



# Zenginleştirilmiş koagülasyon prosesiyle içme sularından doğal organik madde giderimi

## Natural organic matter removal from drinking water by enhanced coagulation process

Seda TÖZÜM AKGÜL<sup>1\*</sup>, Şehnaz Şule KAPLAN BEKAROĞLU<sup>2</sup>, Nevzat Özgü YİĞİT<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Çevre Koruma Teknolojileri Bölümü, Yalvaç Teknik Bilimler MYO, Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Isparta, Türkiye.  
sedatozum@gmail.com

<sup>2,3</sup>Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye.  
sulebekaroglu@sdu.edu.tr, nevatyigit@sdu.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 22.05.2019  
Kabul Tarihi/Accepted: 25.11.2019

Düzeltilme Tarihi/Revision:08.10.2019

doi: 10.5505/pajes.2019.48265  
Derleme Makalesi/Review Article

### Öz

Doğal organik madde (DOM), dezenfeksiyon yan ürünlerinin (DYÜ) oluşumunda öncü bir bileşik olduğundan içme suyu arıtımında doğal organik maddenin giderimi önemli bir husustur. DYÜ'ler, insan sağlığı üzerindeki potansiyel kanserojen etkileri sebebiyle bir endişe kaynağıdır. Bu sebeple DOM'un, içme suyu arıtımında dezenfeksiyon prosesinden önce uzaklaştırılması gerekmektedir. Ülkemizde içme suyu arıtımında kullanılan konvansiyonel metot, koagülasyon, flokülasyon, çökeltim/flotasyon ardından kum filtrasyonudur. Ancak konvansiyonel koagülasyon metotları, bulanıklık giderimine odaklandığı için, etkili bir DOM giderimi sağlayamaz. Bu nedenle DOM gideriminde, işletme şartlarının optimize edildiği (koagülant dozu ve pH gibi) zenginleştirilmiş koagülasyon prosesi etkin olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, zenginleştirilmiş koagülasyonla içme suyu kaynaklarından DOM giderimi üzerine yapılan araştırma çalışmalarının bir incelemesi sunulmuştur. Koagülasyon prosesinde kullanılan çeşitli koagülant maddeler incelenmiş ve koagülasyonu geliştiren pH, koagülant dozu, DOM kaynağı gibi faktörlere değinilmiştir. Bunun yanı sıra, zenginleştirilmiş koagülasyonla membran filtrasyonu, iyon değişimi ve aktif karbon adsorpsiyonunu birleştiren entegre proseslere yer verilmiş, entegre proseslerin DOM giderimi üzerindeki etkinliklerine değinilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** İçme suyu arıtımı, Doğal organik madde, Zenginleştirilmiş koagülasyon, Metal koagülantlar.

### Abstract

As natural organic matter (NOM) is a precursor compound in the formation of disinfection by-products (DBP), removal of natural organic matter in drinking water treatment is an important issue. DBPs are a source of concern because of their potential carcinogenic effects on human health. For this reason, NOM must be removed before disinfection process in drinking water treatment is conducted. The conventional method used in drinking water treatment in our country is coagulation, flocculation, sedimentation/flotation and sand filtration, respectively. However, since conventional coagulation methods focus on turbidity removal, they cannot provide effective NOM removal. Therefore, in the NOM removal, the enhanced coagulation process in which the operating conditions are optimized (such as the coagulant dose and pH) is used effectively. In this study, a review of research studies carried out on NOM removal by enhanced coagulation from drinking water sources are presented. The used various coagulants in coagulation processes have been studied and the factors such as pH, coagulant dose, NOM source, which improve coagulation, have been mentioned. In addition, integrated processes combining coagulation and membrane filtration, ion exchange, activated carbon adsorption and the effectiveness of integrated processes on NOM removal have been addressed.

**Keywords:** Drinking water treatment, Natural organic matter, Enhanced coagulation, Metal coagulants.

## 1 Giriş

Doğal organik madde (DOM), farklı kimyasal bileşime, moleküler ağırlığa ve moleküler yapıya sahip organik bileşiklerin bir karışımıdır [1]. Doğal sularda DOM, hüyük maddeler (hüyük ve fülvik asitler gibi), hidrofilik asitler, karboksilik asitler, aminoasitler, karbonhidratlar ve hidrokarbonlardan oluşmaktadır [2]. DOM, alg ve bakteri gibi organizmaların hücre dışı salınım süreçlerinden (otokton) ya da bitki ve toprak organik maddenin dekompozisyonundan (allokton) kaynaklanmaktadır. Kompleks yapısı ve heterojenliği nedeniyle DOM'un yapısal ve fonksiyonel karakterizasyonunu yapmak son derece zordur [3]. DOM, esas olarak hidrofobik ve hidrofilik bileşenlerden oluşur. Aromatik karbonca zengin olan hidrofobik kısım çözünmüş organik karbonun (ÇOK) yaklaşık %50'sini temsil ederken, yüksek oranda alifatik karbon ve azotlu bileşenler içeren hidrofilik bileşen %25-40 arasındadır. Kalan fraksiyon ise transfilik

organik maddedir [4],[5]. Sudaki DOM'un varlığı, 254 nm'de ultraviyole absorbansı (UV<sub>254</sub>), toplam organik karbon (TOK) ve ÇOK ölçümleri ile belirlenebilir. UV<sub>254</sub>, numunenin aromatikliği hakkında bilgi sağlarken TOK, DOM'da mevcut TOK konsantrasyonu hakkında bilgi sağlamaktadır [6]. TOK'un %90'undan fazlasını temsil eden ÇOK konsantrasyonu yer altı sularında 0.1 mg/L'den sulak alanlar ve bataklıkların boşaldığı nehirler ve bazı tropikal ya da kirlenmiş nehirlerde ise >20 mg/L'ye değişmektedir. Ayrıca, DOM konsantrasyonu, şiddetli yağmurlar, kar erimesi gibi mevsimsel değişimlerden ve alg patlamasından etkilenmektedir [7].

DOM; su kalitesi, arıtma işlemlerinin performansı ve kimyasalların kullanımı üzerinde olumsuz etkilere sebep olmaktadır [8]. Ayrıca DOM, klor gibi su arıtımında kullanılan dezenfektanlarla reaksiyona girerek kanserojen olduğu bilinen trihalometan (THM) ve haloasetik asit (HAA) gibi dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) oluşturma potansiyeline de

\*Yazışılan yazar/Corresponding author

sahiptir [9]. THM ve HAA'ların oluşturduğu ciddi sağlık riskleri nedeniyle, içme suyundaki THM ve HAA seviyelerini kontrol etmek için düzenleyici önlemler alınmıştır. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından Dezenfektanlar ve Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Yasasının (D/DBPR) 1. Aşamasında toplam THM için 80 µg/L ve HAA için 60 µg/L'lik bir limit belirlenmiştir [10]. Ülkemizde ise, toplam THM limitini İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'te 100 µg/L olarak belirtmiştir [11]. DOM, su arıtımını birçok yönden etkilediğinden, su arıtımının maliyetine ve etkinliğine de önemli şekilde tesir etmektedir [12]. Bu nedenle DOM'un içme su kaynaklarından giderilmesi gerekmektedir. Literatürde, karbon bazlı adsorbentler [13],[14] iyon değişimi [15]-[17], membran filtrasyonu [18], zenginleştirilmiş koagülasyon [19],[20] ileri oksidasyon [21],[22] gibi çok sayıda teknoloji suların DOM'un giderimi için araştırılmıştır. Bunların arasında DOM'un giderimi için kullanılan en yaygın ve en ekonomik prosesler, koagülasyon/flokülasyon ardından çökeltme/yüzdürme ve kum filtrasyonudur [2].

Zenginleştirilmiş koagülasyon, USEPA'nın D/DBP yasasında DOM'u gidermek için uygun bir arıtma tekniği olarak önerilmektedir. Yine D/DBP yasasına göre eğer arıtılmamış suyun TOK konsantrasyonu 2 mg/L'e eşit ya da bundan az ise tesislerin TOK'u azaltmaları gerekmez. Ancak yüksek TOK konsantrasyonu ve düşük alkalinite içeren arıtılmamış sular için daha yüksek TOK giderim verimleri gereklidir. Yaklaşım iki adımdan oluşmaktadır. 1. adım, ham suyun TOK konsantrasyonuna ve alkalinite seviyelerine dayanarak TOK giderim verimlerini tanımlamaktır. 1. Adımda TOK verimlerini karşılamak teknik olarak uygun değilse tesis operatörleri, alternatif performans kriterleri için D/DBP yasasının 2. adımını uygulamak zorundadır. 2. adımda TOK giderimini değerlendirmek için jar testleri gereklidir [23].

Bu çalışmada, zenginleştirilmiş koagülasyon prosesi kullanılarak DOM'un giderimi üzerine odaklanan araştırma çalışmalarının bir incelenmesi sunulmuştur. Literatürdeki çalışmalarda koagülant olarak ilave edilen maddeler, bu koagülantların DOM giderme etkinlikleri ve DOM verimini etkileyen işletme koşulları incelenmiştir. Ayrıca farklı kaynaklardan DOM'un uzaklaştırılması için kullanılan zenginleştirilmiş koagülasyonun membran filtrasyonu, iyon değişimi ve aktif karbon adsorpsiyonu gibi çeşitli proseslerle birlikte kullanılmasının DOM giderimi üzerine etkisi de irdelenmiştir.

## 2 Zenginleştirilmiş koagülasyon prosesi

Koagülasyon, kolloid ve askıda partiküllerin elektriksel çift tabakasının itici potansiyelini azaltmak ve çökeltme yoluyla su kaynaklarından giderilmesini sağlamak için çeşitli koagülantların ilave edildiği fiziksel-kimyasal bir süreçtir [24],[25]. İlave edilen koagülantlar, sudaki askıda ve kolloidal partiküller ile reaksiyona girerek partiküllerin bir araya gelmelerine ve böylece bir sonraki arıtma sürecinde giderilmelerine olanak sağlarlar [24],[26].

Koagülasyon için kullanılan konvansiyonel koagülantlar, çoğunlukla alüminyum ve demir bazlı tuzlardır [26]. Suya eklendiğinde, Al (III) ve Fe(III) tuzları, Al<sup>+3</sup> ve Fe<sup>+3</sup> gibi üç değerlikli iyonlara ayrışır. Daha sonra hidrolize olurlar ve yüksek pozitif yüklere sahip birkaç çözünür kompleks oluştururlar. Böylece negatif kolloidlerin yüzeyine adsorbe edilebilirler [27]. Klasik teoriye göre koagülasyon,

- i. Çift tabakanın sıkıştırılması,
- ii. Adsorpsiyon ve yük nötralizasyonu,
- iii. Tanecikler arası köprü oluşumu ve,
- iv. Süpürme flok koagülasyonunu içeren dört mekanizmadan herhangi biriyle gerçekleştirilmektedir [28].

Koagülasyon, su arıtımında konvansiyonel olarak askıda partiküller ve patojenleri gidermek, renk ve bulanıklığı azaltmak için kullanılmaktadır [19],[25]. Ancak koagülasyonla bulanıklık ve rengi gidermek için belirlenen optimum şartlar, aynı şartlar altında DOM giderimi için yeterli değildir [25]. Bu sebeple mevcut koagülasyon sürecinde, zenginleştirilmiş koagülasyonun uygulanması DYÜ oluşumunu azaltmak ve DOM giderilmesini sağlamak için mevcut olan en pratik ve uygun maliyetli seçeneklerden biridir [29]. Zenginleştirilmiş koagülasyon, konvansiyonel koagülasyon için gerekli olandan daha fazla koagülantın kullanıldığı ve pH'daki değişimlerle birlikte alternatif koagülant maddelerin kullanıldığı koşulları ifade eder. Böylece daha iyi bir DYÜ giderim verimi ve daha etkili bir DOM giderimi sağlar [27],[30].

Zenginleştirilmiş koagülasyon sırasında pH kontrolü, DOM giderim verimi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Araştırmacılar reaksiyon pH'ı koagülantların minimum çözünürlüğünden (demir klorür ve alüminyum klorür için sırasıyla 5.8 ve 6.3) yüksek olduğunda, prosesin yüksek molar kütleli polimerler ya da kolloidal/çökelmiş türler ürettiğini bulmuşlar, pH'ın koagülantların minimum çözünürlüğünden daha düşük olması durumunda ise, orta büyüklükte polimerler ya da monomerler ürettiğini tespit etmişlerdir [31]. DOM giderimini maksimuma çıkarmak için ham suyun pH değeri kadar alkalinitesi de önemlidir. Alkalinite, koagülant madde ilavesinden sonra koagülasyon pH'ını ve metal koagülantların hidrolize türlerini kontrol eden bir parametredir. Dolayısıyla zenginleştirilmiş koagülasyonun performansını etkiler. Yüksek alkaliniteli sulara yüksek pH şartları, metal hidrolizi için fazla miktarda OH<sup>-</sup> oluşumuna neden olur ve bunun sonucunda organik madde gideriminde metal katyonlar kadar etkili olmayan hidroksit çökeltisi oluşur. Yan ve diğ. [23] yaptıkları pilot ölçekli çalışmada daha düşük alkaliniteye sahip Luanhe Nehrinde, yüksek alkaliniteye sahip Yellow Nehrine göre daha fazla DOM giderimi elde ettiklerini belirtmişlerdir. USEPA D/DBP yasasında da suyun alkalinitesine dayanarak sağlanması gereken TOK giderim verimi tanımlanmıştır [10]. Örneğin suyun alkalinitesi 120 mg CaCO<sub>3</sub>/L'den büyük ve TOK konsantrasyonu 8 mg/L'den fazla ise %30 TOK giderim verimi gereklidir.

### 2.1 Zenginleştirilmiş koagülasyon ile DOM giderim uygulamaları

Koagülasyon prosesi, DOM gideriminde verimli olması ve DYÜ'lerin oluşumunu önlemesi açısından su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak DOM'un konsantrasyonunda ve kompozisyonundaki farklılıklar, konvansiyonel koagülasyonun verimini önemli ölçüde etkilemektedir [25]. Ayrıca konvansiyonel koagülasyon prosesi, yüksek alkalinite/pH'lı sulara DOM giderimi için etkili bir arıtım seçeneği değildir [31],[32]. Bu nedenle DOM giderim verimini geliştirmek için koagülasyon sürecini optimize etmek gereklidir [25]. Bu tip sular için zenginleştirilmiş koagülasyon, USEPA tarafından en iyi teknoloji olarak önerilen bir arıtma seçeneğidir [30]. Hong ve diğ. [33] zenginleştirilmiş koagülasyonla, konvansiyonel koagülasyondan %10-30 daha fazla ÇOK giderimi sağladığını belirtmişlerdir. Hendricks, [34], zenginleştirilmiş

koagülasyonla hüyük maddelerin yaklaşık %40-60'ının giderilebileceğini belirtmiştir. García ve Moreno, [35] DOM'un %50'sini zenginleştirilmiş koagülasyonla gidermişlerdir. Zenginleştirilmiş koagülasyon prosesinin DYÜ öncülerinin gideriminde de etkili olduğunu kanıtlayan çok sayıda çalışma mevcuttur. Liu ve diğ. [36] zenginleştirilmiş koagülasyonun toplam THM oluşumunu %24.8 azalttığını ortaya koymuştur.

Pratikte DOM giderimi için kullanılan zenginleştirilmiş koagülasyonun etkinliği, su kalitesi şartlarından ve proses değişkenlerinden etkilenmektedir. Bu parametreler, koagülant tipi ve dozu, koagülasyon pH'ı, sıcaklığı ve kimyasal madde ilave sırası gibi koagülasyon şartlarını ve partikül boyutu, yükü ve hidrofobitesi gibi ÇOK özelliklerini kapsamaktadır [25],[37]. Zenginleştirilmiş koagülasyon sürecinde

uygulanacak koagülant dozlarında doğru miktarı belirlemek, maksimum seviyede verim elde etmek için gereklidir. Koagülant doz aşımı, üretilen çamur miktarında bir artışa ve pH değerinde bir azalmaya sebep olurken, daha düşük dozlar ise genellikle artırılmış suda artık metaller ile sonuçlanmaktadır [4],[25]. Yapılan çalışmalarda koagülant dozunun artmasıyla ÇOK ve DYÜ konsantrasyonlarının azaldığı belirtilmiştir [29],[38]. Demir klorür ile THM azalması üzerinde yürütülen çalışmada, 20 mg/L demir dozlarına kadar THM giderimi %33'ten %77'ye değişmiştir [38].

Benzer şekilde bir başka çalışmada Mikola ve diğ. [39] farklı DOM fraksiyonlarının gideriminde alüminyum sülfat için optimum dozun 4 mg/L olduğunu belirtmişlerdir (Tablo 1).

Tablo 1. Zenginleştirilmiş koagülasyon ile DOM giderimi araştırması yapan literatürden seçilmiş çalışmalar.

Table 1. Studies selected from the literature investigating on NOM removal by enhanced coagulation.

Referans	Temel işletme şartları	Optimum giderim verimleri	Diğer önemli sonuçlar
[41]	Alum dozu 6.5 mg/L	%45 ÇOK giderim verimi ve %97 bulanık giderimi elde edilmiştir.	*Optimum şartlar pH 5.2'de ve Al olarak 5 mg/L alüm dozunda gözlenmiştir.
[53]	Koagülant: 20 mg/L PACl ve pH: 7.9 Tesis: Ön oksidasyon, koagülasyon-flokülasyon-çökeltim, ara oksidasyon, kum filtrasyonu ve dezenfeksiyon	%55 UV <sub>254</sub> ve %28.8 ÇOK giderimi elde edilmiştir.	*Su arıtma tesisi, ÇOK ve UV absorpsiyon giderimi açısından optimum şartlarda işletilmektedir. *Ancak THM öncülerinin giderimi optimum koagülasyon şartlarında elde edilebilecek değerlerin altındadır. *Uygun pH ve koagülant dozunun seçimiyle tesisin giderim verimi ikiye katlanabilir.
[54]	Alum dozu: 2.5-4.2 mg Al/L Ham su TOK kons: 3.94-7.24 mg/L Tesis: Koagülasyon -Çamur Yataklı Durultucu-Ara Klorlama-Çift tabaka Kum-Antrasit filtrasyonu-Son Klorlama	*Optimum alum dozu 3.2 mg Al/L %54 TOK ve %68 UV <sub>254</sub> giderimi (jar testi) elde edilmiştir. *Tam ölçekli Tesis çıkış TOK kons:2.12 mg/L	*Ham suyun değişkenliği TOK giderimlerini hesaplamayı zorlaştırmıştır. Ham suyun TOK konsantrasyonu arttıkça TOK giderimi de artmıştır.
[29]	Alum dozu 20-120 mg/L	4 farklı su için optimize edilmiş ÇOK giderimi %50 den fazladır.	*ÇOK giderimi için optimum pH'ın 5-6 arasında olduğu bulunmuştur (test edilen bütün su numuneleri için).
[46]	Zirkonyum Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 5-15 mg/L Fe tuzları Reaksiyon zamanı 30 dak Karıştırma hızı 30-200 rpm	5 mg/L doz ile: Al için %77 ÇOK ve %85 bulanıklık, Fe için %85 ÇOK ve %67 bulanıklık, Zr için ise %90 ÇOK ve %93 bulanıklık giderimi elde edilmiştir.	*Test edilen üç koagülant dozu için (5, 10 ve 15 mg/L) optimum pH 5 ve 6 arasındadır. *Oluşan ortalama flok boyutları Al için 450 µm, Fe için 710 µm Zr için ise 930 µm'dir.
[39]	Alüminyum sülfat ve Alüminyum format [Al(O <sub>2</sub> CH) <sub>3</sub> ] 2-8 mg/L Reaksiyon zamanı 45 dk Karıştırma hızı 20-400 rpm	Al format DOM'un hidrofobik fraksiyonu, hidrofilik ve transfilik fraksiyona göre en iyi performansı göstermiştir.	*Optimum koagülant dozu 4 mg/L'dir. *Al format koagülantı için konvensiyonel Al sülfat muadiliyle benzer koagülasyon performansı sergilemiştir.
[57]	TiCl <sub>4</sub> için 10-80 mg/L FeCl <sub>3</sub> için 15-90 mg/L Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 5-50 mg/L	ÇOK giderim verimleri; FeCl <sub>3</sub> (%57.9) > TiCl <sub>4</sub> (%55.1) > Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (%43.2)	*(Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ), FeCl <sub>3</sub> , TiCl <sub>4</sub> için optimum koagülant dozları sırasıyla 30 mg/L, 65 mg/L ve 70 mg/L dir. *Oluşan flokların boyutu (Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ) için 103.9 µm ve 130.2 µm, FeCl <sub>3</sub> için 187.5- 422.9 µm, TiCl <sub>4</sub> için 320.6 µm ve 859.7 µm arasında değişmektedir. *Flok büyüme hızları sırasıyla (Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ), FeCl <sub>3</sub> , TiCl <sub>4</sub> için 65.1 mm/dk, 120.8 mm/dk, 429.8 mm/dk'dir.
[37]	Koagülant: Alum Ham su ÇOK kons: 9-16 mg/L Koagülasyon, flokülasyon ve DAF (çözünmüş hava flotasyonu)	12 aylık dönem boyunca ortalama %76 ÇOK giderimi sağlamıştır.	*Tesisin giderim verimi ÇOK miktarı ve özelliğinden etkilenmiştir. *Yüksek giderim oranları, yüksek oranda hidrofobik organik maddenin varlığına bağlanmıştır.

Etkili bir DOM giderimi, bulanıklık giderimi için belirlenen optimum pH değerinden daha düşük pH değerlerinde meydana gelir [31],[40]. Yan ve diğ. [31] yaptığı çalışmada bulanıklık giderimi için belirlenen optimum pH aralığı  $FeCl_3$  için 5.6-8.2;  $AlCl_3$  için 6.5-8.2 iken organik madde giderimi için belirlenen pH aralığı  $FeCl_3$  için 4-5.5;  $AlCl_3$  için 5.5-6'dır. Bir başka çalışmada Qin ve diğ. [41], koagülasyon pH değerinin artmasıyla DOM gideriminin yukarı ve aşağı bir trend sergilediğini ve maksimum %45 ÇOK giderim veriminin pH 5.2 değerinde ve 5 mg/L (Al olarak) alum dozunda elde edildiğini belirtmişlerdir (Tablo 1).

Alüminyum ve demir tuzları gibi metal tuz koagülanlar, yaygın olarak kullanılmakta olup DOM giderimi ve DYÜ oluşumunu azaltmada oldukça etkilidirler [29],[41],[42]. Koagülanların etkinliklerini birbirleriyle karşılaştırmak için birçok araştırma yapılmıştır. Bu çalışmalara göre demir bazlı koagülanlar DOM gideriminde, alüminyum bazlı koagülanlardan daha etkilidirler [43]-[45]. Örneğin Jarvis ve diğ. [46] yaptıkları çalışmada demir koagülanlar ile %85 ÇOK giderimi sağlarken, alüminyum koagülanlarla %77 ÇOK giderimi sağlamışlardır (Tablo 1). Bu durum demir tuzlarının, ÇOK'un giderildiği düşük pH değerinde daha etkili çalışmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, demir koagülasyonu sırasında oluşan flokların hem daha büyük hem de çok sayıda olduğu belirtilmiştir. Jarvis vd. [46]'nin yaptığı çalışmada oluşan ortalama flok boyutları, demir sülfat ile 710µm iken alüminyum sülfat ile 450 µm'dir (Tablo 1).

pH, koagülan tipi ve dozu gibi önemli işletme parametrelerinin yanında, hedeflenen kirlenmelerin kimyasal ve moleküler özellikleri de zenginleştirilmiş koagülasyon prosesini uygulamadan önce dikkate alınması gereken başlıca parametreleri oluşturmaktadır. Çünkü bu parametreler temel olarak diğer işletme parametrelerini de etkilemektedir. Herhangi bir su arıtma prosesinin giderim verimini geliştirmek için, DOM'un içme suyu kaynaklarındaki kompozisyonu, karakteristiği ve miktarının daha iyi anlaşılması gerekmektedir [25],[47]. Bu verilerin hepsi birden göz önüne alınıp bir değerlendirme yapıldığında DOM'un ya da vekil parametrelerinin giderilmesi için daha güvenli bir koagülasyon prosesi tasarlanabilir ve uygulanabilir [25]. ÇOK'un fraksiyonel karakteri, zenginleştirilmiş koagülasyon ile ÇOK giderimini etkileyen önemli bir faktördür [37]. Koagülan dozu artırılarak ve reaksiyon pH'ı optimize edilerek zenginleştirilmiş koagülasyonun, ÇOK'un yaklaşık %30-60'ında bir azalma sağladığı ve özellikle daha yüksek moleküler ağırlıklı ve daha hidrofobik fraksiyonları gidermede daha etkili olduğu bilinmektedir [24],[29],[48]-[50]. DOM'un hidrofobik fraksiyonu, hidrofilik fraksiyona göre daha yüksek bir yük yoğunluğuna sahip olduğundan hidrofobik fraksiyon daha kolay pıhtılaşır [25]. Farklı DOM fraksiyonlarının giderimi değerlendirildiğinde hidrofobisite ile ilgili olarak ayırım yapmak kolaydır; ancak hümik asit ve fülvik asitlerin giderimini kıyaslamak daha zordur. Çünkü her ikisi de hidrofobiktir ve benzeşen moleküler ağırlık dağılımlarına sahiptir [48]. Sharp ve diğ. [48], doğal organik madde fraksiyonlarının koagülasyonun performansını nasıl etkilediği üzerine yaptığı çalışmada hümik asit fraksiyonunun fülvik asit fraksiyonuna göre koagülasyonla giderilmeye daha uygun olduğunu ortaya koymuşlardır.

Tablo 1'de zenginleştirilmiş koagülasyonla DOM giderimi araştırması yapan literatürden seçilmiş çalışmalara ilişkin önemli noktalar özetlenmiştir.

## 2.2 Zenginleştirilmiş Koagülasyon Prosesinde Koagülanlar

### 2.2.1 Demir bazlı koagülanlar

Zenginleştirilmiş koagülasyon prosesinde kullanılan demir tuzları, demir klorür ( $FeCl_3$ ) ve demir sülfat ( $Fe_2(SO_4)_3$ ). Konvansiyonel koagülasyon prosesinde, ham su kalitesine ve bulanıklığa bağlı olarak tipik  $FeCl_3$  ve  $Fe_2(SO_4)_3$  dozları, sırasıyla 5-150 mg/L ve 20-250 mg/L arasında değişmektedir [51].

Demir bazlı koagülasyonlar ile literatürde belirtilen ÇOK giderim verimleri %20-70 arasında değişmektedir [23],[31], [66]. Demir bazlı koagülanlar ile (polialüminyum demir klorür (PAFCL) ve demir klorür ( $FeCl_3$ ) gibi), hidrofobik fraksiyonun, hidrofilik ve transfilik fraksiyona göre daha kolay bir şekilde giderildiği gözlenmiştir [5].

Su çözeltilerinde pH; çözülmüş madde ve kolloidlerin yüzey yükünü, DOM fonksiyonel gruplarının yükünü etkiler. Bu yüzden optimum pH seçimi, koagülasyon mekanizmasında önemli rol oynamaktadır [5]. pH stabilizasyon ve destabilizasyon üzerinde özellikle de yüzey yük nötralizasyonu üzerinde önemli etkiye sahiptir. Sudaki birçok organik madde elektriksel olarak negatif yüklü yüzeylere sahiptir. Düşük pH değerinde, daha fazla  $H^+$  iyonu konsantrasyonu vardır bu yüzden  $H^+$  iyonu su kütlelerinde negatif yüklerle reaksiyona giren  $Fe^{3+}$  ya da  $Al^{3+}$  gibi pozitif katyonlara yardım eder. Tersine pH arttığında,  $OH^-$  iyonlarının varlığından dolayı yüzey yükü artan bir şekilde negatif olur, bu yüzden bu durum organik maddenin destabilizasyonuna ve daha sonra koagülasyon performansının bozulmasına neden olur. pH arttığında hümik maddenin karboksil grupları protonlarını kaybedeceklerdir ve bu yüzden daha fazla iyonize olarak metal koagülanlar üzerindeki pozitif yükü azaltacaklardır. Bu sebeple pH değerinin artması organik madde giderimini azaltır [5]. Demir bazlı zenginleştirilmiş koagülasyon proseslerinde pH'ın etkisini değerlendirmek için yapılan çalışmalar optimum pH değerinin 4.5 ve 7 arasında olduğunu göstermiştir [31],[46]. Demir ve alüminyum tuzları kullanılarak zenginleştirilmiş koagülasyonla DOM giderimi ile ilgili jar testleri, pilot ölçekli çalışmaların yanında [31],[46], tam ölçekli çalışmalarda mevcuttur [52]-[54]. Iriarte-Velasco ve diğ. [53] jar testlerinden elde ettikleri dataları, tam ölçekli tesis datalarıyla kıyaslamışlardır. Araştırmacıların seçtikleri tesis, ön oksidasyon, koagülasyon-flokülasyon-çökeltim, ara oksidasyon, kum filtrasyonu ve dezenfeksiyon ünitelerinden oluşmaktadır. Tam ölçekli tesisin jar testinde belirlenen optimum şartlar altında bile çalıştığında oldukça etkili ÇOK ve UV absorbans giderimi sağladığı belirtilmiştir. Jar testinde 40 mg/L PACL kullanılarak %59.7 UV<sub>254</sub> ve %30.92 ÇOK giderimi sağlanırken tam ölçekli tesiste 20 mg/L PACL kullanılarak %55 UV<sub>254</sub> absorbans ve %28.8 ÇOK giderimi sağlanmıştır. Ancak tesis bu dozlarda trihalometan oluşum potansiyeli (THMOP) giderimi açısından etkili değildir. Jar testinde 40 mg/L PACL dozunda %64.2 THMOP giderimi sağlanırken tam ölçekli tesiste sadece %27.5 giderim sağlanabilmiştir. Benzer şekilde Gough ve diğ. [37] koagülasyon, flokülasyon ve DAF (çözülmüş hava flotasyonu) ünitelerinin etkili bir ÇOK giderimi (%76) sağladığını ancak THM öncülerinin giderilmesinde daha az başarılı olup özellikle de yaz ve sonbahar mevsiminde yüksek THM riskine yol açtığını belirtmişlerdir.

### 2.2.2 Alüminyum bazlı koagülantlar

En yaygın kullanılan alüminyum bazlı koagülantlar, alum ( $Al_2(SO_4)_3$ ) ve alüminyum klorürdür ( $AlCl_3$ ). Konvansiyonel koagülasyon prosesinde ham su kalitesine ve bulanıklığa bağlı olarak tipik alum dozları 10-150 mg/L arasında değişmektedir [51].

Alüminyum bazlı koagülantlar ile DOM giderimi üzerine jar testleri ve pilot ölçekli testler ile yürütülen pek çok çalışma mevcuttur [31],[55]. Yapılan çalışmalarda belirlenen optimum alum dozları 2-80 mg/L arasında değişmekte olup elde edilen ÇOK,  $UV_{254}$  ve bulanıklık giderim verimleri ortalama olarak sırasıyla %34-76, %45-94 ve %97'dir [29],[41],[44],[56],[57]. Literatür bulgularında, alum dozunun artmasıyla DOM giderim veriminin belli bir noktaya kadar arttığı rapor edilmiştir [44]. Daha yüksek moleküler ağırlıklı bileşenler etkili bir şekilde giderilirken düşük moleküler ağırlıklı bileşenlerin giderime karşı dirençli olduğu gözlenmiştir [29],[45].

pH değeri, metal bazlı koagülantlar ile DOM giderimini etkileyen önemli bir faktördür. Literatürde bahsedildiği gibi daha düşük pH değeri, DOM'un protonasyonunu ve pıhtılaştırıcı türlerin pozitif yüklerini artırarak koagülant talebini azaltır ve metal hidroksitlere hümiklerin adsorpsiyonunu kolaylaştırır [44]. Yapılan çalışmalarda alum koagülasyonu için uygun pH değerinin 5-6.5 aralığında olduğu gözlenmiştir [27]. Gregor ve diğ. [58] koagülant ilavesinden önce pH değerini 4-5'e düşürmenin birbirine bağlanan çözünmüş DOM-alüminyum komplekslerinin oluşmasını sağladığını ve böylece makro flok gelişimi için çekirdek görevi gören büyük çözünmeyen köprülü kompleksler oluştuğunu belirtmiştir. Koagülasyon pH'ı koagülant dozunun da etkilemektedir. Heiderscheidt ve diğ. [50] asidik pH değerlerinde (pH=4.5), nötr pH değerlerine göre daha düşük koagülant dozuna ihtiyaç duyulduğunu belirtmiştir. Ayrıca ortamın asitliği, alum ile DOM giderim mekanizmasının belirlenmesinde de rol oynamaktadır. pH 6-8 arasında, amorf katıların hızlı oluşumu için şartlar baskın gelmekte ve giderim büyük olasılıkla  $Al(OH)_3$  çökeltisindeki hümik asidin adsorpsiyonu ile gerçekleşmektedir. pH 4-5.5 aralığında ise, hümik asidin çözünür ya da "katı-fazlı alüminyum hidroliz türleri" vasıtasıyla bir yük nötralizasyon mekanizmasıyla çöktüğü varsayılır [59].

Genellikle alüminyum bazlı koagülantların koagülasyon performanslarının, hidrolize edilmiş Al türlerine büyük oranda bağlı olduğuna inanılır. Hidrolize Al türleri, monomerik ve dimerik türler ( $Al_a$ ), orta molekül ağırlıklı türler ( $Al_{13}/Al_b$ ) ve koloidal ya da katı faz türler ( $Al_c$ ) olarak sınıflandırılabilir [20]. Yan ve diğ. [60]  $Al_a$ 'nın birincil koagülantlardaki en kararsız türler olmasına rağmen partikül ve ÇOK giderilmesini kolaylaştırmak ve organik maddenin doymamış koordinat bağlarıyla reaksiyona girmek için güçlü bir yeteneğe sahip olduğunu gözlemlemiştir. Bunun yanında  $Al_c$  türleri ile flok oluşumunun diğer türlere göre daha büyük olduğu bulunmuştur. Bir grup araştırmacı da yüksek pozitif yük ile önceden hidrolize edilen  $Al_b$  türünün, daha geniş bir pH aralığında uygulanabildiğini ve partikülleri daha etkili bir şekilde destabilize ettiğini iddia etmiştir [60],[61].

Yukarıda da bahsedildiği gibi mevcut koagülasyon-flokülasyon proseslerinin DOM giderilmesi açısından geliştirilmesi için daha asidik koşullara pH değerinin ayarlanması gerektirmektedir. Ancak daha asidik şartlarda koagülasyon tercih edilirken alüminyum çözünürlüğü arttığından dolayı artılmış suda alüminyum kalıntıları bırakabilir. Alüminyumun

artılmış sulara ortaya çıkması, nörolojik hastalıkların (özellikle Alzheimer hastalığı gibi) şüpheli bir faktörü olması nedeniyle istenmeyen bir durumdur. Bu sebeple alüminyum bazlı koagülantlar kullanıldığı takdirde kalıntı alüminyum konsantrasyonunun izlenmesi gereklidir. Kabsch-Korbutowicz, [62] koagüle edilmiş sudaki kalıntı alüminyum seviyelerinin en düşük pH 6-7 arasında olduğunu belirtmiştir. Iriarte-Velasco ve diğ. [53] yaptıkları çalışmada THM öncülerinin giderimi açısından optimizasyonu sağlarken çözünmüş alüminyum için gereksinimlerini de (<0.2 mgAl/L) yerine getirdiklerini belirtmişlerdir. Başka bir çalışmada Qin ve diğ. [41] maksimum %55 TOK giderimi elde ettikleri şartlarda süpernatantdaki kalıntı alüminyum konsantrasyonlarının 0.079-0.128 mg/L arasında olduğunu belirtmişlerdir.

### 2.2.3 Alternatif koagülantlar

Zenginleştirilmiş koagülasyonda yaygın olarak kullanılan alüminyum ve demir tuzları ile, büyük miktarlarda üretilen çamurun bertarafı bir sorun oluşturmaktadır. Çamurun son arıtımı, bütün su arıtma proseslerinin içinde en maliyetli ve çevresel açıdan problemli bir proses olarak düşünülmektedir [63]. Bu sebeple içme suyu arıtımında su kalite standartlarını elde etmek için Al ve Fe tuzlarının kullanımına alternatif olarak basit ve ucuz bir yol sunan yeni koagülantlar da araştırılmıştır. Araştırma sonuçlarına göre bu yeni geliştirilen koagülantlar ile konvansiyonel Al ve Fe koagülantlarına kıyasla daha büyük ve daha güçlü floklar oluşturulabilmektedir. Örneğin, Jarvis ve diğ. [46] yaptıkları çalışmada zirkonyum (Zr) koagülant, geleneksel koagülant Fe ile kıyaslandığında %46-150 arasında daha düşük ÇOK kalıntısı sağlamıştır. Buna ilaveten Zr koagülant kullanıldığında önemli bir şekilde daha büyük ve daha güçlü floklar gelişmiştir (Al için 450 µm ve Fe için 710 µm Zr için ise 930 µm ortalama flok boyutları ile), (Tablo 1). Zirkonyum koagülant gibi yeni çalışılmaya başlandığı görülen bir koagülant da titanyum tetraklorürdür ( $TiCl_4$ ). Yapılan çalışmalarda kullanılan titanyum tetraklorür dozları 5-80 mg Ti/L arasında değişmekte olup optimum dozlarda sağlanan ÇOK ve  $UV_{254}$  giderim verimleri sırasıyla %55-84 ve %54-98'dir [56],[57],[64]. Araştırmacılar,  $TiCl_4$  koagülantını konvansiyonel demir ve alüminyum tuzları ile kıyaslayarak çalışmalar yürütmüşlerdir. Örneğin Zhao ve diğ. [57]  $TiCl_4$  ile konvansiyonel demir klorür ( $FeCl_3$ ), ve alüminyum sülfat ( $Al_2(SO_4)_3$ ) koagülantlarını kıyaslayarak koagülantların koagülasyon davranışı, flok özellikleri ve membran tıkanma potansiyelini gerçek su arıtımı için araştırmışlardır. Bu çalışmada  $TiCl_4$ ,  $FeCl_3$  ve  $Al_2(SO_4)_3$  için belirlenen optimum dozlar sırasıyla 70 mg/L, 65 mg/L ve 30 mg/L'dir ve bu dozlarda  $TiCl_4$  ve  $FeCl_3$  ile elde ettikleri ÇOK giderim verimi,  $Al_2(SO_4)_3$  ile elde ettikleri ÇOK gideriminden (%37) yüksek olup yaklaşık %50'dir. Oluşan  $TiCl_4$  floklarının,  $FeCl_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ 'den daha yüksek büyüme hızına ve daha büyük flok boyutuna sahiptir ve  $TiCl_4$  flokları daha hızlı bir sedimentasyon hızı göstermiştir. Yazarlar bu durum sayesinde  $TiCl_4$ 'ün daha kısa bir bekleme süresine ihtiyaç duyduğunu dolayısıyla da çökeltim tanklarının büyüklüğü açısından önemli avantaj sunduğunu vurgulamışlardır. Ayrıca yapılan diğer çalışmalarda  $TiCl_4$  flokülasyonu ile üretilen çamurdan kalsinasyon yoluyla değerli bir yan ürün olan titanyum dioksit elde edilebileceği belirtilmiştir [56],[64]. Böylece titanyum dioksit üretimiyle, çamur bertarafı için de yeni bir çözüm yolu sunulmuştur.

Yan ve diğ. [55] suların organik madde giderimi için kompozit koagülantın (HPAC) etkinliğini geleneksel koagülantlarla ( $FeCl_3$  ve  $AlCl_3$ ) kıyaslamışlardır. HPAC'nın özellikle düşük dozlarda yüksek spesifik ultraviyole absorbanlı (SUVA) hidrofobik

ÇOM'u gidermekte geleneksel koagülantlara kıyasla %30 daha etkili olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca HPAC koagülasyonundan sonra flotasyon prosesi kullanıldığında sadece ÇOM değil uçucu askıda katılarda (VSS) etkili bir şekilde uzaklaştırabildiğini belirtmişlerdir. Mikola ve diğ. [39] ise DOM'un farklı fraksiyonlarına ilişkin koagülasyonun performansını araştırırken koagülant olarak alüminyum format ve alüminyum sülfat kullanmışlardır (Tablo 1). Alüminyum format, alüminyum sülfat ile benzer koagülasyon performansına sahiptir. Format anyonu proses ekipmanı için daha güvenli ve su arıtma tesislerinde ayrışabilir olduğundan alüminyum formatın DOM giderimi için iyi bir potansiyel koagülant olduğunu belirtmişlerdir.

### 3 Zenginleştirilmiş koagülasyonun diğer arıtma prosesleriyle entegrasyonu

İçme sularının arıtımında zenginleştirilmiş koagülasyon prosesinin kullanımı, büyük miktarlarda çamur üretimi, yüksek işletme maliyeti gibi birtakım dezavantajlara sahiptir. Bu sebeple hem zenginleştirilmiş koagülasyon prosesinin bu dezavantajlarını minimize etmek hem de su arıtma tesislerinin genel verimliliğini geliştirmek için zenginleştirilmiş koagülasyonla entegre prosesler uygulanabilir [25].

Entegre proses senaryolarından biri, zenginleştirilmiş koagülasyon prosesi ile aktif karbonu birleştirmektir. Su arıtımında en yaygın kullanılan adsorbent olan aktif karbon ile zenginleştirilmiş koagülasyonu entegre eden çok sayıda laboratuvar ölçekli çalışma vardır [65]-[67].

Literatürdeki bulgular, toz aktif karbon ve zenginleştirilmiş koagülasyon entegrasyonunun, kullanılan toz aktif karbonun tipine ve dozuna, su kaynağının alkanitesine, DOM'un karakterine bağlı olarak sadece koagülasyona kıyasla %5-31 arasında ilave ÇOK giderimi sağladığını göstermektedir [66-68]. Zenginleştirilmiş koagülasyon, yüksek moleküler ağırlıklı ve negatif yüklü fonksiyonel gruplara sahip DOM fraksiyonlarını giderirken toz aktif karbon ise düşük moleküler ağırlıklı ve yüksüz DOM fraksiyonlarını gidermektedir [66]. Szlachta ve Adamski, [69] yaptıkları çalışmada entegre prosesin ihtiyaç duyulan koagülant dozunun da azalmasını sağladığı belirtilmiştir. Laboratuvar ölçekli çalışmalar ile elde edilen bu bulgular tesis ölçekli çalışmalarla da kanıtlanmıştır [54],[68]. Örneğin, Kristiana ve diğ. [68], Avustralya su kaynağından DOM'un giderimi için, zenginleştirilmiş koagülasyonla toz aktif karbonu birleştiren tesis ölçekli bir çalışma gerçekleştirmiştir. Mevcut su arıtma tesisindeki zenginleştirilmiş koagülasyon prosesine toz aktif karbonun ilavesi; DOM giderimine %70 oranında bir katkı sağlarken DYÜ'lerin oluşumunda da %80-95 oranında bir azalma sağlamıştır.

Diğer bir entegre proses senaryosu, zenginleştirilmiş koagülasyonu su arıtımında yaygın olarak kullanılan iyon değişimi prosesi ile birleştirmektir. MİEX reçenesi, küçük por büyüklüğü, büyük yüzey alanı ve manyetik özellikleri gibi avantajları sayesinde organik madde gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır. MİEX reçenesinin bir ön arıtma prosesi olarak zenginleştirilmiş koagülasyon prosesinden önce kullanımı, koagülasyon prosesinin etkinliğini arttırmaktadır [20],[67],[70],[71]. Yapılan pek çok çalışmada entegre prosesin, sadece zenginleştirilmiş koagülasyon prosesine kıyasla ÇOK giderim verimlerini arttırdığı görülmüştür. Örneğin Watson ve diğ. [67] yaptıkları çalışmada MİEX-koagülasyon entegrasyonu, koagülasyona kıyasla %5'lik bir ilave ÇOK giderimi sağlarken,

Xu ve diğ. [20] yaptığı çalışmada ise yaklaşık %15'lik bir artış sağlamıştır. Entegre prosesin etkinliğindeki bu farklılık, entegre proseslerin DOM giderme kapasitesinde DOM karakteri, MİEX dozu ve rekabetçi anyon konsantrasyonlarının da etkili olduğunu göstermektedir [67]. Yapılan çalışmalarda entegre prosesin ÇOK verimini artırmasının yanında gerek duyulan koagülant miktarını ve üretilen çamur miktarını da azalttığı da gözlenmiştir [20],[70]-[72].

Zenginleştirilmiş koagülasyon prosesi; iyon değişimi ve aktif karbon filtrasyonundan başka, membran filtrasyonu ile de entegre edilebilir. DOM, içme suyu arıtımında kullanılan membran proseslerde membran tıkanması ve akı azalması gibi problemlere neden olan madde olarak görülür. Bu sebeple, membran proseslerden önce zenginleştirilmiş koagülasyon prosesinin kullanımı, DOM'un neden olduğu bu problemleri çözmenin etkili bir yoludur. Bu amaç doğrultusunda pek çok araştırmacı koagülasyon ile, ultrafiltrasyon [8],[62],[73]-[76], mikrofiltrasyon [77] ya da nanofiltrasyon [78] membranları entegre ederek kullanmıştır. Yapılan çalışmalara göre zenginleştirilmiş koagülasyon ile membran filtrasyonunun entegrasyonu, ÇOK ve bulanıklık giderimini geliştirerek ihtiyaç duyulan koagülant miktarını azaltır ve membran geçirgenliğini de artırır [79],[80].

Koagülant tipi, koagülasyon şartları, membran tipi, filtrasyon şartları ve atılacak olan suyun özellikleri, entegre prosesin DOM giderme etkinliğini etkileyen faktörlerdir. Çeşitli koagülantların karşılaştırıldığı bir çalışmada, hibrid prosesin genel arıtma performansında koagülant etkinliğinin  $Al_2(SO_4)_3 > Fe_2(SO_4)_3 > FeCl_3$  olarak sıralandığı belirtilmiştir [73]. Alum ve demir klorür gibi konvansiyonel koagülantlardan başka doğal koagülantlarda entegre prosesle kullanılmıştır. Örneğin, Bergamasco ve diğ. [74] Pirapó Nehri'nden alınan doğal sudan DOM'u gidermek için entegre koagülasyon-membran ayırma prosesinin verimini araştırmışlardır. Koagülant olarak kitosan ve alüminyum sülfat kullanmışlardır. Kitosanın koagülant olarak kullanıldığı hibrid proses, alüminyum sülfatın kullanıldığı hibrid prosesden daha etkili bulunmuştur. Bir başka araştırma grubu ise, hibrid koagülasyon-seramik membran sisteminin performansı üzerinde hidrolik tutunma süresinin etkisini incelemişlerdir [81]. Bu çalışmada, 10 dakikalık hidrolik tutunma süresi ve 15-25 mg/L arasında değişen polialüminyum klorür ile, sistem performansında önemli bir fark gözlenmezken, 5 dakikalık tutunma süresi ve 15 mg/L polialüminyum klorür dozunda en iyi ÇOK giderimi gözlenmiş ve en iyi permeat akısı elde edilmiştir [81]. Kabsch-Karbutowicz, [8], suların DOM giderimi için uyguladığı zenginleştirilmiş koagülasyon ardından ultrafiltrasyon prosesinin performansının pH'tan oldukça etkilendiğini ve maksimum DOM gideriminin pH 6'da gözlendiğini belirtmiştir.

### 4 Sonuç ve değerlendirmeler

Tüm sular farklı konsantrasyonlarda DOM içerirler. DOM'un özellikleri, kompozisyonu ve konsantrasyonu mevsimsel ve bölgesel olarak değişiklik göstermektedir. Ayrıca farklı DOM fraksiyonlarının koagülant ihtiyacı, yan ürün oluşturma potansiyeli ve çeşitli teknolojilerle arıtılabilirliği farklı özellikler göstermektedir. Bu sebeple DOM'un ve DYÜ'lerin azaltılması için kullanılan teknolojilerin optimize edilmesi ve yeni yöntemlerin geliştirilmesi ihtiyacı doğmaktadır.

Günümüzde içme sularının arıtımı koagülasyon/flokülasyon, çökeltim/yüzdürme ve kum filtrasyonu ile sağlanmaktadır. Ancak konvansiyonel koagülasyon metodları, bulanıklık giderimine odaklandığı için, konvansiyonel içme suyu arıtımı

sırasında etkili bir DOM giderimi sağlayamaz. Çünkü bulanıklığın giderilmesi için belirlenen optimum koşullar, organik madde giderimi için belirlenen optimum koşullarla aynı değildir. Bu nedenle ham suyun pH değeri kontrol edilerek ve kullanılan koagülant dozu artırılarak zenginleştirilmiş koagülasyon prosesinin uygulanmasıyla etkili bir DOM giderimi sağlamak ve DYÜ'lerin seviyelerini azaltmak mümkündür.

Bu prosesin uygulanmasında, koagülant tipinin ve dozunun seçimi kritik bir öneme sahiptir. Çünkü koagülant tipi ve dozu, oluşan flokların büyüklüğünü ve giderim mekanizmasını (yük nötralizasyonu, adsorpsiyon gibi) etkilemektedir. Dolayısıyla etkili bir DOM giderimi sağlamak için DOM'un bileşimi ve su kaynağının özellikleri iyi tanımlanmalı ve buna göre doğru koagülant tipi ve uygun koagülant dozu belirlenmelidir. Konvansiyonel olarak alum, demir klorür, demir sülfat gibi inorganik koagülantlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu koagülantların %30-80 arasında ÇOK giderimi sağlayarak etkili bir şekilde DOM giderdiği gözlenmiştir. Ancak konvansiyonel koagülantların kullanılmasıyla büyük miktarlarda üretilen çamurun bertarafı büyük bir problem oluşturmaktadır. Bu sebeple çamur bertaraf problemini çözmek için zirkonyum ve titanyum bazlı koagülantlar gibi alternatif koagülantlar geliştirilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalara göre, bu koagülantlar yüksek sedimentasyon hızına sahip daha büyük ve daha güçlü floklar oluşturma kabiliyetine sahip olup %90'a varan ÇOK giderim verimi sağlayabilmektedirler.

Bunlara ilaveten koagülasyon prosesi ile birlikte bir arıtma teknolojisinin uygulanması da DOM giderimi için daha etkili bir seçenek sunabilir. Koagülasyon prosesinin ön arıtma ya da son arıtma prosesi olarak iyon değişimi, membran filtrasyonu, aktif karbon adsorpsiyonu gibi diğer prosesler ile birlikte kullanımı, hem proseslerin etkinliğini artırmakta hem de gerek duyulan koagülant miktarını ve üretilen çamur miktarını azaltmaktadır.

## 5 Conclusions

All water contains different concentrations of NOM. The characteristics, composition and concentration of NOM vary seasonally and regionally. In addition, the coagulant demand of different NOM fractions, their potential to form by products and their treatability with various technologies display different properties. For this reason, there is a need to optimize the technologies used to reduce the NOM and DBPs and develop new methods.

Nowadays, coagulation/flocculation, sedimentation/flotation and sand filtration are used in the treatment of drinking water, respectively. However, conventional coagulation methods cannot provide effective NOM removal during conventional drinking water treatment since they focus on the removal of turbidity. Because the optimum conditions for turbidity removal are not the same as the optimum conditions for organic matter removal. Therefore, it is possible to achieve an effective NOM removal and to reduce the levels of DBPs by the enhanced coagulation process by controlling the pH value of the raw water and increasing the coagulant dose used.

The choice of coagulant type and dose has a crucial importance in the application of this process. Because the coagulant type and dose affect the size of the formed flocs and the removal mechanism. (such as charge neutralization, adsorption). Thereby, the composition of the NOM and the properties of the water source should be well defined in order to provide an effective NOM removal and the correct coagulant type and appropriate coagulant dose should be determined

accordingly. Conventionally, inorganic coagulants such as alum, ferric chloride and ferrous sulphate are widely used. It has been observed that these coagulants effectively remove NOM by providing 30-80% DOC removal. However, the disposal of sludge produced in large quantities by using conventional coagulants poses a major problem. For this reason, alternative coagulants such as zirconium and titanium based coagulants have been developed to solve the sludge disposal problem. According to studies in the literature, these coagulants have larger and stronger flock formation ability with high sedimentation rate and they can provide up to 90% DOC removal efficiency.

In addition, the application of a treatment technology combined with the coagulation process may provide a more effective option for NOM removal. The use of the coagulation process as a pretreatment or final treatment process together with other processes such as ion exchange, membrane filtration, activated carbon adsorption both increases the efficiency of the processes and reduces the amount of coagulant and the sludge produced.

## 6 Kaynaklar

- [1] Zhao YX, Gao BY, Shon HK, Qui QB, Phuntsho S, Wang Y, Yue QY, Li Q, Kim JH. "Characterization of coagulation behavior of titanium tetrachloride coagulant for high and low molecule weight natural organic matter removal: The effect of second dosing". *Chemical Engineering Journal*, 228, 516-525, 2013.
- [2] Matilainen A, Sillanpää M. "Review removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes". *Chemosphere*, 80(4), 351-365, 2010.
- [3] Callegari A, Boguniewicz-Zablocka J, Capodaglio AG. "Experimental application of an advanced separation process for NOM removal from surface drinking water supply". *Separations*, 4(4), 32-46, 2017.
- [4] Ibrahim N, Aziz HA. "Trends on natural organic matter in drinking water sources and its treatment". *International Journal of Scientific Research Environmental Sciences*, 2(3), 94-106, 2014.
- [5] Mahdavi M, Amin MA, Hajizadeh Y, Farrokhzadeh H, Ebrahimi A. "Removal of different NOM fractions from spent filter backwashwater by polyaluminum ferric chloride and ferric chloride". *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42, 1497-1504, 2017.
- [6] Hur J, Williams MA, Schlautman MA. "Evaluating spectroscopic and chromatographic techniques to resolve dissolved organic matter via end member mixing analysis". *Chemosphere*, 63(3), 387-402, 2006.
- [7] Metsämuuronen S, Sillanpää M, Bhatnagar A, Mänttari M. "Natural organic matter removal from drinking water by membrane technology". *Separation & Purification Reviews*, 43, 1-61, 2014.
- [8] Kabsch-Karbutowicz M. "Application of ultrafiltration integrated with coagulation for improved NOM removal". *Desalination*, 174(1), 13-22, 2005.
- [9] Park KY, Yu YJ, Yun SJ, Kweon JH. "Natural organic matter removal from algal-rich water and disinfection by-products formation potential reduction by powdered activated carbon adsorption". *Journal of Environmental Management*, 235, 310-318, 2019.

- [10] USEPA. "EPA Drinking Water Guidance on Disinfection By-Products Advice Note No. 4. Version 2. Disinfection By-Products in Drinking Water (978-1-84095-444-9)". United States Environmental Protection Agency (USEPA), United States of America, 2012.
- [11] İnsanî Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik. "Resmî Gazete 2013". <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2013/03/20130307-7.htm> (11.05.2019).
- [12] Bhatnagar A, Sillanpää M. "Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption-a review". *Chemosphere*, 166, 497-510, 2017.
- [13] Cheng W, Dastgheib SA, Karanfil T. "Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons". *Water Research*, 39(11), 2281-2290, 2005.
- [14] Velten S, Knappe DRU, Traber, Kaiser HP, von Gunten U, Bollner M, Meylan S. "Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers". *Water Research*, 45(13), 3951-3959, 2011.
- [15] Fu PLK, Symons JM. "Removing aquatic organic substances by anion exchange resins". *Journal American Water Works Association*, 82(10), 70-77, 1990.
- [16] Kitis M, Harman BI, Yigit NO, Beyhan M, Nguyen H, Adams B. "The removal of natural organic matter from selected Turkish source waters using magnetic ion exchange resin (MIEX®)". *Reactive and Functional Polymers*, 67(12), 1495-1504, 2007.
- [17] Bazri MM, Martijn B, Kroesbergen J, Mohseni M. "Impact of anionic ion exchange resins on NOM fractions: effect on N-DBPs and C-DBPs precursors". *Chemosphere*, 144, 1988-1995, 2016.
- [18] Yunos MZ, Harun Z, Basri H, Ismail AF. "Studies on fouling by natural organic matter (NOM) on polysulfone membranes: effect of polyethylene glycol (PEG)". *Desalination*, 333(1), 36-44, 2014.
- [19] Volk C, Bell K, Ibrahim E, Verges D, Amy G, LeChevallier M. "Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water". *Water Research*, 34(12), 3247-3257, 2000.
- [20] Xu J, Xu W, Wang D, Sang G, Yang X. "Evaluation of enhanced coagulation coupled with magnetic ion exchange (MIEX) in natural organic matter and sulfamethoxazole removals: The role of Al-based coagulant characteristic". *Separation and Purification Technology*, 167, 70-78, 2016.
- [21] Kitis M, Kaplan SS. "Advanced oxidation of natural organic matter using hydrogen peroxide and iron-coated pumice particles". *Chemosphere*, 68, 1846-1853, 2007.
- [22] Tozum Akgül S, Yigit NO. "Natural organic matter removal by catalytic ozonation using original and surface-modified waste and natural materials". *Desalination and Water Treatment*, 67, 117-124, 2017.
- [23] Yan M, Wang D, Ni J, Qu J, Ni W, Leeuwen JV. "Natural organic matter (NOM) removal in a typical North-China water plant by enhanced coagulation: Targets and techniques". *Separation and Purification Technology*, 68, 320-327, 2009.
- [24] Ghernaout D. "The hydrophilic/hydrophobic ratio vs. dissolved organics removal by coagulation-A review". *Journal of King Saud University-Science*, 26, 169-180, 2014.
- [25] Sillanpää M, Ncibi MC, Matilainen A, Vepsäläinen M. "Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review". *Chemosphere*, 190, 54-71, 2018.
- [26] Jiang JQ. "Development of coagulation theory and prepolymerized coagulants for water treatment". *Separation and Purification Methods*, 30(1), 127-141, 2001.
- [27] Matilainen A, Vepsäläinen M, Sillanpää M. "Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review". *Advances Colloid in Colloid and Interface Science*, 159(2), 189-197, 2010.
- [28] Xie P, Chen Y, Ma J, Zhang X, Zou J, Wang Z. "A mini review of preoxidation to improve coagulation". *Chemosphere*, 155, 550-563, 2016.
- [29] Chow CWK, Leeuwen JA, Fabris R, Drikas M. "Optimised coagulation using aluminium sulfate for the removal of dissolved organic carbon". *Desalination*, 245(1-3), 120-134, 2009.
- [30] USEPA. "Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitative Softening Guidance Manual, EPA, Office of Water and Drinking Ground Water". Washington, 1999.
- [31] Yan M, Wang D, Qu J, Ni J, Chow CW. "Enhanced coagulation for high alkalinity and micro-polluted water: The third way through coagulant optimization". *Water Research*, 42, 2278-2286, 2008.
- [32] Edzwald JK. "Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants". *Water Science Technology*, 27(11), 21-3, 1993.
- [33] Hong S, Kim S, Bae C. "Efficiency of enhanced coagulation for removal of NOM and for adsorbability of NOM on GAC". *Desalination and Water Treatment*, 2(1-3), 90-95, 2009.
- [34] Hendricks DW. *Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical*. Boca Raton, CRC Press, Taylor and Francis Group, FL, 2006.
- [35] García I, Moreno L. "Use of GAC after enhanced coagulation for the removal of natural organic matter from water for purification". *Water Science Technology: Water Supply*, 9(2), 173-180, 2009.
- [36] Liu H, Liu R, Tian C, Jiang H, Liu X, Zhang R, Qu J. "Removal of natural organic matter for controlling disinfection by-products formation by enhanced coagulation: a case study". *Separation and Purification Technology*, 84, 41-45, 2012.
- [37] Gough R, Holliman PJ, Willis N, Freeman C. "Dissolved organic carbon and trihalomethane precursor removal at a UK upland water treatment Works". *Science of the Total Environment*, 468-469, 228-239, 2014.
- [38] Chadik PA, Amy GL. "Removing Trihalomethane Precursors from Various Natural Waters by Metal Coagulants". *Journal American Water Works Association*, 75(10), 532-536, 1983.
- [39] Mikola M, Rämö J, Sarpola A, Tanskanen J. "Removal of different NOM fractions from surface water with aluminium formate". *Separation and Purification Technology*, 118, 842-846, 2013.
- [40] Kavanaugh MC. "Modified coagulation for improved removal of trihalomethane precursors". *Journal American Water Works Association*, 70(11), 613-620, 1978.
- [41] Qin JJ, Oo MH, Kekre KA, Knops F, Miller P. "Impact of coagulation pH on enhanced removal of natural organic matter in treatment of reservoir water". *Separation and Purification Technology*, 49, 295-298, 2006.



- [42] Rizzo L, Belgiorno V, Gallo M, Meriç S. "Removal of THM precursors from a high-alkaline surface water by enhanced coagulation and behaviour of THMFP toxicity on D. manga". *Desalination*, 176, 177-188, 2005.
- [43] Fabris R, Chow C, Drikas M. "Natural organic matter in drinking water: problems and solutions, occasional paper 6". The Impact of Coagulant Type on NOM Removal, 17, 2003.
- [44] Uyak V, Toroz I. "Disinfection by-product precursors reduction by various coagulation techniques in Istanbul water supplies". *Journal of Hazardous Material*, 141(1), 320-328, 2007.
- [45] Wan Y, Huang X, Shi B, Shi J, Hao H. "Reduction of organic matter and disinfection byproducts formation potential by titanium, aluminum and ferric salts coagulation for micro-polluted source water treatment". *Chemosphere*, 219, 28-35, 2019.
- [46] Jarvis P, Sharp E, Pidou M, Molinder R, Parsons SA, Jefferson B. "Comparison of coagulation performance and floc properties using a novel zirconium coagulant against traditional ferric and alum coagulants". *Water Research*, 46(13), 4179-4187, 2012.
- [47] Chiang PC, Chang EE, Liang CH. "NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes". *Chemosphere*, 46(6), 929-936, 2002.
- [48] Sharp EL, Jarvis P, Parsons SA, Jefferson, B. "Impact of fractional character on the coagulation of NOM". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 286(1-3), 104-111, 2006.
- [49] Wang D, Zhao Y, Xie J, Chow CWK, Leeuwen JV. "Characterizing DOM and removal by enhanced coagulation: a survey with typical Chinese source waters". *Separation and Purification Technology*, 110, 188-195, 2013.
- [50] Heiderscheidt E, Leiviskä T, Kløve B. "Coagulation of humic waters for diffused pollution control and the influence of coagulant type on DOC fractions removed". *Journal of Environmental Management*, 181, 883-893, 2016.
- [51] Crittenden JC, Trussell RR, Hand DW, Howe KJ, Tchobanoglous G. *MWH's Water Treatment: Principles and Design*. 3<sup>rd</sup> Ed. Hoboken, NJ, USA, John Wiley & Sons, 2012.
- [52] Tseng T, Edwards M. "Predicting full-scale TOC removal". *Journal of American Water Works Association*, 91, 159, 1999.
- [53] Iriarte-Velasco U, Álvarez-Uriarte JI, González-Velasco JR. "Enhanced coagulation under changing alkalinity-hardness conditions and its implications on trihalomethane precursors removal and relationship with UV absorbance". *Separation and Purification Technology*, 55(3), 368-380, 2007.
- [54] Carrière A, Vachon M, Bélisle JL, Barbeau B. "Supplementing coagulation with powdered activated carbon as a control strategy for trihalomethanes: application to an existing utility". *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 58(5), 363-371, 2009.
- [55] Yan M, Wang D, You S, Qu J, Tang H. "Enhanced coagulation in a typical North-China water treatment plant". *Water Research*, 40(19), 3621-3627, 2006.
- [56] Zhao Y, Gao B, Shon H, Cao B, Kim JH. "Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts". *Journal of Hazardous Material*, 185(2-3), 1536-1542, 2011.
- [57] Zhao YX, Gao BY, Zhang, GZ, Qi QB, Wang Y, Phuntsho S, Kim JH, Shon HK, Yue QY, Li Q. "Coagulation and sludge recovery using titanium tetrachloride as coagulant for real water treatment: a comparison against traditional aluminum and iron salts". *Separation and Purification Technology*, 130, 19-27, 2014.
- [58] Gregor JE, Nokes CJ, Fenton E. "Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation". *Water Research*, 31(12), 2949-2958, 1997.
- [59] Uyguner CS, Suphandag SA, Kerc A, Bekbolet M. "Evaluation of adsorption and coagulation characteristics of humic acids preceded by alternative advanced oxidation techniques". *Desalination*, 210, 183-193, 2007.
- [60] Yan M, Wang D, Qu J, He W, Chow CWK. "Relative importance of hydrolyzed Al(III) species (Al(a), Al(b), and Al(c)) during coagulation with polyaluminum chloride: a case study with the typical micro-polluted source waters". *Journal of Colloid Interface Science*, 316, 482-489, 2007.
- [61] Shi B, Wei Q, Wang D, Zhu Z, Tang H. "Coagulation of humic acid: the performance of preformed and non-preformed Al species". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 296, 141-148, 2007.
- [62] Kabsch-Korbutowicz, M. "Effect of Al coagulant type on natural organic matter removal efficiency in coagulation/ultrafiltration process". *Desalination*, 185(1-3), 327-333, 2005.
- [63] Zhao YX, Shon HK, Phuntsho S, Gao BY. "Removal of natural organic matter by titanium tetrachloride: The effect of total hardness and ionic strength". *Journal of Environmental Management*, 134, 20-29, 2014.
- [64] Zhao Y, Gao B, Cao B, Yang Z, Yue Q, Shon H, Kim JH. "Comparison of coagulation behavior and floc characteristics of titanium tetrachloride (TiCl<sub>4</sub>) and polyaluminum chloride (PACl) with surface water treatment". *Chemical Engineering Journal*, 166, 544-550, 2011.
- [65] Tomaszewska M, Mozia S, Morawski AW. "Removal of organic matter by coagulation enhanced with adsorption on PAC". *Desalination*, 161, 79-87, 2004.
- [66] Uyak V, Yavuz S, Toroz I, Ozaydin S, Genceli EA. "Disinfection by-products precursors removal by enhanced coagulation and PAC adsorption". *Desalination*, 216(1-3), 334-344, 2007.
- [67] Watson K, Farré MJ, Knight N. "Enhanced coagulation with powdered activated carbon or MIEX® secondary treatment: A comparison of disinfection by-product formation and precursor removal". *Water Research*, 68, 454-466, 2015.
- [68] Kristiana I, Joll C, Heitz A. "Powdered activated carbon coupled with enhanced coagulation for natural organic matter removal and disinfection by-product control: application in a western Australian water treatment plant". *Chemosphere*, 83(5), 661-667, 2011.
- [69] Szlachta M, Adamski W. "Effects of natural organic matter removal by integrated processes: Alum coagulation and PAC-adsorption". *Water Science Technology*, 59(10), 1951-1957, 2009.
- [70] Humbert H, Gallard H, Jacquemet V, Croue J. "Combination of coagulation and ion exchange for the reduction of UF fouling properties of a high DOC content surface water". *Water Research*, 41(17), 3803-3811, 2007.

- [71] Jarvis P, Mergen M, Banks J, Mcintosh B, Parsons SA, Jefferson B. "Pilot scale comparison of enhanced coagulation with magnetic resin plus coagulation systems". *Environmental Science Technology*, 42(4), 1276-82, 2008.
- [72] Singer PC, Bilyk K. "Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin". *Water Research*, 36, 4009-4022, 2002.
- [73] Konieczny K, Szałol D, Płonka J, Rajca M, Bodzek M. "Coagulation-ultrafiltration system for river water treatment". *Desalination*, 240(1-3), 151-159, 2009.
- [74] Bergamasco R, Konradt-Moraes LC, Vieira MF, Fagundes-Klen MR, Vieira AM. "Performance of a coagulation-ultrafiltration hybrid process for water supply treatment". *Chemical Engineering Journal*, 166(2), 483-489, 2011.
- [75] Yu WZ, Graham N, Liu HJ, Qu JH. "Comparison of FeCl<sub>3</sub> and alum pretreatment on UF membrane fouling". *The Chemical Engineering Journal*, 234, 158-165, 2013.
- [76] Chang H, Liu B, Luo W, Li G. "Fouling mechanisms in the early stage of an enhanced coagulation-ultrafiltration process". *Frontiers of Environmental Science&Engineering*, 9(1), 73-83, 2015.
- [77] Cho M, Lee C, Lee S. "Effect of flocculation conditions on membrane permeability in coagulation - microfiltration". *Desalination*, 191(1-3), 386-396, 2006.
- [78] Listiarini K, Tor, JT, Sun, DD, Leckie JO. "Hybrid coagulation nanofiltration membrane for removal of bromate and humic acid in water". *Journal of Membrane Science*, 365(1-2), 154-159, 2010.
- [79] Carroll T, King S, Gray SR, Bolto BA, Booker, NA. "The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment". *Water Research*, 34(11), 2861-2868, 2000.
- [80] Blankert B, Betlem BHL, Roffel B. "Development of a control system for in-line coagulation in an ultrafiltration process". *Journal of Membrane Science*; 301(1), 39-45, 2007.
- [81] LiM, Wu G, Guan Y, Zhang X. "Treatment of river water by a hybrid coagulation and ceramic membrane process". *Desalination*, 280(1), 114-119, 2011.