

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ATIK DEVRE KARTLARINDAN BAKIRIN BİYOLİÇ VE KİMYASAL LİÇ
YÖNTEMLERİYLE GERİ KAZANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Müh. Ahmet Deniz BAŞ

MAYIS 2012

TRABZON

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ATIK DEVRE KARTLARINDAN BAKIRIN BİYOLİÇ VE KİMYASAL LİÇ
YÖNTEMLERİYLE GERİ KAZANIMI

Maden Müh. Ahmet Deniz BAŞ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"MADEN YÜKSEK MÜHENDİSİ"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 30.04.2012
Tezin Savunma Tarihi : 29.05.2012

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hacı DEVECİ

Trabzon 2012

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalında

Ahmet Deniz BAŞ tarafından hazırlanan

**ATIK DEVRE KARTLARINDAN BAKIRIN BİYOLİÇ VE KİMYASAL LİÇ
YÖNTEMLERİYLE GERİ KAZANIMI**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 08/05/2012 gün ve 1455 sayılı kararıyla
oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Doç. Dr. Celal DURAN

Üye : Doç. Dr. Hacı DEVECİ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Oktay CELEP

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Lisans öğrenimimden bu yana, kendisini tanımaktan ve danışmanlığında bu tezi hazırlamaktan büyük onur duyduğum sayın hocam Doç. Dr. Hacı DEVECİ'ye teşekkür ederim. Her zaman bilgilerini benimle paylaştığı, yol gösterdiği ve kendisinden daha çok şeyler öğreneceğime inandığım danışman hocama olağanca teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Bitirme çalışması zamanından buyana, özellikle laboratuvar çalışmalarında kendisinden çok şeyler öğrendiğim ve çalışmalarımnda her zaman destek olan Ersin Y. YAZICI' ya büyük emeğinden dolayı çok teşekkür ediyorum. Ayrıca, çalışmalarımnda tecrübesinden yararlandığım Yrd. Doç. Dr. Oktay CELEP'e teşekkür ederim.

Bu tez eminim ki birçok kişinin desteği olmadan hazırlanamazdı. Lisans öğrenimimden bu yana üzerimde büyük emekleri olduğunu düşündüğüm bölüm hocalarıma ve desteklerinden dolayı çalışma arkadaşlarıma ayrı ayrı teşekkür ederim.

Biyoliç deneylerinde, bakteri sayımında yardımcı olan KTÜ Mikrobiyoloji Anabilim Dalında Arş. Gör. Nejla Cebeci GÜLER'e, gerekli kaynaklara ulaşmamda yardımcı olan Prof. Dr. Fathi HABASHİ'ye, Prof. Dr. Ata U. AKÇİL'e çok teşekkür ediyorum. SEM analizlerindeki yardımlarından dolayı Arş. Gör. Fatih ERDEMİR'e, XRD analizlerindeki yardımlarından dolayı Teknisyen Sadık Yılmaz BULUT'a teşekkür ederim.

Her anımda bana destek olan ve kendilerinden güç aldığım sevgili ailem ağabeyim, annem ve babama hep zaman yanımda oldukları için çok teşekkür ediyorum.

Ahmet Deniz BAŞ

Trabzon 2012

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Atık Devre Kartlarından Bakırın Biyoliç ve Kimyasal Liç Yöntemleriyle Geri Kazanımı” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Hacı DEVECİ'nin sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 30/04/2012

Ahmet Deniz BAŞ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ	XI
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XIII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.1. E-Atıklar ve Çevresel Etkileri.....	2
1.2. E-Atıkların Ekonomik Potansiyeli.....	5
1.3. E-Atıkların Toplanması ve Ayrıştırılması.....	8
1.3.1. E-Atıklardan Metallerin Geri Kazanımının Önemi	9
1.4. E-Atıklardan Metallerin Geri Kazanım Yöntemleri	13
1.4.1. Fiziksel Ayırma Yöntemleri.....	14
1.4.2. Pirometalurjik Yöntemler	16
1.4.3. Hidrometalurjik Yöntemler.....	18
1.5. Biyohidrometalurji.....	22
1.5.1. Biyohidrometalurjinin Tarihsel Gelişimi	22
1.5.2. Biyoliç İşlemlerinde Kullanılan Bakteri Türleri	24
1.5.2.1. Mezofilik (Mesophilic) Bakteriler	25
1.5.2.2. Orta Dereceli (Moderately) Termofilikler	27
1.5.2.3. Yüksek Dereceli (Extremely) Termofilikler	28
1.5.3. Biyoliç Mekanizmaları.....	29
1.5.3.1. Fe(II)'nin Oksitlenmesi.....	32
1.5.4. Biyoliçi Etkileyen Faktörler.....	33
1.5.4.1. Sıcaklık.....	34
1.5.4.2. pH.....	35
1.5.4.3. Besi Ortamının Etkisi.....	35

1.5.4.4.	Oksijen ve Karbondioksit Transferi.....	36
1.5.4.5.	Metallerin Toksik Etkisi.....	37
1.5.4.6.	Tane Boyu ve Katı Oranı Etkisi.....	37
1.6.	Elektronik Atıkların Biyoliçi	38
1.7.	Çalışmanın Amacı ve Özgün Değeri	41
2.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
2.1.	Malzeme.....	43
2.1.1.	Atık Devre Kartları	43
2.1.2.	Pirit Konsantresi.....	46
2.2.	Biyoliç Testleri.....	48
2.2.1.	Bakteri Kültürü ve Bakterilerin Büyütülmesi	48
2.2.2.	Fe(II) Üzerinde Bakteri Büyütülmesi	50
2.2.3.	Pirit Üzerinde Bakteri Kültürünün Büyütülmesi	51
2.2.4.	Biyoliç Deneyleri	51
2.3.	Nitrik Asit Liçi.....	53
2.3.1.	Deneysel Tasarım.....	54
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	56
3.1.	Fe(II)'nin Bakteriyel Oksidasyonu	56
3.2.	Pirit Üzerinde Bakterilerin Büyütülmesi	57
3.3.	Atık Televizyon Devre Kartlarının (ADK-TV) Biyoliçi	58
3.3.1.	Fe(II) Konsantrasyonunun Etkisi	58
3.3.2.	Pirit İlavesinin Etkisi.....	61
3.3.3.	Aş1 Oranının Etkisi	67
3.3.4.	Katkı Madde Etkisi	68
3.4.	Atık Bilgisayar Devre Kartlarının (ADK-PC) Biyoliçi	69
3.4.1.	Fe(II) Konsantrasyonunun Etkisi	69
3.4.2.	Pirit İlavesinin Etkisi.....	71
3.4.3.	Aş1 (Inoculum) Oranının Etkisi.....	73
3.5.	Atık Televizyon Devre Kartlarının (ADK-TV) Nitrik Asit Liçi.....	74
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	80
5.	KAYNAKLAR	83
6.	EKLER.....	94

ÖZGEÇMİŞ

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

ATIK DEVRE KARTLARINDAN BAKIRIN BİYOLİÇ VE KİMYASAL LİÇ
YÖNTEMLERİYLE GERİ KAZANIMI

Ahmet Deniz BAŞ

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Hacı DEVECİ
2012, 93 Sayfa, 6 Sayfa Ek

En hızlı artış gösteren atık türü olan elektrik-elektronik atıklar (E-atıklar), içerdikleri değerli ve baz metaller bakımından potansiyel bir ikincil kaynak durumundadırlar. Bu atıkların değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan pirometalurjik yöntemler, yüksek tenörlü atıklar için uygun, pahalı ve baca gazı/tozu emisyonları nedeniyle bazı çevresel sorunlara neden olan yöntemlerdir. Özellikle düşük tenörlü metal içeriğine sahip atıklardan metallerin geri kazanımı için çevreye dost, düşük maliyetli ve etkin yöntemlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar giderek önem kazanmaktadır.

Bu çalışma kapsamında, atık TV (ADK-TV) ve masaüstü bilgisayar kartlarından (ADK-PC) bakırın biyoliç ve nitrik asit liçi ile geri kazanımı araştırılmıştır. Yapılan kimyasal analizlerde atık devre kartlarının (ADK) demir içeriğinin düşük olduğu (ADK-TV: %0,04 Fe ve ADK-PC: %2 Fe) belirlenmiştir. Biyoliç deneylerinde, ortamdaki çözünmüş demir konsantrasyonunun oldukça önemli olduğu görülmüş ve başlangıç Fe(II) konsantrasyonu 8 g/L'ye çıkarıldığında bakır kazanımının %35'ten %90'a yükseldiği bulunmuştur. Atık devre kartlarının düşük demir içeriği ve asit tüketimi göz önüne alınarak biyoliç deneylerinde, demir ve sülfür kaynağı olarak pirit ilavesi araştırılmıştır. Pirit miktarı arttıkça (5-50 g/L) bakır kazanımının (örneğin ADK-TV için %24'den %84'e) arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, piritin oksitlenmesi asit üreten bir tepkime olduğundan, Fe(II) ilave edilen deneylere göre asit tüketimi (%50) azaltılmıştır. Aşırı oranı artışının (%10-50) bakır biyoliçini hızlandırdığı (21. saatte %7'den %44,5) bulunmuştur. Box-Behnken Tasarımı uygulanan nitrik asit liçi deneylerinde, nitrik asit konsantrasyonu ve sıcaklık artışının, bakır verimini olumlu etkilediği, katı oranının ise olumsuz etkilediği sonucuna ulaşılmıştır. Yüksek nitrik asit konsantrasyonlarında (2-5 M; 70°C) yüksek bakır kazanımlarına (%88,5-99,9) ulaşılmıştır. Aynı koşullarda gümüşün %32,1-68'i çözünmüştür. Bu çalışmada, biyoliç ve nitrik asit liçi ile bakırın atık devre kartlarından yüksek verimle kazanılabileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: E-atık, Biyoliç, Nitrik Asit Liçi, Bakır, Box-Behnken

Master Thesis

SUMMARY

RECOVERY OF COPPER FROM WASTE CIRCUIT BOARDS BY
BIOLEACHING AND CHEMICAL LEACHING METHODS

Ahmet Deniz BAŞ

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Mining Engineering Graduate Program
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hacı DEVECİ
2012, 93 Pages, 6 Pages Appendix

Electric-electronic waste (E-waste), which is the fastest growing type of waste stream is an important secondary resource of metals as it contains appreciable amounts of precious and base metals. Pyrometallurgical processes, which are extensively used for the treatment of e-waste, are high cost processes with their suitability only for high grade e-waste and with potential environmental problems associated with flue gas/dust emissions. In this regard, the studies on the development of cost-effective, environmentally friendly and effective processes, particularly for the treatment of low grade e-waste have been increasingly important.

In this study, the extraction of copper from waste circuit boards of TV (WCB-TV) and PC (WCB-PC) by bioleaching and nitric acid leaching was investigated. Chemical analysis of both wastes have shown their low content of iron (0.04% and 2% Fe for WCB-TV and WCB-PC, respectively). Initial concentration of soluble iron was found to be of prime importance for the extraction of copper. In this respect, as the initial addition of Fe(II) increased to 8 g/L, copper extraction increased from 35% to 90%. Due to low Fe contents of WCB-TV (0.04% Fe) and WCB-PC (2% Fe) and acid consumption in the bioleaching process, the addition of pyrite as a source of iron and sulphur was also investigated. Copper recovery was observed to enhance from 24% to 84% with an increase in the concentration of pyrite (5-50%). A significant decrease (50%) in the consumption of acid was noted to occur in the presence of pyrite added owing to the generation of acid by the oxidation of pyrite within the bioleaching environment. The extraction rate of copper was also shown to significantly enhance (from 7% to 44.5% in 21.hours) with increasing the size of inoculum from 10% to 50% (v/v%). In the nitric acid leaching tests, which were designed using Box-Behnken Statistical Design, increasing the concentration of HNO₃ (0.2-1 M) and temperature (30-70°C) have a positive effect on the extraction of copper. However, an increase in pulp density (2-10% w/v) adversely affected the dissolution of copper. High copper extractions (88.5-99.9%) were readily achieved at high concentrations of HNO₃ (2-5 M) and 70°C under which 32.1-68% of silver was also extracted. This study has shown that copper can be readily extracted by bioleaching and HNO₃ leaching from waste circuit boards.

Key Words: E-waste, Bioleach, Nitric Acid Leaching, Copper, Box-Behnken

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	E-atıkların bileşimi (Empa, 2005; Yazıcı ve Deveci, 2011).....	2
Şekil 1.2.	E-atıklardan metallerin kazanım süreçleri (Yazıcı vd. 2011).....	10
Şekil 1.3.	Cep telefonlarının içerdiği metaller (UNEP, 2009).....	10
Şekil 1.4.	Metal üretimindeki CO ₂ emisyonları (UNEP, 2009).....	12
Şekil 1.5	E-atıklardan ergitme/döküm öncesi demir dışı metalüretim süreci (Tuncuk vd. 2012).....	16
Şekil 1.6.	Noranda Ergitme Prosesi Akım Şeması (Cui ve Zhang, 2008).....	17
Şekil 1.7.	Oksitleyici varlığında atık TV kartlarından bakırın sülfürik asit liçi (Deveci vd., 2010).....	19
Şekil 1.8.	Biyohidrometalurji ve diğer bilim dalları ile etkileşimi (Rossi, 1990).....	22
Şekil 1.9.	Mikroorganizmalar varlığında doğal oluşan Rio Tinto kırmızı rengi (Gericke vd., 2009).....	23
Şekil 1.10.	BIOX® prosesinde kullanılan <i>At. ferrooxidans</i> tür bakterinin mikroskop görüntüsü (URL-1, 2012).	26
Şekil 1.11.	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i> (URL-2).	27
Şekil 1.12.	Sülfürlü mineralin dolaylı ve kontakt liç mekanizmasının şematik görünümü (Tributsch, 2001; Akcil ve Deveci, 2010)	31
Şekil 2.1.	Deneyisel çalışmalarda kullanılan atık devre kartları (a) ADK-TV ve (b) ADK-PC	43
Şekil 2.2.	Deneylerde kullanılan öğütülmüş -250 µm (a) ADK-TV ve (b) Atık PC	44
Şekil 2.3.	Retsch Ultra Santrifüjlü Öğütücü ZM 200'ün ve aksesuarları.....	44
Şekil 2.4.	Atık devre kartlarının taramalı elektron mikroskop görüntüsü (a) ADK-PC; b) ADK-TV).....	45
Şekil 2.5.	Pirit konsantresi XRD profili.....	47
Şekil 2.6.	Deneyisel çalışmanın takip edildiği akım şeması	47
Şekil 2.7.	pH ve redoks potansiyeli ölçüm aleti (Orion 5.....	49
Şekil 2.8.	Bakteri sayımında kullanılan mikroskop (Micros Austria MC 300).....	49
Şekil 2.9.	200 mM Fe(II) üzerinde bakteri büyümesi.....	50
Şekil 2.10.	Konsantre H ₂ SO ₄ ile pH ayarlanması.....	50
Şekil 2.11.	Bakterilerin Fe (II) oksidasyonu ((a)-(c) ve (b)-(d) paralel deneyler)	51
Şekil 2.12.	Deneylerin yapıldığı orbital çalkalayıcı (Wiggen Hauser SI-100T)	52
Şekil 2.13.	Katı/sıvı ayırımında kullanılan Nüve marka NF 400 model santrifüj cihazı.....	52

Şekil 2.14. Çözeltiden metal analizlerinin yapıldığı AAS cihazı (Perkin Elmer AAnalyst 400).....	53
Şekil 3.1. 200 mM Fe(II) üzerinde bakteri adaptasyonu	56
Şekil 3.2. ADK-TV varlığında Fe(II) oksidasyonu (200 mM Fe(II), pH	57
Şekil 3.3. Bakterinin pirit üzerinde büyümesi (FeS ₂ :%1 (1 g/100 ml)).....	58
Şekil 3.4. Atık TV kartlarından bakırın biyoliçine Fe(II) etkisi (Aşısı: %10, ADK-TV:%1).	59
Şekil 3.5. Farklı Fe(II) konsantrasyonlarına bağlı redoks potansiyeli değişimi (ADK-TV:%1(1 g/100 ml); Aşısı: %10)	60
Şekil 3.6. Fe(II) ilavesine bağlı asit tüketimi.....	61
Şekil 3.7. Pirit konsantrasyonunun bakır kazanımına etkisi (Aşısı: %10, ADK-TV: %1 (1 g/100 ml)).....	62
Şekil 3.8. Farklı pirit konsantrasyonlarında demirin çözünmesi (ADK-TV:%1; Aşısı:%10)	63
Şekil 3.9. Pirit konsantrasyonu ile pH'nın değişimi	64
Şekil 3.10. Pirit konsantrasyonunun asit tüketimine etkisi (ADK-TV: %1; Aşısı: %10)	64
Şekil 3.11. Kontrol ortamında pirit ve Fe(II)'nin bakır çözünmesine etkisi.....	65
Şekil 3.12. Kontrol ortamında ferrus demirin oksidasyonuna bakırın etkisi	66
Şekil 3.13. Pirit varlığında aşısı oranının bakır kazanımına etkisi (FeS ₂ : 10 g/L, ADK-TV: %1).....	67
Şekil 3.14. Aşısı oranının biyoliç işleme etkisi (Kontrol: bakteri yok; ADK-TV: %1).....	68
Şekil 3.15. Katkı madde ilavesinin bakır biyoliçine etkisi (% 10 Aşısı).....	69
Şekil 3.16. Fe(II) konsantrasyonunun Cu kazanımına etkisi (ADK-PC:%1; Aşısı: %10)	70
Şekil 3.17. Pirit ilavesinin bakır kazanımına etkisi (ADK-PC: % 1; Aşısı: % 10)	71
Şekil 3.18. Pirit ilavesine bağlı demir kazanımları (ADK-PC: % 1; Aşısı: %10).....	72
Şekil 3.19. Pirit ilavesine bağlı asit tüketimleri (ADK-PC: 1 g, Aşısı: % 10)	72
Şekil 3.20. ADK-PC biyoliçinde aşısı oranının etkisi (ADK-PC: 1 g)	73
Şekil 3.21. Bakır kazanımının gözlemlenen ve beklenen değerler arasındaki ilişki	75
Şekil 3.22. Parametrelerin bakır kazanımlarına olan etkileri.....	76
Şekil 3.23 Nitrik asit liçi ile ADK-TV'lerden bakır kazanımları (a): Katı oranı: %2, Sıcaklık:50°C; b): HNO ₃ 0,6 M; Katı oranı %2; c) HNO ₃ :0,6 M, Sıcaklık:70°C).	77
Şekil 3.24. HNO ₃ konsantrasyonunun bakır kazanımına etkisi (Katı oranı: %2, 70°C)	78
Şekil 3.25. Nitrik asit liçi ile Ag kazanımı (%) (Katı oranı: %2, 70°C).....	78
Şekil 6.1. KMnO ₄ ile çözeltiden Fe (II) titrasyon düzeneği	94

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Bazı elektrik-elektronik cihazların ağırlıkları ve kullanım ömürleri (Yazıcı vd., 2011).....	1
Tablo 1.2. E-atıkların içerdığı çevreye zararlı bazı organik ve inorganik maddeler ve buldukları bileşenler (Yazıcı vd., 2011)	3
Tablo 1.3. Potansiyel kritik hammaddeler: Dünyadaki üretim, rezerv ve EEE yapımında talep edilen ürün miktarları (Yazıcı vd, 2011).....	6
Tablo 1.4. Bazı metallerin cevherler yerine atıklardan geri kazanımı ile sağlanan enerji tasarrufu (ISRI, 2011)	7
Tablo 1.5. Farklı e-atıkların metal içerikleri ve metallerin e-atıkların ekonomik potansiyeline katkısı (parantez içinde)* (Hagelüken, 2006; Yazıcı vd., 2011). 8	
Tablo 1.6. 2007 yılı satış verilerine göre cep telefonları ve PC & laptopların metal ihtiyacına etkisi (Umicore, 2008).....	11
Tablo 1.7. E-atıklardan metallerin kazanım yöntemlerinin karşılaştırılması (Zhang vd., 2000; Yazıcı ve Deveci, 2009).....	13
Tablo 1.8 Hidrometalurjik yöntemlerle E-atıklardan (AED:atık entegre devreler; BDK: baskılı devre kartı; ADK-PC: atık bilgisayar devre kartı; CTDK: cep telefonu devre kartı) metallerin geri kazanımına yönelik yapılmış çalışmalar (Tuncuk vd., 2012).	21
Tablo 1.9. Biyohidrometalurjik yöntemlerde kullanılan asidofilik bakteriler ve özellikleri (Akcil ve Deveci, 2010).....	25
Tablo 1.10. Biyoliç/biyooksidasyon işlemlerinde kullanılan farklı besin ortamları (Akcil ve Deveci, 2010).	36
Tablo 1.11. E-atıkların biyoliçi üzerine yapılmış çalışmalar (Pant vd., 2011).....	40
Tablo 2.1. Atık devre kartlarının metal içerikleri.....	46
Tablo 2.2. Deneylerde kullanılan besiyer ortamı	48
Tablo 2.3. Deneysel parametreler ve kodlu seviyeleri	54
Tablo 2.4. Box-Behnken deneysel tasarımı kodlu veriler	55
Tablo 3.1. Nitrik asit liçi ile %Cu kazanımları.....	74
Tablo 3.2. Deneysel parametrelerinin anlamlılık değerleri.....	75
Tablo 6.1. 200 mM Fe(II) üzerinde bakteri adaptasyonu.....	95
Tablo 6.2. ADK-TV kartları varlığında Fe(II) oksidasyonu (200 mM Fe(II), pH 1,7, 35°C, %1 ADK-TV)	96
Tablo 6.3. Bakterinin pirit üzerinde büyümesi (FeS ₂ :%1 (1 g/100 ml))	96

Tablo 6.4. Atık TV kartlarından bakırın biyoliçine Fe(II) etkisi (Aşı: %10, ADK-TV: %1).	96
Tablo 6.5. Pirit konsantrasyonunun bakır kazanımına etkisi (Aşı: %10, ADK-TV	97
Tablo 6.6. Kontrol ortamında pirit ve ferrus demirin bakır çözünmesine etkisi	97
Tablo 6.7. Aşı oranının biyoliç işleme etkisi (Kontrol: bakteri yok; ADK-TV: %1)	97
Tablo 6.8. Katkı madde ilavesinin bakır biyoliçine etkisi (% 10 Aşı)	98
Tablo 6.9. Fe(II) konsantrasyonunun bakır kazanımına etkisi (ADK-PC: %1; Aşı: %10)...	98
Tablo 6.10. Pirit ilavesinin bakır kazanımına etkisi (ADK-PC: % 1; Aşı: % 10).....	99
Tablo 6.11. ADK-PC biyoliçinde aşı konsantrasyonu etkisi (ADK-PC: 1 g).....	99

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

EEE	Elektrik Elektronik Eşyalar
E-atıklar	Elektrik Elektronik atıklar
AEEE	Atık Elektrik Elektronik Eşyalar
CRT	Televizyon (Katot Işın) Tüpü
TCLP	Toksisite Karakterizasyon Prosedürü
TV	Televizyon
PC	Bilgisayar
ADK-TV	Atık televizyon devre kartı
ADK-PC	Atık bilgisayar devre kartı
KMS	Karboksimetil selülöz
PK	Poli karboksilat
<i>At. ferrooxidans</i>	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>
<i>L. ferrooxidans</i>	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>
<i>At. thiooxidans</i>	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>
FeS ₂	Pirit
HNO ₃	Nitrik asit
V _{max}	Maksimum reaksiyon hızı
S	Substrat konsantrasyonu
V	Reaksiyon hızı
K _m	Michaelis Menten sabiti
E ^o	Elektro potansiyel
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre
XRD	X-ışınları difraksiyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
M	Molar
rpm	devir/dak
μ	mikron
~	yaklaşık

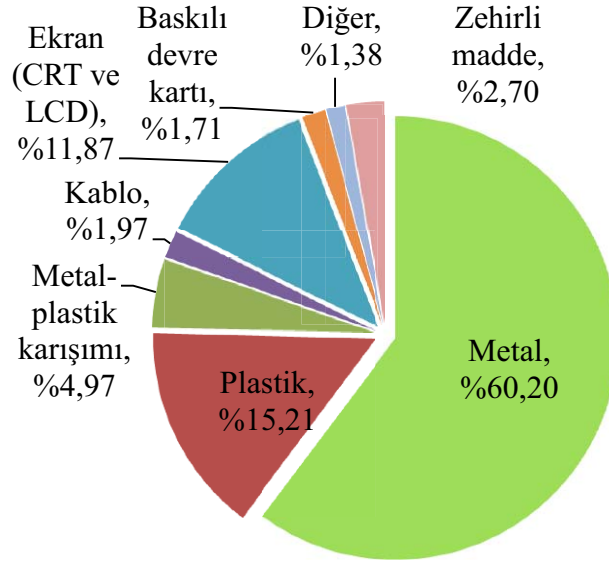
1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Elektrik-elektronik eşyalar (EEE), günlük yaşamın her alanında temel ihtiyaç haline gelmiştir. Günümüzde EEE'nin üretiminde ivmelenerek artmakta ve ürünlerin kullanım ömürleri ise hızla azalmaktadır (Tablo 1.1). Kullanım ömrü dolan ve/veya atıl duruma gelen elektrik-elektronik cihazlar ve ürünler (bilgisayar, TV, cep telefonu, faks, baskılı devre kartları vb.) hurdaya ayrılmaktadır. Bu tür atıklar, "elektrik-elektronik atıklar" veya kısaca "e-atıklar" olarak ifade edilmektedir. Birleşmiş Milletler Çevre Komisyonu tarafından hazırlanan bir raporda, e-atıkların, kentsel atıklara oranla 3 kat daha hızlı ve yıllık %3-5 oranında arttığı belirtilmiştir (UNEP, 2009). Dünya genelinde yıllık ortalama 20-50 milyon ton e-atığın üretildiği tahmin edilmekte ve bu atıklar, kentsel atıkların %5'ini oluşturmaktadır. ABD Çevre Koruma Ajansı (USA-EPA) bünyesinde gerçekleştirilen bir çalışmada, 2,25 milyon ton TV, cep telefonu ve bilgisayar ürününün atıl durumda olduğu ve bunların sadece %18'inin (414.000 ton) geri dönüşüm için toplanmış ve %82'sinin (1,84 milyon ton) kentsel atıklar ile atıldığı belirtilmiştir (EPA, 2008). Buna göre, e-atıkların kontrollü olarak yönetilmesi bir zorunluluk haline gelmiştir. Birçok ülke, zorunlu e-atık yönetimi yasalarını ve programlarını uygulamaya başlamıştır. Amerika'da 1999-2005 yılları arasında geri dönüşüm hızı %15'lerde iken, 2006-2007 yılları arasında %18'lere ulaşmıştır (EPA-2007).

Tablo 1.1. Bazı elektrik-elektronik cihazların ağırlıkları ve kullanım ömürleri (Yazıcı vd., 2011)

Elektrik-Elektronik Cihazlar	Ağırlık (kg)	Tipik Kullanım Ömürleri (yıl)
PC	25	2-3
Televizyon	30	5
Cep Telefonu	0,1	<2
Faks	3	5
Fotokopi Makinası	60	8
Video, DVD	5	5



Şekil 1.1. E-atıkların bileşimi (Empa, 2005; Yazıcı ve Deveci, 2011).

E-atıklar içerdikleri değerli ve baz metaller ile potansiyel bir ikincil kaynak durumundadırlar (Tuncuk vd. 2012). Hızla gelişen teknoloji ile beraber, ülkemizde 1997-2006 yılları arasında 225 bin ton tüplü monitör ve televizyonun atıl duruma geldiği ve hurdaya ayrıldığı yapılan istatistiklere göre belirtilmiştir. ABD’de ise atıl duruma gelen televizyon sayısının 25 milyonu bulduğu ifade edilmektedir (Çiftlik vd., 2010). Ayrıca bu cihazların üretimi sırasında üretici firmalar tarafından ortalama 950 ton televizyon tüpünün (CRT) atığa ayrıldığı tahmin edilmektedir. Ülkemizde 2005 yılında satın alınan bilgisayarların hurdaya ayrılma oranı ~%20 (460 bin adet) olarak tahmin edilmektedir (Gürer, 2008). Gelecekte ise e-atık miktarının hızla artacağı öngörülmektedir.

1.1. E-Atıklar ve Çevresel Etkileri

E-atıklar, farklı organik ve inorganik maddeler içermektedir (Şekil 1.1). İçerdiği çevreye zararlı organik (klorlu/bromlu alev geciktirici gibi) ve inorganik (Hg, Pb, vb.) maddelerden dolayı e-atıkların, kentsel atıklarla beraber aynı sahalarda toplanması ve depolanması, çeşitli çevresel sorunlara sebep olmaktadır. Kentsel atık sahalarında karşılaşılan ağır metal (Pb, Hg vb.) kirliliğinin en önemli kaynaklarından birisi e-atıklardır. ABD’de atık depolama alanlarında kirliliğe yol açan civa (Hg) ve kadminyumun (Cd) %70’inin, ve kurşunun (Pb) %40’ının elektrik-elektronik ürünlerden kaynaklandığı tahmin

edilmektedir (Widmer, 2005). E-atıkların içerdikleri zararlı maddeler Tablo 1.2’de gösterilmiştir. Li vd., (2006) ve Yazıcı vd. (2010) tarafından yapılan e-atıkların karakterizasyonu çalışmalarında, ağır metal (Pd, Cd ve Cu) salınımının limit değerlerin üzerinde olduğu belirlenmiştir. Örneğin, baskılı bilgisayar devre kartları üzerine yapılan bir çalışmada, Pb salınımının USA-EPA tarafından öngörülen TCLP limitlerinden 41 kat daha yüksek olduğu belirlenmiş (Yazıcı vd, 2010) ve bu devre kartlarının yakılması durumunda ise içerdiği klorlu/bromlu alev geciktirici maddeler zararlı dioksinlere ve furanlara (poliklorlu organik bileşiklere) dönüşmektedir (Robinson, 2009; Rath vd., 2012).

Tablo 1.2. E-atıkların içerdiği çevreye zararlı bazı organik ve inorganik maddeler ve buldukları bileşenler (Yazıcı vd., 2011)

Zararlı madde	Bulduğu bileşen
Organik maddeler (Halojenli bileşikler)	
Poliklorürlü bifenil (PCB)	Kondansatör ve transformatörler
Bromlu alev geciktiriciler*	Baskılı devre kartları, entegre devreler (IC, kabloların koruyucu lastikleri)
Klorofloro karbon CFC	Soğutma ünitesi, yalıtım köpüğü
Polivinil klorür (PVC)	Yalıtımlı kablolar
İnorganik maddeler (Metaller)	
Antimon (Sb)	Alev geciktiriciler
Arsenik (As)	Diyotlar (LED) ve mikrodalga entegre devreler
Baryum (Ba)	Televizyon (katot ışın) tüpleri (CRT)
Berilyum (Be)	Güç kaynakları, konnektörler
Civa (Hg) *	Floresan lambalar, piller, ağ anahtarları
Çinko sülfür (ZnS)	CRT ekranlarında nadir toprak elementleri ile
Galyum (Ga)	Diyotlar (LED)
Kadmiyum (Cd) *	Toner, plastikler, Ni-Cd piller
Kalay (Sn)	LCD, baskılı devre kartları (lehim)
Krom (VI) *	Disketler, çeşitli kaplamalar
Kurşun (Pb) *	CRT, piller, baskılı devre kartları (lehim)
Lityum (Li)	Lityum piller
Nadir toprak elementleri	CRT
Nikel (Ni)	Ni-Cd piller, Ni-MH piller, elektron tabancaları
Selenyum (Se)	Doğrultucular, eski nesil fotokopi cihazları

* Avrupa Birliği’nin RoHS yönergesi ile kullanımı kısıtlanmıştır.

Zararlı bileşenler içermeleri nedeniyle e-atıkların toplanması ve geri dönüşümü/kazanımı, yasal düzenlemelerle birçok ülkede zorunlu hale gelmiştir (Widmer, 2005; Kaya ve Sözeri, 2007; Nnorom ve Osibanjo, 2008; Yazıcı vd., 2011; Tuncuk vd., 2012). Avrupa Komisyonu, 2002/95/EC sayılı “Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances (RoHS) (Bazı Zararlı Maddelerin Kullanımının Sınırlandırılması)” yönergesiyle elektrik-elektronik cihazların üretiminde, Pb, Cd, Cr, Hg ve bromlu alev geciktiricilerin kullanımını kısıtlamıştır (Tablo 1.2.). Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP), e-atıklar da dahil olmak üzere zararlı atıkların üretiminin azaltılması, gelişmiş ülkelerden diğer ülkelere sevkiyatının yasaklanması ve atıkların buldukları yerde geri dönüşüm/kazanıma tabi tutulmalarını öngören bir anlaşma hazırlamıştır. Basel Sözleşmesi (Basel Convention) olarak bilinen bu anlaşma 1989 yılında yapılmış ve 1992 yılında uygulamaya geçmiş olup ülkemizde dahil olmak üzere 170 ülke tarafından imzalanmıştır (ISRI, 2011). E-atıkların yönetimi ile ilgili olarak ise Avrupa Komisyonu, 2002/96/EC sayılı “Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) (Atık Elektrik ve Elektronik Cihazları)” yönergesini yayınlamıştır (EC, 2003). Bu yönerge ile üreticiler, ürettikleri elektrik-elektronik ürünleri geri dönüşüme uygun tasarlamaya ve yeni ürünlerin üretim sürecinde geri dönüştürülmüş malzemeleri kullanmaya teşvik edilmektedir. Yönerge kapsamında EEE üreticilerine çeşitli yükümlülükler getirilmiştir (EC, 2003) Buna göre:

- Belediyeler, elektronik atıkların, evsel atık sahalarının diğer atıklarla birlikte atılmasını önlemekle yükümlüdürler.
- Üreticiler sattıkları ürünleri, kendi kurdukları veya diğer lisanslı tesislerinde geri dönüşüme /kazanıma tabi tutmakla zorunludur.
- Üreticiler, elektronik atıkların geri dönüşümü/kazanımını sağlamak ve daha kolay geri dönüşüm/kazanım için araştırmalar yapmak veya yaptırmakla yükümlüdürler.

Benzer yasal düzenlemeler, Japonya, Norveç, İsviçre ve ABD gibi AB üyesi olmayan birçok ülkede yapılmaktadır (Yazıcı vd, 2011). Ülkemizde ise TC Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın yürüttüğü çalışmalar kapsamında “ Elektrik ve Elektronik Eşyalarda Bazı Zararlı Maddelerin Kullanımının Sınırlandırılmasına Dair Yönetmelik” isimli yönetmelik 2008 yılında yayınlanmış olup, “Atık Elektrik Elektronik Eşyaların (AEEE) Kontrolü Yönetmeliği” adlı yönetmelik ise hazırlanmaktadır. Böylece, Ülkemizde de e-atıkların kontrollü yönetimi kısa bir süre içinde yasal olarak zorunlu hale gelecektir.

1.2. E-Atıkların Ekonomik Potansiyeli

Doğal kaynakların giderek azalması, ikincil kaynaklara olan ilgiyi ve eğilimi artırmıştır. Hatta bazı metallerin temini kritik düzeye gelmiş ve Avrupa Birliği “potansiyel kritik” hammaddeler listesi oluşturmuştur (Tablo 1.3).

Tablo 1.3’de belirtildiği gibi, söz konusu metallerin önemli bir oranı (%12-50) EEE üretiminde kullanılmak üzere talep edilmektedir. Bu metallerin e-atıklardan geri kazanımı, hem çevresel açıdan hemde ekonomik açıdan oldukça önemlidir. Son yıllarda, yüksek tenörlü cevher yataklarının giderek azalması, düşük tenörlü yatakların ve/veya atıkların değerlendirilmesini zorunlu hale getirmektedir. E-atıklardan metallerin geri kazanım süreci ekonomik ve çevresel açıdan çeşitli avantajlara sahiptir. Bu avantajlar şöyle sıralanabilir (Yazıcı ve Deveci, 2009):

- Birincil kaynakların tükenme hızının azaltılması,
- İkincil kaynakların değerlendirilmesi,
- Katı atık miktarının azaltılması,
- Metal dışı malzemenin (plastik vd.) kazanılması,
- Demir, demir dışı (çelik, Al, Cu) ve değerli metallerin (Au, Ag, Pd vb.) kazanılması.

ABD Çevre Koruma Kurumu (USA-EPA), cevherler yerine hurdaya ayrılmış demir ve çeliğin geri kazanımının avantajlı olduğunu belirtmiştir. Tablo 1.4’de geri dönüşümle kazanılmış malzemelerin kullanımının yüksek oranda enerji tasarrufu sağladığı görülmektedir (ISRI, 1996; Cui, 2005).

Tablo 1.3. Potansiyel kritik hammaddeler: Dünyadaki üretim, rezerv ve EEE yapımında talep edilen ürün miktarları (Yazıcı vd, 2011).

	Ag	Au	Bi	Co	Cu	Pd	Sb	Sn
Dünyada üretim (ton/yıl)	20.000	2500	5600	58.000	15x10 ⁶	230	130.000	275.000
EEE için talep edilen üretim(ton/yıl)	6000	300	900	11.000	4,5x10 ⁶	33	65.000	90.000
EEE'nin üretimdeki oranı (%)	30	12	16	19	30	14	50	33
Dünya rezervi ^a (x 10 ³ ton)	400	47	320	6600	540.000	–	2100	5600
AEEE kategorisi	EEE içindeki miktar (g)							
1A, 10	0,008	0,0019	-	-	1736	0,001	0,045	25,5
1B	-	-	-	-	958	-	-	-
1C	0,0023	0,00068	-	0,23	956	0,0014	0,029	–
2, 5A, 8	0,0003	0,0001	-	0,18	484	0,0002	0,0041	–
3A	0,48	0,079	0,048	0,27	159	0,03	0,19	–
4A	0,12	0,016	0,06	0,14	423	0,0029	0,24	–
6	0,001	0,0002	-	1,29	1075	0,00058	0,012	–
7	0,072	0,008	-	0,29	25,58	0,00059	–	–
3B	0,21	0,013	0,95	0,18	723	0,0048	3,02	0,81
4B	2,65	0,17	0,66	0,21	971	0,067	5,75	13
3C	0,52	0,2	-	-	310	0,041	0,16	0,53
4C	0,45	0,11	-	-	824	0,034	0,71	18,3
5B	0,0002	0,00002	-	-	2,76	0,00001	0,00074	0,11

1A: büyük ev aletleri (soğutucu ve dondurucu cihazlar hariç) ve daha küçük bazı cihazlar (fırın, çamaşır makinesi vb.); 1B: soğutucu ve dondurucu cihazlar (buzdolabı, klima vb.); 1C: mikrodalga gibi daha küçük bazı ev aletleri 2: küçük ev aletleri (tost makinesi, elektrikli süpürge vb.) ; 3A: Bilişim teknolojileri ve telekomünikasyon cihazları (bilgisayar, telefon vb.; katot ışın tüpleri (CRT) hariç); 3B: CRT monitörleri; 3C: LCD monitörler; 4A: Tüketici elektronik cihazları (CRT hariç) (DVD oynatıcılar vb.); 4B: CRT TV'ler; 4C: düz panel TV'ler; 5A: aydınlatma cihazları; 5B: aydınlatma cihazları – lambalar; 6: elektrik ve elektronik aletler (matkap, çim biçme makinesi vb.); 7: Oyuncaklar, boş vakit ve spor cihazları (oyun konsolları vb.); 8: küçük ev tipi tıbbi aygıtlar; 9: İzleme ve kontrol aygıtları (duman dedektörleri, termostatlar vb.) – bu kategoriye ait veri bulunamadı; 10: Otomatik dağıtıcılar (bilet makinesi, otomat vb).

^a Günümüzde üretilmesi ve işlenmesi ekonomik olan rezervi ifade etmektedir.

Tablo 1.4. Bazı metallerin cevherler yerine atıklardan geri kazanımı ile sağlanan enerji tasarrufu (ISRI, 2011)

Malzeme	Enerji Tasarrufu (%)
Aluminyum	95
Bakır	85
Demir ve çelik	74
Kurşun	65
Çinko	60

Dünya genelinde e-atıkların sadece %10'unun geri dönüşüme tabi tutulmakta olduğu ve geri kalanının kentsel atık alanlarında depolandığı bilinmektedir (EPA, 2008). İngiltere'de yapılan bir çalışmada benzer sonuçlara ulaşılmış ve 50.000 ton/yıl atık baskılı devre kartlarının sadece %15'inin geri kazanıma tabi tutulduğu vurgulanmıştır (Yazıcı vd., 2011).

Elektrik-elektronik atıklarda değerli metaller (Au, Ag, Pd vd.) ve baz metaller, daha çok baskılı devre kartlarında bulunmaktadır (Goosey ve Kellner, 2002; Yazıcı vd., 2011). Tablo 1.5'de görüldüğü gibi e-atıklar yüksek oranda metal içermektedirler. Özellikle değerli metaller ve de bakır (Cu), e-atıkların ekonomik potansiyelinde büyük paya sahiptirler. Yine Tablo 1.5'de, özellikle e-atıkların içerdikleri değerli metal oranlarının, cevherler ile kıyaslandığında oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Büyük potansiyele sahip e-atıkların ekonomik olarak değerlendirilmesinde, değerli metaller ve bakırın kazanımı hedeflenmektedir.

Tablo 1.5. Farklı e-atıkların metal içerikleri ve metallerin e-atıkların ekonomik potansiyeline katkısı (parantez içinde)* (Hagelüken, 2006; Yazıcı vd., 2011).

E-atık	Fe %	Cu %	Al %	Pb %	Ni %	Sn %	Ag g/ton	Au g/ton	Pd g/ton
Cep Tel.	5 (0)	13 (4)	1 (0)	0,3 (0)	0,1 (0)	0,5 (0)	1380 (6)	350 (72)	210 (18)
PC Devre Kartı (1)	7 (0)	20 (8)	5 (1)	1,5 (0)	1 (1)	2,9 (3)	1000 (6)	250 (69)	110 (12)
PC Devre Kartı (2)	3,6 (1)	15,5 (38)	4,9 (3)	3,9 (3)	0,2 (1)	4,3 (28)	380 (15)	6 (11)	0 (0)
PC Devre Kartı (3)	2,1 (0)	18,5 (9)	1,3 (0)	2,7 (0)	0,4 (1)	4,9 (7)	694 (6)	86 (31)	309 (46)
TV Devre Kartı (1)	28 (5)	10 (24)	10 (7)	1 (1)	0,3 (2)	1,4 (9)	280 (10)	20 (35)	10 (7)
TV Devre Kartı (2)	0,04 (0)	9,2 (58)	0,75 (1)	0,003 (0)	0,01 (0)	0,72 (12)	86 (9)	3 (13)	3,7 (7)
E-atık	27,3 (1)	16,4 (12)	11 (2)	1,4 (1)	0 (0)	0 (0)	210 (2)	150 (78)	20 (4)
Cevher	25	0,5	30	5	0,5	0,5	200	1	-

*19 Eylül 2011 tarihli metal fiyatları esas alınarak belirlenmiştir.

1.3. E-Atıkların Toplanması ve Ayırıştırılması

E-atıklardan metallerin geri dönüşümü temel olarak üç adımdan oluşmaktadır. Bunlar, toplama, ayırıştırma – sökme ve metal kazanımı adımlarıdır. Genel olarak her bir adım için özel işlemler ve tesisler bulunur. Geri dönüşümün uygulanabilmesi için her bir adımın kendi içinde etkili uygulanması ve birbirinden bağımsız olan bir sonraki adıma hazır hale getirilmesi gerekmektedir.

Toplama adımı, toplam metal kazanımını etkileyeceğinden oldukça önemlidir. Bir çok toplama programı mevcut olmasına rağmen yöntemlerin etkinliği, bölgeden bölgeye ve üründen ürüne değişiklik göstermektedir (Nokia, 2008; Sepulveda vd., 2010). Toplama adımındaki hızlilik ve etkinlik daha çok, toplama yöntemlerinden ziyade, yeni ve yaratıcı geri dönüşüm tekniklerinin hazırlanmasında ve tartışılmasında sosyal ve toplumsal faktörlere bağlı olmaktadır. Eğer toplama işlemi başarılı yapılamaz ise, geri dönüşüm oranı düşük, maliyeti yüksek olacaktır.

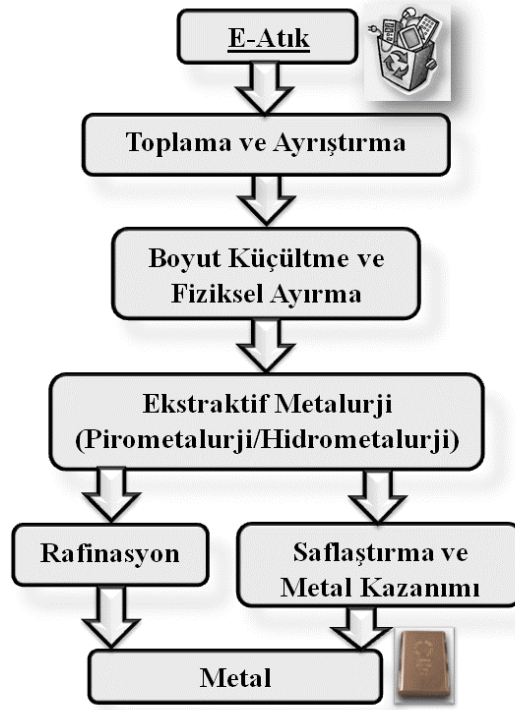
Ayırıştırma adımının amacı, malzemeyi serbestleştirmek ve son aşamaya hazırlamaktır. Zararlı maddeler uzaklaştırılmalı ve depolanmalı veya güvenli olarak imha

edilirken, kıymetli parçalar tekrar kullanılmak üzere ayrıştırılmalı veya geri kazanım prosesine gönderilmelidir. Ürünlerin bataryaları, nikel, kobalt ve bakır geri kazanımı için oldukça önemlidir (UNEP, 2006). TV'lerdeki baskılı devre kartları, ekonomik öneme sahip metaller ve alev geciktirici reçineler içermektedirler. Bu maddeler, el ile ayıklama, mekanik ayırma veya her ikisinin birlikte uygulandığı yöntemlerle ayrıştırılabilir. Devre kartlarının değerlendirilmesinde mekanik ve ön hazırlık işlemleri olan parçalama ve ayırma gibi yöntemler uygulandığında yüksek miktarda metal kayıpları oluşmaktadır. Malzeme tam olarak serbestleşmediğinden, demir, alüminyum ve plastiklerin büyük fraksiyonlarının istenmeden ayrıştırılmasına sebep olmaktadır (Chancarel vd., 2008; UNEP, 2009). E-atıkların değerlendirilmesinde her zaman ön hazırlık işlemlerine gerek olmamaktadır. Küçük ve oldukça kompleks ürünler (cep telefonları, MP3 çalarlar vb.) bataryaları alındıktan sonra, direkt olarak son adım olan kazanım işlemine tabi tutulurlar. Ancak, alüminyum, demir, bakır ve plastikler ayrı fraksiyonlar halinde ayrıştırılmaz ise kazanımları zordur. Bakır ve değerli metaller de demir/çelik geri dönüşümü sırasında kazanılmaz. Ekonomik ve çevresel parametreleri göz önüne alınarak hedef metaller belirlenmeli ve hedeflenmelidir (Wasswa ve Schlupe, 2008).

Metal kazanımı, ön hazırlık işlemlerinden elde edilen ürünlere uygulanır. Demir fraksiyonları, demir kazanımı için çelik tesisine yönlendirilirken, alüminyum fraksiyonları alüminyum fırınlarına ve bakır/kurşun fraksiyonları, devre kartları ve diğer değerli metaller, genellikle ergitme tesislerine gönderilir. Devre kartlarından pirometalurjik metal eldesinde baca gazlarının temizlenmesi gerekir (UNEP-DTIE, 2009). Diğer taraftan, organikler içermeyen saf bakır ve değerli metal fraksiyonları, bakır fırınlarında veya hidrometalurjik tesislerde değerlendirilebilirler (UNEP, 2009).

1.3.1. E-Atıklardan Metallerin Geri Kazanımının Önemi

E-atıklardan metallerin geri kazanımına yönelik süreçler Şekil 1.2'de gösterilmiştir. E-atıklardan metallerin geri dönüşümü ile yüksek oranda ekonomik kazanç sağlamak mümkün olabilmektedir (Çiftlik vd., 2010).



Şekil 1.2. E-atıklardan metallerin kazanım süreçleri (Yazıcı vd., 2011).

Elektrik-elektronik atıklar bünyesinde, metaller, plastikler vb. olmak üzere çok geniş malzeme çeşidini barındırmaktadırlar. Örneğin bir cep telefonu Cu, Sn, Co, Sb gibi metaller ve Ag, Au, Pd gibi değerli metaller olmak üzere 40'in üzerinde metal içermektedir (Şekil 1.3).

		Cep telefonu malzemesi																			
P E R İ Y O 3	1	H																	18	He	
	2	Li	Be																	10	Ne
4	3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar											18	Ar
	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
5	5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
	6	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
6	7	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mc	Mt	Uun	Uub	Uuq							
	7																				

Şekil 1.3. Cep telefonlarının içerdği metaller (UNEP, 2009).

Bir cep telefonunun yaklaşık %23'ünü başta bakır olmak üzere metaller, geri kalanını plastik ve seramik malzemeler oluşturmaktadır. Bir ton cep telefonu (batarya hariç), yaklaşık 3,5 kg Ag, 340 g Au, 140 g Pd ve 130 kg Cu içermektedir. Bununla beraber, bir telefon bataryası yaklaşık 3,5 g Co içermektedir (Hagelüken ve Meskers, 2008). Dünya genelinde, 2007 yılında 1,2 milyar cep telefonunun satıldığı gözönüne alındığında, atık cep telefonlarının önemli bir ikincil kaynak olduğu ortaya çıkmıştır (URL-1, 2007). Demir gibi yaygın kullanım alanı olan metallerin de e-atıklarda bulunması ayrı bir öneme sahiptir. Bir masa üstü bilgisayarın ortalama yaklaşık 6 kg demir/çelik içerdiği ve 2007 yılında satışa hazırlanan bu ürünlerde toplam 930000 ton demir/çeliğin kullanıldığı tahmin edilmektedir (Wasswa ve Schluep, 2008). Tablo 1.6'da dünya genelinde 2007 yılında satılan cep telefonu ve bilgisayarların, dünya altın ve gümüş ihtiyacının %3'üne, paladyum ihtiyacının % 13'üne ve kobalt ihtiyacının ise % 15'ine karşılık geldiği gösterilmektedir (Umicore, 2008).

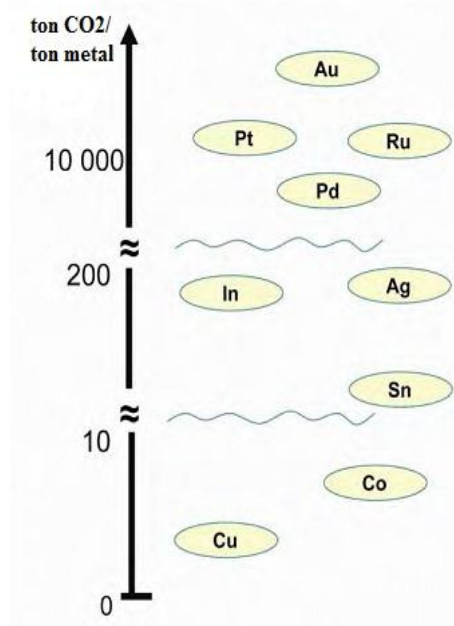
Tablo 1.6. 2007 yılı satış verilerine göre cep telefonları ve PC & laptopların metal ihtiyacına etkisi (Umicore, 2008).

Cep telefonu: 1,2 milyar parça	PC: 255 milyon parça	Dünya maden üretimi ve cep telefonu+PC'lerin % payı
x 250 mg Ag= 300 ton Ag	x 1000 mg Ag= 255 ton Ag	Ag:20,000 ton/yıl %3
x 24 mg Au= 29 ton Au	x 220 mg Au = 56 ton Au	Au:2,500 ton/yıl %3
x 9 mg Pd= 11 ton Pd	x 80 mg Pd= 20 ton Pd	Pd:230 ton/yıl %13
x 9 g Cu = 11 ton Cu	x 500 g Cu= 128,000 ton Cu	Cu:16 milyon ton/yıl %1

Elektronik ürünlerde kullanılan nadir elementlerden olan indiyum (In) (LCD'lerde şeffaf iletken tabaka görevindedir), dünya indiyum talebinin %80'ine, hard disklerde manyetik özelliği nedeniyle kullanılan rutenyum, dünya rutenyum talebinin %80'ine ve alev geciktirici olarak kullanılan antimonun, dünya antimon talebinin %50'sine karşılık geldiği bilinmektedir. Elektronik ürünlerde kullanılan metallerin yıllık ortalama parasal karşılığı, 2007 değerlerine göre 45,4 milyar \$'dır (UNEP, 2009).

Elektrik-elektronik endüstrisi metal talebini esas olarak doğal kaynaklardan madencilik ile karşılamakta, ancak atıklardan geri kazanım yöntemleri de teşvik edilmekte ve giderek önem kazanmaktadır. Yüksek tenörlü maden yataklarının giderek azalması, potansiyel ikincil metal kaynağı olan atıkların değerlendirilmesine olan ilgiyi de artırmıştır.

Madencilik faaliyetleri sırasındaki enerji tüketimi ve CO₂ emisyonları oldukça yüksektir (UNEP, 2006). Değerli metaller için CO₂ salınımı, baz metallere oranla yaklaşık 100 daha fazladır (Swiss Ecoinvent, 2006). Elektronik atıklardan metallerin geri kazanılması, madencilik faaliyetleri ile kıyaslandığında, arazi kullanımı ve zararlı gaz emisyonu bakımından avantajlar sağlamaktadır (Hagelüken ve Meskers, 2008). Örnek vermek gerekirse, 1 ton alüminyumun geri kazanımında, madencilik faaliyetleri ile kıyaslandığında 1/10 oranında daha az enerji harcanmakta ve 1,3 kg boksit atığının, 2 kg CO₂ ve 0,011 kg SO₂ emisyonlarının önüne geçilmiş olmaktadır (UNEP, 2009). Bakır üretiminde her bir ton metal için yaklaşık 3,4 ton CO₂ emisyonu olmaktadır. Mesela, elektrik elektronik ekipman üretiminde yıllık altın ihtiyacı 300 ton'dur ve her bir ton altın üretimi için yaklaşık 17,000 ton CO₂ açığa çıkmaktadır. Şekil 1.4'te görüldüğü gibi, toplam metal üretiminde 23,4 milyon ton CO₂ emisyonu yaşanırken, bu değer dünya CO₂ emisyon değerinin 1/1000'ine yaklaşık gelmektedir (UNEP, 2009).



Şekil 1.4. Metal üretimindeki CO₂ emisyonları (UNEP, 2009).

1.4. E-Atıklardan Metallerin Geri Kazanım Yöntemleri

E-atıklardan metallerin geri kazanımı hem ikincil kaynakların değerlendirilmesi hem de doğal kaynakların korunması açısından oldukça önemlidir. E-atıkların ekonomik potansiyelinin yanısıra, ikincil kaynaklardan metal kazanımı sırasında yüksek oranda enerji tasarrufu da sağlanmaktadır (ISRI, 2011).

Tablo 1.7. E-atıklardan metallerin kazanım yöntemlerinin karşılaştırılması (Zhang vd., 2000; Yazıcı ve Deveci, 2009).

Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Fiziksel Yöntemler	<ul style="list-style-type: none"> . Tüm e-atık çeşitleri için uygun . Zararlı gaz çıkışı yok . Basit prosesler 	<ul style="list-style-type: none"> .Metal/değerli metal kaybı yüksek .Elde edilen ürünün ekstraktif metalurjik yöntemlere (liç, ergitme vb.) tabi tutulması gerekli .Toz problemi olabilir
Pirometalurjik Yöntemler	<ul style="list-style-type: none"> . Çoğu e-atık türü için uygun . Bazı e-atık türleri için boyut küçültme aşaması gerekli değil . Plastikler ergitme sırasında enerji kaynağı olarak görev yapar 	<ul style="list-style-type: none"> .Sadece değerli metal içeriği yüksek atıklar için ekonomik .E-atık içindeki seramik ve cam malzemeler cüruf miktarını artırıyor ve bu da metal/değerli metal kaybını yükseltiyor .Al ve Zn kazanımı mümkün değil Metal olmayan kısımların kazanımı kolay değil .Pahalı ve enerji yoğun bir işlem .Zararlı gaz çıkışı var (dioksinler ve furanlar)
Hidrometalurjik Yöntemler	<ul style="list-style-type: none"> . Küçük ölçekte uygulanabilir . Daha esnek . Metal kazanma verimi yüksek . Yüksek saflıkta metal eldesi . Çevresel etkisi düşük . Zararlı gaz çıkışı yok . Toz problemi yok 	<ul style="list-style-type: none"> .Ön hazırlık işlemi gerektiriyor .Atık çözeltinin arıtılması gerekli .Yan ürün eldesi zor
Biyohidrometalurjik Yöntemler	<ul style="list-style-type: none"> . Çevresel etkisi düşük . Zararlı gaz çıkışı yok . Toz problemi yok 	<ul style="list-style-type: none"> . Liç süresi uzun (günler) .Metallerin toksik etkisi liç işlemini olumsuz etkiler . Liç için katı oranı nispeten düşük (<%20)

Genel olarak e-atıkların ekonomik değerinin önemli bölümünü değerli metaller (Au, Ag ve Pd) ve ikincil olarak da bakır (Cu) oluşturmaktadır (Hagelüken, 2006; Yazıcı vd. 2011). Değerli metal içeriği e-atıklardan metallerin geri kazanımında uygun yöntemin seçilmesinde/uygulanmasında büyük rol oynamaktadır. Örneğin, ergitme tesislerine beslenecek e-atığın, ekonomik olarak geri dönüşümü için değerli metal içeriğinin oldukça yüksek olması gerekmektedir (Hagelüken, 2006). Diğer taraftan TV atıkları gibi değerli metal içeriği düşük (“düşük tenörlü”) atıkların değerlendirilmesi için maliyeti düşük, teknik ve çevresel açıdan uygun alternatif yöntemlerin araştırılması/geliştirilmesi gerekmektedir. E-atıklardan merallerin geri kazanımında başlıca, fiziksel, priometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlere dayanan süreçler uygulanabilir (Tablo 1.7).

1.4.1. Fiziksel Ayırma Yöntemleri

Elektrik elektronik atıklardan metallerin geri kazanımında fiziksel ön işlemler, aşamalı olarak ayrıştırma, boyut küçülme, metalleri ve metalik olmayan parçaları birbirinden ayırma adımlarından oluşmaktadır. Kompleks haldeki bir çok farklı malzemenin birbirinden ayrılması için bir çok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler manyetik ayırma, eddy current ayırma, elektrostatik ayırma, yoğunluk farkına göre ayırma, havalı siklonlar, elekler ve benzer bir çok yöntemle uygulanmaktadır (Goosey ve Kellner, 2003; Li vd. 2004; Kang ve Schoenung, 2005; Zhang ve Forssberg, 1998; Cui ve Forssberg, 2003; Veit vd., 2005).

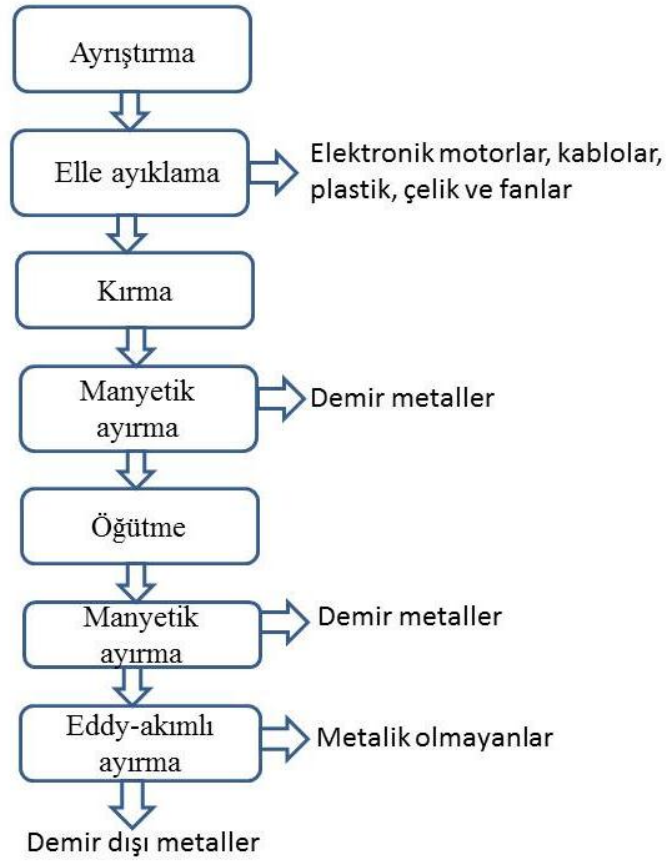
Demir gibi manyetik alınganlığı yüksek metaller, düşük alan şiddetli manyetik ayırıcılarla kolayca e-atıklardan ayrılabilir. Yüksek iletkenliğe sahip metaller, elektrostatik veya eddy akımlı ayırıcılar ile demir dışı metaller e-atıklardan ayrılmaktadır. Fiziksel yöntemler basit ve düşük maliyetli işlemler olmalarına rağmen, metal kayıplarının yüksek olması bu yöntemin en büyük dezavantajları arasındadır (Hagelügen, 2006; Yazıcı ve Deveci, 2009).

Eddy akımlı ayırıcılar, özellikle Al gibi demir dışı metallerin hurda atık ve malzemelerden geri kazanımı için yaygın kullanılan ekipmanlardır. Bu ayırıcıların çalışma prensibi aslen, metaller gibi iletken tanelerin manyetik alana maruz kaldıklarında oluşturdukları eddy akımlarına bağlıdır. Bu eddy akımları, rotorun manyetik alanına ters yönde ikincil bir manyetik alan oluştururlar (Yazıcı vd., 2011).

Zhao vd. (2004) yaptıkları bir çalışmada havalı pnömatik ayırıcılarıyla elektrostatik ayırıcıları karşılaştırmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, -75 µm fraksiyonunda, havalı ayırıcıyla, %27,8 bakır kazanımına ulaşırken, elektrostatik ayırma ile oldukça düşük bakır kazanımı elde etmiştir. NEC firması tarafından gerçekleştirilen bir geri dönüşüm çalışmasında (Yokoyama ve Iji, 1997) -300 + 100 µm bakırca zengin tozdan elektrostatik ayırma ile %82 Cu kazanılmıştır. Baskılı devre kartlarında, soketlerde ve uç soket bağlayıcılarında, birkaç mikron kalınlığındaki değerli metal kaplamalarının boyut küçültme işlemleri esnasındaki aşınma hareketi ile ince fraksiyonlara geldiği belirtilmiştir (UNEP, 2009). -100 µm tane boyunda yapılan elektrostatik ayırmanın verimsizliği ile değerli metal kayıpları yüksek olmakta ve bu da prosesin ekonomikliğini olumsuz etkilemektedir. İnce öğütülmüş baskılı devre kartlarında ayırma veriminin düşük olması fiziksel ayırma proseslerinin dezavantajlarından biridir (Wills, 1997, Önal ve Ateşok, 1994; Ogunniyi, 2009).

Şekil 1.5'te, motor, kablo vs. gibi büyük parçaların elle ayrılması 2 kademeli bir manyetik ayırma ile baz ve değerli metal kazanımı, demir metallere ayrılması ve demir dışı metalleri için eddy-akımlı ayırmadan oluşan bir fiziksel ayırma devresi gösterilmektedir.

Yoğunluk farkına göre ayırma yapan sallantılı masalar ve santrifüjlü gravite ayırıcılar e-atıklardan metallerin geri kazanımında test edilmiştir (Galbraith ve Devereux, 2002; Xuefeng vd. 2005). Fiziksel ayırma yöntemleri, ekstraktif metalurjik işlemler öncesi sadece "ön ayırma/zenginleştirme" yöntemleri olarak, malzeme miktarını azaltmak ve metal içeriğini artırmak amacıyla uygulanır. Metal ve metal olmayan kısımlar, demir (Fe, Ni, Co) ve demir dışı metaller (değerli metaller, Cu ve Al) uygun fiziksel ayırma yöntemleri ile ayrılabilir. Fiziksel ayırma yöntemlerinin en büyük dezavantajı metal (Au, Ag, Pd ve Cu) kayıplarıdır (Hagelüken, 2006; Yazıcı vd., 2011). Bu kayıpların nedenleri, metallerin yeterli serbestleşmemesi, değerli metallerin plastiklerle birlikte bulunması, boyut küçültme sırasında çok ince boyutların oluşması (-75 µm) ve bu ince taneli malzemelerin etkin ayrılabilmesi sıralanabilir (Goosey and Kellner, 2002; Zhao vd., 2004).



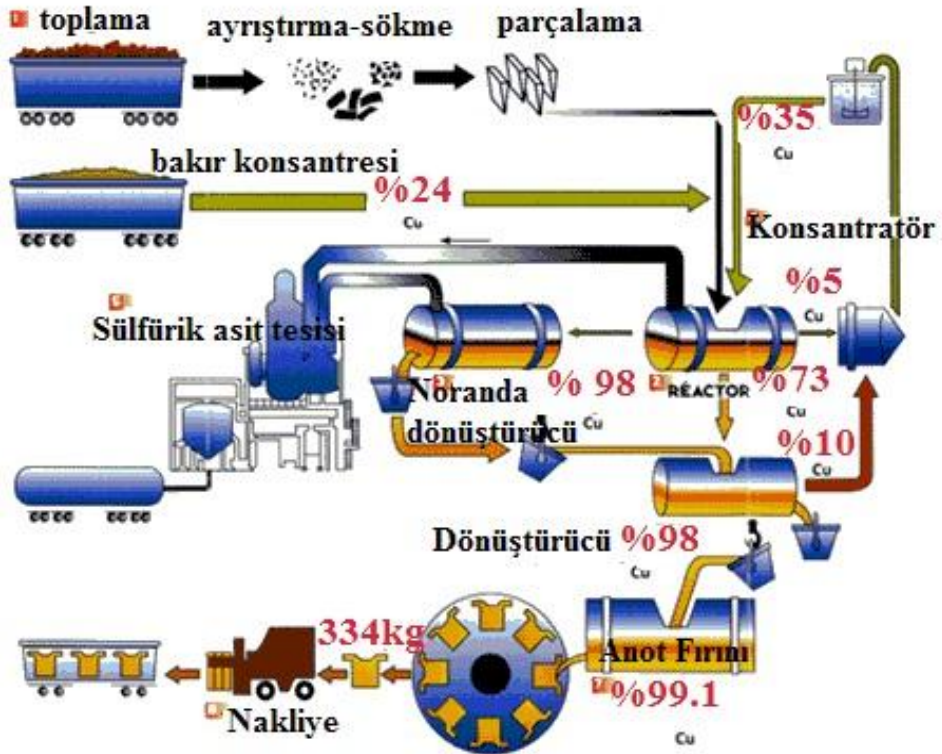
Şekil 1.5. E-atıklardan ergitme/döküm öncesi demir dışı metalüretim süreci (Tuncuk vd., 2012).

Fiziksel ayırma yöntemleri düşük yatırım ve işletme maliyetlerine sahiptir. Fiziksel ayırmadan sonra zenginleştirilmiş fraksiyonlar, değerli ve baz metal kazanımları için pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerle değerlendirilirler (Tuncuk vd., 2012).

1.4.2. Pirometalurjik Yöntemler

Pirometalurjik yöntemler (Noranda, Boliden Rönnskar ve Umicore prosesleri), e-atıklardan metallerin geri kazanımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Pirometalurjik yöntemlerin işletme giderleri yüksek olduğu için değerli metal (Au, Ag ve Pd gibi) içeriği yüksek malzemeler için daha ekonomik olmaktadır (MBM, 2001; Hagelüken, 2006). E-atıklarda bulunan alev geciktirici maddeler ergitme işlemi sırasında zararlı gazlara (dioksin ve furan oluşumu gibi) dönüşmektedir. Ayrıca açığa çıkan zararlı gazlar ve tozlar çevresel kaygılara neden olmakta ve bu gaz ve tozların zararsız hale getirilmesi gerekmektedir

(Yazıcı ve Deveci, 2009). Pirometalurjik yöntemler yakma, yüksek fırınlarda ergitme ve yüksek sıcaklıklarda gaz fazında reaksiyonlardan oluşmaktadır (Hoffman, 1992; Sum, 1991; Cui ve Zhang, 2008). Şekil 1.6'da pirometalurjik metal kazanımını gösteren Noranda prosesi tanımlanmıştır. Yılda 100.000 ton e-atık (toplam hammaddenin %14'ü) fırınlara beslenmektedir. Reaktöre giren malzeme, 1250°C'de oksijence zenginleştirilmiş hava (%39 O₂) ile ergitilmektedir. Beslemedeki plastiklerin ve alev alabilir malzemelerin yanması ile enerji maliyeti azaltılmıştır. Demir, kurşun ve çinko gibi empüriteler cüruf fazına alınır. Değerli metal içeren mat bakır uzaklaştırılır ve dönüştürücülere gönderilir. Dönüştürücülerde blister bakır elde edilir ve anot fırınında rafine edilerek %99,1 saflıkta anot bakıra dönüştürülür. Anot bakır bakır safsızlık olarak değerli metaller (Au, Ag, Pd, Pb gibi) içerir. Değerli metaller elektro-rafinasyon işlemi esnasında anot şlamı olarak hücre tabanına çöker. Anod şamları, bir dizi hidrometalurjik işlemlerden geçirilerek değerli metaller kazanılır.



Şekil 1.6. Noranda Ergitme Prosesi Akım Şeması (Cui ve Zhang, 2008).

Bir diğ er pirometalurjik proses Umicore tarafından geliştirilmiştir (Luda, 2011). Çok çeşitli endüstriyel atıklar, demir dış ı metal endüstrisi yan ürünleri, değ erli metal döküntüleri ve külçeleri, atık endüstriyel katalizörler ve baskılı devre kartları bu proseste değ erlendirilmektedir. Tesis, %10'u e-atıklar olmak üzere yıllık 2,5 milyon ton atığı işlemektedir (Hagelüken, 2006). İlk aş amada değ erli metaller, Isasmelt fırınlarında ergitilmektedir. Beslemede bulunan, plastikler ve diğ er organik maddeler, kısmen de olsa kok gibi indirgeyici ve enerji kaynağı gibi davran ırlar. Değ erli metaller bakırla birlikte elde edilir ve rafinasyon iş lemi aş amasında yan ürün (anot ş lamı) olarak elde edilir ve bunlar bir sonraki proseste temizlenir (Cui ve Zhang, 2008).

Pirometalurjik yöntemler yüksek enerji gereksinimli, yüksek maliyetli yöntemlerdir ve değ erli metal içeriğı yüksek atıklara uygulanması ekonomik olmaktadır. Bu nedenle çoğ u zaman metal içeriğini art ırmak için fiziksel ayırma iş lemleri uygulanır. Ancak bu iş lemlerde metal kay ıpları olabilir. Çevresel açıdan zararlı toz ve gaz emisyonları pirometalurjik proseslerin en önemli dezavantajlarıdır (Hagelüken, 2006; Tuncuk vd., 2012).

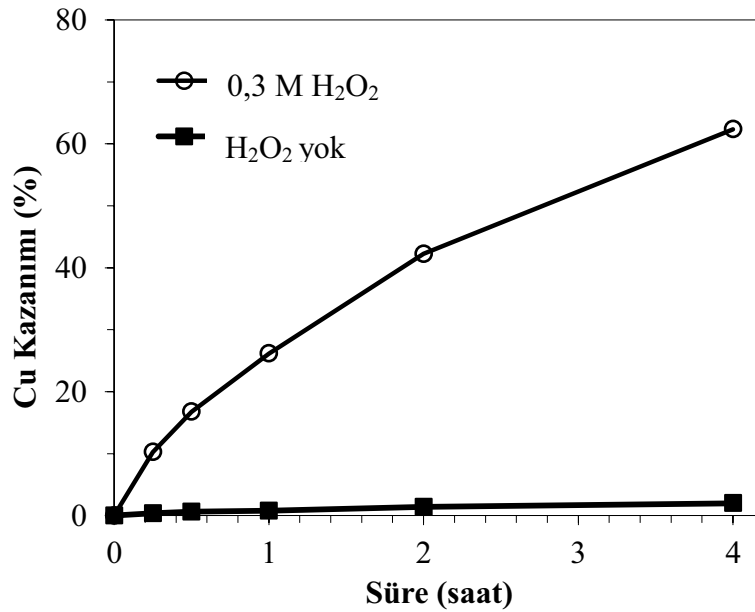
1.4.3. Hidrometalurjik Yöntemler

Hidrometalurjik yöntemler yaş kimyasal yöntemler olup, uygun reaktif veya reaktif sistemleri kullanarak katı malzemelerden metal/minerallerin liçi ve yüklü liç çözeltilisinden metal ve bileş iklerin tekrar kazanılması esasına dayanır. Pirometalurjik yöntemlerle karşılaştırıldığında hidrometalurjik yöntemler; ilk yatırım giderleri düşük, çevresel etkisi az, metal kazanma verimi yüksek ve nispeten küçük ölçekli uygulamalar için daha uygun yöntemlerdir (Yazıcı ve Deveci, 2009; Yazıcı vd., 2011; Tuncuk vd., 2012). Ayrıca hidrometalurjik süreçlerde, fiziksel yöntemler kullanıldığında oluş an metal kay ıplarında en aza inmektedir (Goosey ve Kellner, 2002). Bu nedenlerden dolayı, hidrometalurjik yöntemler, e-atıklardan metallerin geri kazanımında önemli bir potansiyele sahiptir (Goosey ve Kellner, 2002; Cui ve Zhang, 2008; Tuncuk vd., 2012).

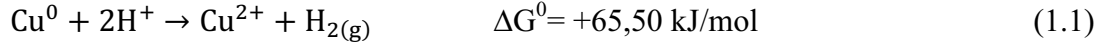
Literatürde, e-atıklardan metallerin kazanımında çeş itli asit/oksitleyici reaktifler (HCl, H₂SO₄, HNO₃/H₂O₂, HClO₄, NaClO), farklı araştırmacılar tarafından çalış ılmış tır (Gloe vd., 1990; Mecucci ve Scott, 2002; Kinoshita vd., 2003; Oh vd., 2003; Quinet vd., 2005; Madenoğ lu, 2005). Oh vd., (2003), atık devre kartlarından farklı metallerin kazanımı için iki aş amalı liç iş lemi uygulamış lar ve birinci aş amada H₂SO₄/H₂O₂ ortamında >%95

verimle Cu, Fe, Zn, Ni ve Al kazanımına ulaşmışlardır. Birinci liç aşamasını takiben Au ve Ag metalleri çözündürmek için $\text{CuSO}_4\text{-NH}_4\text{OH}\text{-(NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ortamında liç uygulanmış ve $>95\%$ verimle Au/Ag kazanımı gerçekleşmiştir. Quinet vd., (2005), cep telefonlarındaki devre kartlarından bakırın liçi için H_2SO_4 ortamında farklı oksitleyiciler (H_2O_2 , O_2 , Fe(III)) kullanmışlardır. Yüksek bakır çözünmesi için (80°C) H_2O_2 ilavesinin gerekli olduğu ifade edilmiştir.

Son yıllarda, e-atıklardan değerli metallerin geri kazanımında, hidrometalurjik yöntemlere olan ilgi artmıştır (Cui ve Zhang, 2008; Tuncuk vd., 2012). Tablo 1.8’de elektronik atıklardan metallerin hidrometalurjik süreçlerle geri kazanımına yönelik çalışmalar sunulmuştur (Tuncuk vd., 2012). E-atıklarda metaller, plastikler veya seramik malzemelerle beraber bulunduğundan, liç işleminden önce, mekanik ön hazırlık işlemi (boyut ufalama gibi) gerekmektedir (Cui ve Zhang, 2008; Tuncuk vd., 2012). Yüksek metal kazanımı için, oksitleyici liç prosesi gerekir. Deveci ve Yazıcı (2010), yaptıkları bir çalışmada, atık TV kartlarından bakırın liçini araştırmışlardır (Şekil 1.7). Oksitleyici olmaksızın (Eşitlik 1.1) kayda değer bir liç verimine ulaşılamazken, oksitleyici (H_2O_2) varlığında (Eşitlik 1.2) bakır liçi’nin çok daha hızlı ve liç veriminin çok daha yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 1.7. Oksitleyici varlığında atık TV kartlarından bakırın sülfürik asit liçi (Deveci vd., 2010).



Oksitleyici varlığında, baskılı devre kartlarından değerli ve baz metallerin geri kazanımına yönelik bir çok çalışma literatürde mevcuttur (Pant vd., 2011). Aynı zamanda, oksitleyici amonyak liçide bakır kazanımı için başarıyla uygulanabilir (Koyama vd., 2006). E-atıklar, yüksek oranda değerli metaller içerdiğinden, bu metallerin geri kazanımı hidrometalurjik yöntemler için esas teşkil etmektedir. Değerli metallerin liçinde en yaygın kullanılan reaktifler, siyanür, tuzlar (Cl, I, vd.), tiyoüre ve tiyosülfattır (Cui ve Zhang, 2008; Wu vd., 2009; Ha vd., 2010; Tuncuk vd., 2012). Elde edilen yüklü liç çözeltileri, katı/sıvı ayırımına tabi tutulur, saflaştırma işlemlerini takiben saf metal elde edilir (Cui ve Zhang, 2008).

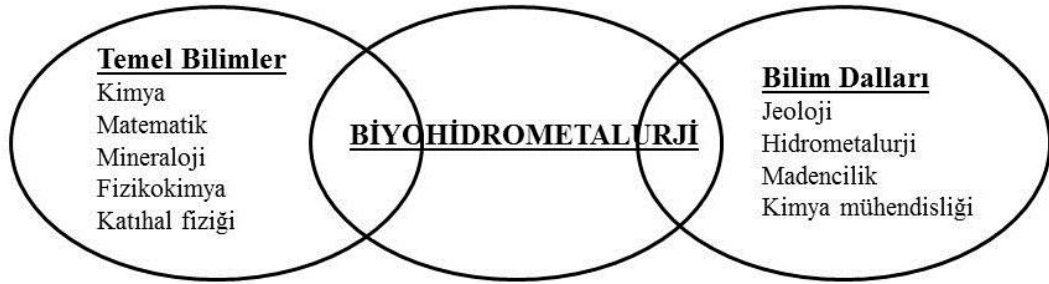
Hidrometalurji alanında önemli ve etkin teknolojilerden biri de basınç liçi teknolojisidir. Yüksek metal kazanımı, düşük oksijen tüketimi, liç işleminin seçimli olması, işletme maliyetinin ucuz olması ve en önemlisi hızlı yöntemler olması basınç liçi/oksidasyonu yöntemlerinin göze çarpan önemli avantajları olarak sıralanabilir. Otoklavlarda, yüksek basınç altında ve sıcaklıkta, cevher ve konsantrelerden metallerin (Cu, Ni, Co, vb.) kazanımında veya refrakter altın cevherlerinin ön hazırlık işlemlerinde giderek yaygınlaşan yöntemlerden biridir. Basınçlı amonyak liçi ile bakır seçimli olarak $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{+2}$ amin kompleksi şeklinde çözünür (Habashi, 1999). Koyama vd., (2006), baskılı devre kartlarından bakır $\text{Cu}(\text{II})\text{-NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$ ortamında %90 verimle sulu faza almış ve saflaştırma işlemini takiben elektro-kazanım ile katotta kazanmışlardır.

Tablo 1.8 Hidrometalurjik yöntemlerle E-atıklardan (AED:atık entegre devreler; BDK: baskılı devre kartı; ADK-PC: atık bilgisayar devre kartı; CTDK: cep telefonu devre kartı) metallerin geri kazanımına yönelik yapılmış çalışmalar (Tuncuk vd., 2012).

Atık türü	Liç reaktifi	Kazanılan metal	Referans
AED	Tiyöüre-ferrik sülfat	Au (%69,36); Ag (%100); Cu (%100)	Lee vd., 2010
	Kral suyu	Au (%100); Ag (%88,51); Cu (%100)	
	NH ₃ - (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Au (%12,76); Ag (%100); Cu (%88,86)	
	H ₂ SO ₄	Au (%6,05); Ag (%90,37); Cu (%100)	
HTK	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	>%98	Deveci vd., 2010
BDK	Biyoliç (<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans ve Thermoplasma Acidophilum</i>)	Zn (%80); Al (%64); Cu (%86); Ni (%74)	Ilyas vd., 2010
BDK	Ön işlemden sonra HCl liçi	Cu (%98)	Havlik vd., 2010
BDK	HNO ₃ /HCl	Ag (%98); Pd (%93) Au (%97)	Park ve Fray, 2009
BDK	Biyoliç (<i>At. ferrooxidans</i>)	Cu (>%99)	Yang vd, 2009
ADK-PC	HCl /HNO ₃	Au	Sheng ve Etsell, 2007
	Cu(II)-NH ₃ - (NH ₄) ₂ SO ₄	Cu (%90)	Koyama vd., 2006
Elektronik hurda	HNO ₃ /HCl	Au ve Cu	Madenoğlu, 2005
Cep telefonu devre kartları	Pd kazanımı için:HCl/NaCl ile HNO ₃ /H ₂ O ₂	Pd (%93-95)	Quinet vd., 2005
	Au ve Ag kazanımı için: siyanür/tiyöüre liçi	Au ve Ag (>%95)	
BDK	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ liç	Cu, Fe, Zn, Al, Ni (>%95)	Oh vd., 2003
	CuSO ₄ -NH ₄ OH- (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	Au ve Ag (>%95)	
BDK	HNO ₃	Cu ve Pb (>%95)	Mecucci ve Scott, 2002

1.5. Biyohidrometalurji

Biyohidrometalurji esas olarak cevher hazırlama mühendisliği ve mineralojiden, mikrobiyolojiye, fizikokimya, katı hal fiziğine kadar bir çok disiplini içinde barındırmaktadır (Şekil 1.8) (Rossi, 1990). Biyoliç prosesi, prokaryotik/ökaryotik türden mikroorganizmaların katalitik etkisiyle cevherlerden metal kazanımını amaçlayan endüstriyel olarak uygulanan bir liç işlemdir (Rossi, 1990; Ehrlich, 2004; Deveci, 2001).



Şekil 1.8. Biyohidrometalurji ve diğer bilim dalları ile etkileşimi (Rossi, 1990).

1.5.1. Biyohidrometalurjinin Tarihsel Gelişimi

Biyoliç işlemlerinin tarihi çok eskilere dayanmaktadır. Çinli kaynaklarda, M.Ö. 3. yüzyılda, bakır kazanımında bakterilerin kullanıldığı bilgisine rastlanmıştır (Rossi, 1990). Ayrıca eski Roma'da, İspanya'nın Huelva bölgesinde gümüşü ve bakırı kazandıkları kayıtlara geçmiştir. Bu bölge daha sonra, ünlü Rio Tinto (Kızıl Nehir) firmasının madencilik sahalarından biri haline dönüşmüştür. Rio Tinto firması ismini, sudaki yoğun ferrik demir konsantrasyonunun sebep olduğu kızıl renkten almıştır (Şekil 1.9). Tepelerde bulunan sülfürlü mineraller üzerindeki doğal mikrobiyal faaliyetler sonucu, çözünmüş ferrik demir ortaya çıkmıştır. Eski kaynaklardan bilindiği üzere, Rio Tinto, suyu içilmeyen ve balıkların yaşamadığı bir nehirdir (Gericke vd., 2009).



Şekil 1.9. Mikroorganizmalar varlığında doğal oluşan Rio Tinto kırmızı rengi (Gericke vd., 2009).

Ticari anlamda bakır cevheri işleten işletmeciler, farkında olmadan da olsa yarım yüzyıl boyunca mikroorganizmaları kullanmalarına rağmen, bakterilerin rolü, geçen yüzyılın ortalarında fark edilmiştir. 1947 yılında, Colmer ve Hinkle tarafından bir kömür madeni asit drenajından, ilk defa sülfür ve demir oksitleyici bakteri, *Thiobacillus ferrooxidans*, bulunmuş ve izole edilmiştir (Rossi, 1990; Gericke vd., 2009).

Bu bakteri türünün maden atıklarının yığın liçini hızlandırdığı bulunmuş ve kullanımı artmıştır (Lawrance ve Poulin, 1996). 2000 yılında, Kelly ve Wood, tarafından adı "*Acidithiobacillus ferrooxidans*" olarak yenilenmiştir.

1950'li yıllarda, *At. ferrooxidans* türü bakterilerin, asit maden drenajı oluşumundaki etkileri Denison Madeni (Kanada) ve Genmin's West Rand Consolidated Madeni'nde gözlemlenmiştir (Deveci, 1997). Böylece, bakterilerin, asit maden drenajı oluşumundaki rolü dünya genelinde araştırmacılar tarafından kabul görmüş ve sülfürlü cevherlerden bakırın biyoteknolojik prosesler ile kazanımına yönelik araştırma çalışmalarına hız verilmiştir. 1960'lı yıllarda Kennecott firması, patentli bir proses ile endüstriyel olarak bakırın biyoliçini uygulamıştır (Brierley, 2008). Benzer şekilde, Kanada Madencilik Birimi, Ekstraktif Metalurji Bölümü (Extractive Metallurgy Division of the Mines Branch in Canada), uranyumun biyoliç ile kazanımı üzerine çalışmalar yürütmüştür. Elde edilen

sonuçlar doğrultusunda, Elliot Gölü kenarındaki uranyum için biyoliç prosesi, bu cevher için en ekonomik liç yöntemi olmuştur (Deveci, 1997).

1970’li yıllarda, sülfürlü cevherlerin biyoliçi işleminde bakterinin görevini ve liç mekanizmasını çözmeye yönelik araştırmalar yapılmıştır. 1980’lerin ortalarına kadar, biyoliç prosesi, uranyum ve bakır cevherlerinin geniş çaplı yığın liçinde uygulanmıştır. 1984 ve 1986 yılları arasında pilot çaplı tesislerde testler yapılmaya başlanmış ve 1986 yılında dünyanın ilk ticari tank biyooksidasyon tesisi mezofilik bakterilerin kullanımıyla, Gencor firmasına ait Fairview Altın Madeni’nde Güney Afrika’da kurulmuştur (Clark vd., 2006; Gericke vd., 2009). Pilot tesiste altın içeren piritik flotasyon konsantreleri siyanür liçi öncesi oksitlenmiş ve uygulamadaki başarıyla beraber 1991 yılında büyük çaplı tesis haline gelmiştir. Başarıyla uygulanan bu teknoloji, zamanla dünya genelinde uygulanmıştır (Rawlings ve Johnson, 2007).

Biyoliç/biyooksidasyon proseslerine olan ilgi son yıllarda artmaktadır. Bunun en temel sebebi, metal kazanımında biyoteknolojik proseslerin önemli avantajlara sahip olmalarıdır. Bu prosesler, ilk yatırım giderleri düşük, çevre dostu (SO₂ oluşmaz) ve düşük tenörlü cevherler için ekonomik olan yöntemlerdir. Buna karşın, liç süresinin nispeten uzun olması, düşük katı oranında (~%20 ağırlık/hacim) uygulanması ve bakterilerin metal toleranslarının düşük olması, biyoliç işlemlerinin dezavantajlarıdır (Rawlings, 1998; Brierley ve Brierley, 2001; Deveci ve Philips, 2010).

1.5.2. Biyoliç İşlemlerinde Kullanılan Bakteri Türleri

Sülfürlü minerallerin oksitlenmesinde çok çeşit mikroorganizmalar kullanılmaktadır. Biyoliç işlemlerinde en fazla, demir ve sülfür oksitleyebilen, yüksek metal konsantrasyonlarında ve asidik koşullarda yaşamlarını sürdürebilen mikroorganizmalar tercih edilmektedir. Biyohidrometalurjik süreçlerde kullanılan bakterilerin sınıflandırılması ve tanımlanmasında ortam koşulları (sıcaklık, asitlik, oksijen varlığı/yokluğu) önemli rol oynamaktadır (Rossi, 1990; Rawlings ve Johnson, 2007). Asidofilik bakteriler, yaşamsal faaliyetlerini sürdürebildikleri optimum sıcaklık aralıklarıyla sınıflandırılırlar. Bunlar, mezofilik, orta dereceli termofilik ve yüksek dereceli termofilik bakterilerdir. Her bir farklı tür bakteri grubu için optimum yaşamsal sıcaklıklar şu şekilde sıralanabilir (Tablo 1.9).

Tablo 1.9. Biyohidrometalurjik yöntemlerde kullanılan asidofilik bakteriler ve özellikleri (Akçil ve Deveci, 2010).

Grup	Kültür	Karakteristik özellikleri
Mezofilik Bakteriler (20-40°C)	<i>At. ferrooxidans</i> <i>L. ferrooxidans</i> <i>At. thiooxidans</i> <i>Ferroplasma acidiphilum(arca)</i>	Ototrof, demir/sülfür oksitler Ototrof, demir oksitler Ototrof, sülfür oksitler Ototrof, demir oksitler
Orta Dereceli Termofilik Bakteriler (40-55°C)	<i>Sulfobacillus acidophilus</i> <i>S. termosulfidooxidans</i> <i>Acidithiobacillus caldus</i> <i>Acidimicrobium ferrooxidans</i>	Ototrof/miksotrof,demir/sülfür oksitler Ototrof/miksotrof,demir/sülfür oksitler Ototrof/miksotrof,sülfür oksitler Ototrof/miksotrof,demir oksitler
Yüksek Dereceli Termofilikler Arka (55-85°C)	<i>Sulfolobus-like archaea</i> <i>Sulfolobus metallicus</i> <i>Acidianus brierleyi</i>	Ototrof/miksotrof,demir/sülfür oksitler Ototrof/miksotrof,demir/sülfür oksitler

1.5.2.1. Mezofilik (Mesophilic) Bakteriler

At. ferrooxidans (Şekil 1.10) en yaygın kullanılan mezofilik bakteri türüdür (URL-2, 2012). Bu bakteriler, gram-negatif ve çubuk şekilli otorotrof (yaşamları için gerekli karbonu CO₂'den sağlayan) bakterilerdir (Deveci vd., 2004; Bosecker, 1997). *At. ferrooxidans* asidofilik karakterde olup, kaplıcalarda, volkanik çatlaklarda ve sülfürlü cevher yataklarında yaygın bulunmaktadır (Çiftçi, 2008). Bu tür bakteriler 20 ile 40°C arasında aktif olup, optimum çalışma sıcaklıkları 35-37°C'dir (Karavaiko vd., 1998; Rossi, 2003). Büyümeleri için ideal pH değeri 2,5'tir. Bu tür bakteriler, yaşamsal faaliyetleri için gerekli enerjiyi, demir ve/veya sülfürün oksitlenmesi ile açığa çıkan enerjiden sağlamaktadırlar (Sand vd., 2001; Brierley ve Brierley, 2001; Tributsch, 2001; Deveci ve Philips, 2010). Ferrus demir, bakteriler vasıtasıyla ferrik demire oksitlenmektedir. Benzer şekilde, bu bakteriler, elementel sülfür, tiyosülfat, sülfid ve politiyonatlar gibi çeşitli inorganik sülfür bileşiklerini de oksitleyebilmektedirler. *At. ferrooxidans*, havadaki karbon dioksitten karbon ihtiyaçlarını karşılarlar. En önemli özellikleri, yüksek metal konsantrasyonlarını tolere edebilmeleridir (Deveci, 1997; Karavaiko vd., 1998; Rossi, 2003).

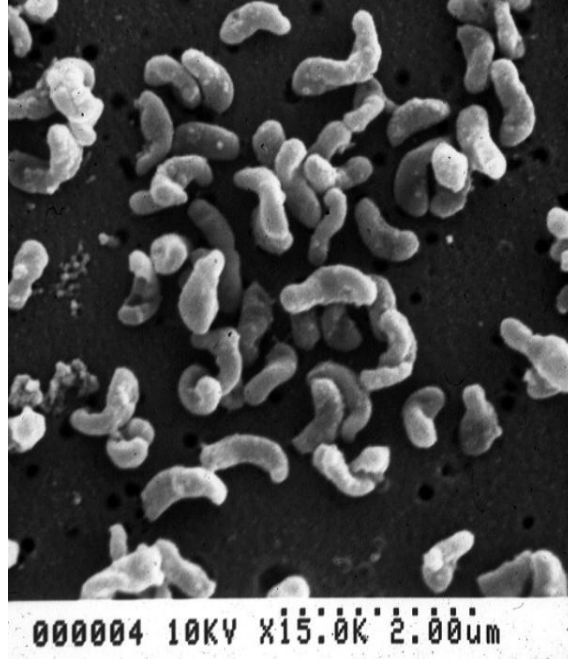


Şekil 1.10. BIOX® prosesinde kullanılan *At. ferrooxidans* tür bakterinin mikroskop görüntüsü (URL-2, 2012).

At. ferrooxidans türü bakterilerin yanısıra, sülfürlü minerallerin bozundurulmasında *Acidithiobacillus thiooxidans* tür bakterilerde kullanılmaktadır. Bu tür bakteriler, *At. ferrooxidans* türü bakterilerle benzer morfolojik karakterde olup, benzer koşullarda büyürler. Belirgin farkları, bu tür bakteriler sadece, elementel sülfür ve bazı indirgenmiş sülfür bileşikleri üzerinde kolayca ve hızlı gelişmekte fakat demiri oksitleyememektedirler (Bosecker, 1997; Deveci, 1997; Norris, 1990). Mineral yüzeyinde oluşan ve mineral yüzeyinin pasifleşmesine neden olan (sülfidin sülfüre oksitlenmesiyle), *At. thiooxidans* ve *At. ferrooxidans* kültürlerinin beraber kullanılması, sülfürlü minerallerin biyoliçi işlemlerinde daha faydalı olmaktadır (Norris, 1990; Deveci, 1997).

Bu grubun bir diğer önemli türü de *Leptospirillum ferrooxidans* tür bakterilerdir. İlk kez, asit maden sularından Markusyon tarafından izole edilmiştir (Rawlings and Johnson; 2007). Bu bakteriler, *At. ferrooxidans* tür bakterilerden çok farklı morfolojik yapıya sahiptirler (Şekil 1.11) (URL-3, 2012). Pirit ve kalkopirit üzerinde büyürler. Bu bakteriler, *At. ferrooxidans* lara nazaran, daha düşük pH değerlerine ve daha yüksek uranyum, molibden ve gümüş konsantrasyonuna tolereli iken, bakıra karşı çok hassastırlar (Bosecker, 1997). *L. ferrooxidans* tür bakteriler, sadece ferrus demir oksitleyebilmekte ve sülfür oksitleyememektedir. Böylece, bu tür bakteriler, yalnız başlarına sülfürlü mineralleri

oksitleyemezler. *At. ferrooxidans* veya *At. thiooxidans* tür bakteriler ile konsorsiyum halinde, tek başlarına kullanıldıklarından daha etkin ve hızlı şekilde mineralleri oksitlerler/bozundurlar (Rossi, 1990; Deveci, 1997).



Şekil 1.11. *Leptospirillum ferrooxidans* (URL-3).

1.5.2.2. Orta Dereceli (Moderately) Termofilikler

Orta dereceli termofilik bakteriler ilk olarak, asidik termal sulardan, bakır yığın liçi alanlarının sıcak bölgelerinden, sülfürlü yataklardan ve asit maden drenajından izole edilmişlerdir (Norris vd., 1986; Norris ve Owen, 1993; Barret vd., 1993; Akcil ve Deveci, 2010).

Orta dereceli termofilik bakteriler, pirit, kalkopirit, kovellin, arsenopirit, sfalerit, antimonit ve kalkozin üzerinde kolaylıkla büyüebilmektedirler (Barrett vd., 1992; Clark ve Norris, 1996). Bu kültüre ait bakteriler, geniş yelpazede morfolojik ve fizyolojik çeşitlilik gösterirler. Bunlar zorunlu kemolitotrofik kültürlerden, heterotrofik kültürlere kadar farklılıklar gösterir (Akciil ve Deveci, 2010). Morfolojik yapılarına bakıldığında, bu kültüre ait bakteriler genel olarak çubuk şeklinde ve gram-negatif karakterdedirler (Deveci, 1997). Yaşamsal faaliyetlerini en iyi 40-55°C ve pH 1.3-3 aralığında sürdürürler.

Deveci vd., (2004) yapmış oldukları çalışmada, orta dereceli termofilik bakterilerin pH 1,6 da olumsuz etkilendiklerini fakat bu mikroorganizmaların düşük pH seviyesinde kolayca adapte olabildiklerini belirtmiştir. Aynı zamanda, orta dereceli termofilik bakteriler, maya özü (%0,01-0,02 w/v) veya karbondioksitçe zengin hava (~%1 v/v) varlığında demiri, elementel sülfürü ve sülfürlü mineralleri çok etkili bir şekilde oksitlemektedirler (Marsh ve Norris, 1983; Akcil ve Deveci, 2010).

Orta dereceli termofilik kültüre ait bir başka bakteri türü olan *Acidithiobacillus caldus*, yaşamsal faaliyetlerini optimum 45°C de sürdürmekte ve biyoliç endüstrisinde bir çok uygulama alanı bulmuşlardır (Rawlings, 1997). *At. caldus*, sadece organik sülfür bileşiklerini, elementel sülfürü oksitlediğinden, mezofilik *At. thiooxidans* lara benzemektedir. İzole edilen birçok *At. caldus* tür bakteriler, hızlı büyümeleri için maya özüne ihtiyaç duymaktadır ve yüksek asit toleransına (pH 1) sahiptirler. *At. caldus*, tür bakteriler, devamlı biyooksidasyon reaktörlerinde 40-50°C'de en sık kullanılan türlerdendir. *At. caldus* ve *S. Thermosulfidooxidans* türlerinin birlikte kullanımı, maya özü varlığında veya yokluğunda, arsenopiriti daha etkili bozundururlar (Çiftçi, 2008; Akcil ve Deveci, 2010).

1.5.2.3. Yüksek Dereceli (Extremely) Termofilikler

Termofilik mikroorganizmalar genel olarak biyoliç ortamlarından ve sıcak su kaynaklarından izole edilmiş ve çoğaltılmışlardır (Norris ve Owen, 1993; Çiftçi, 2008). Yüksek dereceli termofilik bakteriler, orta dereceli termofiliklere nazaran, daha yüksek sıcaklık ve asit değerlerinde daha etkin yaşayabildikleri için öteden beri, biyoliç proseslerinin ilgisini çekmektedir (Gericke ve Pinches, 1999). Bu gruba ait mikroorganizmalar, 55°C'nin üzerinde (optimum ~70°C) ve pH 1-5,9 aralığında (optimum ~ pH 2) yaşamsal faaliyetlerini sürdürmektedirler (Akci ve Deveci, 2010).

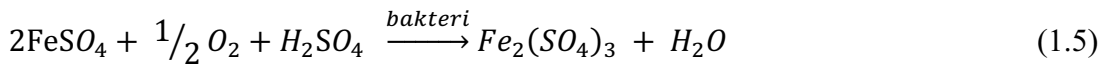
Bu tür bakteriler yaşamsal ihtiyaçları olan enerjiyi, elementel sülfür ve demirin oksitlenmesinden karşıladıkları gibi karbon ihtiyaçlarını da organik bileşiklerden veya maya özünden karşılarlar (Rossi, 1990; Barrett vd., 1992; Rubio ve Garcia-Frutos, 2002). Bu gruba ait mikroorganizmalar, *At. ferrooxidans*'lara kıyasla çok farklı hücre duvarına sahip olduklarından arkea (çekirdeği olmayan tek hücreli mikroorganizma) olarak adlandırılırlar. Bu mikroorganizmaların büyüme hızı, %0,01-0,02 maya özü veya diğer

organik maddeler varlığında, artırılabilir (Deveci, 1997). Bu gruba ait bakterilerin, biyohidrometalurjik uygulamalarda ilgi görmesinin bir diğer sebebi ise, aerobik veya anaerobik ortamlarda büyüebilmeleridir. Dahası, yüksek dereceli termofilik bakteriler, asidik ortamlara dirençli mineraller olarak tanınan kalkopirit ve molibdeni kolayca çözüdürürler (Norris ve Owen, 1993; Deveci, 1997).

1.5.3. Biyoliç Mekanizmaları

Önceleri metallerin, su ve oksijen aracılığı ile tamamen kimyasal olarak cevherlerden çözüldüğü görüşü yaygındı. Demir ve sülfür oksitleyici asidofilik bakterilerin keşfinden sonra minerallerin/metallerin çözüldürülmesinde bakterilerin katalitik etkisi de ortaya çıkmış oldu. Katalitik etkileri anlaşılan bakterilerin, minerallerin liçi sırasında nasıl bir rol oynadıkları ilk başlarda tanımlanamamış ve bu yüzden çeşitli görüşler öne sürülmüştür (Çiftçi, 2010).

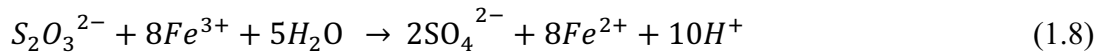
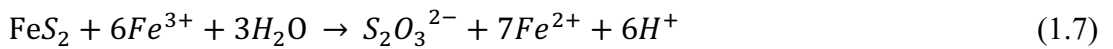
Mineral ve bakteri arasındaki etkileşim mekanizmalarını açıklamak için özellikle *At. ferrooxidans* tür bakteriler ile bir çok çalışma yapılmıştır. Oksidasyon işleminde bakterinin asıl görevinin ne olduğu net olarak açıklanamamakla beraber direkt veya dolaylı mekanizmalar üzerine tartışmalar halen devam etmektedir (Breed ve Hansford, 1999; Tributsch, 2001; Sand vd., 2001). Direkt mekanizmada, mikroorganizma ve sülfürlü mineral arasındaki etkileşimin, bakterinin enzimatik faaliyetleri sonucu olduğu düşünülmektedir. Bu sebeple, bakteri ve mineral arasında bir etkileşim olmaktadır. Mineralin sülfürlü kısmı mikrobiyolojik süreç sonunda sülfata dönüştürülmekte ve bu işlem sırasında hiçbir aran ürün oluşmamakta ve metal çözeltilde kalmaktadır. Bakterinin sülfürlü minerale tutunması, direkt bakteri liçi ile gösterilmiştir (Eşitlik 1.3) (Deveci, 1997).



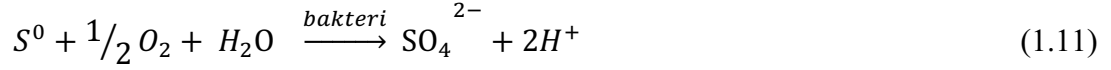
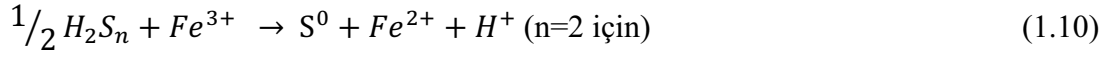
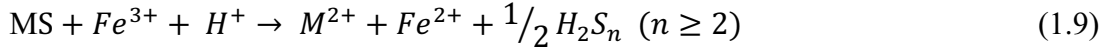
Dolaylı mekanizma ise, ferrik demirin ve sülfürik asitin etkisi sonucu bileşiklerin ferrik demir ile oksidasyonu sonucu liç işleminin gerçekleştiği ve reaksiyon sonucu ferrus demir ve elementel sülfürün oluştuğu bir süreçtir (Eşitlik 1.4). Bakterinin bu prostedeki görevi, kalan ferrus demirin sürekli olarak ferrik demire oksitlenmesini (Eşitlik 1.5) ve elementel sülfürün de sülfürik asite (Eşitlik 1.6) dönüşmesini sağlamaktır (Deveci, 2001).

Son yıllarda sülfürlü minerallerin biyoliç mekanizmalarının tanımlanmasında büyük ilerleme sağlanmıştır. Sand vd., (2001) yaptıkları çalışmada, bakteri liç sistemlerinde, sülfürlü mineralin çözündürülmesinde sadece ferrik demir (Fe(III)) ve/veya protonların (H^+) rol aldığını ileri sürmüştür. İleri sürülen bu hipotezde, bakterinin esas görevinin, mineral/su ve/veya mineral/bakteri arayüzeyinde bulunan ferrik demirin sürekli yenilenmesi olarak belirtilmiştir.

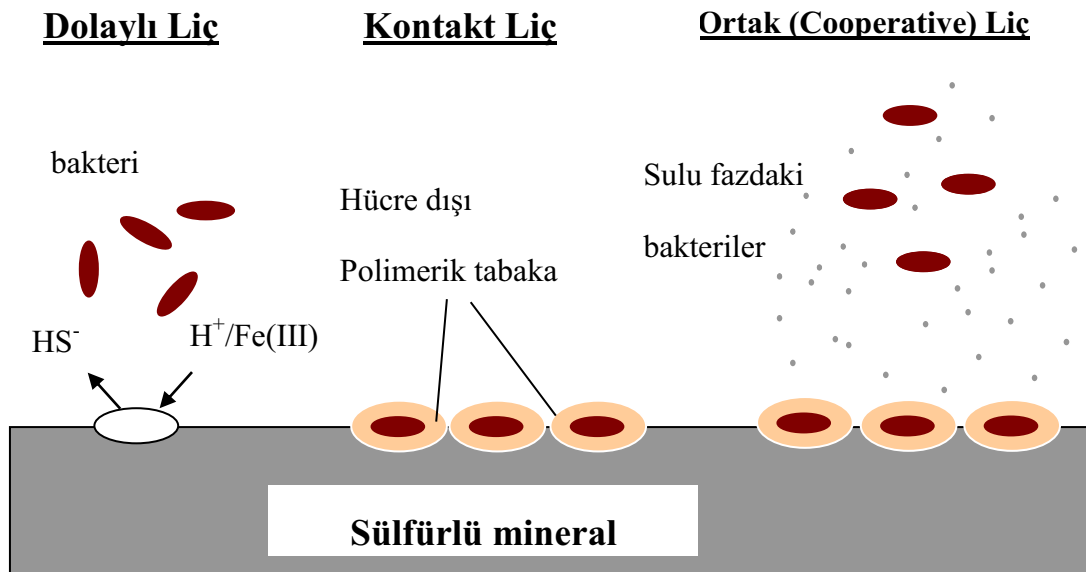
Sand vd., (2001), elde ettikleri ön bilgiler doğrultusunda, sülfürlü mineral türüne bağlı olarak, tiyosülfat ve polisülfür olmak üzere iki dolaylı mekanizmadan bahsetmişlerdir. Tiyosülfat mekanizması, metal sülfürlerin ferrik demir ile reaksiyonu sonucu ferrus demir oluşumunu (Eşitlik 1.7) ve birincil sülfür ara ürünü olarak ta tiyosülfatın oluşumunu öngörmektedir. Oluşan tiyosülfat daha sonra tetrasyonat, tiritiyonat gibi diğer araürünlerle sülfata (Eşitlik 1.8) ve elementel sülfüre dönüşmektedir. Ferrus demir, demir oksitleyici *At. ferrooxidans* ve *L. ferrooxidans* tür bakteriler ile sürekli olarak ferrik demire oksitlenir. Pirit söz konusu olduğunda, tiyosülfat mekanizmasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibi olmaktadır (Akcil ve Deveci, 2010).



İkinci mekanizma olan polisülfür mekanizması ise, sülfürlü minerallerin asidik ve ferrik demir ile liçinde polisülfürlerin, biricil ara ürün olduklarını söylemektedir. Polisülfürlerin daha sonra kimyasal ve/veya mikrobiyolojik oksidasyonları sonucu elementel sülfür ve az da olsa sülfat oluşmaktadır. Polisülfür mekanizması aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilir (Eşitlik 1.9-11) (Akcil ve Deveci, 2010).



Biyoliç mekanizmasına farklı yaklaşımlarda bulunulmuştur. Tribusch (2001), yaptığı çalışmada, bakteri liçi mekanizmasının dolaylı ve kontakt liç ile birlikte gerçekleştiğini savunmuştur (Şekil 1.12). Kontakt liçi, bakteri hücreleri ile hücre dışı polimerik tabaka sayesinde gerçekleşmektedir. Fe(III) konsantrasyonu, hücre dışı polimerik tabaka da yüksek konsantrasyonda bulunduğundan, Fe(III), Fe(II)'ye indirgenmekte ve indirgenen Fe(III), sürekli olarak bakteriler tarafından yerinde üretilmektedir.



Şekil 1.12. Sülfürlü mineralin dolaylı ve kontakt liç mekanizmasının şematik görünümü (Tributsch, 2001; Akcil ve Deveci, 2010)

Pirit biyooksidasyonu sırasında elde edilen son bilgiler ışığında, mekanizmaların doğruluğu araştırmacılar tarafından onaylanmıştır. Bu araştırmacılar, oksidasyon prosesinin dolaylı yoldan gerçekleştiğini ve bakterilerin asıl görevinin ferrus demirin oksitlenmesi ile elde edilen ferrik demirin sürekli olarak yenilenebilmesini sağlamak olduğunu belirtmişlerdir (Sand vd., 2001; Akcil ve Deveci, 2010).

1.5.3.1. Fe(II)'nin Oksitlenmesi

Fe(III), bir çok sülfürlü mineral ve uranyum oksitler için asitli çözeltilerde yaygın kullanılan kuvvetli bir oksitleyicidir. Ferrik-ferrus çifti liç çözeltisinde Nernst eşitliğine göre ~0,77V standart redox potansiyeline sahiptir (Deveci, 2009).

$$\text{Nernst Eşitliği: } E=E_0 + (RT/nF) \ln ([\text{Fe(III)}]/[\text{Fe(II)}]) \quad (1.12)$$

Fe(III)/Fe(II) çiftinin oksidasyon potansiyeli 10^{-6} kat değerinde iken bile 25°C 'de 0,4 volt'tur (Eşitlik 1.12). Sülfürlü minerallerin çoğu bu potansiyel değerinde oksitlenirler. Nernst eşitliğine göre ferrik demirin, ferrus demire indirgenmesi pH'dan bağımsız gerçekleşmektedir.

Sülfürlü mineralin tamamını oksitlemek için gerekli ferrik demir miktarı, ferrik demirin çözünürlüğü ve oksitleyici ortamın (Fe(III)/Fe(II) oranı) sürdürülmesi, çözünme prosesinin optimum gerçekleşmesi için çok önemli parametrelerdir. Bu nedenle, ferrik liçi ürünü olan Fe(II), Fe(III)'ün sistemde sağlanması için sürekli oksitlenmesi gerekmektedir (Nemati vd., 1998). Ferrik demir, çeşitli kimyasal oksitleyiciler (MnO_2 ve H_2O_2) veya bakteriler tarafından da sağlanabilir. Kimyasal oksitleyiciler veya bakteriler yokluğunda, ferrus demirin oksitlenmesi oldukça yavaştır. Ancak, bakteriler varlığında oksitlenmesi 10^6 kat daha hızlı olmaktadır (Deveci, 2001).

Sülfürlü minerallerin oksidasyonu sırasında ortamın Fe(III)/Fe(II) oranı (redox potansiyeli), çözünme prosesinde oldukça önemlidir (Run-Lan vd., 2011). Sistemin oksidasyon potansiyeli, mineralin elektro potansiyelinden büyük ise, sülfürlü mineral oksidasyona maruz kalır. Bu sebeple, minerallerin redox potansiyeli, sistemdeki mineralin elektrokimyasal aktivitesini göstermektedir. Bu değerler ışığında, pirit ve kalkopiritin sulu çözeltilerdeki oksidasyonu oldukça zor iken elektro aktif olan sfalerit ve pirotitin oksitlenmesi daha kolaydır. Benzer şekilde, baz metal sülfürler, elektrokimyasal özelliklerinden yararlanarak, seçimli olarak çözündürülebilir (Deveci, 1997).

Biyoliç proseslerinde yaşanan galvanik etkileşim, bir çok araştırmacı tarafından çalışılmıştır (Natarajan, 1992; Romano vd., 2001; Jyothi vd., 1989). Sistemin oksidasyon potansiyeli, mevcut minerallerin birbiri ardına çözünmesini sağlamaktadır. Bakteri

varlığında, galvanik etkileşimin hızlandığı bulunmuştur. Galvanik etkileşimdeki bu artış, ferrus demirin bakteriler tarafından oksitlenmesiyle ve anodik reaksiyonda oluşan elementel sülfürün, sülfür tabakasının pasivizasyonunu engellemesiyle açıklanabilir (Deveci, 2001). Jyothi vd., (1989) tarafından yapılan bir çalışmada, aynı koşullar altında, kalkopirit/sfalerit ortamında sfaleritin, sfalerit/pirit ortamındakinden daha yavaş çözüldüğü gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, sülfürlü cevher ve konsantrelerinin biyoliç proseslerinde, galvanik etkileşim önemli bir rol oynamaktadır (Mehta ve Murr, 1983; Natarajan, 1992; Akcil ve Deveci, 2010).

Ferrus demirin bakteriyel oksidasyonu reaksiyon kinetiğinin kontrolü gibi sebeplerden dolayı birçok araştırmacı tarafından irdelenmiştir (Jensen ve Webb, 1994; Ingledew, 1986; Suzuki vd., 1990; Nemati vd., 1998; Deveci ve Philips, 2010) Optimum oksidasyon reaksiyonu için ortamın aerobik, ototrofik ve asidik özellikte olması gerekmektedir. Oksidasyon boyunca, bakterinin büyümesi, Monod-büyüme paterniyle gerçekleşmektedir. Asidofilik bakterilerin büyüme hızı saatte 0,03-1,3 oranındadır. Ferrus demirin bakteriyel oksidasyon kinetiği genel olarak Michaelis-Menten (Eşitlik 1.13) veya buna benzer reaksiyon modelleriyle açıklanmaktadır.

$$V = (V_{\max} \times S) / (K_m + S) \quad (1.13)$$

Bu modelde, V ile gösterilen, reaksiyon hacimsel hızını; S , substrat konsantrasyonunu; V_{\max} , maksimum reaksiyon hızını ve K_m ise tepkimede Michaelis-Menten sabitini göstermektedir (Deveci, 2001).

1.5.4. Biyoliçi Etkileyen Faktörler

Biyoliç, aslen asidofilik bakteriler yardımıyla, minerallerden metallerin çözünmesi esasına dayanır. Asidofilik kemolitotrofik bakterilerin mineral/metal liçindeki kullanımları esas olarak, ferrus demirin, elementel sülfürün veya indirgenmiş sülfür bileşiklerinin oksitlenmesi ile açığa çıkan enerjiyi mikroorganizmaların büyümeleri ve yaşamsal ihtiyacı olan enerji olarak kullanmalarıdır. Oksidasyon sonucu oluşan ferrik demir ve sülfürik asit, sülfürlü minerallerin çözünmesinde oksitleyici reaktif olarak görev yaparlar.

Oksidasyon sırasında bakteri kültürleri, kendi yaşamsal faaliyetleri için optimum koşullar kurmaya çalışır. Optimum büyüme koşullarının sağlanması, metallerin çözünme hızını artırması açısından önemlidir. Tüm kimyasal ve mikrobiyolojik liç koşullarının altında bu önemli bir noktadır.

Biyoliç proseslerinde maksimum oksitleme hızına ulaşmak için, bakteri performansını ve yaşamını etkileyen çeşitli parametreler mevcuttur. Bunlar şu şekilde sıralanabilir (Das vd., 1999; Rossi, 2003; Akcil ve Deveci, 2010).

- Sıcaklık
- pH
- Besin yeterliliği
- Oksijen ve karbondioksit transferi
- Metallerin toksik etkileri
- Tane boyu ve katı oranı etkisi

1.5.4.1. Sıcaklık

Farklı kültürden bakterilerin optimum yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmesi için gerekli sıcaklık değerleri farklılık göstermektedir (mezofilikler 20-45°C gibi). Sıcaklık değerleri, biyoliç prosesinin karakterine bağlı olmaktadır.

Optimum sıcaklık değeri, bakteri kültürüne ve oksitleyeceği substrata (ferrus demir gibi) bağlı olarak değişkendir. Jensen ve Webb yaptıkları bir çalışmada, *At. ferrooxidans* kültürüne ait farklı türler için optimum sıcaklık aralığının 29-33°C olduğunu belirtirken, Sampson, Guay ve arkadaşları da *At. ferrooxidans* tür bakterilerin ferrus demiri oksitledikleri optimum sıcaklığın sırasıyla 37°C ve 35°C olduklarını bulmuşlardır. Her iki *L. ferrooxidans* ve *At. thiooxidans* tür bakterilerin, *At. ferrooxidans* tür bakterilere göre sıcaklığa daha tolereli oldukları bilinmektedir (Deveci, 2001).

Hidrometalurjik ve biyoliç süreçlerinin bir diğer önemli özelliği sıcaklığa dayalı bir çözünme prosesi olması ve çözünme hızının sıcaklık ile arttığı süreçlerdir. Ancak, sıcaklık mikroorganizmalar ölmeye başlar. Bu sebeple, biyoliç proseslerinde optimum sıcaklık değeri, bakterinin istenen minerali en hızlı şekilde oksitlediği değerdir.

1.5.4.2. pH

Ortamın asitlik değeri, bakterinin performansını etkilemektedir. Ortamdaki H⁺ iyonları, O₂'nin indirgenmesi işleminde bakteriler tarafından proton kaynağı olarak kullanıldığından, asidofilik mikroorganizmalar için hayati önem taşımaktadır.

Pratikte, optimum pH aralığı, bakteri performansının maksimum ve oksidasyonun etkili olduğu aralıktır. Proses anındaki pH değeri, kullanılan bakteri kültürüne/türüne, mineralin yapısına, uygulanan biyooksidasyon teknolojisine bağlı olarak değişmektedir. *L. ferrooxidans* tür bakteriler, *At. ferrooxidans* tür bakterilere nazaran daha asidik koşullara uyumludur.

Bakteri liçi/oksidasyonunda optimum pH değerinin 1,5-2,3 aralığında değişkenlik gösterdiği görülmüştür. Ancak, uygulamada bakterinin optimum pH değerinin normalden düşük olduğu ve BIOX® prosesinde pH 1,2-1,8 aralığında, BacTech prosesinde ise pH 1,3-1,5 aralığında değişkenlik gösterdiği gözlemlenmiştir. Biyoliç işlemleri sırasında oluşan sülfürik asit, ortamın pH'ını oldukça düşürmektedir. pH değerinin oldukça düşük ve 1 seviyelerinde olduğu uygulamalarda, *At. ferrooxidans* tür bakteriler üzerinde çok büyük olumsuz etkileri görülmüştür (Deveci, 2003).

1.5.4.3. Besi Ortamının Etkisi

Bakterinin izole edilmesi ve büyümesi için temel olarak gerekli kimyasal bileşiklerin karışım halinde bulunması gerekmektedir. Tipik bir besiyer çözeltisinde, nitrojen (amonyum sülfat olarak), fosfor (potasyum tuzu), magnezyum (magnezyum sülfat) ve kalsiyum nitrat veya kalsiyum klorür gibi tuzlar bulunmaktadır. Çok çeşitli büyüme ortamları (Tablo 1.9'da) mevcuttur ve "9K" en fazla tercih edilen büyüme ortamıdır. 9K büyüme ortamının göze çarpan dezavantajı ise çözelti içinde yüksek konsantrasyonlarda bulunan fosfatın, potasyumun ve amonyumun jarosit olarak çökelme olasılığıdır.

Tablo 1.10. Biyoliç/biyooksidasyon işlemlerinde kullanılan farklı besi ortamları (Akçil ve Deveci, 2010).

Besi Ortamı	(NH ₄) ₂ SO ₄ (g/L)	MgSO ₄ .7H ₂ O (g/L)	KH ₂ PO ₄ (g/L)	KCl (g/L)	Ca(NO ₃) ₂ H ₂ O (g/L)
9K	3	0,5	0,5	0,1	0,01
T&K	0,4	0,4	0,4	-	-
ES	0,2	0,4	0,1	0,1	-
Leathen	0,15	0,5	0,01	0,05	0,05
Norris	0,2	0,2	0,2	-	-

Deveci vd.,(2003), tarafından yapılan bir çalışmada, besiyer ortamında minimum tuz konsantrasyonunda bile, bakteri performansının istenilen seviyelerde olduğu ve olumsuz etkilenmediği gözlemlenmiştir. Yine aynı çalışmada, besiyer ortamı musluk suyunda ve safsu da ayrı ayrı hazırlanmış ve mikroorganizmaların performansının musluk suyunda daha etkin oldukları görülmüştür. Bunun sebebi, musluk suyunda anyon ve katyonların (Mg²⁺, PO₄³⁻, NO₃⁻) daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmasıdır.

1.5.4.4. Oksijen ve Karbondioksit Transferi

Sülfürlü minerallerin bakteriyel oksidasyonunda görev alan bakteriler, genellikle otorofik aerobik bakterilerdir. Bu yüzden, bakteri performansı, oksijen ve karbondioksit gereksinimiyle ilişkilidir. Karbondioksit ve oksijen bu mikroorganizmaların solunumları için gereklidir. Oksijen, son elektron alıcı görevindeyken, karbondioksitten elde edilen karbon da biyomolekül sentezinde kullanılır. Bu bağlamda, biyoliç sistemlerinde, oksijen ve karbondioksit kütle transferi, bakteri performansı için son derece önemlidir.

Oksijen ve karbon dioksit konsantrasyonunun düşük olması, metal kazanımını olumsuz yönde etkiler (Barrett vd., 1993; Deveci, 2001). Liu vd., (1987), *At. ferrooxidans* tür bakterilerin ferrus demir üzerinde, 0,7 mg/L çözülmüş oksijen konsantrasyonunda büyümelerinin ve oksidasyonun durduğunu gözlemlenmişlerdir. Deveci ve Phillips (2010); Witne ve Philips (2001) yaptıkları bir çalışmada, termofilik bakteriler kullanarak yapılan pirit ve bakır konsantrelerinin biyoliçinde, oksijen ve karbondioksitçe zenginleştirilmiş havanın kullanımıyla metal kazanma veriminin arttığı görülmüştür.

1.5.4.5. Metallerin Toksik Etkisi

Biyoliç/biyooksidasyon sistemlerinde, bazı elementlerin belli konsantrasyonları, mikroorganizmalara toksik etki yapmakta ve bu sebeple metal kazanımı ve oksidasyon hızının düşmesine sebep olmaktadır. Toksik etkisi bulunan iyon veya katyon, bakteri performansını olumsuz etkileyerek, liç sistemlerinde kendilerini belli ederler. Farklı kültürden olan bakteriler, toksikliğe karşı değişken direnç göstermektedirler. Norris ve Kelly (1978), metal iyonlarının mikroorganizmalar üzerindeki toksik etkisi 3 temel faktöre bağlı olduklarını belirtmişlerdir. Bunlar şu şekilde açıklanabilir:

- mikroorganizmaların fizyolojik durumları
- metallerin kimyasal özellikleri
- mikroorganizmaların, bulunduğu ortamla olan uyumu

Belli bir elementin, örneğin gümüşün konsantrasyonundaki artış sonucu, hücre bu elementi uzaklaştıramadığından, mikroorganizmaların metabolik faaliyetleri zarar görmekte ve azalmaktadır. Gümüş iyonlarındaki artış, kademeli olarak Mg^{2+} ve K^+ iyonlarının ve mikroorganizmaların solunum yetisinin azalmasına yol açmaktadır (Norris ve Kelly, 1978). Natarajan (1990), özel olarak adapte edilmiş *At. ferrooxidans* tür bakterilerin 50 g/L Cu ve 72 g/L Ni'ye tolereli olduklarını belirtmiştir. Deveci vd., (2003), mezofilik bakterilerin biyoliçi üzerine yaptıkları bir çalışmada, proses suyunun önemine vurgu yapmışlar ve klorid iyonlarının (≥ 1 Cl) mikroorganizmaların faaliyetlerini olumsuz etkilediklerini belirtmişlerdir.

1.5.4.6. Tane Boyu ve Katı Oranı Etkisi

Sülfürlü minerallerin biyooksidasyonu, bakterinin tutunması ve/veya bakteri tarafından üretilen ferrik demir veya asit ile liç edilmesi gibi yüzey kimyasal reaksiyonlarla meydana gelmektedir. Bu yüzden, tane boyunun küçülmesiyle yüzey alanının artması sonucu liç hızı ve metal kazanımında beraberinde artış göstermektedir. Ancak, tane boyunun ne kadar küçültülmesi gerektiği iyi bilinmelidir. Değerli minerallerin tamamiyle serbestleşmesi, doğası gereği çok pahalı olan boyut küçültme işlemlerinden (çok ince öğütme gibi) dolayı pratikte istenmez. Pratikte, refrakter altın konsantrelerinin

biyooksidasyonu, -75µm boyutunda yapılmaktadır. Optimum tane boyu, boyut küçültme işlemleri ve liç kinetiği bakımından iyi tasarlanmalı ve belirlenmelidir (Akcil ve Deveci, 2010).

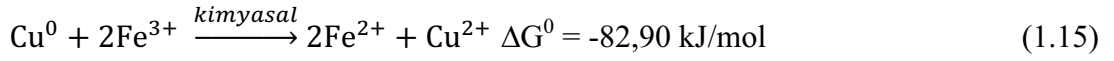
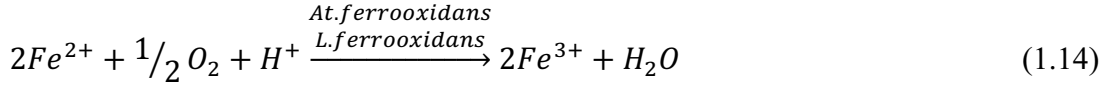
Çok çok ince düzeyde gerçekleştirilen boyut küçültme işlemi, biyoliç prosesini olumsuz etkilemektedir. Nemati vd. (2000), piritin biyoliçi sırasında, tane boyutunun 202 µm'den 42,5 µm'a düşmesi ile %3 katı oranında liç kinetiğinin yaklaşık 2 kat arttığını gözlemlemişlerdir.

Tane boyuna ilaveten, katı oranı etkisinde, yüzey alanıyla ilişkili olduğundan, biyoliç prosesi için önemli bir parametredir. Proses ekonomisi gereği, biyoliç işlemlerinin yüksek katı oranlarında yapılması öteden beri hep ilgi ve merak konusudur. Ancak, yapılan çalışmalar (Bailey ve Hansford, 1993; Bailey ve Hansford, 1994; Deveci vd., 2003), katı oranı üzerine belli limitler getirmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında, uygulamada %20 katı oranı (ağırlıkça) sınırı geniş çaplı kabul görmüştür. Deveci vd. (2003) yaptıkları çalışmada, beklenen metal kazanımı için gerekli alıkoyma zamanı, katı oranı artışı ile artma eğilimindedir. Katı oranındaki artışın olumsuz etkisi, bakteri/katı oranındaki azalmayla, bakteri hücrelerine yapılan mekanik etkilerle, metal iyon konsantrasyonundaki artışın engelleyici özelliği ile ve sınırlı karbondioksit ve oksijen transferi ile ilişkilendirilebilir.

1.6. Elektronik Atıkların Biyoliçi

Biyohidrometalurjik yöntemler, hidrometalurjik yöntemler olup, asidofilik bakteriler gibi çeşitli mikroorganizmaların kullanıldığı yöntemlerdir (Deveci vd. 2003). Bu nedenle metallerin çözünme sürecinde liç ortamının oksitleyici bir karakterde olması veya oksitleyici reaktif varlığında liç işleminin yapılması gereklidir. Atık baskılı devre kartlarından metallerin mesofilik bakteriler yardımıyla biyoliçi konusunda özellikle son yıllarda bazı çalışmalar yapılmıştır. E-atıklardan metallerin biyoliçi işleminde demir-oksitleyici asidofilik bakterilerin (*Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Leptospirillum ferrooxidans*) katalitik etkisiyle ferrus demir (Fe(II)) ferrik demire (Fe(III)) oksitlenmektedir (Eşitlik 1.14). Üretilen ferrik demir kuvvetli bir oksitleyici liç reaktifi ($E^{\circ}=0,77$ V) olduğu için e-atıklardaki metalleri (Cu vb.) yükseltgeyerek çözünmesini sağlar (Eşitlik 1.15). Biyoliç işlemleri ortamdaki ferrik demirin hidroksit (Fe(OH)₃) ve/veya

jarosit (K^+ , Na^+) $Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ olarak çözünmesini engellemek için asidik ortamda (<pH 2) gerçekleştirilmelidir (Deveci vd., 2004).



İçerdikleri çok çeşitli organik ve inorganik maddelerden dolayı, e-atıkların kontrolsüz çevreye bırakılması, çevresel ve insani yaşam koşulları bakımından büyük tehdit oluşturmaktadır. Yüksek metal içerikleri nedeniyle e-atıklar potansiyel ikincil kaynak durumundadırlar. Bu sebepten dolayı, e-atıkların kontrollü bir şekilde toplanmalı ve gerekli ön hazırlık işlemlerinden sonra metal kazanım yöntemleri uygulanmalıdır. Yaygın olarak uygulanan pirometalurjik yöntemler, yüksek maliyet giderlerinden dolayı sadece yüksek metal içerikli e-atıklar için ekonomik olmaktadır. Pirometalurjik yöntemler, yüksek maliyetli, çevresel açıdan zararlı gaz oluşumları gibi dezavantajlara sahiptir. Özellikle düşük metal içeriğine sahip e-atıkların değerlendirilmesinde yeni, etkin, çevre dostu ve ekonomik yöntemlerin araştırılmasına ve geliştirilmesi gerekir. Biyo-hidrometalurjik yöntemler ucuz, çevre dostu yöntemler olarak önemli bir potansiyele sahiptir (Brierley ve Brierley, 2001; Rawlings ve Johnson, 2007). E-atıkların biyoliçi üzerine çalışmalar, çeşitli araştırmacılar tarafından araştırılmıştır (Tablo 1.10).

Brandl vd. (2001), *At. ferrooxidans* ve *L. ferrooxidans* kullanarak, elektronik atıkların mekanik işlemlerden sonra oluşan tozların biyoliçi üzerine yaptıkları çalışmada, Al, Cu, Ni, ve Zn metallerinin yüksek verimle (>%90) çözüldüğünü bulmuşlardır. Fakat yüksek katı oranlarında bakırın çökeldiğini gözlemlemişlerdir. Bu araştırmacılar tarafından sunulan veriler incelendiğinde, pH'nın uygun aralıkta kontrol edilmediği, asit tüketimine bağlı olarak özellikle yüksek katı oranlarında gözlemlenen yüksek pH nedeniyle metallerin çökeldiği söylenebilir. Yine aynı araştırmacılar, e-atığın içerdiği metallerin bakterilere olan toksik etkisi nedeniyle, yüksek katı konsantrasyonunda, özellikle Al ve Cu metallerinin çözünmesinin olumsuz etkilendiğini bildirmişlerdir.

Tablo 1.11. E-atıkların biyoliçi üzerine yapılmış çalışmalar (Pant vd., 2011)

Hedef metal	Mikroorganizma türü	pH	Sıcaklık °C
Au	<i>Chromobacterium violaceum</i>	3	30-37
	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	7-8	25
	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	2	35-43
	<i>Acidithiobacillus sp.</i>	3-4	45
	<i>L. ferrooxidans</i>	2-3	45
	<i>Ferromicrobium</i>	2-3	45
Ag	<i>Acidithiobacillus sp.</i>	2-3	45-60
	<i>Leptospirillum sp.</i>	2-3	45
	<i>Ferromicrobium</i>	2-3	45
	<i>Acidiphilum</i>	2-3	45
Cu	<i>At. ferrooxidans</i>	2-3	45
	<i>At. thiooxidans</i>	3-4	45
	<i>Aspergillus niger</i>	2-6	30
	<i>Penicillium simplicissimum</i>	2-6	32
	<i>Gallionella sp.</i>	3	30
	<i>Leptospirillum sp.</i>	2-3	45
Al	<i>Bacillus circulans</i>	4-5	35
	<i>At. thiooxidans</i>	3-4	45
	<i>At. ferrooxidans</i>	2-3	45
	<i>Aspergillus niger</i>	2-6	30
	<i>Penicillium simplicissimum</i>	2-6	32
Pb	<i>At. ferrooxidans</i>	2-3	45
	<i>At. thiooxidans</i>	3-4	45
	<i>Aspergillus niger</i>	2-6	30
Zn	<i>At. ferrooxidans</i>	2-3	45
	<i>At. thiooxidans</i>	3-4	45
	<i>Aspergillus niger</i>	2-6	30
	<i>Penicillium simplicissimum</i>	2-6	32
Ni	<i>At. ferrooxidans</i>	2-3	45
	<i>At. thiooxidans</i>	3-4	45
	<i>Aspergillus niger</i>	2-6	30
	<i>Penicillium simplicissimum</i>	2-6	32
Cd	<i>Aspergillus niger</i>	2-6	30

Choi vd., (2004), atık devre kartlarının *At. ferrooxidans* türü bakteriler kullanarak biyoliçi üzerine yaptıkları çalışmada, atıklardaki bakırın %37-80'inin çözüldüğünü bulmuşlardır. Aynı araştırmacılar, konuyla ilgili daha sistematik ve detaylı çalışmaların yapılması gerektiği sonucuna varmışlardır. Benzer bir çalışmada Yang vd., (2009), *At.*

ferrooxidans kullanarak atık devre kartlarından yüksek oranda bakır kazanımına (>%99) ulaştıklarını bildirmişlerdir. Diğer araştırmacılara göre daha yüksek verime ulaşmalarının sebebi biyoliç işlemini ferrik demirli (Fe(III)) ortamda başlatmalarına bağlıdır. Ilyas vd. (2007), baskılı devre kartlarından metallerin biyoliçi üzerine yaptıkları çalışmada termofilik bakterileri (*Sulfobacillus thermosulfidooxidans*) kullanarak >%79 Al, Cu, Ni ve Zn liç verimlerine ulaşmışlardır. Ting vd. (2008), siyanür üreten bakteriler (*Pseudomonas fluorescens* ve *Chromobacterium violaceum*) yardımıyla e-atıktan altının liçini araştırmışlar ve her iki bakteri türü için en fazla %30 Au verimi elde etmişlerdir.

Lewis vd. (2011), yüksek bakır konsantrasyonlarında adapte edilmiş mezofilik bakteriler yardımıyla metalik hurda, e-atık ve atıl duruma gelmiş araçlardan topladığı karışımı bir tesiste fiziksel olarak parçaladıktan sonra elde ettiği ince malzemeyi liç etmişler ve 48 saat sonunda %95 Cu ve Zn verimine ulaşmışlardır. Liang vd., (2010) baskılı devre kartlarının iki farklı asidofilik bakteri türü (*At. thiooxidans* ve *At. ferrooxidans*) yardımıyla liçine çalışmışlar. Her iki bakteri ayrı ayrı kullanıldığında, metal kazanımı oldukça düşükken, bu bakteriler birlikte kullanıldığında, %94 Cu, %89 Ni, %90 Zn ve %86 Pb gibi yüksek metal verimlerine ulaştıklarını bildirmişlerdir. Yine benzer çalışmalarda (Wang vd., 2009; Xiang vd., 2010; Zilouei vd., 2003), bakterilerin konsorsiyum halinde kullanıldığında daha yüksek metal kazanım verimlerine ulaşmışlardır.

Geleneksel yöntem ve teknolojilere dayanan fiziksel, pirometalurjik ve hidrometalurjik süreçler, e-atıklardan metallerin geri kazanımı için tek başlarına yeterli olamamakta ve bu nedenle sadece elektronik atıklardan metallerin kazanımına yönelik yöntemlerin araştırma/geliştirme süreci ivmelenerek devam etmektedir (Zhang vd., 2000; Cui ve Zhang, 2008).

1.7. Çalışmanın Amacı ve Özgün Değeri

Dünyanın her yerinde eğitim, haberleşme, sağlık ve ulaşım gibi en temel yaşam birimlerinde sık kullanılan elektrik ve elektronik ürünler, vazgeçilmez hale gelmektedir. Hızla büyüyen endüstrilerin başında gelen elektrik ve elektronik endüstrisi ve bu endüstrinin sağladığı ürünler, çok çeşitli ve yenilenen fonksiyon özellikleri ile beraber hızla artmakta ve bu artışın bir sonucu olarak da hızla atıl duruma gelmekte /demode olmaktadır. Bu nedenle eski/hurda elektronik cihazlar (elektronik atıklar) dünyada en ciddi katı artık problemidir. Çevresel kaygıların giderek artması ABD ve Avrupa Birliği başta

olmak üzere dünya geneline, e-atıklar konusunda yasal zorunluluklar getirmeye yönelmiştir. Ülkemizde de benzer yasal düzenlemelere yönelik çalışmalar sürmektedir. Diğer taraftan değerli metal içermeleri nedeniyle e-atıklar önemli birer ikincil kaynak durumundadır. Doğal kaynakların giderek azalması ve yüksek tenörlü cevherlerin tükenmeye başlaması ile beraber atıkların değerlendirilmesi hem çevresel açıdan hemde ekonomik olarak zorunlu hale gelmektedir. Bu yüzden e-atıkların değerlendirilmesine yönelik olarak, çevresel etkisi ve maliyeti düşük, aynı zamanda daha etkin yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Son yıllarda buna yönelik çalışmalar artmakla birlikte, yapılan bilimsel araştırma sayısı ve niteliği son derece kısıtlıdır. Çoğu çalışmalar pratik uygulama açısından sınırlı bir içeriğe sahip ve daha çok akademik eğilimli çalışmalardır. Ayrıca, Ülkemizde e-atıklarla ilgili olarak yapılan çalışmalar, genellikle atıkların toplanması, ayrıştırılması ve depolanması üzerine geliştirilen projelerdir ve ayrıştırma işlemleri sonrasında elde edilen değerli ürünler genellikle bazı Uzakdoğu ve Avrupa ülkelerindeki geri dönüşüm merkezlerine satılmaktadır.

E-atıklardan bakır ve değerli metallerin (Au, Ag ve Pd) hidrometalurjik yöntemler ile kazanımına yönelik çalışmalar yürütülmüştür. Ancak bu çalışmalarda genellikle bilgisayar kartları/işlemcileri ve cep telefonları gibi “yüksek tenörlü” atıklar kullanılmıştır. TV kartları gibi “düşük tenörlü” atıklar büyük ölçüde göz ardı edilmiştir. Literatürde daha çok analitik amaçlı kullanılan pahalı reaktif (asit ve oksitleyici) sistemleri araştırılmıştır.

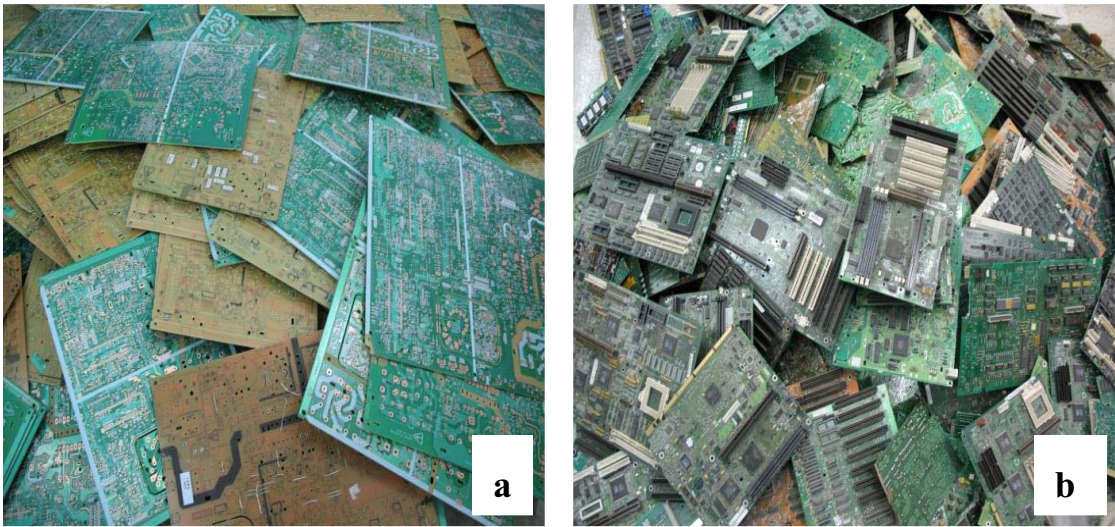
Bu çalışma kapsamında, atık televizyon devre kartlarından bakırın, ucuz, çevreye dost ve metal kazanımı yüksek olan biyo/hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanımı araştırılacaktır. Literatürde e-atıkların biyoliçi ile ilgili sınırlı sayıda da olsa çalışmalar mevcuttur ancak TV atıklarının biyoliçi ile ilgili çalışmalara rastlanmamıştır. Yapılan biyoliç çalışmalarında daha çok ferrus demir ilavesi çalışılmış ve bu çalışmalarda pH yüksek eğilimindedir. Ancak, bu tez kapsamında, liç işleminde bakteriler için demir ve enerji kaynağı olan piritin etkisi araştırılmıştır. Piritin oksitlenmesi sonucu sülfürik asit oluşmakta, liç ortamı düşük pH'larda tutulduğundan ve yüksek pH'larda yaşanan demir çökelmelerinin önüne geçilmesi sağlanmıştır. Ayrıca, belirlenen tez konusu, TÜBİTAK tarafından belirlenen “Çevre kirliliğinin oluşmadan önlenmesine yönelik süreç” ve “Geri kazanım ve yeniden kullanım” isimli öncelikli alanlar içinde yer almaktadır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

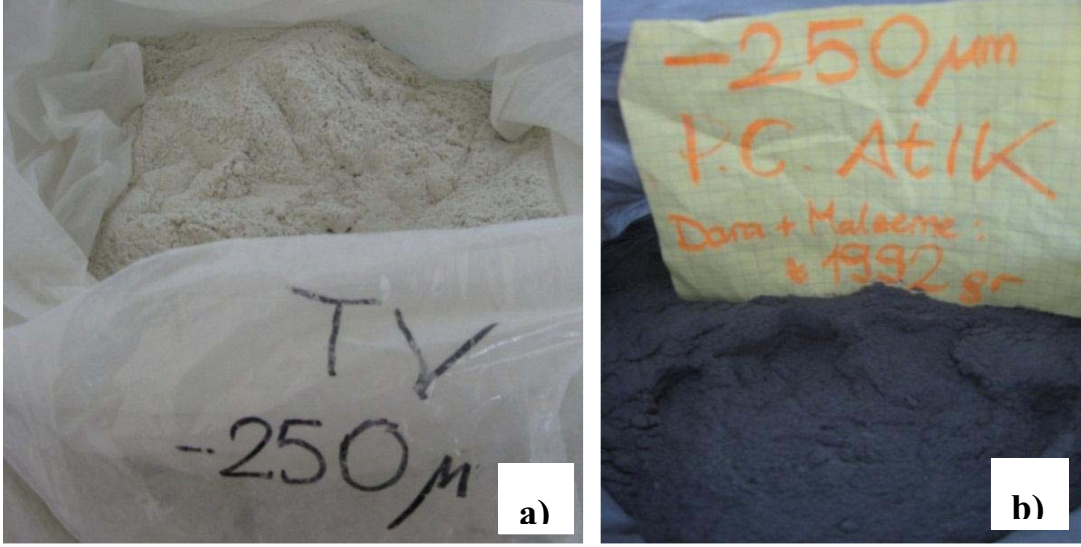
2.1. Malzeme

2.1.1. Atık Devre Kartları

Bu tez çalışmasında atık televizyon devre kartları (ADK-TV) (Şekil 2.1a) ve atık masaüstü bilgisayar devre kartları (ADK-PC) (Şekil 2.1b) kullanılmıştır. ADK-TV, Vestel firmasından temin edilmiştir. Atık bilgisayar devre kartları (ADK-PC) ise “Elektronik Atıklardan Metallerin Fiziksel ve Hidrometalurjik Yöntemlerle Geri Kazanımı” (Proje no: 109M111) isimli Tübitak Projesi kapsamında Karadeniz Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan atık bilgisayar, monitör, klavye vb. elektrik-elektronik ekipmanlardan toplanmış ve -1 mm boyutuna ufaltılmış devre kartlarından alınmıştır. Hazırlanan malzemeler laboratuvarımızda bulunan bir öğütücü (Retsch Ultra Centrifugal Mill ZM 200) (Şekil 2.3) yardımı ile -250 µm tane boyutuna ufalanmıştır. Öğütülen atık devre kartları (ADK’lar) (Şekil 2.2) harmanlanmış, analizler için örneklenmiş ve deneylerde kullanılmak üzere 250 g’lık paketler halinde hazırlanmıştır.



Şekil 2.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan atık devre kartları (a) ADK-TV ve (b) ADK-PC

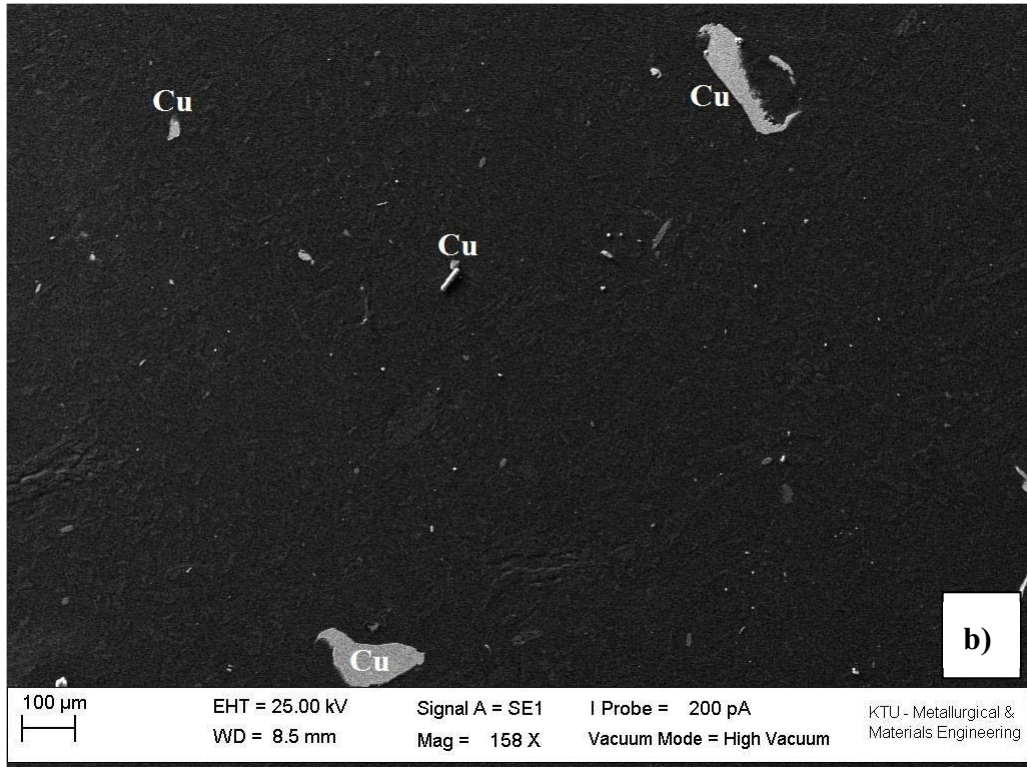
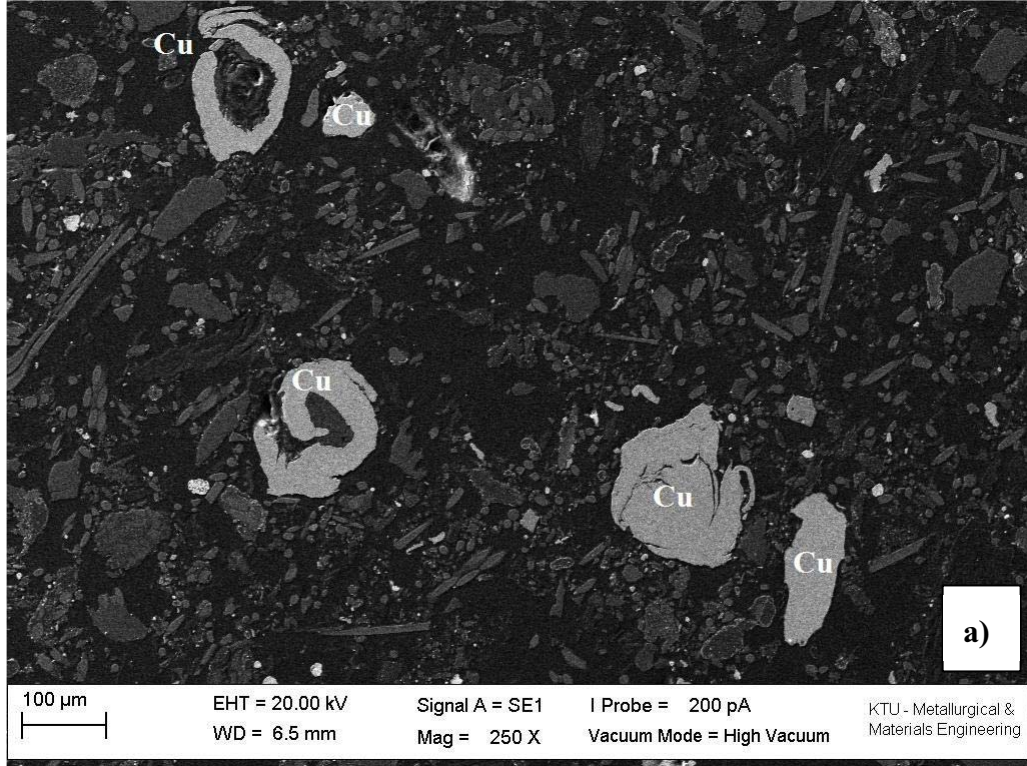


Şekil 2.2. Deneylerde kullanılan öğütülmüş -250 µm (a) ADK-TV ve (b) Atık PC



Şekil 2.3. Retsch Ultra Santrifüjlü Öğütücü ZM 200 ve aksesuruları

Öğütülmüş ADK'lardan örnekler alınarak, tane boyut dağılımları ve kimyasal bileşimleri belirlenmiştir. Ayrıca örnekler, Tarayıcı Elektron Mikroskop (SEM - Zeiss Evo LS-10) ile incelenmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Atık devre kartlarının taramalı elektron mikroskop görüntüsü (a) ADK-PC;
b) ADK-TV)

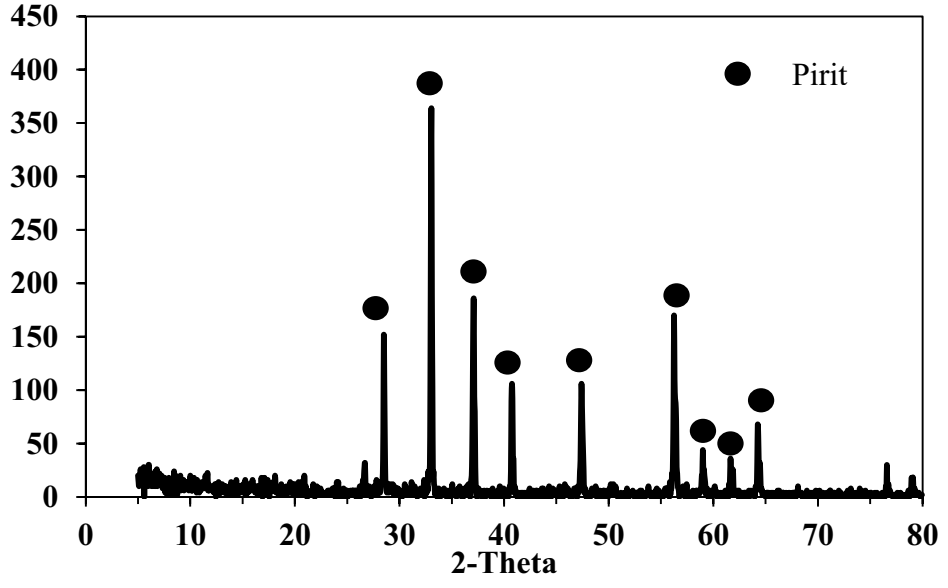
Tablo 2.1. Atık devre kartlarının metal içerikleri

Metal (%)	ADK-PC	ADK-TV
Cu	20,94	11,58
Fe	2,05	0,04
Al	1,33	0,75
Zn	0,70	0,47
Pb	2,66	
Ni	0,43	
Sn	4,91	
Au (g/ton)	85,8	3,01
Ag (g/ton)	694	86,3

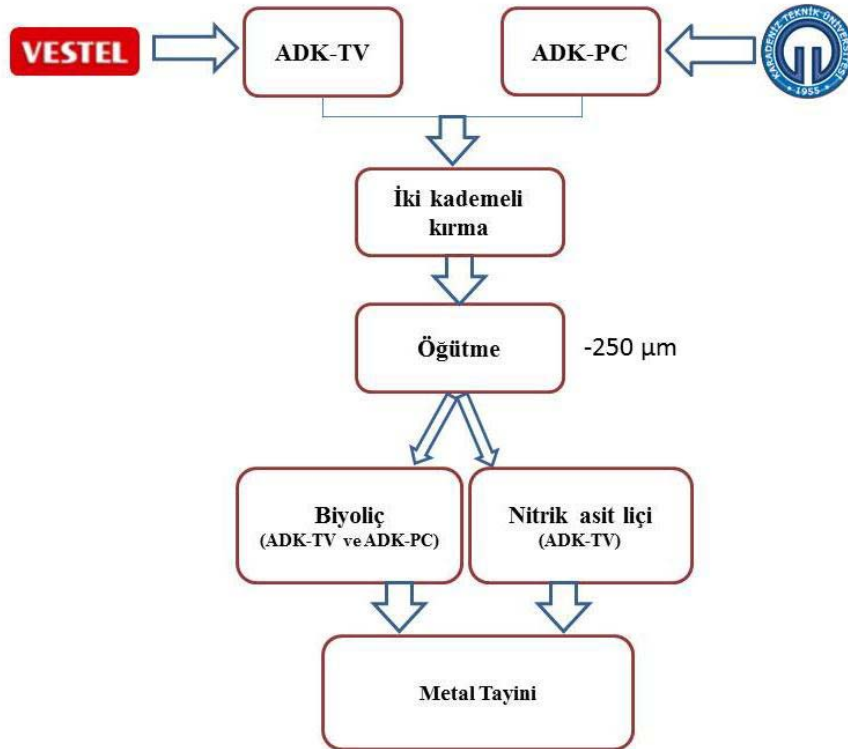
Atık devre kartlarının metal içerikleri Tablo 2.1’de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, atık bilgisayar devre kartlarının değerli ve baz metal içerikleri, atık televizyon devre kartlarına göre daha yüksektir. Bakıldığında, ADK-TV’ler, değerli metal içerikleri bakımından “düşük tenörlü e-atıklar” (Hagelüken, 2006) sınıfına girmektedir. Bu yüzden bu atıkların, değerlendirilmesi geleneksel pirometalurjik yöntemlerle mümkün olmamaktadır. Biyo/hidrometalurjik yöntemler, metal içeriği düşük e-atıklar için ekonomik olmaktadır. Ancak, ADK-TV’lerin demir içeriği oldukça düşük (%0,04) olduğundan, biyoliç deneylerinde, ortama demir ve sülfür kaynağı olan pirit ilave edilmiştir.

2.1.2. Pirit Konsantresi

Deneylerde kullanılan pirit konsantresi (%24 Fe; %0,12 Cu), Küre Bakır İşletmeleri’nden temin edilmiştir. Pirit, demir ve sülfür kaynağı olduğundan, biyoliç deneylerinde, ferrik demirin sürekli olarak rejenere edilmesi için oldukça önemlidir. Deneylerde, %1 (1 g/100 ml) katı oranında çalışılmıştır. Ayrıca, kullanılan pirit konsantresinden örnekler alınarak X-ışınları difraksiyonu ile incelenmiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Pirit konsantresi XRD profili



Şekil 2.6. Deneysel çalışmanın takip edildiği akım şeması

2.2. Biyoliç Testleri

2.2.1. Bakteri Kültürü ve Bakterilerin Büyütülmesi

Deneysel çalışmalarda, *Acidithiobacillus ferrooxidans* (demir ve sülfür oksitleyici), *Acidithiobacillus thiooxidans* (sülfür oksitleyici) ve *Leptospirillum ferrooxidans* (demir oksitleyici) tür mezofilik bakteriler içeren MES1 kullanılmıştır (Deveci, 2001). MES1 kültürü, KTÜ laboratuvarlarında rutin olarak pirit üzerinde ve Fe(II) (200 mM) ortamında büyütülmektedir. Stok kültürlerin pirit üzerinde büyütülmesi 500 ml kapasiteli Erlenmayer flasklarda, 250 ml besiyer ortamında %2 katı (pirit) oranında gerçekleştirilmiştir. Bakteri kültürlerinin büyümesi esnasında, pH ve redoks potansiyeli izlenmekte ve yüksek redoks (>650 mV), düşük pH (~1) bakterilerin büyüdüğüne göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Büyüme tamamlandıktan sonra biyoliç ortamının %50'si, yeni büyüme ortamı ve pirit ile değiştirilmektedir. Benzer şekilde bakteriler, pH 1,7, 35°C'de 200 mM Fe(II) (100 ml) ortamında büyütülmüştür. Fe(II) oksidasyon renk değişimi (açık yeşilden, kan kırmızısına) veya titrasyon ile izlenmesi suretiyle takip edilmiştir. Biyoliç testlerinde ve bakterilerin büyütülmesinde kullanılan besiyer ortamının kompozisyonu Tablo 2.2'de görülmektedir.

Tablo 2.2. Deneylerde kullanılan besiyer ortamı

Reaktif	Konsantrasyon (g/L)
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,5
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,5
KH ₂ PO ₄	0,5
KCl	0,1

Deneylerde kullanılmak amacıyla besiyer çözeltisi 1000 ml'lik jöjede derişik stok çözelti olarak hazırlanmış ve seyreltilmek suretiyle kullanılmıştır. Stok çözeltinin pH'sı konsantre H₂SO₄ ile ~ 2'ye ayarlanmıştır. pH ve redoks potansiyeli ölçümleri, pH/redoks potansiyeli ölçer cihaz (Orion 5 Star-Thermo Electron Corporation) kullanılarak yapılmıştır (Şekil 2.7). Büyümüş bakteri ortamından örnek alınarak, mikroskop (Micros

Austria MC 300) yardımı ile bakteri sayımı yapılmıştır (Şekil 2.8). Bakteri sayımı, sayım kamarası (Thoma) ile yapılmıştır. Sayım kamarası $0,0025 \text{ mm}^2$ karelerden ve $0,01 \text{ mm}$ derinlikte tasarlanmıştır. Elde edilen görüntü sayesinde belirlenen bakteri sayımı aşağıda verilmiştir.

$$\text{Hacim} = 0,0025 \text{ mm}^2 \times 0,01 \text{ mm} = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 = 2,5 \times 10^{-8} \text{ ml}$$

$$20 \text{ bakteri (hücre)} / 2,5 \times 10^{-8} \text{ ml} = 8 \times 10^8 \text{ bakteri/ml}$$



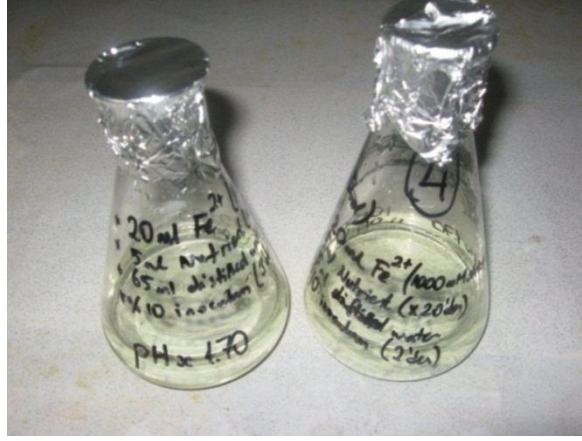
Şekil 2.7. pH ve redoks potansiyeli ölçüm aleti (Orion 5 Star-Thermo Electron Corporation)



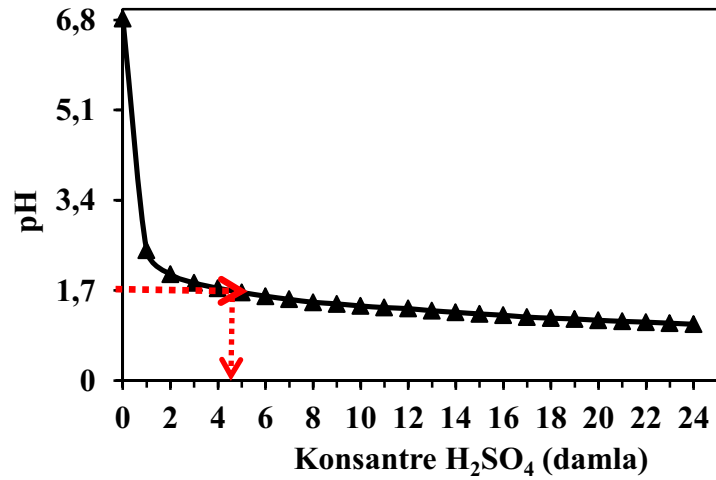
Şekil 2.8. Bakteri sayımında kullanılan mikroskop (Micros Austria MC 300)

2.2.2. Fe(II) Üzerinde Bakteri Büyütülmesi

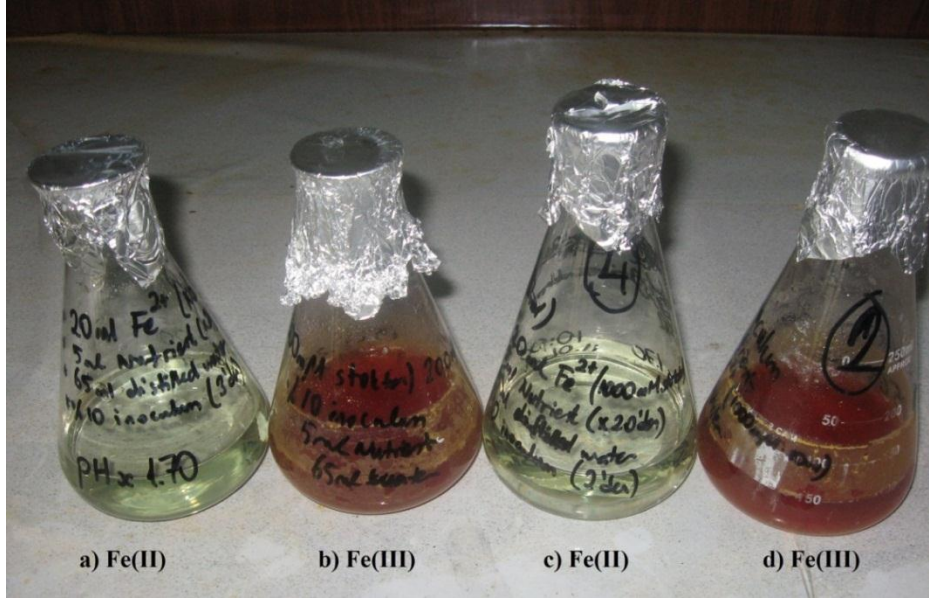
Bakteri kültürünün 250 ml'lik erlenmayer içinde 100 ml'lik 200 mM Fe(II) (Şekil 2.9) konsantrasyonlu çözeltilde büyütülmüştür. Çözeltinin pH'sı damla damla konsantre H₂SO₄ ilavesi ile 1,7'ye ayarlanmıştır (Şekil 2.10). Büyüme sırasında çözeltilerden örnekler alınarak, 1 g/L permanganat çözeltisi ile titre edilerek Fe(II) analizi yapılmıştır (Ek 1) ve E, mV (Ag/AgCl) redoks potansiyeli ölçümü kaydedilmiştir. Şekil 2.11'de bakteriler tarafından Fe(II)'nin Fe(III)'e oksitlenmesi sonucu oluşan kan kırmızımı ferrik demir rengi gösterilmiştir.



Şekil 2.9. 200 mM Fe(II) üzerinde bakteri büyümesi



Şekil 2.10. Konsantre H₂SO₄ ile pH ayarlanması



Şekil 2.11. Bakterilerin Fe (II) oksidasyonu ((a)-(c) ve (b)-(d) paralel deneyler)

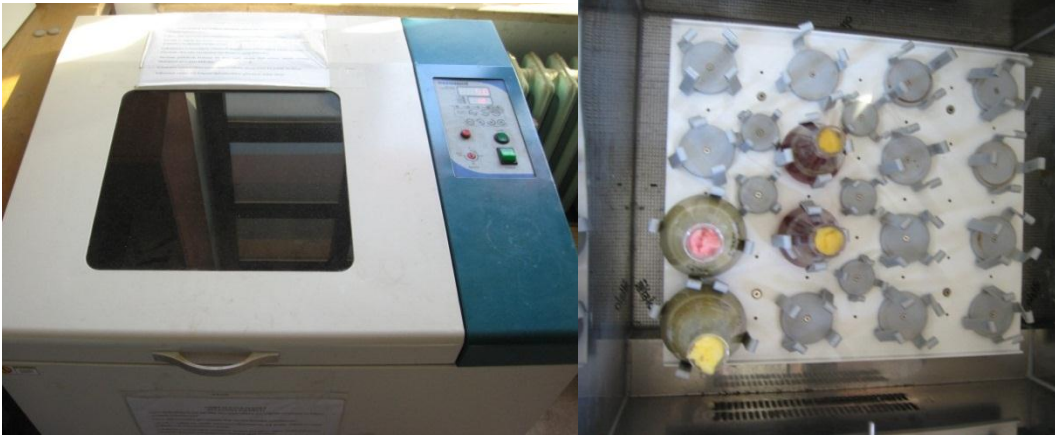
2.2.3. Pirit Üzerinde Bakteri Kültürünün Büyütülmesi

Deneysel çalışmalarda kullanılmak amacıyla MES1, %1 pirit konsantresi (1 g pirit/100 ml hacimde) üzerinde büyütülmüştür. Deneylerde kullanılan pirit konsantresi, Küre Bakır İşletmeleri'nden temin edilmiştir. Bakterilerin büyümesi, Fe(II) titrasyonu, pH ve redox potansiyel değişimiyle takip edilmiştir. Redox potansiyeli 650-680 mV (Ag/AgCl) değerlerine ulaştığında yani bir başka deyişle, yüksek Fe(III)/Fe(II) oranında, pulp hacminin yarısı boşaltılmış ve aynı hacimde besiyer ve 1 g pirit ilave edilmiştir. Bu prosedür aynı şekilde tekrar edilmiş ve bakteri kültürünün sürekli olarak aktif tutulması sağlanmıştır.

2.2.4. Biyoliç Deneyleri

Biyoliç deneyleri, 250 ml'lik Erlenmayerler içinde, %10 aş (bakteri ortamı) ve %1 katı oranında (1 g/100 ml) ADK olacak şekilde, orbital çalkalayıcıda (Şekil 2.12) 170 devir/dak.'da 35°C'de gerçekleştirilmiştir. Biyoliç deneylerinde pirit veya Fe(II) üzerine büyüyen bakteri aş olarak kullanılmıştır. Deneylerde, flaskların ağızları sünger ile kapatılmıştır. Deneyler, iki tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Deney

başlangıcında, e-atık ilave edilmeden önce çözelti ağırlığı tartılmış ve çözülden 1 ml örnek alınarak tekrar tartılmıştır. Daha sonra devre kartı ilave edilmiş ve liç işlemi başlatılmıştır. Belli aralıklarla alınan örneklere 4100 devir/dak.'da 5 dk santrifüj işlemi uygulanmıştır (Şekil 2.13). Santrifüj sonu berrak çözülden, Perkin Elmer AAnalyst 400 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre cihazı (AAS) (Şekil 2.14) yardımıyla Cu ve Fe analizleri yapılmıştır.



Şekil 2.12. Deneilerin yapıldığı orbital çalkalayıcı (Wiggen Hauser SI-100T)



Şekil 2.13. Katı/sıvı ayırımında kullanılan Nüve marka NF 400 santrifüj cihazı



Şekil 2.14. Çözeltiden metal analizlerinin yapıldığı AAS cihazı (Perkin Elmer AAnalyst 400)

Biyoliç deneylerinde Fe(II) etkisi (0-8 g/L), piritin etkisi (0-50 g/L) ve aşımın etkisi (%0-50) araştırılmıştır. Ayrıca, atık televizyon devre kartlarından bakırın biyoliçine kimyasal katkı maddelerinin etkileri de test edilmiştir. Deneylerde kullanılan karboksimetil selüloz (KMS) stok çözelti (1 g/L) olarak hazırlanmıştır. Polikarboksilat kondensat (PK) 10 ml/L olacak şekilde kullanılmıştır.

2.3. Nitrik Asit Liçi

Atık televizyon devre kartlarından (-250 μm) metallerin geri kazanımı için HNO_3 liçi yapılmıştır. Nitrik asit liçi deneyleri, sıcaklık kontrollü (± 1) su banyosunda ceketli-girdap önleyicili reaktörlerde 200 ml çözelti hacminde gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi su banyosu içerisine yerleştirilmiş multi-manyetik karıştırıcı ile 350 dev/dk. gerçekleştirilmiştir. Liç süresi (2 saat) boyunca belli aralıklarla (1.-120. dk.'larda) alınan örneklere katı/sıvı ayırımı için 4100 rpm'de 5 dk. santrifüj işlemi yapılmıştır. Deney sonunda, atık katı kısmı ayırmak için filtrasyon yapılmıştır. Filtre üzerinde kalan katı kısım 105°C 'de etüvde 6 saat kurutulmuştur. Elde edilen tüm örnekler, gerekli seyreltmelerden

sonra Vortex karıştırıcı yardımıyla karıştırılmış ve ölçümler Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre (AAS) cihazında yapılmıştır.

2.3.1. Deneysel Tasarım

Parametrelerin belli seviyelerdeki etkilerini incelemek amacıyla çeşitli deneysel tasarım modelleri mevcuttur. Box Behnken deney tasarımı, üç seviyeli faktörlerin ve ikinci seviyeden terimlerin etkilerini gözlemlemek amacıyla tercih edilen bir metottur. Bu tasarım, seviyelerin -1, 0, +1 olarak kodlandığı ve 3 seviye gerektiren tepki yüzey tasarımıdır. 0 ile kodlanan deneyler, orta seviyeleri göstermektedir. Deneylerde, HNO₃ konsantrasyonu (0,2-1 M), katı oranı (%2-10) ve sıcaklık (30-70°C), değişken parametreler olarak üç seviyeli olacak şekilde belirlenmiştir (Tablo 2.3). Deneysel tasarım ve deneysel koşullar Tablo 2.4'te sunulmuştur.

Tablo 2.3. Deneysel parametreler ve kodlu seviyeleri

Parametreler	Sembol	Kodlu seviyeler		
	Kodlu	Düşük	Orta	Yüksek
		-1	0	1
[HNO ₃], M	X ₁	0,2	0,6	1
[Katı oranı], %	X ₂	2	6	10
[Sıcaklık], °C	X ₃	30	50	70

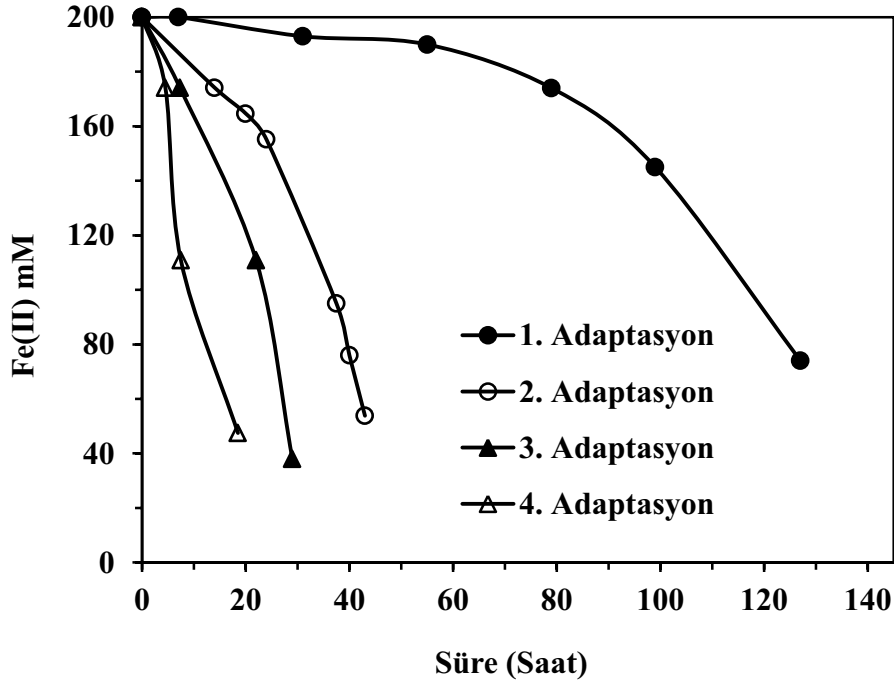
Tablo 2.4. Box-Behnken deneysel tasarımı kodlu veriler

Deney No	Parametreler		
	(X ₁) [HNO ₃], M	(X ₂) [Kati oranı], %	(X ₃) [Sıcaklık], °C
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Fe(II)'nin Bakteriyel Oksidasyonu

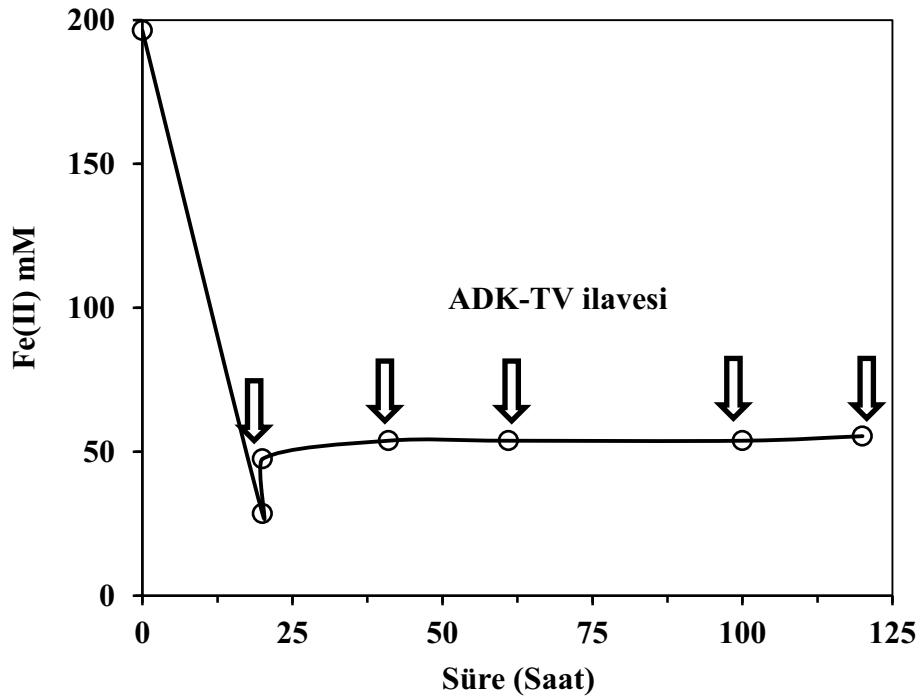
Biyoliç deneylerinde bakterilerin ferrus demiri oksitleme diğer bir deyişle kuvvetli bir oksitleyici olan ferrik demirin liç ortamında bakteriler tarafından üretilmesi hedeflenmiştir. Deneylerde MES1 kültürü kullanılmadan önce, 200 mM Fe(II) üzerinde adapte edilmiştir. Şekil 3.1'de adaptasyonun bakterilerin Fe(II) oksidasyon performansı üzerindeki etkisi sunulmuştur. Her bir adaptasyon kademesinde, ortamdaki 200 mM Fe(II)'nin yaklaşık %75-80'i oksitlendiğinde, yeni bir adaptasyon işlemi başlatılmıştır (Ek 3). Bu süreç esnasında ferrik demirin çökmesini engellemek için H₂SO₄ ile ortamın pH'sı ~1,7'ye ayarlanmıştır. Demir iyonları pH≥1,6 ve üzerinde çökme eğiliminde olduğundan (Dutrizac ve MacDonalds, 1974; Watling vd., 2010) sürekli olarak ortamın pH'sı kontrol edilmiştir. Kademeli adaptasyon işlemi ile bakterinin Fe(II) oksidasyonundaki performansı artmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. 200 mM Fe(II) üzerinde bakteri adaptasyonu

Şekil 3.1.'de görüldüğü gibi, 1. büyütme evresinde ferrus demir yaklaşık 130 saatte ferrik demire oksitlenirken, kademeli adaptasyon ile 4. büyütme evresinde ise ferrus demirin %80'i yaklaşık 20 saatte oksitlenmektedir. Ferrus demirin ferrik demire oksitlenme hızındaki bu artış, adaptasyon sonucu Fe(III) toleransının artırılması ve ortamda daha fazla miktarda aktif bakteri bulunmasıyla açıklanabilir.

ADK-TV'lerin (ve çözülmüş metallerin) etkisini görmek için, 200 mM Fe(II) üzerinde büyütülen bakteri ortamına kademeli olarak 1 g ADK-TV ilave edilerek bakterilerin Fe(II)'yi oksitlemesi izlenmiştir. Şekil 3.2'de görüldüğü gibi, ADK-TV varlığında, Fe(II)'nin hızlı bir şekilde oksitlendiği görülmektedir (Ek 3).

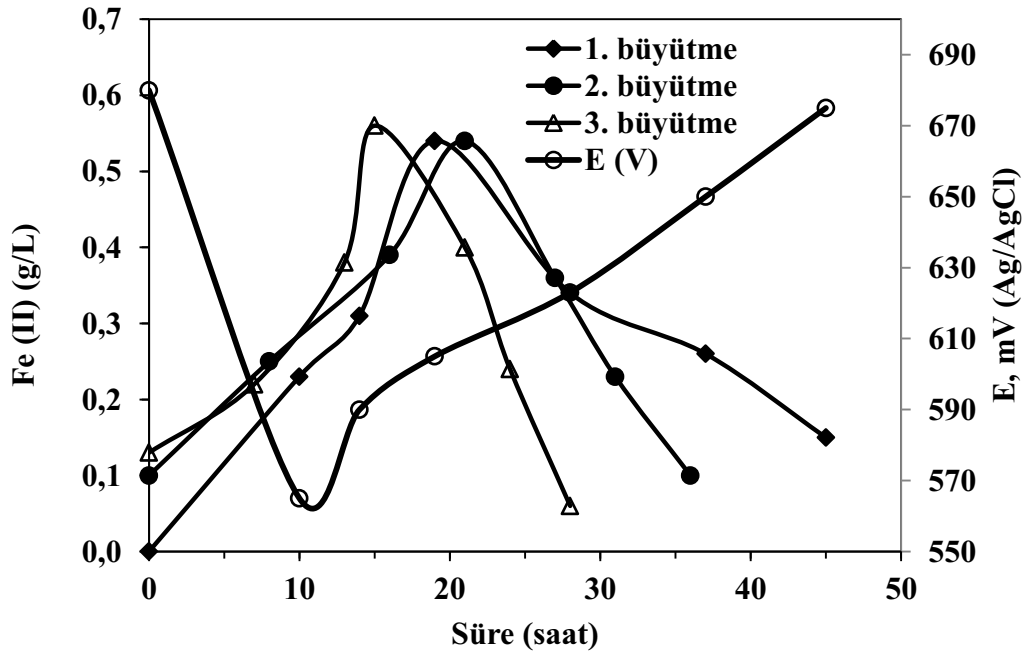


Şekil 3.2. ADK-TV varlığında Fe(II) oksidasyonu (200 mM Fe(II), pH 1,7, 35°C, %1 ADK-TV).

3.2. Pirit Üzerinde Bakterilerin Büyütülmesi

Şekil 3.3'te bakterilerin pirit (%1) üzerine kademeli olarak büyütülmesinde, ortamdaki Fe(II) konsantrasyonunun değişimi sunulmuştur. Zaman içinde, bakteriler ortamdaki ferrus demiri, ferrik demire oksitleyerek, ortamdaki ferrus demir konsantrasyonunun azaldığı gözlemlenmiştir. Fe(II) konsantrasyonundaki değişim, redoks

potansiyelinin gelişimi ile uyumludur. Fe(II) konsantrasyonu azaldıkça redoks potansiyelinin (Fe(III)/Fe(II) oranının) artışın bir göstergesi olarak arttığı gözlemlenmiştir. Ardışık büyütme sonrasında bakterilerin piriti oksitleme ve bakterilerin adaptasyon hızında artmıştır. Üçüncü oksidasyon hızı birinciye göre daha hızlıdır. Ortamdaki ferrik demir konsantrasyonu artışına abğlı olarak ferrus demir konsantrasyonu azalmıştır. Benzer şekilde, üçüncü kademe büyütmeyle ait ortamın redoks potansiyeli (Şekil 3.3) de, ilk başlarda azalma göstermiştir ancak zaman içinde bakteri performansı ile ortamın E, mV(Ag/AgCl) değerinde artış göstermiştir.



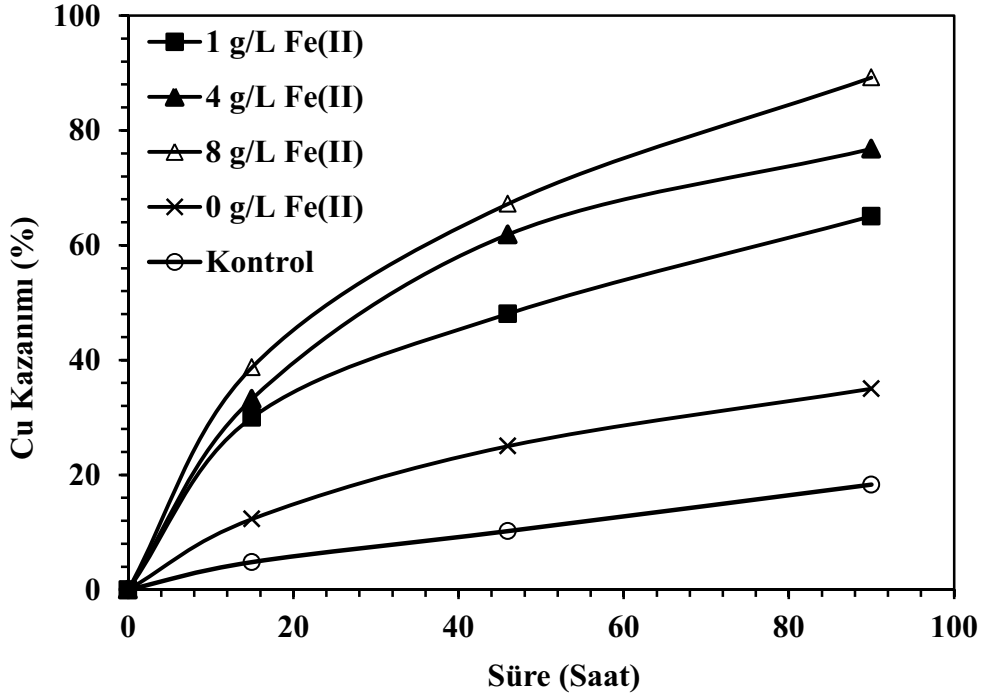
Şekil 3.3. Bakterinin pirit üzerinde büyümesi (FeS₂:%1 (1 g/100 mL))

3.3. Atık Televizyon Devre Kartlarının (ADK-TV) Biyoliçi

3.3.1. Fe(II) Konsantrasyonunun Etkisi

Bakteriler yaşamsal faaliyetleri için gerekli olan enerjiyi, ferrus demirin ferrik demire oksitlenmesi sonucu açığa çıkan enerjiden sağlarlar. Asidofilik bakterilerin biyoliç işlemlerindeki asıl görevi Fe(II)'yi Fe(III)'e oksitleyerek liç reaktifini yerinde üretmeleridir

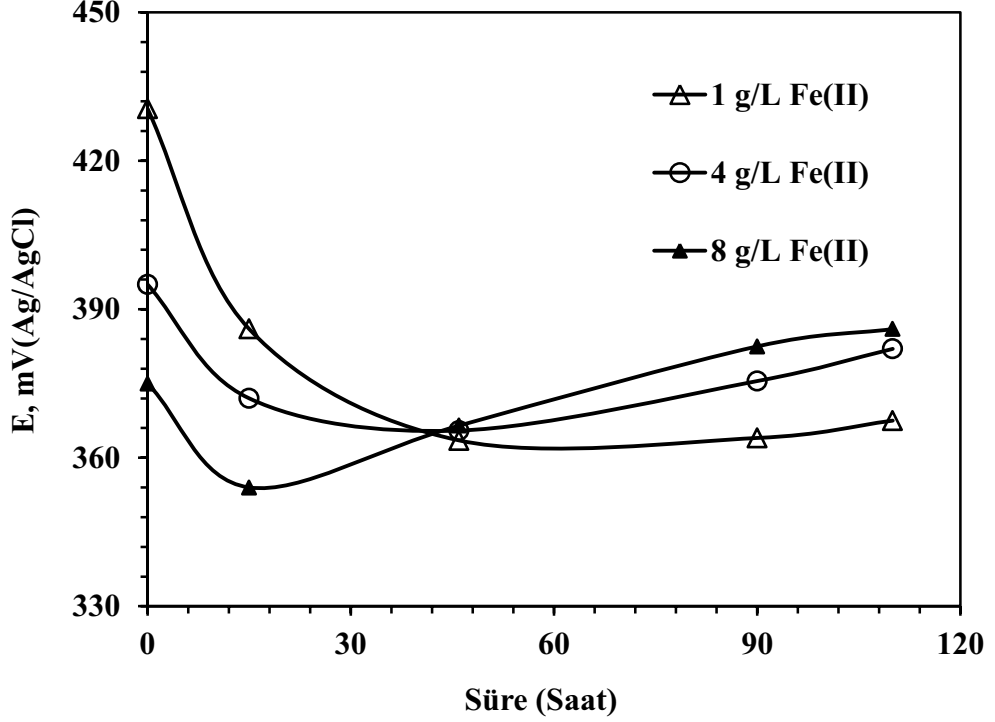
(Rossi, 1990). Yapılan ön testlerde ADK-TV'lerin demir içeriğinin ve başlangıçta çözünmüş demir konsantrasyonunun oldukça düşük olması (%0,04 Fe) sebebiyle bakır çözünme hızının daha yavaş olduğu gözlemlenmiştir. Bundan dolayı ortama farklı konsantrasyonlarda Fe(II) ilave edilerek, bakır kazanımına olan etkisi incelenmiştir. Ortama Fe(II) ilave edilmediği zaman (kontrol testi), bakır kazanımı yaklaşık %35 ile sınırlı kalırken, 1 g/L Fe(II) ilave edildiğinde bakır kazanımı yaklaşık 2 katına çıkmıştır (Ek 3). Öyle ki, Fe(II) konsantrasyonu 8 g/L'ye çıkarıldığında biyoliç süresi sonunda ~ %90 Cu kazanımına ulaşılmıştır (Şekil 3.4). Bu sonuçlar başlangıç Fe konsantrasyonunun önemini göstermektedir.



Şekil 3.4. Atık TV kartlarından bakırın biyoliçine Fe(II) etkisi (Aşı: %10, ADK-TV:%1).

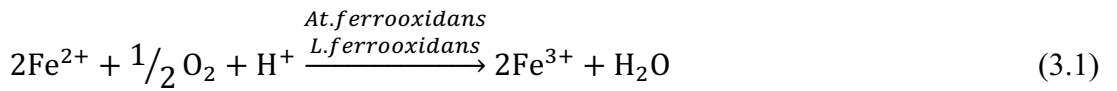
Biyoliç sistemlerinde Fe(III)/Fe(II) oranı ortamın redoks potansiyelini belirler. Başlangıçta aşı ile gelen Fe(III)'den dolayı 370-430 mV olan redoks potansiyeli (Fe(III)/Fe(II)) 24 saat sonra düşüş göstermiştir. Ancak, liç süresi boyunca, ferrus demir, bakteriler tarafından ferrik demir'e oksitlenerek, ortamdaki ferrik demir konsantrasyonu

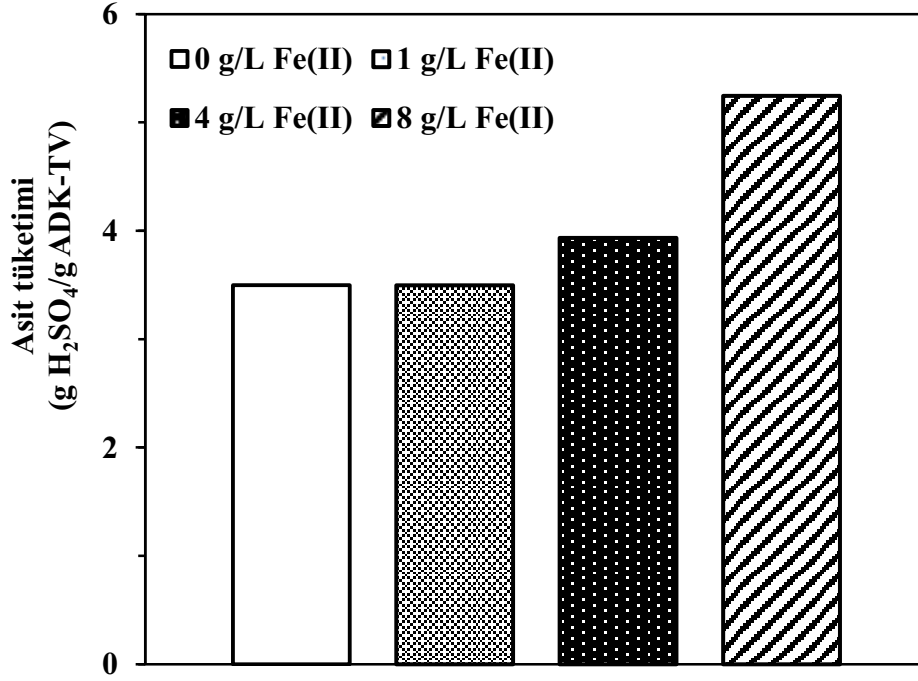
artmıştır. Ortamdaki Fe(III)/Fe(II) oranı artışına bağlı olarak ta, E (Ag/AgCl) değerinde artma eğilimindedir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Farklı Fe(II) konsantrasyonlarına bağlı redoks potansiyeli değişimi (ADK-TV:%1(1 g/100 mL); Aşısı: %10)

Fe(II)'nin oksidasyonu asit tüketen bir tepkime olduğundan (Eşitlik 3.1), pH yükselme eğilimindedir. Demir, yüksek pH'larda ($\text{pH} \geq 1,6$) çökmeye başladığından (Watling, 2010), biyoliç deneyleri boyunca ortamın pH'sı sülfürik asit ile pH 1,7'de kontrol edilmiştir. Şekil 3.6'da görüldüğü gibi, Fe(II) konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak asit tüketiminde bir artış gözlenmiştir. İlave edilen Fe(II) konsantrasyonu 1 g/L'den 8 g/L'ye çıkarıldığında asit tüketimi ~ 1,5 kat artmıştır.

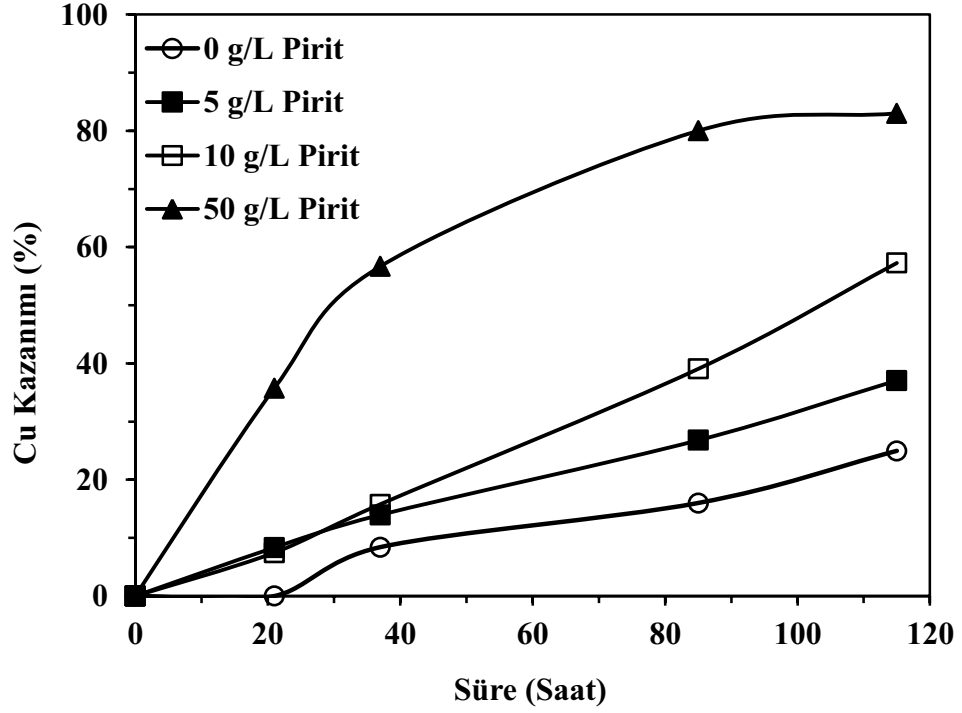




Şekil 3.6. Fe(II) ilavesine bağlı asit tüketimi

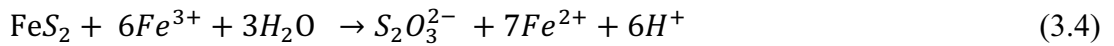
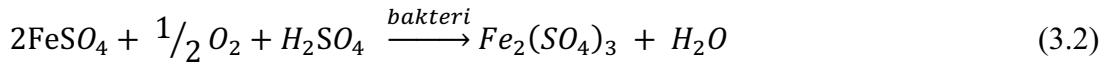
3.3.2. Pirit İlavesinin Etkisi

ADK-TV'nin demir içeriği düşük ve biyoliç sistemlerinde asit tüketen reaksiyonlar olduğundan ortama demir ve sülfür kaynağı olarak pirit ilave edilmiştir. Şekil 3.7'de görüldüğü gibi, ortama pirit ilave edilmeden liç süresi (115 saat) sonunda bakırın sadece %25'i çözeltilmeye alınabilmiştir. Ortama pirit ilavesi, biyoliç işlemini olumlu yönde etkilemiş, bakır çözünme hızı ve verimi artmıştır (Ek 3.). Piritin olumlu etkisi pirit konsantrasyonu arttıkça devam etmiştir. Ortama 5 g/L pirit ilave edildiğinde biyoliç süresi sonunda bakır kazanma verimi %25'ten %39'a çıkmıştır. En yüksek pirit konsantrasyonunda (50 g/L), bakır çözünme hızında önemli bir artış gözlemlenmiş; ilk 38 saatte bakırın %57'i çözülmüştür. Biyoliç süresi sonunda ise %84 bakır kazanımına ulaşılmıştır.



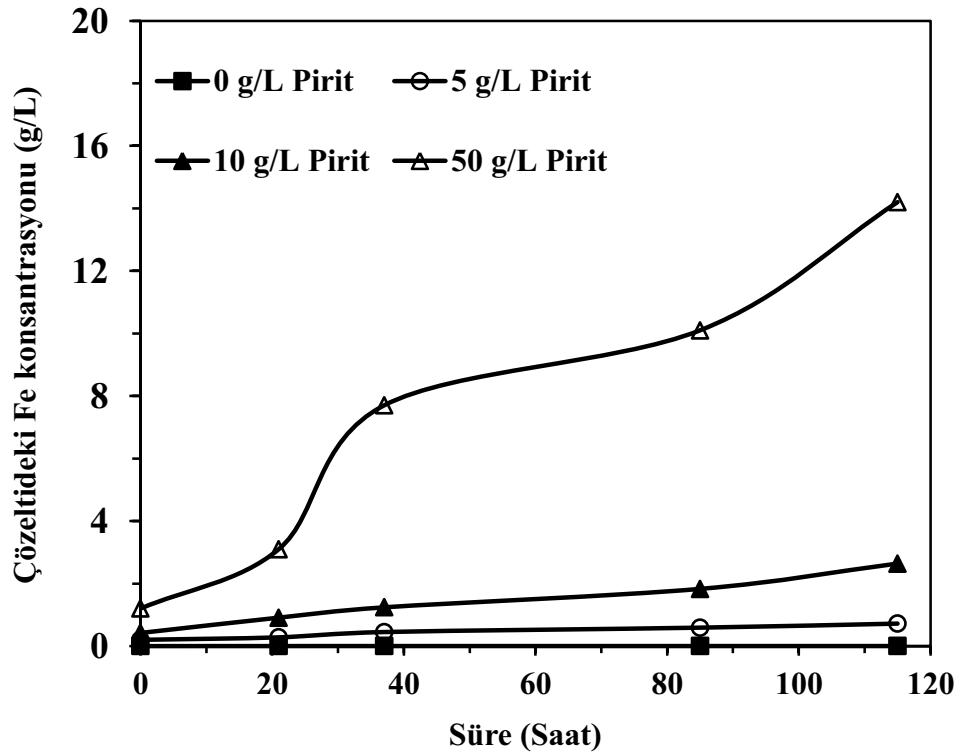
Şekil 3.7. Pirit konsantrasyonunun bakır kazanımına etkisi (Aşısı: %10, ADK-TV: %1 (1 g/100 mL))

Bakteriler tarafından yerinde üretilen Fe(III) (Eşitlik 3.2), bakır ile tepkimeye girerek (Eşitlik 3.3) çözünmesini sağlamaktadır. Tepkime sonucunda oluşan ferrus demir (Eşitlik 3.2), bakteriler tarafından sürekli olarak ferrik demire oksitlenmektedir. Ferrik demir ortamdaki pirit ile de reaksiyona girer (Eşitlik 3.4) ve piritin çözünmesi ile birlikte ortamdaki demir konsantrasyonu artar.

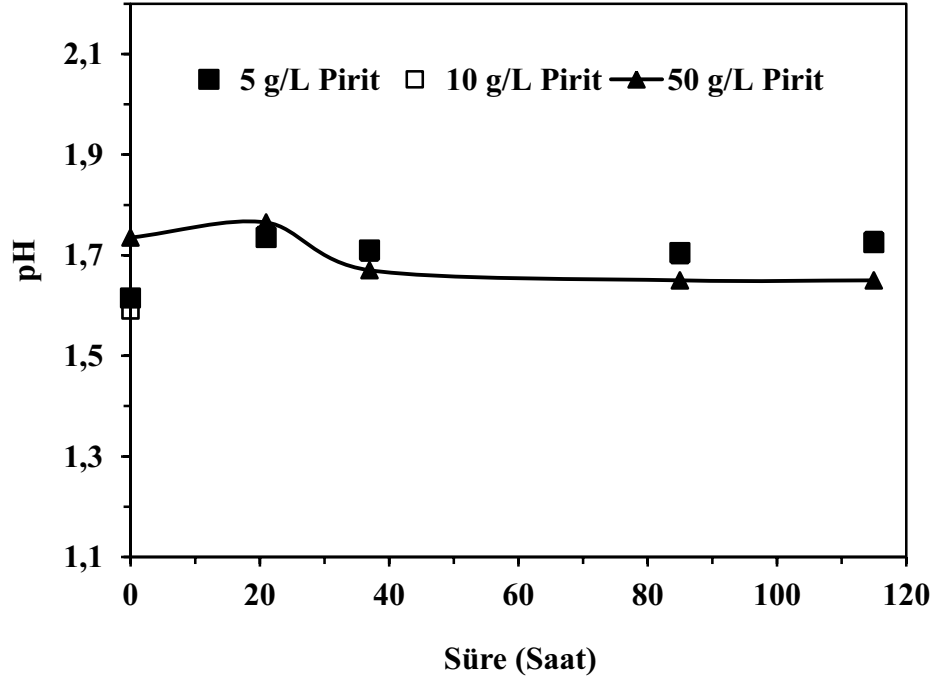


Bu deneylerde, ilave pirit konsantrasyonu ile, ortamda fazladan çözünmüş demir sağlanmış olmaktadır. Böylece, ortamda bakteriler tarafından daha yüksek oranda Fe(III) üretilmesine olanak sağlanmaktadır. Pirit ilavesi ayrıca daha fazla enerji sağlamakta ve

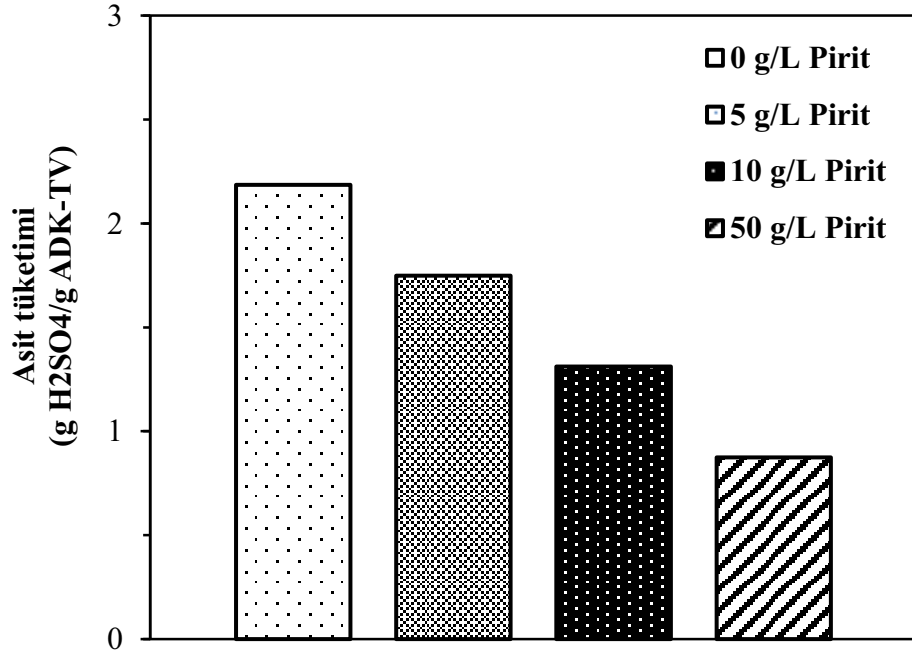
bunun sonucu olarak daha yüksek bakteri popülasyonu elde edilmektedir (Olson, 1991) Yüksek bakteri popülasyonu ferrik demirin ortamda daha hızlı üretilmesine olanak sağlamaktadır. Şekil 3.8’de farklı pirit konsantrasyonlarına bağlı olarak demirin çözünmesi verilmiştir. Pirit ilavesinin yapılmadığı deneylerde, çözünmüş demir konsantrasyonu oldukça düşüktür (1,9 g/L Fe). Ancak, pirit ilavesi ile başlangıç demir konsantrasyonları artmıştır. Bu da bakırın daha hızlı çözünmesini sağlamıştır. Pirit konsantrasyonu 5 g/L’den 50 g/L’ye artırıldığında, çözeltideki demir konsantrasyonunda, 0,72 g/L’den 14,2 g/L’ye çıkmıştır.



Şekil 3.8. Farklı pirit konsantrasyonlarında demirin çözünmesi (ADK-TV:%1; Aşı:%10)



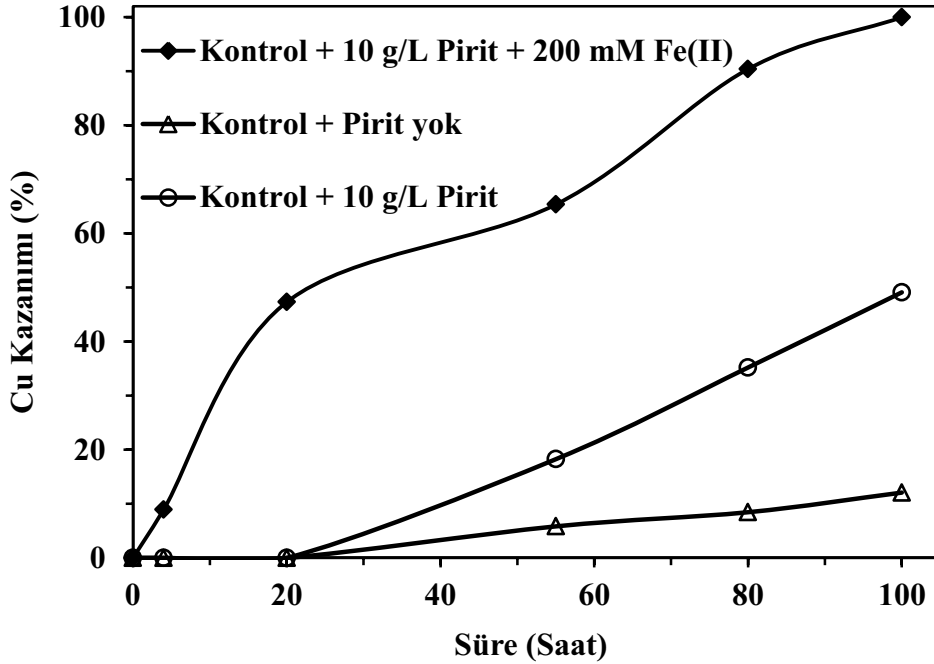
Şekil 3.9. Pirit konsantrasyonu ile pH'nın değişimi



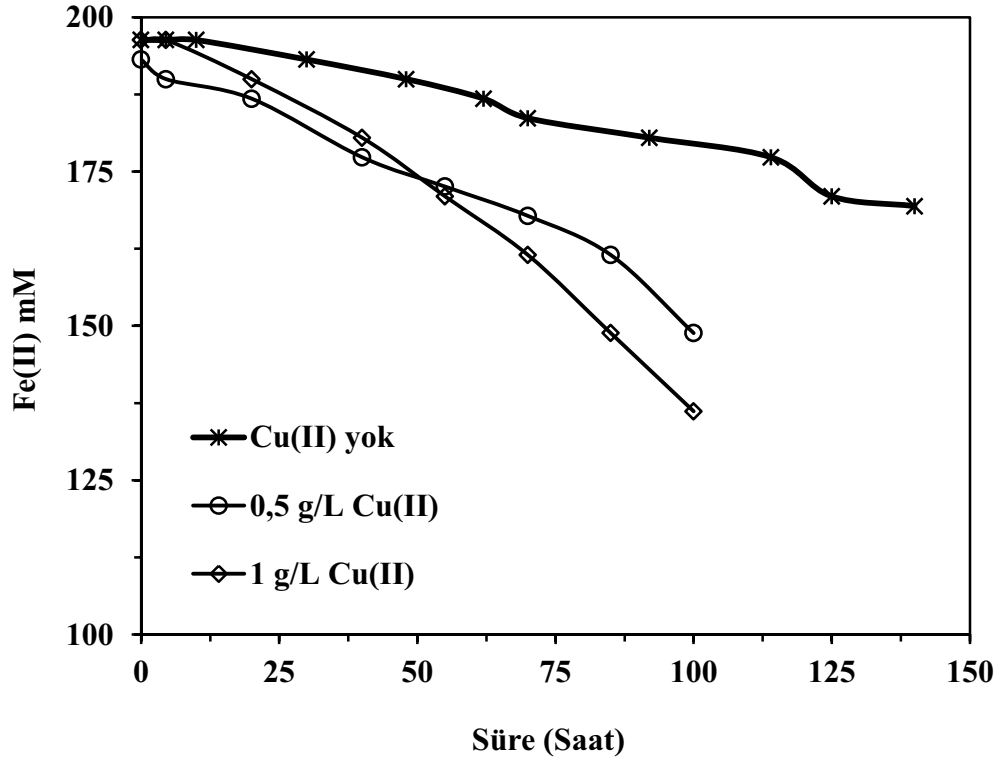
Şekil 3.10. Pirit konsantrasyonunun asit tüketimine etkisi (ADK-TV: %1; Aşı: %10)

Piritin oksitlenmesi asit üreten bir tepkime olduğundan (Eşitlik 3.5), biyoliç sisteminin pH'sı düşme eğilimindedir (Şekil 3.9). Şekil 3.10'da, pirit konsantrasyonu'nun asit tüketimine etkisi sunulmuştur. Görüldüğü gibi, ortamda pirit olmadığında asit tüketimi 2,2 g H₂SO₄/g ADK-TV'dir. Pirit konsantrasyonu 50 g/L'ye çıkarıldığında asit tüketimi yaklaşık %62 oranında azaltılarak, 2,2 g'dan 0,85 g'a indirilmiştir. Böylece, liç işlemi etkin ve ekonomik olmaktadır.

Bakteri ve piritin, bakır çözünmesine katkısını değerlendirmek için kontrol testleri yapılmıştır. Ortamda bakteri ve pirit bulunmadığı kontrol deneylerinde bakırın sadece %10'u çözülmüştür. Sınırlı olsa da bu çözünme, ortama havadan transfer olan oksijenin etkisine bağlanabilir. Kontrol testlerinde piritin, bakırın çözünmesini olumlu yönde etkilediği bulunmuştur. Kontrol ortamında 10 g/L FeS₂ ilavesi ile %50 Cu kazanımına ulaşılırken, 10 g/L pirit ve 200 mM Fe(II) ilave edilen deneylerde bakır kazanımı % 99,95'e ulaşmıştır (Şekil 3.11).

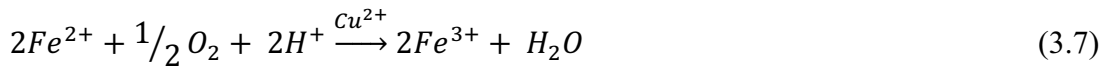
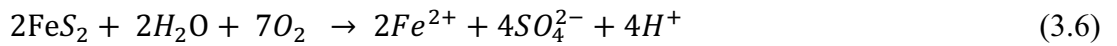


Şekil 3.11. Kontrol ortamında pirit ve Fe(II)'nin bakır çözünmesine etkisi



Şekil 3.12. Kontrol ortamında ferrus demirin oksidasyonuna bakırın etkisi

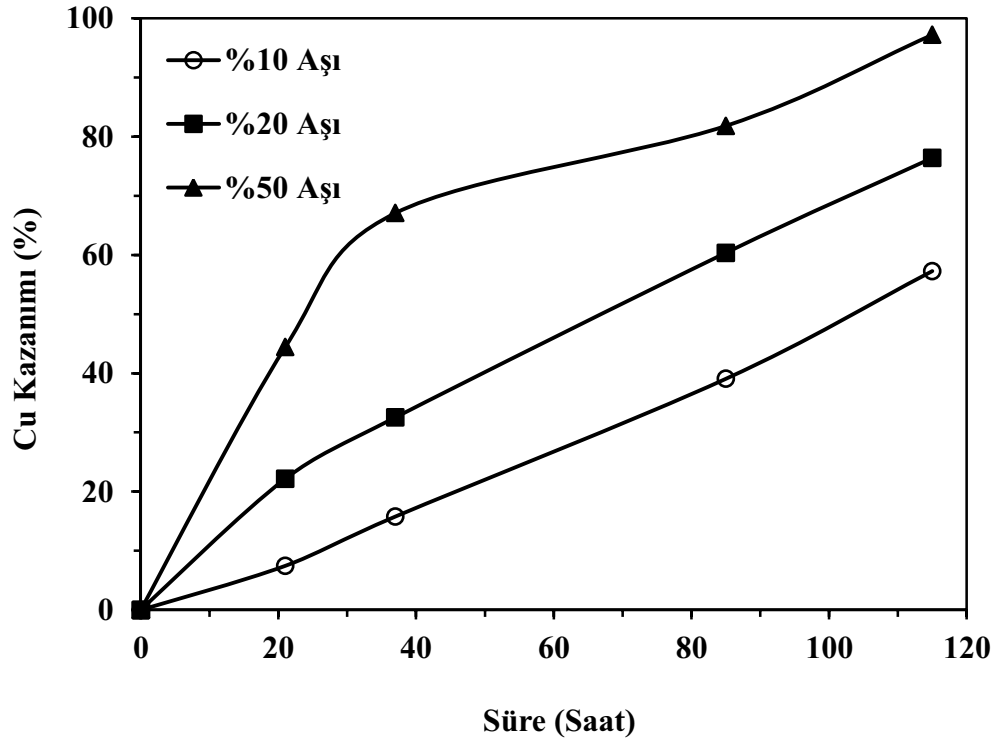
Piritin olumlu etkisi, ortamdaki başlangıç demir konsantrasyonunun artması ile açıklanabilir (Eşitlik 3.6). Bu bağlamda bakterilerin yokluğunda (yavaş olmakla beraber) Fe(II) kimyasal olarak oksijen ile ferrik demire oksitlenir. Ortamdaki Cu^{2+} iyonları Fe(II)'nin oksitlenmesini hızlandırır (Eşitlik 3.7) (Şekil 3.12).



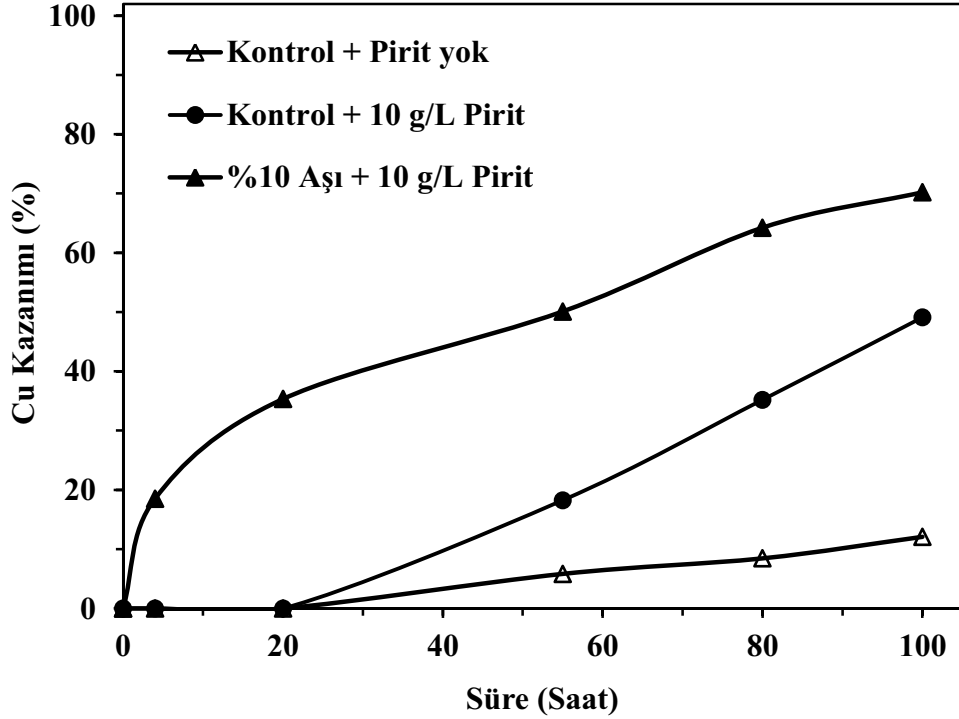
Bunun dışında piritin varlığında galvanik etkileşimlerde bakırın çözünmesine katkı sağlamış olabilir. Çünkü pirit varlığında, $CuFeS_2$ ve ZnS gibi daha aktif minerallerin daha hızlı çözüldüğü bilinmektedir (Mayne, 2006; Majuste vd., 2010).

3.3.3. Aşı Oranının Etkisi

Biyoliç işlemlerinde aşı oranı biyoliç hızını etkileyen en önemli faktörlerden biridir (Xu vd., 2010, Ilyas vd., 2010). Çünkü başlangıçta aktif bakteri sayısı aşı oranı arttıkça artar. Bu çalışmada da aşı oranının (%10-50 hacimce) bakır kazanımına etkisi araştırılmıştır (Şekil 3.13). Şekil 3.11'den görüldüğü gibi aşı oranı arttıkça özellikle başlangıç biyoliç hızı önemli ölçüde artmıştır (Ek 3). %10 aşı oranında, ilk 37 saatte bakır liç verimi %15 iken, %50 katı oranında %67 olarak gerçekleşmiştir. Takip eden sürelerde bakır çözünme hızı yavaşlamakla birlikte %50 aşı oranında 115 saat sonunda %99 bakır liç verimlerine ulaşılmıştır.



Şekil 3.13. Pirit varlığında aşı oranının bakır kazanımına etkisi (FeS₂: 10 g/L, ADK-TV: %1)

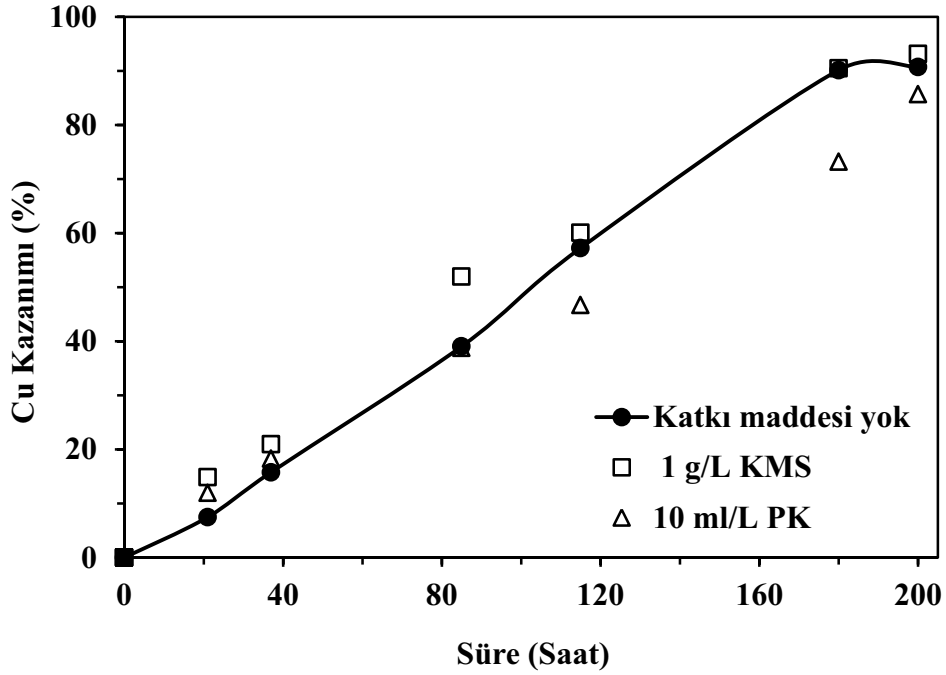


Şekil 3.14. Aşı oranının biyoliç işlemine etkisi (Kontrol: bakteri yok; ADK-TV: %1)

Aşı oranının olumlu etkisi, başlangıçta bakteri sayısının aşı oranı ile artması ve bunun sonucu olarak ortamda ferrik demirin daha hızlı üretilmesi ile açıklanabilir (Şekil 3.14). Buna ilaveten aşı oranının artışı ile artan başlangıç demir konsantrasyonunun da biyoliç işlemine olumlu katkı sağladığı düşünülmektedir.

3.3.4. Katkı Madde Etkisi

Öğütülmüş atık baskılı devre kartları zor ıslanma eğilimindedirler. Islanabilirliğini artırmak için bazı uygulamalarda kimyasal dağıtıcı ilave edildiği bilinmektedir. Biyoliç deneylerinde, karboksimetil selüloz (KMS) (carboxymethyl cellulose, CMC) ve polikarboksilat bazlı ticari bir reaktifin (PK) metal kazanımına etkisi araştırılmıştır. KMS ve PK, bakırla kompleks oluşturma eğilimindedirler (Feng ve Deventer, 2011; Bas, 2012). Her iki kimyasal ilavesinin bakır kazanımına önemli bir etkisi gözlemlenmemiştir (Şekil 3.15) (Ek 3.).

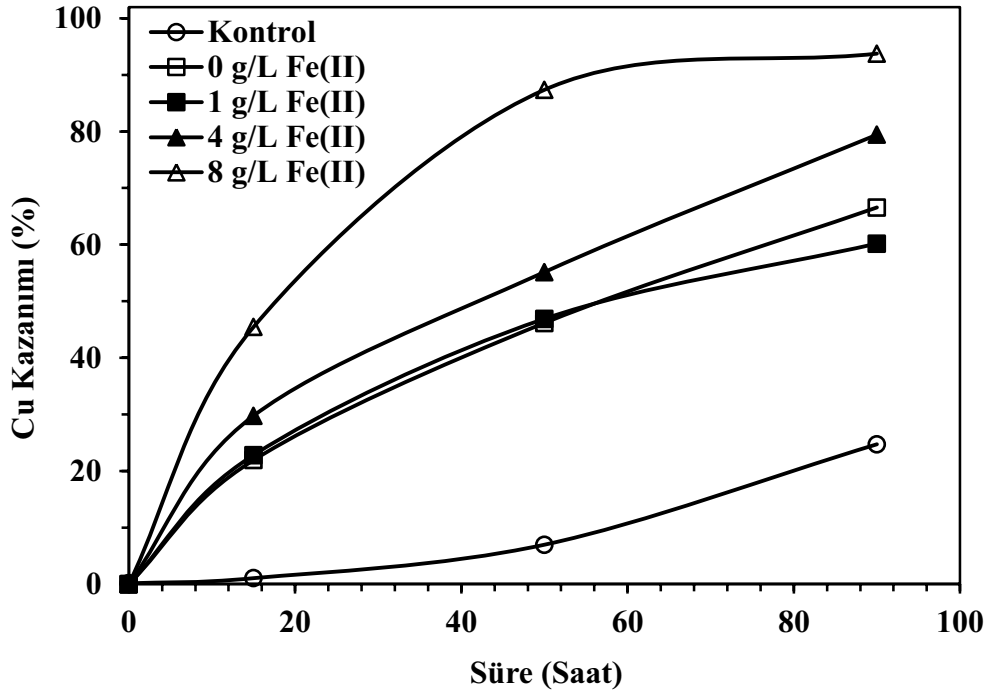


Şekil 3.15. Katkı madde ilavesinin bakır biyoliçine etkisi (% 10 Aş)ı

3.4. Atık Bilgisayar Devre Kartlarının (ADK-PC) Biyoliçi

3.4.1. Fe(II) Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç demir konsantrasyonu yetersiz olduğundan ADK-PC'lerin biyoliçinde başlangıçta farklı konsantrasyonlarda Fe(II) ilave edilmiştir (Şekil 3.16). İlave edilen Fe(II) konsantrasyonu 1 g/L'den 8 g/L'ye çıkarıldığında, bakır kazanımı ~ %40 oranında artmıştır (Ek 4.). Bakır kazanımındaki bu artış, bakteriler için besin kaynağı olan Fe(II)'nin ortamda fazla olmasıyla beraber bakteri performansının ve üretilen ferrik demir miktarının artmasına bağlanabilir (Xiang vd., 2010; Zhu vd., 2011). Bu sonuçlardan görüldüğü gibi, e-atıkların biyoliçinde Fe(II) miktarı oldukça önemli bir parametredir. Yapılan kontrol (bakteri yok) deneyinde, %22 Cu kazanımına ulaşılmıştır.



Şekil 3.16. Fe(II) konsantrasyonunun Cu kazanımına etkisi (ADK-PC:%1; Aşı: %10)

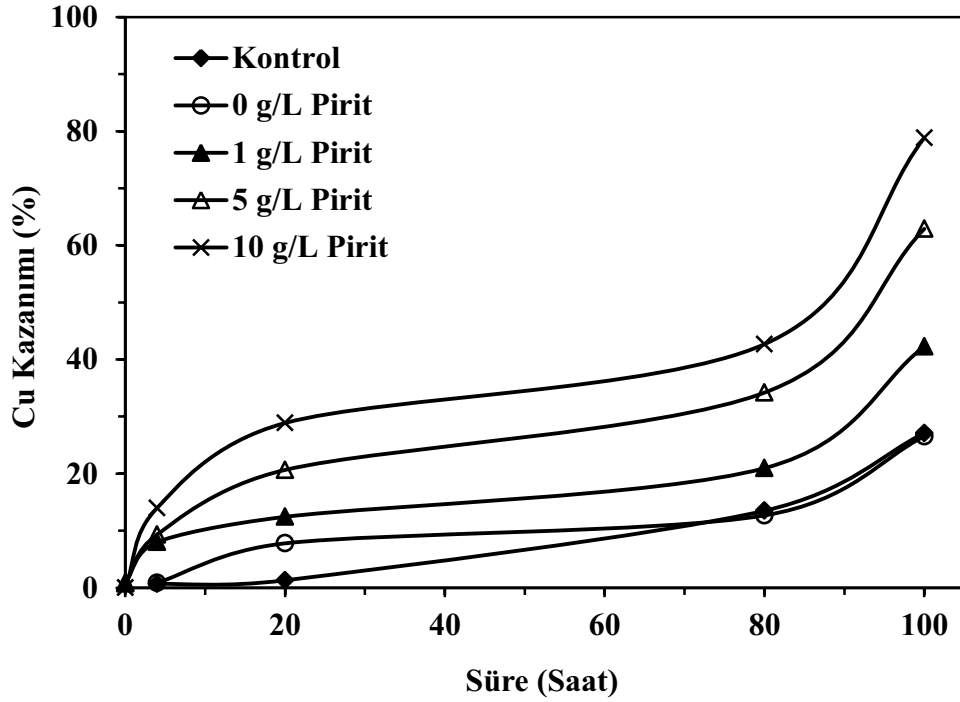
Biyoliç deneylerinde, ortamın pH'sı artma eğilimindedir. Yüksek pH'larda demirin çökmesini engellemek amacıyla, ortamın pH'sı sülfürik asitle kontrol edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, Fe(II) konsantrasyonu arttıkça asit tüketimide (2,6 g H₂SO₄/g ADK-TV'den 3,9 g H₂SO₄/g ADK-TV'ye) artmıştır.

Lewis vd., (2011), ince öğütülmüş atık metal hurdalardan bakırın biyoliçinde ilave ferrus konsantrasyonunun (0-15 g/L) etkisini araştırmışlardır. Demir ilavesi 0 g/L'den 1 g/L'ye artırıldığında, 22. saat itibariyle bakır kazanımı %12'den %50'ye artmıştır. 100 saat sonunda 9 g/L demir konsantrasyonunda %98 Cu kazanımına ulaşmışlardır. Benzer bir çalışmada (Xiang vd., 2010), baskılı devre kartlarının biyoliçinde Fe(II) ilavesine çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar doğrultusunda, demir ilave edilmeyen deneylerde 16 gün sonunda ~ %12 bakır kazanımına ulaşmışlardır. Ancak, ilave ferrus demir konsantrasyonu arttıkça bakırın biyoliçinde artmıştır. Öyle ki, 6 g/L Fe(II) ilavesinde 10. gün sonunda bakır kazanımı %72'lere ulaşmıştır.

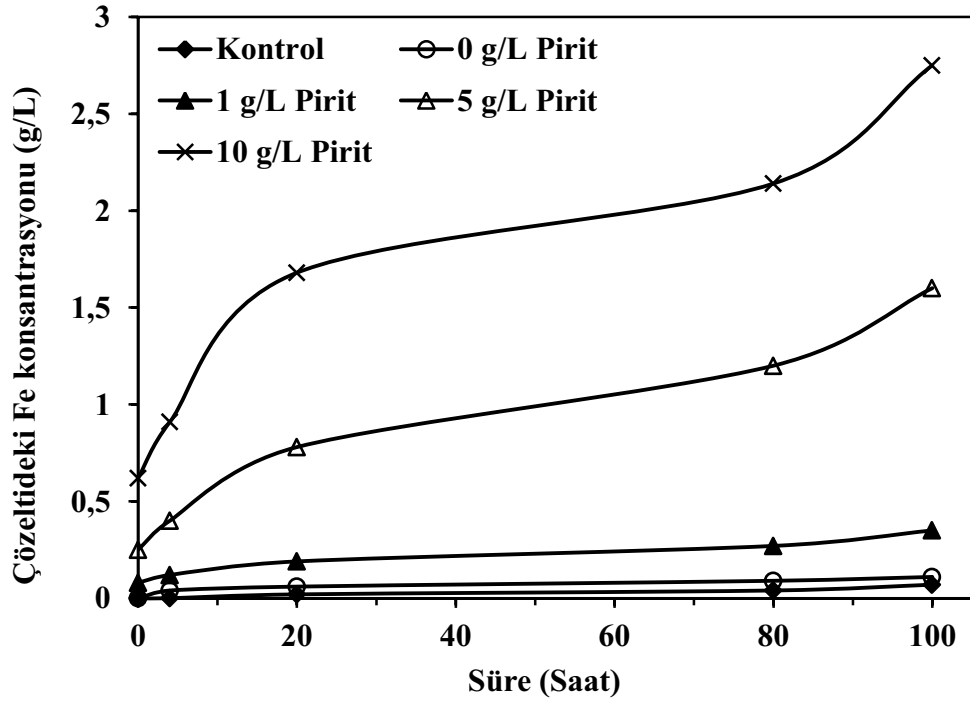
3.4.2. Pirit İlavesinin Etkisi

Atık televizyon devre kartlarında olduğu gibi, ADK-PC'lerin biyoliçinde de pirit ilavesi araştırılmıştır. Biyoliç deneylerinde pirit ilavesiyle demirin yüksek pH'larda hidroksit olarak çökmesinin önüne geçmek hedeflenmiştir. Bu deneylerde, atık bilgisayar devre kartlarından (ADK-PC) bakırın biyoliçine farklı konsantrasyonlarda pirit ilavesinin etkisi araştırılmıştır. Şekil 3.17'de görüldüğü gibi, başlangıçta ilave edilen pirit konsantrasyonundaki (1-10 g/L) artış, bakır kazanımınıda artırmıştır (Ek 4.). Liç süresi sonunda (100 saat), pirit yok iken bakırın yaklaşık %20'si liç edilirken, 10 g/L pirit ilavesiyle %80 Cu kazanımına ulaşılmıştır.

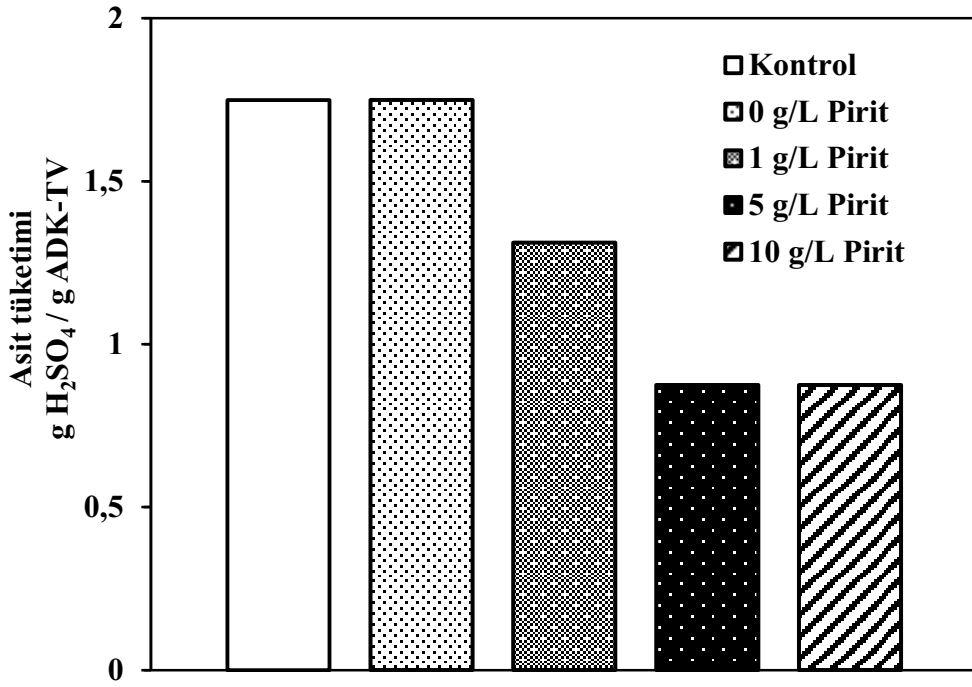
İlave edilen pirit konsantresi ile, ortamdaki demir miktarıda artmıştır (Şekil 3.18). Bu da, bakteriler için daha fazla enerji kaynağı demektir. Ortamda ne kadar fazla demir var ise, bakterilerin ferrus demiri oksitleme performansıda o derece hızlıdır.



Şekil 3.17. Pirit ilavesinin bakır kazanımına etkisi (ADK-PC: % 1; Aş: % 10)



Şekil 3.18. Pirit ilavesine bağlı demir kazanımları (ADK-PC: % 1; Aşı: %10)

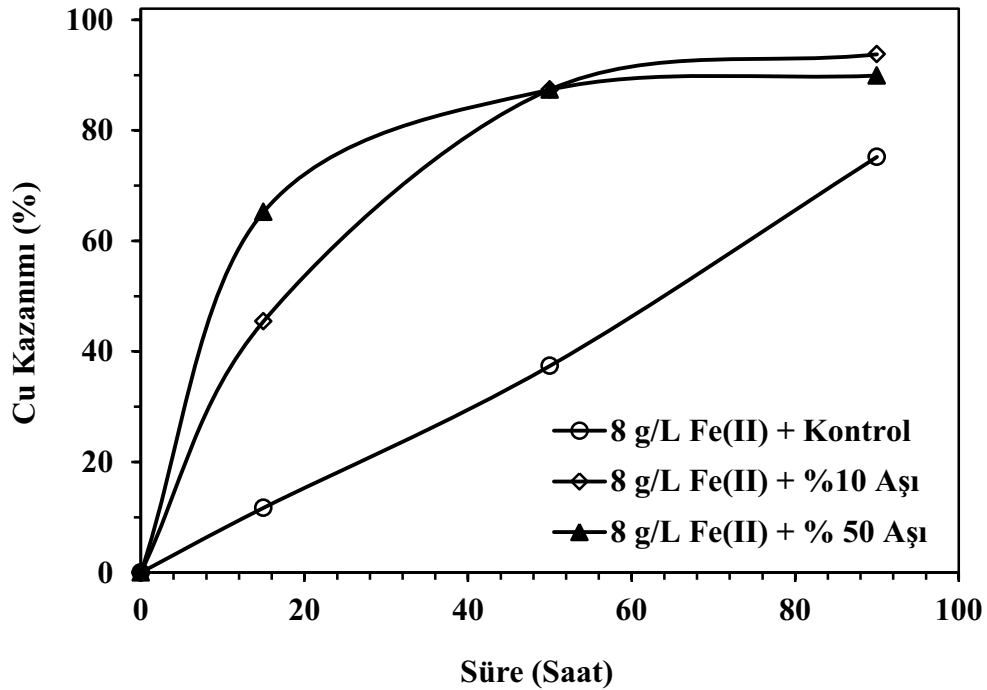


Şekil 3.19. Pirit ilavesine bağlı asit tüketimleri (ADK-PC: 1 g, Aşı: % 10)

Pirit ilave edilen testlerde asit tüketiminin önemli ölçüde azaldığı görülmüştür (Şekil 3.19). Liç ortamının pH'sının düşme eğiliminde olduğu gözlemlenmiştir. Pirit konsantrasyonu arttıkça, ilave edilen asit miktarı azalmıştır. Öyle ki, pirit konsantrasyonu 1 g/L'den 10 g/L'ye çıkarıldığında, asit tüketimi 2 kat azalmıştır.

3.4.3. Aşı (Inoculum) Oranının Etkisi

Atık bilgisayar devre kartlarından bakırın biyoliçinde de aşı konsantrasyonu etkisi araştırılmıştır (Şekil 3.20). Aşı oranı arttıkça başlangıç biyoliç hızının arttığı gözlemlenmiştir (Ek 4.). İlk 12 saatte %10 aşı oranında bakır liç verimi %40 iken, %50 aşı oranında %65'e çıkmıştır. Biyoliç süresi sonunda (90 saat) heriki aşı oranında %91 Cu kazanımına ulaşılmıştır. Kontrol deneylerinde bakırın önemli miktarda çözündüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 3.20. ADK-PC biyoliçinde aşı oranının etkisi (ADK-PC: 1 g)

Xu vd. (2010) yaptıkları bir çalışmada, baskılı devre kartlarından bakırın biyoliçinde aşı oranı'nın (%0-100) oranının etkisine çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar doğrultusunda, 24 saat sonunda kontrol deneyinde (%0 aşı), %22 Cu kazanımına

ulaşırlarken, %60 aşı oranında ise %82 bakır kazanımına ulaşımlardır. Maksimum aşı oranında liç süresi sonunda (120 saat) %99 Cu kazanımına ulaşımlardır.

3.5. Atık Televizyon Devre Kartlarının (ADK-TV) Nitrik Asit Liçi

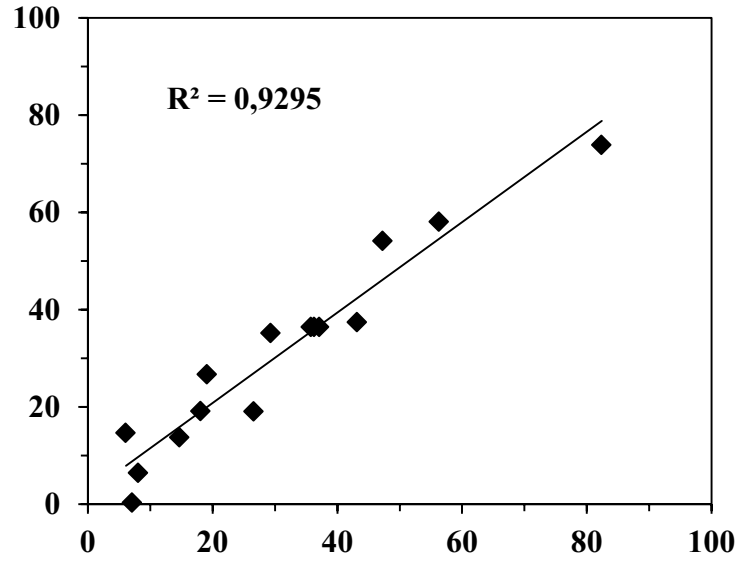
Biyoliçe alternatif olarak atık televizyon devre kartlarının (ADK-TV) nitrik asit ile kimyasal liçi de araştırılmıştır. Tablo 3.1’de HNO₃ liçi ile ADK-TV’lerden liç süresi süresi sonunda (1-120 dk.) bakır (%) kazanımlı sonuçları verilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, 2. deneyde 120 dk. sonunda %82,4 Cu kazanımına ulaşılmıştır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi, maksimum HNO₃ konsantrasyonu ve düşük katı oranlarında daha yüksek bakır kazanımlarına ulaşılmıştır.

Tablo 3.1. Nitrik asit liçi ile %Cu kazanımları

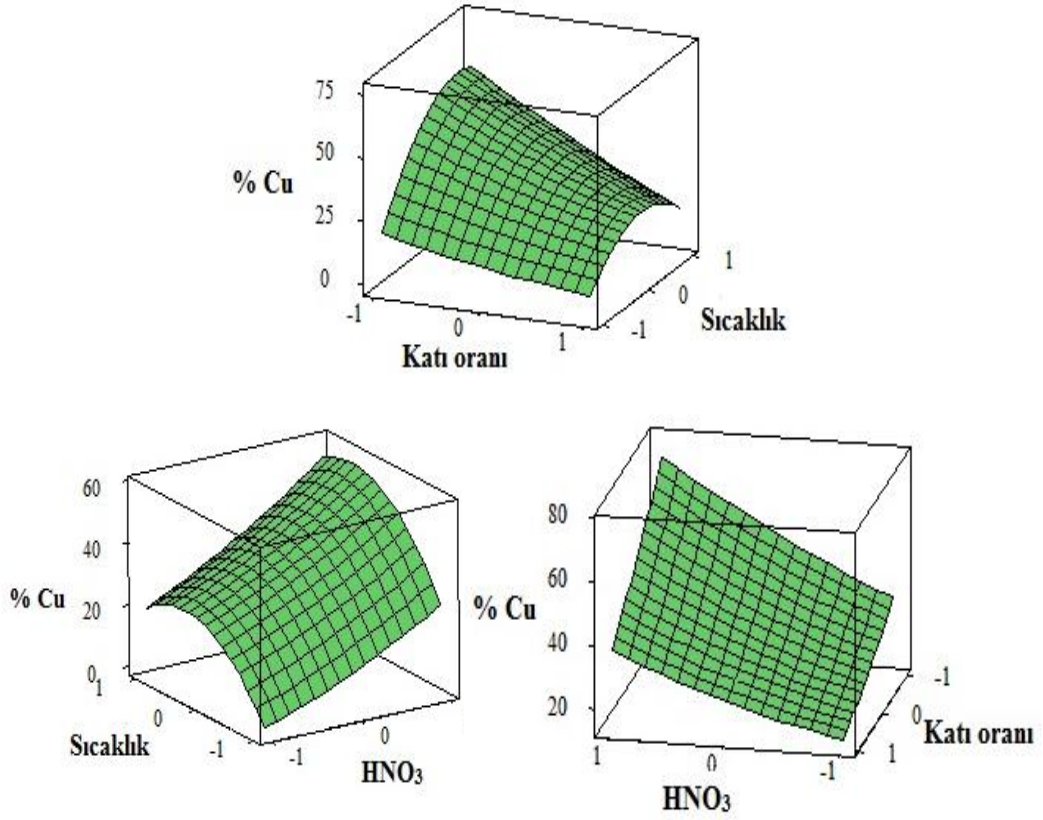
Deney No	(X ₁) [HNO ₃], M	(X ₂) [Katı oranı], %	(X ₃) [Sıcaklık] °C	% Cu Kazanımı
				120 dk.
1	0,2	2	50	29,3
2	1	2	50	82,4
3	0,2	10	50	6,1
4	1	10	50	43,2
5	0,2	6	30	7,1
6	1	6	30	19,1
7	0,2	6	70	26,6
8	1	6	70	47,3
9	0,6	2	30	18,1
10	0,6	10	30	8,1
11	0,6	2	70	56,3
12	0,6	10	70	14,7
13	0,6	6	50	35,8
14	0,6	6	50	36,3
15	0,6	6	50	37,1

Tablo 3.2. Deney parametrelerinin anlamlılık değerleri

Değerler	Katsayı	Standart Hata	T	P
Sabit değer	36,400	5,353	6,800	0,001
HNO ₃	15,363	3,278	4,687	0,005
Katı oranı	-14,250	3,278	-4,347	0,007
Sıcaklık	11,562	3,278	3,527	0,017
HNO ₃ *HNO ₃	2,288	4,825	0,474	0,655
Katı oranı*Katı oranı	1,563	4,825	0,324	0,759
Sıcaklık*Sıcaklık	-13,663	4,825	-2,832	0,037
HNO ₃ *Katı oranı	-4,000	4,636	-0,863	0,428
HNO ₃ *Sıcaklık	2,175	4,636	0,469	0,659
Katı oranı*Sıcaklık	-7,900	4,636	-1,704	0,149
$R^2 = \%93,0$				



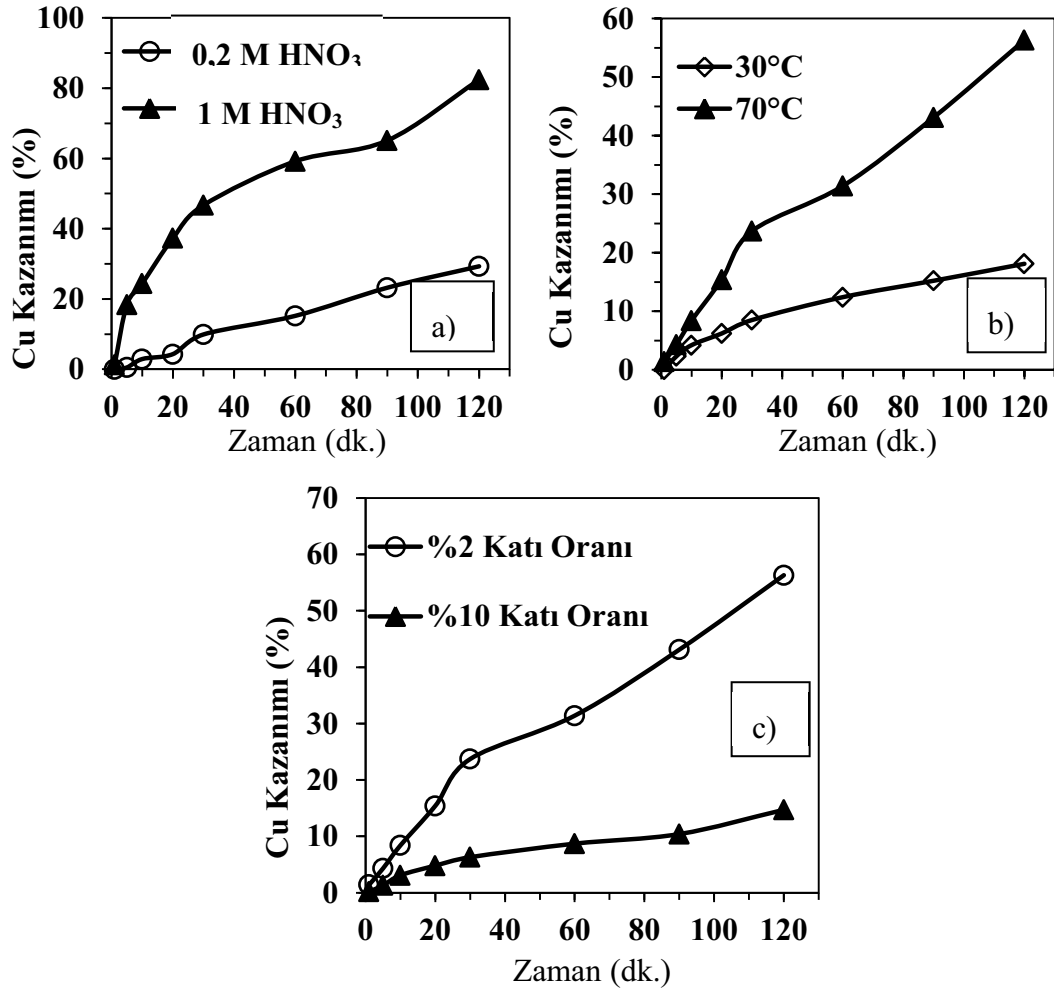
Şekil 3.21. Bakır kazanımının gözlemlenen ve beklenen değerler arasındaki ilişki



Şekil 3.22. Parametrelerin bakır kazanımlarına olan etkileri

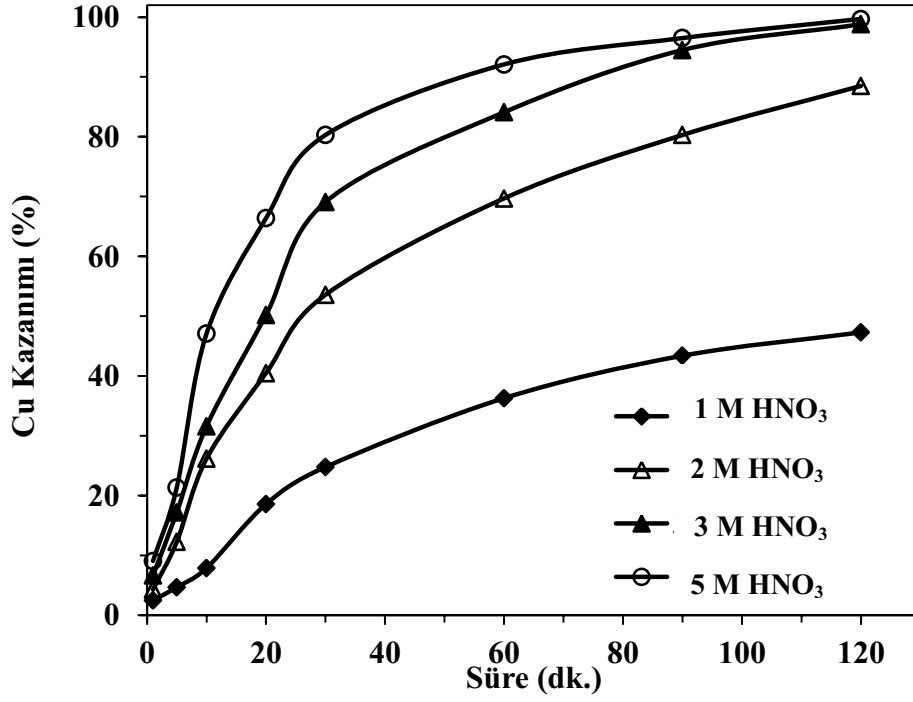
Box-Behnken deneysel tasarımına uyarlanmış parametreler ve etki değerleri Tablo 3.2’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, nitrik asit (HNO₃) konsantrasyonu, katı oranı ve sıcaklığın lineer etkileri %95 ($\alpha=0,05$) güven aralığında anlamlı parametrelerdir. Ayrıca, sıcaklığın ikinci dereceden etkisi de anlamlıdır. Bu sonuçlardan elde edilen regresyon denklemi ($R^2=\%93$) Eşitlik 3.8’de sunulmuştur (Şekil 3.21). Şekil 3.22’de parametrelerin bakır kazanımına etkilerini gösteren üç boyutlu yüzey grafikleri sunulmuştur. Görüldüğü gibi, nitrik asit konsantrasyonu (0,2-1 M) ve sıcaklık (30-70°C) arttıkça, bakır kazanma veriminin artarken, katı oranı artışı’nın (%2-10) bakır kazanımı olumsuz etkilediği görülmüştür.

$$y = 36,400 + 15,363x_1 - 14,250x_2 + 11,562x_3 + 2,288x_1^2 + 1,563x_2^2 - 13,663x_3^2 - 4,00x_1x_2 + 2,175x_1x_3 - 7,900x_2x_3 \quad (3.8)$$

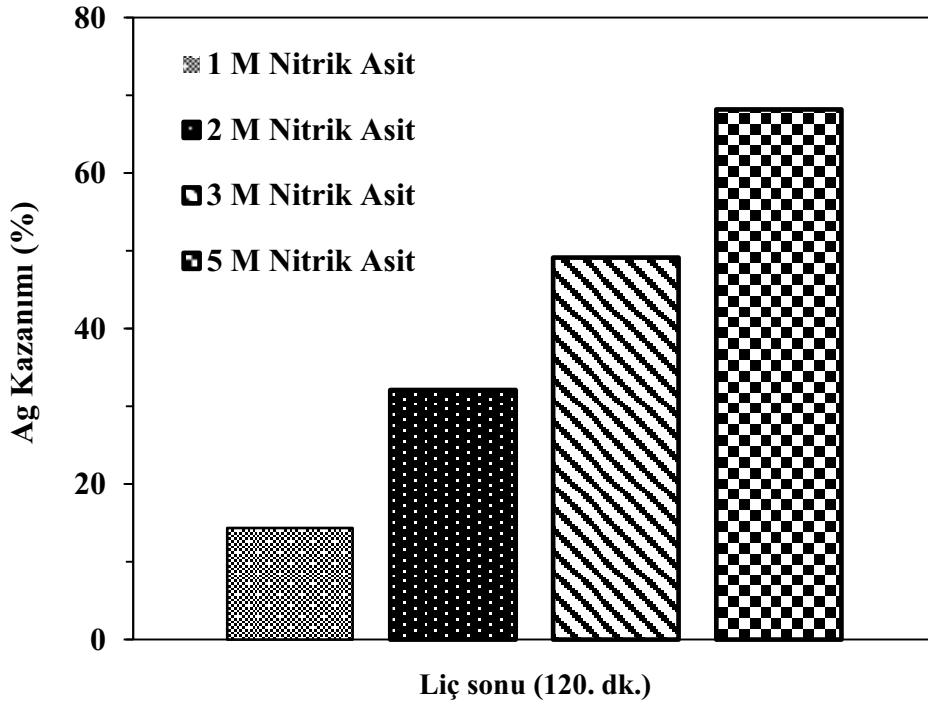


Şekil 3.23. Nitrik asit liçi ile ADK-TV'lerden bakır kazanımları (a): Katı oranı: %2, Sıcaklık:50°C; b): HNO₃ 0,6 M; Katı oranı %2; c) HNO₃ :0,6 M, Sıcaklık:70°C).

Bazı deneylere ait liç kinetiği grafikleri Şekil 3.23'te sunulmuştur. Görüldüğü gibi, HNO₃ konsantrasyonu ve sıcaklık değerlerindeki artış, bakır kazanımını artırmaktadır. Ancak, katı oranındaki artış, bakır kazanımını olumsuz etkilemektedir.



Şekil 3.24. HNO₃ konsantrasyonunun bakır kazanımına etkisi (Katı oranı: %2, 70°C)



Şekil 3.25. Nitrik asit liçi ile Ag kazanımı (%) (Katı oranı: %2, 70°C)

Deneyisel tasarıma ilave olarak daha yüksek HNO₃ konsantrasyonunda (>1 M) çeşitli deneyler yapılmıştır. Şekil 3.24'te görüldüğü gibi, HNO₃ konsantrasyonu 1 M'dan 2 M'a çıkarıldığında %2 katı oranı ve 70°C koşullarında, 30.dk.'da bakır kazanımı 2 kat artmıştır. Benzer şekilde, nitrik asit konsantrasyonu 5M'a çıkarıldığında liç süresi sonunda (120 dk.), %99,7 Cu kazanımına ulaşılmıştır. Şekil 3.25'te ADK-TV'lerden Ag kazanımı sunulmuştur. Nitrik asit konsantrasyonu arttıkça, Ag kazanımının arttığı bulunmuştur. Nitrik asit konsantrasyonu 1 M'dan 5 M'a çıkarıldığında aynı koşullarda (%2 katı oranı, 70°C) liç süresi sonunda (120 dk.) gümüş kazanımı %14'ten %68'e artmıştır.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Elektrik-elektronik atıklar, dünya genelinde hızla artış göstermekte ve hatta 2010 yılı itibariyle bu atıkların 3 katına çıkması öngörülmektedir. Zararlı organik ve inorganik maddeler içeren e-atıkların değerlendirilmesi hem çevresel hemde ekonomik açıdan oldukça önemlidir. Atık televizyon devre kartları gibi düşük tenörlü atıklar, çevresel sorunlar nedeniyle geleneksel pirometalurjik yöntemlerle değerlendirilmesi mümkün olmamaktadır. Günümüzde, hızla yenilenen elektronik cihazların değerli metal içeriği azalmakta ve geri kazanımına yönelik yeni proseslere ihtiyaç duyulmaktadır. Alternatif bir yöntem olan biyohidrometalurjik yöntemler, aslen hidrometalurjik yöntemler olup, diğer yöntemlere göre ucuz, çevreye dost ve metal kazanımı yüksek yöntemlerdir. Bu sebeple, e-atıklardan metallerin geri kazanımında biyohidrometalurjik yöntemlerin kullanımı giderek önem arz etmektedir. Biyoliç işlemlerinde, bakterilerin asıl işlevi ortamdaki ferrus demiri ferrik demire oksitleyerek, ortamda sürekli olarak liç reaktifini yerinde üretmeleridir.

Bu tez çalışması kapsamında, atık devre kartlarından (ADK-TV ve ADK-PC) bakırın biyo/hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanımı çalışılmıştır. Biyoliç deneylerinde, ferrus demir (0-8 g/L), pirit (0-50 g/L), aşırı oranı (%0-50) ve katkı maddelerinin (KMS ve PK) bakır kazanımına etkileri araştırılmıştır.

Biyoliç yöntemine alternatif olarak kimyasal liç testleri de, e-atıklardan bakırın geri kazanımı amaçlı denenmiştir. Bu testlerde kuvvetli bir oksitleyici olan nitrik asit kullanılmıştır.

Biyoliç deneylerinde elde edilen sonuçlara göre:

- Bakterinin olmadığı kontrol deneylerinde, biyoliç sistemine havadan transfer olan oksijenin bakırı liç ettiği gözlemlenmiştir. Ancak, ortamda bakteri varlığında, bakır kazanımının daha hızlı ve kısa sürede gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, bakterinin bulunmadığı deneylerde, ferrus demirin oksitlenmesi sırasında ortamdaki Cu(II) iyonlarının, oksitlenmeyi hızlandırıcı katalitik etkisinin olduğu görülmüştür.
- Atık televizyon devre kartlarının demir içeriği (%0,04) oldukça düşüktür.
- Çözülmüş demir konsantrasyonunun, biyoliç işlemleri için son derece önemli olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Atık devre kartlarının demir içeriğinin düşük olması sebebiyle biyoliç deneylerinde ortama demir ilavesi yapılmıştır. İlave edilen Fe(II) konsantrasyonu arttıkça, bakır kazanımının arttığı görülmüştür. Başlangıç demir

konsantrasyonu ne kadar yüksek ise, ortamdaki Fe(III) konsantrasyonu da o derece fazla olmaktadır. Fe(II) konsantrasyonu 8 g/L'ye artırıldığında bakır kazanımı %90'a ulaşmaktadır. Ayrıca Fe(II)'nin oksidasyonu asit tüketen bir tepkime olduğundan, biyoliç deneylerinde ilave asit tüketimine sebep olmaktadır.

- Ortamda yeterli demir olmadığından, bakterinin oksidasyon performansı oldukça sınırlı olmaktadır. Bu deneylerde, bakteriler için demir ve sülfür kaynağı olan pirit ilave edilmiştir. İlave edilen pirit konsantrasyonu arttıkça, bakır kazanımında artmaktadır. Pirit konsantrasyonu 50 g/L'ye çıkarıldığında bakır veriminin %24'ten %84'e yükseldiği sonucuna ulaşılmıştır. Piritin oksitlenmesi asit üreten bir tepkimedir. Bu sayede, ortam asidik kalmakta ve asit tüketiminin %50 azaldığı görülmüştür.
- Biyoliç deneylerinde, aşısı (bakteri) oranı, liç verimini doğrudan etkilemektedir. Aşısı oranındaki artışın, bakır kazanımını artırdığı görülmüştür. Aşısı oranı ne kadar yüksek ise ortamda o denli fazla bakteri olduğu ve başlangıç liç hızının daha yüksek olduğu görülmüştür. Bakterinin bulunmadığı kontrol deneylerinde bakır kazanımı liç süresi sonunda %49'larda iken %50 aşısı oranında aynı sürede bakırın %99'u çözülmüştür.
- Atık devre kartlarının ıslanabilirliği zordur. Bunu engellemek amacıyla belli katkı maddelerinin (KMS ve PK) etkileri araştırılmıştır. KMS (10 g/L) ve PK (1 ml/100 ml)'nin biyoliç deneylerinde bakır kazanımına olumlu birer etkileri gözlemlenmemiştir.

Elde edilen sonuçlar ışığında, biyoliç deneylerini karıştırmalı reaktörlerde yaparak daha kısa sürede yüksek liç verimlerine ulaşmak mümkün olacaktır. Ayrıca, e-atıkların biyoliçinde yüksek dereceli termofilik arkaların kullanımına yönelik araştırma ve çalışmalar önerilmektedir.

Nitrik asit liçi deneylerinde elde edilen sonuçlara göre:

- Box-behnken deneysel tasarım yöntemiyle oluşturulan deneylerde parametrelerin bakır kazanımına etkileri olduğu görülmüştür. Bakır liç verimini, HNO₃ konsantrasyonu ve sıcaklığın artışı olumlu etkilerken, katı oranındaki artış olumsuz etkilediği sonucuna ulaşılmıştır. Tasarımda, yüksek HNO₃ (1 M) konsantrasyonu, düşük katı (%2) oranı ve orta sıcaklık (50°C) değerinde maksimum (%82,4) Cu kazanımına ulaşılmıştır.
- Deneysel tasarıma ilave deneylerle bakır kazanımları test edilmiştir. Bu testlerde HNO₃ konsantrasyonu 1 M'dan 5 M'a çıkarıldığında liç süresi sonunda bakır kazanımının %47'den %99,9'a arttığı bulunmuştur.
- Nitrik asit liçi deneylerinde, değerli metal (Ag) kazanımına ulaşılmıştır. Liç süresi (120 dk.) sonunda 1-5 M nitrik asit konsantrasyonlarında sırasıyla %14-%68 Ag kazanımlarına ulaşılmıştır.
- Nitrik asit kuvvetli ve etkin bir oksitleyici olmasına rağmen pahalı bir reaktiftir. Bu deneylerde bakır kazanımının daha kısa sürelerde ve hızlı bir şekilde gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır.

Kimyasal liç testleri sonucunda, daha yüksek metal kazanımlarına ulaşmak için yüksek nitrik asit konsantrasyonunda çalışılması önerilmektedir. Böylece değerli metal kazanımlarına ulaşmak mümkün olacaktır. Ayrıca, nitrik asit liçi deneylerinde açığa çıkan gazlar tutularak, nitrik asitin sistemde tekrar kullanılması sağlanabilir ve böylece sarfiyatıda azaltılmış olacaktır. Nitrik asit ile beraber sülfürik asit kullanarak, reaktif maliyeti düşürülebilir.

5. KAYNAKLAR

- Akcil, A. ve Deveci, H., 2010. Mineral Biotechnology of Sulphides, Geomicrobiology, etd. Sudhir, K.J., Khan, A.A. ve Rai, M.K., Science Publishers, 101-137.
- Bailey, A.D. ve Hansford, G.S., 1993. Factors affecting the biooxidation of sulphide minerals at high concentrations of solids: A review, Biotech. and Bioeng., 12, 10, 1164-1174.
- Bailey, A.D. ve Hansford, G.S., 1994. Oxygen mass transfer of batch biooxidation at high solid concentration, Minerals Engineering, 7, 2-3, 293-303.
- Barrett, J., Hughes, M.N., Karavaiko, G.I. ve Spencer, P.A., 1992. Metal Extraction by Bacterial Oxidation of Minerals, Ellis Horwood Ltd. England, 187 s.
- Bas, A.D., Yazıcı, E.Y. ve Deveci, H., 2012. Treatment of A Copper-Rich Gold Ore by Ammonia Assisted Cyanide Leaching, XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC) 2012, New Delhi, India (kabul edildi).
- Bosecker, K., 1997. Bioleaching: Metal Solubilization by Microorganisms, FEMS Microbiology Reviews, 20, 591-604.
- Brandl, H., Bosshard, R. ve Wegmann, M., 2001. Computer-munching Microbes: Metal Leaching from Electronic Scrap by Bacteria and Fungi, Hydrometallurgy, 59, 319-326.
- Breed, A.W. ve Hansford, G.S., 1999. Studies on the mechanism and kinetics of bioleaching, Minerals Engineering, 12, 4, 383-392.
- Brierley, C.L., 2008. How will biomining be applied in future?, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 18, 1302-1310.
- Brierley, J.A. ve Brierley, C.L., 2001. Present and future commercial applications of biohydrometallurgy, Hydrometallurgy, 59, 233-239.
- Chancerel, P., Meskers, C.E.M., Hagelüken C. ve Rotter, S., 2008. Assessment of metal flows during pre-treatment of waste electrical and electronic equipment focusing on precious metals, Journal of Industrial Ecology.
- Choi, M-S., Cho, K-S., Ki, D.S. ve Kim, D.J., 2004. Microbial Recovery of Copper from Printed Circuit Boards of Waste Computer by *Acidithiobacillus ferrooxidans*, Journal of Environmental Science and Health, Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, A39, 11-12, 2973-2982.
- Clark, D.A. ve Norris, P.R. 1996. Oxidation of Mineral Sulphides by Thermophilic Microorganisms, Minerals Engineering, 9, 11, 1119-1125.

- Clark, M.E., Batty, J.D., van Buuren C.B, Dew, D.W. ve Eamon, M.A., 2006. Biotechnology in Minerals Processing: Technological Breakthroughs Creating Value, Hydrometallurgy, 83, 3-9.
- Cui, J. ve Forssberg, E., 2003. Mechanical Recycling of Waste Electric and Electronic Equipment: A Review, Journal of Hazardous Materials, 99, 3, 243-263.
- Cui, J. ve Zhang, L., 2008. Metallurgical Recovery of Metals from Electronic Waste: A Review, Journal of Hazardous Materials, 158, 228-256.
- Cui, J., 2005. Mechanical Recycling of Consumer Electronic Scrap, Lulea University of Technology, Department of Chemical Engineering and Geosciences, Division of Mineral Processing, Licentiate Thesis, SE-971 87, Luleå, Sweden.
- Çiftçi, H., 2008. Refrakter Altın Cevher ve Konsantrelerinin Biyooksidasyonu, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 356 s.
- Çiftlik, S., Handırı, I., Beyhan, M., Akcil, A., Ilgar, M. ve Gönüllü, M.T. 2010. Evaluation of Management, Economy and the Potential of Metal Recovery of Electrical and Electronic Wastes (E-Waste), Sigma, 28, 262-268.
- Das, T., Ayyappan, S. ve Chaudhury, G.R., 1999. Factors Affecting Bioleaching Kinetics of Sulfide Ores Using Acidophilic Micro-organisms, Biometals 1999, 12, 1-10.
- Deveci, H. ve Philips, C.V., 2010. Oxidation of Ferrous Iron By Mesophilic and Thermophilic Bacteria, Proceedings of XIIth.International Mineral Processing Symposium IMPS 2010, etd. Gülsoy, Ö., Ergün, L., Can, N.M., Çelik, İ.B., 6-8 October, Cappadocia, Nevşehir, Turkey, 635-643.
- Deveci, H., 1997. Investigation of The Selected Dissolution of Metals From A Complex Sulphide Ore Using Acidic Ferric Sulphate Solutions and Acidophilic Bacteria, Master of Thesis, Camborne School of Mines, University of Exeter, England, 86 s.
- Deveci, H., 2001. Bacterial Leaching of Complex Zinc/Lead Sulphides Using Mesophilic and Thermophilic Bacteria, PhD. Thesis, University of Exeter, England.
- Deveci, H., 2009. Hidrometalurji Ders Notları, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Trabzon (Yayınlanmamış).
- Deveci, H., 2011. Biyohidrometalurji Ders Notları, KTÜ Maden Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Ders notları (Yayınlanmamış).
- Deveci, H., Akcil, A. ve Alp, İ., 2003. Parameters for Control and Optimisation of Bioleaching of Sulphide Minerals, Materials Science & Technology 2003 Symposium, Process Control and Optimization in Ferrous and Non Ferrous Industry, Kongoli F., Thomas B., Sawamiphakdi K. (eds.), TMS, Warrende, P.A., 77-90.

- Deveci, H., Akcil, A. ve Alp, İ., 2004. Bioleaching of Complex Zinc Sulphides Using Mesophilic and Thermophilic Bacteria, Comparative Importance of pH and Iron, Hydrometallurgy, 73, 293-300.
- Deveci, H., Yazıcı, E.Y., Aydın, U., Yazıcı, R. ve Akcil, A. U. 2010. Extraction of Copper From Scrap TV Boards by Sulphuric Acid Leaching Under Oxidising Conditions. Proc. of Going Green-CARE INNOVATION 2010 Conference, November, Vienna, Austria, 45.
- Dew, D.W., Buuren C.V., McEwan, K. ve Bowker, C., 2000. Bioleaching of Base Metal Sulphide Concentrates: A Comparison of High and Low Temperature Bioleaching, The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 409-414.
- Dutrizac, J.E. ve MacDonald, R.J.C., 1974. Ferric Ion As a Leaching Medium, Minerals Sci. Engng, 6, 2, 59-100.
- EC, 2003. Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of The Council of 27 January 2003 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE), Official Journal L 037, 2, 24-29.
- Ehrlich, H.L., 2004. Beginings of Rational Bioleaching and Highlights in the Developments of Biohydrometallurgy: A Brief History, The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, 4, 2, 101-112.
- Empa, 2005, The e-waste guide.
- EPA, 2007. Statistics on the Management of Used and End-of Life Electronics.
- EPA, 2008. Electronics Waste Management In The United States, Approach 1, Final Report, EPA530-R-08-009, Washington, D.C.
- Evangelou, V. P. 1995. Pyrite Oxidation and Its Control. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Feng, D. ve van Deventer, J.S.J., 2011. Thiosulphate Leaching of Gold in The Presence of Carboxymethyl Cellulose (CMC), Minerals Engineering, 24, 2, 115-121.
- Galbraith, P. ve Devereux, J.L., 2002. Beneficiation of Printed Wiring Boards with Gravity Concentration. In: Proceedings of IEEE International Symposium on Electronics & the Environment, May, USA, 242-248.
- Garrels, R.M. ve Thompson, M.E., 1960. Oxidation of Pyrite by Iron Sulfate Solutions, American Journal of Science, 258-A, 57-67.
- Gericke, M. ve Pinches, A., 1999. Bioleaching of Copper Sulphide Concentrate Using Extreme Thermophilic Bacteria, Mineral Engineering, 12, 8, 893-904.
- Gericke, M., Neale J.W ve van Staden, P.J., 2009. A Mintek Perspective of The 25 Years in Minerals Bioleaching, The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 109, 567-585.

- Gleisner, M., Herbert, R.B., Jr. ve Kockum, P.C.F., 2006. Pyrite Oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* at Various Concentrations of Dissolved Oxygen:, Chemical Geology, 225, 16–29.
- Gloe, K., Mühl, P. ve Knothe, M., 1990. Recovery of Precious Metals from Electronic Scrap, In Particular from Waste Products of the Thick-layer Technique, Hydrometallurgy, 25, 1, 99-110.
- Goosey, M. ve Kellner, R. 2002. Scoping Study End-of-life-Printed Circuit Boards, Department of Trade and Investment, Shipley Europe limited.
- Goosey, M. ve Kellner, R. 2003. Recycling Technologies For The Treatment of End of Life Printed Circuit Boards (PCBs), Circuit World, 29, 3, 33–37.
- Gürer, T., 2008. E-Hurda Nereye Gidiyor?, National Geographic, 1, 136-141.
- Ha, V.H., Lee, J.C., Jeong, J., Hai, H.T. ve Jha, M.K., 2010. Thiosulfate Leaching of Gold From Waste Mobile Phones, Journal of Hazardous Materials, 178, 1–3, 1115– 1119.
- Habashi, F., 1999. Textbook of Hydrometallurgy, Second Edition, Metallurgie Extractive Quebec, Canada.
- Hagelüken, C. ve Meskers, C.M., 2008. Mining Our Computers - Opportunities and Challenges to Recover Scarce and Valuable Metals from End-of-Life Electronic Devices. In: H. Reichl, N.F. Nissen, J. Müller and O. Deubzer (eds): Electronics Goes Green 2008, Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag, 623-628.
- Hagelüken, C., 2006. Recycling of Electronic Scrap at Umicore Precious Metals Refining. Acta Metallurgica Slovaca, 12, 111-120.
- Hoffmann, J.E., 1992. Recovering Precious Metals From Electronic Scrap, Jom-J. Miner. Met. Mater. Soc., 44, 7, 43–48.
- Holmes, P.R., Fowler, T.A. ve Crundwell, F.K., 1999. The Mechanism of The Bacterial Leaching of Pyrite: An Electrochemical Study, Journal of the Electrochemical Society, 146, 2906-2912.
- Ilyas, S., Anwar, M.A., Niazi, S.B. ve Ghauri, M.A., 2007. Bioleaching of Metals From Electronic Scrap By Moderately Thermophilic Acidophilic Bacteria, Hydrometallurgy, 88, 1-4, 180-188.
- Ilyas, S., Bhatti, H.N., Bhatti, I.A., Skeikh M.A. ve Ghauri, M.A., 2010. Bioleaching of Metal Ions from Low Grade Sulphide Ore: process Optimization by Using Orthogonal Experimental Array Design, African Journal of Biotechnology, 9 19, 2801-2810.
- IngledeW, W.J., 1986. Ferrous Iron Oxidation By *Thiobacillus ferrooxidans*, Biotechnology and Bioengineering Symp., 16, 23-33.

- Institute of Scrap Recycling Industries Inc. (ISRI), 1996. Scrap Recycling: Where Tomorrow Begins, Report of ISRI, Washington D.C., USA, 16-24.
- Institute of Scrap Recycling Industries Inc. (ISRI), 2011. Policy Manual.
- Jensen, A.B. ve Webb, C., 1995. Ferrous Sulphate Oxidation Using *Thiobacillus ferrooxidans*: A Review, Process Biochemistry, 30, 3, 225-236.
- Johnson, D. B. ve McGinness, 1991. Ferric Iron Reduction by Heterotrophic Bacteria, Applied and Environmental Microbiology, 57, 1, 207-211.
- Jyothi, N., Sudha, K.N. ve Natarajan, K.A., 1989. Electrochemical Aspects of Selective Bioleaching of Sphalerite and Chalcopyrite from Mixed Sulphides, Int. J. of Mineral Processing, 27, 3-4, 189-203.
- Kang, H. Y. ve Schoenung, J.M., 2005. "Electronic Waste Recycling: A Review of US Infrastructure and Technology Options", Resources Conservation and Recycling, 45, 4, 368-400.
- Karavaiko, G.I., Pivovarova, T.A., Muntyan, L.N. ve Kondratyeva, T.F., 1998. Physiological and Genetic Characterization of Thiobacillus Ferrooxidans Strains Used in Biohydrometallurgy, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal, 19, 1, 167-182.
- Kaya, M. ve Sözeri, A., 2007. Elektronik Atık (E-Atık) Geri Dönüşümü/Kazanımı, AB Sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu (TÜRKAY 2007), Mayıs, İstanbul, Bildiriler Kitabı, 28-31.
- Kinoshita, T., Akita, S., Kobayashi, N., Nii, S., Kawaizumi, F. ve Takahashi, K., 2003. Metal Recovery From Non-Mounted Printed Wiring Boards via Hydrometallurgic Processing, Hydrometallurgy, 69, 1-3, 73-79.
- Koyama, K., Tanaka, M. ve Lee, J.C., 2006. Copper Leaching Behavior From Waste Printed Circuit Board in Ammoniacal Alkaline Solution, Materials Transactions, 47, 7, 1788-1792.
- Lawrence, R.W. ve Poulin, R. 1996. Biooxidation of copper sulphides, EPD Congress 1996, Warren, G.W. (ed.). Warrendale, The Minerals, Metals & Materials Society, 893-906.
- Lewis, G., Gaydardzhiev, S., Bastin, D. ve Bareel, P-F., 2011. Bio hydrometallurgical Recovery of Metals from Fine Shredder Residues, Minerals Engineering, 24, 1166-1171.
- Li, J., Shrivastava, P., Gao, Z. ve Zhang, H.C., 2004. Printed Circuit Board Recycling: An Equipment: A Review. Journal of Hazardous Materials, B99, 243-263.

- Liang, G., Mo, Y. ve Zhou, Q., 2010. Novel Strategies of Bioleaching Metals From Printed Circuit Boards (PCBs) in Mixed Cultivation of Two Acidophiles, Enzyme and Microbial Technology, 47, 322-326.
- Liu, M.S., Branion, D.W. ve Duncan, D.W., 1987. Oxygen Transfer to Thiobacillus Cultures, Biohydrometallurgy: Proc. of the Int. Symp. eds. Norris, P.R. ve Kelly, D.P., Warwick, 374-385.
- Liu, XB, Tanaka, M. ve Matsui Y. 2006. Generation Amount Prediction and Material Flow Analysis of Electronic Waste: A Case Study in Beijing, China. Waste Manag Res.; 24, 434 –445.
- Luda, M.P., 2011. Recycling of Printed Circuit Boards, Integrated Waste Management Volume-II, InTech, 8, 285-298.
- Madenoglu, H., 2005. Recovery of Some Metals from Electronic Scrap, Ege University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemical Engineering, Master Thesis, 138 s.
- Majuste, D., Asare, K.O. ve Ciminelli, S.T.V., 2010. Galvanic Interaction Between Chalcopyrite and Pyrite: Beneficial Effect on Chalcopyrite Dissolution Under Practical Conditions, INCT-ACQUA- Annual Report, 1-5.
- Manaka, M., 2009. Comparison of Rates of Pyrite Oxidation by Dissolved Oxygen in Aqueous Solution and in Compacted Bentonite, Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 104, 59-68.
- Marsh, R.M. ve Norris, P.R., 1983. The Isolation of Some Thermophilic, Autotrophic, Iron- and Sulphur-Oxidizing Bacteria, FEMS Microbiology Letters, 17, 311-315.
- Mayne, D.D., 2006. Galvanic Interaction Between Chalcopyrite and Pyrite During Atmospheric Leaching, Thesis Master of Applied Sciences PhD. Thesis, University of British Columbia, 77 s.
- MBM, 2001. Electronic Scrap: A Growing Resource, Metal Bulletin Monthly (MBM), 6, 21-24.
- Mecucci, A. ve Scott, K., 2002. Leaching and Electrochemical Recovery of Copper, Lead and Tin from Scrap Printed Circuit Boards, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77, 449–457.
- Mehta, A.P. ve Murr, L.E., 1983. Fundamental Studies of The Contribution of Galvanic Intercation to Acid-bacterial Leaching of Mixed Metal Sulfides, Hydrometallurgy, 9, 235-256.
- Natarajan, K.A., 1990. Electrochemical Aspects of Bioleaching of Base Metal Sulphides, Microbial Mineral Recovery, eds. Ehrlich, H.L. ve Brierley, C.L., McGraw-Hill, 79-106.

- Natarajan, K.A., 1992. Bioleaching of Sulfides Under Applied Potentials, Hydrometallurgy, 29, 1-3, 161-172.
- Nemati, M., Harrison, S.T.L., Hansford, G.S. ve Webb, C., 1998. Biological Oxidation of Ferrous Sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*: A Review on The Kinetic Aspects, Biochemical Engineering Journal, 1, 171-190.
- Nemati, M., Lowenadler, J. ve Harrison, S.T.L., 2000. Particle Size Effects in Bioleaching of Pyrite by Acidophilic Thermophile *Sulfolobus Metallicus* (BC), App. Microbial Biotechnology, 53, 173-179.
- Nnorom, I.C. ve Osibanjo, O., 2008. Overview of Electronic Waste (E-waste) Management Practices and Legislations and Their Poor Applications in the Developing Countries, Resources, Conservation and Recycling, 52, 843-858.
- NOKIA, 2008. Global Consumer Survey Reveals that Majority of Old Mobile Phones are Lying in Drawers at Home and Not Being Recycle.
- Norris, P.R. 1990. Acidophilic Bacteria and Their Activity in Mineral Sulfides Oxidation. In *Microbial Mineral Recovery*. Eds. H.L. Ehrlich and C.L. Brierely. McGaw-Hill, New York, 3–27.
- Norris, P.R. ve Kelly, D.P., 1978. Toxic Metals in Leaching Systems. In Murr E.L., Torma, A.E., ve Brierley, J.A. (eds.), *Metallurgical Applications of bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena*, Academic Press, NewYork, 83-102.
- Norris, P.R. ve Owen, J.P., 1993. Mineral Sulphide Oxidation by Enrichment Cultures of Novel Thermoacidophilic Bacteria, FEMS Microbiology Reviews, 11, 51-56.
- Norris, P.R., Parrott, L. ve Marsh, R.M., 1986. Moderately Thermophilic Mineral-Oxidizing Bacteria, Biotechnology and Bioengineering Symp., 16, 254-262.
- Ogunniyi, I.O., 2009. Investigation into Froth Flotation for The Beneficiation of Printed Circuit Board Comminution Fines, PhD. Thesis, University of Pretoria.
- Oh, C.J., Lee, S.O., Yang, H.S., Ha, T.J. ve Kim, M.J., 2003. Selective Leaching of Valuable Metals From Waste Printed Circuit Boards, Air & Waste Management Association, 53, 897–902.
- Olson, G.J., 1991. Rate of Pyrite Bioleaching by *Thiobacillus ferrooxidans*: Results of An Interlaboratory Comparison, Applied and Environmental Microbiology, 57, 3, 642-644.
- Önal, G. ve Ateşok, G., 1994. Cevher Hazırlama El kitabı, 511 s, ISBN 9757946001.
- Pant, D., Joshi, D., Upreti, M.K. ve Kotnala, R.K., 2011. Chemical and Biological Extraction of Metals Present in E-waste: A Hybrid Technology, Waste Management, 1-12.

- Quinet, P., Proost, J. ve Van Lierde, A., 2005. Recovery of Precious Metals From Electronic Scrap by Hydrometallurgical Processing Routes, Minerals Metallurgical Process, 22, 17–22.
- Rath, S.S., Nayak, P., Mukherjee, P.S., Chaudhury, G.R. ve Mishra B.K., 2012. Treatment of Electronic Waste to Recover Metal Values Using Thermal Plasma Coupled with Acid Leaching, Waste Management, 32, 575-583.
- Rawlings, D.E. ve Johnson, D.B., 2007. Biomining, Springer, 314 s.
- Rawlings, D.E., 1998. Industrial Practice and The Biology of Leaching of Metals from Ores :The 1997 Pan Labs Lecture, Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 20, 268-274.
- Robinson, B.H., 2009. E-waste: An Assessment of Global Production and Environmental Impacts, Sci. of the Total Environment, 408, 183-191.
- Romano, P., Blazquez, M.L., Alguacil, F.J., Munoz, J.A., Ballester, A. ve Gonzalez, F., 2001. Comparative Study on The Selective Chalcopyrite Bioleaching of A Molybdenite Concentrate with Mesophilic and Thermophilic Bacteria, FEMS Microbiology Letters, 196, 71-75.
- Rossi, G., 1990. Biohydrometallurgy, McGraw-Hill Book Company GmbH, Hamburg-New York, ISBN 3-89028-781-6.
- Rossi, G., 2003. Biohydrometallurgy: A Sustainable Technology in Evaluation, 15th International Biohydrometallurgy Symposium (IBS 2003), September 14-19, Athens, Hellas, "Biohydrometallurgy: a sustainable technology in evolution".
- Rubio, A. ve Garcia Frutos, F.J., 2002. Bioleaching Capacity of An Extremely Thermophilic Culture for Chalcopyrite Materials, Minerals Engineering, 15, 689-694.
- Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P.G. ve Schippers, A., 2001. (Bio)chemistry of Bacterial Leaching –Direct vs. Indirect Bioleaching, Hydrometallurgy, 59, 159-175.
- Sepúlveda, A. ve Schlupe, M. A Review of Environmental Fate and Effects of Hazardous Substances Released From Electrical and Electronic Equipments During Recycling: Examples from China and India. Environmental Impact Assessment Review.
- Silverman, M.P., 1967. Mechanism of Bacterial Pyrite Oxidation, Journal of Bacteriology, American Society for Microbiology, 94, 4, 1046-1051.
- Sissing, A. ve Harrison, S.T.L., 2003. Thermophilic Mineral Bioleaching Performance: A Compromise Between Maximizing Mineral Loading and Maximizing Microbial Growth and Activity, The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 139-142.
- Sum, E.Y.L., 1991. The Recovery of Metals from Electronic Scrap, JOM-J. Miner. Met. Mater. Soc. 43, 4, 53–61.

- Suzuki, I., 2001. Microbial Leaching of Metals from Sulfide Minerals, Research Review Paper, Biotechnology Advances, 19, 119-132.
- Suzuki, I., Takeuchi, T.L., Yuthasastrakosol, T.D. ve Oh, J.K., 1990. Ferrous Iron and Sulfur Oxidation and Ferric Iron Reduction Activities of *Thiobacillus ferrooxidans* Are Affected by Growth on Ferrous Iron, Sulfur, or a Sulfide Ore, Applied and Environmental Microbiology, 56, 6, 1620-1626.
- Swiss Center for Life Cycle Inventories. EcoInvent Data v2.0. 2006. Documentation of Changes Implemented In Ecoinvent Data v1.2 and v1.3.
- Ting, Y-P., Tan, C.C. ve Pham, V.A., 2008. Cyanide-generating Bacteria for Gold Recovery from Electronic Scrap Material, Journal of Biotechnology, 136, 653-654
- Tributsch, H., 2001. Direct versus Indirect Bioleaching, Hydrometallurgy, 59, 177-185.
- Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E.Y. ve Deveci, H., 2012. Aqueous Metal Recovery Techniques From E-scrap: Hydrometallurgy in Recycling, Minerals Engineering, 25, 28-37.
- Umicore, 2008. Recovery of Precious & Special Metals from E-scrap, E-Waste Workshop, MEP&BMU, 24, Sept., Shanghai, China.
- UNEP, 2006. Call for Global Action on E-waste. United Nations Environment Programme.
- UNEP, 2009. Sustainable Innovation and Technology Transfer Industrial Sector Studies, Recycling from E-Waste to Resources, United Nations Environment Programme & United Nations University.
- UNEP-DTIE, 2009. WEEE/E-waste Management Report, Phnom Penh Municipality, Kingdom of Cambodia, UNEP.
- URL-1, www.gartner.com/it/page.jsp?id=612207, 10.04.2012
- URL-2, www.goldfields.co.za/pdfs/biox_factsheet.pdf, 10.04.2012
- URL-3, http://bioshale.brgm.fr/description_objectives.asp, 15.04.2012.
- Veit, H.M., Diehl, T.R., Salami, A.P., Rodrigues, J.S., Barbardes, A.M. ve Tenorio, J.A.S, 2005. Utilization of Magnetic and Electrostatic Separation in The Recycling of Printed Circuit Boards Scrap, Waste Management, 25, 67-74.
- Wang, J., Bai, J., Xu, J. ve Liang, B., 2009. Bioleaching of Metals from Printed Wire Boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* and Their Mixed Culture, Journal of Hazardous Materials, 172, 1100-1105.
- Wasswa, J. ve Schluep, M. 2008. E-Waste Assessment in Uganda, Kampala, Uganda Cleaner Production Centre and Empa.

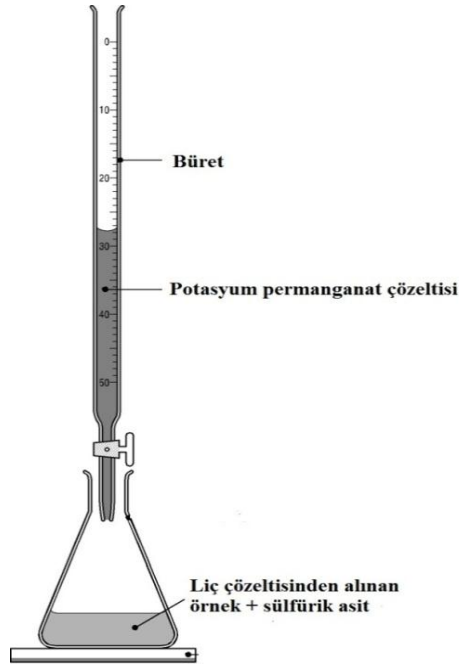
- Watling, H.R., Watkinb, E.L. ve Ralphe, D.E., 2010. The Resilience and Versatility of Acidophiles that Contribute to The Bio-assited Extraction of Metals from Mineral Sulphides, Environmental Technology, 31, 8-9, 915-933.
- Widmer, R., Oswald-Krapf, H., Sinha-Khetriwal, D., Schnellmann, M. ve Böni, H., 2005. Global Perspectives on E-waste, Environmental Impact Assesment Review, 25, 436-458.
- Wills, B.A., 1997, Mineral Processing Technology, Butterworth-Heinemann Press, Londra.
- Witne, J.Y. ve Philips, C.V., 2001. Bioleaching of Ok Tedi Copper Concentrate in Oxygen- and Carbon Dioxide-Enriched Air, Minerals Engineering, 14, 1, 25-48.
- Wu, J.B., Qiu, L.J., Chen, L.B. ve Chen, D.H., 2009. Gold and Silver Selectively Leaching From Printed Circuit Boards Scrap with Acid Thiourea Solution, Non-Ferrous Metals.
- Xiang, Y., Wu, P., Zhu, N., Zhang, T., L, W., W., J. ve Li, P., 2010. Bioleaching of Copper from Waste Printed Circuit Boards by Bacterial Consortium Enriched from Acid Mine Drainage, Journal of Hazardous Materials, 184, 812-818.
- Xu, Z., Yang, T., Yang, L. ve Li, Y., 2010. Bioleaching Metals from Waste Printed Circuit Boards and The Shapes of Microorganisms, Proceedings of XXVth-International Mineral Processing Congress (IMPC), 6-10 Sept., Brisbane, Australia, 4001-4007.
- Xuefeng, W., Yuemin, Z., Chenlong, D., Xiaohua, Z., Hongguang, J. ve Shulei, S., 2005. Study on Metals Recovery from Discarded Printed Circuit Boards by Physical Methods, Electronics and the Environment, Proceedings of IEEE International Symposium, May, 121- 128.
- Yang, T., Xu, Z., Wen, J. ve yang, L., 2009. Factors Influencing Bioleaching Copper Waste Printed Circuit Boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*, Hydrometallurgy, 97, 1-2, 29-32.
- Yazıcı, E. Y., Baş, A. D. ve Deveci, H., 2011. E-Madenler, Madencilik Türkiye, 19, 66-70.
- Yazıcı, E.Y. ve Deveci, H., 2009. E-atıklardan Metallerin Geri Kazanımı, Madencilik, 48 3, 3-18.
- Yazıcı, E.Y. ve Deveci, H., 2011. Geleceğin Madenleri: E-atıklar (E-mines of Future: E-Waste), Türkiye 22. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi, Mayıs, Ankara, Bildiriler Kitabı, 441-448.
- Yazıcı, E.Y., Deveci, H., Alp, İ., Akcil, A., ve Yazıcı, R., 2010. Characterisation of Computer Printed Circuit boards for Hazardous Properties and Beneficiation Studies, Proceedings of XXV. Int. Mineral Processing Congress, IMPC 2010, Brisbane, Australia, 4009-4015.

- Yazıcı, E.Y., Deveci, H., Yazıcı, R., Greenway, R. ve Akcil, A., 2011. Recovery of Copper from Scrap TV Boards By Eddy Current Separation, Proceedings of 15th. Conference on Environment and Mineral Processing, June, Ostrava, Czech Republic, 27-34.
- Yokoyama, S. ve Iji, M. 1997. Recycling of Printed Wiring Boards with Mounted Electronic Parts, Proceedings of 1997 IEEE International Symposium on Electronics & the Environment, Tokyo, 109-14.
- Yu, R-L., Zhong, D-L., Miao, L., Wu, F-d., Qiu, G-z. ve Gu, G-h, 2011. Relationship and Effect of Redox Potential, Jarosites and Extracellular Polymeric Substances in Bioleaching Chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 21, 1634-1640.
- Zhang, S. ve Forssberg, E., 1998. Mechanical Recycling of Electronics Scrap – The Current Status and Prospects, Waste Management & Research, 16, 2, 119–128.
- Zhang, S. ve Forssberg, E., Houwelingen, J van., Rem, P. ve Wei, L-Y., 2000. End-of-life Electric and Electronic Equipment Management Towards the 21st. Century, Waste Management & Research, 18, 73-85.
- Zhao, Y., Wen, X., Li, B. ve Tao, D., 2004. Recovery of Copper from Waste Printed Circuit Boards, Minerals and Metallurgical Processing, 21, 2, 99-102.
- Zhu, N., Xiang, Y., Zhang, T., Wu, P., Dang, Z., Li, P. ve Wu, J., 2011. Bioleaching of Metal Concentrates of Waste Printed Circuit Boards by Mixed Culture of Acidophilic Bacteria, Journal of Hazardous Materials, 192, 614-619.
- Zilouei, H., Shojaosadati, S.A., Khalilzadeh, R. ve Nasernejad, B., 2003. Bioleaching of Copper from Low-grade Ore Using Isolated Bacteria and Defined Mixed Cultures, Iran Journal of Biotechnology, 1, 3, 162-168.

6. EKLER

Ek 1. Potasyum Permanganat ile Fe(II) Titrasyonu

Biyoliç işlemlerinde ortamın oksidasyon hızını ve redoks potansiyelini (Fe(III)/Fe(II)) belirlemek amacıyla, Fe(II) konsantrasyonu takip edilmesi gereken önemli bir parametredir. Fe(II) konsantrasyonunu belirlemek amacıyla yaygın olarak kullanılan, demirin, potasyum permanganat (KMnO_4) ile titrasyon yöntemi kullanılmıştır (Johnson ve McGinness, 1991). Kullanılan titrasyon düzeneği Şekil 6.1.'de gösterilmiştir. 1 g/L KMnO_4 stok çözeltisi hazırlanmıştır. Öncelikle, bürete yukarıdan, KMnO_4 çözeltisi ilave edilir. Büretin başlangıç hacmi not edilir. Biyoliç ortamından 1 ml örnek behere alınır ve üzerine 1-2 damla (damlalıklı) asit ilave edilir. Daha sonra, üstten azar azar KMnO_4 çözeltisi behere ilave edilir ve renk dönüşümü (KMnO_4 'ün mor rengi) gözlenene kadar karıştırmaya devam edilir. Renk dönüşümü gerçekleştiğinde işlem durdurulur ve büretteki hacim azalması (titrant hacmi) not edilir. Daha sonra gerekli hesaplamalar yapılarak ortamdaki Fe(II) konsantrasyonu belirlenir.



Şekil 6.1. KMnO_4 ile çözeltiden Fe (II) titrasyon düzeneği

Ek 2. Katı Atıktan Metal Analizi

Liç deneyleri sonunda çözeltiler, vakumlu filtreden geçirilerek, katı/sıvı ayrımı yapılmıştır. Filtre üzerinde biriken katılar, etüvde 105°C'de 6 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan atıkların ağırlıkları tartılıp not edilmiştir. Daha sonra katılar, çeker ocak altında, ısıtıcı tabla üzerinde 180°C'de kral suyu (HCl/HNO₃: 3/1) ile hafif çamurumsu kıvama (kurumadan) gelene kadar (yaklaşık yarım saat) çözündürülmüştür. Daha sonra HCl ilave edilerek atıktaki metal klor kompleksine alınmıştır. Daha sonra pulp süzgeç kağıdından süzülerek balon jöjelere alınmıştır. Son olarak gerekli seyreltmeler (%5'lik HCl) yapılarak elde edilen çözeltilerden, AAS cihazı yardımıyla Cu ve Fe analizleri yapılmıştır.

Ek 3. Atık Televizyon Devre Kartı Biyoliçi

Tablo 6.1. 200 mM Fe(II) üzerinde bakteri adaptasyonu

1. adaptasyon		2. adaptasyon		3. adaptasyon		4. adaptasyon	
Süre (saat)	Fe(II),mM	Süre (saat)	Fe(II)mM	Süre (saat)	Fe(II),mM	Süre (saat)	Fe(II) mM
0	200	0	200	0	200	0	200
7	200	14	174	7,30	174	4,50	174
31	193	20	165	22	111	7,5	111
55	190	24	155	29	38	18,5	48
79	174	37,5	95				
99	145	40	76				
127	74	43	54				

Tablo 6.2. ADK-TV kartları varlığında Fe(II) oksidasyonu (200 mM Fe(II), pH 1,7, 35°C, %1 ADK-TV)

Süre (saat)	Fe (II), mM
0	196
16	8
20	48
41	54
61	54
100	54
120	55

Tablo 6.3. Bakterinin pirit üzerinde büyümesi (FeS₂:%1 (1 g/100 ml))

1. adaptasyon		2. adaptasyon		3. adaptasyon		E (mV)	
Süre (saat)	Fe(II) g/L	Süre (saat)	Fe(II) g/L	Süre (saat)	Fe(II), g/L	Süre (saat)	Fe(II), g/L
0	0,00	0	0,10	0	0,12	0	680
6	0,23	5	0,29	4	0,26	6	540
9	0,31	10	0,43	6	0,41	9	575
15	0,54	14	0,59	8	0,58	15	590
24	0,34	22	0,36	11	0,40	24	623
31	0,26	25	0,23	13	0,24	31	650
38	0,15	28	0,10	17	0,06	38	675

Tablo 6.4. Atık TV kartlarından bakırın biyolojine Fe(II) etkisi (Aşı: %10, ADK-TV: %1).

Süre (saat)	0 g/L Fe (II)	1 g/L Fe (II)	4 g/L Fe (II)	8 g/L Fe (II)
0	0	0,00	0,00	0,00
15	12,3	29,99	33,23	38,74
46	25	48,06	61,87	67,20
90	35	65,05	76,79	89,20

Tablo 6.5. Pirit konsantrasyonunun bakır kazanımına etkisi (Aşı: %10, ADK-TV %1 (1 g/100 ml))

5 g/L FeS ₂		10 g/L FeS ₂		50 g/L FeS ₂	
1.tekrar	2.tekrar	1.tekrar	2. tekrar	1. tekrar	2. tekrar
0	0,00	0	0	0	0
8,27	8,41	6,82	8,08	34,29	37,07
13,91	15	14,24	17,33	58,35	55,02
27,61	25,97	38,09	40,03	78,24	81,53
35,98	38,17	57,77	56,77	81,60	84,53

Tablo 6.6. Kontrol ortamında pirit ve ferrus demirin bakır çözünmesine etkisi

Süre (saat)	Kontrol + pirit yok		Kontrol + 10 g/L pirit		Kontrol +10 g/L FeS ₂ + 200mM Fe(II)	
	1.tekrar	2.tekrar	1.tekrar	2.tekrar	1.tekrar	2.tekrar
0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	8,10	9,75
20	0	0	0	0	46,30	48,18
55	5,50	6,10	17,20	19,30	64,10	66,58
80	7,10	9,80	34,10	36,30	89,15	91,70
100	11,00	13,16	48,30	49,90	99,50	99,95

Tablo 6.7. Aşı oranının biyoliç işleme etkisi (Kontrol: bakteri yok; ADK-TV: %1)

Süre (saat)	Kontrol + pirit yok		Kontrol + 10 g/L pirit		% 10 aşı +10 g/L FeS ₂	
	1.tekrar	2.tekrar	1.tekrar	2.tekrar	1.tekrar	2.tekrar
0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	17,54	19,58
20	0	0	0	0	35,10	35,56
55	5,50	6,10	17,20	19,30	53,03	53,77
80	7,10	9,80	34,10	36,30	70,05	71,40
100	11,00	13,16	48,30	49,90	76,80	77,72

Tablo 6.8. Katkı madde ilavesinin bakır biyoliçine etkisi (% 10 Aşı)

Süre (saat)	% 10 aşısı		% 10 aşısı + CMC		% 10 aşısı + SP2	
	1.tekrar	2.tekrar	1.tekrar	2.tekrar	1.tekrar	2.tekrar
0	0	0	0	0	0	0
21	7,12	7,78	14,14	15,58	11,45	12,38
37	14,90	16,68	20,62	21,34	18,04	18,61
85	38,85	39,27	51,64	52,30	38,56	39,04
115	57,15	57,39	59,96	60,22	46,26	47,34
180	89,65	90,69	90,21	90,87	73,02	73,46
200	90,54	90,96	93,03	93,33	85,01	86,63

Ek 4. Atık Bilgisayar Devre Kartı Biyoliçi

Tablo 6.9. Fe(II) konsantrasyonunun bakır kazanımına etkisi (ADK-PC: %1; Aşı: %10)

Süre (saat)	Kontrol		0 g/L Fe(II)		1 g/L Fe(II)		4 g/L Fe(II)		8 g/L Fe(II)	
	1. tekrar	2. tekrar	1. tekrar	2. tekrar	1. tekrar	2. tekrar	1. tekrar	2. tekrar	1. tekrar	2. tekrar
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0,17	0,12	21,74	22,07	22,67	22,94	29,03	29,63	44,83	45,97
50	0,89	1,10	44,74	47,58	46,34	47,17	54,35	56,02	87,34	87,38
90	6,97	6,96	66,62	66,53	60,02	60,74	79,32	79,84	93,68	93,94

Tablo 6.10. Pirit ilavesinin bakır kazanımına etkisi (ADK-PC: % 1; Aşı: % 10)

Süre (saat)	Kontrol		0 g/L Pirit		1 g/L Pirit		5 g/L Pirit		10 g/L Pirit	
	1. tekrar	2. tekrar	1. tekrar	2. tekrar	1. tekrar	2. tekrar	1. tekrar	2. tekrar	1. tekrar	2. tekrar
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0,45	0,89	0,75	0,97	7,82	8,18	9,14	9,48	13,75	14,24
20	1,26	1,36	7,71	7,95	12,39	12,47	20,43	20,85	28,58	29,16
80	13,42	13,58	12,65	12,71	21,73	20,17	34,05	34,33	41,57	43,81
100	26,83	27,37	26,47	26,59	42,19	42,41	62,57	63,12	77,02	79,66

Tablo 6.11. ADK-PC biyolojinde aşı konsantrasyonu etkisi (ADK-PC: 1 g)

Süre (saat)	Kontrol + 8 g/L Fe(II)		% 10 aşı + 8 g/L Fe(II)		% 50 aşı + 8 g/L Fe(II)	
	1. tekrar	2. tekrar	1. tekrar	2. tekrar	1. tekrar	2. tekrar
0	0	0	0	0	0	0
15	11,56	11,84	45,16	45,74	65,21	65,25
50	37,70	37,04	87,39	87,33	46,52	87,16
90	75,03	75,33	93,61	93,91	89,67	90,05

ÖZGEÇMİŞ

Ahmet Deniz BAŞ, 28 Ocak 1986'da Muğla'da doğdu. İlkokulu Muğla Atatürk İlköğretim Okulu'nda, orta ve lise öğrenimini Muğla Anadolu Lisesi'nde tamamladı. Lisans öğrenimini 2005 yılında K.T.Ü Maden Mühendisliği Bölümü'nde başlayan ve 2009 yılında bölümünü dördüncü olarak tamamlayan A. Deniz BAŞ, 2007-2008 yılları arasında Erasmus/Socrates bursu ile 1 yıl Avusturya'nın Leoben kentindeki University of Leoben (Montanuniversität Leoben)'de öğrenim gördü. Açık işletme stajını Entaş Mermer A.Ş. (Muğla), yeraltı işletmesi stajını Aydın Madencilik (Aydın) ve cevher hazırlama stajını Tüprag-Kışladağ Altın Madeni'nde (Uşak) tamamladı. Yüksek lisans öğrenimine 2009 yılında KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim dalında başlayan A. Deniz BAŞ, aynı yıl içinde Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2011 yılı Mayıs ayında Karadeniz Teknik Üniversitesinde gerçekleşen Prof. Dr. Fathi HABASHI'nın katıldığı "Golden Day Conference" adı altında "Altın ve Gümüş Hidrometalurjisinde Yeni Gelişmeler" başlıklı bir konferansın editörlüğünü üstlendi. İyi derecede İngilizce ve orta seviyede Almanca bilmektedir. İlkokul yıllarından bu yana izcilik ile yakından ilgilenen A. Deniz BAŞ, 2004 yılından bu yana Türkiye İzcilik Federasyonunda "İzci Lideri" olarak görev yapmaktadır.