1912	111	136
	20	8,0	0,020	4,52	0,5	425	950	1899	109	133
	30	7,9	0,020	4,17	0,5	480	937	1874	108	132
600	5	8,0	0,020	4,57	0,4	475	1001	2003	117	142
	10	8,0	0,021	4,33	0,5	500	1002	2005	110	135
	20	8,0	0,020	4,35	0,4	435	994	1989	111	136
	30	7,9	0,020	4,20	0,4	523	985	1969	110	134

Sabit MİEX[®] dozunda, değişen sülfat konsantrasyonlarında ve farklı bekleme sürelerinde MİEX[®] DOC reçine kullanımı ile Çamlıdere su numunesinde %32-59 arasında ÇOK giderim verimi elde edilmiştir. En iyi giderim verimi düşük sülfat konsantrasyonlarında gerçekleşmiştir. Sabit MİEX[®] dozunda, değişen sülfat konsantrasyonlarında ve farklı bekleme sürelerinde MİEX[®] DOC reçine kullanımı ile Kesikköprü su numunesinden %11-49 arasında ÇOK giderim verimi elde edilmiştir. ÇOK giderimi değişen sülfat konsantrasyonlarında sülfat konsantrasyonundan bağımsız olarak ortalama %30 civarında gözlenmiştir. Ancak, sülfat konsantrasyonunun 600 mg/L'ye çıkması ile ciddi bir düşme ile organikler %11-13 arasında giderilmiştir.

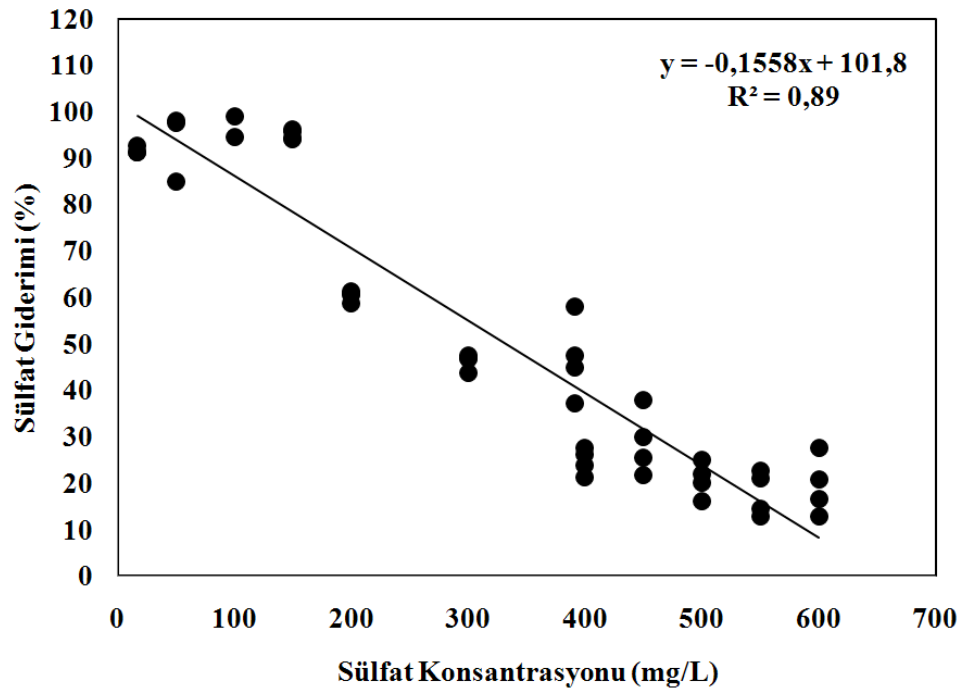
Sülfat konsantrasyonunun ÇOK ve sülfat giderim verimleri üzerindeki etkisini tespit edebilmek için Çamlıdere ve Kesikköprü Baraj sularının her ikisi de birlikte değerlendirilmiştir. Şekil 4.22'de tüm su numunelerinden elde edilen sülfat konsantrasyonuna karşılık ÇOK giderim verimleri verilmektedir. Şekilden de açıkça görüldüğü üzere sülfat konsantrasyonunun artması ile ÇOK giderim verimleri de düşmektedir. Sülfat konsantrasyonu ve ÇOK giderimi arasındaki ilişkinin korelasyon katsayısı (R^2) 0,70 gibi oldukça yüksek bir değer elde edilmiştir. Sülfat konsantrasyonunun artması ile ÇOK giderim veriminin düşmesi ile sülfat gideriminin artması beklenmektedir. Ancak, beklenenin aksine sülfat konsantrasyonunun artması ile sülfat gideriminde de düşme gözlenmiştir (Şekil 4.23). Sülfat konsantrasyonu ile sülfat giderimi arasındaki ilişki ÇOK giderimi ile olan ilişkisinden daha kuvvetli olup, korelasyon katsayısı (R^2) 0,9 elde edilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere düşük sülfat konsantrasyonlarında %90-95 gibi oldukça yüksek sülfat giderimleri elde edilmektedir. Ancak, 150 mg/L'nin üzerinde sülfat konsantrasyonuna sahip su numunelerinde sülfat giderimi ciddi şekilde düşmektedir. Organik madde giderimi ile sülfat giderimi birlikte incelendiğinde (Şekil 4.24), organik giderimin sülfat giderimi ile nisbeten kuvvetli ($R^2 = 0,5$) bir pozitif bir ilişki içinde olduğu görülmektedir.

Literatürde bugüne kadar yapılan çalışmalarda, sülfatın reçine üzerinde DOM gideriminde önemli derecede etkisinin olduğu bildirilmektedir. Boyer vd. (2008b), suda bulunan diğer inorganik iyonların MİEX[®] DOC reçine ile DOM gideriminde etkinliğini belirlemek için fulvik asit (DOM), bikarbonat ve sülfat içeren model su numuneleri üzerinde çalışmışlardır. Çalışma sonunda, MİEX[®] DOC reçinesinin DOM, bikarbonat ve sülfatı farklı derecelerde giderdiğini tespit etmişlerdir. Tan ve Kilduff (2007), iyon değiştirici reçine tarafından DOM alımında entropinin eşlik ettiği sorpsiyonun önemli rol oynadığını ve düşük reçine dozlarında

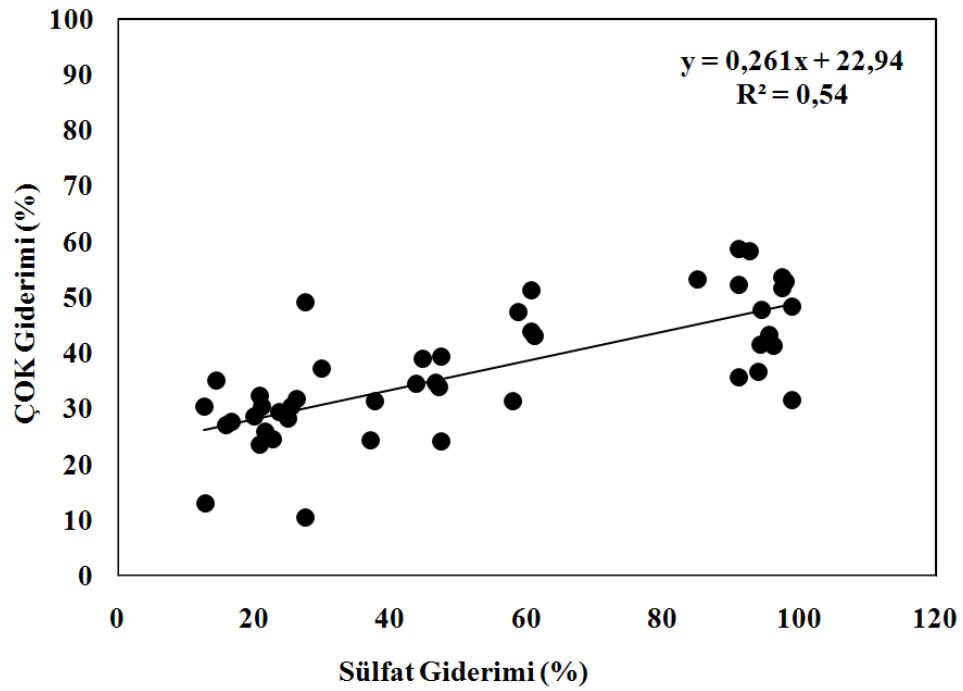
DOM bileşenleri arasında ve DOM ile yüksek sülfat arasındaki rekabetin önemli olduğunu belirtmişlerdir. Boyer ve Singer'in (2006) 50-52 mg/L sülfat konsantrasyonuna sahip hamsu ile yapmış oldukları çalışmada %51-55 arasında organik madde giderimi ve %29-46 arasında sülfat giderimi elde etmişlerdir. Kitiş vd. (2007)'nin 86 mg/L sülfat konsantrasyonuna sahip hamsu ile yapmış oldukları çalışmada, %61 organik madde giderimi ve %12 sülfat giderimi elde edilmiştir. Literatürdeki çalışmalarda kullanılan hamsu numunelerinin sülfat konsantrasyonu bu çalışmada test edilen su numunelerinin sülfat konsantrasyonundan çok düşük kalmaktadır.



Şekil 4.22. Çamlıdere ve Kesikköprü Baraj sularında sülfat konsantrasyonu ile ÇOK giderimi arasındaki ilişki.



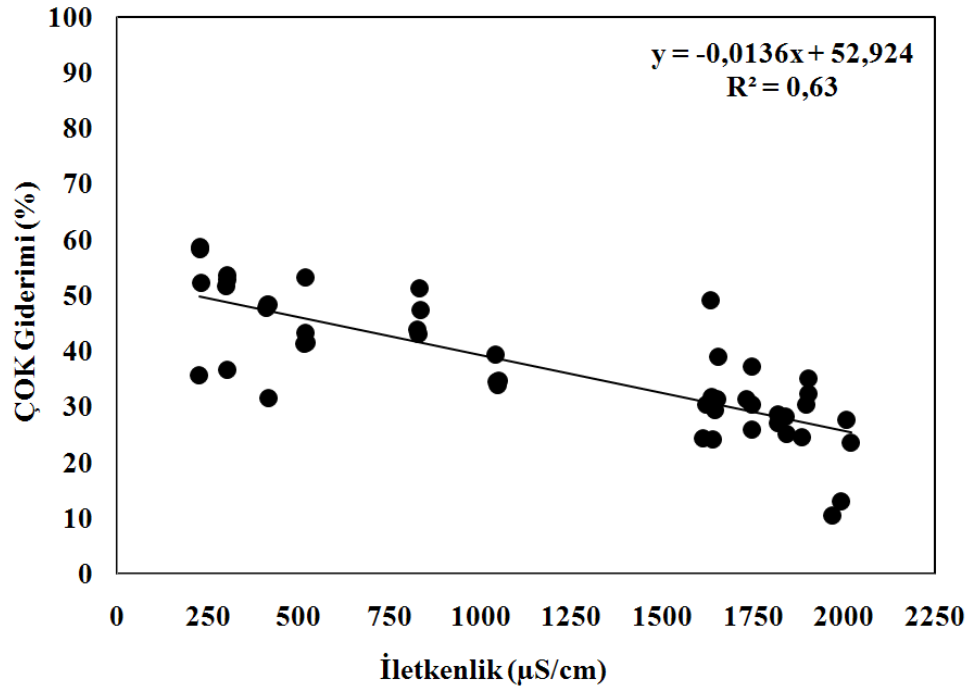
Şekil 4.23. Çamlıdere ve Kesikköprü Baraj sularında sülfat konsantrasyonu ile sülfat giderimi arasındaki ilişki.



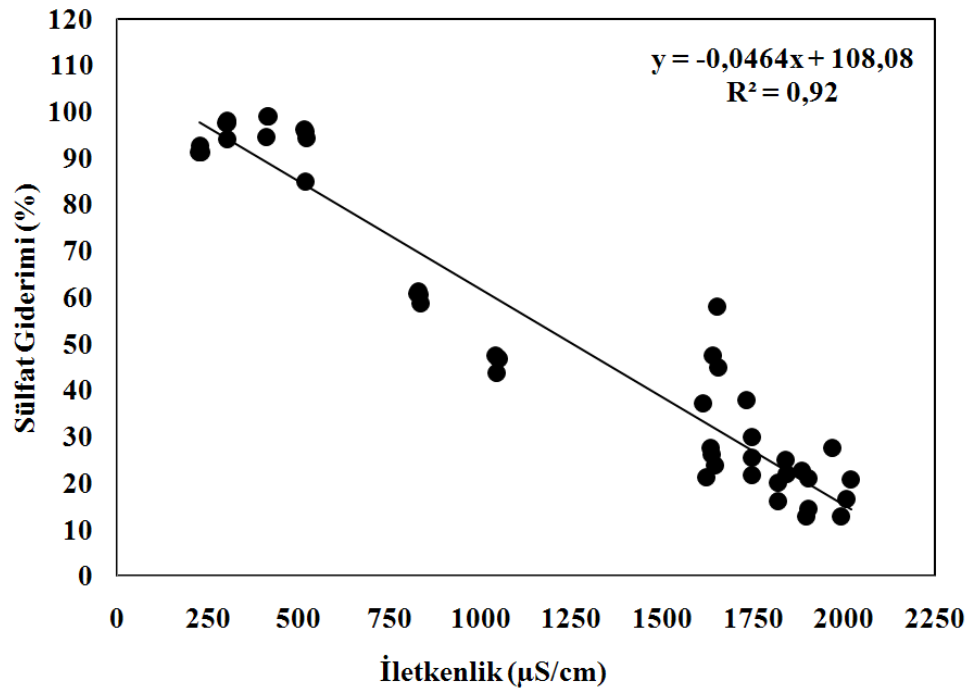
Şekil 4.24. Çamlıdere ve Kesikköprü Baraj sularında sülfat giderimi ile ÇOK giderimi arasındaki ilişki.

Projenin tasarlanması aşamasında, MİEX[®] DOC reçinede sülfat konsantrasyonunun artması ile yüksek sülfat konsantrasyonlarında sülfatın organik madde ile reçine kapasitesi için rekabet edeceği ve organik madde gideriminin düşmesi beklemiştir. Bununla birlikte organik madde gideriminin azalması ile mevcut iyon değiştirme alanları aynı kalacağından sülfat gideriminin artacağı düşünülmüştür. Oysa ki elde edilen sonuçlara göre sülfat konsantrasyonunun artması ile sülfat organik madde ile rekabete girmiş, ancak sülfat gideriminde de düşme gözlenmiştir. Bu arada sonuçlarda dikkati çeken bir diğer parametre iletkenlik olmuştur. Su numunelerinde sülfatın artması ile birlikte iletkenlik/TÇK miktarı da artma göstermiştir. Bu gözlemler üzerine iletkenliğin ÇOK giderimi ve sülfat giderimi ile olan ilişkileri incelenmiştir.

İletkenliğe bağlı olarak ÇOK giderim verimleri Şekil 4.25’de ve sülfat giderim verimleri Şekil 4.26’da sunulmaktadır. İletkenlik ile ÇOK giderimi ve sülfat giderimi arasında kuvvetli ilişkiler gözlenmiştir. İletkenlik daha çok sülfat giderimi üzerinde etkili olmuştur. Bu durumda, doğal organik maddelerin MİEX[®] DOC reçine ile gideriminde negatif yüklü iyonların varlığı ve konsantrasyonlarının etkili olduğu açıkça gözlenmiştir. Ancak, rekabet edebilecek iyonların varlığının yanında, iletkenliğin yüksek olması durumunda reçinenin iyon değiştirme kapasitesinin de düştüğü anlaşılmaktadır. Dolayısı ile iyon değiştirici reçineler ile organik madde gideriminde sadece ortamdaki negatif iyonların konsantrasyonu ile birlikte su numunesinin fizikokimyasal özelliklerinin de önemli derecede etkisinin olduğu ortaya çıkmaktadır. Literatürde, bu çalışmada kullanılan su numunelerinin sahip olduğu kadar yüksek sülfat konsantrasyonu ile çalışmalar mevcut olmadığından dolayı bu sonuçların karşılaştırılması imkanı bulunamamıştır. Bu anlamda, bu çalışmada elde edilen sonuçlar önem arz etmektedir.



Şekil 4.25. Çamlıdere ve Kesikköprü Baraj sularında iletkenlik ile ÇOK giderimi arasındaki ilişki.

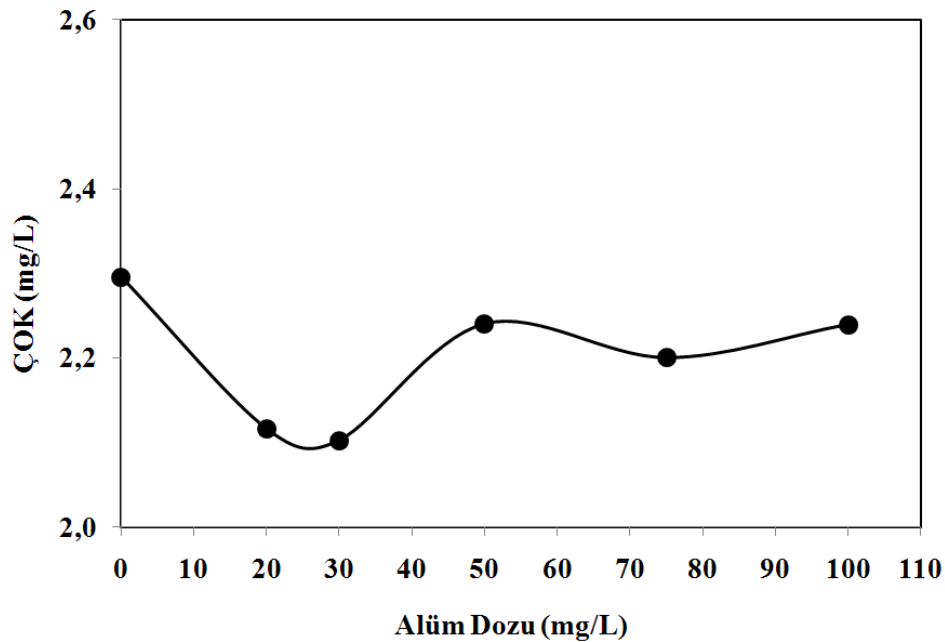


Şekil 4.26. Çamlıdere ve Kesikköprü Baraj sularında iletkenlik ile sülfat giderimi arasındaki ilişki.

4.4. MİEX DOC Reçine Ön Arıtım ve Koagülasyon ile DOM Giderimi

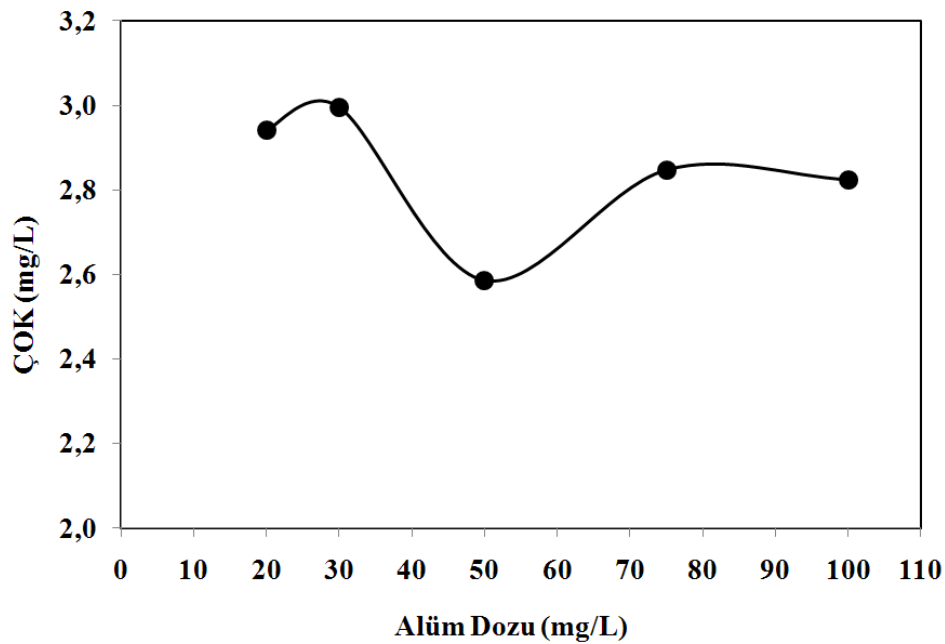
Bu aşamada MİEX[®] DOC reçine ile sürekli sisteme tabi tutulan su numulerinde reçine yatak hacmi 1500 litre (15 BV) olacak şekilde biriktirilen kompozit numuneler kullanılmıştır. Kinetik deneylerden elde edilen MİEX[®] DOC reçine dozu ve temas süresi kullanılarak Çamlıdere Baraj suyu numunesinin MİEX[®] DOC reçinesi ile ön arıtmadan geçirildikten sonra değişik konsantrasyonlarda alüm ile koagülasyonu sonucu elde edilen ÇOK değerleri Şekil 4.27’de verilmiştir.

Çamlıdere Baraj suyunun ÇOK miktarı 4,74 mg/L iken sürekli sistem deneyleri sonucunda bu değer 2,28 mg/L’ye düşmüştür. Şekil 4.27’de Çamlıdere Baraj suyunda MİEX[®] DOC+koagülasyon prosesi ile ÇOK miktarı 2,03 mg/L’ye düştüğü gözlenmektedir. MİEX[®] DOC+koagülasyon prosesi ile % 11’lik ÇOK giderim verimi elde edilmiştir. Çamlıdere Baraj suyu için optimum koagulan dozu 20 mg/L’dir.



Şekil 4.27. Çamlıdere Baraj suyunda MİEX[®] DOC + koagülasyon prosesinde ÇOK değişimi.

Kinetik deneylerden elde edilen MİEX[®] DOC reçine dozu ve temas süresi kullanılarak Kesikköprü Baraj suyunun MİEX[®] DOC reçinesi ile ön arıtmadan geçirildikten sonra değişik konsantrasyonlarda alüm ile koagülasyonu sonucu elde edilen ÇOK değerleri Şekil 4.28’de verilmiştir. Kesikköprü Baraj ham suyunun ÇOK miktarı 3,44 mg/L iken sürekli sistem deneyleri sonucunda bu değer 2,75 mg/L’ye düşmüştür. Şekil 4.28’den de anlaşıldığı üzere Kesikköprü Baraj suyunda MİEX[®] DOC+koagülasyon prosesi ile ÇOK miktarı 2,58 mg/L’ye düşmüştür. MİEX[®] DOC+koagülasyon prosesi ile % 6’lık ÇOK giderim verimi elde edilmiştir. Kesikköprü Baraj suyu için optimum koagulan dozu 50 mg/L’dir.



Şekil 4.28. Kesikköprü Baraj suyunda MİEX[®] DOC +koagülasyon prosesinde ÇOK değişimi.

MİEX[®] DOC prosesi ile koagulan ihtiyacında azalma ile alakalı literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda MİEX[®] DOC ön arıtmadan sonra koagulan ihtiyacında % 80’e kadar (Singer ve Bilyk, 2002; Humbert vd., 2005), %70-75 (Bourke vd., 1999; Bourke vd., 2004), %50-70 (Pelekani vd., 2001), > %50 (Whisnant vd., 2005), %70’e kadar (Nguyen vd., 1997) [192] ve %75 (Morran vd., 2004) [193] olduğunu bulmuşlardır (Kitis vd., 2007) [167]. Kitiş vd. (2007) yaptığı çalışmada olduğu gibi, Çamlıdere ve Kesikköprü Baraj sularında MİEX[®] DOC+koagülasyon prosesi ile ÇOK giderimi açısından koagulan ihtiyacında önemli bir azalma gözlenmemiştir. MİEX[®] DOC ile organikler giderildiği için koagülasyon prosesinde etkin bir giderim verimi gözlenmemiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmanın ilk aşaması olan kinetik deneylerle, Çamlıdere ve Kesikköprü Barajları'ndan alınan su numunelerindeki DOM'ları gidermek için optimum reçine dozu ve optimum temas sürelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Yapılan deneylerde düşük MIEX® DOC reçine dozları (10 ml/L) ve kısa temas süreleri (20 dakika) elde edilmiştir.

Farklı dozlarda ve farklı bekleme sürelerinde MIEX® DOC reçine kullanımı ile Çamlıdere su numunesinden %37-70 arasında ÇOK giderim verimi elde edilmiştir. Çamlıdere su numunesinde bulunan ve 254 nm dalga boyunda UV₂₅₄ absorbansı veren organikler MIEX® DOC reçine ile %74-95 arasında giderilmiştir. Sülfat giderimine bakılırsa, MIEX® DOC reçine ile Çamlıdere Baraj suyunda neredeyse sülfatın tamamı giderilmiştir. Her ne kadar sülfat giderimi %94-97 arası olarak görülse de, iyon değişimi sonrasında elde edilen su numunelerinde belirlenen sülfat konsantrasyonları 1-2 mg/L'dir. MIEX® DOC reçine kullanımı ile Kesikköprü su numunesinden %39-58 arasında ÇOK giderim verimi elde edilmiştir. Kesikköprü su numunesinde bulunan ve 254 nm dalga boyunda UV₂₅₄ absorbansı veren organikler MIEX® DOC reçine ile %31-47 arasında giderilmiştir. Sülfat giderimine bakılırsa, MIEX® DOC reçine ile %36-83 arasında sülfat giderimi sağlanmıştır.

Çamlıdere Baraj suyu kullanılarak DOWEX® 11 reçine ile ÇOK giderimi %21-61 arasında değişmektedir. En yüksek ÇOK giderimi 300 mg/L'de elde edilmiş, bu dozdan itibaren iyon değişimi prosesi denge fazına ulaşmıştır. UV absorblayan organiklerin gideriminde ise reçine dozuna bağlı olarak %12-90 giderim verimleri elde edilmiştir. MIEX® DOC reçine testlerine benzer şekilde, DOWEX® 11 reçine ile Çamlıdere baraj suyundaki sülfatın neredeyse tamamı giderilmiştir. Kesikköprü Barajı'nda ise ÇOK giderimi %2-43 arasında değişmektedir. En yüksek ÇOK giderimi 750 mg/L'de elde edilmiş, bu dozdan itibaren iyon değişimi prosesi denge fazına ulaşmıştır. UV absorblayan organiklerin gideriminde ise reçine dozuna bağlı olarak %19-58 giderim verimleri elde edilmiştir. Her iki reçine ile de düşük sülfat konsantrasyonları bikarbonat giderimleri elde edilirken, yüksek sülfat konsantrasyonlarında bikarbonat sülfat ile rekabet edememiş ve bikarbonat giderimi düşmüştür.

Literatürde yapılmış çalışmalara bakıldığında, MIEX® DOC reçine ile su karakteristiğine bağlı olarak, %30-70 arasında DOM giderimi sağlanmaktadır. Çamlıdere Barajı'nda UV₂₅₄ absorbansı veren organiklerin neredeyse tamamının MIEX® DOC reçine ile iyon değişimi

prosesinde uzaklaştırıldığı sonucuna varılmaktadır. Bu sonuçlara göre, su numunesinde giderilmeden kalan organiklerin büyük bir kısmı UV_{254} absorbansı vermeyen ve daha çok hidrofilik sınıfta yer alan düşük moleküler ağırlıklı organikler olduğu anlaşılmaktadır. Kesikköprü Barajı'nda ise UV absorblayan organiklerin neredeyse yarısı giderilmiştir. Ancak, Kesikköprü Barajı'nda ÇOK giderimi de Çamlıdere Barajı'na göre daha düşük elde edilmiştir. Bu durumda Kesikköprü Barajı'nda aromatik/hidrofobik ve alifatik/ hidrofilik organiklerin eşdeğer oranda giderildikleri sonucuna varılmaktadır. Benzer şekilde, van Leeuwen vd. (2002) ve Tan vd. (2005) MİEX[®] DOC reçine ile yüksek moleküler ağırlıklı organiklerin düşük moleküler ağırlıklı organiklere göre tercihlili giderildiğini bildirmişlerdir. Diğer taraftan, Fearing vd. (2004), su kaynağındaki ÇOK, SUVA ve organiklerin moleküler ağırlığının yağışlı günlerde yükseldiğini ve MİEX[®] DOC reçine ile DOM gideriminin düştüğünü belirtmişlerdir. Aynı çalışmada, büyüklük dağılım kromatografisi ile MİEX[®] DOC reçinenin düşük moleküler ağırlıklı organik bileşenleri tercihlili uzaklaştırdığı da doğrulanmıştır. Bu değerlendirmelere göre, su numunesinden MİEX[®] DOC reçine ile organiklerin giderilmesinde, reçinenin organik bileşen seçiciliği organik maddelerin bileşenlerine ve bu bileşenlerin su numunesinde bulunma oranlarına bağlı olarak MİEX[®] DOC reçine tarafından tercihlili giderildiği anlaşılmaktadır. MİEX[®] DOC reçinenin su arıtımında organik giderimi suya özgü olmaktadır. Her iki baraj suyu için benzer sonuçlar DOWEX[®] 11 reçine ile de elde edilmiştir. Ancak, su içerisindeki organik maddelerin miktar ve bileşenine bağlı olarak organik madde ve bileşenlerinin giderimi DOWEX[®] 11 reçine ihtiyacında değişiklik göstermektedir.

Çalışmanın 2. Aşaması'nda, birinci aşama kinetik deneylerden belirlenen reçine dozu ve temas süresinde reçinenin giderebileceği ÇOK miktarının ve reçine yatak hacminin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çamlıdere Barajı ve Kesikköprü Barajları için 0 ile 1500 arası yatak hacimlerinde organik madde giderimi gözlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda MİEX[®] DOC reçinesinin içme suyu numunelerinin 1500 yatak hacmine kadar arıtabildiği ve bu yatak hacminde bile reçine porlarının tıkanmadığı sonucuna varılmıştır. Çamlıdere Barajı için 1500 yatak hacminde ÇOK miktarı 1,89 mg/L olarak bulunmuştur. Buna göre, 1 ml MİEX[®] DOC reçine 1500 ml Çamlıdere suyunu arıtabilmekte ve arıtım sonucunda ortalama 1,59 mg/L ÇOK değerine sahip çıkış suyu sağlanmaktadır. Benzer şekilde, Kesikköprü Barajı için 1500 yatak hacminde ÇOK değerleri 1,56 mg/L ile 2,79 mg/L arasında değişmektedir. 1500 yatak hacminde ÇOK miktarı 1,72 mg/L olarak bulunmuştur. Buna göre, 1 ml MİEX[®]

DOC reçine 1500 ml Kesikköprü suyunu arıtabilmekte ve arıtım sonucunda ortalama 2,24 mg/L ÇOK değerine sahip çıkış suyu sağlanmaktadır.

Her iki su kaynağının DOWEX® 11 reçine ile arıtımında stabil çıkış suyu kalitesi elde edilmiştir. İşletme debisi 5 ml/dk olan Reçinenin doygun faza ulaşınca kadar, sistemde kullanılan 25 g. DOWEX® 11 reçine ile yaklaşık olarak 45 L Çamlıdere suyu arıtabilmektedir. Diğer taraftan, Kesikköprü suyunun arıtılması için sistemde 50 g. DOWEX® 11 reçine kullanılmış ve reçinenin doygun faza ulaşınca kadar yaklaşık olarak 35 L Kesikköprü suyu arıtabilmektedir. DOWEX® 11 reçinenin daha az hacimde Kesikköprü suyunu arıtabilmesinin sebebinin Kesikköprü Baraj suyunda bulunan yüksek sülfat konsantrasyonu olduğu düşünülmektedir.

Artan sülfat konsantrasyonlarında, sülfat konsantrasyonu artıktıkça organik madde giderim verimi azalmaktadır. Reçine düşük sülfat konsantrasyonlarında öncelikli olarak sülfatı gidermeyi tercih etmektedir. Ancak, sülfat konsantrasyonunun 150 mg/L'nin üstüne çıkması durumunda organik maddelerin giderim verimlerinde çok ciddi farklılık gözlenmez iken sülfat giderimi önemli derecede düşmektedir. Artan sülfat konsantrasyonların sülfat gideriminde gözlenen azalmanın su numunelerinde artan iletkenlik olduğu anlaşılmıştır. Su kaynaklarının iyonik şiddetinin artması ile iyon değiştirici reçinelerin giderim verimlerinin düştüğü anlaşılmaktadır. Dolayısı ile iyon değiştirici reçineler ile organik madde gideriminde sadece ortamdaki negatif iyonların konsantrasyonu ile birlikte su numunesinin fizikokimyasal özelliklerinin de önemli derecede etkisinin olduğu ortaya çıkmaktadır.

Çalışmanın 3. Aşaması'nda, MİEX® DOC+koagülasyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. İkinci Aşama sonucunda MİEX® DOC reçinesi ile ön arıtmadan geçirilen ve 1500 yatak hacmini sağlayacak şekilde biriktirilen kompozit numuneler, farklı konsantrasyonlardaki alum ile koagülasyona tabi tutulmuş ve ÇOK giderimleri belirlenmiştir. MİEX® DOC + koagülasyon prosesi ile Çamlıdere Baraj suyu için optimum koagülan dozu 20 mg/L'dir, Kesikköprü Baraj suyu için optimum koagülan dozu 50 mg/L olarak bulunmuştur. Ankara İvedik arıtma tesidinde mevcut durumda uygulanan koagülan dozu ortalama 30 mg/L, maksimum 50 mg/L'dir [194]. İvedik İçmesuyu Arıtma Tesisi'nde DOM gideriminin yalnızca % 45 seviyesinde olduğu göz önüne alındığında MİEX® DOC reçinesinin, İvedik İçmesuyu Arıtma Tesisi'nde DOM giderimi için uygun bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Abernathy, C. EPA's Scientific Work and Regulatory Background. In: Health Effects from Exposure to Sulfate in Drinking Water Workshop, EPA 815-R-99-002, September 28, 1998 Atlanta, Georgia (1999).
- Allpike, B.P., Heitz, A., Joll, C.A., Kagi, R.I., Abbt-Braun, G., Frimmel, F.H., Brinkmann, T., Her, N. and Amy, G. Size exclusion chromatography to characterise DOC removal in drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 2334–2342, (2005).
- Anderson, C.T., Maier, W.J. Trace organics removal by anion exchange resins. *J. Am. Water Works Assoc.* 71 (5), 278–283, (1979).
- Amy, G.L., Sierka, R.A., Bedessem, J., Price, D. and Tan, L., 1992. Molecular size distributions of dissolved organic matter, *J. Am. Water Works Assoc.*, 84 (6), 67-75.
- Ates, N., Kaplan, S.S., Sahinkaya, E., Kitis, M. Dilek, F.B. and Yetis, U. Occurrence of Disinfection by-products in Low DOC surface waters in Turkey, *J. Hazard. Mat.*, 142, 526-534. (2007).
- Ateş, N. Disinfection By Product Formation In Low-Bromide and Low-SUVA Waters, Ph.D. Dissertation, The Graduated School of Natural And Applied Science of Middle East Technical University, Ankara, 241, (2008).
- Barrett, S.E., Krasner, S.W. and Amy, G.L. Natural organic matter and disinfection by-products: characterization and control in drinking water – an overview, In: *Natural Organic Matter and Disinfection By-products Characterization and Control in Drinking Water*, S.E. Barrett, S.W. Krasner, and G.L. Amy (eds.), pp. 2-14, American Chemical Society, Washington, DC, (2000).
- Bolto, B., Abbt-Braun, G., Dixon, D., Eldridge, R., Frimmel, F.H., Hesse, S., King, S. and Toifl, M. Experimental evaluation of cationic polyelectrolytes for removing natural organic matter from water, *Water Sci. Technol.* 40 (9), 71-79, (1999).
- Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R. and King, S. Removal of THM precursors by coagulation or ion exchange, *Water Res.*, 36 (20), 5066–5073, (2002a).
- Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R., King, S. and Linge, K. Removal of natural organic matter by ion exchange, *Water Res.*, 36 (20), 5057–5065, (2002b).
- Bolto, B., Dixon, D. and Eldridge, R. Ion exchange for the removal of natural organic matter, *React. Funct. Polym.*, 60, 171–182, (2004).
- Bourke, M. Use of continuous ion exchange process (MIEX®) to remove TOC and sulfides from Florida water, In: Florida Water Resources Conference, April 8-11, Jacksonville, Florida, USA, (2001).
- Boyer, T. and Singer, P. Bench-scale testing of a magnetic ion exchange resin for removal of disinfection by-product precursors, *Water Res.*, 39, 1265–1276, (2005).
- Boyer, T.H. and Singer, P.C. A pilot-scale evaluation of magnetic ion exchange treatment for removal of natural organic material and inorganic anions, *Water Res.*, 40 (15), 2865–2876, (2006).
- Boyer, T. H.; Singer, P. C. Stoichiometry of removal of natural organic matter by ion exchange. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 608–613, (2008a).
- Boyer, T.H. and Singer, P.C. Removal of natural organic material by a magnetic ion exchange resin, *Water Sci. Technol.: Water Supply*, 8 (2), 167-172, (2008b).
- Brattebo, H., Odegaard, H. and Halle, O. Ion exchange for the removal of humic acids in water treatment, *Water Res.* 21 (9), 1045-1052, (1987).
- Budd, G.C., Singer, P.C., Edwards, J.C., Long, B.W., Meisch, M.E., Rexing, D.J., Owen, C.A., Cook, J.B. and Joslyn, B.L. Magnetized Ion Exchange (MIEX): Evaluation of Process Impacts in Different Sources. In: AWWA Water Quality Technology

- Conference, 2-6 November, Philadelphia, PN, USA. pp 13, (2003).
- Budd, G.C., Long, B., Edwards, J.C., Singer, P.C. and Meisch, M. Evaluation of MIEX process impacts on different source waters, Report No. 91067F. American Water Works Association Research Foundation, Denver, CO, (2005).
- Cadee, K., O'Leary, B., Smith, P., Slunjski, M. and Bourke, M. World's first magnetic ion exchange water treatment plant to be installed in Western Australia. Proceedings, American Water Works Association Conference, 11-15 June, Denver, USA, (2000).
- Carlson, K.H., Via, S., Bellamy, B. and Carlson, M. Secondary effects of enhanced coagulation and softening, *J. AWWA*, 92(6), 63-75, (2000).
- Carter, M.C., Weber Jr., W.J. and Olmstead, K.P. Effects of background dissolved organic matter on TCE adsorption by granular activated carbon, *J. Am. Water Works Assoc.*, 84 (8), 81-91, (1992).
- Carter, M.C. and Weber Jr., W.J. Modeling adsorption of TCE by activated carbon preloaded by background organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 614-623, (1994).
- Cassidy, M. Intestinal physiology of sulfate. In: *Health Effects from Exposure to Sulfate in Drinking Water Workshop*, EPA 815-R-99-002, September 28, 1998 Atlanta, Georgia, (1999).
- Chellam, S. Effects of nanofiltration on trihalomethane and haloacetic acid precursor removal and speciation in waters containing low concentrations of bromide ion, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1813-1820, (2000).
- Chien L, Robertson, H. and Gerrard, J. Infantile gastroenteritis due to water with high sulfate content, *J. Can. Med. Assoc.*, 99, 102-104, (1968).
- Chow, C.W.K., Van Leeuwen, J.A., Drikas, M., Fabris, R., Spark, K.M. and Page, D.W. The impact of the character of natural organic matter in conventional treatment with alum, *Water Sci. Technol.* 40 (9), 97-104, (1999).
- Chow, C., Cook, D. and Drikas, M. Laboratory study of conventional alum treatment versus MIEX[®] treatment for removal of natural organic matter, In: *19th Federal AWA Convention*, April 1-4, 2001, Canberra, Australia, (2001).
- Cocchetto, D.M. and Levy, G. Absorption of orally administered sodium sulfate in humans, *J. Pharm. Sci.*, 70 (3), 331-333, (1981).
- Collins, M.R., Amy, G.L. and King, P.H. Removal of organic matter in water treatment, *J. Environ. Eng.-ASCE*, 111 (6), 850-864, (1985).
- Collins, M.R., Amy, G.L. and Steelink, C. Molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter: implications for removal during water treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 20 (10), 1028-1032, (1986).
- Croue, J.-P., Lefebvre, E., Martin, B. and Legube, B. Removal of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances during coagulation/flocculation of surface waters *Water Sci. Technol.*, 27 (11), 143-152, (1993).
- Croue, J.P., Debroux, J.F., Amy, G.L., Aiken, G.R. and Leenheer, J.A. Natural organic matter: structural characteristics and reactive properties, In: *Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water*, Singer, P.C. (Eds.), pp. 65-93, American Water Works Association, USA, (1999a).
- Croue, J.-P., Violleau, D., Bodaire, C. and Legube, B. Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange, *Water Sci. Technol.*, 40 (9), 207-214, (1999b).
- Crozes, G., White, P. and Marshall, M. Enhanced coagulation: it's effect on NOM removal and chemical costs, *J. Am. Water Works Assoc.*, 87 (1), 78-89, (1995).
- Delphos, P.J., Harr, K. and Bianco, T.L. Selective DBP Precursor Removal with an Innovative Ion Exchange Resin. In: *AWWA Water Quality Technology Conference*, 11-15 November. Nashville, TN, USA. pp 9, (2001).

- Dennett, K.E., Amirtharajah, A., Studstill, A., Moran, T.F. and Gould, J.P. Humic substance removal and minimization of trihalomethanes by ferric chloride coagulation, AWWA Research Foundation (AWWARF), Report No. 90655, CO, USA, (1995).
- Drikas, M. Natural Organic Matters in Drinking Water: Problems and Solutions, in Occasional Paper:6, Water Quality and Treatment 2003, Australia, (2003a).
- Drikas, M., Morran, J.Y., Cook, D. and Bursill, D.B. Operating the MIEX[®] Process with Microfiltration or Coagulation. In: AWWA Water Quality Technology Conference, 2-6 November. Philadelphia, PN, USA. pp 11,(2003b).
- Edwards, M., Jacobs, S. and Dodrill, D. Desktop guidance for mitigating Pb and Cu corrosion byproducts, J. Am. Water Works Assoc., 91(5), 66-77, (1999).
- Edzwald, J.K. and Van Benschoten, J.E. Aluminum coagulation of natural organic matter, pp. 341-359. In: Chemical Water and Wastewater Treatment (Eds. H.H. Hahn and R. Klute). Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- Edzwald, J.K. Coagulation in drinking water treatment: particles, organics, and coagulants, Water Sci. and Technol., 27 (11), 21-35, (1993).
- EEC. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, Official J. European Communities, L 330/32, 5.12.98, (1998).
- Fan, L., Harris, J.L., Roddick, F.A. and Booker, N.A. Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes, Water Res., 35 (18), 4455-4463, (2001).
- Fearing, D.A., Banks, J., Guyetand, S., Monfort Eroles, C., Jefferson, B., Wilson, D., Hillis, P., Campbell, A.T. and Parsons, S.A. Combination of ferric and MIEXs for the treatment of humic rich waters, Water Res., 38, 2551-2558, (2004).
- Fettig, J. Removal of humic substances by adsorption/ion exchange, Water Sci. Technol., 40 (9), 173-182, (1999).
- Fonseca, A.C., Kennon, J., Booth S., Labisi, B., Meyerhofer, J. and White, P. Testing bromide and DBP precursors removal in California State Project Water using a magnetized ion exchange resin. In: AWWA Annual Conference, San Francisco, CA, (2005).
- Fu, P.L.-K., and Symons, J.M. Removing aquatic organic substances by anion exchange resins, J. Am. Water Works Assoc., 82 (10), 70-77, (1990).
- Gaffney, J.S., Marley, N.A. and Clark, S.B. Humic and fulvic acids and organic colloidal materials in the environment, In: *Humic and Fulvic Acids: Isolation, Structure, and Environmental Role*, J.S. Gaffney, N.A. Marley, and S.B. Clark (eds.), ACS Symposium Series 651, American Chemical Society, pp. 2-16, Washington, DC, (1996).
- Gottlieb, M.C. Prepared discussion: the use of anion exchange resins for the removal of natural organic matter from municipal water. In: Proceedings of the 53rd Annual Meeting of the International Water Conference, Pittsburgh, PA, pp. 92-103, (1992).
- Gottlieb, M. The Reversible Removal of Naturally Occuring Organics Using Resins Regenerated with Sodium Chloride. Ultrapure Water November 53-58, (1996).
- Gregor, J.E., Nokes, C.J., Fenton, E. Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled ph adjustment of aluminium coagulation, Water Res. 31, (12), 2949- 2958, (1987).
- Hamm, E. and Bourke, M. Application of magnetized anion exchange resin for removal of DOC at Coldiron Watkins Memorial water treatment plant in Danville, KY. In: AWWA Water Quality Technology Conference, 11-15 November, Nashville, USA, (2001).
- Harrington, G.W. Characteristics of natural organic matter and their influence on alum coagulation, Ph.D. Dissertation, University of North Caroline, (1997).
- Hitchcock, D.R. Biogenic concentrations to atmospheric sulfate levels. Proceedings of the

- Second National Conference on Complete Water Re-use. Chicago, IL: American Institute of Chemical Engineers, pp. 291-310, (1975).
- Hong, S. and Elimelech, M. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes, *J. Membrane Sci.*, 132 (2), 159-181, (1997).
- Hongve, D., Baann, J., Becher, G. and Beckmann, O.-A. Experiences from operation and regeneration of an anion exchanger for natural organic matter (DOM) removal, *Water Sci. Technol.*, 40 (9), 215-221, (1999).
- Humbert, H., Gallard, H., Suty, H. and Croue, J.-P. Performance of selected anion exchange resins for the treatment of a high DOC content surface water, *Water Res.*, 39, 1699-1708, (2005).
- Humbert, H., Gallard, H., Jacquemet, V. and Croue, J.-P. Combination of coagulation and ion exchange for the reduction of UF fouling properties of a high DOC content surface water, *Water Res.* 41 (17), 3803-3811, (2007).
- Humbert, H., Gallard, H., Suty, H. and Croue, J.-P. Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activated carbon (PAC), *Water Res.*, 42, 1635-1643, (2008).
- Hwang, C.J., Scilimenti, J.M., and Krasner, S.W. Disinfection by-product formation reactivities of natural organic matter fractions of a low-humic water, In: *Natural Organic Matter and Disinfection by-Products: Characterization and Control in Drinking Water*, S.E. Barrett, S.W. Krasner and G.L. Amy (eds.), pp. 173-187, American Chemical Society, Washington, DC, (2000).
- İTASHY. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, Sağlık Bakanlığı, 17 Şubat 2005.
- Jacangelo, J.G., DeMarco, J., Owen D.M. and Randtke, S.J. Selected processes for removing NOM: an overview, *J. Am. Water Works Assoc.*, 87 (1): 64-77. 1995.
- Johnson, C.J. and Singer, P.C. Impact of a magnetic ion exchange resin on ozone demand and bromate formation during drinking water treatment, *Water Res.*, 38, 3738-3750, (2004).
- Katz, M. The Canadian sulphur problem. In: *Sulphur and its inorganic derivatives in the Canadian environment*. Ottawa: National Research Council of Canada (NRCC No. 15015), pp. 21-67, (1977).
- Kilduff, J.E., Weber Jr., W.J. Factors affecting the impact of dissolved organic matter preloading on the GAC adsorption of trichloroethylene. In: *Proceedings of the American Water Works Association Annual Conference*, (1994).
- Kim, S., Schwer, P., Amy, G., Sutherland, J. and Baribeau, H. Bench-scale magnetic ion exchange practice for the removal of natural organic matter and bromide from estuarine waters. In: *AWWA Water Quality Technology Conference*, Quebec, Canada, (2005).
- Kitis, M. Probing chlorine reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-Product (DBP) formation: relations with specific ultraviolet absorbance (SUVA) and development of the DBP reactivity profile, Ph.D. Dissertation, The Graduate School of Clemson University, SC, (2001).
- Kitis, M., Karanfil, T., Wigton, A. and Kilduff, J.E. Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection byproduct formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation, *Water Res.*, 36 (15), 3834-3848, (2002).
- Kitis, M., Harman, B.I., Yigit, N.O., Beyhan, M., Nguyen, H. and Adams, B. The removal of natural organic matter from selected Turkish source waters using magnetic ion exchange resin (MIEX®), *React.Funct. Polym.*, 67, 1495-1504, (2007).
- Knocke, W.R., West, S. and Hoehn, R.C. Effects of low temperature on the removal of trihalomethane precursors by coagulation, *J. Am. Water Works Assoc.*, 78 (4), 189-

- 195, (1986).
- Krasner, S.W., McGuire, M.J., Jacangelo, J.G., Patania, N.L., Reagan, K.M. and Aietta, E.M. The Occurrence of Disinfection By-Products in US Drinking Water, *Journal of the American Water Works Association*, 81 (8), 41-53 (1989).
- Krasner, S.W. and Amy, G. Jar-test evaluations of enhanced coagulation, *J. Am. Water Works Assoc.*, 87 (10), 93-107, (1995).
- Krasner, S.W., Scilimenti, M.J., Chinn, R., Chowdhury, Z.K. and Owen, D.M. The impact of TOC and bromide on chlorination by-product formation. In: *Disinfection By-Products in Water Treatment: The Chemistry of their Formation and Control*, Minear, R.A. and Amy, G.L. (Eds.), Lewis Publishers, FL, (1996).
- Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D., Pastor, S.J., Chinn, R., Scilimenti, M.J., Onstad, G.D. and Thruston Jr., A.D. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts, *Environ. Sci. Technol.*, 40 (23), 7175-7185, (2006).
- Kunin, R. and Suffet, I.H. Removal of humic material from drinking water by anion exchange resins. In: McGuire, M.J., Suffet, I.H. (Eds.), *Activated carbon adsorption of organics from aqueous phase*. Science publishers Inc., Ann Arbor (Chapter 18), (1980).
- Lee, M.C., Snoeyink, V.L. and Crittenden, J.C., 1981. Activated carbon adsorption of humic substances, *J. Am. Water Works Assoc.*, 73 (8), 440-446.
- Lee, S. and Cho, J., 2004. Comparison of ceramic and polymeric membranes for natural organic matter (NOM) removal, *Desalination*, 160 (3), 223-232.
- Leenheer, J.A. and Croue, J.P. Characterizing aquatic dissolved organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, 37 (1), 18A-26A, (2003).
- Lehtonen, T., Peuravuori, J. and Pihlaja, K. Characterisation of lake-aquatic humic matter isolated with two different sorbing solid techniques: tetramethylammonium hydroxide treatment and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 424 (1), 91-103, (2000).
- Levy, R.V., Hart, F.L., Cheetham, R.D. Occurrence public health significance of in drinking water, *Journal AWWA* 78, (9), 105-111, (1986).
- Li, P. and Sengupta, A.K. Sorption of hydrophobic ionizable organic compounds (HIOCs) onto polymeric ion exchangers. *React. Funct. Polym.* 60 (1-3), 27-39, (2004).
- Liang, L. and Singer, P.C. Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water, *Environ. Sci. Technol.*, 37 (13), 2920-2928, (2003).
- Liao, W., Christman, R.F., Johnson, J.D. and Millington, D.S. Structural characterization of aquatic humic material, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 403-410, (1982).
- Malcolm, R.L. Factors to be considered in the Isolation and characterization of aquatic humic substances, *Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment*, B. Allard, H. Boren and A. Grimvall (eds.), Springer-Verlag, Berlin, (1991), pp. 9-36.
- Malcolm, R.L. and McCarthy, P. Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water, *Environment Int.*, 18, 597-607, (1992).
- Matilainen, A., Lindqvist, N., Korhonen, S. and Tuhkanen, T. Removal of NOM in the different stages of the water treatment process, *Environ. Int.*, 28 (6), 457-465, (2002).
- Matsui, Y., Yuasa, A. and Li, F. Overall adsorption isotherm of natural organic matter, *J. Environ. Eng.*, 124 (11), 1099-1107, (1998).
- Maurice, P.A., Pullin, M.j., Cabaniss, S.E., Zhou, Q., Dejanovic, K.N. and Aiken, G.R. A comparison of surface water natural organic matter in raw filtered water samples, XAD, and reverse osmosis isolates, *Water Res.*, 36 (9), 2357-2371, (2002).
- McCreary, J.J. and Snoeyink, V.L. Characterization and activated carbon adsorption of

- several humic substances, *Water Res.*, 14, 151-160, (1980).
- Meyers, P. Operating Experiences with a New Organic Trap Resin. In: *Proceedings of the International Water Conference. Paper#IWC95-1. Pittsburg, PA, USA, (1995)*, pp 7.
- Morris, M.E. and Levy, G. Absorption of sulfate from orally administered magnesium sulfate in man, *J. Toxicol. Clin. Toxicol.*, 20 (2), 107-114, (1983).
- Morris, M. Effects of high sulfate exposures. In: *Health Effects from Exposure to Sulfate in Drinking Water Workshop, EPA 815-R-99-002, September 28, 1998 Atlanta, Georgia, (1999)*.
- Murray, B., Pieterse, S., Raymer, D. and Swartz, C. An evaluation of MIEEX[®] resin technology for potable treatment of highly coloured raw waters throughout the Cape Region of South Africa. In: *AWWA Water Quality Technology Conference, 11-15 June, 2000, Denver, USA, (2000)*.
- Nakatsuka, S., Nakate, I. and Miyano, T. Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fiber membranes, *Desalination*, 106 (1-3), 55-61, (1996).
- Newcombe, G., Donati, C., Drikas, M., Hayes, R. Influence of characterized natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption 2-methylisoborneol, *Water Res.*, 31 (5), 1065-1073, (1997).
- Nikolaoua, A.D. and Lekkas, T.D. The role of natural organic matter during formation of chlorination by-products: a review, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 29 (2-3), 63-77, (2001).
- Odegaard, H., Eikebrokk, B. and Storhaug, R. Processes for the removal of humic substances from Water - an overview based on Norwegian experiences, *Water Sci. Technol.*, 40 (9), 37-46, (1999).
- O'Melia, C.R., Becker, W.C. and Au, K.-K. Removal of humic substances by coagulation, *Water Sci. Technol.*, 40 (9), 47-54, (1999).
- Owen, D.M., Amy, G.L., Chowdhury, Z.K., Characterization of NOM and its relationship to treatability. AWWA Research Foundation (AWWARF), Report No. 900631, Denver, CO, USA, (1993).
- Plewa, M.J., Wagner, E.D., Richardson, S.D., Thruston, A.J.Jr., Woo, Y.-T. and Mckague, A.B. Chemical and biological characterization of newly discovered iodoacid drinking water disinfection byproducts, *Environ. Sci. Technol.*, 38 (18), 4713-4722, (2004).
- Randtke, S.J. and Jepsen, C.P. Chemical pretreatment for activated carbon adsorption, *J. Am. Water Works Assoc.*, 73 (8), 411-419, (1981).
- Ratnaweera, H., Gjessing, E. and Oug, E. Influence of physicalchemical characteristics of natural organic matter (NOM) on coagulation properties: an analysis of eight Norwegian water sources, *Water Sci. Technol.*, 40 (9), 89-95, (1999).
- Reckhow, D.A., Singer, P.C. and Malcolm, R.L. Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1655-1664, (1990).
- Richardson, S.D. New disinfection by-product issues: emerging DBPs and alternative routes of exposure, *Global NEST J.*, 7 (1), 43-60, (2005).
- Rook, J.J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters, *Water Treat. Exam.*, 23 (2), 234-243, (1974).
- Rook, J.J. Haloforms in drinking water, *J. Am. Water Works Assoc.*, 68, 168-172, (1976).
- Rozenbaha, I., Odhama, G., Jarnberg, U., Alsberg, T. and Klavins, M. Characterisation of humic substances by acid catalysed transesterification, *Anal. Chim. Acta*, 452 (1), 105-114, (2002).
- Singer, P.C., Obolensky, A. and Greiner, A. DBPs in chlorinated North Carolina drinking waters, *J. AWWA*, 87, 83-92, (1995).

- Singer, P.C. and Bilyk, K. Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin, *Water Res.*, 36 (12), 4009–4022, (2002).
- Slunjski M., Cadee K. and Tattersall J. MIEX[®] Resin Water Treatment Process, Amsterdam 2000 Proceedings, 26-29 September 2000, Amsterdam, Netherlands, (2000a).
- Slunjski M., Bourke M. and O'Leary B. MIEX[®] DOC Process for Removal of Humics in Water Treatment, IHSS - Australian Chapter Seminar, Australia, (2000b).
- Sinsabaugh, R.L. and Hoehn, R.C. Effects of coagulation on the size, charge, and solubility distribution of dissolved organic carbon, *Proc. AWWA Annual Conference*, (1984).
- Sinsabaugh, R.L., Hoehn, R.C., Knocke, W.R. and Linkins, A.E. Removal of dissolved organic carbon by coagulation with iron sulfate, *J. Am. Water Works Assoc.*, 78 (5), 74-82, (1986).
- Smith, M.K., George, E.L., Zenick, H., Manson, J.M. and Stober, J.A. Developmental toxicity of halogenated acetonitriles: drinking water by-products of chlorine disinfection, *Toxicology*, 46: 83-93, (1987).
- Snoeyink, V.L. Removal of organics with adsorbents other than activated carbon. *Proceedings of the American Water Works Association Annual Conference, Water Quality Technology Conference*, San Francisco, California, (1979).
- Sohn, J. Comprehensive assesment and modeling of disinfection by-product (DBPs), DBP precursors, and disinfectants, Ph.D. Dissertation, University of Colorado, (2000).
- Stevens, A.A., Slocum, C.J., Seeger, D.P. and Robeck, G.G. Chlorination of organics in drinking water, *J. Am. Water Works Assoc.*, 68, 615-620, (1976).
- Summers, R.S., Haist, B., Koehler, J., Ritz, J. and Zimmer, G. The influence of background organic matter on GAC adsorption, *J. Am. Water Works Assoc.* 81 (5), 66–74, (1989).
- Symons, J.M., Krasner, S.W., Simms, L.A. and Scilimenti, M. Measurement of THM and precursor concentration: the effect of bromide ion, *J. Am. Water Works Assoc.*, 85, 51-62, (1993).
- Symons, J., Fu, P. and Kim, P. Sorption and Desorption Behaviour of Natural Organic Matter onto Strong Base Anion Exchangers. In: *Ion Exchange Technology*. Sengupta, A. (Ed), Technomic Publishing Co Inc., Lancaster, PA, USA, (1995).
- Tan, Y., Kilduff, J.E., Kitis, M. and Karanfil, T. Dissolved organic matter removal and disinfection byproduct formation control using ion exchange, *Desalination* 176, 189–200, (2005).
- Tan, Y. and Kilduff J.E. Factors affecting selectivity during dissolved organic matter removal by anion-exchange resins, *Water Res.*, 41, 4211-4221, (2007).
- Technical Note, Chloride-Free Bicarbonate Regeneration of MIEX[®] Resin, V0908, ORICA Watercare, Co., Australia.
- Thorsen, T. Membrane filtration of humic substances-state of the art, *Water Sci. and Technol.*, 40 (9), 105-112, (1999).
- Thurman, E.M., Wershaw, R.L., Malcolm, R.L. and Pinckney, D.J. Molecular size of aquatic humic substances, *Org. Geochem.*, 4 (1), 27-35, (1982).
- Thurman, E.M. *Organic geochemistry of natural waters*, Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA, (1985).
- Trembaczowski, A. Sulphur and oxygen isotopes behavior in sulphates of atmospheric groundwater system observations and model, *Nordic. Hydrol.* 22, 49-66, (1991).
- USEPA. Disinfectants and Disinfection Byproducts: Final Rule, *Federal Register*, vol: 63, 69478, (1998).
- USEPA. Microbial and Disinfection Byproduct Rules Simultaneous Compliance Guidance Manual, United States Environmental Protection Agency, EPA 815-R-99-015, (1999a).

- USEPA. Health Effects from Exposure to High Levels of Sulfate in Drinking Water Study, EPA 815-R-99-001, (1999b).
- USEPA. Controlling disinfection byproducts and microbial contaminants in drinking water, EPA/600/R-01/110, (2001).
- USEPA. Stage 2 Disinfectants and Disinfection By-Products Rule (Stage 2 DBPR) Implementation Guidance (Draft Report), November, 2003, EPA 816-D-03-002, (2003a).
- USEPA. Drinking Water Advisory: Consumer Acceptability Advice and Health Effects Analysis on Sulfate, EPA 822-R-03-007, (2003b).
- USEPA. National Primary Drinking Water Regulations: Stage 2 Disinfectants and Disinfection By-Products Rule: Final Rule, Federal Register, Vol: 71, USEPA, Washington, D.C., (2006), 387-493.
- USEPA. Simultaneous Compliance Guidance Manual for the Long Term 2 and Stage 2 DBP Rules Office of Water (4601), EPA 815-R-07-017, (2007).
- van Leeuwen, L., Chow, C., Fabris, R., Withers, N., Page, D., Drikas, M. Application of a fractionation technique for better understanding of the removal of natural organic matter by alum coagulation. *Water Sci. Technol.: Water Supply* 2 (5–8), 427–433, (2002).
- Volk, C., Bell, K., Ibrahim, E., Verges, D., Amy, G. and Lechevallier, M. Impact of enhanced and optimised coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water, *Water Res.*, 34 (12), 3247-3257, (2000).
- Weber Jr., W.J., and Jodellah, A.M. Removing humic substances by chemical treatment and adsorption, *J. Am. Water Works Assoc.*, 77 (4), 132-137, (1985).
- Wert, E.C., Edwards-Brandt, J.C., Singer, P. and Budd, G.C. Evaluating magnetic ion exchange resin (MIEXs) pre-treatment to increase ozone disinfection and reduce bromate formation, *Ozone Sci. Eng.*, 27, 371–379, (2005).
- White, M.C., Thompson, J.D., Harrington, G.W. and Singer, P.C. Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance, *J. Am. Water Works Assoc.*, 89 (5), 64-77, (1997).
- WHO. Guideline for Drinking Water Quality, Recommendations, 3rd ed., (2004).
- Wong, S., Hanna, J.V., King, S., Carroll, T.J., Eldridge, R.J., Dixon, D.R., Bolto, B.A., Hesse, S., Abbt-Braun, G. and Frimmel, F.H. Fractionation of Natural Organic Matter in Drinking Water and Characterization by ¹³C Cross-Polarization Magic-Angle Spinning NMR Spectroscopy and Size Exclusion Chromatography, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3497–3503, (2002).