

# ÇEVRE SULARINDA AĞIR METAL KİRLİLİĞİNİN GİDERİLMESİ

Adil DENİZLİ,<sup>1</sup> ve Bekir SALİH<sup>2</sup>

*Endüstriyel gelişmeye paralel olarak, kirlilik boyutunun önemli derecede artması sonucu, alıcı ortam için belirlenen kirlilik sınır değerini, ABD Çevre Koruma Ajansı ile benzeri çevre kuruluşlar sürekli olarak aşağı çekmektedir.*

Ülkemizde ve dünyada sanayileşme, hızlı nüfus artışı, şehirleşme, hayat standardının yükselişi gibi sonuçlar, çevre kirlenmesinin giderek daha büyük boyutlara ulaşmasına yol açtı. Bunlara paralel olarak çevre kirliliği ile mücadele için özellikle su kaynaklarının (deniz, göl, nehir, vb.) kirlenmesinin önlenmesi ile su kirliliği yükünün azaltılması amacıyla yürütülen çalışmalarda yoğunlaşmıştır. Çevre sularında zehirli özelliklere sahip ağır metallerin (kadmiyum, kurşun, arsenik, uranyum, demir, bakır, çinko, mangan, civa, vb.) bulunması birçok yaşam türü için önemli bir tehlike oluşturmaktadır. Bu sulara bulunan organik kirlleticiler biyolojik bozunmayla zararsız getirilebildikleri halde, ağır metallerin bu yölla zararsız bileşimlere dönüşmesi söz konusu değildir. Bu özelliğinde katkıyla ağır metal kirliliği içeren atık sular, insan ve çevre sağlığı için oldukça tehlikeli olmaktadır. Bu ağır metaller, hava, su ve toprak

yalıyla; solunumla ve besinlere karışarak canlı organizmaları etkilerler. Canlı organizmalarda birikerek çok önemli sağlık sorunlarına yol açabilirler. Bu etki mekanizması nedeniyle, ağır metallerin sulardan uzaklaştırılması zorunludur. Bu amaçla günümüzde yaygın olarak kullanılan ayırma yöntemleri arasında nötralizasyon, çöktürme, ekstraksiyon, filtrasyon, ters ozmoz, elektrobirikim sayılabilir. Endüstriyel gelişmeye paralel olarak, kirlilik boyutunun önemli derecede artması sonucu, alıcı ortam için belirlenen kirlilik sınır değerlerini ABD Çevre Koruma Ajansı ile benzeri çevre kuruluşları sürekli olarak aşağı çekmektedir. Halen çevre yönünden, öncelik arzeden birçok kirleticinin atıksularda ulaşılması hedeflenen sınır değeri ise sifıra kadar düşürülmektedir. Bu önemli hedefe ulaşabilmek amacıyla günümüzde yaygın olarak kullanılan ayırma yöntemlerine ek olarak yeni ayırma teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Ağır metal iyon-

larının atıksulardan uzaklaştırılmasında kullanılan yeni ve etkin yaklaşımlardan biri polimerlerin kullanıldığı kromatografik yöntemlerdir. Bu makalede, sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan yöntemler kısaca özetlenmiş ve yeni yaklaşımlar hakkında bilgi sunulmuştur.

## AYIRMA YÖNTEMLERİ

Kimya endüstrisi 1989 yılında Amerika Birleşik Devletlerinde 6.17 milyon ton zararlı katı atık ve 987 milyon ton zararlı atıksu üretmiştir. Bu atıksulardaki kirleticiler arasında ağır metaller öncelikli bir yere sahiptirler. Örneğin, kurşun doğada çok az miktarlarda bulunan bir element olmasına rağmen, özellikle otomobillerden çıkan egzoz gazlarıyla dünya atmosferine yayılmakta, yağmur suları ile kurşun oksit ve tuzları halinde tekrar yeryüzüne inerek çevreye karışmaktadır. Bunun yanısıra kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı mamül sanayi'de önemli oranda kurşun kirliliğine neden olmaktadır. Bu durum diğer ağır metal iyonları için de geçerlidir.

Ağır metal iyonlarının atıksulardan uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan yöntemler arasında elektro-birikim, iyon-alışverişi, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, çöktürme ve katı yüzeylere adsorpsiyon sayılabilir. Bu yöntemlerden elektrobirikim, atıksulardan metal uzaklaştırma yöntemleri içinde en çok ilgi çekenlerden biridir. Bu yöntemde, ağır metal iyonlarını içeren atıksu, bir elektrokimyasal hücreye konulur. Uygulanan gerilim sonucu ağır metal iyonları civa katod üzerine birikir. Seçiciliği oldukça yüksek olan bu yaklaşımın en önemli dezavantajı, katot üzerinde metal birikim hızının yavaş ve işlem süresinin uzun olmasıdır. Bir diğer metal uzaklaştırma yöntemi, sıvı-sıvı ekstraksiyonudur. Bu yöntemde, atıksu içine kimyasal bir madde ilave edilerek, uzaklaştırılması istenen metal iyonu ile bu kimyasal maddenin spesifik kompleks oluşturması sağlanır. Oluşan bu kompleksin suda çözünürlüğü oldukça düşüktür. Dolayısıyla, bir organik çözücü kullanılarak kompleks ekstrakte edilir. Yöntemin en önemli dezavantajı, sulu faza oranla, az miktarda organik çözücü kullanılması ve bu iki fazın ekstraksiyon sonrası etkin bir şekilde ayrılması zorluğudur. Çöktürme, en eski metal uzaklaştırma yöntemidir. Çok basit bir yöntem olmasına karşın çökeleğin çözünürlüğü, oluşan çökelek miktarının çok az olması bu sistemin önemli bir dezavantajıdır. Ayırma yöntemleri içinde önemli bir yer tutmaktadır. Ticari olarak mevcut, toz aktif karbon partikülleri ile ağır

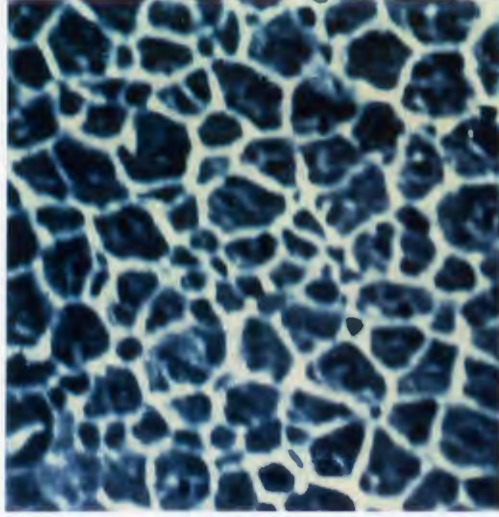
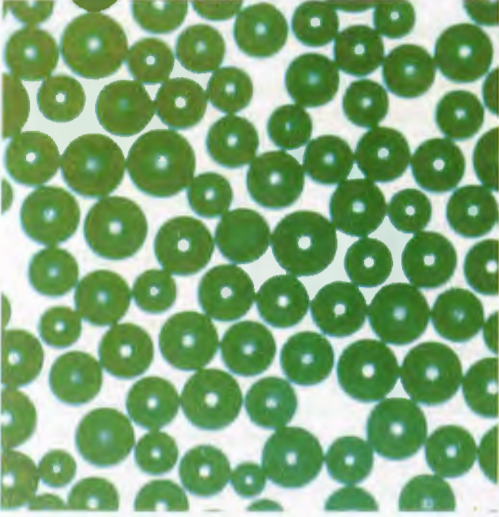
metallerin atıksulardan önemli oranda uzaklaştırıldığı araştırmacılar tarafından rapor edilmektedir. Katı yüzey olarak, ilk uygulamalarda inorganik taşıyıcılar (silika, alüminyum oksit, cam vb.) kullanılmıştır. Günümüzde, sentetik polimerler (polistiren, polimetilmetakrilat vb.) inorganik kökenli taşıyıcı matrislerin yerini tamamen almış durumdadır. Polimerlerin en önemli avantajı yapının istenilen şekilde (partikül, küre, film, fiber, vb.) kolaylıkla hazırlanabilmesidir.

Uzaklaştırılması istenen ağır metal iyonları, çevre sularında genellikle hidrate olmuş iyon veya farklı anyonlarla birleşmiş kompleksler şeklinde bulunmaktadır. İyon değiştirme işlemlerinde bunların taşıyıcı üzerindeki fonksiyonel gruplar ile kompleks oluşturması söz konusudur. Bu bakımdan, bir spesifik sorbentin en önemli özelliği taşıdığı fonksiyonel gruplardır. Bu gruplar genellikle oksijen, azot ve kükürt atomları içermektedir. Azot yapıda birincil, ikincil ve üçüncül amin, oksijen fenol, karbonil, karboksil, hidroksil, oksim, eter veya fosforil; kükürt de tiyol, tiyoeter, ditiyokarbamat ve disülfid grupları şeklinde bulunmaktadır. Bunlardan azot içeren gruplar kuvvetli, kükürt içeren gruplar ise zayıf baz gibi davranırlar. Örneğin, uranyum kuvvetli asidik davranış gösterdiğinden bunun adsorplanmasında kullanılacak polimerin kuvvetli bazik özellikte olması gerekir. Bu koşul ise, fonksiyonel grubu oksijen içeren sorbentler ile sağlayabilir. Fonksiyonel grubu kükürt içeren polimerlerden bir kısmı ise zayıf asidik özellik gösterir. Bu da kıymetli metallerin kazanımında kullanılır. Polimerik taşıyıcılar üzerine fonksiyonel grupların takılması ya kimyasal reaksiyon ile ya da monomerik ligandlardan çıkılarak yapılmaktadır. Polimerik matris üzerine, uygun spesifik fonksiyonel grupların yerleştirilmesi sonucu elde edilen sorbentler ile ağır metal iyonlarının seçici olarak etkileşip kompleks oluşturması, böylece de istenilen ayırma işleminin spesifik olarak gerçekleştirilmesi mümkün olmaktadır.

Ağır metal iyonların çevre sularından uzaklaştırılmasında kullanılan metal şelat kromatografisi, kromatografik teknikler arasında seçiciliği ve duyarlılığı ile önde gelen yöntemlerdendir. Konvansiyonel tekniklerden farklı olarak, bu teknikte, ağır metal iyonları, artık sulardan spesifik olarak tanıma özelliğine sahip taşıyıcılar kullanılarak uzaklaştırılır.

Kısaca "sorbent" olarak adlandırılan taşıyıcı, spesifik olmayan etkileşimleri (elektrostatik, vb.) minimuma indirilmiş, başka bir ifadeyle inert bir mater-

Hacettepe Üniversitesi, <sup>1</sup> Kimya Mühendisliği ve <sup>2</sup> Kimya Bölümü, Beytepe ANKARA



Şekil 1 : Polimerik partiküllerin optik fotoğrafı.

Şekil 2 : Polimerik partiküllerin gözenek yapıları.

yalden üretilmiş (genellikle polimerik bazlı) küresel partiküller şeklindedir (Şekil 1). Ticari olarak mevcut matrislerin bir bölümü, etkileşim yüzey alanını arttırmak amacıyla, metal iyonlarının rahatça girebileceği gözenekler içerecek şekilde üretilmiştir (Şekil 2). Matrisin, mekanik sağlamlığı ve kolon içinde hidrodinamik açıdan kullanım kolaylığının yanında, spesifik adsorpsiyonun spesifitesini azaltmaması için inert olması ve ligand bağlanması için uygun fonksiyonel gruplar taşımasıdır.

Taşıyıcı matrisle, uzaklaştırılması istenen metal iyonları ile spesifik etkileşime girebilecek ligand adı verilen maddeler takılır. Ligandlar taşıyıcının destek materyaline kimyasal bağlarla bağlanır. Metal şelat kromatografisinin çalışma prensibi şöyledir. Sorbent ile doldurulmuş kolona ayrılması istenen metal iyonunu içeren çözelti gönderilerek, metal iyonunun, kolonda spesifik olarak yakalanması (adsorpsiyonu) sağlanır. İkinci basamakta, pH ve iyonik kuvvet değiştirilerek yapıya adsorplanmış metal iyonu desorbe edilir.

Literatürde metal iyonlarının adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarda kullanılan sorbentlerin, adsorpsiyon kapasiteleri için 1-200 mg metal iyonu/g polimer aralığında değişen değerler rapor edilmiştir. Örneğin, Selüloz-ditiyokarbamat polimerlere 4-14.4 mg kadmiyum/g polimer aralığında adsorpsiyon kapasiteleri gözlenmiştir. Polistiren bazlı sorbentlerin adsorpsiyon kapasitesi, 7.3 mg kadmiyum/g sorbent olarak bildirilmiştir. Poli(stiran,divinilbenzen) bazlı poli-

merlerde gram polimer başına 40 mg gibi oldukça yüksek miktarda kadmiyum adsorpsiyonu bulunmuştur. Sirores-bakır içeren polimerlerle 2.4 mmol bakır adsorpsiyonu gözlenmiştir. Poliallilamin sorbentlere deniz suyundan uranyum adsorpsiyonu incelenmiş ve birim hacimde bulunan uranyumun % 70'inin başarı ile kazanıldığı rapor edilmiştir. Hidroksikinolin takılı silika partiküllere 2-7 mg civa/g adsorpsiyon kapasitesi gözlenmiştir.

Poli(etilenglikoldimetakrilat-hidroksietilmetakrilat) bazlı polimerik partiküller ile gram polimer başına 18 mg kadmiyum, 3 mg bakır ve 165 mg kurşun adsorpsiyonu literatürde rapor edilmektedir. Sonuç olarak, son yıllarda geliştirilen yeni ayırma teknolojileri kullanılarak bakır, nikel, kadmiyum, kurşun, civa, uranyum, çinko, demir, kobalt, mangan gibi ağır metallerin çevre sularından başarı ile uzaklaştırıldığı söylenebilir.

#### KAYNAKLAR

- 1 - S.D. Alexandratos, *Polymer-Supported Reagents with Enhanced Ionic Recognitions, Separation and Purification Methods, Volume 21, Number 1, 1-22, 1992.*
- 2 - D.W. Tedder, *Separations in Hazardous Waste Management, Separation and Purification Methods, Volume 21, Number 1, 23-74, 1992.*
- 3 - B. Salih, A. Denizli, A. Tuncel, B. Engin, E. Pişkin, *Reactive Polymers, 1995.*