

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ELEKTRONİK ATIKLARDAN METALLERİN FİZİKSEL VE  
HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE GERİ KAZANIMI**

**Maden Yük. Müh. Ersin Yener YAZICI**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"DOKTOR (MADEN MÜHENDİSLİĞİ)"  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16.10.2012**

**Tezin Savunma Tarihi : 16.11.2012**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hacı DEVECİ**

**Trabzon 2012**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalında**

**Ersin Yener YAZICI Tarafından Hazırlanan**

**ELEKTRONİK ATIKLARDAN METALLERİN FİZİKSEL VE  
HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE GERİ KAZANIMI**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 16 / 10 / 2012 gün ve 1478 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

**DOKTORA TEZİ**

**olarak kabul edilmiştir.**

**Jüri Üyeleri**

**Başkan : Prof. Dr. Ata Utku AKÇİL .....**

**Üye : Prof. Dr. Necati TÜYSÜZ .....**

**Üye : Doç. Dr. Celal DURAN .....**

**Üye : Doç. Dr. Hacı DEVECİ .....**

**Üye : Doç. Dr. İbrahim ALP .....**

**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**

**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak hazırlanmış olup Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenen "Elektronik Atıklardan Metallerin Fiziksel ve Hidrometalurjik Yöntemlerle Geri Kazanımı (Proje no: 109M111)" başlıklı proje kapsamında yürütülmüştür. Ayrıca, "Atık Baskılı Devre Kartlarından Metallerin Geri Kazanımı (K.T.Ü. B.A.P.: 2009.112.008.1)" projesinden de destek sağlanmıştır. Desteklerinden ötürü TÜBİTAK ve K.T.Ü. B.A.P. birimine teşekkür ederim.

Akademik çalışmalarımda bana sürekli yol gösteren ve destek veren, bilgisini hiçbir konuda paylaşmaktan çekinmeyen, kendisi ile çalışmaktan keyif duyduğum tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Hacı DEVECİ'ye teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerini her zaman benimle paylaşan değerli hocam Sayın Doç. Dr. İbrahim ALP'e, analizler ile ilgili konulardaki yardımlarından dolayı Doç. Dr. Celal DURAN'a (Kimya Böl.), karakterizasyon çalışmalarındaki (SEM/EDS ve stereomikroskop) özverili yardımlarından dolayı Arş. Gör. Fatih ERDEMİR'e (Metalurji-Malzeme Müh. Böl.), Saruhan SAKLAR'a (M.T.A.), Yrd. Doç. Dr. Oktay CELEP'e, Yrd. Doç. Dr. Ferdi CİHANGİR'e, Arş. Gör. Ahmet Deniz BAŞ'a ve Arş. Gör. Arman EHSANİ'ye teşekkür ederim.

Teknik konulardaki desteklerinden ötürü Maden Mühendisliği Bölümü'nden, teknisyenler İsmail USTA ve Osman SAKA'ya, Metalurji-Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden Mustafa ZIVALIOĞLU ve Osman ŞAHİN'e teşekkür ederim. Atık baskılı devre kartlarının boyut küçültmesinde ekipmanlarını kullanıma sunduğu için Sayın Mehmet BAYOĞLU'na (Bayoğlu Plastik ve Makine San.), yardımlarından dolayı Adem CAN'a (Metalurji-Malzeme Müh. Böl.), Uzman Süleyman BALCI'ya (Jeoloji Müh. Böl.), Veysel KÜÇÜK'e (Bilgi İşlem Birimi), Nedim Can TURPOĞLU'na, Harun GÜRAL'a ve Cemil SAKA'ya teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her zaman maddi-manevi destekleri ile yanımda olan sevgili annem, babam ve kardeşime en derin şükranlarımı sunarım.

Ersin Yener YAZICI

Trabzon 2012

## **TEZ BEYANNAMESİ**

Doktora Tezi olarak sunduğum "Elektronik Atıklardan Metallerin Fiziksel ve Hidrometalurjik Yöntemlerle Geri Kazanımı" başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Hacı DEVECİ'nin sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 16/10/2012

Ersin Yener YAZICI

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET .....	VIII
SUMMARY .....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XV
SEMBOLLER VE KISALTMALAR .....	XVIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş .....	1
1.2. Dünya’da ve Ülkemizde AEEE Potansiyeli .....	4
1.3. AEEE'nin Özellikleri ve Çevresel Etkisi.....	6
1.4. AEEE ile İlgili Yasal Düzenlemeler.....	9
1.5. İkincil Kaynak Olarak AEEE'nin Potansiyeli.....	13
1.6. AEEE'den Metallerin Geri Kazanımı .....	17
1.6.1. Ön Ayırma/Sökme (Demontaj) İşlemleri .....	21
1.6.2. Fiziksel Yöntemler .....	22
1.6.2.1. Manyetik Ayırma.....	24
1.6.2.2. Elektrostatik Ayırma.....	26
1.6.2.3. Alternatif Yöntemler.....	29
1.6.3. Pirometalurjik Yöntemler .....	32
1.6.4. Hidrometalurjik Yöntemler .....	37
1.6.4.1. Metallerin Liçi ve Kimyasal Esasları.....	38
1.6.4.2. Liç Kinetiği.....	47
1.6.4.3. Aktivasyon Enerjisi.....	51
1.6.4.4. AEEE'den Metallerin Liçi Üzerine Yapılmış Çalışmalar.....	52
1.6.5. Biyohidrometalurjik Yöntemler .....	57
1.7. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı .....	59
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	61
2.1. Malzeme Temini, Ayrıştırma ve Boyut Küçültme .....	61
2.2. Atık Baskılı Devre Kartlarının Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyonu .....	64

2.2.1.	Çevresel Karakterizasyon .....	69
2.2.2.	TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) Testi .....	70
2.2.3.	SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) Testi.....	71
2.2.4.	EN 12457-2 (European Standard Leaching Test) testi.....	71
2.3.	Fiziksel Ayırma ve Liç Deneylelerinin Tasarımı .....	71
2.4.	Fiziksel Ayırma Testleri .....	76
2.4.1.	Ağır Ortam Testleri .....	76
2.4.2.	Manyetik Ayırma Testleri .....	77
2.4.3.	Elektrostatik Ayırma Testleri .....	80
2.5.	Liç Testleri.....	83
2.5.1.	Peroksit Katkılı Sülfat Liçi (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) Testleri.....	85
2.5.2.	Asidik Ferrik Sülfat Liçi (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ) Testleri .....	87
2.5.3.	Kuprik Sülfat/Klorür Liçi (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -CuSO <sub>4</sub> -NaCl) Testleri .....	88
2.5.4.	Klorür Liçi (HCl-CuCl <sub>2</sub> -NaCl ve HCl-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -NaCl) Testleri.....	89
2.6.	Analizler .....	89
2.6.1.	Yaş Kimyasal Analiz ve Çözeltiden Metal Tayini .....	89
2.6.2.	İyodometrik Titrasyon ile Hidrojen Peroksit (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) Analizi.....	90
2.6.3.	Permanganat (MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) Titrasyonu ile Ferrus Demir (Fe <sup>2+</sup> ) Analizi .....	91
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	93
3.1.	Çevresel Karakterizasyon Testleri.....	93
3.2.	Fiziksel Ayırma Testleri .....	96
3.2.1.	Ağır Ortam Testleri .....	96
3.1.2.	Manyetik Ayırma Testleri .....	100
3.1.3.	Elektrostatik Ayırma Testleri .....	107
3.3.	Liç Testleri.....	115
3.3.1.	Peroksit Katkılı Sülfat Liçi (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) Testleri.....	115
3.3.1.1.	Katı Oranının Etkisi.....	123
3.3.1.2.	Hava ve Oksijenin Etkisi.....	126
3.3.1.3.	Katkı Maddelerinin Etkisi.....	128
3.3.2.	Asidik Ferrik Sülfat Liçi (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ) Testleri .....	134
3.3.2.1.	Katı Oranının Etkisi.....	138
3.3.2.2.	Hava, Oksijen ve Hidrojen Peroksitin Etkisi.....	139
3.3.3.	Kuprik Sülfat/Klorür Liçi (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -CuSO <sub>4</sub> -NaCl) Testleri .....	141

3.3.3.1. Katı Oranının Etkisi.....	146
3.3.3.2. Hava ve Oksijenin Etkisi.....	147
3.3.4. Kuprik Klorür Liçi (HCl-CuCl <sub>2</sub> -NaCl) Testleri .....	152
3.3.4.1. Kuprik Bakır (Cu <sup>2+</sup> ) Derişiminin Etkisi.....	152
3.3.4.2. Serbest Klorür (Cl <sup>-</sup> ) Derişiminin Etkisi.....	155
3.3.4.3. Sıcaklığın Etkisi.....	157
3.3.4.4. Hava ve Oksijenin Etkisi.....	158
3.3.4.5. Katı Oranının Etkisi.....	162
3.3.5. Peroksit Katkılı Klorür Liçi (HCl-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) Testleri.....	164
4. SONUÇLAR.....	168
5. ÖNERİLER.....	171
6. KAYNAKLAR .....	172
7. EKLER .....	190
ÖZGEÇMİŞ	

Doktora Tezi

ÖZET

ELEKTRONİK ATIKLARDAN METALLERİN FİZİKSEL VE HİDROMETALURJİK  
YÖNTEMLERLE GERİ KAZANIMI

Ersin Yener YAZICI

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı  
Danışman: Doç. Dr. Hacı DEVECİ  
2012, 189 Sayfa, 1 Sayfa Ek

Bu tez kapsamında, önemli miktarda temel/değerli metal içeren atık baskılı devre kartlarının (ABDK) karakterizasyonu ve metallerin, fiziksel ve hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanımı araştırılmıştır. ABDK'ların, zararlı atık konumunda olduğu ve içerdiği özellikle kurşun gibi ağır metaller nedeniyle su kirliliğine sebep olabileceği belirlenmiştir. Fiziksel ayırma testlerinde (ağır ortam, manyetik ve elektrostatik ayırma), nispeten yüksek metal kazanımlarına karşın, özellikle değerli metal kayıplarının yüksek olduğu bulunmuştur. Ağır ortam testleri, metallerin 1-1,4 mm'nin altında büyük ölçüde serbestleştiğini ( $\geq\%97$  Cu) göstermiştir. Fiziksel ayırma işlemlerinde, ince tane boyutlarında (<75-106  $\mu\text{m}$ ) ayırma etkinliğinin önemli oranda azaldığı gözlenmiştir. ABDK'lardan metallerin kazanımı için sülfat (oksitleyici olarak  $\text{H}_2\text{O}_2$  veya  $\text{Fe}^{3+}$ ) ve klorür (oksitleyici olarak  $\text{Cu}^{2+}$  veya  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) esaslı liç sistemleri irdelenmiştir. Peroksit katkılı sülfat liçi ile bakır, değerli metallere (Au, Ag ve Pd) seçimli olarak, yüksek verimlerle (>%99) kazanılmıştır. Katkı maddelerinin (etilen glikol ve polikarboksilat esaslı karışım) ilavesi ile hidrojen peroksit sarfiyatında 1,2-9 kat azalma ve bakır kazanımında da %34'e varan artış sağlanmıştır. Klorür ortamında, yüksek metal kazanımları için  $\text{Cu}^{2+}$ 'nin hava/oksijen ilavesi ile yerinde üretilmesi gerektiği bulunmuştur. Hava/oksijen varlığında (1 L/dk) bakır kazanımında %67, gümüş ve paladyum kazanımında da %72-81 artış sağlanmıştır. Klorür liçinde, yüksek altın kazanımı için  $\text{H}_2\text{O}_2$  ilavesinin gerekli olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Atık elektrikli ve elektronik eşyalar, atık devre kartları, manyetik ayırma, elektrostatik ayırma, hidrometalurji, liç, geri kazanım



PhD. Thesis

SUMMARY

RECOVERY OF METALS FROM ELECTRONIC WASTES USING PHYSICAL  
SEPARATION AND HYDROMETALLURGICAL METHODS

Ersin Yener YAZICI

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Mining Engineering Graduate Program  
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hacı DEVECİ  
2012, 189 Pages, 1 Page Appendix

In this thesis, the characterisation of waste printed circuit boards (WPCBs) with a high base/precious metal content and their treatment by physical and hydrometallurgical methods for the recovery of contained metals was investigated. WPCBs were found to be hazardous waste in that they may cause water pollution due to their heavy metal content, Pb in particular. In the heavy media, magnetic and electrostatic separation tests, high recoveries for metals were obtained at the expense of relatively high copper and precious metal losses. Heavy media tests indicated the extensive liberation of metals ( $\geq 97\%$  Cu) at  $< 1-1.4$  mm. In the physical separation processes, separation efficiency was observed to decrease remarkably at  $< 75-106$   $\mu\text{m}$ . Sulphate ( $\text{H}_2\text{O}_2$  or  $\text{Fe}^{3+}$  as oxidants) and chloride ( $\text{Cu}^{2+}$  or  $\text{H}_2\text{O}_2$  as oxidants) leaching systems were investigated for the extraction of metals from WPCBs. In the peroxide assisted sulphate leaching tests, copper was selectively extracted over precious metals (Au, Ag and Pd) from WPCBs at high recoveries ( $> 99\%$ ). The additives (ethylene glycol and polycarboxylate mixture) were determined to reduce the peroxide consumption by 1,2-9 fold and increase the extraction of copper by up to 34%. In the chloride media, the in-situ regeneration of  $\text{Cu}^{2+}$  by air/oxygen was required to achieve high metal recoveries. In the presence of air/oxygen (1 L/min) the extraction of copper and silver/palladium increased by 67% and 72-81% respectively. The addition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  was necessary for high gold extractions in the chloride leaching.

**Key Words:** Waste electrical and electronic equipments, waste circuit boards, magnetic separation, electrostatic separation, hydrometallurgy, leaching, recycling

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1. Çeşitli ülkelerde kişi başına düşen kişisel bilgisayar (PC) artışı (1993-2000).....	1
Şekil 2. Türkiye’de 2004-2011 yılları arasında hanelerde bilişim teknolojisi bulunma oranı (%).....	2
Şekil 3. Ülkemizde dizüstü ve masaüstü bilgisayar satış miktarı (1999-2011).....	3
Şekil 4. Ülkemizde 2006-2011 yılları arasında toplanan atık elektrikli ve elektronik eşya (AEEE) miktarı ve AEEE işleyen tesis sayısı.....	5
Şekil 5. AEEE'nin içerdiği malzemeler ve bulunma oranları (%).....	6
Şekil 6. AEEE'nin yönetimi için seçenekler.....	17
Şekil 7. AEEE'den metallerin geri kazanımı için uygulanabilecek farklı proses seçenekleri .....	20
Şekil 8. (a) Sabit mıknatıslı tambur tipi (b) Rulo tipi manyetik ayırıcı ve (c) Rulo tipi ayırıcılarda kullanılan sabit mıknatıslı tambur.....	24
Şekil 9. Tambur/rulo tipi manyetik ayırıcıda taneye etki eden kuvvetler .....	25
Şekil 10. (a) İndüksiyon ve (b) İyon bombardımanı prensibine göre çalışan elektrostatik ayırıcılar.....	26
Şekil 11. Elektrostatik ayırıcılarda taneye etki eden kuvvetler; tambur yüzeyinde (solda) ve yüzeyden ayrıldığı durumda (sağda). .....	28
Şekil 12. Atık entegre devre kartlarından fiziksel ayırma yöntemleriyle geri kazanım (Huei-Chia-Dien Co.).....	31
Şekil 13. Noranda ergitme prosesinin akım şeması.....	34
Şekil 14. Umicore metal ergitme/saflaştırma tesisinin akım şeması.....	36
Şekil 15. Boliden Rönnskär prosesinin akım şeması.....	36
Şekil 16. Bakırın kararlılık bölgelerini gösteren $E_{Ag/AgCl}$ -pH diyagramı ( $Cu^{2+}$ : 1 mol/kg, $25^{\circ}C$ ) .....	38
Şekil 17. Metallerin asidik ortamda ve oksitleyici varlığında çözünme mekanizmasını gösteren elektrokimyasal model ( $\delta$ : Nernst sınır tabakasının kalınlığı, M: Cu, Pd vb.) .....	39
Şekil 18. $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ oranına bağlı olarak oksitleme potansiyelinin değişimi ( $25^{\circ}C$ ).....	41
Şekil 19. İyonik şiddete (I) bağlı olarak HCl ve $H_2SO_4$ ’ün aktivite katsayılarının değişimi .....	42
Şekil 20. Klorür derişimine bağlı olarak (a) $Cu^{2+}$ ve (b) $Cu^{+}$ türlerinin değişimi ( $[Cu]_{toplam}$ : 29 mM, pH 0, $25^{\circ}C$ ).....	44
Şekil 21. Standart potansiyeller ile klorür ortamındaki (4 M NaCl, 0,5 M HCl, $30^{\circ}C$ ) potansiyellerin karşılaştırması .....	45

Şekil 22. Klorür derişiminin $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ve $Cu^{2+}/Cu^{+}$ redoks çiftlerinin oksitleme potansiyellerine etkisi.....	47
Şekil 23. Küçülen çekirdek modeli.....	48
Şekil 24. Küçülen çekirdek modelinin hız basamaklarına göre gösterimi .....	49
Şekil 25. Küçülen tane modelinin hız kontrol basamaklarına göre gösterimi.....	51
Şekil 26. HydroWEEE projesi kapsamında kurulması planlanan mobil tesisin (kesikli çizgiler içindeki alan) akım şeması .....	56
Şekil 27. (a) ve (b) Baskılı devre kartları ayrılmış atık elektrikli ve elektronik eşyalar; (c) ve (d) devre kartları; (e) devre kartlarından ayrıştırılmış bileşenler. ....	61
Şekil 28. Deneysel çalışmaların akım şeması.....	62
Şekil 29. (a)-(b) -8 mm ve (c) -3,35 mm tane boyutlu ABDK'lar .....	63
Şekil 30. Atık baskılı devre kartlarının (-3,35 mm) tane boyut dağılımı .....	64
Şekil 31. Elek fraksiyonlarının mikroskop görüntüleri; (a) -3,35 +2,36 mm, (b) -2+1,4 mm, (c) -1,4+1 mm, (d) -0,85+0,5 mm, (e) -0,5+0,212 mm, (f) -0,212+0,075 mm.....	66
Şekil 32. Elek fraksiyonlarının SEM görüntüleri; (a-b) -3,35 +2 mm, (c) -2 +1mm, (d-e) -1 +0,5 mm, (f-g) -0,5 +0,106 mm, (h) -0,106 mm.....	67
Şekil 33. Atık devre kartlarının X-ışını difraksiyon profili.....	69
Şekil 34. Çevresel karakterizasyon testlerinde kullanılan deney düzeneği ve polipropilen şişeler (solda küçük resim) .....	71
Şekil 35. (a) Merkezi bileşik (4 parametrelili) ve (b) Box-Behnken (3 parametrelili) tasarımlarına ait deney noktaları .....	73
Şekil 36. (a-b) Manyetik ayırma testlerinde kullanılan rulo tipi kuru manyetik ayırıcı.....	78
Şekil 37. (a) Elektrostatik ayırma testlerinde kullanılan ekipman (Boxmag Rapid HT 150) ve (b) Ayırıcı ekipmanın boyutları.....	81
Şekil 38. Liç deneylerinde kullanılan 750 ml nominal kapasiteli reaktörün tasarım parametreleri ve boyutları .....	84
Şekil 39. Liç deneylerinde kullanılan mekanik karıştırılmalı reaktör sistemi .....	85
Şekil 40. Çözeltilerden metal analizinde kullanılan atomik absorpsiyon spektrofotometresi. ....	90
Şekil 41. Yüzen ve batan fraksiyonların stereomikroskop görüntüleri; (a) -3,35 +2,36 mm yüzen ve (b) batan; (c) -1,4 +1 mm yüzen ve (d) batan; (e) -0,5 +0,212 mm yüzen ve (f) batan; (g) -0,212 +75 mm yüzen ve (h) batan.....	96
Şekil 42. Batan ürüne kümülatif bakır kazanımı (%) .....	98
Şekil 43. Manyetik ayırma testlerinde parametrelerin ferromanyetik metallerin (Fe+Ni+Co) ayırma etkinliğine (AE, %) ikili etkilerini gösteren yüzey grafikleri; (a) bant hızı (A)-bıçak açısı (B); (b) bant hızı (A)-tane boyutu (C); (c) bıçak açısı (B)-tane boyutu (C).....	104
Şekil 44. Elektrostatik ayırma deneylerinde parametrelerin metallerin ayırma etkinliğine (AE <sub>metal</sub> , %) etkilerini gösteren yüzey grafikleri; (a) voltaj(A)-	

tambur hızı(B); (b) voltaj(A)-bıçak açısı(C); (c) voltaj(A)-tane boyutu(D); (d) tambur hızı(B)-bıçak açısı(C); (e) tambur hızı(B)-tane boyutu(D); (f) bıçak açısı(C)-tane boyutu(D).....	112
Şekil 45. Ayırma etkinlikleri arasındaki ilişki ( $AE_{metal}$ 'e karşı $AE_{Cu}$ ve $AE_{Au}$ ).....	114
Şekil 46. Peroksit katkılı sülfat liçi bakırın kazanımında elde edilen bazı liç grafikleri (a) $[H_2SO_4]$ : 0,28 M, 32°C, (b) $[H_2O_2]$ : 0,32 M, 32°C, (c) $[H_2O_2]$ : 0,98 M, 32°C, (d) $[H_2SO_4]$ : 0,97 M, $[H_2O_2]$ : 0,32 M .....	116
Şekil 47. Peroksit katkılı sülfat liçi ile bakırın kazanımında (% Cu, 15 dk) parametrelerin ikili etkilerini gösteren yüzey grafikleri (a) $H_2SO_4$ (A)- $H_2O_2$ (B) (b) $H_2SO_4$ (A)-Sıcaklık(C) (c) $H_2O_2$ (B)-Sıcaklık(C) .....	119
Şekil 48. Paladyumun kararlılık bölgelerini gösteren $E_{Ag/AgCl}$ -pH diyagramı ( $Pd^{2+}$ : 1 mol/kg, 25°C). .....	120
Şekil 49. Peroksit katkılı sülfat liçinde parametrelerin $H_2O_2$ tüketimine (kg/ton Cu çözünen, 120 dk) etkilerini gösteren yüzey grafikleri (a) $H_2SO_4$ (A)- $H_2O_2$ (B) (b) $H_2O_2$ (B)-Sıcaklık(C).....	121
Şekil 50. Peroksit katkılı sülfat liçinde (a) farklı sıcaklıklarda süreye (t) karşı $1-(1-R)^{1/3}$ grafikleri, (b) Arrhenius eğrisi ( $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ ) .....	123
Şekil 51. Peroksit katkılı sülfat liçinde parametrelerin bakırın liç kinetiğine (k, dk <sup>-1</sup> ) etkilerini gösteren yüzey grafikleri (a) $H_2O_2$ (B)-Sıcaklık(C) (b) $H_2SO_4$ (A)-Sıcaklık(C).....	123
Şekil 52. Peroksit katkılı sülfat liçinde katı oranının (%5-10 a/h) (a) bakırın kazanımına ve (b) redoks potansiyeline etkisi ( $[H_2SO_4]$ : 1,2 M, $[H_2O_2]$ : 1,2 M (4 mL/10 dk), 80°C) .....	124
Şekil 53. Peroksit katkılı sülfat liçinde yüksek katı oranında (%10 a/h) $H_2O_2$ derişiminin (a) bakır kazanımına ve (b) redoks potansiyeline etkisi ( $[H_2SO_4]$ : 1,2 M, 4 mL/10 dk $H_2O_2$ , 80°C).....	125
Şekil 54. Peroksit katkılı sülfat liçinde farklı katı oranlarında (%1-5 a/h) havanın (2 L/dk) liç verimine etkisi ( $[H_2SO_4]$ : 1,2 M, 80°C) .....	127
Şekil 55. Peroksit katkılı sülfat liçinde farklı katı oranlarında (%1-5 a/h) oksijenin (2 L/dk) liç verimine etkisi ( $[H_2SO_4]$ : 1,2 M, 80°C) .....	127
Şekil 56. Peroksit katkılı sülfat liçinde polikarboksilat esaslı karışımın (PEK) farklı sıcaklıklarda $H_2O_2$ tüketimine (kg/ton Cu çözünen) etkisi (a) 20°C (b) 50°C (c) 80°C ( $[H_2SO_4]$ : 0,63 M, $[H_2O_2]$ : 0,65 M, %1 a/h katı oranı) .....	129
Şekil 57. Peroksit katkılı sülfat liçinde polikarboksilat esaslı karışımın (PEK) farklı sıcaklıklarda redoks potansiyeline ( $E_{Ag/AgCl}$ ) etkisi (a) 20°C (b) 50°C (c) 80°C ( $[H_2SO_4]$ : 0,63 M, $[H_2O_2]$ : 0,65 M, %1 a/h katı oranı) .....	130
Şekil 58. Peroksit katkılı sülfat liçinde etilen glikolün farklı sıcaklıklarda $H_2O_2$ tüketimine (kg/ton Cu çözünen) etkisi (a) 20°C (b) 50°C (c) 80°C ( $[H_2SO_4]$ : 0,63 M, $[H_2O_2]$ : 0,65 M, %1 a/h katı oranı).....	131
Şekil 59. Peroksit katkılı sülfat liçinde yüksek katı oranında (%5 a/h) katkı maddelerinin bakır kazanımına etkisi ( $[H_2SO_4]$ : 0,63 M, $[H_2O_2]$ : 0,65 M, 80°C) .....	132

Şekil 60. Asidik ferrik sülfat liçi ile bakırın kazanımında elde edilen bazı liç grafikleri (a) $[\text{Fe}^{3+}]$ : 0,14 M, 32°C, (b) $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ : 0,24 M, 32°C, (c) $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ : 0,53 M, 50°C, (d) $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ : 0,53 M, $[\text{Fe}^{3+}]$ : 0,28 M.....	134
Şekil 61. Asidik ferrik sülfat liçi ile bakır kazanımında (% Cu, 15 dk) parametrelerin ikili etkilerini gösteren yüzey grafikleri (a) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{A})$ - $\text{Fe}(\text{III})(\text{B})$ (b) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{A})$ -Sıcaklık(C) (c) $\text{Fe}(\text{III})(\text{B})$ -Sıcaklık(C).....	137
Şekil 62. Asidik ferrik sülfat liçinde katı oranının etkisi ( $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ : 0,53 M, $[\text{Fe}^{3+}]$ : 0,28 M, 80°C).....	138
Şekil 63. Asidik ferrik sülfat liçinde farkı oksitleyicilerin (a) bakır kazanımı (a) redoks potansiyeline ( $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , mV) üzerine etkisi ( $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ : 0,53 M, $[\text{Fe}^{3+}]$ : 0,28 M, 80°C, %5 a/h katı oranı).....	140
Şekil 64. Kuprik sülfat/klorür liçi ile bakırın kazanımında elde edilen bazı liç grafikleri (a) $\text{Cl}^-$ : 25,6 g/L, 80°C, (b) $\text{Cu}^{2+}$ : 4 g/L, 20°C, (c) $\text{Cu}^{2+}$ : 4 g/L, 80°C, (d) $\text{Cu}^{2+}$ : 7,5 g/L, $\text{Cl}^-$ : 25,6 g/L.....	141
Şekil 65. Kuprik sülfat/klorür liçi ile bakır kazanımında (% Cu, 60 dk) parametrelerin ikili etkilerini gösteren yüzey grafikleri (a) $\text{Cu}(\text{II})(\text{A})$ - $\text{Cl}(\text{B})$ (b) $\text{Cu}(\text{II})(\text{A})$ - Sıcaklık(C) (c) $\text{Cl}(\text{B})$ -Sıcaklık(C).....	144
Şekil 66. Kuprik sülfat/klorür liçinde katı oranın bakır kazanımına etkisi( $\text{Cu}^{2+}$ : 7,5 g/L, $\text{Cl}^-$ : 46,6 g/L, 80°C).....	147
Şekil 67. Kuprik sülfat/klorür liçinde havanın etkisi ( $\text{Cu}^{2+}$ : 0,5 g/L, $\text{Cl}^-$ : 25,6 g/L, 80°C, %1 a/h katı oranı).....	148
Şekil 68. Kuprik sülfat/klorür liçinde oksijenin etkisi ( $\text{Cu}^{2+}$ : 0,5 g/L, $\text{Cl}^-$ : 25,6 g/L, 80°C, %1 katı oranı).....	149
Şekil 69. Kuprik sülfat/klorür liçinde hava ve oksijenin redoks potansiyeline etkisi ( $\text{Cu}^{2+}$ : 0,5 g/L, $\text{Cl}^-$ : 25,6 g/L, 80°C, %1 a/h katı oranı).....	150
Şekil 70. Kuprik sülfat/klorür liçinde yüksek katı oranında oksijenin (a) liç verimine ve (b) redoks potansiyeline etkisi ( $\text{Cu}^{2+}$ : 7,5 g/L, $\text{Cl}^-$ : 46,6 g/L, 80°C, %15 a/h katı oranı).....	151
Şekil 71. Kuprik klorür liçinde başlangıç $\text{Cu}^{2+}$ derişiminin, bakır kazanımında (a) liç verimine ve (b) redoks potansiyeline etkisi ( $[\text{HCl}]$ : 1 M, $\text{Cl}^-$ : 46,6 g/L, 80°C, %1 a/h katı oranı).....	152
Şekil 72. Kuprik klorür liçinde başlangıç $\text{Cu}^{2+}$ derişiminin (a) Fe ve Ni, (b) Au, Ag ve Pd liç verimlerine etkisi $[\text{HCl}]$ : 1 M, $\text{Cl}^-$ : 46,6 g/L, 80°C, %1 a/h katı oranı, 120 dk).....	154
Şekil 73. Kuprik klorür liçinde serbest klorür derişiminin (a) Cu, (b) Ag ve Pd liç verimlerine etkisi ( $[\text{HCl}]$ : 1 M, $\text{Cu}^{2+}$ : 2 g/L, 80°C, %1 a/h katı oranı, 120 dk).....	156
Şekil 74. Kuprik klorür liçinde sıcaklığın (a) Cu, (b) Ag ve Pd liç verimlerine etkisi ( $[\text{HCl}]$ : 1 M, $\text{Cu}^{2+}$ : 5 g/L, $\text{Cl}^-$ : 46,6 g/L, %1 a/h katı oranı, 120 dk).....	157
Şekil 75. Kuprik klorür liçinde hava ve oksijenin bakırın (a) liç verimine ve (b) redoks potansiyeline etkisi ( $[\text{HCl}]$ : 1 M, $\text{Cl}^-$ : 46,6 g/L, $\text{Cu}^{2+}$ yok, 80°C, %1 a/h katı oranı).....	158

Şekil 76. Kuprik klorür liçinde hava ve oksijenin $\text{Cu}^{2+}$ varlığında bakırın (a) liç verimine ve (b) redoks potansiyeline etkisi ( $[\text{HCl}]$ : 1 M, $\text{Cl}^-$ : 46,6 g/L, $\text{Cu}^{2+}$ : 0,5 g/L, 80°C, %1 a/h katı oranı) .....	159
Şekil 77. Kuprik klorür liçinde hava ve oksijenin Au, Ag ve Pd liçine (a) $\text{Cu}^{2+}$ yokluğunda, (b) $\text{Cu}^{2+}$ varlığında etkisi ( $[\text{HCl}]$ : 1 M, $\text{Cl}^-$ : 46,6 g/L, 80°C, 120 dk, %1 a/h katı oranı) .....	161
Şekil 78. Kuprik klorür liçinde katı oranı ve oksijen varlığının (1L/dk) (a) bakır kazanımı ve (b) redoks potansiyeline etkisi ( $[\text{HCl}]$ : 1 M, $\text{Cu}^{2+}$ : 10 g/L, $\text{Cl}^-$ : 46,6 g/L, 80°C, 120 dk) .....	162
Şekil 79. Kuprik klorür liçinde katı oranı ve oksijen varlığının (1L/dk) Au, Ag ve Pd liç verimine etkisi ( $[\text{HCl}]$ : 1 M, $\text{Cu}^{2+}$ : 10 g/L, $\text{Cl}^-$ : 46,6 g/L, 80°C, 120 dk).....	163
Şekil 80. Kuprik klorür liçinde elde edilen yüklü liç çözeltisinin (liç koşulları; $\text{Cu}^{2+}$ : 10 g/L, $\text{Cl}^-$ : 46,6 g/L, 80°C, %15 a/h katı oranı) soğuması ile çöken $\text{PbCl}_2$ tanelerinin SEM görüntüsü.....	164
Şekil 81. Peroksit katkılı klorür liçinde hidrojen peroksitin (a) Cu, (b) Au, Ag ve Pd kazanımına etkisi ( $[\text{HCl}]$ : 1 M, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ : 0,5 M (2 mL/5 dk), $\text{Cl}^-$ : 46,6 g/L, 80°C, %1 a/h katı oranı) .....	165
Şekil 82. Peroksit katkılı klorür liçinde sıcaklığın (a) Cu, (b) Au, Ag ve Pd kazanımına etkisi ( $[\text{HCl}]$ : 1 M, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ : 0,5 M (2 mL/5 dk), $\text{Cl}^-$ : 46,6 g/L, 80°C, %1 a/h katı oranı) .....	166
Şekil 83. Atık baskılı devre kartlarından sülfat veya klor ortamında bakır ve değerli metallerin kazanımı için önerilen akım şeması .....	170

## TABLolar DİZİNİ

### Sayfa No

Tablo 1. Bazı elektrikli ve elektronik eşyaların ağırlıkları ve kullanım ömürleri .....	3
Tablo 2. AEEE'nin içerdiği çevreye zararlı bazı organik ve inorganik maddelerin buldukları bileşenler .....	7
Tablo 3. Elektrikli ve elektronik eşyaların sınıflandırılması ve geri kazanım/dönüşüm hedefleri.....	10
Tablo 4. Elektrikli ve elektronik eşyalarda kullanımı kısıtlanan maddeler.....	11
Tablo 5. "Potansiyel kritik" hammaddelerin dünyadaki üretimi, rezervleri ve EEE yapımına yönelik talep edilen üretim miktarları. ....	14
Tablo 6. Farklı AEEE türlerinin metal içerikleri ve ekonomik potansiyeline katkısı. ....	15
Tablo 7. AEEE'nin altın içeriğine göre sınıflandırılması. ....	16
Tablo 8. Bazı metallerin/malzemelerin geri dönüşümü sonucu sağlanan enerji tasarrufu oranları .....	17
Tablo 9. Cevherlerin ve AEEE'nin bazı tipik özellikleri.....	18
Tablo 10. AEEE'den metallerin geri kazanım yöntemlerinin karşılaştırılması. ....	19
Tablo 11. AEEE'deki bazı metal ve plastiklerin fiziksel özellikleri.....	22
Tablo 12. AEEE'den metallerin geri kazanımında uygulanabilecek çeşitli fiziksel ayırma yöntemleri ve özellikleri .....	23
Tablo 13. AEEE'den metallerin geri kazanımında uygulanan bazı pirometalurjik prosesler .....	33
Tablo 14. Bazı redoks çiftlerinin sulu çözeltideki standart elektrot potansiyelleri (25°C)..	40
Tablo 15. HCl derişimine bağılı olarak baskın metal-klorür komplekslerinin oluşumu .....	43
Tablo 16. AEEE'den metallerin liç ile kazanımı üzerine yapılan bazı çalışmalar.....	52
Tablo 17. AEEE'den metallerin biyoliç ile kazanımı üzerine yapılan bazı çalışmalar .....	57
Tablo 18. Atık baskılı devre kartlarının (-3,35 mm) elek analizi sonuçları .....	64
Tablo 19. Atık baskılı devre kartları ve farklı boyut aralıklarının metal içerikleri .....	65
Tablo 20. Uygulanan çevresel karakterizasyon testleri ve koşulları .....	70
Tablo 21. Merkezi bileşik tasarımda parametrelerin kodlu ve gerçek değerleri arasındaki ilişki ( $x_{max}$ en büyük, $x_{min}$ en küçük x değeri) .....	73
Tablo 22. Box-Behnken tasarımında parametrelerin kodlu ve gerçek değerleri arasındaki ilişki ( $x_{max}$ en büyük, $x_{min}$ en küçük x değeri) .....	73
Tablo 23. Matematiksel bir modelin varyans analizi (ANOVA) .....	75
Tablo 24. Boyutu küçültülmüş ABDK'ların (-1 mm) tane boyut dağılımı.....	76
Tablo 25. Atık baskılı devre kartlarının tane boyut aralıklarına göre metal içerikleri .....	76

Tablo 26. Manyetik ayırma testlerinde (-1 mm) araştırılan parametreler ve seviyeleri .....	79
Tablo 27. Manyetik ayırma testlerinde (-1 mm) uygulanan deneysel tasarım .....	79
Tablo 28. Elektrostatik ayırma testlerinde (-1 mm) araştırılan parametreler ve seviyeleri.	82
Tablo 29. Elektrostatik ayırma testlerinde (-1 mm) uygulanan deneysel tasarım .....	82
Tablo 30. Peroksit katkılı sülfat liçi testlerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri .....	85
Tablo 31. Peroksit katkılı sülfat liçi testlerinde uygulanan deneysel tasarım .....	86
Tablo 32. Asidik ferrik sülfat liçi testlerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri .....	87
Tablo 33 Asidik ferrik sülfat liçi testlerinde uygulanan deneysel tasarım .....	87
Tablo 34. Kuprik sülfat/klorür liçi testlerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri .....	88
Tablo 35. Kuprik sülfat/klorür liçi testlerinde uygulanan deneysel tasarım .....	88
Tablo 36. Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddelerin kullanım amaçları ve özellikleri	92
Tablo 37. Atık baskılı devre kartları için TCLP testi sonuçları.....	93
Tablo 38. SPLP testi sonuçları ve su kalite sınıfları.....	94
Tablo 39. EN 12457-2 testi sonuçları ve sınır değerler.....	95
Tablo 40. Ağır ortam deneylerinde metaller ve bakırın yüzen/batan ürüne dağılımı (ortam yoğunluğu=2,2 g/cm <sup>3</sup> ) .....	98
Tablo 41. Ağır ortam deneylerinde Co, Ni, Fe, Zn, Pb, Au ve Ag'nin yüzen/batan ürüne dağılımı (ortam yoğunluğu=2,2 g/cm <sup>3</sup> ).....	99
Tablo 42. Manyetik ayırma ile Fe, Ni ve Co kazanımı sonuçları (Manyetik alan: 0,186 T; M: Manyetik; MO: Manyetik olmayan ürün; AE: Ayırma Etkin.; Test koşulları: Tablo 27) .....	101
Tablo 43. Manyetik ayırma ile Pb, Sn, Cu ve Au kazanımı sonuçları (Many. alan: 0,186 T; M: Many.; MO: Many. olmayan ürün; AE: Ayırma Etkin.; Test koşul.: Tablo 27) .....	102
Tablo 44. Manyetik ayırma testlerinde ferromanyetik minerallerin (Fe, Ni, ve Co) ayırma etkinliği (AE, %) sonucuna göre varyans analizi (ANOVA) tablosu ...	103
Tablo 45. Elektrostatik ayırma ile metal ve Cu kazanımı sonuçları (K: Konsantre; AÜ: Ara ürün; A: Atık; AE: Ayırma Etkinliği; Test koşul.: Tablo 29) .....	108
Tablo 46. Elektrostatik ayırma ile Au ve Ag kazanımı sonuçları (K: Konsantre; AÜ: Ara ürün; A: Atık; AE: Ayırma Etkinliği; Test koşul.: Tablo 29) .....	109
Tablo 47. Elektrostatik ayırma ile Pd kazanımı sonuçları (K: Konsantre; AÜ: Ara ürün; A: Atık; AE: Ayırma Etkinliği; Test koşul.: Tablo 29).....	110
Tablo 48. Elektrostatik ayırma testlerinde metallerin (metal-metal dışı) ayırma etkinliği (AE, %) sonucuna göre varyans analizi (ANOVA) tablosu.....	111
Tablo 49. Peroksit katkılı sülfat liçi ile metal (Cu, Fe, Ni, Pd) kazanımı sonuçları (%) ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tüketimleri (kg/ton Cu çözünen) .....	117
Tablo 50. Peroksit katkılı sülfat liçi testlerinde bakır liç verimi (% , 15 dk) sonucuna göre varyans analizi (ANOVA) tablosu .....	118



Tablo 51. Peroksit katkılı sülfat liçinde bakır kazanımı verilerine ait hız sabitleri ( $k$ , $dk^{-1}$ ) .....	122
Tablo 52. Asidik ferrik sülfat liçi ile metal (Cu, Ni, Ag, Pd) kazanımı sonuçları (%) ve kinetik model verileri (%1 a/h katı oranı) .....	135
Tablo 53. Asidik ferrik sülfat liçi testinde bakırın liç verimi (% , 15 dk) sonucuna göre varyans analizi (ANOVA) tablosu .....	136
Tablo 54. Kuprik sülfat/klorür liçi ile metal (Cu, Ni ve Ag) kazanımı sonuçları (%) ([H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]: 0,5 M, %1 a/h katı oranı).....	142
Tablo 55. Kuprik sülfat/klorür liçi testlerinde bakır liç verimi (% , 60 dk) sonucuna göre varyans analizi (ANOVA) tablosu .....	143

## SEMBOLLER VE KISALTMALAR

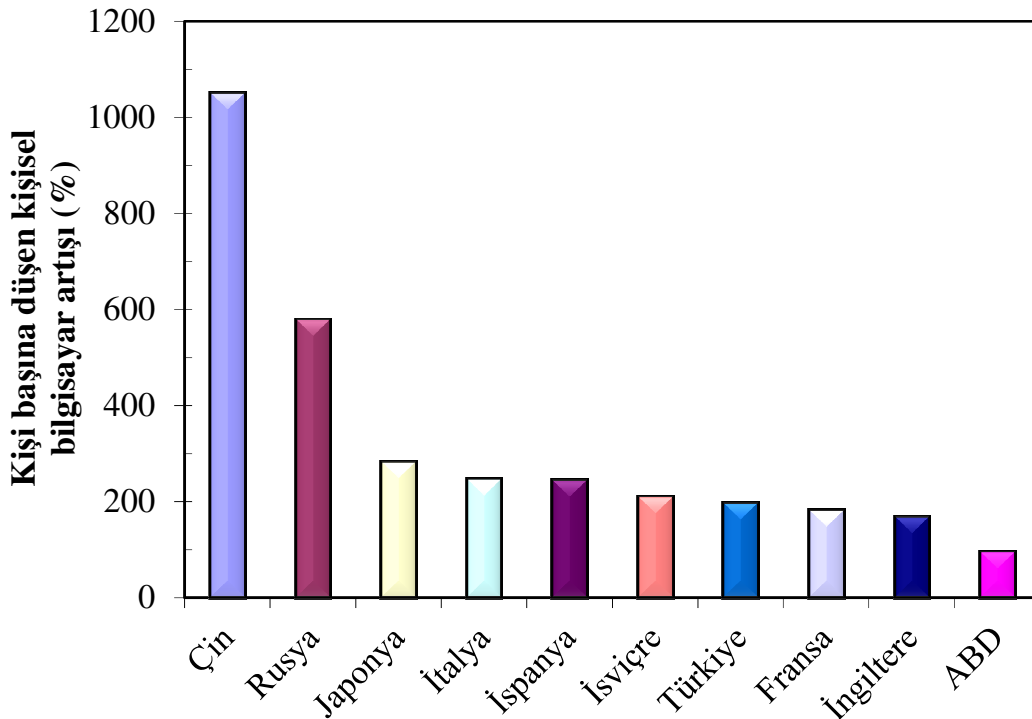
AAS	:	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
ABDK	:	Atık Baskılı Devre Kartı
AEEE	:	Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyalar
BDK	:	Baskılı Devre Kartları
EDS	:	Enerji Saçınımlı X-ışınları Spektrometresi
EEE	:	Elektrikli ve Elektronik Eşyalar
ICP-AES	:	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometresi
MBT	:	Merkezi Bileşik Tasarım
PC	:	Kişisel Bilgisayar
SEM	:	Tarayıcı Elektron Mikroskobu
XRD	:	X-ışınları Difraksiyonu

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Teknolojideki hızlı ilerlemeye bağlı olarak, elektrikli ve elektronik eşya (EEE) üretimi ivme kazanarak dünyadaki en büyük pazarlardan biri haline gelmiştir. Dünyada, cep telefonu satışlarında 1997-2005 yılları arasında 7,2 kat, 2010-2011 arasında ise 1,1 kat artış gerçekleşmiştir (Gartner Inc., 2005 ve 2012). Bilgisayar satışları dünyada yıllık ortalama %10'dan fazla bir oranda artmaktadır (Kang ve Schoenung, 2005; Modesitt ve Gilbert, 2005). Şekil 1'de çeşitli ülkelere ait kişi başına düşen kişisel bilgisayar (PC) miktarının %96-1052 oranında arttığı (1993-2000) görülmektedir.

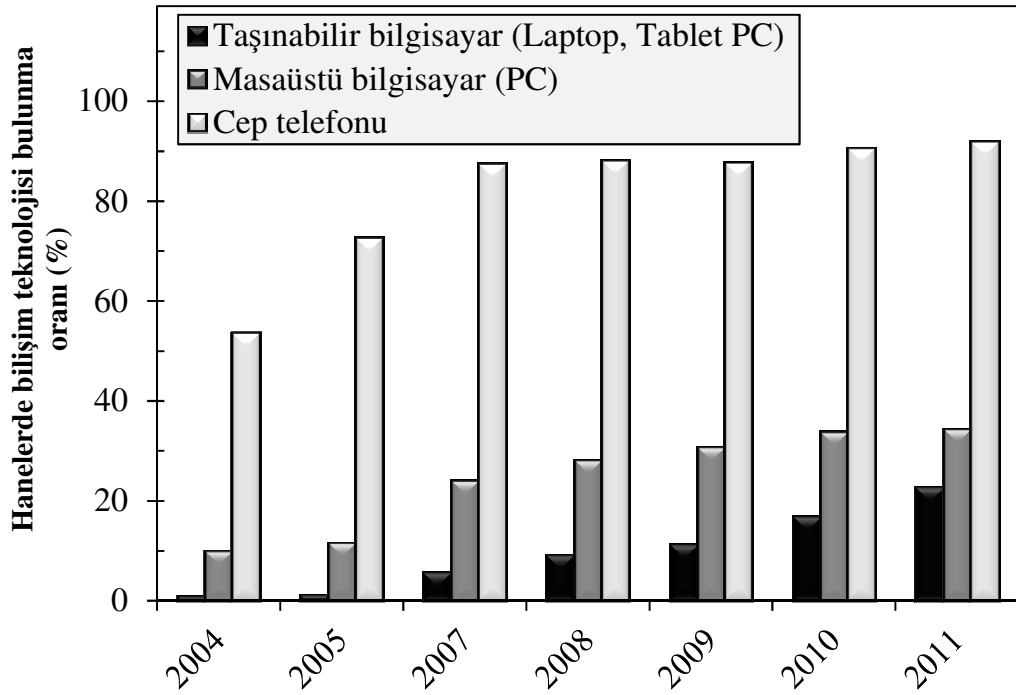
Dünyadaki gelişmelere paralel olarak Ülkemizde de elektrikli ve elektronik eşya tüketimi artmaktadır (Tübitak, 1999; DPT, 2006; Deniz, 2008). Kişi başına düşen bilgisayar artışı (%198) birçok gelişmiş ülkenin üzerindedir (Şekil 1). Ülkemizde her ay bir milyonun üzerinde cep telefonu satıldığı tahmin edilmektedir (Uzelli, 2008).



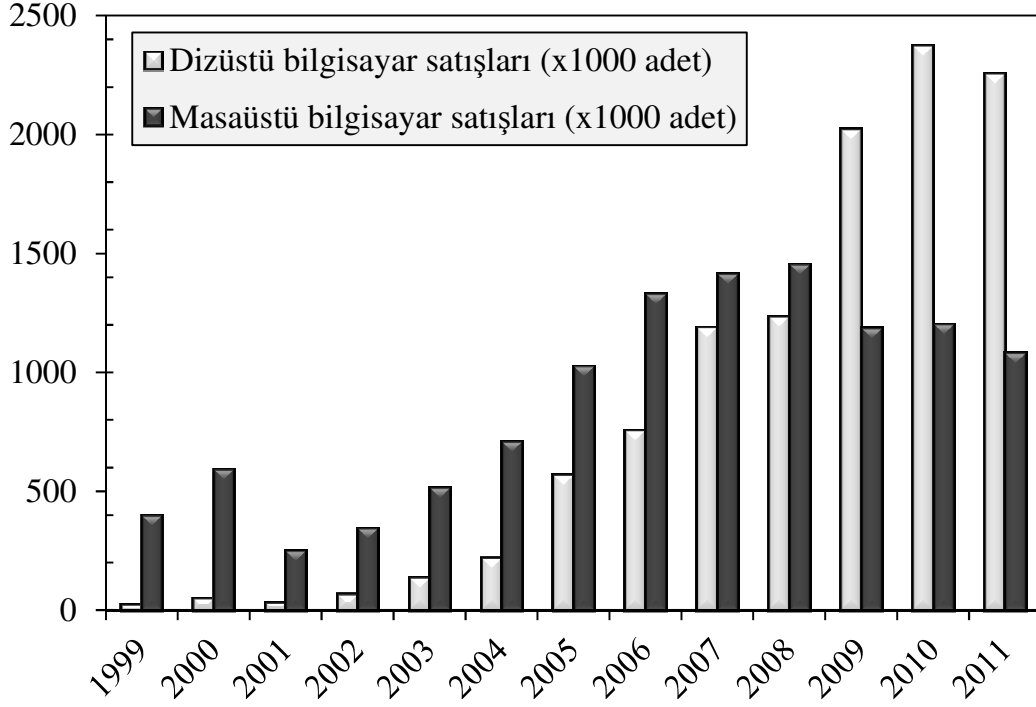
Şekil 1. Çeşitli ülkelerde kişi başına düşen kişisel bilgisayar (PC) artışı (1993-2000) (URL-1, 2009a).

Ülkemizde 2004-2011 yılları arasında, hanelerin bilişim teknolojisi (taşınabilir ve masaüstü bilgisayarlar ile cep telefonu) sahipliği oranları Şekil 2'de görülmektedir (TÜİK, 2012). Bu verilere göre (Şekil 2), 2004-2011 arasında taşınabilir bilgisayar için sahiplik oranı %0,9'dan %23'e, masaüstü bilgisayar için %10'dan %34'e ve cep telefonu için %54'den %92'ye yükselmiştir. International Data Corporation'ın (IDC) yayınladığı bir raporda, Ülkemizde 1999-2011 arasına ait dizüstü ve masaüstü bilgisayar satışları sunulmuştur (Şekil 3) (Despec, 2011). Özellikle, dizüstü bilgisayar satışlarındaki 94 kat artış (1999-2011) dikkat çekmektedir (Şekil 3). Beyaz Eşya Sanayicileri Derneği'nin (BESD) verilerine göre, beyaz eşya üretimi (buzdolabı, fırın, çamaşır ve bulaşık makinesi) 2001-2005 döneminde 2,6 kat yükselmiştir (Yüzal, 2006).

Elektrikli ve elektronik eşyaların tüketimindeki artışa karşın, kullanım ömürleri, çeşitli nedenlerden dolayı azalmaktadır. Bu cihazların çok farklı model ve kalitede tüketiciye sunulması, kullanıcıların sahip oldukları cihazların özelliklerini yükseltmek yerine daha sık aralıklarla üst modeliyle değiştirmesinde önemli rol oynamaktadır.



Şekil 2. Türkiye'de 2004-2011 yılları arasında hanelerde bilişim teknolojisi bulunma oranı (%) (TÜİK, 2012).



Şekil 3. Ülkemizde dizüstü ve masaüstü bilgisayar satış miktarı (1999-2011) (Despec, 2011).

Bazı elektrikli ve elektronik eşyaların kullanım ömürleri Tablo 1’de sunulmuştur. Bir bilgisayarın ortalama ömrü 4,5 yıldan 2-3 yıla (1992-2005) (Modesitt ve Gilbert, 2005) ve bir işlemcinin (CPU) ömrü 4-6 yıldan 2 yıla (1997-2005) düşmüştür (Culver, 2005). Cep telefonlarının kullanım ömürleri 2 yıldan daha aza gerilemiştir (MBM, 2001).

Tablo 1. Bazı elektrikli ve elektronik eşyaların ağırlıkları ve kullanım ömürleri (Culver, 2005; Modesitt ve Gilbert 2005; Robinson, 2009).

<b>Elektrikli ve elektronik eşyalar</b>	<b>Ağırlık (kg)</b>	<b>Tipik kullanım ömrü (yıl)</b>
Kişisel bilgisayar (PC)	25	2-3
Cep telefonu	0,1	<2
Faks	3	5
Fotokopi makinası	60	8
Televizyon	30	5
Video, DVD	5	5
Radyo	2	10

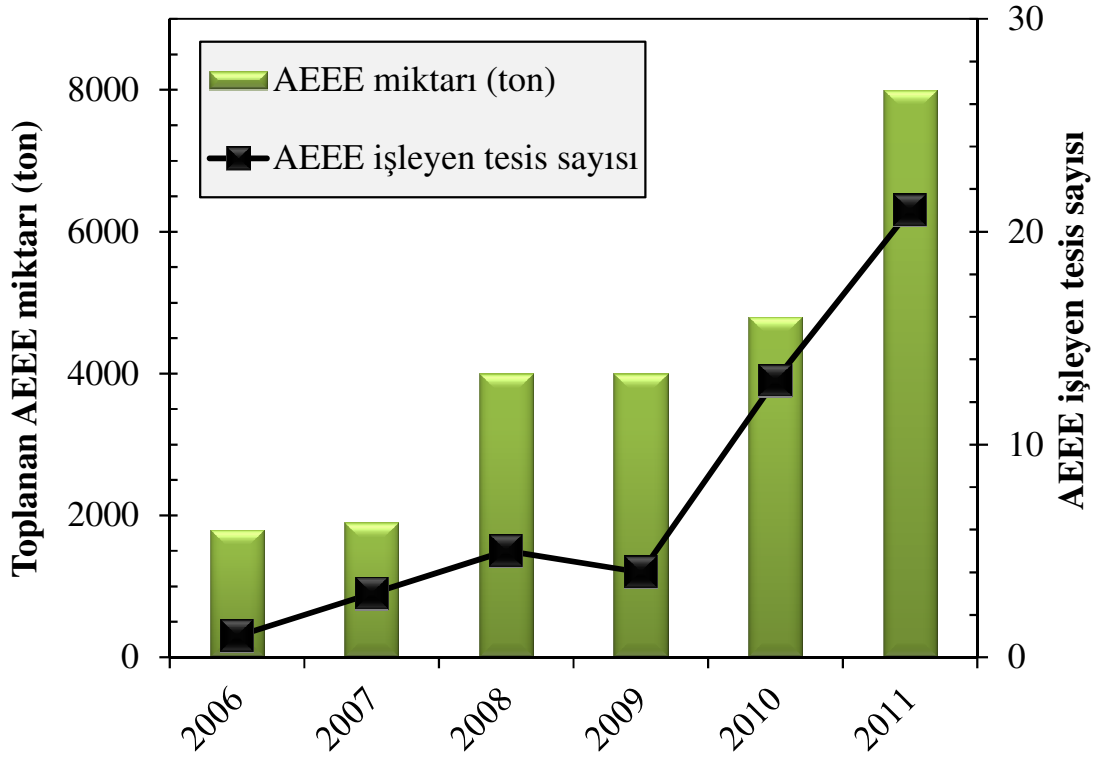
Atıl duruma gelen ve/veya kullanım ömrü dolan elektrikli ve elektronik eşyalar (TV, bilgisayar, yazıcı, telefon, modem, faks cihazı, fotokopi makineleri, ekranlar, baskılı devre kartları, tıbbi cihazlar vs.) ürün sahipleri tarafından hurdaya ayrılmaktadır. Elektrikli ve elektronik eşyaların (EEE) oluşturduğu bu atıklar "atık elektrikli ve elektronik eşyalar (AEEE)" olarak ifade edilmektedir. Bunun yanında, sadece "elektronik atık (e-atık)" olarak da isimlendirilmektedir. EEE tüketimindeki artış ve cihazların kullanım ömürlerinin azalması, hurdaya ayrılan atık miktarını önemli oranda artırmaktadır.

## 1.2. Dünya’da ve Ülkemizde AEEE Potansiyeli

AEEE pazarının, dünya genelinde yıllık ortalama büyüme hızı %8,8 (2004-2009) olarak tahmin edilmektedir (BCC, 2005). Kang ve Schoenung (2005), atığa ayrılan bilgisayar miktarının, üretim hızını aştığını belirtmiştir. Onbeş Avrupa Birliği (AB) üyesi ülke göz önüne alındığında, beş AEEE türü için (buzdolabı, kişisel bilgisayar, televizyon, fotokopi cihazları ve küçük ev aletleri) kişi başına açığa çıkan atık miktarının 3,3-3,6 kg’dan (1990-1999) 3,9-4,3 kg’a (2000-2010) arttığı öngörülmüştür (Widmer vd., 2005). Son yıllarda yapılan bir çalışmada, 27 AB üyesi ülke için kişi başına düşen toplam AEEE miktarının 2012 yılı için 19,1 kg/yıl olduğu tahmin edilmiştir (Huisman, 2010). Aynı çalışmaya göre, 2014 yılında, 27 AB üyesi ülkede biriken e-atığın 10 milyon 492 bin ton'a ulaşması beklenmektedir. Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Ajansı'na (UNEP) göre dünyada açığa çıkan AEEE miktarı, yılda tahmini 20-50 milyon ton'dur (UNEP, 2006). Sadece ABD’de, 2005 yılı itibariyle 200 milyon cep telefonu kullanımda iken, kullanım ömrü dolan cep telefonu sayısının ise 130 milyon (65 bin ton) olduğu öngörülmüştür. ABD’de on yıl içinde (1997-2007) 500 milyon atık bilgisayar açığa çıktığı tahmin edilmektedir (Fishbein, 2002). Avrupa’da üretilen AEEE miktarının 1998 yılında 6,8 milyon ton olduğu ve %3-5 büyüme hızıyla arttığı belirtilmiştir (EC, 2006; ERP, 2009). AEEE, %3-5 büyüme hızıyla, Avrupa’da en hızlı büyüyen atık türüdür (Bertram vd., 2002; EC, 2006) ve evsel atıklara oranla üç kat daha hızlı artış göstermektedir (UNEP, 2006). AEEE'nin evsel atıklar içindeki oranı %8 olarak bildirilmiştir (Widmer vd., 2005).

Atık baskılı devre kartları (ABDK), AEEE'nin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. İngiltere’de yılda üretilen ABDK miktarının 50.000 ton olduğu tahmin edilmektedir. SAT (Austrian Society for Systems Engineering and Automation), Avrupa’daki yıllık ABDK 400.000 ton olduğunu öngörmüştür (Goosey ve Kellner, 2003).

Ülkemizde açığa çıkan AEEE miktarının 350.000-550.000 ton/yıl olduğu tahmin edilmektedir ve bu AEEE'nin büyük bölümü evsel atıklarla birlikte depolanmaktadır (Arcan, 2012; T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2012a). Ülkemizde, 1997-2006 yılları arasında yılda yaklaşık 225 bin ton tüplü monitör ve televizyonun hurdaya ayrıldığı belirtilmektedir. Ayrıca, bu cihazların üretimi sırasında üreticiler tarafından ortalama 950 ton televizyon tüpünün (katot ışın tüpleri, CRT) atığa ayrıldığı tahmin edilmektedir. Ülkemizde, 2005 yılında satın alınan bilgisayarların hurdaya ayrılma oranı ~%20 (460 bin adet) olarak öngörülmüştür (Gürer, 2008). Ülkemizde, 2011 yılı itibarıyla, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından AEEE işleme faaliyeti için uygunluk belgesi verilmiş 21 tane tesis bulunmaktadır. Bu tesisler tarafından toplanan AEEE miktarı 2006-2011 yılları arasında 1800 ton'dan 8200 ton'a yükselmiştir (Şekil 4) (Arcan, 2012; T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2012a).

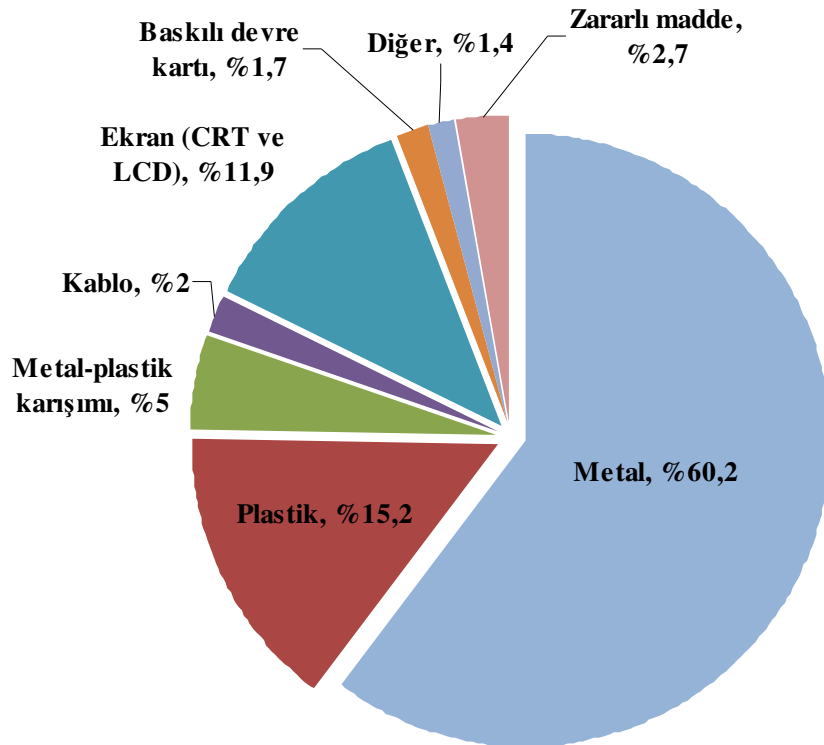


Şekil 4. Ülkemizde 2006-2011 yılları arasında toplanan atık elektrikli ve elektronik eşya (AEEE) miktarı ve AEEE işleyen tesis sayısı (Arcan, 2012, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2012a).

AEEE, evsel atıklarla karşılaştırıldığında içerik ve bileşim yönünden farklı karakteristik özelliklere sahiptir. Ayrıca, çevreye ve insan sağlığına zararlı bazı organik (alev geciktiriciler vb.) ve inorganik (Hg, Pb vb.) maddeler içermektedir. Aynı zamanda AEEE, ekonomik değere sahip temel (base metals; Cu, Ni vb.) ve değerli metaller (Au, Ag, Pd vb.) içermektedir (MBM, 2001). Bu nedenlerle, AEEE'nin diğer katı atıklardan ayrı olarak değerlendirilmeleri gerekmektedir. AEEE'nin yönetimi ile ilgili olarak birçok ülkede yasal düzenlemeler yapılmaktadır.

### 1.3. AEEE'nin Özellikleri ve Çevresel Etkisi

AEEE temel olarak plastik, metal ve seramik malzemelerden oluşmaktadır. Şekil 5'de, AEEE'yi oluşturan temel bileşenler gösterilmiştir. AEEE, önemli oranda metal (%60,2) içermekte ve metallerin yarısını ise demir-çelik oluşturmaktadır (Widmer vd., 2005).



Şekil 5. AEEE'nin içerdiği malzemeler ve bulunma oranları (%) (Widmer vd., 2005).



AEEE'nin temel bileşenlerinden biri de baskılı devre kartlarıdır. AEEE'deki ağır metallerin ve değerli metallerin önemli bölümü ABDK'larda bulunmaktadır (USGS, 2001). AEEE, 1000'den fazla ve çoğu çevreye zararlı olan organik ( $\approx 40$  çeşit plastik) ve inorganik madde içermektedir. Tablo 2'de, AEEE'nin içerdiği bazı organik ve inorganik maddelerin buldukları bileşenler sunulmuştur. Bu organik (alev geciktiriciler, plastikler vb.) ve inorganik (Pb, Hg, Cd, Cu, Al, Fe vb.) maddelerin önemli kısmı çevreye zararlı maddelerdir (Widmer vd., 2005). Bu maddeler, AEEE'nin evsel atıklarla birlikte atılması/bertaraf edilmesi durumunda, bazı çevresel sorunlara yol açmaktadır (Widmer vd., 2005; Hagelüken, 2006b; Öztürk ve Ayberk, 2008; Hester ve Harrison, 2009).

Tablo 2. AEEE'nin içerdiği çevreye zararlı bazı organik ve inorganik maddelerin buldukları bileşenler (McPherson, 2005; Mahesh, 2007).

<b>Zararlı madde</b>	
<b>Organik maddeler (Halojenli bileşikler)</b>	<b>Bulduğu bileşen</b>
Poliklorürlü bifenil (PCB)	Kondansatör ve transformatörler
Bromlu alev geciktiriciler*	Baskılı devre kartları, entegre devreler (IC), kabloların koruyucu plastikleri
Kloroflorokarbon CFC	Soğutma ünitesi, yalıtım köpüğü
Polivinil klorür (PVC)	Yalıtımlı kablolar
<b>İnorganik maddeler (Metaller)</b>	
Antimon (Sb)	Alev geciktiriciler
Arsenik (As)	Diyotlar (LED) ve mikrodalga entegre devreler
Baryum (Ba)	Katot ışın tüpleri (CRT)
Berilyum (Be)	Güç kaynakları, bağlayıcılar (connector)
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 (EU, 2011) ile kullanımı kısıtlanmıştır

Widmer vd. (2005), ABD’de atık depolama alanlarında kirliliğe neden olan civa (Hg) ve kadmiyumun (Cd) %70’inin, ve kurşunun (Pb) %40’ının AEEE'den kaynaklandığını ifade etmiştir. Fishbein (2002), ABD’deki evsel atıklar içindeki kurşun kirliliğinin ikinci büyük kaynağının AEEE'deki baskılı devre kartları olduğunu bildirmiştir. Toprak kirliliğinin yanı sıra, AEEE'deki ağır metaller, yağmur sularının etkisiyle çözünerek yeraltı ve yüzey sularının da kirlenmesine sebep olabilmektedir (Widmer vd., 2005; Kaya ve Sözeri, 2007; Öztürk ve Ayberk, 2008).

Atık bertaraf yöntemlerinden biri olan yakma (incineration) işlemi uygulandığında, AEEE'nin içerdiği klorlu/bromlu alev geciktirici maddelerden kaynaklanan zararlı dioksinler ve furanlar (poliklorürlü organik bileşikler) oluşmakta ve hava kirliliğine neden olmaktadır (Gullett vd., 2007; Kaya ve Sözeri, 2007). AEEE'de bulunan metaller, dioksinler ve furanların oluşumunda katalizör görevi görerek oluşumlarını hızlandırmaktadır (Olie vd., 1998). Ayrıca, AEEE'nin içerdiği zararlı maddeler sadece doğal çevreyi değil, aynı zamanda insan sağlığını da tehdit edecek niteliktedir. Örneğin, kurşun, sinir sistemi ve böbreklere, civa ise beyne zarar vermektedir. Plastikler ise kanser riskini arttıran organik maddeler içermektedir (Babu vd., 2007; Mahesh, 2007).

AEEE'nin çevresel etkilerinin ortaya konması amacıyla farklı araştırmacılar tarafından çevresel karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Literatürde, TV kartları ve ekran tüpleri (Yang, 1993), çeşitli atık bilgisayar parçaları (anakart, ses kartı, video kartı vb.) (McPherson, 2005), ABDK ve katot ışın tüpleri (TV ve monitör) (Jang ve Townsend, 2003), kişisel bilgisayar parçaları (anakart, işlemci, ses kartı, entegre devre vb.) (Li vd., 2006), cep telefonları (Lincoln vd., 2007) ve devre elemanlı ABDK (Yazıcı vd., 2010) gibi farklı AEEE türlerinin, metal kirliliği (özellikle Pb ve diğer metaller; Zn, Cd ve Cr gibi) yönünden olumsuz çevresel etkilerini ortaya koyan çalışmalar bulunmaktadır. Bunların yanında, AEEE'nin yakılması sonucu açığa çıkan uçucu küller de zararlı metaller içermektedir. Gullett vd. (2007), AEEE'nin (baskılı devre kartları ve yalıtımlı kablolar) yakılması sonucu açığa çıkan uçucu küllerin, içerdiği yüksek kurşun (Pb) içerikleri (yasal sınırdan ~3 kat fazla) nedeniyle zararlı atık sınıfına girdiğini bildirmiştir. Araştırmalarda elde edilen sonuçlar, kullanılan AEEE türüne göre farklılık gösterebilmektedir. Genel itibariyle AEEE'nin, içerdiği zararlı organik ve inorganik maddeler sebebiyle çevresel açıdan potansiyel tehlike oluşturduğu farklı araştırmacılar tarafından ortaya konmuştur. Bu durum çeşitli ulusal/uluslararası kurum ve kuruluşları, AEEE ile ilgili çeşitli yasal tedbirler almaya zorlamıştır.

#### 1.4. AEEE ile İlgili Yasal Düzenlemeler

Artan çevresel kaygılar, AEEE'nin geri dönüşümünü/kazanımını zorunlu hale getiren bazı uluslararası sözleşme ve yasal düzenlemeler yapılmasını gerekli kılmıştır (Widmer vd., 2005; Kaya ve Sözeri, 2007). Bu bağlamda, Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP), AEEE de dahil olmak üzere zararlı atıkların üretiminin azaltılması, gelişmiş ülkelerden diğer ülkelere ithalinin/sevkinin yasaklanması ve atıkların buldukları yerde geri dönüşüme/kazanıma tabi tutulmalarını öngören bir anlaşma hazırlamıştır. Basel Sözleşmesi (Basel Convention) olarak bilinen bu anlaşma, 1989 yılında oluşturulmuş ve 1992 yılında uygulamaya geçmiş olup, Ülkemiz de dâhil olmak üzere 170 ülke tarafından imzalanmıştır (UNEP, 2005; Widmer vd., 2005).

Son yıllarda ise, doğrudan AEEE yönetimini düzenleyen bazı adımlar atılmıştır. Avrupa Komisyonu, 2003 yılından itibaren yürürlükte olan 2002/96/EC sayılı “Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) (Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyalar)” yönergesini (EC, 2003a) yayınlamış ve son olarak 2012/19/EU sayılı yönerge ile güncellemiştir (EU, 2012). Bu yönergede, elektrikli ve elektronik eşyalar on farklı kategoride değerlendirilmiştir (Tablo 3). Üreticiler için, her ürün kategorisine yönelik olarak, ulaşılması gereken geri kazanım ve tekrar kullanma/geri dönüşüm hedefleri üç zaman aralığı için (2012-2015, 2015-2018 ve 2018 sonrası) ayrı ayrı belirlenmiştir (Tablo 3). Büyük ev aletleri (buzdolabı, çamaşır makinası vb.) için, 2012-2015 yılları arasında hedeflenen geri kazanım oranı %80 ve bilgisayar, yazıcı, cep telefonu gibi eşyalar için %75'dir. Bu yönerge kapsamında, 2015 yılına kadar kişi başına toplanacak AEEE miktarı 4 kg/yıl olarak hedeflenmiştir. Söz konusu yönergede, konuyla ilgili çeşitli kavramların tanımları için 2008/98/EC sayılı yönergeye (EC, 2008) atıf yapılmıştır:

- Yeniden kullanım (reuse): Atık elektrikli ve elektronik eşyaların bütün olarak veya bileşenlerinin, tasarlandıkları amaç için yeniden kullanılmasıdır.
- Geri dönüşüm (recycling): Atık malzemelerin kendi tasarlandıkları amaç dâhilinde veya haricinde yeni ürün, malzeme veya bileşenlere dönüştürülmesi için gerçekleştirilen tüm geri kazanım işlemlerini kapsamaktadır. Buna enerji kazanma ve malzemelerin yakıtla dönüştürülmesi hariç olmak üzere organik malzemelerin işlenmesi de dahildir.
- Geri Kazanım (recovery): Geri kazanım, atık malzemelerden enerji elde etme amaçlı yakma işlemlerini ve geri dönüşüm süreçlerini kapsamaktadır

Tablo 3. Elektrikli ve elektronik eşyaların sınıflandırılması ve geri kazanım/dönüşüm hedefleri (EU, 2012).

Sınıflandırma ve ürünler	Hedeflenen En Düşük Oran (%)					
	Geri kazanım <sup>a</sup>			Yeniden kul. ve Geri dönüşüm <sup>b</sup>		
	2012-2015	2015-2018	2018	2012-2015 <sup>c</sup>	2015-2018	2018
1. Büyük ev aletleri (Buzdolabı, çamaşır/bulaşık makinesi, klima, elektrikli ısıtıcı, klima vb.)	80	85	85	75	80	80
2. Küçük ev aletleri (Elektrikli süpürge, ütü, tost makinesi, saç kurutma makinesi vb.)	70	75	80	50	55	70
3. Bilişim teknolojileri ve haberleşme cihazları (Bilgisayar, yazıcı, cep telefonu vb.)	75	80	80	65	70	-
4. Tüketici cihazları (Video kamera, müzik aletleri vb.)	75	80	85	65	70	80
5. Aydınlatma cihazları (Elektrik ampülü, floresan lamba vb.)	70	75	75	50	55	55
6. Elektrik ve elektronik aletler (büyük boyutlu endüstriyel aletler hariç) (Matkap, testere, kaynak/lehim makinesi vb.)	70	75	75	50	55	55
7. Oyuncaklar, boş vakit ve spor cihazları (Oyun konsol., elektrikli-elektronik spor alet. vb.)	70	75	- <sup>d</sup>	50	55	- <sup>d</sup>
8. Tıbbi aygıtlar (EKG,SEM,mikroskop vb.)	70	75	- <sup>d</sup>	50	55	- <sup>d</sup>
9. İzleme ve kontrol aygıtları (GPRS vb.)	70	75	- <sup>d</sup>	50	55	- <sup>d</sup>
10. Otomatik dağıtıcılar (Bilet makinası, otomat vb.)	80	85	- <sup>d</sup>	75	80	- <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Ekipman başına ortalama ağırlık olarak geri kazanım oranı.

<sup>b</sup>Ekipman başına ortalama ağırlık olarak bileşen, materyal ve maddelerin tekrar kullanma ve geri dönüşüm oranı.

<sup>c</sup>Yeniden kullanım hariç (sadece geri dönüşüm)

<sup>d</sup>Henüz belirlenmemiş

"Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyalar" yönergesi (EU, 2012) ile üreticiler, ürettikleri elektrikli ve elektronik eşyaları geri dönüşüme uygun tasarlamaya, ve yeni ürünlerin üretim sürecinde, geri dönüştürülmüş malzemeleri kullanmaya teşvik edilmektedir. Yönerge kapsamında elektrikli ve elektronik eşya üreticilerine de çeşitli yükümlülükler getirilmiştir. Bunlardan bazıları şunlardır:

- Belediyeler, atık elektrikli ve elektronik eşyaların, evsel atık depo sahalarında diğer atıklarla birlikte atılmasını önlemekle yükümlüdürler.
- Üreticiler sattıkları ürünleri, kendi kurdukları veya diğer lisanslı tesislerde geri dönüşüme/kazanıma tabi tutmakla sorumludurlar.

- Üreticiler, elektrikli ve elektronik atıkların geri dönüşümünü/kazanımını sağlamak ve daha kolay geri dönüşüm/kazanım için araştırmalar yapmak veya yaptırmakla yükümlüdürler.

Avrupa Komisyonu, yayınladığı 2002/95/EC sayılı “Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS) (Elektrikli ve Elektronik Eşyalarda Bazı Zararlı Maddelerin Kullanımının Sınırlandırılması)” yönergesiyle elektrikli ve elektronik eşyaların üretim sürecinde altı maddenin kullanımını kısıtlamıştır (EC, 2003b). Bu yönerge, son olarak 2011/65/EU sayılı yönerge ile güncellenmiştir (EU, 2011). Kullanımı kısıtlanan maddelerin kullanım amaçları ve izin verilen en fazla miktarları Tablo 4’te sunulmuştur.

Tablo 4. Elektrikli ve elektronik eşyalarda kullanımı kısıtlanan maddeler (EU, 2011).

<b>Madde</b>	<b>Kullanım amacı</b>	<b>İzin verilen en yüksek oran(%)</b>
Kurşun (Pb)	Lehim, aktif ve pasif elektronik malzeme, terminal uçları, baskılı devre kaplamaları, cam, akü ve piller	0,1
Kadmiyum (Cd)	Elektrolitik kaplamalar, plastik malzemeler, sensörler, Ni-Cd piller, kontaklar	0,01
Civa (Hg)	Piller, anahtarlar, sensörler, röleler, floresan lambalar	0,1
Krom (VI)	Krom kaplamalar	0,1
Polibromürlü bifenil(PBB)	Alev geciktirici malzemeler	0,1
Polibromürlü difenil eter (PBDE)	Alev geciktirici malzemeler	0,1

RoHS yönergesinin uygulanmasıyla, AEEE'nin potansiyel çevresel zararlarının azaltılması amaçlanmıştır. Yayımlanan söz konusu iki yönerge doğrultusunda birçok AB üyesi ülke (Almanya, Belçika, Danimarka, İtalya, Hollanda, Portekiz ve diğerleri) AEEE'nin toplanması ve geri dönüşümünü/kazanımını hedefleyen çeşitli projeler başlatmışlardır. AB üyesi olmayan birçok ülkede de (Japonya, Norveç, İsviçre ve ABD gibi) bu iki yönergenin içerik ve koşullarıyla uyumlu yasal düzenlemeler yapılmakta ve proje çalışmaları yürütülmektedir (Widmer vd., 2005).

Çeşitli elektrikli ve elektronik eşya üreticileri, atığa ayrılan kendi ürünlerini toplamak ve geri dönüşüm/kazanım işlemlerinden geçirmek için projeler başlatmışlardır (Widmer

vd., 2005; Deniz, 2008). Bütün çalışmalara rağmen, henüz AEEE'nin geri dönüşüm oranı düşük (~%10) seviyelerdedir. Geri kalan kısım (~%90) atık depolama alanlarına depolanmakta veya yakılmaktadır (EC, 2006; Babu vd., 2007). Örneğin, İngiltere'de ABDK'ların (50.000 ton/yıl) ancak %15'i geri kazanım işlemlerine tabi tutulmaktadır (Goosey ve Kellner, 2002). ABD'de, televizyon, bilgisayar ürünleri ve cep telefonlarının geri dönüşüm oranı (2006-2007) %18 olup kalan kısmın önemli bölümü atık depolama alanlarına gönderilmektedir (URL-4, 2009). USEPA tarafından yayınlanan bir rapora göre ise, ABD'de 2009 yılında açığa çıkan 2,37 milyon ton AEEE'nin sadece %25'i geri dönüşüm için toplanabilmiştir (URL-5, 2011). Geri dönüşüm için toplanan elektrikli ve elektronik eşyadan çok daha fazlasının (5 milyon) depolarda atıl durumda tutulduğu belirtilmiştir (URL-5, 2011).

Ülkemizde T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı (yeni adı Çevre ve Şehircilik Bakanlığı) tarafından Avrupa Birliği'nin söz konusu iki yönergesiyle uyumlu olarak öncelikle "Elektrikli ve Elektronik Eşyalarda Bazı Zararlı Maddelerin Kullanımının Sınırlandırılmasına Dair Yönetmelik" 30.05.2008 tarihinde yayımlanmış ve 30.05.2009 tarihinde yürürlüğe konulmuştur (Resmi Gazete, 2008). "Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyaların Kontrolü Yönetmeliği" 22.05.2012 tarihinde yayımlanmıştır (Resmi Gazete, 2012). Yönetmelikte üreticilerin kişi başına toplanması gereken evsel AEEE miktarı, 2013 için kişi başına 0,3 kg/yıl ve 2018 için 4 kg/yıl olarak belirlenmiştir. AEEE Kontrolü Yönetmeliğinin, 30.05.2009 tarihinden itibaren yürürlükte olan diğer yönetmelikteki (Resmi Gazete, 2008) maddeleri de içermesi nedeniyle, bu yönetmeliğin kaldırılarak sadece AEEE Kontrolü Yönetmeliğinin yürürlükte kalması planlanmaktadır (Arcan, 2012).

Ülkemizde, AEEE'den geri dönüşüm/kazanım çalışmaları henüz başlangıç aşamalarında. T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, AEEE Kontrolü Yönetmeliği henüz yürürlüğe girmediğinden dolayı, AEEE'lerin toplanması, ayrıştırılması, yeniden kullanımı vb. işlemlerin ilgili tesisler tarafından gerçekleştirilmesi için uygunluk belgesi vermektedir. Toplanan AEEE'ler, bu tesislerde elle veya mekanik olarak parçalarına ayrılmaktadır. Demir, bakır, alüminyum, krom, pirinç, plastik, karton, tahta, elektronik devre, elektronik bileşen (component), elektrikli malzemeler vb. kısımlara ayrıştırılmaktadır. Elektronik devre, elektronik bileşen ve elektrikli malzemeler ile plastik kısımlar değerlendirilmek üzere Belçika, Almanya ve Fransa gibi ülkelere ihraç edilmektedir (Arcan, 2012; T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2012a ve 2012b).

Ülkemizde 2009 yılında işlenen 4000 ton AEEE'nin (Şekil 4) bir bölümü yurt içinde kullanılmak üzere satışa sunulmuş ve yurt içinde kullanım olanağı olmayan 1.146 ton elektronik devre, elektronik bileşen vb. parçalar (toplanan e-atığın %29'u) yurt dışına ihraç edilmiştir (T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2012b).

Belediyeler, AEEE geri dönüşümünü sağlamak için projeler yürütmektedir. Muğla ilinde 2005 yılında, Belediye ile bir geri dönüşüm firmasının katılımıyla, AEEE'nin toplanması ve geri dönüşümüne yönelik pilot bir proje gerçekleştirilmiştir (Yılmaz, 2006). İstanbul Büyükşehir Belediyesi, AEEE yönetimi amacıyla (toplama sistemleri, tekrar kullanım, geri dönüşüm ve güvenli boşaltma dâhil), Avrupa Birliği destekli "İstanbul Yerel Atıkların Sürdürülebilir Yönetimi Projesi (SMILE)" başlıklı bir projeyi tamamlamıştır (URL-2, 2009b). Sakarya Büyükşehir Belediyesi (2012), "Elektrikli Cihazlar ve Elektronik Atıkların Toplanması, Geri Dönüşümü ve Bertarafı" adlı bir proje kapsamında topladığı bilgisayarların, yeniden kullanımı mümkün olanlarını ayırıp değerlendirmektedir. Yeniden kullanımı mümkün olmayan bilgisayarlar (geri dönüştürülebilir atıklar), kullanılabilir parçaları yeniden kullanılmak üzere stoklanmakta, kullanılmayan parçalar ise alüminyum, bakır, plastik, demir, kablo ve tehlikeli atık olmak üzere ayrı konteynırlarda toplanarak geri dönüşüme tabi tutulmak üzere lisanslı bir tesise gönderilmektedir (İnce, 2012).

Ülkemizdeki AEEE geri dönüşümü/kazanımı faaliyetleri daha çok AEEE'nin toplanması, temel parçalarına ayrıştırılması ve depolanması süreçlerini kapsamaktadır (Aydın, 2011; Arcan, 2012; T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2012a ve 2012b). İşlenmesi/geri kazanımı daha yüksek teknoloji gerektiren ve esasen içerdiği değerli metaller (Au, Ag ve Pd gibi) nedeniyle ülke ekonomisine daha çok katkı sağlayabilecek kısımlar (ABDK gibi) yurtdışına ihraç edilmektedir.

### **1.5. İkincil Kaynak Olarak AEEE'nin Potansiyeli**

Doğal kaynakların hızla tükenmesine bağlı olarak, özellikle bazı metallerin bulunması ve temini kritik düzeye gelmiştir. Bu bağlamda Avrupa Birliği, "potansiyel kritik" hammaddeler listesi oluşturmuştur (Avrupa Komisyonu, 2010). Bu listede, AEEE'nin de içerdiği Pd, Sb, Co, Ga, nadir toprak elementleri gibi metaller ile birlikte 35 hammadde bulunmaktadır. Tablo 5'de, Pd ve Sb ile beraber AEEE'de önemli oranlarda bulunan diğer bazı metallerin (Cu, Au, Ag, Bi ve Sn) dünyadaki üretimleri, rezervleri, EEE yapımı için talep edilen üretim miktarları ve çeşitli EEE'lerin metal içerikleri sunulmuştur.

Bu metallerin (Tablo 5) EEE'de kullanım için gerekli üretim miktarının dünya üretimi içindeki payı %12-50 arasında değişmektedir. Bir yılda EEE'de kullanılan metallerin oranı, dünya bakır üretiminin %30'una ve altının %12'sine karşılık gelmektedir (Tablo 5).

Tablo 5. "Potansiyel kritik" hammaddelerin dünyadaki üretimi, rezervleri ve EEE yapımına yönelik talep edilen üretim miktarları (Huisman vd., 2008; Ongondo vd., 2011).

	Ag	Au	Bi	Co	Cu	Pd	Sb	Sn
Dünya Üretimi (ton/yıl)	2x10 <sup>4</sup>	2500	5600	5,8x10 <sup>4</sup>	15x10 <sup>6</sup>	230	13x10 <sup>4</sup>	27,5x10 <sup>4</sup>
EEE için (ton/yıl)	6000	300	900	1,1x10 <sup>4</sup>	4,5x10 <sup>6</sup>	33	6,5x10 <sup>4</sup>	9x10 <sup>4</sup>
Üretim içindeki payı (%)	30	12	16	19	30	14	50	33
Dünya rezervi <sup>a</sup> (x10 <sup>3</sup> ton)	400	47	320	6600	5,4x10 <sup>5</sup>	-	2100	5600
<b>AEEE</b>	<b>EEE içindeki miktar</b>							
<b>kategori</b>	<b>(g/ton)</b>	<b>(g/ton)</b>	<b>(g/ton)</b>	<b>(g/ton)</b>	<b>(kg/ton)</b>	<b>(g/ton)</b>	<b>(g/ton)</b>	<b>(g/ton)</b>
1A, 10	0,15	0,04	-	-	32	0,02	0,83	470
1B	-	-	-	-	25	-	-	-
1C	2,3	0,07	-	23	94	0,14	2,9	-
2, 5A, 8	0,09	0,03	-	47	127	0,05	1,1	-
3A	115	19	11	64	38	7,2	45	-
4A	30	3,9	15	34	104	0,71	59	-
6	0,16	0,05	-	210	175	0,09	2,0	-
7	5,6	0,62	-	22	2	0,05	-	-
3B	14	0,89	65	12	49	0,33	206	55
4B	99	6,4	25	8	36	2,5	216	487
3C	102	39	-	-	61	8,1	32	104
4C	16	3,9	-	-	29	1,2	25	647
5B	1,9	0,17	-	-	19	0,1	5,1	764

**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:** elektrikli 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 yok; **10:** Otomatik dağıtıcılar (bilet makinesi, otomat vb).

<sup>a</sup>Günümüzde üretilmesi ve işlenmesi ekonomik olan rezervi ifade etmektedir.



AEEE'nin metal içeriği, atık türüne göre büyük ölçüde değişmektedir (Tablo 6). Özellikle, bilgisayar, cep telefonu gibi AEEE'nin bakır ve değerli metal (Au, Ag ve Pd) içerikleri yüksektir. Yüksek metal ve değerli metal içerikleri nedeniyle, atıl duruma gelen elektrikli ve elektronik eşyalardan metallerin, uygun yöntemlerle kazanılması ve yeniden ekonomiye kazandırılması, hem ekonomik hem de doğal kaynakların korunması yönünden büyük önem taşımaktadır.

AEEE'de bulunan metal (Cu, Fe, Ni vb.) ve özellikle değerli metallerin (Au, Ag, Pd vb.) önemli bölümü baskılı devre kartlarında bulunmaktadır (Goosey ve Kellner, 2002). Tablo 6'da farklı ABDK'lar ve genel olarak AEEE'nin metal içerikleri ile içerdikleri bu metallerin, atıkların ekonomik potansiyeline katkısı görülmektedir. Metal içerikleri atık türüne göre önemli farklılıklar göstermektedir. Cep telefonları, bakırın yanı sıra özellikle yüksek miktarda değerli metal (Au, Ag ve Pd) içermektedir (Tablo 6). Buna göre cep telefonu atıkları, altın cevherlerine (~1-10 g/ton Au) göre 35-350 kat daha fazla altın ve bakır cevherlerine (~%0,5-1 Cu) göre ise 13-26 kat daha fazla bakır içermektedir. Benzer şekilde, %20 Cu (200 kg/ton) ve 250 g/ton Au içeren tipik bir bilgisayar devre kartının altın ve bakır içeriği, cevherlere kıyasla sırasıyla 25-250 kat ve 20-40 kat daha yüksektir.

Tablo 6. Farklı AEEE türlerinin metal içerikleri ve ekonomik potansiyeline katkısı (parantezde)\* (Hagelüken, 2006b; Yazıcı ve Deveci, 2009; Deveci vd., 2010).

AEEE türü	Fe	Cu	Al	Pb	Ni	Sn	Ag	Au	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)
ABDK-PC(1)	7 (0)	20 (8)	5 (1)	1,5 (0)	1 (1)	2,9 (3)	1000 (6)	250 (69)	110 (12)
ABDK-PC(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)
ABDK-TV(1)	28 (5)	10 (24)	10 (7)	1 (1)	0,3 (2)	1,4 (9)	280 (10)	20 (35)	10 (7)
ABDK-TV(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)
AEEE	27,3 (1)	16,4 (12)	11 (2)	1,4 (1)	0 (0)	0 (0)	210 (2)	150 (78)	20 (4)
<b>Cevher</b>	<b>25</b>	<b>0,5</b>	<b>30</b>	<b>5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>200</b>	<b>1</b>	<b>-</b>

\*19 Eylül 2011 tarihli metal fiyatları esas alınarak belirlenmiştir.

Genel olarak, AEEE'nin ekonomik değerinin önemli bölümünü değerli metaller (Ag, Au ve Pd) ve ikinci olarak da bakır (Cu) oluşturmaktadır (Tablo 6). AEEE'nin değerli metal içeriği, metal geri kazanım yönteminin seçilmesinde/geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Hagelüken (2006a), altın içeriklerine bağlı olarak AEEE'yi, düşük, orta ve yüksek tenörlü olarak sınıflandırmıştır (Tablo 7). Ergitme tesislerine beslenecek e-atığın, ekonomik olarak geri dönüşümü için, değerli metal içeriğinin yüksek olması gerekmektedir (Hagelüken, 2006a). Ancak, AEEE'nin değerli metal içeriği, ekonomik ve teknolojik nedenlerden dolayı giderek azalmaktadır. Yüksek maliyetleri sebebiyle baskılı devre kartlarındaki değerli metal içeriğinin azaldığı bildirilmiştir (Goosey ve Kellner, 2002). Eski nesil kişisel bilgisayarların (PC) altın içeriği, bilgisayar başına 4 kat (4 g Au'dan 1 g'a) azalmıştır (Widmer vd., 2005). Ayrıca, AEEE'de bulunan değerli metallerin (Au, Ag, Pd, Pt, Ru, Rh ve Ir) geri kazanım oranının çok düşük (<%15) seviyede olması bu metallerin kazanımını daha da önemli hale getirmektedir (UNEP, 2011).

Baskılı devre kartlarındaki değerli metallerin azalmasına karşın, metal/element çeşitliliği ise artmaktadır. Bir Intel devre kartında, 1980'li yıllarda 12 element bulunmakta iken bu rakam 1990'larda 15 elemente yükselmiştir (Johnson vd., 2007). Aynı çalışmada, 2000'li yıllarda bu rakamın, büyük bölümü metallerden oluşmak üzere 60'tan fazla olacağı öngörülmüştür. Bu bilgiler göz önüne alındığında, önümüzdeki yıllardaki AEEE profilinin hem metal yönünden daha düşük içeriğe sahip hem de daha karmaşık/heterojen karakterde olacağı söylenebilir. Bu nedenle, AEEE'den metal kazanımı için ekonomik ve proses açısından esnek geri kazanım yöntemlerinin geliştirilmesi önem arz etmektedir.

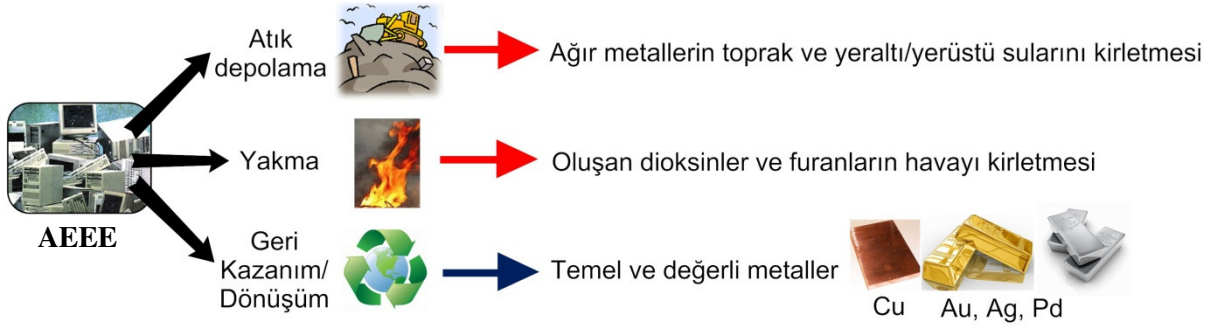
Tablo 7. AEEE'nin altın içeriğine göre sınıflandırılması (Hagelüken, 2006a).

İçerik	Au (g/ton)	AEEE türü
Düşük	<100	TV kartları, monitör kartları, kablosuz telefonlar, hesap makineleri, Al/Fe ayrıldıktan sonraki kalan kısım
Orta	100-400	PC kartları, dizüstü bilgisayarlar, bazı cep telefonları
Yüksek	>400	Ana sunuculardaki devre kartları, bazı cep telefonları, entegre devreler (IC), çok tabakalı seramik kapasitörler (MLCC)

### 1.6. AEEE'den Metallerin Geri Kazanımı

AEEE'nin yönetimi için üç temel seçenek; atık alanlarında depolama, yakma ve geri dönüşüm/kazanımdır (Şekil 6). AEEE'nin ekonomik potansiyeli ve atık depolama/yakma gibi yöntemlerin potansiyel çevresel etkileri (ağır metal salınımına bağlı olarak toprak ve su kirliliği, yakma sonucu oluşan dioksin ve furanlar gibi) göz önüne alındığında geri dönüşüm/kazanım, en uygun yöntem olarak değerlendirilmektedir.

AEEE'den metallerin geri kazanımı, doğal kaynakların korunması ve bu kaynaklardan metal üretimi (madencilik, cevher hazırlama/zenginleştirme ve hidrometalurji/pirometalurji) sürecinde karşılaşılan çevresel etkilerin büyük ölçüde bertaraf edilmesi/azaltılması ve yönetilmesi gereken katı atık miktarının azaltılması açısından da büyük önem taşımaktadır (Akçil vd., 2009; Çiftlik vd., 2009; Yazıcı ve Deveci, 2009).



Şekil 6. AEEE'nin yönetimi için seçenekler (Yazıcı vd., 2011).

Özellikle son yıllarda cevher tenörlerinin giderek düşmesi bu cevherlerden metal kazanımı süreçlerine ait çevresel etkileri artırmaktadır. Bu etkiler; giderek daha derinlerde yeraltı madenciliğinin yapılması, atık su, SO<sub>2</sub> salınımı, enerji sarfiyatı ve CO<sub>2</sub> salınımı olarak sayılabilir. Genel olarak, ikincil kaynaklardan metallerin geri kazanımının, cevherlerden metal üretimi ile karşılaştırıldığında yüksek enerji tasarrufu (%60-95) sağladığı belirtilmiştir (Tablo 8) (Cui ve Forssberg, 2003).

Tablo 8. Bazı metallerin/malzemelerin geri dönüşümü sonucu sağlanan enerji tasarrufu oranları (Cui ve Forssberg, 2003).

Metal/Malzeme	Cu	Pb	Zn	Al	Fe/çelik	Kağıt	Plastik
Enerji tasarrufu (%)	85	65	60	95	74	64	>80

Doğal kaynaklardan metal üretiminde, özellikle değerli metallerin (Au ve Pd gibi) üretimi sırasında ortaya çıkan CO<sub>2</sub> salınımı temel metallere göre daha yüksektir (UNEP, 2009). Bu durum, özellikle değerli metallerin geri kazanımının, CO<sub>2</sub> salınımının azaltılması açısından önemli olduğunu göstermektedir. EEE imalinde kullanılan bazı önemli metallerin (Cu, Co, Sn, Au, Ag, Pd, Pt, Ru, In) sadece EEE imali için gerekli miktarının cevherlerden üretimi, yılda >25 Megaton (Mt) CO<sub>2</sub> salınımına neden olmaktadır (Boutet ve Hagelüken, 2009) ve bu salınımda sırasıyla, bakır ≈%65 ve altın üretimi ≈%22 ile en yüksek paya sahiptir (UNEP, 2009). Umicore tesisinde, atık malzemelerden (AEEE, katalizör vb.) metallerin geri kazanımı sürecinde (Hoboken İzabe Tesisi, Antwerp, Belçika) cevherlerden metal üretimine göre %79 daha az CO<sub>2</sub> salınımı gerçekleşmektedir (Boutet ve Hagelüken, 2009). Bu bilgiler, AEEE'den geri kazanımın ekonomik avantajını ve çevresel etkileri azaltmadaki önemli katkısını göstermektedir.

AEEE'nin, cevherlerle karşılaştırıldığında, metal içerikleri, metal ve diğer malzemelerin birbirleriyle olan ilişkileri ve tane şekilleri açısından çok farklı olması (Tablo 9), özellikle ABDK'lar olmak üzere AEEE'yi cevherlere göre daha karmaşık kılmaktadır. Bu da metallerin geri kazanım sürecini zorlaştırmakta ve maliyetini artmaktadır (Malhotra, 1985; Bertram vd., 2002). Teknik, ekonomik ve çevresel açıdan etkin geri kazanım süreçlerinin geliştirilmesi için AEEE'nin karakteristik özelliklerinin bilinmesi büyük önem taşımaktadır. Ayrıca, tesise beslenen farklı AEEE türlerinin metal içeriklerindeki farklılıklar, seçilecek prosesin esnek tasarlanmasını gerektirmektedir (Cui ve Forsberg, 2003 ve 2007).

Tablo 9. Cevherlerin ve AEEE'nin bazı tipik özellikleri (Wilson vd., 1994; Zhang ve Forsberg, 1997 ve 1998b; Zhang vd., 2000; Hagelüken, 2006b).

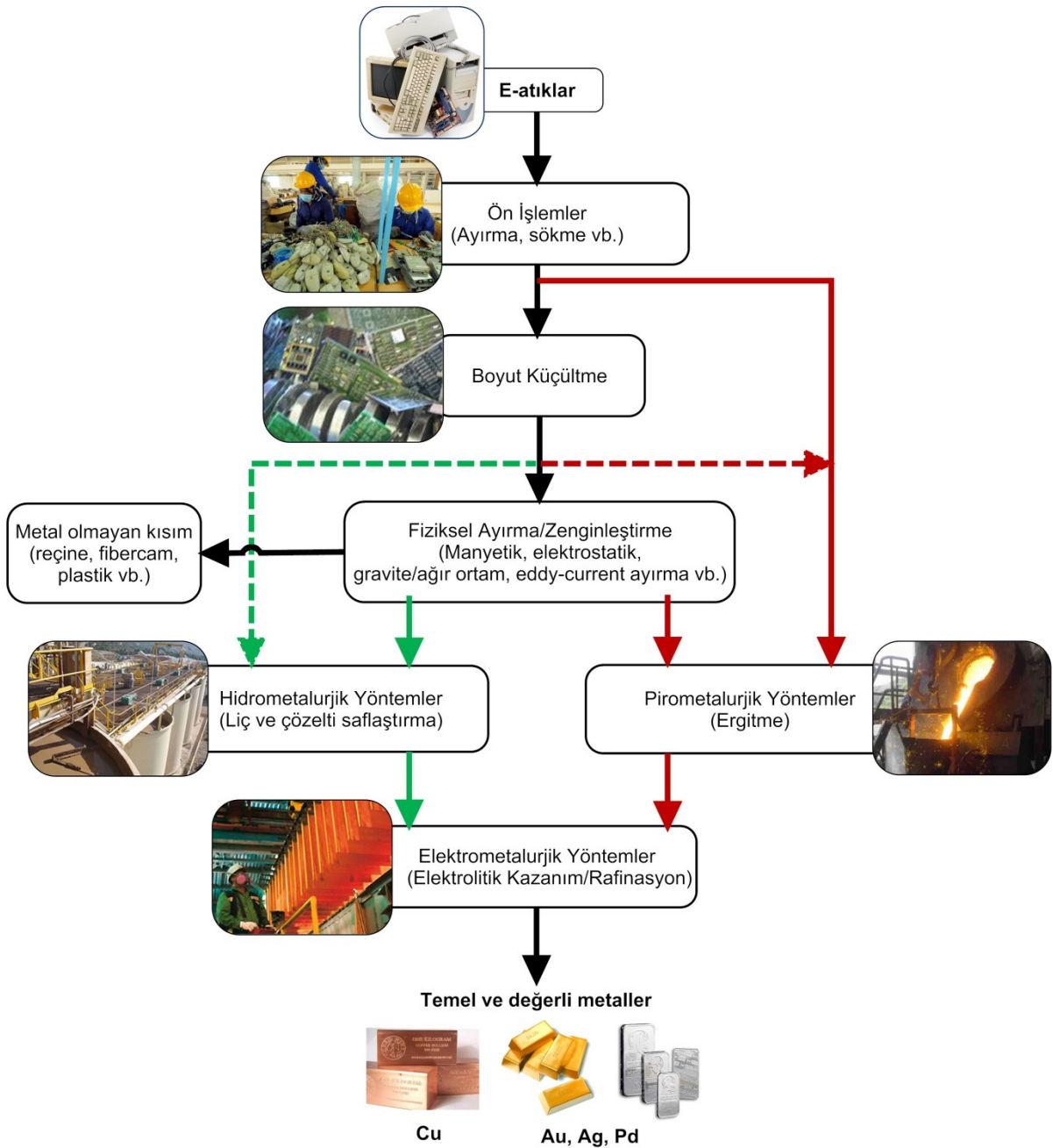
Özellik	Cevherler	AEEE
İçerdiği malzeme türü	Oksitli veya sülfürlü mineraller	Metal ve/veya alaşım
Boyut küçültme	Kırılgan/gevrek malzeme, kırılması daha kolay	Esnek malzeme, kesme kuvveti gerekli
Metal içeriği	Düşük (bakır cevheri %0,5-1 Cu ve altın cevheri 1-10 g/ton Au)	Yüksek (ABDK-PC; ~%20 Cu ve ~250 g/ton Au)
Homojenlik	Homojen	Heterojen
Serbestleşme tane boyutu	İnce	İri (<5 mm, değişken)
Tane şekli	Düzenli	Çubuk, plaka vb. değişken
Çözünme ortamı	Asidik/bazik ortam (sülfürlü cevherler için oksitleyici gerekli)	Oksitleyici koşullar altında

AEEE'den metallerin geri kazanımına yönelik geleneksel teknolojilere dayanan fiziksel, biyo/hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemler önerilmiştir (Cui ve Forsberg, 2003; Hagelüken, 2006b; Cui ve Zhang, 2008). Çeşitli araştırmacılar tarafından, fiziksel (Peng vd., 2004; Zhao vd., 2004; Wen vd., 2005; Li vd., 2007a ve 2007b), hidrometalurjik (Mecucci ve Scott, 2002; Oh vd., 2003; Quinet vd., 2005; Madenoğlu, 2005; Kim vd., 2011), biyohidrometalurjik (Brandl vd., 2001; Choi vd., 2004; Ilyas vd., 2007; Yang vd., 2009) ve ısı süreçlere dayalı (Kim vd., 2004; Hagelüken, 2006a; Hall ve Williams, 2007) laboratuvar/endüstriyel çapta çalışmalar yapılmıştır. Endüstriyel olarak genellikle fiziksel ve pirometalurjik süreçlere dayalı çeşitli uygulamalar bulunmaktadır (Cui ve Zhang, 2008). AEEE'den metallerin geri kazanımı için potansiyel yöntemler ve bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Tablo 10'da sunulmuştur.

Tablo 10. AEEE'den metallerin geri kazanım yöntemlerinin karşılaştırılması (Zhang vd., 2000'den uyarlanarak).

<b>Yöntem</b>	<b>Avantaj</b>	<b>Dezavantaj</b>
Fiziksel	Tüm AEEE çeşitleri için uygun, zararlı gaz çıkışı yok, basit prosesler	Metal/değerli metal kaybı yüksek, elde edilen ürünün ekstraktif metalurjik işlemlere (liç, ergitme vb.) tabi tutulması gerekli, toz problemi
Hidrometalurjik	Küçük ölçekte uygulanabilir, daha esnek, metal kazanma verimi yüksek, yüksek saflıkta ürün eldesi, çevresel etkisi düşük, zararlı gaz çıkışı yok, toz problemi yok	Ön hazırlık işlemi gerektiriyor, atık çözeltinin arıtılması gerekli, yan ürün eldesi zor
Biyohidrometalurjik	Küçük kapasiteli, küçük ölçekli işletmeler için uygun, çevresel etkisi düşük, zararlı gaz çıkışı yok, toz problemi yok	Liç süresi uzun (günler), metallerin toksik etkisi liç işlemini olumsuz etkiler, liç için katı oranı nispeten düşük (<%20)
Pirometalurjik	Çoğu AEEE türü için uygun, bazı AEEE türleri için boyut küçültme aşaması gerekli değil, plastikler ergitme işleminde enerji kaynağı olarak işlev görebilir	Sadece değerli metal içeriği yüksek atıklar için ekonomik, AEEE'deki seramik ve cam malzemeler cüruf miktarını ve metal kaybını artırır, Al/Zn ve metal olmayan kısımların kazanımı mümkün değil, pahalı ve enerji yoğun bir işlem, zararlı gaz çıkışı var (dioksinler ve furanlar),

AEEE'den metallerin geri kazanımı için bazı ön işlemler/hazırlıklar (bazı bileşenler için ayırma-sökme vb.) gerekebilir. Ön işlemlerden geçtikten sonra boyut küçültmeye tabi tutulan AEEE, doğrudan hidrometalurjik/pirometalurjk proseslere beslenebilir veya fiziksel ayırma yöntemleri ile elde edilen metal içerikli ön konsantreler bu süreçlerle değerlendirilebilir (Şekil 7).



Şekil 7. AEEE'den metallerin geri kazanımı için uygulanabilecek farklı proses seçenekleri (Kesikli çizgiler seçimli yolları göstermektedir)

### 1.6.1. Ön Ayırma/Sökme (Demontaj) İşlemleri

Elektrikli ve elektronik eşyaların ve içerdikleri bileşenlerin çeşitliliği, bir ön aşama olarak ayırma/sökme işlemini zorunlu kılmaktadır. Örneğin, geri kazanıma tabi tutulması planlanan kişisel bilgisayarların ilk işlem olarak temel kısımlarına (kablolar, devre kartları vb.) elle veya otomatik olarak ayrılması gerekmektedir. Herhangi bir geri kazanım işleminden önce bazı büyük parçalar (plastik/demir kapak, sabit disk, güç kaynağı, devre kartları, diğer parçalar) elle birbirinden ayrıştırılarak satılabilmektedir (Lee vd., 2004). Ayırma/sökme işlemi yardımcı araç-gereçler kullanılarak elle veya mekanik olarak yapılabilir. Elle yapılan ayırma işlemi daha uzun sürmesine rağmen maliyeti düşüktür ve atık eşya en az hata ile uygun parçalarına ayrıştırılabilir (diğer bir deyişle "seçimliliği" yüksektir). Ayrıştırılan bileşenler, kullanılabilirlik durumlarına göre yeniden bir elektronik cihazda kullanılabilir veya geri kazanım sürecinde değerlendirilebilir. Mekanik ayırma, elle ayırmaya göre daha yüksek yatırım maliyetine ve düşük seçimliliğe sahiptir. Ancak, işletme maliyet düşüktür ve kapasitesi yüksektir. Ayırma/sökme işleminin başarısı (seçimliliği), uygulanacak geri kazanım süreçlerinin de etkinliğini ve verimliliğini belirlemektedir (Meskers ve Hagelüken, 2009).

Ayırma/sökme işlemi sonrası elde edilen ürün, boyut küçültme amacıyla kırma devresine gönderilerek geri kazanım süreci için uygun boyuta indirilmelidir. Geri kazanım için uygulanacak yöntemlere göre boyut küçültmenin gerekliliği ve derecesi değişebilmektedir. Ergitme fırınlarına iri tane boyutlarında besleme yapılabilirken, fiziksel ve hidrometalurjik yöntemler için AEEE'nin uygun bir ince boyuta indirilmesi gerekmektedir. AEEE'nin değişken tane şekilleri ve bileşimleri, kırma devrelerinin tasarımında göz önünde bulundurulmalıdır. ABDK'ların iki boyutlu yapısı boyut küçültme devresinde, çekiçli kırıcıların veya kesme kuvvetinin etkin olduğu yüksek hızlı kesici-darbeleri kırıcı ekipmanların kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Metallerin devre kartlarındaki bulunuş şekilleri, boyut küçültme aşamasındaki davranışlarını da önemli ölçüde belirlemektedir. Devre kartlarında kaplama (kontakt noktaları, pin ve soketlerde), küçük kontakt ve seramik entegre devrelerde (IC) ve devre kartlarının ara tabakalarında kullanılan altın, kırma/öğütme sırasındaki darbeler ile toz halinde uzaklaşabilir. Benzer şekilde, çok tabakalı seramik kapasitörlerde (MLCC) bulunan paladyum da kolay ufalanarak toz halinde uzaklaşabilir veya diğer metallere yapışabilir (Zhang ve Forssberg, 1997; Hester ve Harrison, 2009; Meskers ve Hagelüken, 2009).

### 1.6.2. Fiziksel Yöntemler

AEEE'nin, yoğunluk, manyetik duyarlılık, elektriksel iletkenlik gibi farklı fiziksel özelliklere sahip çok sayıda malzemeden oluşması, bu farklılıklardan yararlanarak metal ve metal dışı kısımların ayrılmasını mümkün kılabilir (Zhang ve Forssberg, 1998b; Cui ve Forssberg, 2003). Bu amaçla, metallerin kazanımında çeşitli fiziksel ayırma yöntemleri uygulanabilir (Tablo 11).

Tablo 11. AEEE'deki bazı metal ve plastiklerin fiziksel özellikleri (De Haas ve Van Alphen, 1933; Zhang ve Forssberg, 1998b; Cui ve Forssberg, 2003; Goosey ve Kellner, 2003; Hammond, 2005).

Malzeme	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Elektriksel iletkenlik $\sigma$ (10 <sup>6</sup> m <sup>-1</sup> Ω <sup>-1</sup> )	Manyetik alınganlık X (10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
Bakır (Cu)	8,93	59,0	Diyamanyetik(-5,46)
Kurşun (Pb)	11,40 <sup>a</sup>	5,00	Diyamanyetik(-23,00)
Kalay (β-Sn; beyaz)	7,30 <sup>a</sup>	9,17	Paramanyetik(+0,19) <sup>b</sup>
Demir (Fe)	7,86	9,33	Ferromanyetik
Kobalt (Co)	8,90	17,9	Ferromanyetik
Nikel (Ni)	8,91	12,5	Ferromanyetik
Altın (Au)	19,32	41,0	Diyamanyetik(-28,00)
Gümüş (Ag)	10,49	68,0	Diyamanyetik(-19,50)
Cam elyafıyla güçlendirilmiş plast.	1,80-2,00		
Polyesterler (PET ve PBT)	1,31-1,39		
Polivinil klorür (PVC)	1,16-1,38		
Polikarbonat (PC)	1,22	Yalıtkan	
Naylon ve poliamid (PA)	1,14	(Hacimsel	Diyamanyetik
Akrilonitril butadien stiren (ABS)	1,04	özdirenç=	
Polistiren (PS)	1,04	10 <sup>9</sup> -10 <sup>15</sup> Ωm)	
Polietilen (PE)	0,91-0,96		
Polipropilen (PP)	0,90		
Elastomer(neoprene,SBR,silikon vs.)	0,85-1,25		

<sup>a</sup> Lehim halinde 8,7-9,4 g/cm<sup>3</sup> (Hammond, 2005).

<sup>b</sup> Zayıf paramanyetik; 289°K (≈16°C) sıcaklıkta (De Haas ve Van Alphen, 1933)

Fiziksel yöntemlerle AEEE'den geri kazanım, basit bir işlem oluşu nedeniyle geçmiş yıllardan itibaren ilgi çekmiştir. USBM (United States Bureau of Mines), atığa ayrılmış askeri elektronik cihazlardan değerli metallerin geri kazanımı amacıyla 1970'li yıllarda bir



proses geliştirmiştir. Fiziksel ayırma sũreçlerinden oluşan (havalı sınıflandırma, manyetik, elektrostatik ve eddy-current ayırma) 0,23 ton/saat kapasiteye sahip bir pilot tesis kurulmuştur. Proses sonucunda; manyetik fraksiyon, değerli metallerce zengin bir konsantre ve farklı metaller için (Al, Cu) ayrı konsantreler elde edilmiştir. Fakat proses, endũstriyel ölçekte uygulama alanı bulamamıştır. Bunun sebebinin, tüm fraksiyonların değerli metaller içermesi (metal kaybı) ve prosesin ekonomik olmaması olduğu tahmin edilmektedir (Veasey, 1993; Zhang ve Forssberg, 1998b). Esasen, değerli metal kaybı fiziksel yöntemlerin en önemli dezavantajlarından birisidir (Tablo 10). ABDK'lardan metallerin kazanımı amacıyla fiziksel yöntemler kullanıldığında, değerli metal kayıplarının ~%10-35 oranlarında olduğu bildirilmiştir (Goosey ve Kellner, 2002).

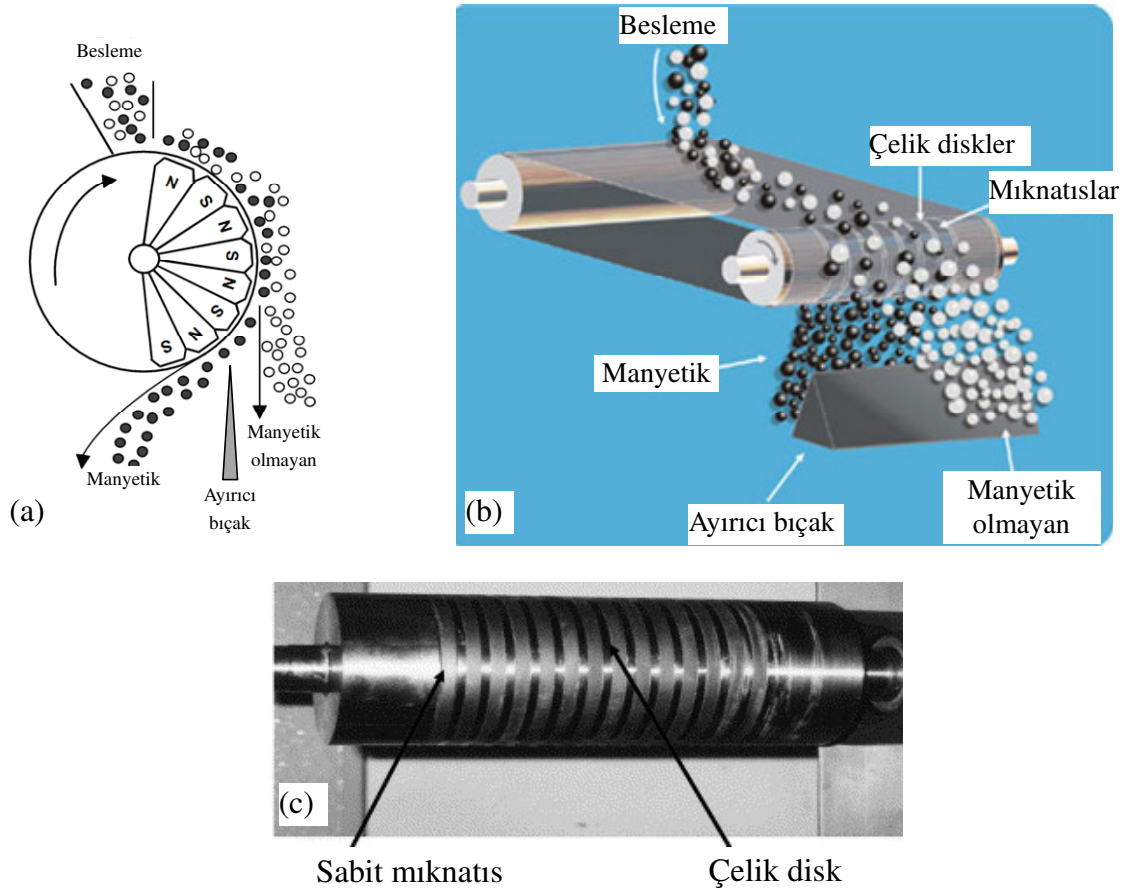
Son zamanlarda farklı araştırmacılar, AEEE'den metal kazanımında yoğunluk/gravite (Galbraith ve Devereux, 2002; Peng vd., 2004), manyetik (Zhang ve Forssberg, 1997; Zhang ve Forssberg, 1998b; Veit vd., 2005), elektrostatik (Zhao vd., 2004; Li vd., 2007a ve 2007b; Hou vd., 2010), havalı sınıflandırıcı (Zhao vd., 2004; Eswaraiah vd., 2008) ve eddy-current (Zhang vd., 1999; Yazıcı vd., 2011; Roy vd., 2012) gibi fiziksel ayırma yöntemlerini uygulamışlardır.

Tablo 12. AEEE'den metallerin geri kazanımında uygulanabilecek çeşitli fiziksel ayırma yöntemleri ve özellikleri (Cui ve Forssberg, 2003).

Yöntem	Ayırma kriteri	Ayırmanın temelleri	Malzeme türü	Ayırma boyutu
Manyetik ayırma	Manyetik duyarlılık	Farklı manyetik duyarlılığa sahip malzemeler bir manyetik alan içinde farklı kuvvetlere maruz kalırlar.	Demir/alaşım, ferromanyetik ile diyamanyetik ayırımında	<5 mm
Elektrostatik ayırma (Korona)	Elektrik iletkenliği	Elektrik alanının etkisiyle taneler farklı yükler kazanarak farklı kuvvetlerden etkilenirler.	Metal-metal dışı ayırımında	0,1-5 mm
Elektrostatik ayırma (Triboelektrik)	Dielektrik sabiti	Farklı malzemeler temas ettiklerinde zıt yüklerle (+ veya -) yüklenerak farklı kuvvetlere maruz kalırlar.	Plastik-plastik ayırımında	<5-10 mm
Eddy current ayırma	Elektrik iletkenliği ve yoğunluk	İletken taneler değişken bir manyetik alana girdiklerinde eddy-current akımları oluşur ve bu da zıt yönde itici bir manyetik alan oluşturur.	Demir dışı metal - metal dışı ayırımında	>5 mm

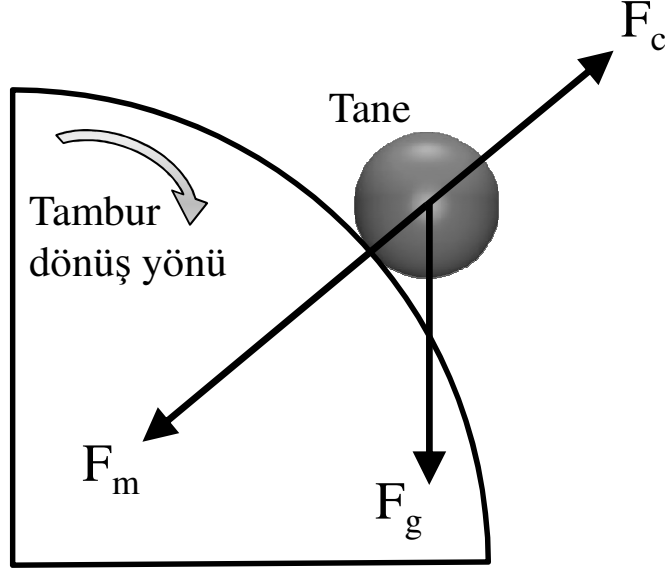
### 1.6.2.1. Manyetik Ayırma

AEEE'nin içerdiği manyetik duyarlılığı yüksek metaller (Fe, Ni ve Co gibi), düşük alan şiddetli kuru manyetik ayırıcılar ile ayrılabilir (Zhang ve Forssberg, 1997; Zhang ve Forssberg, 1998b; Veit vd., 2005). Şekil 8'de manyetik mineral/metallerin ayrılmasında yaygın olarak kullanılan kuru tambur tipi ve rulo tipi manyetik ayırıcılar (ve sabit mıknatıslı tamburu) gösterilmiştir.



Şekil 8. (a) Sabit mıknatıslı tambur tipi (Drzymala, 2007) (b) Rulo tipi manyetik ayırıcı (Outotec Inc., 2012) ve (c) Rulo tipi ayırıcılarda kullanılan sabit mıknatıslı tambur (Svoboda, 2004).

Bir manyetik alana maruz kalan taneye etki eden kuvvetler; manyetik kuvvet ( $F_m$ ), yerçekimi ( $F_g$ ), merkezkaç ( $F_c$ ) ve sürtünme kuvvetidir ( $F_f$ ) (Şekil 9). Etkin bir manyetik ayırmanın gerçekleşmesi, manyetik kuvvetin büyüklüğünün diğer kuvvetlerin toplamından büyük olmasına bağlıdır ( $F_m \gg F_{diğer}$ ).



Şekil 9. Tambur/rulo tipi manyetik ayırıcıda taneye etki eden kuvvetler (Liang, 1996'dan uyarlanarak)

Manyetik ( $F_m$ ), yerçekimi ( $F_g$ ) ve merkezkaç ( $F_c$ ) kuvvetleri aşağıdaki denklemlerle ifade edilir (1.1-1.3)  $F_g$  ve  $F_c$  eşitlikleri tanenin küresel olduğu durum içindir (Kelly ve Spottiswood, 1982; Lawver ve Hopstock, 1985; Kopp, 1991; Svoboda, 2004):

$$F_m = [(\chi_p - \chi_f) / \mu_0] m B \Delta B \quad (\chi_p \gg \chi_f) \quad (1.1)$$

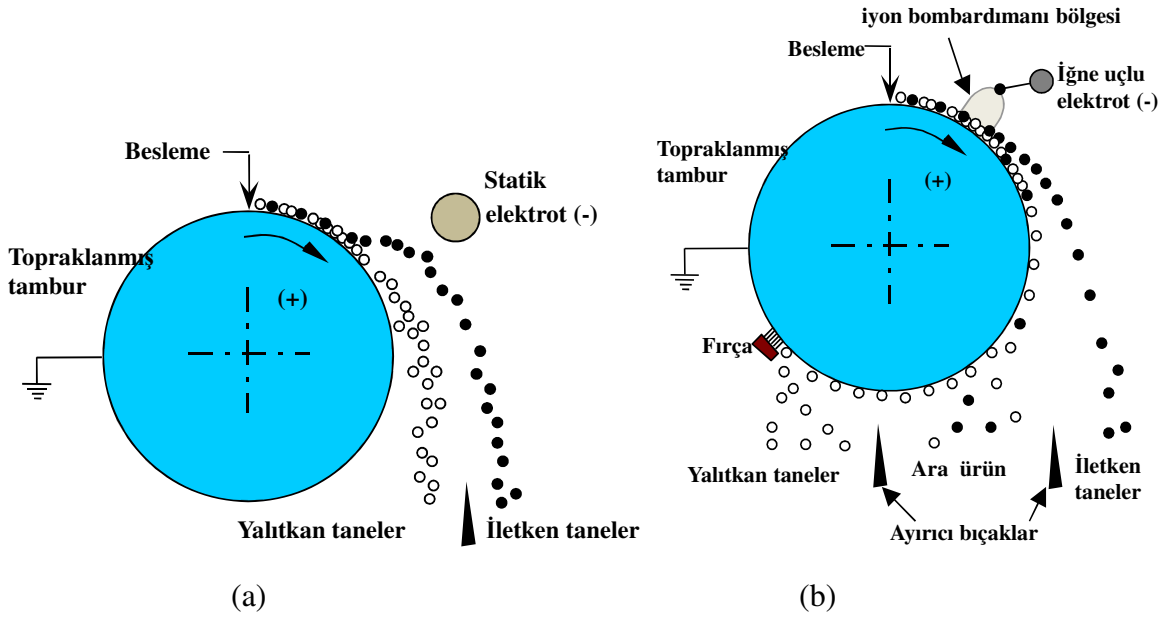
$$F_g = m g = [(4/3) \pi d^3] (\rho_p - \rho_f) g = (V \rho_p) g = m g \quad (\text{Hava için: } \rho_p \gg \rho_f) \quad (1.2)$$

$$F_c = [(4/3) \pi d^3] (\rho_p - \rho_f) \omega^2 R = (V \rho_p) \omega^2 R = m \omega^2 R \quad (\text{Hava için: } \rho_p \gg \rho_f) \quad (1.3)$$

Burada;  $F_m$ : Manyetik kuvvet (Newton (N)=kg m/s<sup>2</sup>);  $F_g$ : Yerçekimi kuvveti (N);  $F_c$ : Merkezkaç kuvveti (N);  $\chi_p$ : Tanenin kütleli manyetik duyarlılığı (m<sup>3</sup>/kg);  $\chi_f$ : Akışkan ortamın kütleli manyetik duyarlılığı (m<sup>3</sup>/kg) (Hava için "sıfır");  $\mu_0$ : Boşluktaki manyetik geçirgenlik ( $4\pi \cdot 10^{-7}$  Henry/m);  $m$ : Tanenin kütlesi (kg);  $B$ : Manyetik akı yoğunluğu (veya manyetik alan) (Tesla, T);  $\Delta B$ : Manyetik alan gradyanı (T/m);  $\rho_p$ : Tanenin yoğunluğu (kg/m<sup>3</sup>);  $\rho_f$ : Akışkan ortamın yoğunluğu (kg/m<sup>3</sup>);  $g$ : Yerçekimi ivmesi (9,807 m/s<sup>2</sup>);  $d$ : Tanenin yarıçapı (m);  $V$ : Tanenin hacmi (m<sup>3</sup>);  $\omega$ : Tamburun açısal hızı (rad/s) ve  $R$ : Tamburun yarıçapı (m). Görüldüğü gibi (1.1), manyetik kuvvet ( $F_m$ ), tanenin manyetik duyarlılığı ve kütlesi, manyetik akım yoğunluğu ve onun gradyanı ile doğru orantılıdır.

### 1.6.2.2. Elektrostatik Ayırma

Manyetik ayırma sonucu elde edilen ve AEEE içindeki demir dışı metal (Cu vd.) ve diğer malzemelerden (plastikler) oluşan ürün, elektrostatik ayırıcı kullanılarak iletken (metaller) ve iletken olmayan (plastikler) kısımlar ayrılabilir (Zhang ve Forssberg, 1997; Zhang ve Forssberg, 1998a; Zhao vd., 2004; Veit vd., 2005). Metal ve metal dışı malzemelerin ayrılmasında, indüksiyon ve gaz iyonları bombardımanı olmak üzere iki ayrı prensibe göre çalışan elektrostatik ayırıcılar kullanılabilir. İndüksiyon ve gaz iyonu bombardımanı yöntemlerine göre çalışan elektrostatik ayırıcıların şematik görünüşleri Şekil 10'da sunulmuştur.



Şekil 10. (a) İndüksiyon ve (b) İyon bombardımanı prensibine göre çalışan elektrostatik ayırıcılar (Kelly ve Spottiswood, 1982).

İndüksiyon prensibine göre çalışan elektrostatik ayırıcılarda, topraklanmış dönen bir tambur ve onun karşısına yerleştirilmiş bir statik elektrot vardır. Uygulanan gerilim sonucunda belirli bir elektrik alanı oluşur. Beslenen malzeme içindeki iletken taneler elektrik alanına girdiklerinde tambura elektron vererek pozitif yük kazanırlar ve tamburdan uzaklaşıp ters işaretli elektroda yaklaşarak hareket ederler. Bu olaya kaldırma (lifting) denir. Yalıtkan taneler ise elektron alışverişinde bulunamadıkları için yüksüz halde merkezkaç, yerçekimi ve sürtünme kuvvetlerinin etkisiyle tamburdan düşerler. Tanenin

küresel olduğu ve yüzey yükünün eşit dağılım gösterdiği varsayılırsa sürtünme kuvveti ( $F_f$ ) ihmal edilebilir. İletken taneler elektrota doğru elektriksel kuvvet ( $F_e$ ) ile çekilmektedir. Elektriksel kuvvet ( $F_e$ ) elektriksel alan doğrultusunda etki eder. Elektriksel alan şiddetinin sabit olduğu durumda tambur yüzeyindeki elektriksel kuvvet ( $F_e$ ) şöyle ifade edilir (Kelly ve Spottiswood, 1982 ve 1989):

$$F_e = Q E \quad (1.4)$$

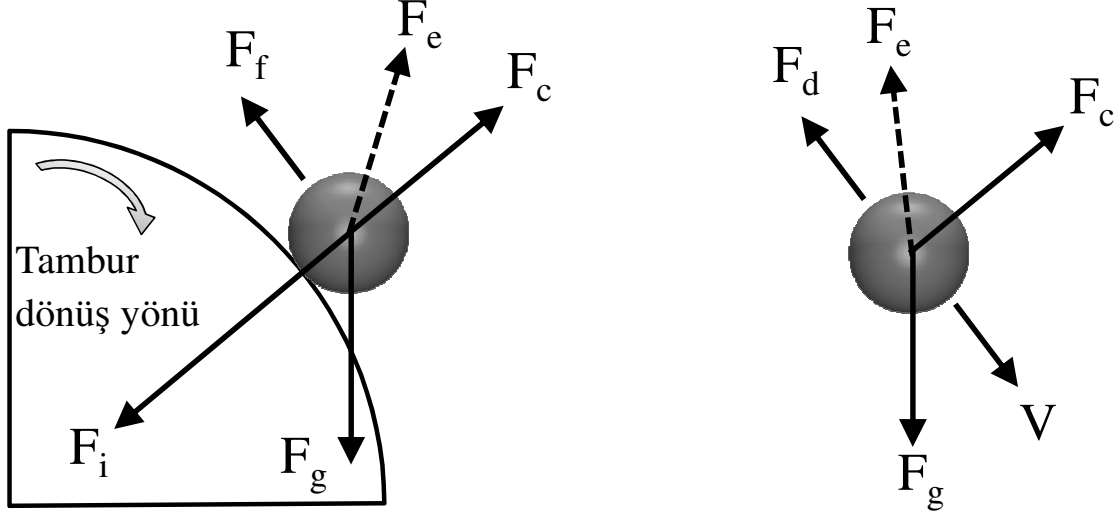
Burada;  $F_e$ : Elektriksel kuvvet (N);  $Q$ : Tanenin toplam yükü (Coulomb, C) ve  $E$ : Elektriksel alan şiddeti (N/C)'dir.

Gaz iyonları bombardımanı prensibine göre çalışan elektrostatik ayırıcılarda, elektroda (korona elektrodu) yüksek gerilim uygulanarak çevresindeki havanın iyonize olması (korona deşarjı) sağlanır (Kelly ve Spottiswood, 1989). Bu amaç için, tel, iğne, bıçak (blade) gibi farklı korona elektrotları kullanılabilir (Zhang ve Forssberg, 1998a). Korona elektrodunun yükü ile hava moleküllerinin kazandığı yük birbirine terstir (negatif (-) ise pozitif (+) veya tam tersi). İyonlaşan hava, etrafındaki diğer hava moleküllerinin de iyonlaşmasına sebep olur. İletkenliği yüksek olan taneler ( $<10^{11}$  Ohm) hava moleküllerinden kazandığı yükü tambura aktararak yüklerini kaybeder ve merkezkaç, yerçekimi ve sürtünme kuvvetlerinin etkisiyle tamburdan düşerler. İletkenliği düşük taneler ( $>10^{12}$  Ohm) ise almış oldukları yükü tambura iletemedikleri için kendilerine göre ters yüklü tambura yapışarak (pinning) hareket ederler ve elektrik alanını terk ettikten sonra da yüklerini korudukları için bir fırça ile tambur yüzeyinden uzaklaştırılırlar (Boxmag Rapid, 1987). Böylece, iletkenliği yüksek ile yalıtkan (veya düşük iletkenliğe sahip) taneler birbirinden ayrılır. Yalıtkan taneler, tambur yüzeyine görüntü kuvveti (image force,  $F_i$ ) ile tutunmaktadır. Bu kuvvet, yalıtkan tane ile topraklanmış tambur arasındaki çekimi ifade etmektedir (ortam hava ise) (Kelly ve Spottiswood, 1989):

$$F_i = \frac{k Q^2}{K r^2} \quad (\text{hava için } K=1) \quad (1.5)$$

Burada;  $F_i$ : Görüntü kuvveti (N);  $Q$ : Tanenin toplam yükü (Coulomb, C);  $k$ : Coulomb sabiti ( $9 \times 10^9$  N m<sup>2</sup>/C<sup>2</sup>);  $K$ : Ortamın dielektrik sabiti (bağıl geçirimsizlik) (birimsiz);  $r$ : Tanenin çapı (m)'dir.

Elektrostatik ayırıcılarda, topraklanmış bir rotor üzerindeki taneye etki kuvvetler Şekil 11'de gösterilmiştir. Tanenin tambur yüzeyinden ayrıldığı durumda (sağda)  $F_d$  sürüklenme kuvvetini ve  $V$  ise hızı ifade etmektedir (Kelly ve Spottiswood, 1982).



Şekil 11. Elektrostatik ayırıcılarda taneye etki eden kuvvetler; tambur yüzeyinde (solda) ve yüzeyden ayrıldığı durumda (sağda) (Kelly ve Spottiswood, 1982).

Elektrostatik elektrot ile çalışan ayırıcılarda etkin kuvvetler, tambur tipi olanlarda elektriksel ( $F_e$ ) ve merkezkaç ( $F_c$ ), plaka (plate) tipi olanlarda ise elektriksel ( $F_e$ ) ve yerçekimi ( $F_g$ ) kuvvetleridir. Bu ayırıcılarda kaldırma faktörü (lifting factor) 1.6 no'lu denklemdeki gibi tanımlanır. Kaldırma faktörü, bir tanenin tambur veya plaka üzerinden kalkarak statik elektroda doğru hareket etmeye olan yatkınlığının ölçüsüdür. Eğer bu faktör "1"den büyükse taneler yüzeyden kalkarak elektroda doğru yaklaşır, "1"den küçük ise durum tam tersidir (Kelly ve Spottiswood, 1982).

$$\text{Kaldırma faktörü (K}_f\text{)} = \frac{F_e}{F_c} = \frac{6 E Q}{\pi \rho d^3 \omega^2 R}, \quad \text{K}_f = \frac{F_e}{F_g} = \frac{6 E Q}{\pi \rho g d^3} \quad (1.6)$$

(tambur tipi) (plaka tipi)

İyon bombardımanı prensibine göre çalışan elektrostatik ayırıcılarda ise etkin olan kuvvetler, görüntü kuvveti ( $F_i$ ) ve merkezkaç kuvvetidir ( $F_c$ ). Bu iki kuvvetin oranı yapışma faktörünü (pinning factor) ifade eder (Kelly ve Spottiswood, 1982):

$$\text{Yapışma faktörü (Y}_f\text{)} = \frac{F_i}{F_c} = \frac{6 Q^2}{\pi \rho K d^5 \omega^2 R} \quad (1.7)$$

Yapışma faktörü tanelerin tambur yüzeyine yapışmaya olan yatkınlığını gösterir. Bu faktörün "1"den büyük olması, tanelerin yüzeye yapışacağına yani iletkenliğinin düşük veya yalıtkan olduğuna işaret eder. Tam tersine, eğer faktör "1"den küçükse taneler yapışmaz ve tambur yüzeyinden fırlar. Bu faktör, tanelerin çoklu tabakalar halinde hareket etmediği yani tek tabaka akış şartlarının geçerli olduğu durumlar için geçerlidir (Kelly ve Spottiswood, 1982).

AEEE'den elektrostatik ayırma ile metallerin kazanımı farklı araştırmacılar tarafından test edilmiştir. Wen vd. (2005), bilgisayar anakartlarındaki metallerin (-2+0,5 mm) elektrostatik ayırması ile % 99,7 metal tenörüne ve % 89,1 verime sahip konsantre üretmiştir. Zhao vd. (2004), ABDK'lardan (-0,5 +0,3 mm) bakır kazanmak için elektrostatik ayırma uygulayarak ~%98 verimle bir Cu konsantresi elde etmiştir. Elektrostatik ayırmada ince taneli malzemenin olumsuz etkisi, farklı araştırmacılar tarafından gözlenmiştir (Zhao vd., 2004; Li vd., 2007b). Genel olarak, literatürde yer alan çalışmalarda elektrostatik ayırma ile metal kazanımında sadece toplam metal ve/veya bakırın kazanılması incelenmiş, ancak değerli metal kayıplarının dikkate alınmadığı görülmüştür.

### 1.6.2.3. Alternatif Yöntemler

Manyetik ve elektrostatik ayırma dışında farklı fiziksel ayırma yöntemlerinin (eddy-current, gravite, havalı sınıflandırma) AEEE'den metal kazanımında uygulanabilirliği de araştırılmıştır. Eddy-current (EC) ayırma, genellikle, atıklardan demir dışı metallerin (özellikle Al gibi) kazanılmasında kullanılan bir yöntemdir. Zhang ve Forsberg (1998b), yüksek şiddetli EC ayırıcı kullanarak atık bilgisayarlardan (+7 mm) >%90 Al verimine sahip konsantre üretmiştir. Zhang vd. (1999), EC ayırıcılar ile ince tane boylarında (-5 mm) ayırma işlemi için çeşitli EC ayırıcı tipleri ile çalışmalar yapmışlar ve olumlu sonuçlara ulaşmıştır. Roy vd. (2012), metal içeriği %22 olan AEEE'den (-1+0,1 mm) EC ayırıcı ile %96,3 verimle %47,5 metal içerikli bir konsantre elde etmiştir. Bu yöntemin ince tane boyutlarında (<5 mm) daha az etkin olması, metallerin daha ince tane

boyutlarında serbestleştirdiği ABDK gibi AEEE türlerinde uygulanmasını zorlaştırmaktadır (Zhang ve Forssberg, 1998b).

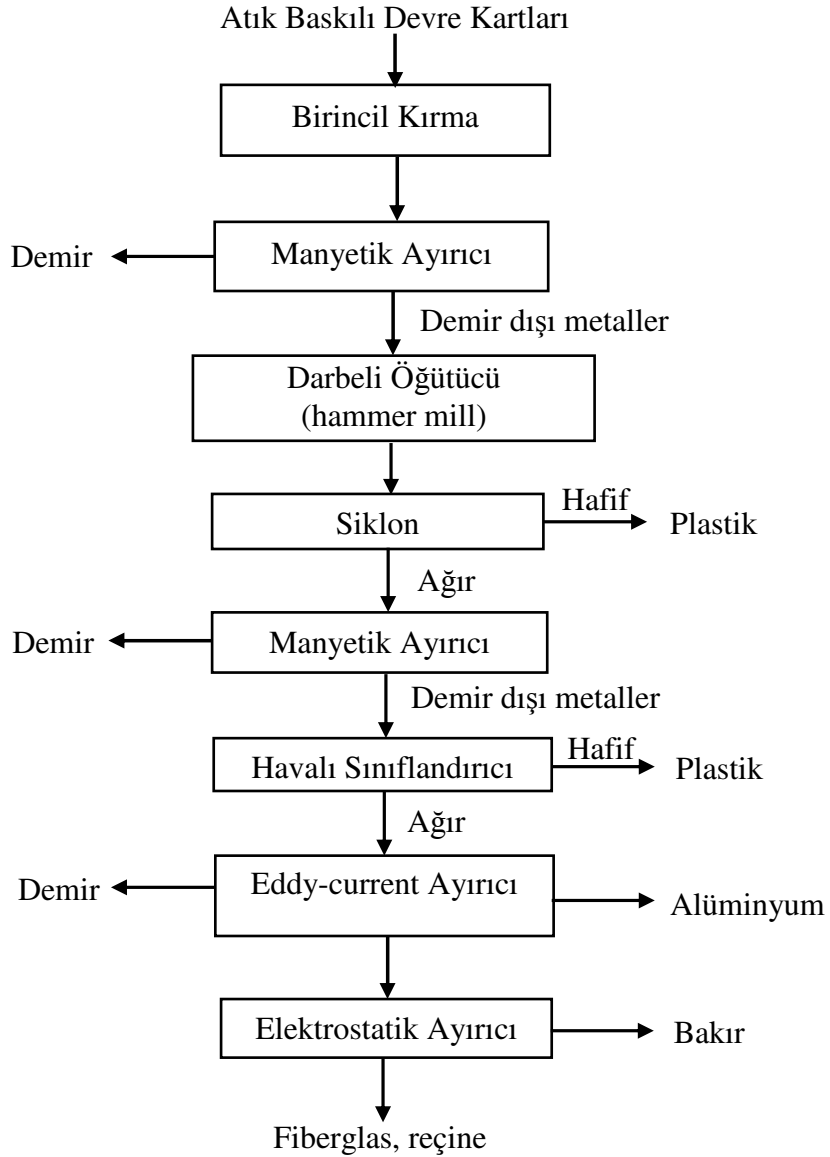
AEEE'de bulunan metal ve plastikler arasındaki yoğunluk farkından (Tablo 11) yararlanarak metallerin kazanılması mümkün gözükmektedir. Peng vd. (2004), ABDK'lardaki (-300+50  $\mu\text{m}$ ) metalik malzeme ile metal dışı ( $0,75 \text{ g/cm}^3$ ) malzemeyi ayırmak için sallantılı masa kullanmış ve yüksek metal verime (>%95) sahip konsantre elde etmiştir. Benzer bir çalışmada, değerli metallerin, hafif ve ara ürünler içine dağılarak metal kayıplarının olduğu belirlenmiştir (Zhang vd., 2000). Galbraith ve Devereux (2002), sallantılı masanın ince taneli (-45  $\mu\text{m}$ ) ürününün, Knelson ve Falcon gibi gravite ayırıcılarıyla daha etkin bir ayırmaya tabi tutulacağını ileri sürmüştür. Son zamanlarda, ince tane boyutlarında etkin metal kazanımına olanak sağlayan santrifüjlü gravite ayırıcıları AEEE'den metallerin kazanımı amacıyla kullanılmıştır (Wen vd., 2005; Duan vd., 2009). Wen vd. (2005), bilgisayar anakartlarındaki (-74  $\mu\text{m}$ ) metallerin Falcon gravite ayırıcısı ile zenginleştirilmesini araştırmış ve ~%81 verim ile bir metal konsantresi üretmiştir. Duan vd. (2009), yaptıkları çalışmada Falcon gravite ayırıcısı kullanarak ABDK'lardan (-1 mm) metalleri %98 verimle kazanmıştır.

Metal dışı malzemelerin AEEE'den ayrılmasında havalı sınıflandırma yöntemi de önerilmektedir. Zhao vd. (2004), farklı tane boylarına sahip (-1 mm) ABDK'lardan bakırın (Cu) pnömatik ayırıcı ile kazanımını araştırmış ve -0,25 +0,125 mm tane boyutunda %90,8 verimle bir bakır konsantresi üretmiştir. Bu yöntemde, etkin bir ayırma için besleme tane boyu aralığı dar olmalıdır (Zhang ve Forssberg, 1998b).

AEEE içindeki farklı özellikteki malzemelerin ayrı konsantreler halinde üretilmesi için genellikle farklı fiziksel yöntemlerin birlikte kullanılması önerilmektedir. Atık entegre devre kartlarından metallerin (Fe, Al, Cu) ve metal dışı malzemenin (plastik, fiberglas, reçine) çeşitli fiziksel ayırma yöntemleri kullanılarak geri kazanıldığı bir tesisin akım şeması Şekil 12'de görülmektedir. ABDK'lar, birincil kırma aşamasından sonra demirleri ayırmak amacıyla manyetik ayırıcıya beslenmektedir. Demir dışı metaller darbeli öğütücü ile ikincil kırma işlemine tabi tutulduktan siklon yardımıyla plastik gibi hafif maddeler ayrılmaktadır. Ağır maddeler yeniden manyetik ayırıcıya beslenerek, daha ince boyutlu demirler kazanılmaktadır. İnce boyutlu demir dışı metaller havalı sınıflandırıcıya beslenerek plastikler ayrılmakta, ağır taneler ise eddy-current ayırıcıya beslenerek üç ayrı fraksiyon (demir, alüminyum, diğer iletken ve yalıtkan maddeler) üretilmektedir. İletken (bakır) ve yalıtkan (reçine, cam elyafı) malzemeleri



içeren fraksiyon elektrostatik ayırıcıya beslenerek, bakır ve yalıtkan maddeler ayrı ayrı elde edilmektedir (Lee vd., 2004).



Şekil 12. Atık entegre devre kartlarından fiziksel ayırma yöntemleriyle geri kazanım (Huei-Chia-Dien Co.) (Lee vd., 2004).

Fiziksel ayırma işlemlerinin etkinliğini azaltan en önemli bir etken, AEEE'nin içerdiği malzemelerin çeşitliliği ve karmaşık bir yapıya sahip olmasıdır (Malhotra, 1985; Veasey, 1993; Zhang ve Forsberg, 1998b; Veit vd., 2005). Birçok araştırmacı (Zhang ve Forsberg, 1998b; Goosey ve Kellner, 2002; Li vd., 2004), bu nedenlere bağlı olarak, fiziksel ayırma/zenginleştirme işlemlerinin kesin bir ayırma sağlamadığını ifade etmiştir.

Metal kayıplarının, metallerin plastik tanelerle bağlı halde, alaşım halinde ve/veya diğer metallerin yzeyinde kaplama halinde bulunmasından kaynaklanabileceği farklı araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Zhang vd., 2000; Goosey ve Kellner 2002; Li vd., 2004; Hagelüken, 2006b). Ayrıca, ABDK gibi bazı AEEE türlerinin, metallerin serbestleşmesi için ince boyutlara öğütülmesi, fiziksel ayırma yöntemlerinin etkinliğini düşürmektedir (Zhao vd., 2004). İnce tane boyutlu AEEE, santrifüjlü gravite (Wen vd., 2005; Duan vd., 2009) veya flotasyon ile değerlendirilebilir. Ogunniyi ve Vermaak (2009), ABDK'ların öğütülmesi sırasında oluşan tozlara flotasyon uygulayarak metallerin önemli bölümünü (özellikle Au ve Pd) batan fraksiyonda kazanmıştır.

Fiziksel yöntemler, genellikle ekstraktif metalurjik işlemler öncesi ön ayırma/zenginleştirme yöntemi olarak uygulanmaktadır. Elde edilen metal konsantresinin, hidrometalurjik, biyohidrometalurjik veya pirometalurjik süreçlerle değerlendirilmesi gerekir (Zhang vd., 2000). Farklı araştırmacılar (Oh vd., 2003; Veit vd., 2006) metallerin geri kazanımı için, ön zenginleştirme amacıyla çeşitli fiziksel yöntemlerin kullanıldığı hidrometalurjik süreçleri içeren akım şemaları önermiştir. Ayrıca, metalik olmayan kısımların ve hatta bazı metallerin (örneğin, manyetik özelliğe sahip metaller), nispeten maliyeti düşük olan fiziksel yöntemlerle ile ayrılması olasılığı, genel olarak daha pahalı yöntemler olan pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerin teknik, ekonomik ve çevresel açıdan uygulanabilirliğini artıracaktır. Buna ek olarak, AEEE içindeki plastik, reçine gibi metal dışı kısımların fiziksel yöntemlerle ayrılarak, metal içeren kısmın ergitmeye gönderilmesi, organik madde kökenli zararlı gazların salınımının azaltılmasına katkıda bulunacaktır (Galbraith ve Devereux, 2002). Ancak, fiziksel ayırma proseslerinin uygulanmasında/geliştirilmesinde temel ve değerli metal kayıplarının da dikkate alınması gerekmektedir.

### **1.6.3. Pirometalurjik Yöntemler**

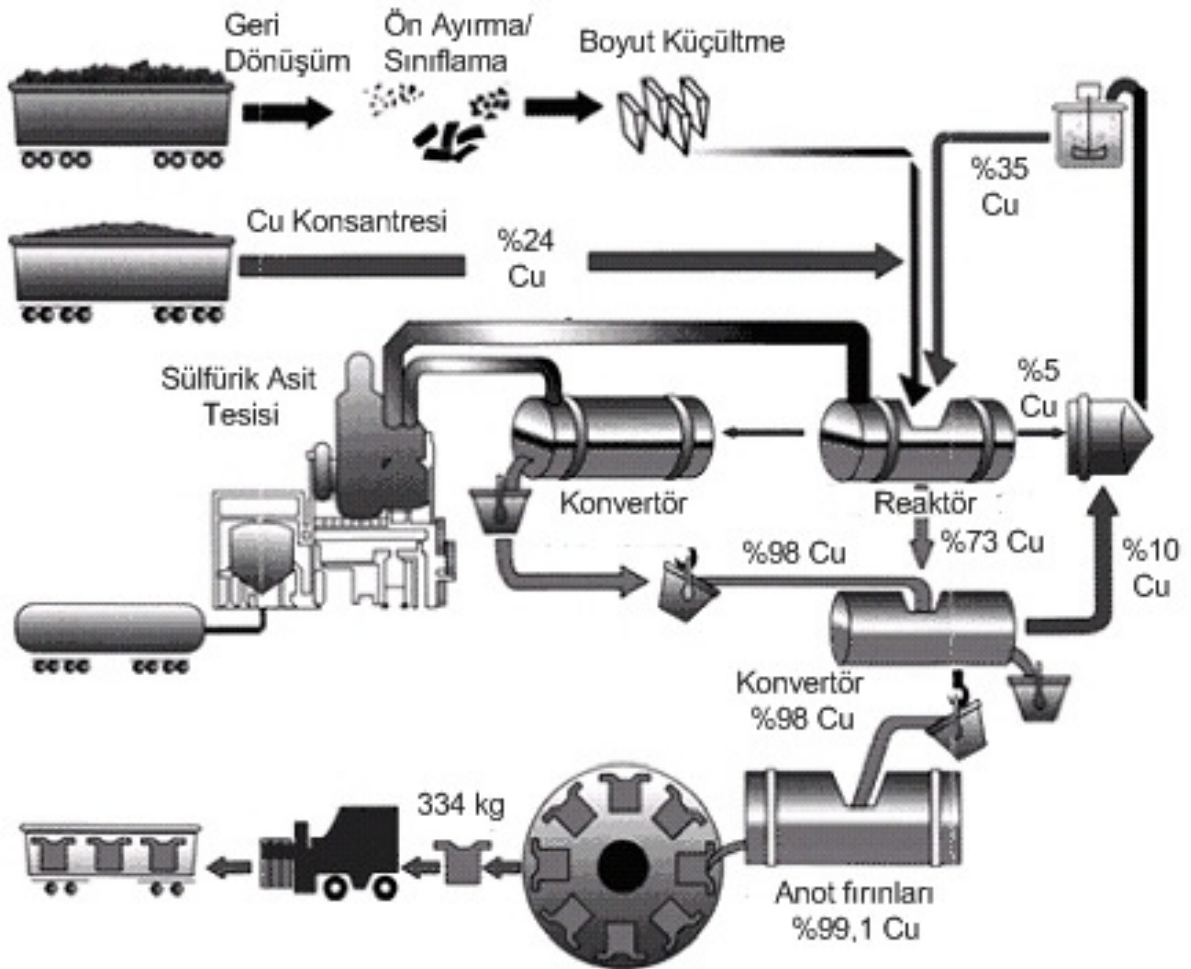
AEEE, endüstriyel boyutta, yaygın olarak pirometalurjik (bakır ergitme) tesislerde değerlendirilmektedir. Ergitme tesisleri, temel/değerli metal içeriği yüksek (özellikle Ag, Au, Pd ve nadiren Pt) AEEE'yi tercih etmektedir. Bu temel ve değerli metaller genellikle baskılı devre kartları, röle, konnektör ve entegre devrelerde önemli miktarlarda bulunduğu için ergitme tesisleri bu tür atıklara yönelmektedir (MBM, 2001). Ergitme işlemleri sırasında bazı çevresel ve teknik sorunlarla karşılaşılmaktadır. Örneğin, ABDK'lar, bakır

ergitme tesislerine beslendiğinde, kartların içeriğindeki organik maddelerin (özellikle klorlu/bromlu alev geciktiriciler vb.) yanması sonucu, çevresel açıdan zararlı dioksinler ve furanlar (poliklorürlü organik bileşikler) oluşmaktadır (Fishbein, 2002; USEPA, 2006; Cui ve Zhang, 2008). AEEE içindeki plastikler ergitme sırasında indirgeyici veya yakıt olarak işlev görmektedir. Fakat, ABDK'larda bulunan plastik malzemeler, içerdikleri halojenler ve sahip oldukları düşük yanma ısıları sebebiyle yüksek kaliteli yakıt olarak nitelendirilmemektedir. Yanmayı sağlamak için mutlaka yanma ısısı yüksek yakıt (kok gibi) ihtiyaç duyulmaktadır (Gullett vd., 2007). Ergitme işlemi sırasında bazı metaller buharlaşarak süreçten uzaklaşabilmektedir. AEEE'de bulunan silisyum ise ergitme sonucu oluşan cüruf miktarını artırmakta ve temel/değerli metal kaybını yükseltebilmektedir (Zhang vd., 2000; Hagelüken, 2006b). Ergitme işleminde değerli metaller ve bakır kayıplarının yanı sıra, alüminyum ve demir kaybı da gerçekleşmektedir (Hagelüken, 2006b). Metal kayıpları, yüksek maliyetli ergitme işleminin kârlılığını olumsuz yönde etkilemektedir. Konsantre ve/veya atık malzemelerden (AEEE de dahil) temel ve değerli metallerin pirometalurjik yöntemlerle geri kazanımına yönelik endüstriyel çapta çeşitli prosesler bulunmaktadır (Tablo 13).

Tablo 13. AEEE'den metallerin geri kazanımında uygulanan bazı pirometalurjik prosesler (Cui ve Zhang, 2008'den uyarlanarak).

Proses	Kazanılan metaller	Besleme malzemesi	Proses sonucu	Kaynak
Noranda pros. (Quebec, Kanada)	Cu, Au, Ag, Pt, Pd, Se, Te, Ni	Cu konsantresi ve AEEE (100.000 ton/yıl AEEE)	Cu ve değerli metaller için yüksek verim	Cui ve Zhang, 2008
Boliden Rönnskär prosesi (İsveç)	Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se, Zn, Pb	Cu konsantresi ve atık, 100.000 ton/yıl atık (%40'ı AEEE)	Cu ve değerli metaller için yüksek verim	Theo, 1998; Boliden, 2005 ve 2009; Cui ve Zhang, 2008
Umicore pros. (Hoboken, Belçika)	Temel ve değerli metaller, PGM, Se, Te, In	250.000 ton/yıl atık (%10'u AEEE)	Temel, değerli ve diğer (Sb, Bi, Sn, Se, Te, In) metaller için yüksek verim	MBM, 2001; Hagelüken, 2006a; Cui ve Zhang, 2008

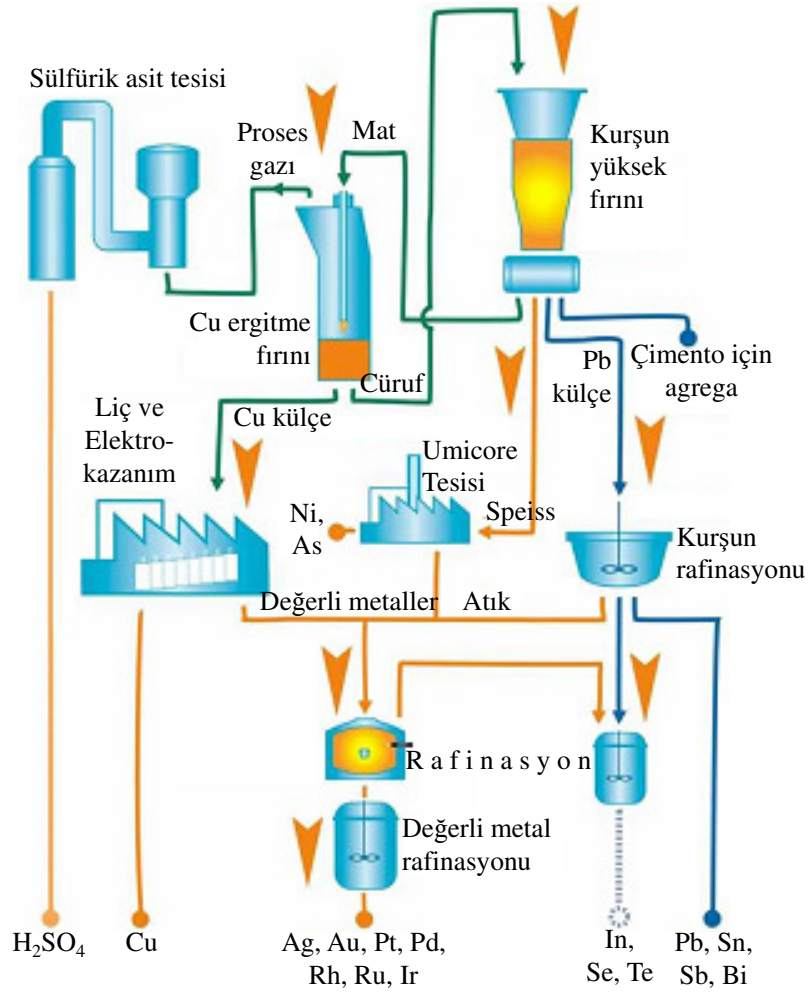
Noranda prosesinin akım şeması Şekil 13'de sunulmuştur. Noranda prosesine beslenen hammaddenin %14'ünü AEEE (100.000 ton/yıl), geri kalan kısmı ise bakır konsantreleri (~%24 Cu) oluşturmaktadır. AEEE, ergitme fırınına beslenmeden önce çeşitli ön işlemlerden (ayırma/sınıflama ve boyut küçültme) geçirilmektedir. Ergitme reaktöründe (1250°C) hava ortamında (en fazla %39 O<sub>2</sub>) gerçekleşen ergitme sonucunda, beslemedeki Fe, Pb ve Zn cüruf fazına geçmektedir. Malzeme içindeki plastik ve diğer yanıcı maddeler enerji maliyetini azaltmaktadır. Bakır ve değerli metalleri içeren mat fazı (%73 Cu) konvertörlere aktarılmaktadır. Elde edilen blister bakır (%98 Cu) anot fırınlarında saflaştırıldıktan sonra (%99,1 Cu) anot kalıplarına dökülmektedir. Kalan kısım (%0,9), Au, Ag, Pt, Pa, Se, Te, Ni vb. metallerini içermektedir. Elektrolitik rafinasyon sonucu elde edilen katot bakır (%99,99) piyasaya sunulmaktadır (Cui ve Zhang, 2008).



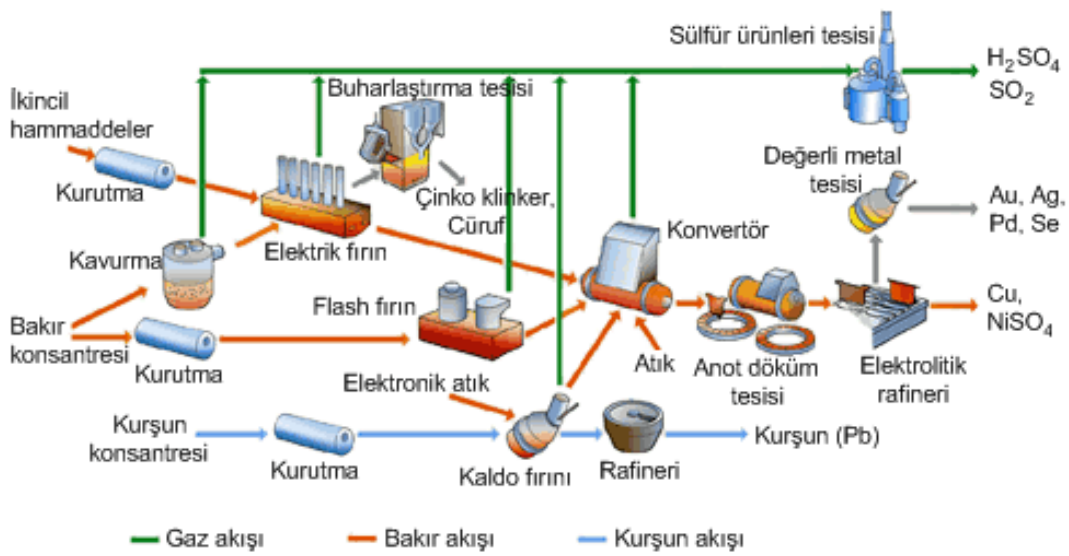
Şekil 13. Noranda ergitme prosesinin akım şeması (Cui ve Zhang, 2008).

Umicore, endüstriyel atıklar, yan ürünler (speiss, anot şlamı vb.), kullanılmış endüstriyel katalizörler, değerli metal külçeleri, oto egzoz katalizörleri ve özellikle AEEE'den değerli metallerin geri kazanımını hedefleyen bir proses geliştirmiştir (Şekil 14). Bu proseste, pirometalurjik ve hidrometalurjik süreçler birlikte uygulanmaktadır. Proseste beslenen AEEE, çeşitli elektronik bileşenler (çok tabakalı seramik kapasitörler (MLCC), ABDK, entegre devreler (IC) vb.), bazı otomotiv elektronik bileşenleri, cep telefonları, hesap makineleri, dizüstü bilgisayarlar ve dijital kameralar gibi ürünlerden oluşturmaktadır (Hagelüken, 2006a). AEEE, beslenen malzeme içinde önemli bir yere sahiptir ve besleme içindeki AEEE miktarının artırılması hedeflenmektedir (MBM, 2001). Ergitme işleminde IsaSmelt fırınları kullanılmaktadır. Besleme malzemesindeki plastik ve diğer organik maddeler eritme işleminde indirgeyici ve enerji kaynağı işlevi görmektedir. Değerli metaller bakırla birlikte mat fazında kazanılırken, diğer metallerin çoğu kurşun cürufu içinde toplanmaktadır. Mat, sırasıyla liç, elektro-kazanım, ve değerli metaller için saflaştırma işlemlerine tabi tutulmaktadır. Cüruf, kurşun yüksek fırınına beslenmektedir. Elde edilen kurşun külçesi, rafinasyon ve bazı özel metallerin (In, Se, Te) kazanımı için ikinci bir rafinasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Sülfürik asit tesisinde, açığa çıkan sülfür  $SO_2$ 'ye dönüştürülerek  $H_2SO_4$  üretilmektedir. Ergitme işlemi sırasında açığa çıkan zararlı baca gazlarını tutmak için filtre sistemleri kullanılmaktadır. Prosesin gaz emisyonlarının Avrupa limitlerinin altında olduğu bildirilmiştir (Hagelüken, 2006b; Cui ve Zhang, 2008).

Boliden Rönnskär eritme prosesinde, bakır konsantreleri ve ikincil bakır içeren hammaddeler işlenmektedir (Şekil 15). Bakır konsantrisi ve ikincil hammaddeler, içerdikleri bakır oranlarına bağlı olarak farklı aşamalarda proseste beslenmektedir. Bakır içeriği yüksek atıklar, doğrudan konvertöre beslenirken AEEE (bilgisayar ve cep telefonu baskılı devre kartları) göreceli daha düşük bakır içeriğinden dolayı, Kaldo fırınına beslenmektedir. Proses, yılda 100.000 ton atık işleme kapasitesine sahiptir. Bu miktarın %40'ını AEEE oluşturmaktadır. Proseste beslenen AEEE miktarı (ton/yıl) giderek artmaktadır (Boliden, 2005 ve 2009). Kaldo fırınına AEEE ve kurşun konsantreleri karıştırılmış halde beslenmektedir. Kaldo fırınında üretilen bakır alaşımı konvertöre gönderilmektedir. Konvertör sonrası işlemlerle başta Cu olmak üzere çeşitli metaller (Au, Ag, Pd, Ni, Zn ve Se) kazanılmaktadır. Kaldo fırınından çıkan tozlar ise Pb, Sb, In ve Cd gibi metallerin kazanımı için rafineriye gönderilmektedir (Shuey ve Taylor, 2005; Cui ve Zhang, 2008).



Şekil 14. Umicore metal ergitme/saflaştırma tesisinin akım şeması (Hagelüken, 2006b).



Şekil 15. Boliden Rönnskär prosesinin akım şeması (Boliden, 2005; Cui ve Zhang, 2008).

Atık katot ışın tüplü (CRT) monitörlerin camları, silisyum, kalsiyum, kurşun ve çeşitli metaller içermektedir. Bu nedenle, ergitme işlemlerinde cüruf oluşturuucu madde olarak kullanılabilir. Ayrıca, ikincil kurşun ergitme fırınlarına beslenerek içerdiği kurşun kazanılabilmektedir (Zhang vd., 2000; USGS, 2001).

Literatürde, farklı araştırmacılar, AEEE'nin ısıtma süreçleri ile değerlendirilmesi üzerine çalışmalar yapmıştır. Antrekowitsch vd. (2006), ABDK'lara ergitme öncesi uygulanan piroliz işleminin ekonomik değeri düşük (metal içeriği az ve yüksek oranda plastik içeren) devre kartlarının metal içeriğini yükselteceğini ve ergitme sürecinde açığa çıkabilecek zararlı gaz oluşumunu azaltacağını bildirmiştir. Benzer bir çalışmada, Hall ve Williams (2007), ABDK'lara sabit yataklı reaktörde (850°C) piroliz uygulayarak organik, metalik ve cam elyafı (fiberglass) kısımlarının ayrılmasını sağlamıştır. Uyguladıkları yöntemin, metallerin geri kazanımı öncesi bir ön hazırlık işlemi olarak kullanılabilirliğini belirtmiştir. Kim vd. (2004), yaptığı çalışmada ABDK ve otomobil katalizörlerinden metallerin, yakma (600°C) ve ergitme süreçleri (1300°C) ile kazanımını araştırmış ve ergitme sonucu elde edilen Cu-Zn alaşım fazında en yüksek %90 Au/Ag/Pd/Pt kazanımına ulaşmıştır.

Pirometalurjik yöntemlerin, ABDK gibi “yüksek tenörlü” (değerli metal içeriği yüksek) AEEE için ekonomik olması nedeniyle (Tablo 7), ön zenginleştirme ile metal içeriğinin artırılması büyük önem taşımaktadır. Baskılı devre kartlarında kullanılan değerli metal miktarının giderek azalması (Zhang vd., 2000), ergitme tesislerinin daha “düşük tenörlü” (değerli metal içeriği düşük) AEEE'yi işlemelerini zorunlu kılacaktır. Bu sebeplerden dolayı, pirometalurjik yöntemlerle, değerli metal içeriği düşük AEEE'nin, ekonomik ve çevresel sınırlamaları da gözeterek şekilde geri kazanımı için araştırma-geliştirme (Ar-Ge) sürecinin devam etmesi gerekmektedir.

#### **1.6.4. Hidrometalurjik Yöntemler**

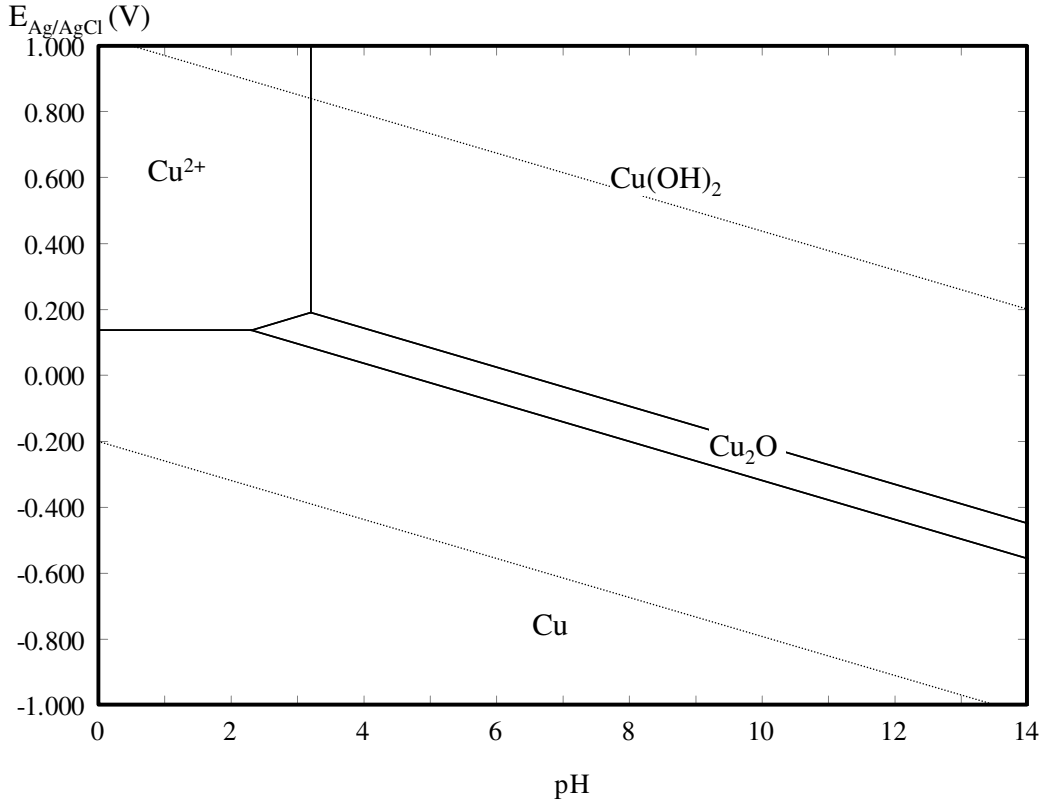
Pirometalurjik yöntemlerle karşılaştırıldığında biyo/hidrometalurjik yöntemler; ilk yatırım giderleri düşük, çevresel etkisi nispeten daha az, metal kazanma verimi yüksek ve nispeten küçük ölçekli uygulamalar için daha uygun yöntemlerdir. Söz konusu nedenlerden dolayı bu yöntemler, AEEE'den metallerin kazanımında önemli bir potansiyele sahiptir (Goosey ve Kellner, 2002; Cui ve Zhang, 2008; Tuncuk vd., 2012). Metallerin e-atıklarda metalik/alaşım halinde bulunması nedeniyle, metallerin çözünme davranışları ayrı bir başlık altında detaylı olarak sunulmuştur.

### 1.6.4.1. Metallerin Liçi ve Kimyasal Esasları

Metallerin ve alaşımların çözünmesi, ortamda bir oksitleyici reaktifin varlığına bağlıdır. Aşağıdaki tepkimelerden görüldüğü gibi, metalik bakırın asidik ortamda oksitleyici (yükseltgen) olmadan çözünmesi istemli bir tepkime değildir ( $\Delta G^0 > 0$ ). Bununla beraber, bir oksitleyici ( $O_2$ ) varlığında tepkime sağa doğru istemli şekilde yürümektedir ( $\Delta G^0 < 0$ ) (HSC Chemistry, 2011):



Şekil 16'da bakırın kararlılık bölgelerini gösteren  $E_{Ag/AgCl}$ -pH diyagramı sunulmuştur. Bakırın çözünmesinin uygun asidik ( $< \text{pH } 3,2$ ) ve oksitleyici ( $E_{Ag/AgCl} > 140 \text{ mV}$ ) koşullarda mümkün olduğu görülmektedir.

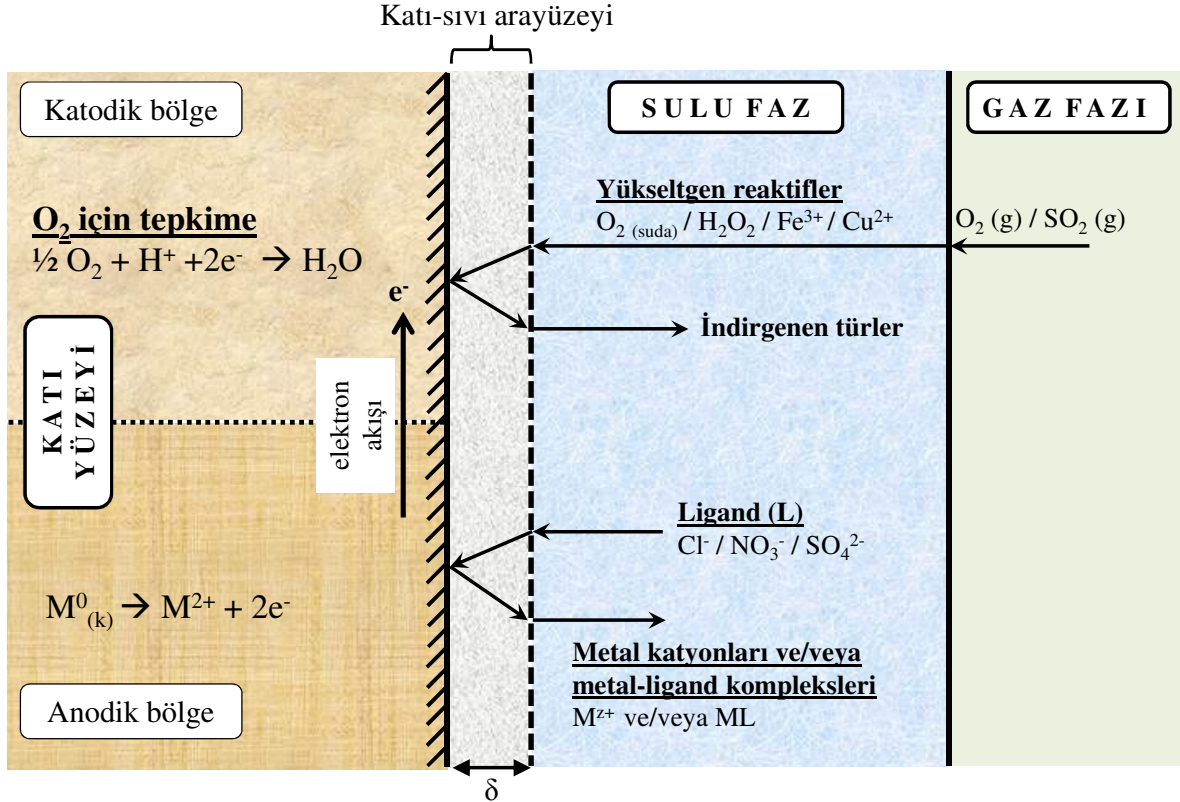
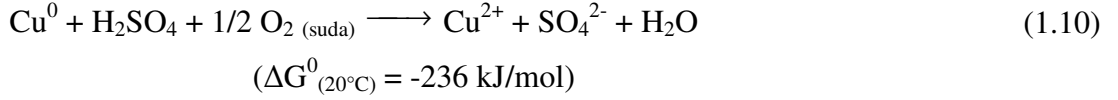


Şekil 16. Bakırın kararlılık bölgelerini gösteren  $E_{Ag/AgCl}$ -pH diyagramı ( $Cu^{2+}$ : 1 mol/kg,  $25^\circ C$ ) (HSC Chemistry, 2011).



Metal/alaşım veya yarı-iletken bir katının çözünmesi indirgenme-yükseltgenme (elektron transferi) ile gerçekleştiği için, çözünme mekanizması elektrokimyasal modelle açıklanmaktadır. Asidik ortamda ve oksitleyici varlığında çözünme mekanizmasını gösteren genel elektrokimyasal model, anodik ve katodik bölgede (oksitleyici olarak  $O_2$ ) gerçekleşen tepkimelerle birlikte Şekil 17'de gösterilmiştir. Asidik sülfat ortamında bakırın çözünmesi 1.10 no'lu tepkime ile ifade edilir (Jackson, 1986; Habashi, 1999).

Çözünme adımları şu şekilde sıralanır (Şekil 17): (1) Gaz halindeki maddelerin çözelti fazına transferi ve çözünmesi, (2) Sulu fazdaki maddelerin katı-sıvı arayüzeyinden (sınır tabakası) katı yüzeyine difüzyonu, (3) Katı-sıvı arayüzeyinde gerçekleşen kimyasal/elektro-kimyasal tepkimelerin sonucunda ürünlerin oluşması ve (4) Tepkime ürünlerinin arayüzeyden sulu faza difüzyonu (Jackson, 1986; Habashi, 1999):

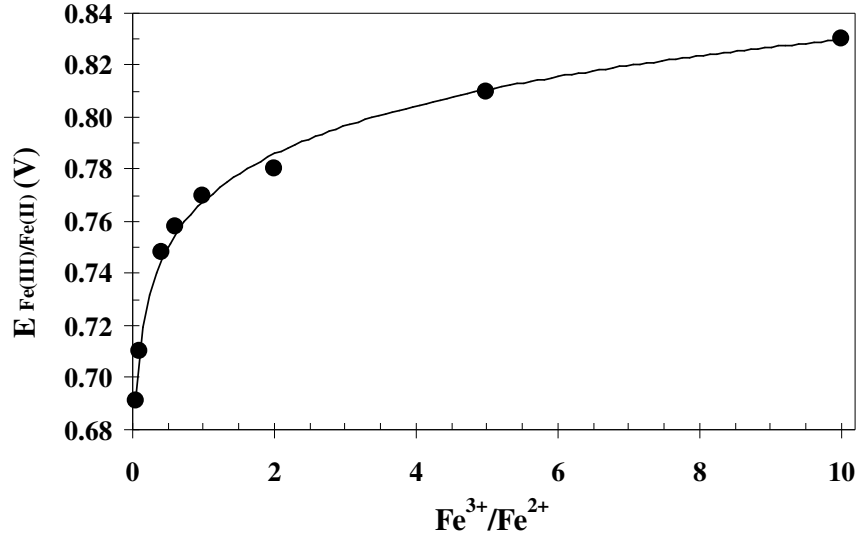


Şekil 17. Metallerin asidik ortamda ve oksitleyici varlığında çözünme mekanizmasını gösteren elektrokimyasal model ( $\delta$ : Nernst sınır tabakasının kalınlığı; M: Cu, Pd vb.) (Habashi, 1999'den uyarlanarak).

Bazı redoks çiftlerinin yarı indirgenme tepkimelerine ait standart elektrot potansiyelleri ( $E^\circ$ , Volt) Tablo 14'de sunulmuştur. Liç işleminde oksitleyici olarak, potansiyel büyüklüğüne göre, hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), permanganat ( $MnO_4^-$ ), klor ( $Cl_2$ ), oksijen ( $O_2$ ) veya +0,96 V oksitleme potansiyeli ile nitrik asit ( $HNO_3$ ) tercih edilebilir. Ayrıca, sülfat veya klorür ortamında ferrik demir ( $Fe^{3+}$ ) ve klorür ortamında kuprik bakır ( $Cu^{2+}$ ) oksitleyici olarak kullanılabilir.  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  oranı yüksek tutularak daha büyük oksitleme potansiyellerine ulaşılabilir (Şekil 18). Değerli metaller (Au, Pd, Ag vb.) diğer metallere göre daha yüksek oksitleyici şartlarda çözünmektedir (Tablo 14).

Tablo 14. Bazı redoks çiftlerinin sulu çözeltideki standart elektrot potansiyelleri ( $25^\circ C$ ) (Jackson, 1986; Gupta, 2002; Han, 2002; Rao, 2006).

Yarı-indirgenme tepkimesi	Potansiyel ( $E^\circ$ , Volt)
$0,5F_2 + 2e^- \rightarrow F^-$	+2,87
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,78
$Au^+ + e^- \rightarrow Au^0$	+1,69
$Au^{+3} + e^- \rightarrow Au^0$	+1,50
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,49
$Cl_2 + e^- \rightarrow Cl^-$	+1,36
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,23
$Pt^+ + e^- \rightarrow Pt^0$	+1,20
$Pd^{2+} + 2e^- \rightarrow Pd^0$	+0,99
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0,96
$Pt^{4+} + 4e^- \rightarrow Pt^0$	+0,86
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$	+0,80
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,77
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu^0$	+0,52
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$	+0,34
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+0,16
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,00
$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe^0$	-0,04
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb^0$	-0,13
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn^0$	-0,14
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni^0$	-0,25
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co^0$	-0,28
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe^0$	-0,44
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr^0$	-0,74
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn^0$	-0,76
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al^0$	-1,66



Şekil 18. Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> oranına bağlı olarak oksitleme potansiyelinin değişimi (25°C) (Gupta ve Mukherjee, 1990a).

Standart elektrot potansiyeli, kompleks oluşturucu reaktif/iyonların olmadığı ve iyonik şiddetin sıfır olduğu durum için hesaplanan teorik bir değerdir (Tablo 14). Gerçek koşullarda bir metal iyonunun indirgenmesi (1.11) için gerekli potansiyel (E) Nernst denklemi yardımıyla hesaplanır (1.12) (Jackson, 1986):



$$E = E^{\circ} + 2,303 \frac{RT}{zF} \log(a_{M^{z+}}) \quad (1.12)$$

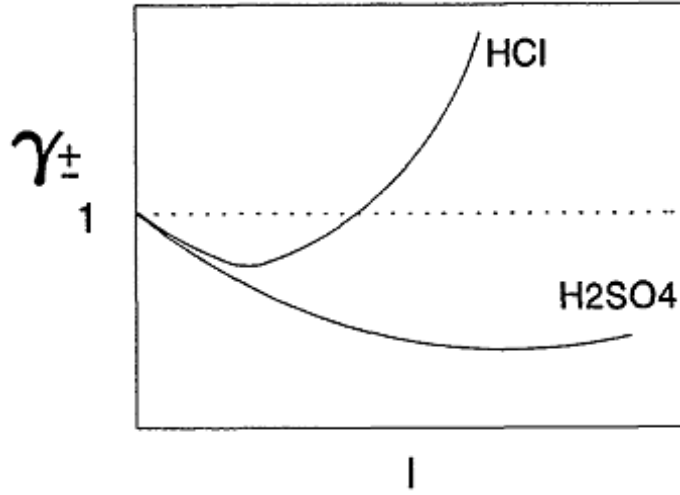
Burada; **E**<sup>°</sup>: Standart elektrot potansiyeli (V); **R**: Gaz sabiti (8,31447 J/mol.K); **T**: Sıcaklık (K); **m**: Birim molekül başına transfer olan elektron sayısı (yük); **F**: Faraday sabiti (96.500 C/A.s veya J/V.mol); **a**<sub>M<sup>z+</sup></sub>: M<sup>z+</sup> iyonunun aktivitesi

Nernst denkleminde, metal iyonunun (M<sup>z+</sup>) aktivitesi (a<sub>M<sup>z+</sup></sub>) kullanılmaktadır. Pratik olması açısından aktivite yerine derişim kullanılabilir (aktivite katsayısının 1 olduğu durum). Aktivite ile derişim arasındaki ilişki şöyle ifade edilir (Benjamin, 2002):

$$a = \gamma C \quad (1.13)$$

Burada; **a**: Aktivite ; **γ**: Aktivite katsayısı ; **C**: Derişim (M)'dir.

İyonik şiddeti yüksek çözeltilerde, aktivite katsayısı ve dolayısıyla aktivite değişmektedir. Örnek olarak, HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerinde iyonik şiddetin (I) artışına bağlı olarak aktivite katsayılarının değişimi Şekil 19'da sunulmuştur. Görüldüğü gibi HCl'nin aktivite katsayısı ( $\gamma_{\pm}$ ) belli bir iyonik şiddetten itibaren artma eğilimi gösterirken, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün ise azalma eğilimindedir. Buna göre, HCl'nin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'e göre daha kuvvetli bir asit olduğu söylenebilir. Yüksek klorür derişimlerinde gerçekleştirilen liç işlemlerinde, HCl ve dolayısıyla proton (H<sup>+</sup>) aktivitesindeki artış önemli bir avantaj sağlamaktadır (Demopoulos, 1998; Senanayake ve Muir, 2003).

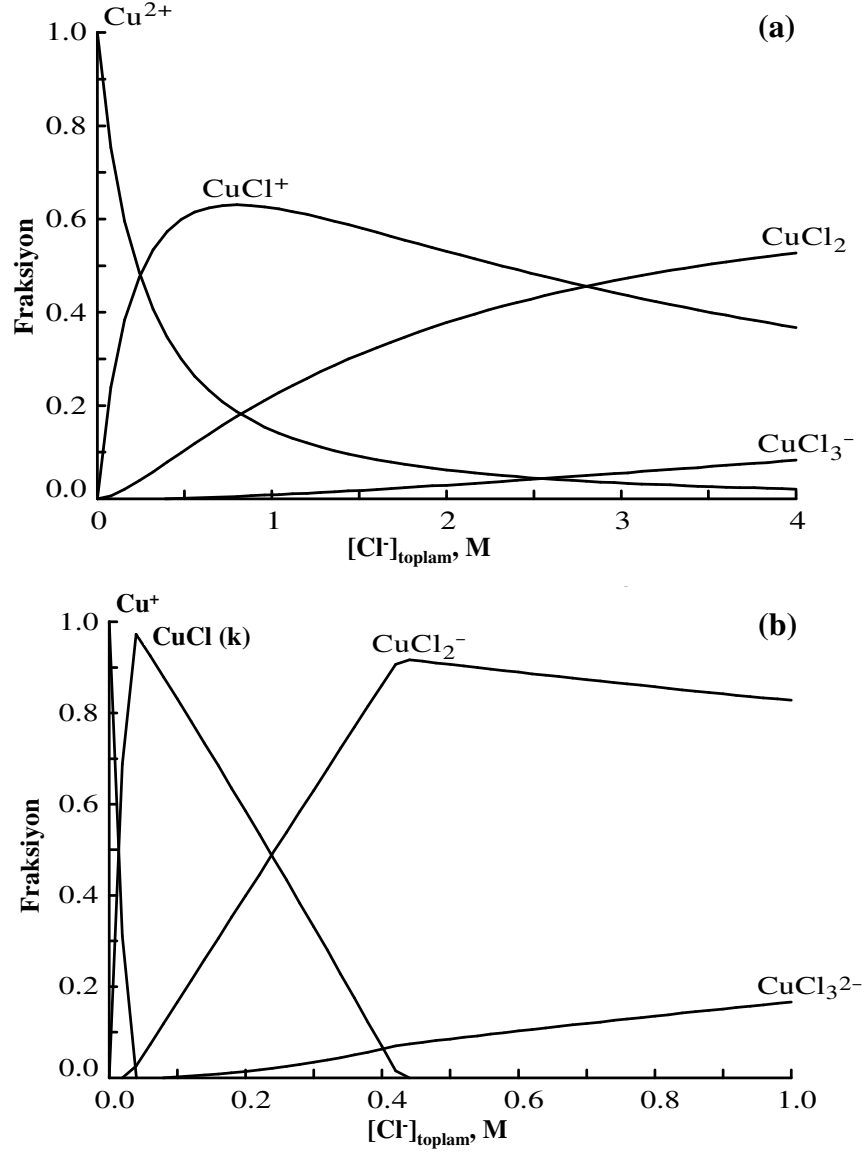


Şekil 19. İyonik şiddete (I) bağlı olarak HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün aktivite katsayılarının değişimi (Demopoulos, 1998).

Metallerin klorür çözeltilerindeki çözünürlük ve aktivitelerinin sülfat çözeltilerine göre daha yüksek olması, klorür ortamının önemli bir avantajıdır (Şekil 19). Klorür iyonu birçok metal katyonu ile (Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> gibi) kuvvetli kompleksler oluşturmaktadır. Diğer taraftan, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup>'nin klorür ile yaptıkları komplekslerin kararlılık sabitleri ise daha düşüktür. Klorür derişiminin artması ile birlikte, metal iyonlarını saran su molekülleri yerine klorür iyonları bağlanır ve yeni metal-klorür kompleksleri oluşur (Senanayake ve Muir, 1988). Artan HCl derişimine göre farklı metal-klorür komplekslerinin oluşumu Tablo 15'de sunulmuştur. Klorür derişimine bağlı olarak çözeltideki kuprik (Cu<sup>2+</sup>) ve kuprus bakır (Cu<sup>+</sup>) türlerinin değişimi Şekil 20'de görülmektedir.

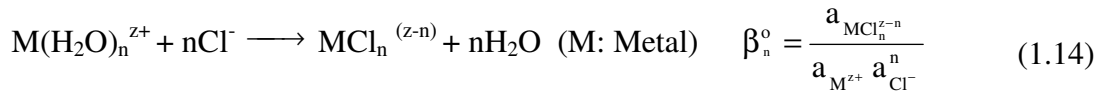
Tablo 15. HCl derişimine bağlı olarak baskın metal-klorür komplekslerinin oluşumu (Aprahamian ve Demopoulos, 1995).

Metal	HCl Derişimi			
	0,1-1 M	1-3 M	3-6 M	>6 M
<i>Fe(III)</i>	$Fe^{3+}$ , $FeCl^{2+}$ , $FeCl_2^+$	$FeCl_2^+$ $FeCl_3$	$FeCl_3$ $FeCl_4$	$FeCl_4^-$
<i>Cu(II)</i>	$Cu^{2+}$ , $CuCl^+$	$CuCl^+$ , $CuCl_2$	$CuCl_2$ $CuCl_3^-$	$CuCl_3^-$ $CuCl_4^{2-}$
<i>Ni(II)</i>	$Ni^{2+}$	$NiCl^+$	$NiCl^+$	$NiCl^+$
<i>Zn(II)</i>	$Zn^{2+}$	$ZnCl_2$ $ZnCl_3^-$	$ZnCl_4^{2-}$	$ZnCl_4^{2-}$
<i>Pb(II)</i>	$Pb^{2+}$ , $PbCl^+$	$PbCl_2$ $PbCl_3^-$	$PbCl_3^-$ $PbCl_4^{2-}$	$PbCl_4^{2-}$
<i>Sn(IV)</i>	$SnCl_6^{2-}$	$SnCl_6^{2-}$	$SnCl_6^{2-}$	$SnCl_6^{2-}$
<i>Ag(I)</i>	$AgCl_2^-$	$AgCl_3^{2-}$	$AgCl_3^{2-}$ $AgCl_4^{3-}$	$AgCl_4^{3-}$
<i>As(V)</i>	$H_3AsO_4$	$H_3AsO_4$	$H_3AsO_4$	$H_3AsO_4$
<i>As(III)</i>	$H_3AsO_3$	$As(OH)_2Cl$	$As(OH)_2Cl$	$AsOHCl_2$ $AsCl_3 (>10 M)$
<i>Sb(V)</i>	$Sb(OH)_nCl_{(6-n)}^-$	$Sb(OH)_nCl_{(6-n)}^-$	$SbCl_6^-$	$SbCl_6^-$
<i>Sb(III)</i>	$SbCl_2^+$	$SbCl_4^-$ $SbCl_5^{2-}$	$SbCl_6^{3-}$	$SbCl_6^{3-}$
<i>Bi(III)</i>	$BiCl_4^-$ $BiCl_5^{2-}$	$BiCl_6^{3-}$	$BiCl_6^{3-}$	$BiCl_6^{3-}$
<i>Se(IV)</i>	$H_2SeO_3$	$H_2SeO_3$	$H_2SeO_3$	$H_2SeO_3$ $Se_2Cl_2 > 10M$ $SeCl_4 > 10M$
<i>Te(IV)</i>	$TeO^{2+}$	$TeOCl_2$ $TeOCl_3^-$	$TeOCl_3^-$ $TeOCl_4^{2-}$	$TeOCl_4^{2-}$ $TeOCl_6^{2-}$



Şekil 20. Klorür derişimine bağı olarak (a) Cu<sup>2+</sup> ve (b) Cu<sup>+</sup> türlerinin değişimi ([Cu]<sub>toplam</sub>: 29 mM, pH 0, 25°C) (Medusa, 2009).

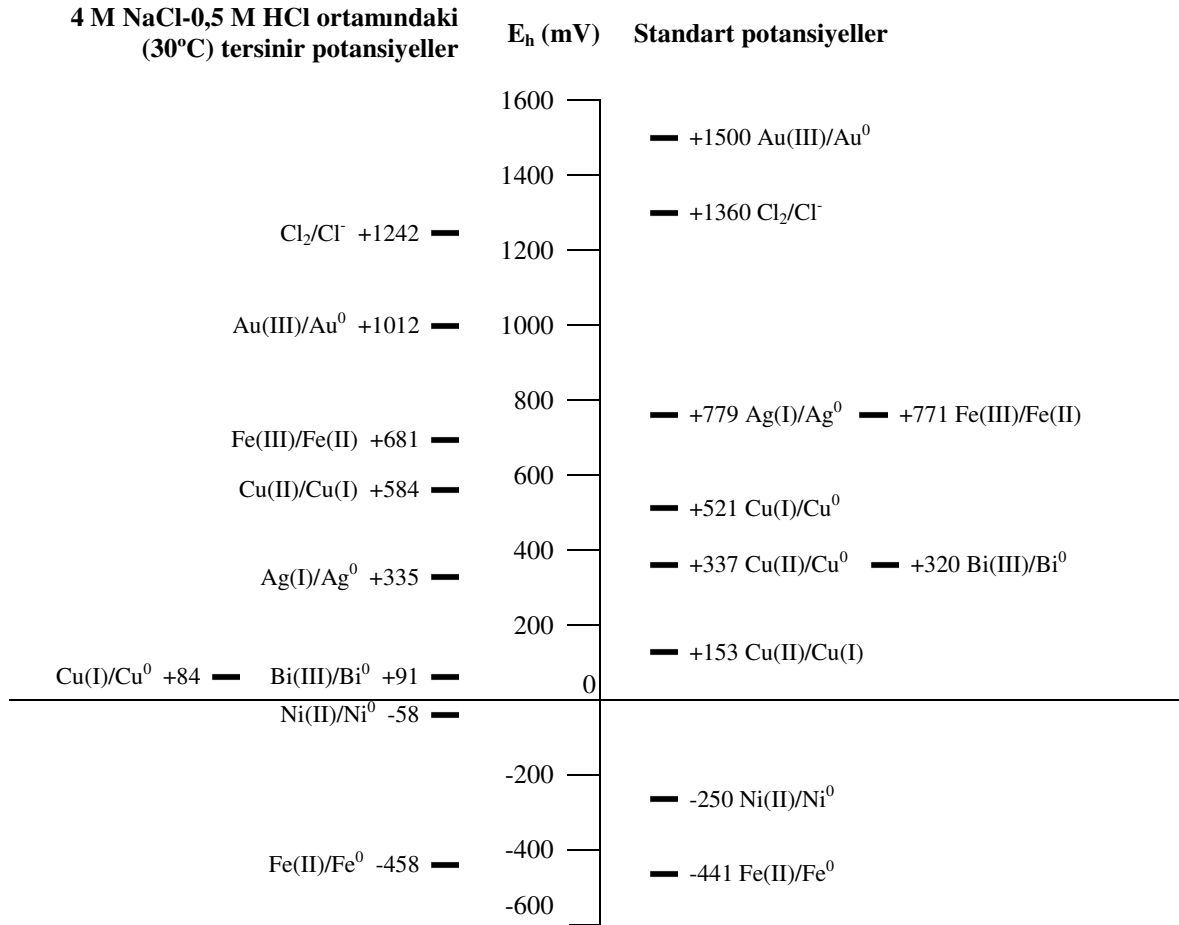
Metal-klorür komplekslerinin oluşumu ve kararlılık sabiti 1.14 no'lu tepkime ve ilgili eşitlikte görülmektedir (Yévenes, 2009). Kararlılık sabitinin ( $\beta_n^\circ$ ) büyüklüğü, kompleksin kuvvetini ifade eder (1.14) (Jackson, 1986; Senanayake ve Muir, 1988; Aprahamian ve Demopoulos, 1995; Puvvada vd., 2003).



Klorür derişimine bağlı olarak oluşan metal-klorür kompleksleri,  $M^{z+}/M^0$  redoks çiftinin standart potansiyelinin ( $E^0$ , Tablo 14) düşmesine neden olur. Metal-klorür kompleksinin yarı indirgenme tepkimesi 1.15 no'lu tepkime ve buna bağlı Nernst denklemi (1.16) ile ifade edilir. Nernst denkleminden (1.16), metal-klorür kompleksinin kararlılık sabitinin ( $\beta_n^0$ ) veya klorür derişiminin artmasının, indirgenme potansiyelini düşürdüğü görülmektedir. Klorür ortamında (4 M NaCl, 0,5 M HCl) potansiyellerin değişimi Şekil 21'de gösterilmiştir.



$$E_{MCl_n^{z-n}/M^0} = E_{M^{z+}/M^0}^0 - 2,303 \frac{RT}{zF} \log \left[ \frac{\beta_n^0 a_{Cl^-}^n}{a_{MCl_n^{z-n}}} \right] \quad (1.16)$$



Şekil 21. Standart potansiyeller ile klorür ortamındaki (4 M NaCl, 0,5 M HCl, 30°C) potansiyellerin karşılaştırması (Winand, 1991).

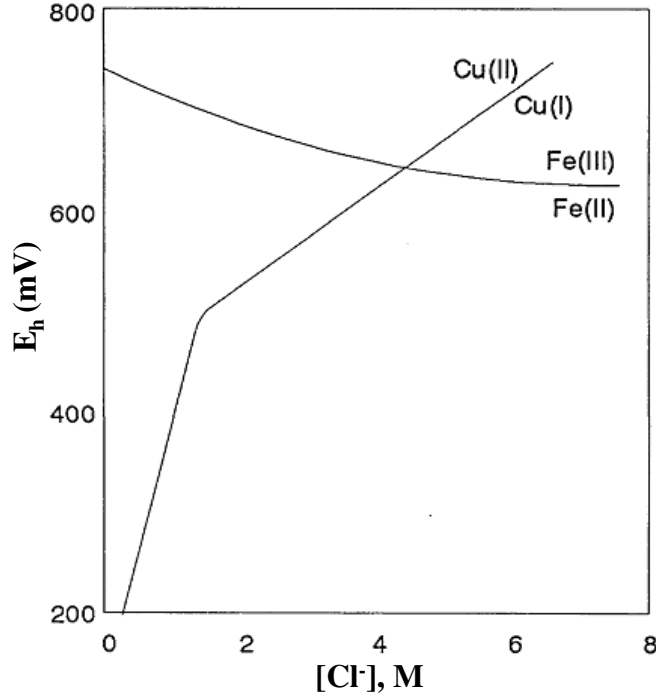
Şekil 21'den görüldüğü gibi, klorür ortamında potansiyeller genel olarak düşmektedir ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  ve  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  hariç). Örneğin,  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}$  ve  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  çiftlerinin standart koşullarda 1500 ve 779 mV olan potansiyelleri klorür ortamında sırasıyla 1012 ve 335 mV'a düşmüştür (Şekil 21). Buna göre, yüksek klorür derişimlerinde, metallerin daha düşük oksitleyici koşullarda çözünmesi sağlanabilir (Winand, 1991). Klorür derişiminin yani iyonik şiddetin ve dolayısıyla HCl aktivitesinin yükseltilmesi, HCl derişimini arttırarak ve/veya metal tuzlarının ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ) çözeltiye ilavesi ile sağlanabilmektedir (Awakura vd., 1987; Demopoulos, 1998; Puvvada vd., 2003).

Standart potansiyeller göz önüne alındığında  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  redoks çifti ( $E^0=+0,77$  V),  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  çiftine ( $E^0=+0,15$  V) göre daha yüksek standart potansiyele sahiptir (Tablo 14). Klorür ortamında ise (4 M NaCl, 0,5 M HCl)  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  çiftinin potansiyeli +0,58 V'a ulaşmakta ve  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  çiftinin +0,68 V'a gerilemektedir (Şekil 21).  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  çiftinin potansiyelindeki bu artış, özellikle  $[\text{Cl}^-]>0,1$  M olduğu durumda, kuprus bakırın ( $\text{Cu}^+$ ) klorür ile oluşturduğu komplekslerin kararlılığının, kuprik bakırın ( $\text{Cu}^{2+}$ ) klorür ile meydana getirdiği komplekslerin kararlılığına göre daha yüksek olması ile ilişkilidir.  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  çiftinin potansiyelindeki düşüşün sebebi ise, klorür varlığında  $\text{Fe}^{3+}$ 'in  $\text{Fe}^{2+}$ 'e göre klorür ile daha kararlı kompleksler oluşturmasıdır (Senanayake ve Muir, 2003).

Klorür artışına bağlı olarak  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  ve  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  redoks çiftlerinin potansiyellerinin değişimi Şekil 22'de gösterilmiştir. Yüksek klorür derişimlerinde ( $\geq \sim 4,2$  M)  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  çiftinin potansiyeli  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  çiftine göre daha yüksektir (Şekil 22). Buna göre, klorür ortamında  $\text{Cu}^{2+}$ , ferrik demire ( $\text{Fe}^{3+}$ ) göre daha etkin bir oksitleyicidir. Klorür ortamında (HCl) metalik gümüşün liçinde, kuprik bakırın ( $\text{CuCl}_2$ ) ferrik demire ( $\text{FeCl}_3$ ) göre daha etkili olduğu belirlenmiştir (Kolodziej, 1988).

Klorür ortamında bakırın kazanımında, oksitleyici olarak  $\text{Fe}^{3+}$  yerine  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{CuSO}_4$  veya  $\text{CuCl}_2$ ) ilave edilmesi, çözeltinin demirle kirletilmemesi yönünden daha avantajlıdır. Liç işleminin klorür ortamında yapılmasının bir olumlu yönü de, yüklü liç çözeltisindeki bakırın  $\text{Cu}^+$  halinde bulunmasına bağlı olarak elektrokazanımın daha düşük enerji tüketimiyle gerçekleştirilebilmesidir (Jackson, 1986).





Şekil 22. Klorür derişiminin  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ve  $Cu^{2+}/Cu^+$  redoks çiftlerinin oksitleme potansiyellerine etkisi (Demopoulos, 1998).

#### 1.6.4.2. Liç Kinetiği

Liç işlemleri katı (mineral/metal/alaşım), sıvı (liç çözeltisi) ve/veya gaz ( $O_2$ ,  $SO_2$  vb.) fazlarının bir arada bulunduğu heterojen sistemlerde gerçekleşir. Sıvı ve katı fazların bir arada bulunduğu bir liç sistemi için genel tepkime şöyle yazılabilir:



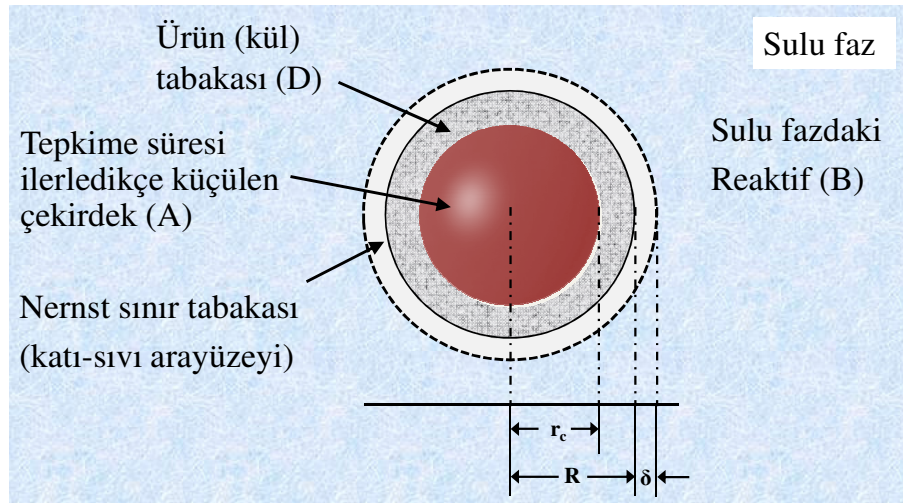
Burada, **A**: katı madde, **B**: sulu fazdaki liç reaktifi; ürünler kısmında ise **C**: sulu fazdaki katı ve **D**: gözenekli ürün'dür.

Liç işleminde, katı maddenin çözünme kinetiğinin modellenmesi liç mekanizmasını açıklayabilmek açısından önemlidir. Bu amaca yönelik olarak yaygın kullanılan iki model vardır: Küçülen çekirdek (shrinking core) ve küçülen tane (shrinking particle) (Habashi, 1999; Han, 2002). Bu modeller, liç işleminin kararlı hal yaklaşımına (pseudo steady state) uyduğu durumlar için geçerlidir. Bir tepkimenin kararlı hal yaklaşımına uygunluğunu test etmek için Taylor vd. (1983)'nin önerdiği "Taylor ölçütü" kullanılabilir (Liddell, 2005):

$$\gamma = 10^{-3} (a C_B) / (b \rho_s) \quad (1.18)$$

Burada;  $C_B$ : Sulu fazdaki tepken maddenin (B) başlangıç derişimi (M);  $\rho_s$ : Katı tepken maddenin (A) molar yoğunluğu ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ); **a** ve **b** ise sırasıyla katı ve sıvı tepkenlerin stokiyometrik katsayıları'dır. Eğer  $\gamma \leq 0,1$  ise tepkimenin kararlı hal yaklaşımına uyduğu kabul edilir ve kinetik modeller liç verilerine uygulanabilir.

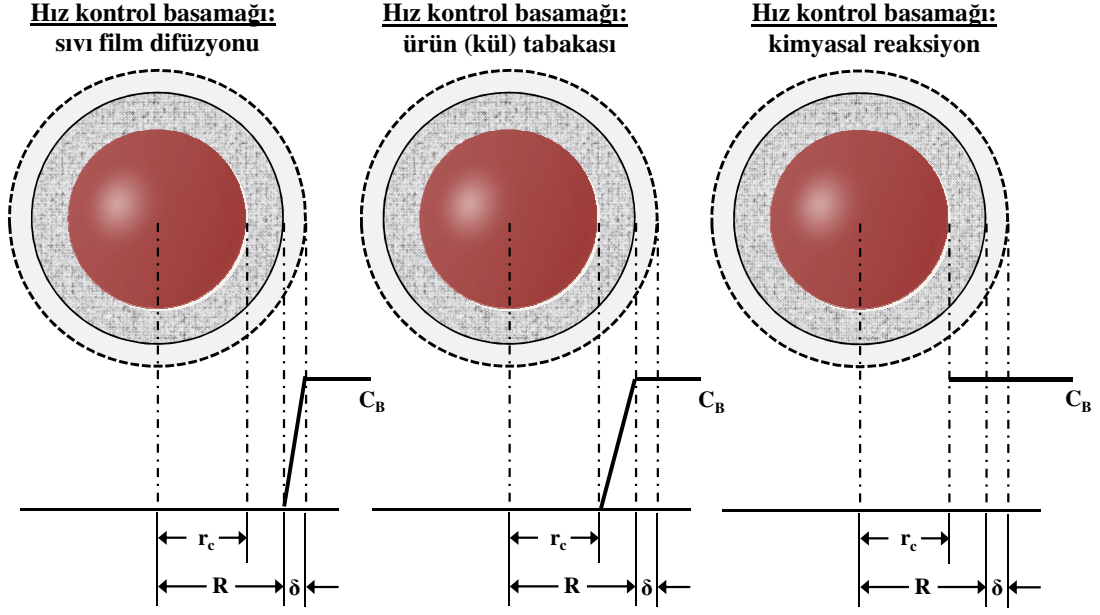
Küçülen çekirdek modeli, katıların yüzeyinde, iyonların difüze olduğu, çözünmeyen gözenekli bir tabaka (1.17) oluştuğu liç süreçlerinde tercih edilir. Küçülen çekirdek modelinin küresel şekle sahip tanelere ait genel gösterimi Şekil 23'de sunulmuştur. Bu modelde, tepkime süresi boyunca tane çapı (R) sabittir ve tepkime arayüzeyi ( $r_c$ ) giderek küçülmektedir. Böyle bir liç sisteminde tepkime hızını kontrol eden süreçler: (1) Sınır tabakasından difüzyon (film difüzyonu) (2) Ürün tabakasından difüzyon ve (3) Çekirdek-ürün arayüzeyinde kimyasal tepkime'dir. Bir tepkimenin hızını, en yavaş basamağın hızı belirler. Küçülen çekirdek modelinin bu üç hız kontrol basamağına göre gösterimleri Şekil 24'de gösterilmiştir (Bobeck ve Su, 1985; Habashi, 1999; Han, 2002).



Şekil 23. Küçülen çekirdek modeli (Han, 2002).

Hız kontrol basamağı, sınır tabakasından difüzyon kontrolü ise, sıvı fazdaki B tepken maddesinin derişimi  $r=R+\delta$  boyunca sabit kalır ve  $r=R$  mesafesinde sıfıra erişir (Şekil 24). Tepkime hızı, aşağıdaki denklem ile ifade edilir (Han, 2002):

$$R = k_p t \quad (1.19)$$



Şekil 24. Küçülen çekirdek modelinin hız basamaklarına göre gösterimi (Han, 2002).

Sınır tabakası, bir katı-sıvı sisteminde, laminar akış şartlarının geçerli olduğu durumda, bir katının yüzeyinde belli bir mesafede oluştuğu varsayılan bir tabakadır ve kalınlığı ortamın hidrodinamik koşullarına göre değişir (Habashi, 1999; Han, 2002).

Ürün tabakası hızı kontrol ediyor ise; B tepken maddesinin derişimi  $r=R$  boyunca değişmez ve katı çekirdeğin yüzeyinde ( $r=r_c$ ) sıfıra yaklaşır (Şekil 24). Eğer katı maddenin çözünmesi ürün tabakasından difüzyon kontrollü ise denklemin (1.20) sol tarafına karşı süre ( $t$ ) eğrisi çizildiğinde bir doğrusal çizgi elde edilmesi gerekir (Bobeck and Su 1985; Han 2002):

$$1 - \frac{2}{3}R - (1-R)^{2/3} = k_p t \quad (1.20)$$

$$k_p = \frac{2 b M D_e C_B}{\rho r_0^2} \quad (1.21)$$

Çözünme kimyasal kontrollü ise denklemin (1.22) sol tarafına karşı süre ( $t$ ) eğrisi bir doğrudur (Şekil 24) ve doğrunun eğimi hız sabitidir ( $k_c$ ) (Bobeck ve Su, 1985; Han, 2002):

$$1 - (1-R)^{1/3} = k_c t \quad (1.22)$$

$$k_c = \frac{k_{cc} M b C_B}{\rho r_0} \quad (1.23)$$

Eğer tepkime karışık kontrollü yani aynı anda ürün tabakasından difüzyon ve kimyasal kontrollü ise (1.24) no'lu denklemlerle ifade edilir. Denklem sol tarafının süreye (t) karşı çizilebilmesi için öncelikle  $k_{cc}$  (kimyasal hız sabiti) ve  $D_e$  (efektif difüzyon katsayısı) sabitlerinin belirlenerek B değerinin (1.26) hesaplanması gerekir. Bunun için, (1.20) ve (1.22) no'lu denklemler yardımı ile çizilen doğruların (t'ye karşı) eğimleri yani sırasıyla  $k_p$  (1.21) ve  $k_c$  (1.23) değerleri elde edilir. Bu denklemler (1.21 ve (1.23) kullanılarak  $D_e$  ve  $k_{cc}$  bulunduktan sonra B değeri hesaplanır (Bobeck ve Su, 1985).

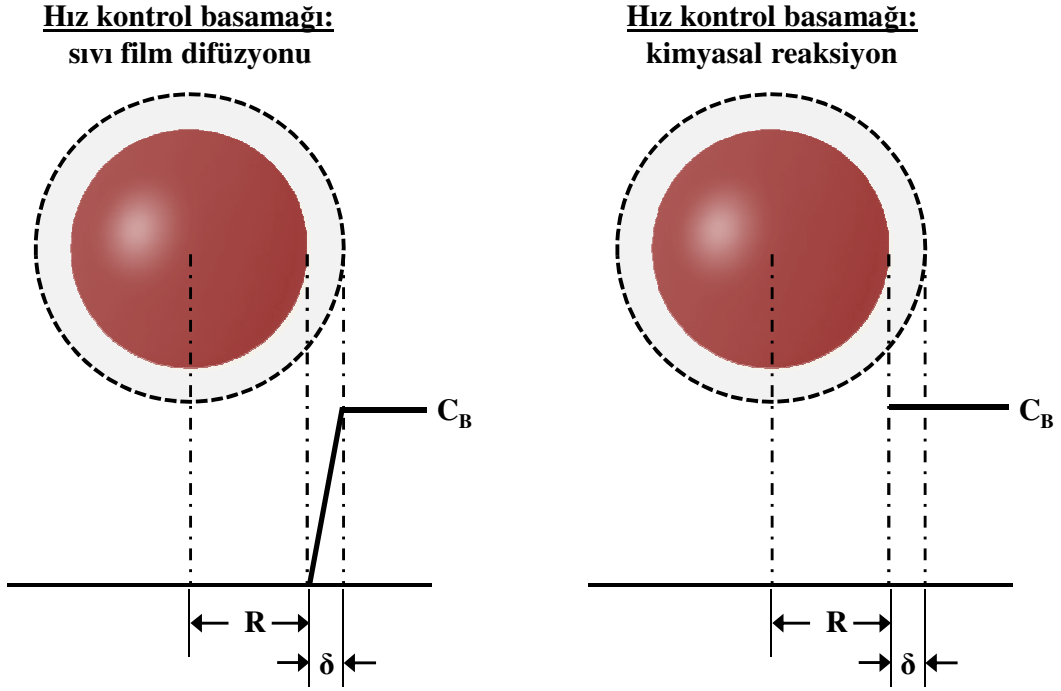
$$\left[1 - (1 - R)^{1/3}\right] + B \left[1 - \frac{2}{3}R - (1 - R)^{2/3}\right] = k_r t \quad (1.24)$$

$$k_r = \frac{M b k_{cc} C_B}{\rho r_0} \quad (1.25)$$

$$B = \frac{k_{cc} r_0}{2 D_e} \quad (1.26)$$

Liç kinetiği eşitliklerinde; **R**: Çözünme (%) ( $0 \leq R \leq 1$ ); **t**: Süre (dk); **b**: Stokiyometrik katsayı; **D<sub>e</sub>**: İyonların gözenekli ortamdaki efektif difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{dk}$ ); **C<sub>B</sub>**: Tepken maddenin (B) ürün tabakasından veya katı yüzeyindeki derişimi ( $\text{mol/L}$ ); **M**: Katı maddenin molekül ağırlığı (g); **ρ**: Katının yoğunluğu ( $\text{g/cm}^3$ ); **r<sub>0</sub>**: Katı tanelerin başlangıç yarıçapı (cm); **k<sub>p</sub>**: Parabolik hız sabiti ( $\text{dk}^{-1}$ ); **k<sub>c</sub>**: Kimyasal doğrusal hız sabiti ( $\text{dk}^{-1}$ ); **k<sub>cc</sub>**: Kimyasal hız sabiti ( $\text{cm/dk}$ ); **k<sub>r</sub>**: Karışık kontrollü modelin hız sabiti ( $1/\text{mol/dk}$ )'dir (Bobeck ve Su, 1985).

Küçülen tane modeli, çözünme sürecinde, katı tane yüzeyinde gözenekli tabaka oluşmadığı durumlar için kullanılır. Bu modelde, çözünme süresi boyunca tane çapı ( $R=r_c$ ) giderek küçülür ve sonunda sıfıra yaklaşır. Böyle bir çözünme işleminde hızı kontrol eden süreçler: (1) Sınır tabakasından difüzyon ve (2) Çekirdek-ürün arayüzeyinde kimyasal tepkime'dir. Küçülen tane modelinin hız kontrol basamağına göre gösterimleri Şekil 24'de sunulmuştur (Bobeck ve Su, 1985; Habashi, 1999; Han, 2002). Çözünme kimyasal kontrollü ise tanelerin davranışı (Şekil 25) küçülen çekirdek modelindeki (kimyasal kontrol) durum (Şekil 24) ile aynı olduğu için, burada da 1.22 ve 1.23 no'lu denklemler kullanılır.



Şekil 25. Küçülen tane modelinin hız kontrol basamaklarına göre gösterimi (Han, 2002).

#### 1.6.4.3. Aktivasyon Enerjisi

Liç işleminin kimyasal veya difüzyon kontrollü olduğunun belirlenmesinde Arrhenius Denklemi kullanılmaktadır (1.27):

$$k = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T} \quad (1.27)$$

$$\ln k = \ln A + (-E_a/R) \cdot (1/T) \quad (1.28)$$

Burada; **k**: Tepkime hızı sabiti ( $dk^{-1}$ ); **T**: Sıcaklık (K); **R**: İdeal gaz sabiti (8,3144 J/K/mol); **A**: Ön-üstel faktör veya frekans faktörü ( $1/dk$ ) ve **E<sub>a</sub>**: Aktivasyon enerjisi (J/mol)'dir.

Bu denklemin (1.27) her iki tarafının logaritması alındıktan sonra denklem  $y=ax+b$  haline getirilir (1.28).  $\ln k$ 'ya karşı  $1/T$  eğrisi çizilir (Şekil 3.20). Bu eğrinin doğrusal (lineer) olması gerekir. Çizilen doğrunun eğiminden  $E_a$  ve y eksenini kestiği noktadan  $A$  (ön-üstel faktör) belirlenir. Bu denklem yardımıyla elde edilen aktivasyon enerjisi düşük ( $\leq 25$  kJ/mol) ise tepkime difüzyon, büyük ( $> 25$  kJ/mol) ise kimyasal kontrollüdür (Robertson vd., 2005).

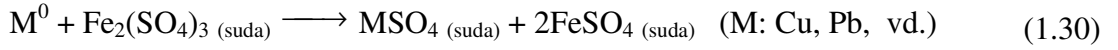
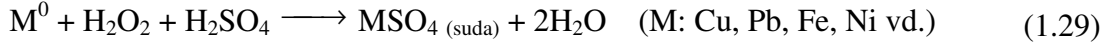
#### 1.6.4.4. AEEE'den Metallerin Liçi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Literatürde, AEEE'den çeşitli inorganik asit/oksitleyici (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub>, NaClO) veya diğer kompleks oluşturucu ligandların kullanıldığı (CN<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub> gibi) ortamlarda metallerin çözündürülmesi farklı araştırmacılar tarafından çalışılmıştır. Farklı AEEE türlerinden metallerin liçi üzerine yapılan çalışmalar Tablo 16'da özetlenmiştir.

Tablo 16. AEEE'den metallerin liç ile kazanımı üzerine yapılan bazı çalışmalar (Tuncuk vd., 2012'den uyarlanarak).

Atık türü	Liç reaktifi	Metal kazanımı	Kaynak
ABDK	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	%96 Cu	Yang vd., 2011
ABDK	HNO <sub>3</sub>	>%90 Cu, Ni	Kinoshita vd., 2003
ABDK	HNO <sub>3</sub>	>%95 Cu, Pb	Mecucci ve Scott, 2002
ABDK	i) Tiyöüre + Fe(III) ii) HNO <sub>3</sub> +HCl iii) NH <sub>3</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> iv) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	i) %69,4 Au,%100 Ag/Cu ii) %100 Au/Cu, %89 Ag iii) %12,8 Au, %100 Ag, %88,9 Cu iv) %6,1 Au, %90,4 Ag, %100 Cu	Lee, vd., 2011
ABDK	i) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ii)ii)Tiyöüre+Fe <sup>3+</sup>	i) %99,4 Cu ii) ? Au,Ag	Kamberović vd., 2010
ABDK	i) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ii) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HCl iii) HCl iv) HCl + HNO <sub>3</sub>	i) <%0,01 Sn ve Cu ii) %96,3 Sn, %30 Cu iii) %98,2 Sn, %20 Cu iv) %85,8 Sn, %34 Cu	Castro ve Martins, 2009
ABDK	HCl+Cl <sub>2</sub>	%71 Cu,≥%96 Zn/Sn/Pb	Kim vd., 2011
ABDK	“Lime Sulfur Synthetic Solution (LSSS)” Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CuSO <sub>4</sub> -NH <sub>4</sub> OH	%92 Au, %90 Ag	Li ve Huang, 2010
ABDK	HCl+HNO <sub>3</sub>	%98 Ag, %93 Pd,%97Au	Park ve Fray, 2009
ABDK	i) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ii)CuSO <sub>4</sub> -NH <sub>4</sub> OH-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	i)>%95Cu,Fe,Zn,Ni,Al ii)Au, Ag (>95%)	Oh vd., 2003
ABDK	Cu(II)-NH <sub>3</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%90 Cu	Koyama vd., 2006
ABDK-TV	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	>%98 Cu	Deveci vd., 2010
ABDK-TV	HNO <sub>3</sub>	%99,9 Cu, %68 Ag	Baş, 2012
ABDK	Isıl ön işlem ve HCl	%98 Cu	Havlik vd., 2010
ABDK -Cep tel.	i) HCl/NaCl + HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ii)NaCN/tiyöüre	i) %93-95 Pd ii) >%95 Au, Ag	Quinet vd., 2005
Atık elektronik elemanlar	KI+I <sub>2</sub> ve NaCl/ NaClO	%88 Au, %65 Ag	Shibata ve Matsumoto, 1999

Sülfat çözeltileri, kolay çözünen bakır minerallerinin (oksitli ve kısmen sülfürlü) liçinde kullanılmaktadır (Davenport vd., 2002). Sülfat ortamında AEEE'nin liçi, çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Oh vd. (2003), ABDK'lardan farklı metallerin kazanımı için liç işlemleri uygulamış ve birinci aşamada H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamında >%95 verimle Cu, Fe, Zn, Ni ve Al kazanımına ulaşmıştır. Quinet vd. (2005), cep telefonlarındaki devre kartlarından altın, gümüş ve paladyum liçini araştırmıştır. Araştırmacılar, bakırın liçi için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında farklı oksitleyiciler (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Fe<sup>3+</sup>) kullanmışlar ve yüksek bakır çözünmesi için (80°C) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin gerekli olduğunu ifade etmişlerdir. Hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ve ferrik demir (Fe<sup>3+</sup>) varlığında metallerin genel çözünme tepkimeleri şöyle ifade edilir:



Yang vd. (2011), ABDK'lardan bakırın sülfat ortamında (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) yüksek verimle (%100) kazanılabileceğini göstermiştir. Liç işleminde kullanılan hidrojen peroksitin (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), özellikle metal iyonlarının katalitik etkisiyle ve yüksek sıcaklıklarda kolayca bozularak sarfiyatının yükselmesi önemli bir dezavantajdır (Yazıcı ve Deveci, 2010). Oksitleyici olarak Fe<sup>3+</sup> kullanıldığında, liç süresince Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>ye indirgenerek tükenir (1.30) ve ortamın oksitleme potansiyeli azalır (Şekil 18). Ferrik demiri (Fe<sup>3+</sup>) yerinde üretmek için ortama O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi oksitleyici ilavesi gerekir (Quinet vd., 2005). Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> oranının yükselmesi ile birlikte, oksitleme potansiyeli artmakta ve dolayısıyla daha yüksek liç verimlerine ulaşılabilir. Sülfat çözeltilerinin derişimine bağlı olarak Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> çiftinin potansiyeli, ferrik demirin ferrus demire göre daha kuvvetli sülfat kompleksleri oluşturması nedeni ile düşer (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'de 0,68 V). Ancak, bu göreceli düşük potansiyeller bile çoğu mineral, metal ve alaşımın çözünmesi için yeterlidir. Ferrik demirin hidrolize olarak çökmemesi için ortam asidik şartlarda (<pH 2) tutulmalıdır (Jackson, 1986).

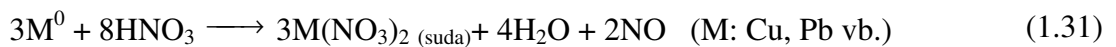
Klorür liçi ile bakırın, konsantrelerden kazanımı üzerine laboratuvar/pilot çapta bazı prosesler (CLEAR (1976-1982), CYMET, Cuprex ve Intec) geliştirilmiştir. CLEAR, CYMET ve Intec proseslerinde oksitleyici olarak Cu<sup>2+</sup>, Cuprex prosesinde ise Fe<sup>3+</sup> kullanılmıştır. Son yıllarda, Outokumpu firması tarafından geliştirilen ve henüz pilot ölçekte olan bir proste, kalkopirit konsantresinden bakır, klorür liçi (HCl-CuCl<sub>2</sub>-NaCl)

ile kazanılabilmektedir (Jackson, 1986; Gupta ve Mukherjee, 1990a; Hyvärinen ve Hämäläinen, 2005; Lundström, 2009). Literatürde çeşitli araştırmacılar, klorür esaslı liç sistemlerini AEEE'nin liçinde kullanmışlardır. Quinet vd. (2005), paladyum ekstraksiyonu için farklı oksitleyiciler varlığında (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) klorür liçi uygulamış ve her iki tür oksitleyici varlığında ~%93-95 Pd verimi (75°C) elde etmiştir. Barbieri vd. (2010), bilgisayar işlemci (CPU) pinlerinden altının, HCl ortamında CuCl<sub>2</sub> ve FeCl<sub>3</sub> ile dağlanmasını (etching) çalışmış, ancak liç verimlerine dair bilgi sunmamıştır.

Klorür ortamında (HCl-NaCl) kuprik bakıra alternatif olarak bazı araştırmacılar (Pilone ve Kelsall, 2003; Kim vd., 2010; Kim vd., 2011a ve 2011b), metal (Cu, Pb, Sn, Zn gibi) ve değerli metallerin (Au, Ag, Pd gibi) liçinde elektroliz ile üretilmiş klor gazı (Cl<sub>2</sub>) kullanmışlardır. Bu yöntemi kullanan bazı araştırmacılar, cep telefonlarından ilk aşamada bakırın (<350 mV<sub>Ag/AgCl</sub>) altından seçimli olarak, ikinci aşamada ise altının yüksek verimlerle kazanılabileceğini bildirmiştir (Kim vd., 2011b).

Madenoglu (2005), farklı inorganik asitler ve oksitleyiciler kullanarak, AEEE'den (ABDK'lar dahil) altın ve bakır başta olmak üzere metallerin kazanımını araştırmış ve nitrat/klorür (HNO<sub>3</sub>/HCl) ortamında, en yüksek bakır ve altın çözünmesinin gerçekleştiğini bulmuştur. Benzer bir çalışmada, Sheng ve Etsell (2007), bilgisayar devre kartlarından altının HNO<sub>3</sub>/HCl ortamında hızlı bir biçimde çözüldüğünü (90°C'de 30 dk.) bildirmiştir. Luyima vd. (2011), ABDK'lardan kral suyu (HNO<sub>3</sub>/HCl) ile metallerin liçini araştırdığı çalışmada %30 Pd ve %80 Ag verimlerine ulaşabilmiş, ancak altın çözünmesinin gerçekleşmediğini belirtmiştir.

ABDK'lardan metallerin kazanımı üzerine, sülfat ve klorür ortamı dışındaki farklı liç sistemlerinde çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Mecucci ve Scott (2002), bakır ve kurşunun HNO<sub>3</sub> ortamında yüksek verim ile (>%95) çözüldüğünü göstermiştir. Kinoshita vd. (2003), bakır ve nikeli HNO<sub>3</sub> liçi ile >%90 verimle çözeltiye almıştır. Long Le vd. (2011), HNO<sub>3</sub> çözeltilerinde bakır için >%99 ekstraksiyon bildirmiştir. Benzer bir çalışmada Luyima vd. (2011), HNO<sub>3</sub> ortamında bakırın tamamının (≈%100) ve diğer metallerin (Zn, Ni, Fe, Co vd.) ise daha düşük verimlerle (<%60) kazanıldığını belirtmiştir. Nitrik asit ortamında metallerin çözünmesi aşağıdaki tepkime ile ifade edilmektedir:



Koyama vd. (2006), Cu<sup>2+</sup>'yi oksitleyici olarak kullandığı çalışmada, ABDK'lardan bakırın Cu(II)-NH<sub>3</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında %90 verimle kazanmıştır. Shibata ve Matsumoto

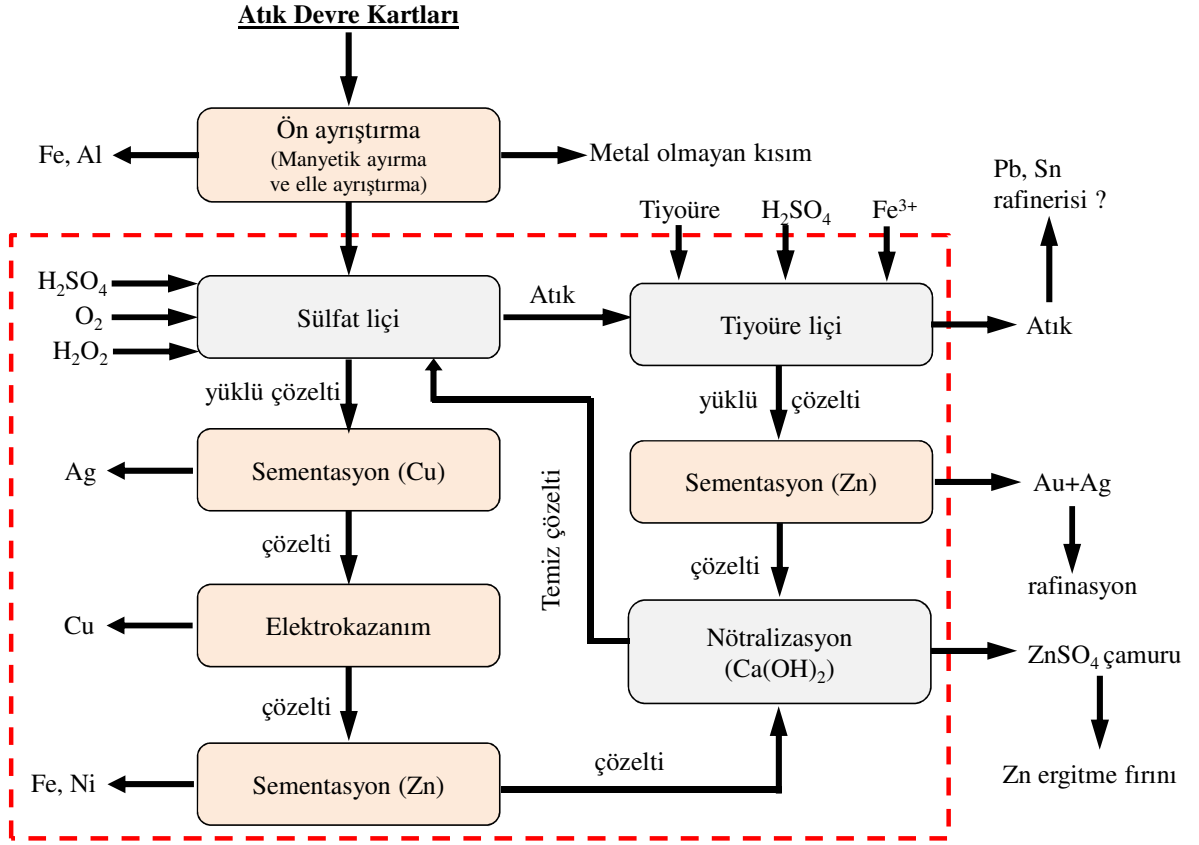


(1999), bilgisayar anakartlarından KI/I<sub>2</sub> ve NaCl/hipoklorit liçi ile Au/Ag kazanımını araştırmıştır. Aynı araştırmacılar, KI/I<sub>2</sub> ortamında, siyanür liçine göre çok hızlı metal çözünme verimlerine (30 dakikada %88 Au ve %65 Ag) ulaştıklarını bildirmiştir.

Bazı ABDK'lar veya cep telefonu gibi değerli metal içeriği (özellikle Au, Ag) yüksek AEEE'den altının liçinde tiyoüre, tiyosülfat ve siyanür esaslı liç sistemleri araştırılmıştır. Oh vd. (2003), ABDK'lardan metal kazanımında ilk liç aşamasını (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) takiben Au ve Ag metallerini çözüdüremek için CuSO<sub>4</sub>-NH<sub>4</sub>OH-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ortamında liç uygulamış ve >%95 verimle Au/Ag kazanımı gerçekleştirmiştir. Quinet vd. (2005), cep telefonlarından altın-gümüş ekstraksiyonunda tiyoüre ve siyanür liçini incelemiş ve siyanür liçinde >%95 Au ve Ag kazanımına ulaştıklarını belirtmiştir. Araştırmacılar, her liç aşaması sonrası sulu fazdaki metallerin kazanımına yönelik olarak kimyasal çöktürme, sementasyon veya aktif karbon adsorpsiyonu yöntemlerini kullanmıştır. Montero vd. (2012), ABDK'lardan siyanür liçi ile %77 Cu, %48 Au ve %52 Ag kazanımı elde etmiştir. Ancak, ABDK'ların doğrudan siyanür liçine tabi tutulması, yüksek bakır içeriği (%23,4) ve bakırın siyanür ortamındaki yüksek çözünürlüğü (45°C'de %100 Cu, (Marsden ve House, 2006)) dikkate alındığında, yüksek siyanür tüketimi ve düşük seçicilik gibi olumsuz yönleri vardır. Ha vd. (2010), cep telefonlarından altın ekstraksiyonu için tiyosülfat esaslı liç sistemi (CuSO<sub>4</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kullanarak ≥%90 Au verimi elde etmiştir. Ficeriova vd. (2008), yüksek Au (%0,25) ve Ag (%0,18) içerikli AEEE'den tiyoüre liçi ile >%90 Au ve Ag kazanımlarına ulaşmıştır.

Literatürde, farklı liç sistemlerinin etkinlikleri AEEE'den metal kazanımı amacıyla test edilmiştir. Ancak, AEEE'nin metal içeriklerinin değişkenliği başta olmak üzere bazı teknik ve ekonomik nedenlerden dolayı (Bölüm 1.5 ve 1.6) AEEE'den hidrometalurjik yöntemler ile metak kazanımı üzerine endüstriyel çapta bir uygulama bulunmamaktadır. Fakat, son yıllarda, bu amaca yönelik olarak Avrupa Birliği 7. Çerçeve Programı kapsamında, "*HydroWEEE (Innovative hydrometallurgical processes to recover metals from WEEE including lamps and batteries)*" başlıklı bir proje çalışması (2009-2012) dört ülkeden (Avusturya, Romanya, İtalya ve Sırbistan) yedi katılımcı kurumun ortaklığı ile yürütülmektedir (HydroWEEE, 2012). Proje kapsamında, ABDK'lar başta olmak üzere AEEE'den (atık lamba ve piller de dahil) metallerin hidrometalurjik süreçlerle kazanımını gerçekleştirmek için mobil bir tesis kurulması planlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar ışığında, ABDK'lardan metal kazanımı için Şekil 26'de görülen akım şeması geliştirilmiştir (Kamberović vd., 2011). İlk aşamada, fiziksel işlemlerle Fe/Al ve metal olmayan kısımlar

ayırıştırılıp uzaklaştırıldıktan sonra, elde edilen metal konsantrasyonunun sülfat liçine ( $H_2O_2+O_2$ ) tabi tutulması öngörülmüştür. Yapılan ön testlerde, sülfat liçinde uygun koşullarda yüksek kazanımlar (>%99 Cu) bildirilmiştir. Liç sonucu yüklü bakır çözeltisinden gümüşün kazanılması için sementasyon uygulandıktan sonra elektrokazanım işlemiyle katot bakır (>%99 Cu) eldesi planlanmıştır. Sülfat liç atığından değerli metallerin (Au ve Ag), tiyoüre liçi ( $CS(NH_2)_2+Fe^{3+}$ ) ile yüksek verimlerle (ön testlerde 200 dk'da >%90 Au ve Ag) kazanılması hedeflenmiştir. Paladyumun liç işlemlerinde çözünmeyerek atıkta kaldığı belirtilmiştir (Kamberović vd., 2010 ve 2011). Önerilen proses, AEEE için hidrometalurjik süreçlerin geliştirilmesinde önemli bir aşama olarak değerlendirilebilir.



Şekil 26. HydroWEEE projesi kapsamında kurulması planlanan mobil tesisin (kesikli çizgiler içindeki alan) akım şeması (Kamberović vd., 2011).

### 1.6.5. Biyohidrometalurjik Yöntemler

Biyohidrometalurjik yöntemler, asidofilik bakteriler gibi çeşitli mikroorganizmaların kullanıldığı, esas olarak hidrometalurjik yöntemlerdir (Deveci vd., 2003; Erüst vd., 2012). Tablo 17'de farklı AEEE türlerinden metallerin biyolojik liç ile kazanımı üzerine yapılmış bazı çalışmalar sunulmuştur.

Tablo 17. AEEE'den metallerin biyoliç ile kazanımı üzerine yapılan bazı çalışmalar (Tuncuk vd., 2012'den uyarlanarak).

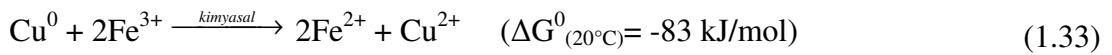
Atık türü	Liç reaktifi	Metal kazanımı	Kaynak
ABDK	Asidofilik bakteri	%97 Cu, %90 Al ve Zn	Zhu vd., 2011
ABDK	Kolon biyoliçi ( <i>S. thermosulfidooxidans</i> <i>Thermo. acidophilum</i> )	%80 Zn, %64 Al, %86 Cu, %74 Ni	Ilyas vd., 2010
ABDK	<i>At. ferrooxidans</i>	>%99 Cu	Yang vd., 2009
ABDK	<i>S. thermosulfidooxidans</i>	%81 Ni, %89 Cu, %79 Al, %83 Zn	Ilyas vd., 2007
ABDK-PC	<i>At. ferrooxidans</i>	%37-82 Cu	Choi vd., 2004
ABDK tozu	i) Bakteri ( <i>At. ferrooxidans</i> ) ii) Fungi ( <i>A. niger</i> )	i) >%90Cu, Ni, Zn ii) %65 Cu ve Sn; %95Al, Ni, Pb, Zn	Brandl vd., 2001
ABDK-TV	Asidofilik bakteri	>%99 Cu	Baş, 2012

Biyohidrometalurjik süreçlerin, AEEE'den metallerin kazanımında uygulanması, biyoliç yöntemlerinin pirometalurjik yöntemlere göre düşük maliyetli ve çevresel etkisinin az olması nedeniyle önem kazanmaktadır. Bu avantajların yanında, yöntemin dezavantajları arasında, biyoliç işleminin uzun sürmesi, katı oranının nispeten düşük olması (<%20) ve metallerin toksik etkisi sayılabilir (Brandl vd., 2001; Deveci vd., 2003).

Liç işleminde tüketilen reaktifin yerinde tekrar üretilmesi (rejenerasyonu) veya geri kazanımı da, yöntemin teknik ve ekonomik açıdan fizibilitesini etkileyen önemli bir etkidir. Örneğin, liç sürecinde ferrik demir ( $Fe^{3+}$ ), ferrus demire ( $Fe^{2+}$ ) indirgenerek tüketilmesi sonucu liç işlemi yavaşlar. Bu durumda, liç işleminin etkin olarak ilerlemesi için, oluşan ferrus demirin ferrik demire oksitlenmesi gerekir. Bu amaçla,  $H_2O_2$  ve  $O_2$  gibi kimyasal reaktifler kullanılabilir. Eğer ortamda asidofilik Fe-oksitleyici bakteriler var ise; oksijen varlığında ferrus demirin ferrik demire oksitlenmesi tepkimesi, bu bakterilerin

“katalitik” etkisiyle  $10^5$ - $10^6$  kat daha hızlı gerçekleşir. Bu temel özellikleri nedeniyle, asidofilik bakterilerin endüstriyel ölçekli liç (biyoliç) ve ön-oksidasyon (biyooksidasyon) işlemlerinde kullanılması giderek yaygınlaşmaktadır (Deveci vd., 2003 ve 2004).

AEEE'den metallerin, asidofilik bakteriler ile biyoliçi konusunda özellikle son yıllarda bazı çalışmalar yapılmıştır. Metallerin biyoliç işleminde, Fe-oksitleyici asidofilik bakterilerin (*Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Leptospirillum ferrooxidans*) katalitik etkisiyle ferrus demir ( $Fe^{2+}$ ) ferrik demire ( $Fe^{3+}$ ) oksitlenmektedir (1.32). Üretilen ferrik demir kuvvetli oksitleyici bir liç reaktifi ( $E^0=0,77$  V) olduğu için AEEE'deki metalleri (Cu vb.) yükseltgeyerek çözünmesini sağlar (1.33). Biyoliç işlemleri, ortamdaki ferrik demirin hidroksit ( $Fe(OH)_3$ ) ve/veya jarosit ( $(K^+, Na^+)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) olarak çökmesini engellemek için asidik ortamda (<pH 2) gerçekleştirilmektedir (Deveci vd., 2003 ve 2004).



Brandl vd. (2001), *At. ferrooxidans* ve *L. ferrooxidans* kullanarak, AEEE'nin mekanik işlemlerden geçirilmesi sonucu oluşan tozların biyoliçi üzerine yaptıkları çalışmada, Al, Cu, Ni ve Zn metallerinin yüksek verimle (>%90) çözüldüğünü bulmuştur. 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. Aynı araştırmacılar, AEEE'nin içerdiği metallerin bakterilere olan toksik etkisi sebebiyle, yüksek katı oranlarında, özellikle Al ve Cu metallerinin çözünmesinin olumsuz etkilendiğini bildirmişlerdir. Choi vd. (2004), ABDK'ların *At. ferrooxidans* türü bakteriler kullanarak biyoliçi üzerine yaptıkları çalışmada, atıklardaki bakırın %37-80'inin çözüldüğünü bulmuştur. Benzer bir çalışmada, Yang vd. (2009), *At. ferrooxidans* kullanarak ABDK'lardan yüksek oranda bakır kazanımına (>%99) ulaştıklarını bildirmiştir. Diğer araştırmacılara göre daha yüksek verime ulaşmalarının sebebi biyoliç işlemini ferrik demirli ( $Fe^{3+}$ ) ortamda başlatmalarına bağlanabilir. Ilyas vd. (2007), ABDK'lardan metallerin biyoliçini incelediği çalışmalarında termofilik bakterileri (*Sulfobacillus thermosulfidooxidans*) kullanarak >%79 Al, Cu, Ni ve Zn liç verimlerine ulaşmıştır. Ting vd. (2008), siyanür üreten bakteriler (*Pseudomonas*

*fluorescens* ve *Chromobacterium violaceum*) yardımıyla AEEE'den altın kazanımını araştırmış ve her iki bakteri türü için en fazla ~%30 Au verimi elde etmiştir.

AEEE'den metallerin geri kazanımına yönelik alternatif ve daha etkin biyo/hidrometalurjik çözümlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar devam etmektedir. AEEE türüne göre temel/değerli metal içeriklerinin (dolayısıyla ekonomik değerinin) ve bulunuş şekillerinin (metal/alaşım, kaplama vb.) değişkenlik göstermesi, uygun hidrometalurjik sürecin (liç+çözelti saflaştırma/kazanım) belirlenmesini güçleştirmektedir. Bu sebeplerle, metallerin çözünürlüğünün yüksek olduğu, seçimli, maliyeti düşük, geri kazanılabilir, korozif etkisi düşük ve çevresel açıdan kabul edilebilir reaktif sistemlerinin seçilmesi/geliştirilmesi, potansiyel ikincil kaynak durumundaki AEEE'nin (özellikle, değerli metal içeriği düşük olan) hidrometalurjik yöntemlerle değerlendirilmesinde önemini halen sürdürmektedir.

### **1.7. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı**

Atık elektrikli ve elektronik eşyaların geri kazanım yöntemleriyle değerlendirilmesi çevresel, ekonomik ve yasal açıdan bir zorunluluk haline gelmiştir. Ülkemizde, AEEE'nin yönetimi ile ilgili olarak yürütülen çalışmalar genellikle atıkların toplanması, ayrıştırılması ve depolanması üzerine odaklanmıştır. AEEE'den metallerin geri kazanımına yönelik araştırma-geliştirme (Ar-Ge) faaliyetleri sınırlıdır.

Bu tez kapsamında, atık bilgisayar baskılı devre kartlarından (ABDK) metallerin, çevresel açıdan karakteristikleri, fiziksel ayırma yöntemlerinin zenginleştirme/ön-zenginleştirme amacıyla uygulanabilirliği ve pirometalurjik yöntemlere alternatif olarak potansiyel liç yöntemlerinin/reaktif sistemlerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaca yönelik olarak, atık bilgisayarlardan toplanan ABDK'lar, karakterizasyon (fiziksel, kimyasal ve çevresel), fiziksel ayırma (ağır ortam, manyetik ve elektrostatik) ve liç (sülfat ve klorür) testlerine tabi tutulmuştur.

Karakterizasyon testlerinde, metallerin bulunuşu (metal/alaşım) ve serbestleşme tane boyutu araştırılmıştır. Manyetik ayırma testlerinde ferromanyetik metallerin (Fe, Ni ve Co) ayrılması için, elektrostatik ayırma testlerinde ise yüksek verim ve metal içeriğine sahip konsantre üretmek için uygun deneysel koşullar, değerli metal kayıpları da göz önüne alınarak incelenmiştir. Literatürde, ABDK'lardan metallerin fiziksel ayırma yöntemleri ile

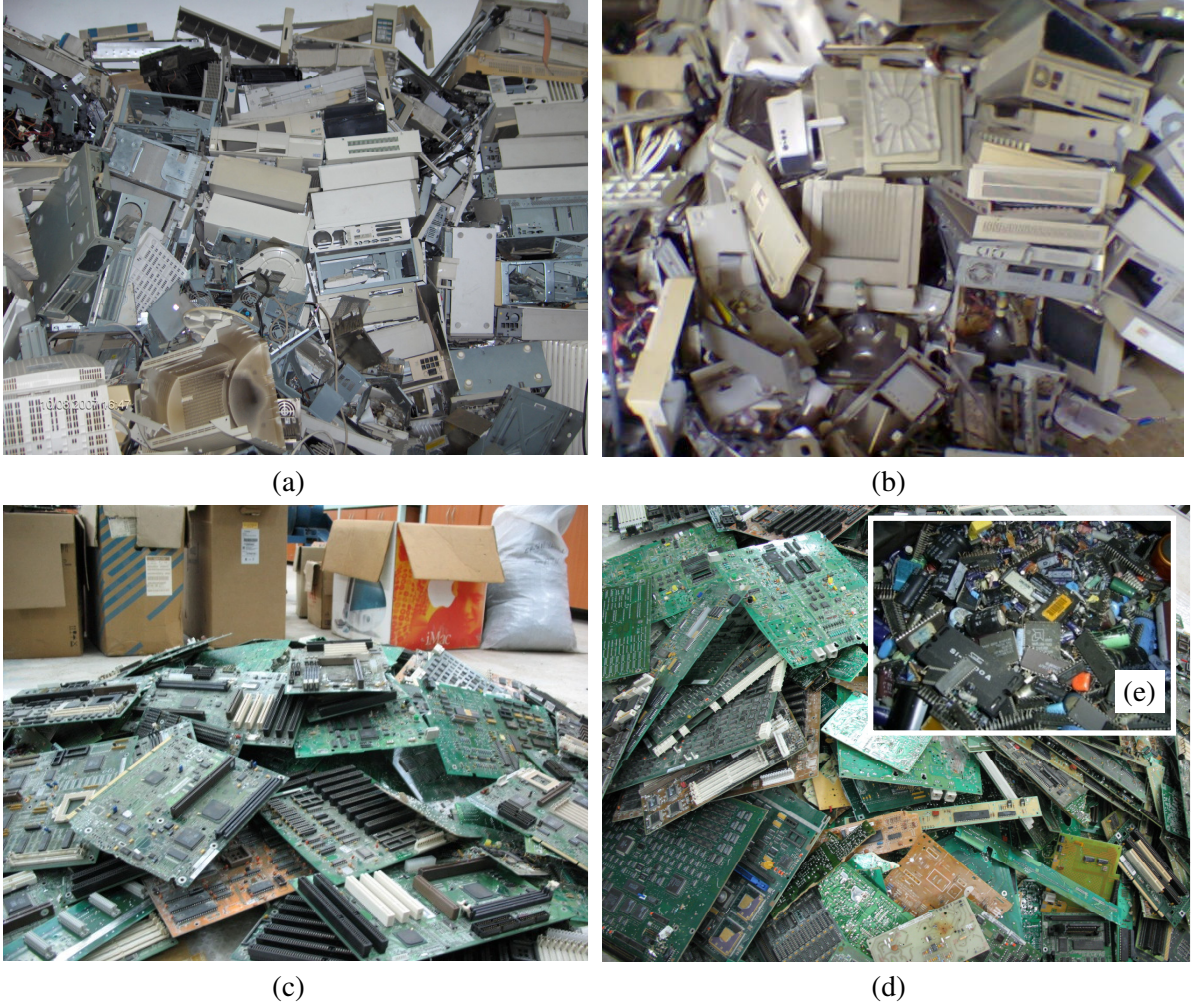
kazanımına dair bazı çalışmalar bulunmasına rağmen, parametrelerin etkilerini detaylı olarak araştırmış ve değerli metal kayıplarını takip etmiş araştırmalar sınırlı sayıdadır.

Liç testlerinde, çevresel etkisi az, reaktif sarfiyatı düşük, etkin ve metal kazanma verimi yüksek reaktif sistemlerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Farklı oksitleyici reaktifler varlığında sülfat ( $H_2O_2/O_2$  veya  $Fe_2(SO_4)_3/O_2$ ) ve klorür ( $Cu^{2+}/O_2$  veya  $H_2O_2$ ) sistemleri test edilerek metallerin çözünme davranışları irdelenmiştir. Ayrıca, peroksit katkı sülfat liçinde, katkı maddelerinin (etilen glikol ve polikarboksilat esaslı karışım) liç verimi ve peroksit sarfiyatı üzerindeki etkileri de araştırılmıştır. Test edilen reaktif sistemlerinin ABDK'ların liçinde kullanıldığı detaylı araştırma sayısının sınırlı olduğu ve hatta bazıları için bulunmadığı saptanmıştır.

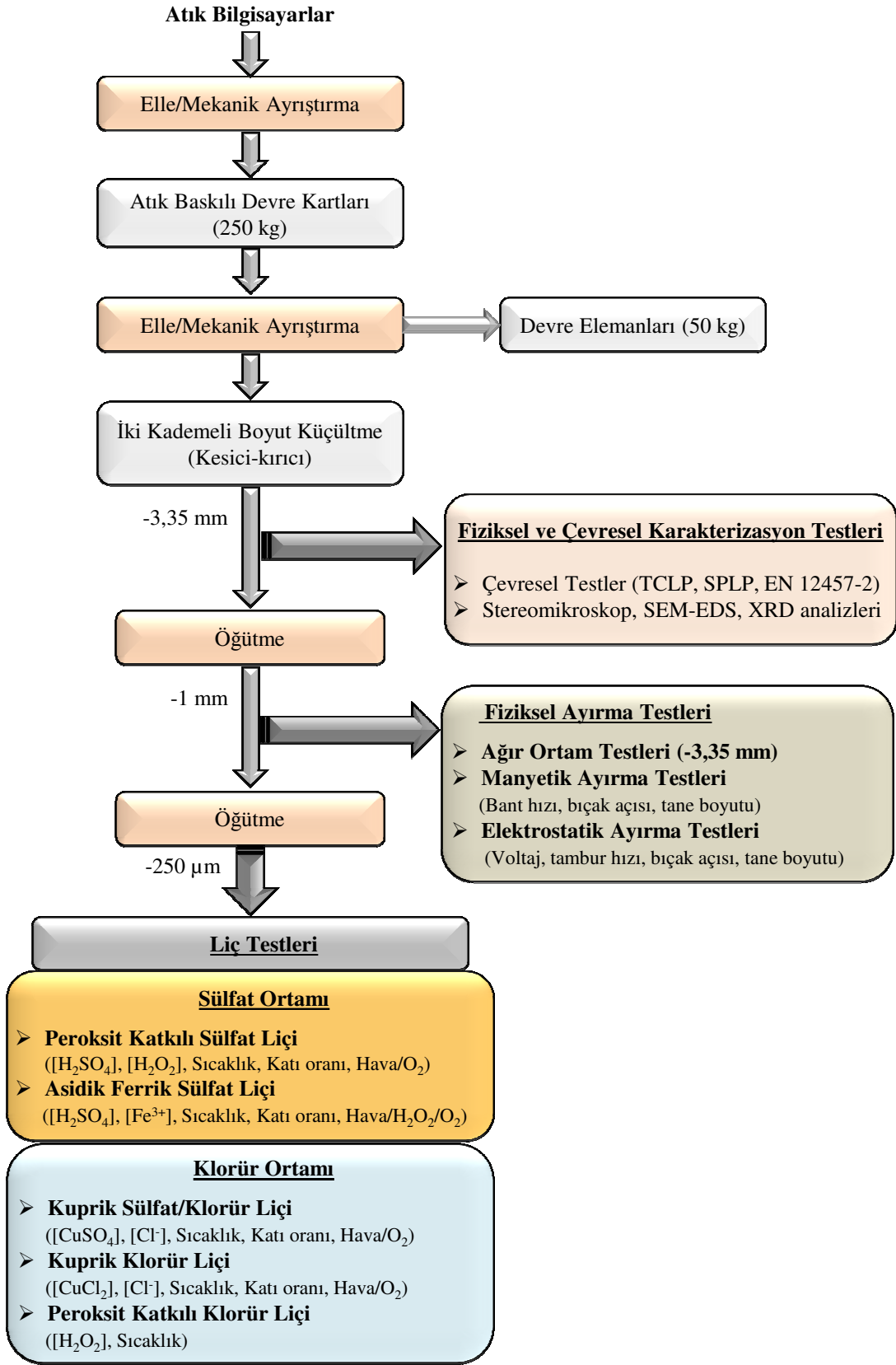
## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Malzeme Temini, Ayırıştırma ve Boyut Küçültme

Bu çalışma kapsamında, yaklaşık 250 kg atık baskılı devre kartı (ABDK) toplanmıştır. ABDK'lar, Karadeniz Teknik Üniversitesi'nde atıl duruma gelmiş ve depolanmış olarak bulunan atık bilgisayar, monitör, modem vb. elektronik cihazlardan el ve gerekli yardımcı aletler (tornavida, keski vb.) yardımıyla sökülerek ayırıştırılmıştır (Şekil 27). Deneysel çalışmalarda uygulanan akım şeması Şekil 28'de gösterilmiştir.



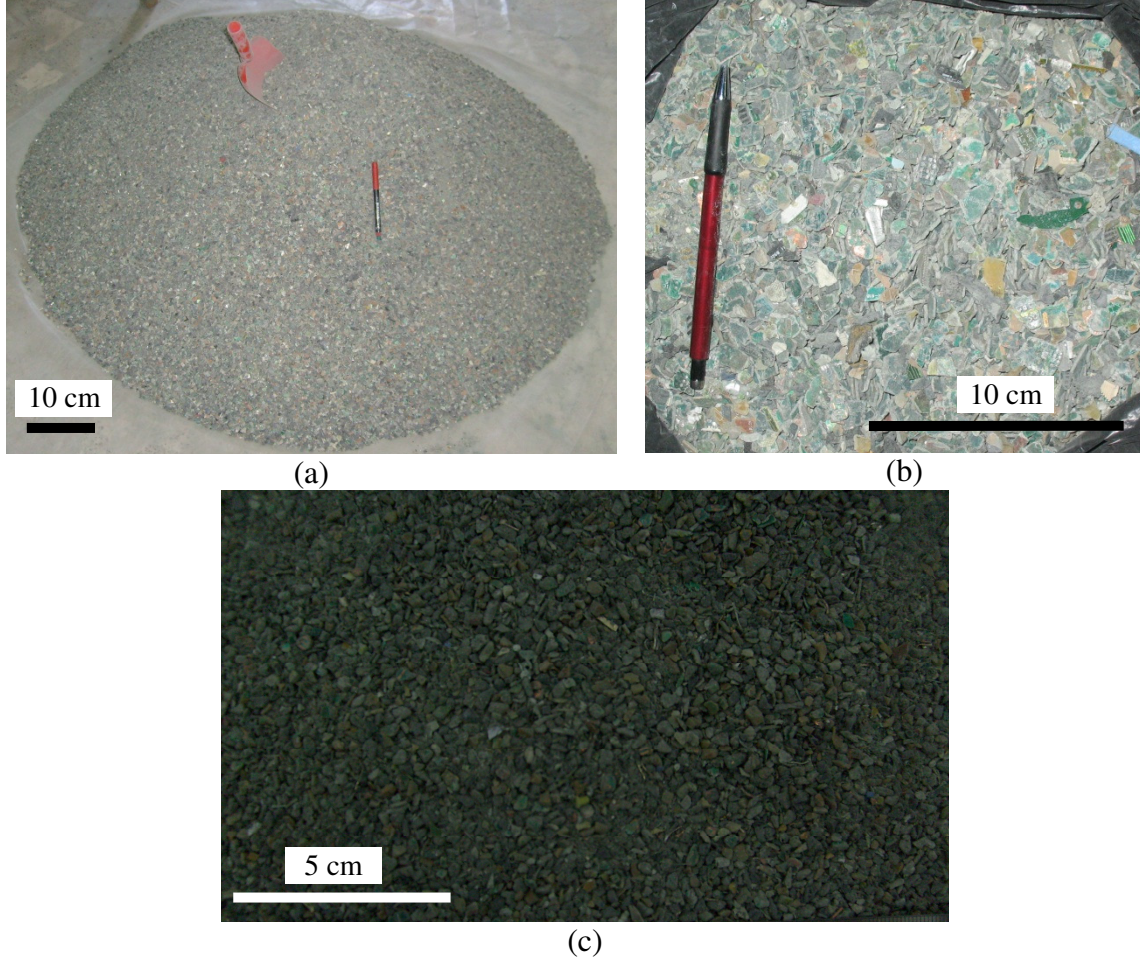
Şekil 27. (a) ve (b) Baskılı devre kartları ayrılmış atık elektrikli ve elektronik eşyalar; (c) ve (d) Devre kartları; (e) Devre kartlarından ayırıştırılmış bileşenler.



Şekil 28. Deneysel çalışmaların akım şeması



Toplanan ABDK'ların üzerindeki kondansatör, direnç, transistor, metal soğutucu plakalar, kablolar vs gibi kolayca sökülebilir “kaba” devre elemanları, yardımcı el aletleri (tornavida, keski vb.) yardımıyla ayrıştırılmıştır. Devre elemanlarının (~50 kg) ayrıştırılması işlemi, ABDK'lar için bir “kaba” ya da “ön zenginleştirme” işlemi olarak düşünülebilir (Şekil 27). Bileşenleri ayrıştırılmış ABDK'lar (~200 kg), boyut küçültme işleminden önce sac kesme aleti ile ~10x10 cm boyutlarına parçalandıktan sonra, bir geri dönüşüm firmasına (Bayoğlu Plastik ve Makine San., Trabzon) ait döner kesici-kırıcı (rotary cutting shredder) kullanılarak, iki kademeli boyut küçültme işlemine tabi tutulmuştur. ABDK'lar, birinci kademede -8 mm, ikinci kademede -3,35 mm tane boyutuna indirilmiştir (Şekil 29). Boyut küçültmeye tabi tutulmuş ABDK'lar (-3,35 mm, ~200 kg) örnek bölücüler yardımıyla bölünüp paketlenerek, diğer aşamalarda kullanılmak üzere hazırlanmıştır.



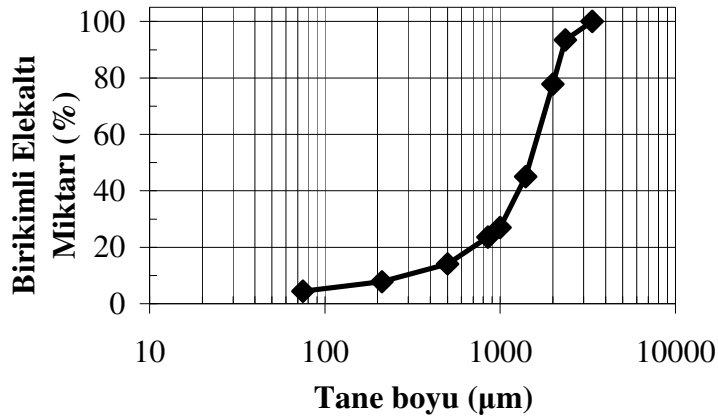
Şekil 29. (a)-(b) -8 mm ve (c) -3,35 mm tane boyutlu ABDK'lar

## 2.2. Atık Baskılı Devre Kartlarının Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyonu

Boyut küçültmeye tabi tutulmuş ABDK'ların (-3,35 mm) tane boyut dağılımını belirlemek amacıyla elek analizi yapılmıştır. Eleme işlemi, standart ASTM elekleri kullanılarak kuru olarak gerçekleştirilmiştir. Elek analizinde, 6 adet ~150 g malzeme (toplam ~900 g) ayrı ayrı eleme işlemine tabi tutulmuştur. Malzeme, elek sarsma cihazında 30 dk. süreyle elendikten sonra, elek üstünde kalan malzemeler hassas terazide (OHAUS Pioneer,  $\pm 0,0001$  g) tartılmıştır. Tüm değerlerin ortalaması hesaplanarak elek analizi tablosu oluşturulmuştur (Tablo 18). Tane boyut dağılımı eğrisi Şekil 30'da sunulmuştur. Buna göre, ABDK'ların %78'i 2 mm ve %27'si 1 mm'nin altındadır. Bu elek fraksiyonlarının ve ABDK'ların metal içerikleri Tablo 19'da sunulmuştur.

Tablo 18. Atık baskılı devre kartlarının (-3,35 mm) elek analizi sonuçları

Tane boyutu (mm)	Ağırlık (%)	Birikimli Elek altı, $\Sigma EA$ (%)
-3,35 +2,36	6,55	100
-2,36 +2,00	15,61	93,5
-2,00 +1,40	32,76	77,8
-1,40 +1,00	18,09	45,1
-1,00 +0,85	3,32	27,0
-0,85 +0,50	9,52	23,7
-0,50 +0,212	6,37	14,2
-0,212 +0,075	3,39	7,8
-0,075	4,39	4,4
<b>TOPLAM</b>	<b>100</b>	



Şekil 30. Atık baskılı devre kartlarının (-3,35 mm) tane boyut dağılımı

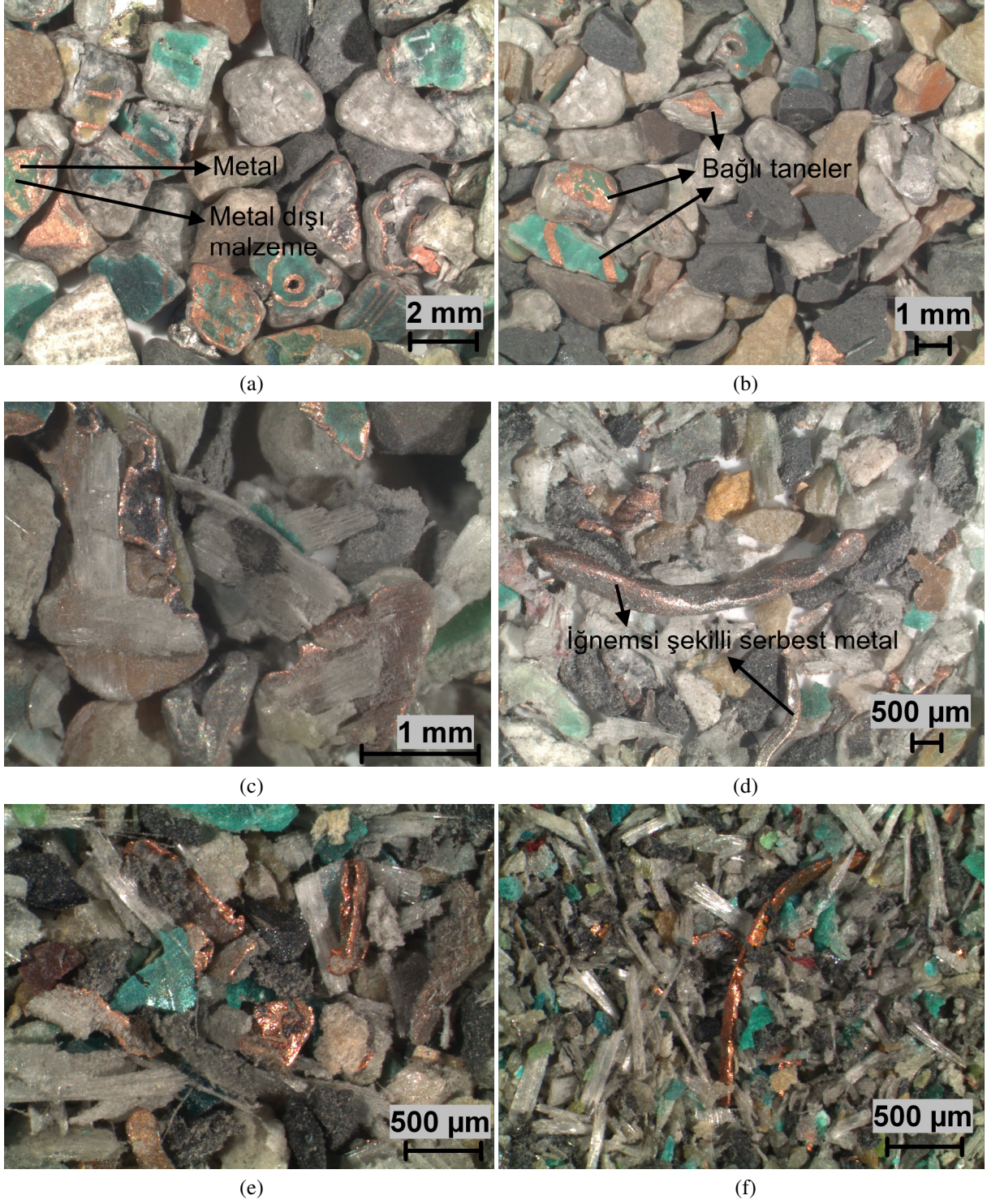
Tablo 19. Atık baskılı devre kartları ve farklı boyut aralıklarının metal içerikleri

Tane boyutu (mm)	Cu	Fe	Al	Pb	Au	Atık Devre kartları	
	%				g/ton	Metal	İçerik
-3,35 +2,36	10,1	0,55	1,28	0,40	62	Cu (%)	18,5
-2,36 +2,00	10,2	4,47	1,95	2,47	35	Fe (%)	2,05
-2,00 +1,40	13,6	0,98	0,95	1,89	104	Al (%)	1,33
-1,40 +1,00	27,2	2,15	0,72	4,15	116	Pb (%)	2,66
-1,00 +0,85	24,6	1,96	0,72	3,46	211	Ni (%)	0,43
-0,85 +0,50	32,1	1,90	0,81	2,99	143	Sn (%)	4,91
-0,50 +0,212	21,0	0,81	1,06	2,82	145	Au (g/ton)	86
-0,212 +0,075	10,7	0,33	0,97	2,74	92	Ag (g/ton)	694
-0,075	3,20	0,87	1,79	1,55	245	Pd (g/ton)	97

Elek analizi işleminden elde edilen elek fraksiyonları (Tablo 18), stereomikroskop (Leica MZ16, K.T.Ü. Metalurji-Malzeme Mühendisliği Böl.) ile incelenmiş ve tane boyutu ile serbestleşme arasındaki ilişki değerlendirilmiştir. Şekil 31'de, farklı boyut fraksiyonlarının mikroskop görüntüleri sunulmuştur. Tüm fraksiyonlarda farklı tane şekillerine (levhamsı, iğnemsı vb.) sahip metal ve metal dışı malzemeler gözlenmiştir (Şekil 31). Tane boyutunun küçülmesiyle metallerin serbestleşme oranının arttığı görülmüştür. Atıkların karmaşık yapısı (farklı renk, doku ve şekillere sahip metal ve metal dışı bileşenlerin bulunması) ve buna bağlı olarak klasik mikroskopik yöntemlerin uygun olmaması nedeniyle, metallerin serbestleşme boyutu kantitatif olarak değerlendirilmemiştir. Görüntü analizi yönteminin de, metal ve metal dışı malzemelerin renk/doku çeşitliliğinden dolayı uygun olmadığı belirlenmiştir.

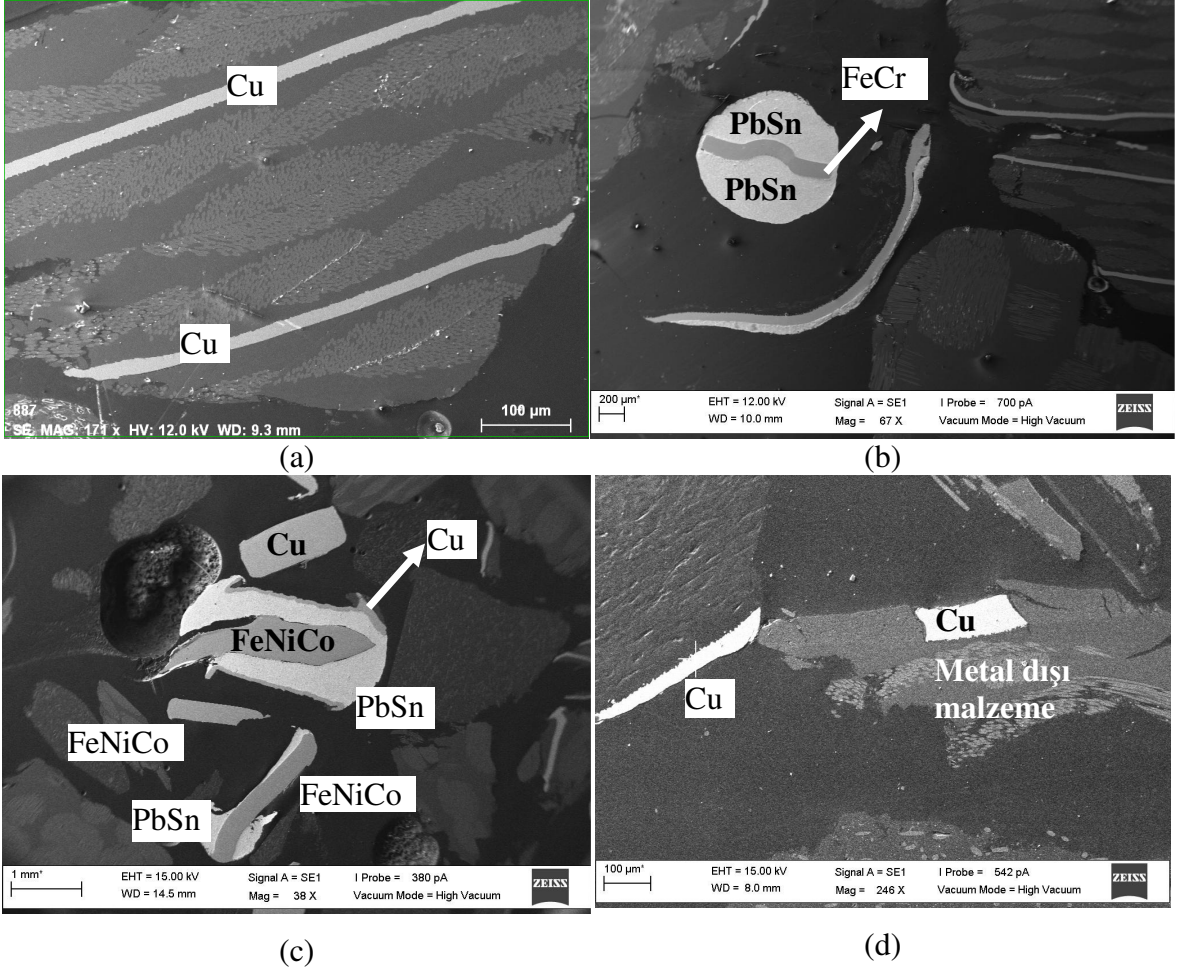
Elek fraksiyonlarındaki metallerin türünü ve bulunmasını (metal veya alaşım) belirlemek amacıyla farklı tane boyu aralığındaki (-3,35+2; -2+1; -1+0,5; -0,5 +0,106 ve -0,106 mm) malzemeler, epoksi reçine kullanılarak silindirik kalıplara (yükseklik: 1,5 cm, çap: 3 cm) dökülerek hazırlanmıştır. Bu dökümler, alüminyum oksit tozları kullanılarak parlatıldıktan sonra bulunan Zeiss EVO LS10 marka enerji saçınımlı X-ışınları spektrometresi (EDS) donanımlı tarayıcı elektron mikroskobu (SEM) (K.T.Ü. Metalurji-Malzeme Müh. Böl.) ile incelenmiş ve SEM-EDS görüntüleri Şekil 32'de sunulmuştur. Bakır, boyut küçüldükçe serbestleşmeyle birlikte (Şekil 32), daha ince boyutlarda bile metal dışı malzemeler (-1+0,5 mm, Şekil 32d; -0,5+0,106 mm, Şekil 32f), lehim (PbSn) (-

0,5+0,106 mm, Şekil 32c,f-g) ve FeNi/FeNiCo (-1+0,5 mm, -2+1 mm, Şekil 32c) ile bağlı halde gözlenmiştir.



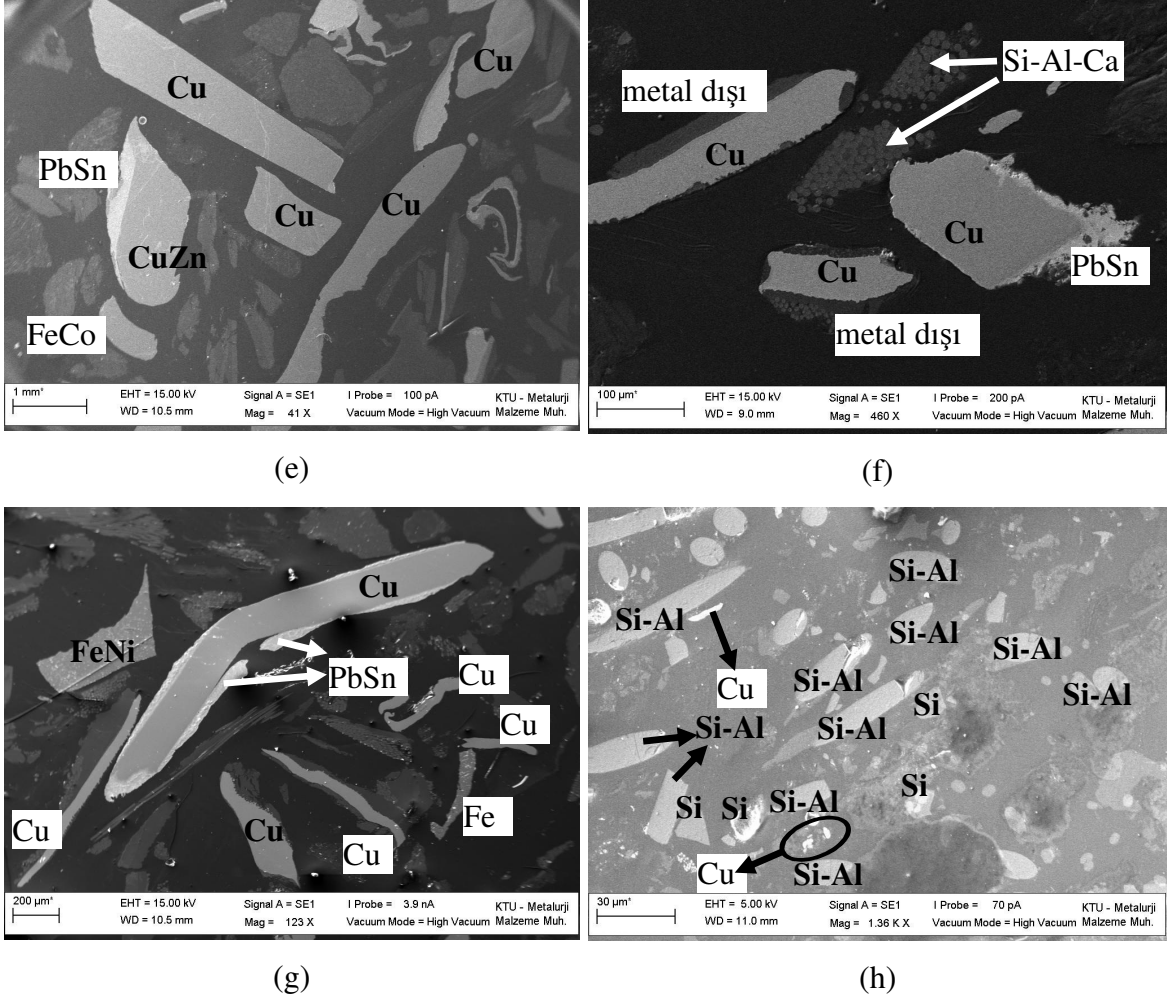
Şekil 31. Elek fraksiyonlarının mikroskop görüntüleri; (a) -3,35 +2,36 mm, (b) -2+1,4 mm, (c) -1,4+1 mm, (d) -0,85+0,5 mm, (e) -0,5+0,212 mm, (f) -0,212+0,075 mm.

Kurşun ve kalayın, alaşım halinde (lehim, PbSn) ve genellikle metaller/alaşımalar (Cu, CuZn ve demir alaşımları) ile bağlı olduğu görülmüştür (Şekil 32b-c ve e-g). Metalik halde kurşun ve kalay taneleri de tespit edilmiştir (Şekil gösterilmedi). Demir, farklı alaşımlar (FeNiCo/FeCr/FeCo/FeNi) halinde, serbest veya Sn/PbSn ile bağlı olarak gözlenmiştir (Şekil 32b-c). Şekil 32c ve Şekil 32h'de gözlenen Si, Si-Al veya Si-Al-Ca tanelerinin temel kaynağının ABDK'ların gövdesinde kullanılan ve yapısında  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO vd. bileşikler bulunduran cam elyafı (fiberglas) (Hino vd., 2009) olduğu tahmin edilmektedir. Atıklardaki farklı metallerin (Cu, Fe, Au vd.) serbestleşme boyutu, ağır ortam testleri (Bölüm 2.4.1) kapsamında değerlendirilmiştir.

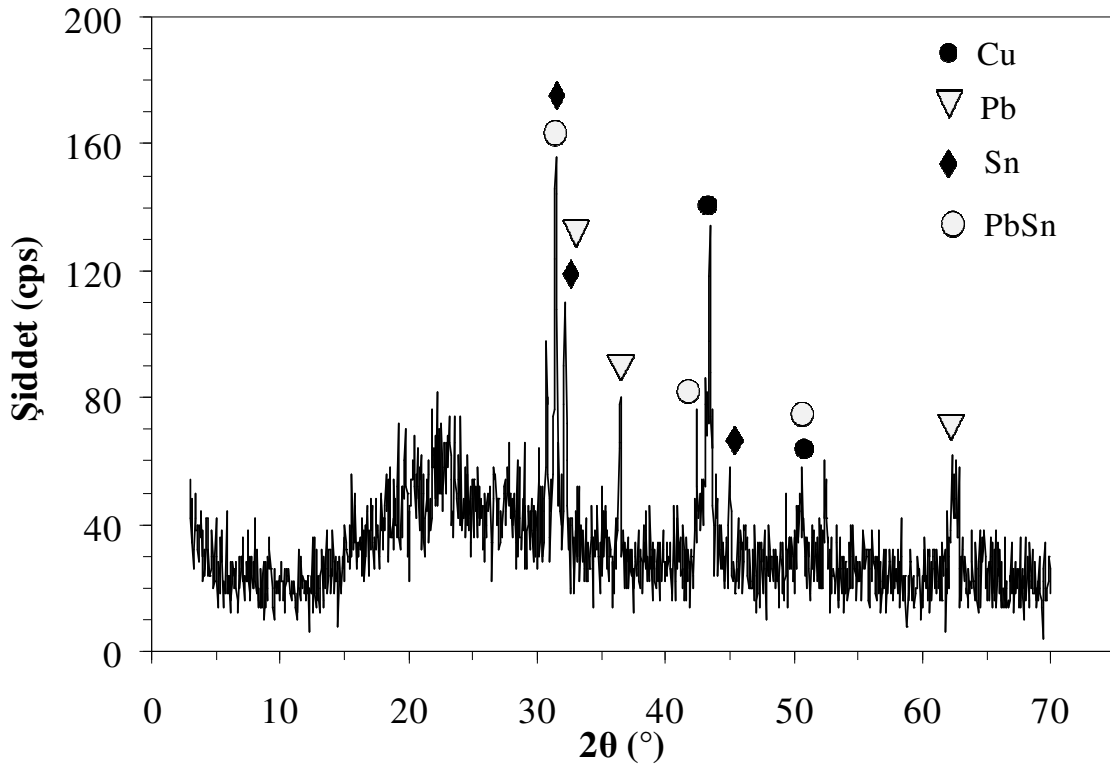


Şekil 32. Elek fraksiyonlarının SEM görüntüleri; (a-b) -3,35 +2 mm, (c) -2 +1mm, (d-e) -1 +0,5 mm, (f-g) -0,5 +0,106 mm, (h) -0,106 mm.

Şekil 32'nin devamı



Atık malzeme, X-ışını difraktometre (XRD) analizi için ultra-santrifüjlü değirmen (RETSCH ZM 200) yardımı ile  $-80 \mu\text{m}$  tane boyutuna öğütülmüştür. XRD analizleri Rikagu D/max-IIIC X-ışınları difraktometresi (K.T.Ü. Fizik Böl.) kullanılarak yapılmıştır. Analizler, Cu- $K_{\alpha 1}$  radyasyonu ( $\lambda=1,54059 \text{ \AA}$ ) kullanılarak 30 mA akım ve 40 kV gerilim altında, tarama işlemi  $2\theta$  için  $5-80^\circ$  aralığında ve  $6^\circ/\text{dk}$  tarama hızında ( $0,005^\circ$  aralık) gerçekleştirilmiştir. XRD analizi sonuçlarında, malzemede metalik Cu, Pb, Sn ve PbSn alaşımı (lehim) belirlenmiştir (Şekil 33).



Şekil 33. Atık devre kartlarının X-ışını difraksiyon profili

### 2.2.1. Çevresel Karakterizasyon

Atıkların çevresel açıdan karakterizasyonu için TCLP (*Toxic Characteristic Leaching Procedure*), SPLP (*Synthetic Precipitation Leaching Procedure*) ve DIN 38414-S4/EN 12457-2 testleri uygulanmıştır. USEPA (Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı) tarafından geliştirilen TCLP, AEEE dahil olmak üzere birçok atık malzemenin farklı metallere kaynaklanan çevresel etkilerini belirlemek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu test, katı atıkların "zararlı atık" sınıfına ait olup olmadığını belirlemek için tercih edilmektedir (Townsend, 2002). SPLP (USEPA testi) ve DIN 38414-S4 (*Determination of Leachability by Water*) sırasıyla asidik yağmur suyu ve su etkisi altında atıklardan zararlı bileşenlerin salınımını öngören testlerdir (Townsend, 2002; EC, 2003c; Townsend vd., 2003). DIN 38414-S4 testi ile Avrupa Birliği tarafından standart kabul edilen EN 12457-2 (*European Standard Leaching Test*) testinde ekstraksiyon çözeltisi olarak saf su kullanılmaktadır. Uygulama tane boyutu, DIN 38414-S4 testi için -10 mm iken EN 12457-2 testi için -4 mm'dir. Bu çalışmada, atık malzemenin tane boyutu -3,35 mm olduğundan dolayı her iki test de uygulanmış olmaktadır. Veriler değerlendirilirken,

EN 12457-2 testi için verilen sınır değerler göz önüne alınmıştır. Uygulanan testler ve koşulları Tablo 20'de sunulmuştur. Analizler, K.T.Ü. Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde bulunan indüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES, Spectro Genesis) ile yapılmıştır.

Tablo 20. Uygulanan çevresel karakterizasyon testleri ve koşulları

Yöntem	Ekstraksiyon çözeltisi	pH	Tane boyutu (mm)	Sıvı:Kati oranı
TCLP	Asetik asit/Sodyum hidroksit	4,93 ±0,05	<9,5 mm	20:1
SPLP	Sülfürik ve nitrik asit	4,20 ±0,05	<9,5 mm	20:1
DIN 38414-S4	Saf su	~ 7,0	<10 mm	10:1
EN 12457-2	Saf su	~ 7,0	<4 mm	10:1

### 2.2.2. TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) Testi

TCLP testi -9,5 mm boyutlu malzemelere uygulanır. Bu çalışmada, boyut küçültme işlemine tabi tutulmuş ABDK'lar (-3,35 mm) doğrudan TCLP testlerinde kullanılmıştır. Bu testlerde kullanılacak ekstraksiyon çözeltisi (extraction fluid) standart prosedüre uygun olarak hazırlanmıştır (USEPA, 1997). Testlerde, ekstraksiyon çözeltisi-1 (1 litrede 5,7 mL asetik asit ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$ ) ve 64,3 mL 1 N NaOH; pH 4,93±0,05) kullanılmıştır. Sıvı:kati oranı 20:1 olacak şekilde katı malzeme (10 g) ve ekstraksiyon çözeltisi-1 (200 mL) polipropilen (PP) kapaklı şişelere ilave edilmiştir. Şişelerin kapakları sıkıca kapatıldıktan sonra şişeler 30 dev/dk hızda 18 saat süreyle karıştırmaya tabi tutulmuştur (Şekil 34). Karıştırma süresi sonunda, sıvı kısım filtrasyon (0,8 µm selülöz nitrat filtre, Sartorius) ile ayrılmıştır. Berrak çözülden 50 mL alınmış ve 1 N  $\text{HNO}_3$  ilave edilerek <pH 2'ye ayarlanmıştır. Çözülden metal analizleri yapıncaya kadar örnekler buzdolabında (4°C) saklanmıştır. Testler iki tekrarlı yapılmış olup sonuçların ortalaması sunulmuştur.





Şekil 34. Çevresel karakterizasyon testlerinde kullanılan deney düzeneği ve polipropilen şişeler (solda küçük resim)

### 2.2.3. SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) Testi

SPLP testinde kullanılacak ekstraksiyon çözeltisi, ağırlıkça 60:40 oranında  $H_2SO_4:HNO_3$  karışımının saf suya pH  $4,20\pm 0,05$  olacak şekilde ilave edilmesiyle hazırlanmıştır (USEPA, 1997). SPLP testlerinde, TCLP testlerinde verilen prosedür (Bölüm 2.2.2) uygulanmıştır. SPLP testi sonuçları, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde (Resmi Gazete, 2004) belirtilen su kalite sınıflarına göre değerlendirilmiştir.

### 2.2.4. EN 12457-2 (European Standard Leaching Test) testi

Ekstraksiyon çözeltisi olarak saf su kullanılmış ve sıvı:kıta oranı 10:1 olacak şekilde ayarlanmıştır. Diğer testlerde kullanılan düzenek (Şekil 34) kullanılmış, polipropilen (PP) şişeler (iki tekrarlı) 30 dev/dk hızda 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra uygulanan prosedür TCLP testi ile aynıdır. Sonuçlar, EN 12457-2 sınır değerlerine göre değerlendirilmiştir (EC, 2003c).

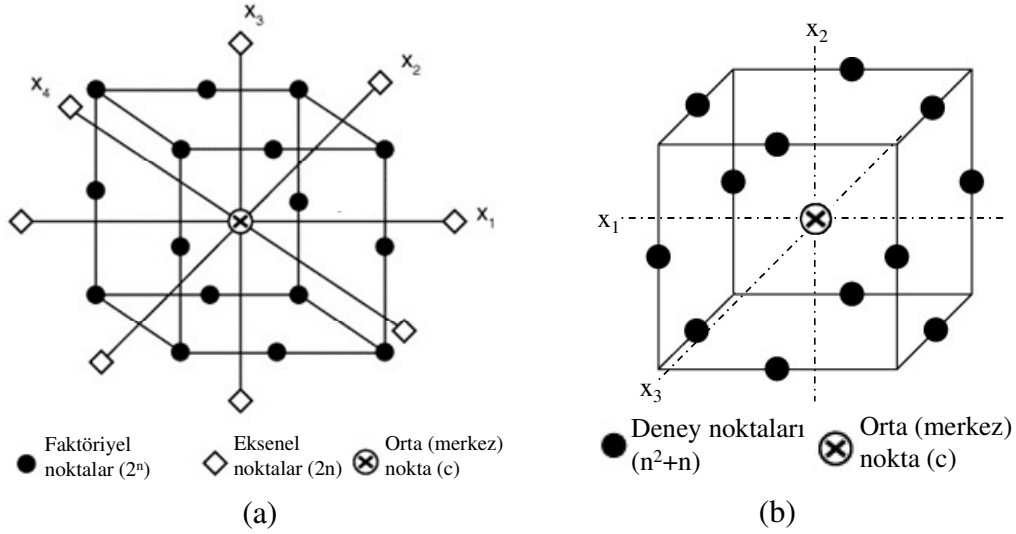
## 2.3. Fiziksel Ayırma ve Liç Deneylerinin Tasarımı

Deney tasarımı yöntemleri, sonuç/tepki (bağımlı değişken) ve bu sonucu etkileyen birden çok parametre (bağımsız değişken) arasındaki ilişkinin belirlenmesi amacıyla kullanılır. Bu tez kapsamındaki deneysel çalışmaların tasarımında, matematiksel ve istatistiksel tekniklerin kullanıldığı tepki yüzey yöntemlerinden (response surface

methodology, RSM) faydalanılmıştır. Bu yöntemler kullanılarak, deney sonucuna etki eden parametrelerin etkileri ve parametreler arasındaki etkileşimler belirlenebilir. Her seferinde tek bir parametrenin etkisinin araştırıldığı (klasik düzen) çalışmalara kıyasla, deney tasarımı ile daha ayrıntılı bilgiye (parametrelerin birbirileri ile ve sonuca olan etkileri bakımından) daha az deney sayısı ile ulaşmak mümkündür. Deney tasarımı yöntemleri, uygun deney sayısı ile parametrelerin sonuç üzerindeki etkilerinin istatistiksel olarak öneminin belirlenmesine ve deneysel sonuçlar için bir matematiksel model oluşturulmasına olanak sağlamaktadır (Montgomery, 2001; Mathews, 2005).

Bu çalışma kapsamında uygulanan fiziksel ayırma ve kimyasal liç testlerinde, tepki yüzey yöntemlerinden merkezi bileşik (Central Composite Design, CCD) veya Box-Behnken (BBD) deney tasarımları kullanılmıştır. Tasarımların oluşturulmasında ve elde edilen verilerin değerlendirilmesinde Minitab (2004) ve Design-Expert (2010) yazılımları kullanılmıştır. Tüm deney tasarımı sonuçları kodlu seviyelere göre değerlendirilmiştir.

Merkezi bileşik tasarım (MBT), iki seviyeli tam faktöriyel deney ( $2^n$  tane), aksenal ( $2n$  tane) ve merkez noktadaki ( $c$  tane) deneylerden oluşmaktadır. Seçilen parametre sayısına ( $n$ ) göre toplam deney sayısı ( $N$ ):  $N=2^n+2n+c$  ile hesaplanır. Tam faktöriyel deneylerinin kodlu seviyeleri  $-1$  ve  $+1$ , aksenal noktaların seviyeleri  $-\alpha$  veya  $+\alpha$ , ve orta (merkez) noktanın  $0$  (sıfır)'dır (Montgomery, 2001; Mathews, 2005). Deneysel hatayı belirleyebilmek için orta noktadaki koşullarda, genellikle 3-6 adet tekrar deneyleri yapılır. Eğer, aksenal noktalar, bu tez çalışmasında olduğu gibi,  $\alpha = 2^{n/4}$  eşitliğine göre hesaplanırsa tasarım "döndürülebilir (rotatable)" olarak adlandırılır. Bu tür MBT'lerde, herhangi bir parametre seviyesi için hesaplanan sonucun varyansı, sadece o parametrenin merkez noktadan uzaklığına bağlıdır yani her noktada kestirim (prediction) varyansı aynıdır (Montgomery, 2001; Lazic, 2004). Şekil 35'de Merkezi bileşik ve Box-Behnken tasarımlarındaki deney noktaları, üç boyutlu küp üzerinde gösterilmiştir. MBT için kodlu seviyelere karşılık gelen gerçek değerlerin hesaplanması Tablo 21'de görülmektedir.



Şekil 35. (a) Merkezi bileşik (4 parametrelili) ve (b) Box-Behnken (3 parametrelili) tasarımlarına ait deney noktaları (Obeng vd., 2005'den uyarlanarak).

Tablo 21. Merkezi bileşik tasarımda parametrelerin kodlu ve gerçek değerleri arasındaki ilişki ( $X_{maks}$  en büyük,  $X_{min}$  en küçük x değeri)

Kod	Parametrenin gerçek değeri	
$-\alpha^*$	En düşük	$X_{min}$
-1	Düşük	$[(X_{maks}+X_{min})/2]-[(X_{maks}-X_{min})/2\alpha]$
0	Orta	$(X_{maks}+X_{min})/2$
+1	Yüksek	$[(X_{maks}+X_{min})/2]+[(X_{maks}-X_{min})/2\alpha]$
$+\alpha^*$	En yüksek	$X_{maks}$

\*  $\alpha = 2^{n/4}$  (n: parametre sayısı).

Box-Behnken tasarımında toplam deney sayısı (N):  $N=n^2+n+c$  ile hesaplanır. Parametre seviyeleri üç eşit aralıklı seviyeden (kodlu değerler: düşük (-1), orta (0), yüksek (+1)) oluşmaktadır (Montgomery, 2001; Mathews, 2005). Kodlu ve gerçek değerler arasındaki ilişki Tablo 22'de sunulmuştur.

Tablo 22. Box-Behnken tasarımında parametrelerin kodlu ve gerçek değerleri arasındaki ilişki ( $X_{maks}$  en büyük,  $X_{min}$  en küçük x değeri)

Kod	Parametrenin gerçek değeri	
-1	Düşük	$X_{min}$
0	Orta	$(X_{maks}+ X_{min})/2$
+1	Yüksek	$X_{maks}$

Deney tasarımında (MBT veya Box-Behnken) herhangi bir kodlu değere karşılık gelen gerçek değeri bulmak için aşağıdaki eşitlik kullanılır (Lazic, 2004) :

$$X_{\text{kodlu}} = \left( \frac{X_{\text{gerçek}} - X_{\text{orta}}}{X_{\text{orta}} - X_{\text{düşük}}} \right) \quad (2.1)$$

Burada:  $x_{\text{kodlu}}$ : kodlu değer ( $-\alpha$ ,  $-1$ ,  $0$  gibi);  $X_{\text{gerçek}}$ ,  $X_{\text{orta}}$  ve  $X_{\text{düşük}}$  sırasıyla kodlu değere karşılık gelen gerçek değer, orta seviyedeki (0) gerçek değer ve düşük seviyedeki ( $-1$ ) gerçek değer'dir.

Tepki yüzey tasarımları kullanılarak elde edilen deney sonuçları, ikinci dereceden matematiksel model ile ifade edilebilir (2.2). Merkezi bileşik tasarımda, regresyon katsayılarının ( $b_0$ ,  $b_i$ ,  $b_{ij}$ ,  $b_{ii}$ ) hesaplanması için gerekli formüller aşağıda sunulmuştur (2.2-2.6):

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (2.2)$$

$$b_0 = a_1 \sum_1^N y_i - a_2 \sum_1^k \sum_1^N x_i^2 y_i \quad (2.3)$$

$$b_i = a_3 \sum_1^N x_i y_i \quad (2.4)$$

$$b_{ij} = a_4 \sum_1^{N-c} x_i x_j y_i \quad (2.5)$$

$$b_{ii} = a_5 \sum_1^N x_i^2 y_i + a_6 \sum_1^n \sum_1^N x_i^2 y_i - a_7 \sum_1^N y_i \quad (2.6)$$

Burada;  $Y$ : Hesaplanan sonuç;  $y_i$ : Deneylein gerçek sonuçları;  $b_0$ : model sabiti;  $x_i$ : bağımsız değişkenlerin (parametrelerin) sembolleri;  $b_i$ : doğrusal (lineer) katsayılar;  $b_{ij}$ : etkileşim katsayıları ve  $b_{ii}$ : ikinci dereceden (kuadratik) katsayılar'dır ( $a_1, \dots, a_7$  katsayıları için bkz. Ek Tablo 1). Regresyon katsayılarının pozitif veya negatif olması, parametre etkilerinin sonuç üzerine hangi yönde (pozitif veya negatif) etki yaptığına işaret eder. Eğer, herhangi iki parametre arasında etkileşim ( $b_{ij}$ ) var ise, bu durum, söz konusu iki parametrenin ( $x_1$  ve  $x_2$ ,  $x_1$  ve  $x_3$  gibi) eşzamanlı olarak birinin yüksek, diğerinin ise düşük seviyede bulunması (düşük-yüksek veya yüksek-düşük) ile ikisinin de aynı seviyede bulunması (düşük-düşük veya yüksek-yüksek) arasında sonuca etkileri bakımından zıtlık

olduğunu gösterir (Montgomery, 2001; Mathews, 2005). Etkileşimlerin, istatistiksel yazılımlar yardımı ile elde edilen üç boyutlu (3D) yüzey grafikleri detaylı değerlendirmeler yapılmasını sağlamaktadır. Bu tez kapsamında sunulan yüzey grafiklerinde, grafikte bulunmayan diğer parametreler orta seviyelerinde bulunmaktadır.

Matematiksel modelin kurulmasından sonra, modelin ve terimlerin istatistiksel değerlendirmesi, varyans analizi (ANOVA) yardımıyla yapılmıştır. Matematiksel bir model için ANOVA tablosunun hazırlanışı Tablo 23'de gösterilmiştir. ANOVA tablosundaki kareler toplamları ( $SS_R$  ve  $SS_T$ ) kullanılarak modelin determinasyon katsayısı ( $R^2$ ) belirlenir. Determinasyon katsayısı ( $R^2$ ), modelin, değişimleri (varyansı) açıklayabilme gücünü ifade eder. Modelin ve terimlerin anlamlılık testi için ANOVA tablosundaki F (Fisher) veya P (olasılık) değerleri kullanılır (Montgomery, 2001; Mathews, 2005). Eğer, F-testi uygulanırsa, ANOVA tablosunda, bir terimin (model veya parametreler) katsayısına ait hesaplanan F değeri ( $F_{hesap}$ ), seçilen anlamlılık seviyesi ( $\alpha$ ) için bulunan  $F_{tablo}$  değerinden büyük ise ( $F_{hesap} > F_{tablo}$ ) sıfır hipotezi ( $H_0$ ) reddedilir, diğer bir ifadeyle, o katsayının ait olduğu terim, istatistiksel olarak anlamlı (önemli) kabul edilir. İstatistiksel anlamlılık testi için P değeri de kullanılabilir. P değeri, sıfır hipotezinin ( $H_0$ ) doğru olduğu varsayımı altında, en az, deney sonucunda elde edilen test istatistiği kadar büyük bir test istatistiği elde etme olasılığıdır. Eğer, bir terimin katsayısına ait P değeri (örneğin  $P=0,01$ ), istatistiksel test için belirlen anlamlılık seviyesinden (örneğin, %95 güven aralığına karşılık gelen  $\alpha=0,05$  seçilmiş olsun) düşük ise (yani  $P=0,01 < \alpha=0,05$ ) sıfır hipotezi ( $H_0$ ) reddedilerek, test edilen katsayının ve dolayısıyla terimin anlamlılığı belirlenmiş olur (Montgomery, 2001; Lazic, 2004; Mathews, 2005).

Tablo 23. Matematiksel bir modelin varyans analizi (ANOVA)

Değişimin kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama Kareler	F Testi
<b>Regresyon (model) <sup>a</sup></b>	$SS_R = \sum (y_i')^2 - \frac{(\sum y_i')^2}{n}$	n	$MS_R = \frac{SS_R}{n}$	$F_{hesap} = \frac{MS_R}{MS_D}$
<b>Hata</b>	$SS_D = SS_T + SS_R$	$N-n-1$ <sup>b</sup>	$MS_D = \frac{SS_D}{N-n-1}$	
<b>TOPLAM</b>	$SS_T = \sum Y_i^2 - \frac{(\sum Y_i)^2}{N}$	$N-1$		

<sup>a</sup> Determinasyon katsayısı:  $R^2 = SS_R / SS_T$  ( $0 \leq R^2 \leq 1$ )

<sup>b</sup> n: bağımsız değişken (parametre) sayısı; N: veri (deney) sayısı

## 2.4. Fiziksel Ayırma Testleri

ABDK'lar (-3,35 mm), manyetik ve elektrostatik ayırma testlerinde kullanılmak üzere -1 mm tane boyutuna öğütülmüştür. Öğütme işlemleri K.T.Ü. Orman Endüstri Mühendisliği Laboratuvarlarında bulunan kesici-öğütücü ekipman (Thomas-Wiley Laboratory Mill Model 4) ile gerçekleştirilmiştir. Öğütülmüş malzeme kuru eleme ile beş ayrı tane boyut fraksiyonuna ayrılmıştır. Tablo 24'de atıkların boyut dağılımı ve Tablo 25'de bu boyut aralıklarının metal içerikleri sunulmuştur.

Tablo 24. Boyutu küçültülmüş ABDK'ların (-1 mm) tane boyut dağılımı

Tane boyutu ( $\mu\text{m}$ )		Ağırlık (%)	Birikimli Elek altı, $\Sigma\text{EA}$ (%)
-1000	+710	5,98	100
-710	+500	25,0	94,0
-500	+300	26,3	69,1
-300	+106	17,6	42,8
	-106	25,2	25,2
<b>TOPLAM</b>		100	

Tablo 25. Atık baskılı devre kartlarının tane boyut aralıklarına göre metal içerikleri

Tane boyutu ( $\mu\text{m}$ )	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Co Au Ag Pd			
						ppm			
-1000 +710	20,0	2,96	0,71	0,93	2,43	71	74	147	9,1
-710 +500	19,5	2,40	0,52	1,59	3,54	94	87	271	47
-500 +300	20,7	1,64	0,57	3,59	6,39	105	99	812	120
-300 +106	13,8	1,10	0,30	3,80	6,10	34	99	1149	149
-106	7,56	1,72	0,32	1,90	3,42	36	272	929	107

### 2.4.1. Ağır Ortam Testleri

Bu testlerde, -3,35 mm tane boyutlu atık malzemenin boyut fraksiyonları (Tablo 18) ayrı ayrı ağır ortam testlerine tabi tutulmak suretiyle metal ve metal dışı kısımların ayrılabilirliği araştırılmıştır. Ayrıca, yüzen/batan fraksiyonların kimyasal karakterizasyonu ile ABDK'lardaki metallerin serbestleşme boyutunun belirlenmesi hedeflenmiştir. AEEE'de bulunan metal dışı kısımlar, farklı yoğunluğa sahip plastik malzemeler

içermektedir. Literatürde, cam elyafıyla güçlendirilmiş (fiberglass reinforced) plastiklerin en yüksek yoğunluğa (1,8-2 g/cm<sup>3</sup>) sahip olduğu bildirilmiştir (Tablo 11). Zhang ve Forsberg (1997), atık PC ve ABDK'lara yüzdürme-batırma testi (ortam yoğunluğu: 1-2,97 g/cm<sup>3</sup>) uygulayarak her iki atık türü için, <2 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğunda yüzen fraksiyonun büyük kısmının plastiklerden (malzemenin ≈%50'si) oluştuğunu belirtmiştir. Bu tez kapsamında yapılan ağır ortam testlerinde, metal ve metal dışı kısımların ayrılması için ayırma yoğunluğu 2,2 g/cm<sup>3</sup> olarak seçilmiştir. İstenen yoğunluktaki (2,2 g/cm<sup>3</sup>) ağır ortam, bromoform (CHBr<sub>3</sub>: 2,89 g/cm<sup>3</sup>) ve karbon tetraklorür (CCl<sub>4</sub>: 1,59 g/cm<sup>3</sup>) kullanılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hazırlanmıştır (Mills, 1985):

$$d_1 V_1 + d_2 V_2 = d_3 (V_1 + V_2) \quad (2.7)$$

Burada; **d<sub>1</sub>**, **d<sub>2</sub>** ve **d<sub>3</sub>**, sırasıyla broform (CHBr<sub>3</sub>), karbon tetraklorür (CCl<sub>4</sub>) ve istenen ağır ortamın yoğunlukları (g/cm<sup>3</sup>); **V<sub>1</sub>** ve **V<sub>2</sub>**, sırasıyla broform ve karbon tetraklorürün hacimleri (cm<sup>3</sup> veya mL)'dir.

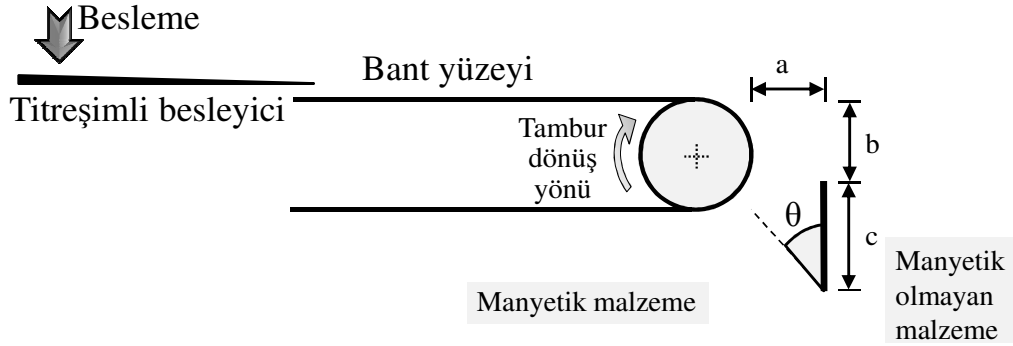
Hazırlanan ağır ortam (2,2 g/cm<sup>3</sup>), kalibreli bir balon jöjeye (50 mL) eklendikten sonra tartılmış ve yoğunluğu kontrol edildikten sonra kullanılmıştır. Ayırma sonucu elde edilen yüzen ve batan fraksiyonlar etüvde (105°C) 3 saat kurutulduktan sonra tartılmıştır. Her fraksiyona ait yüzen ve batan ürünlerin toplam metal ve bakır (Cu) başta olmak üzere bazı metallerin (Fe, Zn, Co, Ni, Pb, Au ve Ag) içerikleri belirlenerek serbestleşme boyutları değerlendirilmiştir (Bölüm 2.6.1). Her boyut fraksiyonuna ait yüzen ve batan malzemelerin görüntülenmesinde stereomikroskop (Leica MZ16) kullanılmıştır.

#### 2.4.2. Manyetik Ayırma Testleri

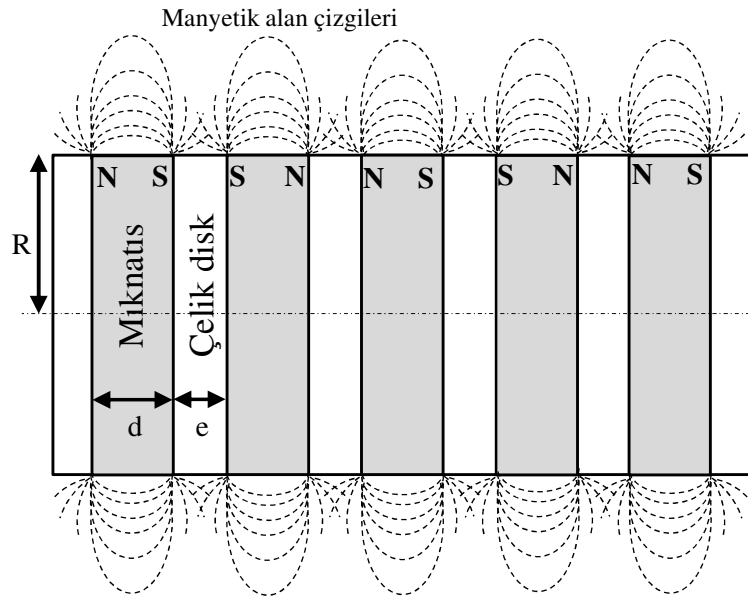
Manyetik ayırma testleri, -1 mm tane boyutlu malzemeler ile gerçekleştirilmiştir. Manyetik ayırma testleri, sabit mıknatıslı rulo tipi bir kuru manyetik ayırıcıda (Aksa Magnet) gerçekleştirilmiştir. Manyetik ayırıcının gerçek ve şematik görünümü Şekil 36'da gösterilmiştir. Manyetik alanı sağlayan rulo, aralıklı yerleştirilmiş bir seri nadir toprak elementleri (NTE) alaşımli mıknatıs ve çelik disklerden oluşmaktadır. Mıknatıslar Neodmiyum-Demir-Bor (Nd-Fe-B) alaşımli'dir. Rulo ve mıknatısların tasarımı Şekil 36'da görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 36. (a-b) Manyetik ayırma testlerinde kullanılan rulo tipi kuru manyetik ayırıcı ( $a=4$  cm,  $b=7,5$  cm,  $c=10$  cm) ve (c) Sabit mıknatıs boyutları ( $R=4,985$  cm,  $d=3,5$  mm  $e=2,25$  mm)



Deneilerin tasarımında merkezi bileşik tasarım (MBT) uygulanmıştır. Deneilerde üç parametrenin (bant hızı, ayırma bıçak açısı ve tane boyutu) ayırma işlemine etkisi beş seviyede araştırılmıştır (Tablo 26).

Tablo 26. Manyetik ayırma testlerinde (-1 mm) araştırılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler	Seviyeler				
	En düşük	Düşük	Orta	Yüksek	En yüksek
	-1,682	-1	0	+1	+1,682
x <sub>1</sub> Bant hızı (m/dk)	36	43	54	65	72
x <sub>2</sub> Bıçak açısı (θ, °)	8	11,4	16,5	21,6	25
x <sub>3</sub> Tane boyutu (µm)	-106	-300+106	-500+300	-710+500	-1000+710

Tablo 27. Manyetik ayırma testlerinde (-1 mm) uygulanan deneysel tasarım

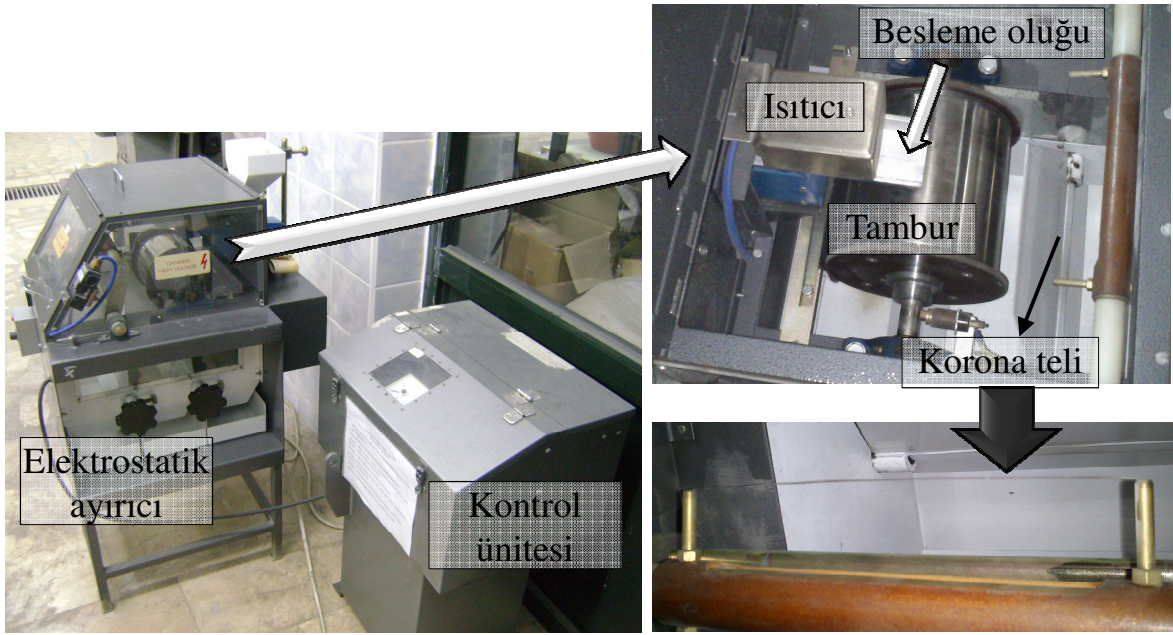
Deney No	Bant hızı (m/dk)	Ayırıcı bıçak açısı (θ, °)	Tane boyutu (µm)
1	-1 (43)	-1 (11,4)	-1 (-300 +106)
2	+1 (65)	-1 (11,4)	-1 (-300 +106)
3	-1 (43)	+1 (21,6)	-1 (-300 +106)
4	+1 (65)	+1 (21,6)	-1 (-300 +106)
5	-1 (43)	-1 (11,4)	+1 (-710 +500)
6	+1 (65)	-1 (11,4)	+1 (-710 +500)
7	-1 (43)	+1 (21,6)	+1 (-710 +500)
8	+1 (65)	+1 (21,6)	+1 (-710 +500)
9	-1,682 (36)	0 (16,5)	0 (-500 +300)
10	+1,682 (72)	0 (16,5)	0 (-500 +300)
11	0 (54)	-1,682 (8)	0 (-500 +300)
12	0 (54)	+1,682 (25)	0 (-500 +300)
13	0 (54)	0 (16,5)	-1,682 (-106)
14	0 (54)	0 (16,5)	+1,682 (-1000 +710)
15-20	0 (54)	0 (16,5)	0 (-500 +300)

Tablo 26 ve Tablo 27’de, manyetik ayırma testlerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri sunulmuştur. Bu tasarımda, 15-20 nolu deneyler (6 tane) orta seviyelerde yapılan deneylerdir. Deneyler sırasında bant hızı, bir takometre yardımıyla sürekli ölçülerek kontrol edilmiştir. Bu testler, 1860 Gauss (0,186 Tesla) manyetik alanda

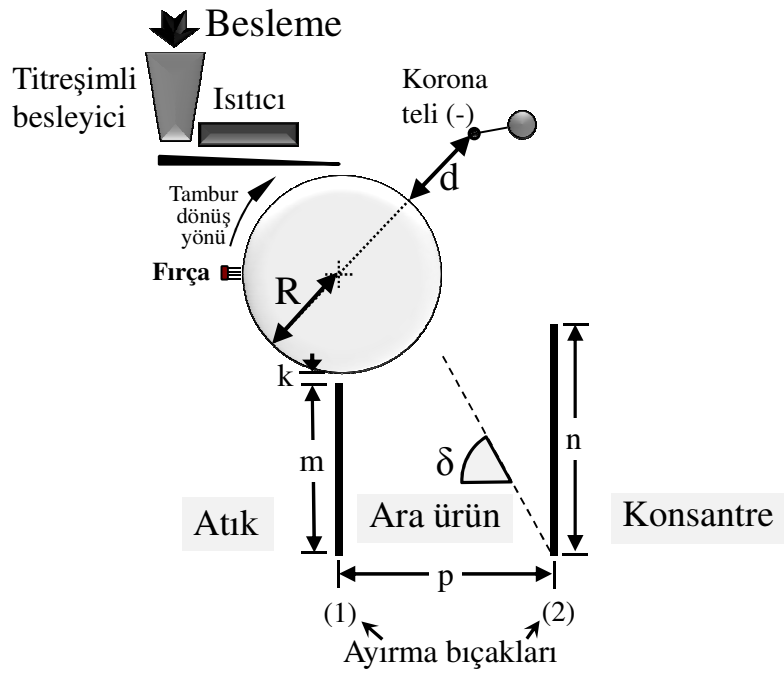
gerçekleştirilmiştir. Manyetik ayırıcıya ~100 g malzeme beslenmiştir. Ayırma işlemi üç kademeli olarak gerçekleştirilmiş; birinci aşamada elde edilen manyetik ürün iki kez temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen manyetik ve manyetik olmayan ürünlerden örnekler alınarak bazı ferromanyetik (Fe, Ni, Co), paramanyetik (Sn) ve diyamanyetik metallerin (Cu ve Au) içerikleri belirlenmiştir. Pb, daha çok Sn ile alaşım halinde (PbSn, lehim) bulunduğu için, Cu ve Au ise metal kayıplarını değerlendirmek amacı ile izlenmiştir. Konsantre ve atıkların metal içerikleri yaş kimyasal analiz ile belirlenmiştir (Bölüm 2.6.1).

### 2.4.3. Elektrostatik Ayırma Testleri

Bu testlerde, -1 mm tane boyutlu ABDK'lar kullanılmıştır. Metal ve metal dışı kısımların ayrılması hedeflenmiştir. Deneylede gaz iyonları bombardımanı prensibine göre çalışan bir elektrostatik ayırıcı (Boxmag Rapid HT 150) kullanılmıştır (Şekil 37). Deneylelerin tasarımında, merkezi bileşik tasarım (MBT) uygulanmıştır. Deneylelerde dört parametrenin (voltaj, tambur hızı, ayırma bıçak açısı ve tane boyutu) metal kazanımına etkileri araştırılmıştır. Tablo 28 ve Tablo 29'da araştırılan parametreler ve seviyeleri ile uygulanan deney tasarımı sunulmuştur. Deneyleler oda sıcaklığında ( $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ ) yapılmıştır. Ayırma sırasında besleme oluğunun üstünde bulunan ısıtıcı açık tutulmuştur. Kullanılan ayırıcı ekipmanda tel korona elektrodu mevcuttur. Korona telinin tambura olan mesafesi, ön testlerden sonra, telden tambura ve malzemeye doğru yük atlamasının olmayacağı duruma göre ayarlanarak ( $d=8$  cm, Şekil 37) tüm deneylelerde sabit tutulmuştur. Tüm deneylelerde 1 no'lu ayırıcı bıçak dik konumda ( $90^{\circ}$ ) sabit tutulmuş, sadece 2 no'lu bıçak açısının etkisi araştırılmıştır (Şekil 37). Toplam 31 test gerçekleştirilmiş olup yedi adet deney (25-31 nolu deneyleler) orta noktada yapılan tekrar deneyleleridir. Testlerde ~100 g malzeme beslenmiştir. Yapılan ön testlerden elde edilen sonuçlar değerlendirilerek, metal kayıplarını azaltmak amacıyla ara ürün (dolayısıyla temiz atık) alınması öngörülmüştür. Ürünlerin (konsantre, ara ürün ve atık) metal ve metal dışı malzeme içerikleri yaş kimyasal analiz ile belirlenmiştir (Bölüm 2.6.1). Testlerde bakır ve değerli metaller (Au, Ag ve Pd) takip edilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 37. (a) Elektrostatik ayırma testlerinde kullanılan ekipman (Boxmag Rapid HT 150) ve (b) Ayırıcı ekipmanın boyutları ( $R=15,5$  cm,  $d=8$  cm,  $k=0,3$  cm,  $m=14$  cm,  $n=17,5$  cm,  $p=18,5$  cm,  $\delta$ : Ayırma bıçağının açısı)

Tablo 28. Elektrostatik ayırma testlerinde (-1 mm) araştırılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler	Seviyeler				
	En düşük	Düşük	Orta	Yüksek	En yüksek
	-2	-1	0	+1	+2
x <sub>1</sub> Voltaj (kV)	19	22,5	26	29,5	33
x <sub>2</sub> Tambur hızı(dev/dk)	120	170	220	270	320
x <sub>3</sub> Bıçak açısı ( $\delta$ , °)	60	62,5	65	67,5	70
x <sub>4</sub> Tane boyutu ( $\mu\text{m}$ )	-106	-300+106	-500+300	-710+500	-1000+710

Tablo 29. Elektrostatik ayırma testlerinde (-1 mm) uygulanan deneysel tasarım

Deney No	Voltaj (kV)	Tambur hızı (dev/dk)	Ayırıcı bıçak açısı ( $\delta$ , °)	Tane boyutu ( $\mu\text{m}$ )
1	-1 (22,5)	-1 (170)	-1 (62,5)	-1 (-300 +106)
2	+1 (29,5)	-1 (170)	-1 (62,5)	-1 (-300 +106)
3	-1 (22,5)	+1 (270)	-1 (62,5)	-1 (-300 +106)
4	+1 (29,5)	+1 (270)	-1 (62,5)	-1 (-300 +106)
5	-1 (22,5)	-1 (170)	+1 (67,5)	-1 (-300 +106)
6	+1 (29,5)	-1 (170)	+1 (67,5)	-1 (-300 +106)
7	-1 (22,5)	+1 (270)	+1 (67,5)	-1 (-300 +106)
8	+1 (29,5)	+1 (270)	+1 (67,5)	-1 (-300 +106)
9	-1 (22,5)	-1 (170)	-1 (62,5)	+1 (-710 +500)
10	+1 (29,5)	-1 (170)	-1 (62,5)	+1 (-710 +500)
11	-1 (22,5)	+1 (270)	-1 (62,5)	+1 (-710 +500)
12	+1 (29,5)	+1 (270)	-1 (62,5)	+1 (-710 +500)
13	-1 (22,5)	-1 (170)	+1 (67,5)	+1 (-710 +500)
14	+1 (29,5)	-1 (170)	+1 (67,5)	+1 (-710 +500)
15	-1 (22,5)	+1 (270)	+1 (67,5)	+1 (-710 +500)
16	+1 (29,5)	+1 (270)	+1 (67,5)	+1 (-710 +500)
17	-2 (19)	0 (220)	0 (65)	0 (-500 +300)
18	+2 (33)	0 (220)	0 (65)	0 (-500 +300)
19	0 (26)	-2 (120)	0 (65)	0 (-500 +300)
20	0 (26)	+2 (320)	0 (65)	0 (-500 +300)
21	0 (26)	0 (220)	-2 (60)	0 (-500 +300)
22	0 (26)	0 (220)	+2 (70)	0 (-500 +300)
23	0 (26)	0 (220)	0 (65)	-2 (-106)
24	0 (26)	0 (220)	0 (65)	+2 (-1000 +710)
25-31	0 (26)	0 (220)	0 (65)	0 (-500 +300)

## 2.5. Liç Testleri

Boyutu küçültülmüş (-1 mm) atık malzeme, kimyasal liç testleri için ultra-santrifüjlü değirmen (RETSCH ZM 200) kullanılarak -250 µm tane boyutuna öğütülmüştür. Tüm liç deneyleri, beş adet ceketli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktörlerin her biri 750 mL nominal kapasiteli olup, iç çeperinde konkav akış kırıncılar (girdap önleyiciler) bulunmaktadır. Liç deneylerinde kullanılan reaktörün tasarım parametreleri ve boyutları Şekil 38'de gösterilmiştir. Sıcaklık kontrolü ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ), ısıtma/soğutma özellikli sirkülatör (su kapasitesi 6 L, Polyscience) yardımıyla suyun, reaktörlerin ceket kısmından devir-daim ettirilmesiyle sağlanmıştır. Deneyler sırasında reaktörlerin ağızları buharlaşma kayıplarını engellemek amacıyla pleksi-cam kapaklar kullanılarak kapalı tutulmuştur. Karıştırma işleminde, dijital hız göstergeli mekanik karıştırıcılar (IKA veya DAIHAN) ve paslanmaz çelikten imal edilmiş,  $45^\circ$  eğimli 4 kanattan oluşan eğik kanatlı pervaneler (pitched blade) kullanılmıştır. Pervaneler, deneylerde kullanılmadan önce teflon (PTFE) ile kaplanmıştır. Karıştırma yönü saat yönünde (sağa) olup, pervaneler pulpü aşağı doğru pompalamaktadır. Karıştırma hızı tüm deneylerde sabit (çevresel hız: 2,3 m/s) tutulmuştur. Çevresel hız ile pervane dönme hızı arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir (Coker, 2001):

$$V = \pi D N \quad (2.8)$$

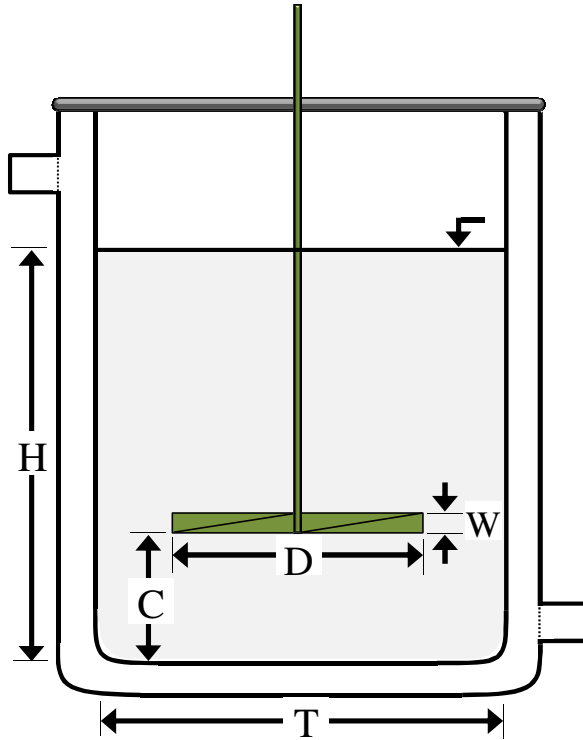
Burada; **V**: Çevresel hız (m/s);  $\pi$ : 3,14; **D**: Reaktörün iç çapı (m) ve **N**: Pervanenin dönme hızı (rps, devir/saniye)'dir.

Deneylerde başlangıç çözelti hacmi 500 mL ve katı oranı aksi belirtilmedikçe %1 ağırlık/hacim (a/h) olarak alınmıştır. Derişik stok çözeltiler kullanılarak liç çözeltisi (500 mL) reaktör içinde hazırlanmıştır. Çözeltinin istenen sıcaklığa gelmesi sağlandıktan sonra, atık malzeme reaktöre beslenerek deney başlatılmıştır. Liç süresi 120 dk olarak sabit tutulmuştur. Liç işlemi sırasında belirli aralıklarda (5, 15, 30, 60, 120. dk) alınan örnekler (3-4 mL), katı/sıvı ayırımı için 4100 dev/dk hızda 5 dk. santrifüj işlemine (Nüve NF 400) tabi tutulmuştur. Santrifüj sonrası elde edilen temiz çözeltilerden doğrudan veya seyreltilerek metal analizleri (Cu, Fe, Ni, Au, Ag ve Pd), atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile gerçekleştirilmiştir. Liç testlerinde, ortamın pH ve redoks potansiyeli (E, mV) takip edilmiştir. pH, redoks (indirgenme/yükseltgenme) potansiyeli ve sıcaklık ( $^\circ\text{C}$ ) ölçümünde masaüstü bir multi-metre cihaz (Orion 5-Star, Thermo Electron Corp.) kullanılmıştır. pH probu, deneylerden önce uygun tampon çözeltilerle (Merck, pH 1 ve 4) kullanılarak kalibre

edilmiştir. Redoks potansiyeli ( $E_{Ag/AgCl}$ , mV) ölçümünde, referans elektrodu Ag/AgCl olan bir ORP elektrot (Cole Parmer) kullanılmıştır. Hava/oksijenin etkisinin incelendiği deneylerde ortama verilen gaz, polietilen (PE) bir gaz dağıtıcısı ile transfer edilmiştir. Akış debisi (L/dk), manuel bir gaz akış ölçer ile deney süresince kontrol edilmiştir. Oksijen verilen deneylerde >%99,9 saflığında  $O_2$  gazı kullanılmıştır. Liç testlerinde kullanılan mekanik karıştırıcı sistem Şekil 39'da görülmektedir.

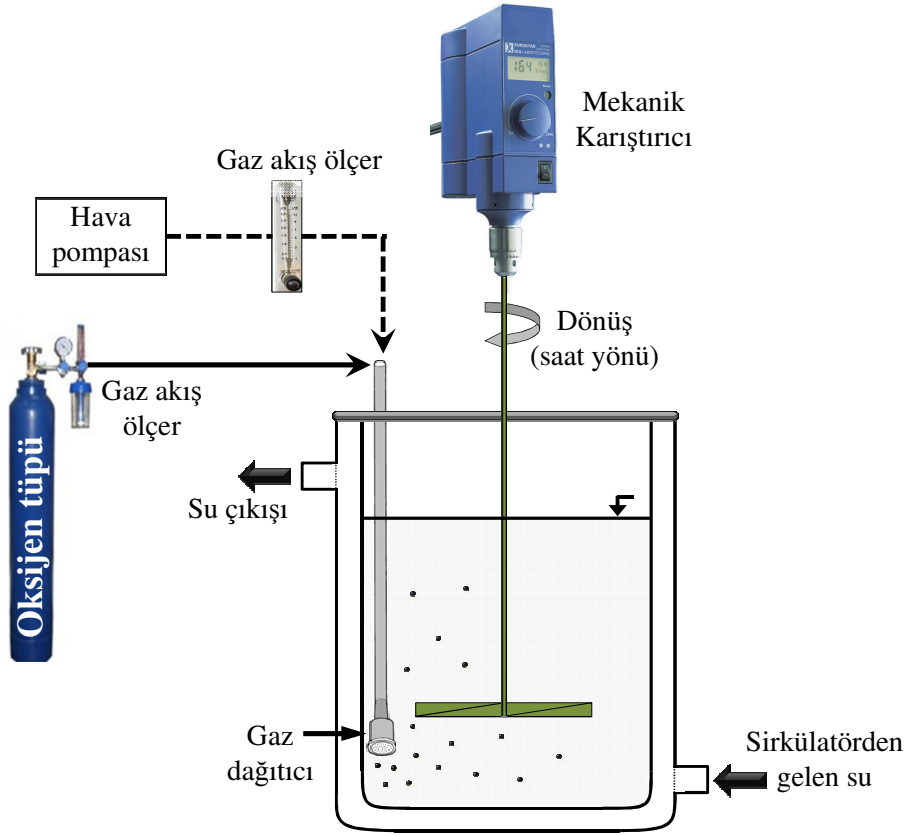
Liç testleri sonunda yüklü liç çözeltisini ayırmak amacıyla vakumlu pompa yardımıyla filtrasyon uygulanarak liç atığı ayrılmış ve etüvde kurutulmuştur ( $105^{\circ}C$ 'de 3 saat). Katı atıktan örnek alınarak yaş kimyasal analiz sonucunda AAS ile metal tayinleri yapılmıştır. Liçte kullanılan besleme malzemesinin metal içerikleri, liç sonundaki yüklü çözelti ve katı atığın metal içeriklerine göre hesaplanmıştır.

Bu çalışmada sunulan tepkimelerin Gibbs serbest enerjileri ( $\Delta G^0$ ) ve kararlılık (Pourbaix) diyagramları (E-pH), HSC Chemistry (2011) kimyasal tepkime ve denge yazılımı yardımı ile elde edilmiştir.



Reaktör tasarım parametreleri	Boyut (cm)
Reaktör iç çapı (T)	9,5
Pulp yüksekliği (H)	7,7
Pervane tabandan yüksekliği (C)	3,3
Pervane çapı (D)	6,5
Pervane kanat genişliği (W)	0,5

Şekil 38. Liç deneylerinde kullanılan 750 ml nominal kapasiteli reaktörün tasarım parametreleri ve boyutları



Şekil 39. Liç deneylerinde kullanılan mekanik karıştırımlı reaktör sistemi

### 2.5.1. Peroksit Katkılı Sülfat Liçi ( $H_2SO_4$ - $H_2O_2$ ) Testleri

Bu deneylerin tasarımında merkezi bileşik tasarım uygulanmıştır. Deneylerde üç parametrenin (başlangıç  $H_2SO_4$  ve  $H_2O_2$  derişimleri (M), sıcaklık ( $^{\circ}C$ )) liç işlemine etkileri araştırılmıştır. Tablo 30'da araştırılan parametreler ve seviyeleri, Tablo 31'de uygulanan deney tasarımı sunulmuştur.

Tablo 30. Peroksit katkılı sülfat liçi testlerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler	Seviyeler				
	En düşük	Düşük	Orta	Yüksek	En yüksek
	-1,682	-1	0	+1	+1,682
$X_1$ [ $H_2SO_4$ ] (M)	0,05	0,28	0,63	0,97	1,20
$X_2$ [ $H_2O_2$ ] (M)	0,10	0,32	0,65	0,98	1,20
$X_3$ Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )	20	32	50	68	80

Tablo 31. Peroksit katkılı sülfat liçi testlerinde uygulanan deneysel tasarım

Deney No	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (M)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (M)	Sıcaklık (°C)
1	-1 (0,28)	-1 (0,32)	-1 (32)
2	+1 (0,97)	-1 (0,32)	-1 (32)
3	-1 (0,28)	+1 (0,98)	-1 (32)
4	+1 (0,97)	+1 (0,98)	-1 (32)
5	-1 (0,28)	-1 (0,32)	+1 (68)
6	+1 (0,97)	-1 (0,32)	+1 (68)
7	-1 (0,28)	+1 (0,98)	+1 (68)
8	+1 (0,97)	+1 (0,98)	+1 (68)
9	-1,68 (0,05)	0 (0,65)	0 (50)
10	+1,68 (1,20)	0 (0,65)	0 (50)
11	0 (0,63)	-1,68 (0,10)	0 (50)
12	0 (0,63)	-1,68 (1,20)	0 (50)
13	0 (0,63)	0 (0,65)	-1,68 (20)
14	0 (0,63)	0 (0,65)	+1,68 (80)
15-20	0 (0,63)	0 (0,65)	0 (50)

Tasarım deneylerine ilave olarak, katı oranının (% 1-10 a/h) ve hava/oksijen ilavesinin etkisi de (2 L/dk) araştırılmıştır. Liç tepkimelerinin ekzotermik olmasından dolayı, yüksek katı oranlarında yapılan testlerde, liç sıcaklığını kontrol etmek amacıyla hidrojen peroksit, reaktörlere belli bir dozajda (4 mL/10 dk) verilmiştir. Liç deneyine başlamadan önce, katı ilave edilmeden örnek alınarak, başlangıç hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) derişimi iyodometrik titrasyon ile kontrol edilmiştir (Bölüm 2.6.2). Liç süresince hidrojen peroksit tüketimini belirlemek için belli aralıklarla berrak çözeltiden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> analizleri yapılmıştır. Ayrıca, katkı maddesi olarak etilen glikol ve polikarboksilat esaslı bir karışımın (PEK; Polycar 100 marka ticari ürün) hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) tüketimi ve liç işlemi üzerindeki etkileri farklı reaktif derişimleri (1-10 mL/L glikol veya PEK), katı oranı (%1-5 a/h) ve sıcaklık (20-80°C) koşullarında incelenmiştir.



### 2.5.2. Asidik Ferrik Sülfat Liçi ( $H_2SO_4-Fe_2(SO_4)_3$ ) Testleri

Merkezi bileşik tasarım (MBT) kullanılarak, başlangıç sülfürik asit ( $H_2SO_4$ , M) ve ferrik demir derişimi ( $Fe^{3+}$ , M), ve sıcaklığın ( $^{\circ}C$ ) liç verimine etkileri araştırılmıştır. Deneysel tasarım, incelenen parametreler ve seviyeleri Tablo 33'de sunulmuştur. Ayrıca, katı oranı (%1-15 a/h), hava/oksijen (2 L/dk) ve hidrojen peroksit (585 mg/L) ilavesinin bakır liç verimine etkisi de irdelenmiştir. Liç sırasında ortamdaki  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  oranını takip etmek için belirli aralıklarla berrak çözeltiden permanganat titrasyonu ile  $Fe^{2+}$  derişimi belirlenmiştir (Bölüm 2.6.3).

Tablo 32. Asidik ferrik sülfat liçi testlerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler	Seviyeler				
	En düşük	Düşük	Orta	Yüksek	En yüksek
	-1,682	-1	0	+1	+1,682
$x_1$ [ $H_2SO_4$ ] (M)	0,05	0,24	0,53	0,81	1
$x_2$ [ $Fe^{3+}$ ] (M)	0,05	0,14	0,28	0,41	0,5
$x_3$ Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )	20	32	50	68	80

Tablo 33 Asidik ferrik sülfat liçi testlerinde uygulanan deneysel tasarım

Deney No	[ $H_2SO_4$ ] (M)	[ $Fe^{3+}$ ] (M)	Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )
1	-1 (0,24)	-1 (0,14)	-1 (32)
2	+1 (0,81)	-1 (0,14)	-1 (32)
3	-1 (0,24)	+1 (0,41)	-1 (32)
4	+1 (0,81)	+1 (0,41)	-1 (32)
5	-1 (0,24)	-1 (0,14)	+1 (68)
6	+1 (0,81)	-1 (0,14)	+1 (68)
7	-1 (0,24)	+1 (0,41)	+1 (68)
8	+1 (0,81)	+1 (0,41)	+1 (68)
9	-1,68 (0,05)	0 (0,28)	0 (50)
10	+1,68 (1)	0 (0,28)	0 (50)
11	0 (0,53)	-1,68 (0,05)	0 (50)
12	0 (0,53)	+1,68 (1)	0 (50)
13	0 (0,53)	0 (0,28)	-1,68 (20)
14	0 (0,53)	0 (0,28)	+1,68 (80)
15-20	0 (0,53)	0 (0,28)	0 (50)

### 2.5.3. Kuprik Sülfat/Klorür Liçi (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub>-NaCl) Testleri

Bu deneyler sülfürik asit ortamında yapılmıştır. Oksitleyici olarak Cu<sup>2+</sup> (CuSO<sub>4</sub>) kullanılmıştır. Kuprik bakırın (Cu<sup>2+</sup>) oksitleyici rolünden faydalanmak, diğer bir ifade ile Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> redoks çiftini etkin kılmak için kuprus bakırın (Cu<sup>+</sup>) çözeltide kararlı olması gerekir. Bunu sağlamak amacıyla, ortama sodyum klorür (NaCl) ilave edilmiştir. Box Behnken tasarımı kullanılarak sıcaklık (°C), başlangıç Cu<sup>2+</sup> (g/L) ve Cl<sup>-</sup> derişimlerinin (g/L) liçi üzerine etkileri araştırılmıştır (Tablo 34). Tüm deneyler 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminde gerçekleştirilmiştir. Tasarım deneyleri dışında hava/oksijenin (2 L/dk) ve katı oranının (% 1-5 a/h) etkileri de incelenmiştir.

Tablo 34. Kuprik sülfat/klorür liçi testlerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler	Seviyeler		
	Düşük	Orta	Yüksek
	-1	0	+1
x <sub>1</sub> Cu <sup>2+</sup> (g/L)	0,5	4	7,5
x <sub>2</sub> Cl <sup>-</sup> (g/L)	4,7	25,6	46,6
x <sub>3</sub> Sıcaklık (°C)	20	50	80

Tablo 35. Kuprik sülfat/klorür liçi testlerinde uygulanan deneysel tasarım

Deney No	Cu <sup>2+</sup> (g/L)	Cl <sup>-</sup> (g/L)	Sıcaklık (°C)
1	-1 (0,5)	-1 (4,7)	0 (50)
2	+1 (7,5)	-1 (4,7)	0 (50)
3	-1 (0,5)	+1 (46,6)	0 (50)
4	+1 (7,5)	+1 (46,6)	0 (50)
5	-1 (0,5)	0 (25,6)	-1 (20)
6	+1 (7,5)	0 (25,6)	-1 (20)
7	-1 (0,5)	0 (25,6)	+1 (80)
8	+1 (7,5)	0 (25,6)	+1 (80)
9	0 (4)	-1 (4,7)	-1 (20)
10	0 (4)	+1 (46,6)	-1 (20)
11	0 (4)	-1 (4,7)	+1 (80)
12	0 (4)	+1 (46,6)	+1 (80)
13-15	0 (4)	0 (25,6)	0 (50)

#### 2.5.4. Klorür Liçi (HCl-CuCl<sub>2</sub>-NaCl ve HCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-NaCl) Testleri

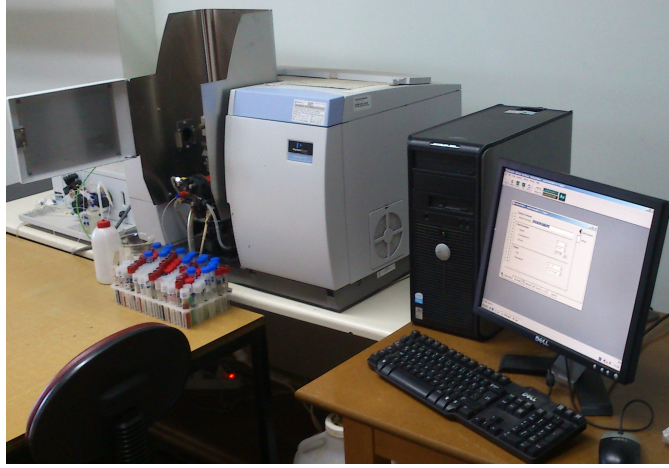
Bu testler, klasik deney düzeniyle gerçekleştirilmiştir. Daha önce yapılan sülfat ve klorür liçi testlerinde elde edilen sonuçlar dikkate alınarak parametreler ve seviyeleri belirlenmiştir. Bu testlerde HCl derişimi (1 M) sabit tutulmuştur. Serbest klorür (Cl<sup>-</sup>) ilavesi için NaCl kullanılmıştır. Oksitleyici olarak Cu<sup>2+</sup> (CuCl<sub>2</sub>) veya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> test edilmiştir. Kuprik klorür liçi testlerinde, başlangıç Cu<sup>2+</sup> (0-10 g/L) derişimi, NaCl derişimi (25,6-70,7 g/L Cl<sup>-</sup>), sıcaklık (20-80°C), katı oranı (%1-15 a/h) ve hava/oksijen ilavesinin (1 L/dk) metallerin liçi üzerine etkileri araştırılmıştır. Peroksit katkılı klorür liçi testlerinde, başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi (0-0,5 M) ve sıcaklığın (20-80°C) etkileri incelenmiştir.

### 2.6. Analizler

#### 2.6.1. Yaş Kimyasal Analiz ve Çözeltiden Metal Tayini

Karakterizasyon çalışmalarında ve fiziksel testlerde elde edilen ürünler ile liç testlerinde üretilen katı atıklar hassas terazide (OHAUS Pioneer, ±0,0001 g) tartılmıştır. Katılardan alınan örnekler, ultra-santrifüjli değirmen ile (RETSCH ZM 200) öğütülmüştür. Öğütülen malzemeden alınan örnekler, borosilikat beherlere aktarıldıktan sonra kral suyu (1 HNO<sub>3</sub>:3 HCl) ilave edilmiştir. Beherler sıcak tabla üzerine yerleştirilerek malzemedeki tüm metallerin çözüldürülmesi sağlanmıştır. Çözüldürme sonrası kalan katı kısım filtre ile ayrılmış ve çözeltiden metal analizleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS, Perkin Elmer AAnalyst 400, Şekil 40) ile yapılmıştır. Ağır ortam ve elektrostatik ayırma testlerinde elde edilen ürünlerin toplam metal içeriği, çözüldürme sonrası filtride kalan katı kısmın (metal dışı malzeme) etüvde (VENTICELL 55) kurutulduktan sonra (105°C) tartılması ile gravimetrik olarak belirlenmiştir. Katıdan analizler iki tekrarlı yapılmış ve sonuçların ortalaması sunulmuştur.

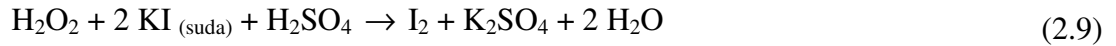
Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile metal tayininde, 1000 (±2) mg/L metal derişiminde stok çözeltiler (Merck) kullanılarak kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Kalibrasyon işleminde her metal için ≥0,99 korelasyon katsayısı (R) koşulu sağlandıktan sonra numune okumaları (2 tekrarlı 3 okuma) gerçekleştirilmiştir. Tüm numune okumaları, gerekli seyreltmeler yapıldıktan ve vorteks karıştırıcı (Heidolph Reax Top) ile homojenleşme sağlandıktan sonra yapılmıştır.



Şekil 40. Çözeltilerden metal analizinde kullanılan atomik absorpsiyon spektrofotometresi (Perkin Elmer AAnalyst 400).

### 2.6.2. İyodometrik Titrasyon ile Hidrojen Peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Analizi

Liç testlerinde, hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) derişimini/tüketimini belirlemek amacıyla iyodometrik titrasyon yöntemi kullanılmıştır. Katı-sıvı ayırımı sonrası elde edilen berrak çözeltiden belli bir hacimde alınan örnek 50-mL behere aktarılarak üzerine sırasıyla 5 mL potasyum iyodür (%10 KI), 1 damla amonyum heptamolibdat tetrahidrat (%10 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O, %20 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde) ve 3 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) çözeltilerinden ilave edilmiştir. Hidrojen peroksit, asidik ortamda ve katalizör (molibdat) varlığında iyodürü (I) iyota (I<sub>2</sub>) oksitler (2.9). Çözeltilerin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> içeriğine de bağlı olarak renk kırmızımsı bir durum alır. Renk sarıya dönünceye kadar büretten tiyosülfat çözeltilisi (0,25 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ilave edilerek iyot titre edilmiştir (2.10):



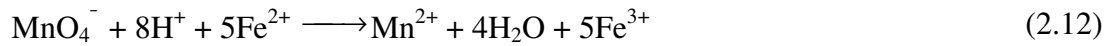
Sarı renk görüldükten sonra 2-3 damla indikatör çözeltilerinden (%1'lik nişasta, (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>) ilave edilmiştir. Nişasta, iyot (I<sub>2</sub>) ile koyu mavi bir adsorpsiyon rengi verir. Titrasyona devam edilerek, renk maviden beyaz-renksiz döndüğü an titrasyon sona erdirilmiştir ve harcanan tiyosülfat çözeltilisinin hacmi kullanılarak örnekteki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi hesaplanmıştır (Vogel, 1979; Gündüz, 1993; URL-3, 2010):

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{\left( \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2} \right) V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{örnek}}} \quad (2.11)$$

Burada;  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$  :  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimi (M);  $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  :  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  derişimi (M);  $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  : Harcanan titrant ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) hacmi (mL) ve  $V_{\text{örnek}}$  : Kullanılan örnek hacmi (mL)'dir.

### 2.6.3. Permanganat ( $\text{MnO}_4^-$ ) Titrasyonu ile Ferrus Demir ( $\text{Fe}^{2+}$ ) Analizi

Asidik ferrik sülfat liçi deneylerinde  $\text{Fe}^{2+}$  derişimini takip etmek amacıyla, belirli aralıklarla çözeltiden permanganat titrasyonu uygulanmıştır. Katı-sıvı ayırımı ile elde edilen berrak çözeltiden belli bir hacimde alınan örnek 50-mL behere aktarılarak üzerine 3 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) ilave edilmiştir. Herhangi bir indikatör kullanılmamıştır. Büretten potasyum permanganat (1 g/L  $\text{KMnO}_4$ ) çözeltisi kontrollü bir şekilde damlatılmak suretiyle asidik ortamda manganat iyonunun ( $\text{MnO}_4^-$ ), ferrus demiri ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ferrik demire ( $\text{Fe}^{3+}$ ) yükseltgenmesi sağlanmıştır (2.12). Ortamda  $\text{Fe}^{2+}$  tükendiğinde, renk pembeye ( $\text{KMnO}_4$  rengi) dönmüş ve titrasyon sonlandırılmıştır. Harcanan  $\text{KMnO}_4$  çözeltisinin hacmi kullanılarak örnekteki  $\text{Fe}^{2+}$  derişimi hesaplanmıştır (2.13) (Gündüz, 1993)



$$C_{\text{Fe(II)}} = \frac{\left( \frac{V_{\text{KMnO}_4} C_{\text{KMnO}_4}}{M_{\text{KMnO}_4}} \right) 5}{V_{\text{örnek}}} \quad (2.13)$$

Burada;  $C_{\text{Fe(II)}}$  :  $\text{Fe}^{2+}$  derişimi (M);  $V_{\text{KMnO}_4}$  : Harcanan titrant ( $\text{KMnO}_4$ ) hacmi (mL);  $C_{\text{KMnO}_4}$  :  $\text{KMnO}_4$  derişimi (g/L);  $M_{\text{KMnO}_4}$  :  $\text{KMnO}_4$ 'ün moleköl ağırlığı (g/mol) ve  $V_{\text{örnek}}$  : Kullanılan örnek hacmi (mL)'dir.

Ferrik demir ( $\text{Fe}^{3+}$ ) derişimini ( $C_{\text{Fe(III)}}$ ) hesaplamak için AAS ile belirlenen toplam demirden ( $C_{\text{Fe}}$ ) titrasyon ile bulunan ferrus demir ( $\text{Fe}^{2+}$ ) derişimi ( $C_{\text{Fe(II)}}$ ) çıkarılmıştır ( $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe}} - C_{\text{Fe(II)}}$ ).

Bu tez kapsamında yapılan testlerde/analizlerde kullanılan kimyasal maddelerin kullanım amaçları ve özellikleri Tablo 36'da sunulmuştur.

Tablo 36. Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddelerin kullanım amaçları ve özellikleri

Kimyasal Adı	Formül	Mol. ağı. (g/mol)	Safılık (%)	Kullanım amacı
<b><i>Katı kimyasallar</i></b>				
Amonyum heptamolibdat tetrahidrat	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1235,86	> 99	$\text{H}_2\text{O}_2$ analizi
Bakır (II) klorür	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170,48	$\geq 98$	Liç testleri
Bakır sülfat pentahidrat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,68	$\geq 98$	Liç testleri
Ferrik sülfat	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	20-23% Fe	Liç testleri
Nişasta	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	-	> 97	$\text{H}_2\text{O}_2$ analizi
Potasyum iyodür	KI	166,01	$\geq 99,5$	$\text{H}_2\text{O}_2$ analizi
Potasyum permanganat	$\text{KMnO}_4$	158,03	99-100,5	$\text{Fe}^{2+}$ analizi
Sodyum hidroksit	NaOH	40	$\geq 99$	Çevresel karakterizasyon testleri
Sodyum klorür	NaCl	58,44	$\geq 99$	Liç testleri
Sodyum tiyosülfat pentahidrat	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	248,18	> 99,5	$\text{H}_2\text{O}_2$ analizi
<b><i>Çözeltiler</i></b>				
Bromoform	$\text{CHBr}_3$	1 L=2,89 kg	$\geq 98$	Ağır ortam testleri
Etilen glikol (etan-1,2-diol)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	1 L=1,11 kg	$\geq 99$	Liç testleri
Hidrojen peroksit	$\text{H}_2\text{O}_2$	1 L=1,13 kg	35 (ağı.)	Liç testleri
Hidroklorik asit	HCl	1 L=1,19 kg	37	Liç testleri ve yaş kimyasal analiz
Karbon tetraklorür	$\text{CCl}_4$	1 L=1,59 kg	$\geq 99,8$	Ağır ortam testleri
Nitrik asit	$\text{HNO}_3$	1 L=1,40 kg	65	Çevresel karakterizasyon testleri ve yaş kimyasal analiz
Polikarboksilat esaslı karışım (Polycar 100) *	-	-	-	Liç testleri
Sülfürik asit	$\text{H}_2\text{SO}_4$	1 L=1,84 kg	96	Liç ve çevresel karakterizasyon testleri

\* Detaylı teknik özellikleri için bkz. İksa (2012)

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Çevresel Karakterizasyon Testleri

Bu çalışma kapsamında kullanılan ABDK'ların çevresel karakterizasyonu TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) ve EN 12457-2 (European Standard Leaching Test) testleri kapsamında incelenmiştir. TCLP testi ile atıkların "zararlı atık" niteliği belirlenmektedir (Townsend, 2002). TCLP testine ait sekiz metalin (Ag, As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb ve Se) salınımları Tablo 37'de sunulmuştur. Bu sonuçlara göre, sadece kurşun (Pb) salınımının test için verilen sınır değerlerin üzerinde ( $\approx 92$  kat) olduğu bulunmuştur (Tablo 37). Diğer metallerde de bir miktar salınım gözlenmiş, ancak, derişimler sınır değerlerin altında kalmıştır. Buna göre ABDK'lar, yüksek kurşun (Pb) salınımı nedeniyle "zararlı atık" konumundadır. Benzer bir çalışmada, Yang (1993), TCLP testine göre, TV devre kartlarının ve bazı ekran tüplerinin (CRT) Pb, Zn ve Cd metalleri yönünden zararlı atık sınıfına girdiğini bulmuştur. McPherson (2005), çeşitli atık bilgisayar parçalarının (anakart, ses kartı, video kartı vb.), yüksek metal (Pb, Ag, Ba, Cd ve Cr) salınımlarına sahip olduğu için (TCLP) zararlı atık olarak değerlendirilmesi gerektiğini belirtmiştir. Li vd. (2006), kişisel bilgisayar parçalarını (anakart, işlemci, entegre devre vb.) kullanarak TCLP testi uygulamış ve kurşun (Pb) salınımının yasal sınırdan (5 mg/L) 30-100 kat daha fazla olduğunu bulmuştur.

Tablo 37. Atık baskılı devre kartları için TCLP testi sonuçları

Element	Derişim (ppb)	TCLP için sınır değerler (ppb) <sup>a</sup>
Ag	-*	5000
As	21,2	5000
Ba	3647	100000
Cd	30,7	1000
Cr	13	5000
Hg	1,52	200
Pb	<b>458611</b>	5000
Se	-*	1000
<i>Son pH</i>	<i>5,07</i>	

<sup>a</sup> USEPA, 1997

\* Tayin sınırının altında

Yazıcı vd. (2010), elemanlı ABDK'lar kullandığı TCLP testinde, Pb salınımının yasal sınıra göre  $\approx 41$  kat daha yüksek olduğunu bildirmiştir. Görüldüğü gibi, birçok araştırmada, ABDK'ların (ve genel olarak AEEE'nin) zararlı atık sınıfına girdiği belirlenmiştir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, özellikle Pb salınımının diğer metallere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Kurşunun temel kaynağı, ABDK'larda kullanılan kurşunlu lehimdir (elektronikte Sn/Pb=63/37) (Townsend, 2002).

SPLP testi, atık sahalarına depolanan atıkların asidik yağmur suyuna (pH 4,2) maruz kaldığı durumda oluşacak metal salınımlarını modellemek için geliştirilmiştir (USEPA, 1997; Townsend, 2002). Bu testlerde toplam onüç metalin salınımı izlenmiş olup sonuçlar ve sınır değerler Tablo 38'de sunulmuştur. SPLP sonuçlarına göre sınır değerleri aşan metaller Al, Pb ve Cu olarak belirlenmiştir (Tablo 38). Su kalite sınıfları ile karşılaştırıldığında Al ve Pb yüksek su kirliliğine (IV no'lu), Cu ise düşük kirliliğe (I no'lu) neden olmaktadır. Benzer bir çalışmada, Yazıcı vd. (2010), SPLP testine göre, elemanlı ABDK'ların, yüksek Al, As, Cu, Pb ve Cd salınımı gösterdiğini bulmuştur.

Tablo 38. SPLP testi sonuçları ve su kalite sınıfları

Element	Derişim (ppb)	Su Kalite Sınıfları		
		I <sup>a</sup> (ppb)	II <sup>b</sup> (ppb)	IV <sup>c</sup> (ppb)
Ag	- *	-	-	-
Al	<b>1137</b>	0.3	0.3	>1
As	13,7	20	50	>100
Ba	501	1000	2000	>2000
Cd	- *	3	5	>10
Cr	- *	20	50	>200
Cu	<b>37,1</b>	20	50	>200
Co	2,4	10	20	>200
Fe	8,9	300	1000	>5000
Hg	- *	0,1	0,5	>2
Ni	- *	20	50	>200
Pb	<b>124</b>	10	20	>50
Se	- *	10	10	>20
<i>Son pH</i>	<i>8,51</i>			

<sup>a</sup> Yüksek kaliteli su; <sup>b</sup> Az kirlenmiş su; <sup>c</sup> Çok kirlenmiş su (Resmi Gazete, 2004)

\*Tayin sınırının altında



Townsend vd. (2008), kurşun içeren (Sn-Pb) ve içermeyen (Sn-Bi-Ag, Sn-Ag-Cu, Sn-Bi-Cu ve Sn-Cu) lehimlerin kullanıldığı farklı devre kartlarına SPLP testi uygulanmış ve Pb içermeyen lehimlerin kullanıldığı kartların Pb-lehimli kartlara göre daha yüksek (3,8-71 kat) Cu salınımına sahip olduğunu bildirmiştir.

EN 12457-2 testlerinde ise sınır değerlerden daha yüksek Ba, Cu ve Pb salınımları kaydedilmiştir (Tablo 39). Bu testte ekstraksiyon çözeltisi olarak saf su kullanılmaktadır. Bu sonuçlara göre (Tablo 39), oksitleyici olmayan koşullar altında dahi önemli oranda metal salınımı gerçekleşmektedir. Yazıcı vd. (2010), devre elemanlı ABDK'larda aynı metallerin (Ba, Cu ve Pb) sınır değeri aştığını belirtmiştir.

ABDK'lardan metallerin yüksek salınımı, AEEE yönetiminde atık depolamanın tercih edilmemesi gerektiğini göstermektedir. AEEE'nin geri dönüşüm/kazanım süreçleriyle değerlendirilerek içerdiği metallerin kazanılması, yasal olmaktan öte çevresel/teknik bir zorunluluk olarak karşımıza çıkmaktadır.

Tablo 39. EN 12457-2 testi sonuçları ve sınır değerler

Element	Derişim (ppb)	EN 12457-2 testi için sınır değerler (ppb) <sup>a</sup>
Ag	- *	-
Al	3213	-
As	- *	25
Ba	<b>610</b>	<b>300</b>
Cd	- *	5
Cr	- *	70
Cu	<b>104</b>	<b>100</b>
Co	- *	-
Fe	- *	-
Hg	- *	2
Ni	7,4	40
Pb	<b>175</b>	<b>50</b>
Se	- *	7
<i>Son pH</i>	<i>8,54</i>	

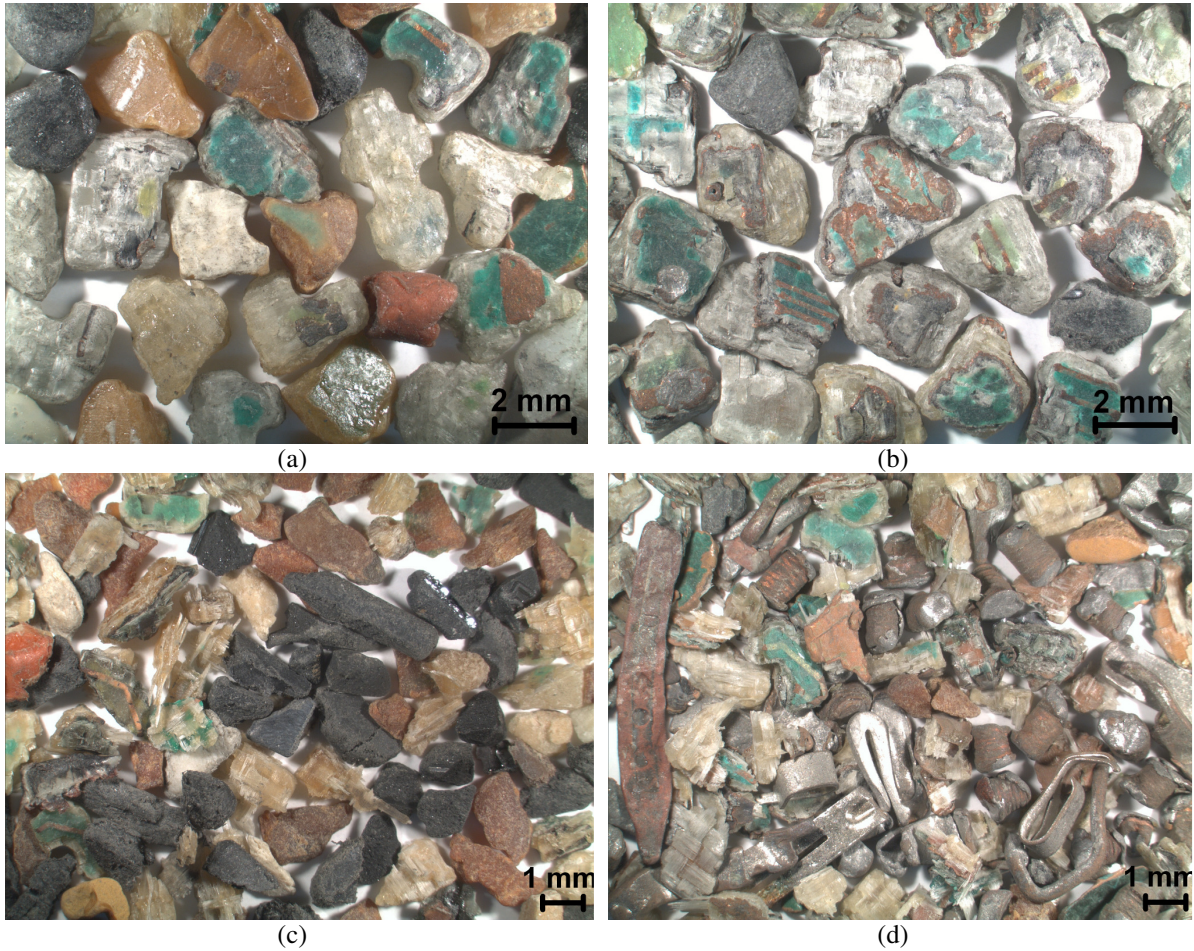
<sup>a</sup> EC, 2003c

\*Tayin sınırının altında

## 3.2. Fiziksel Ayırma Testleri

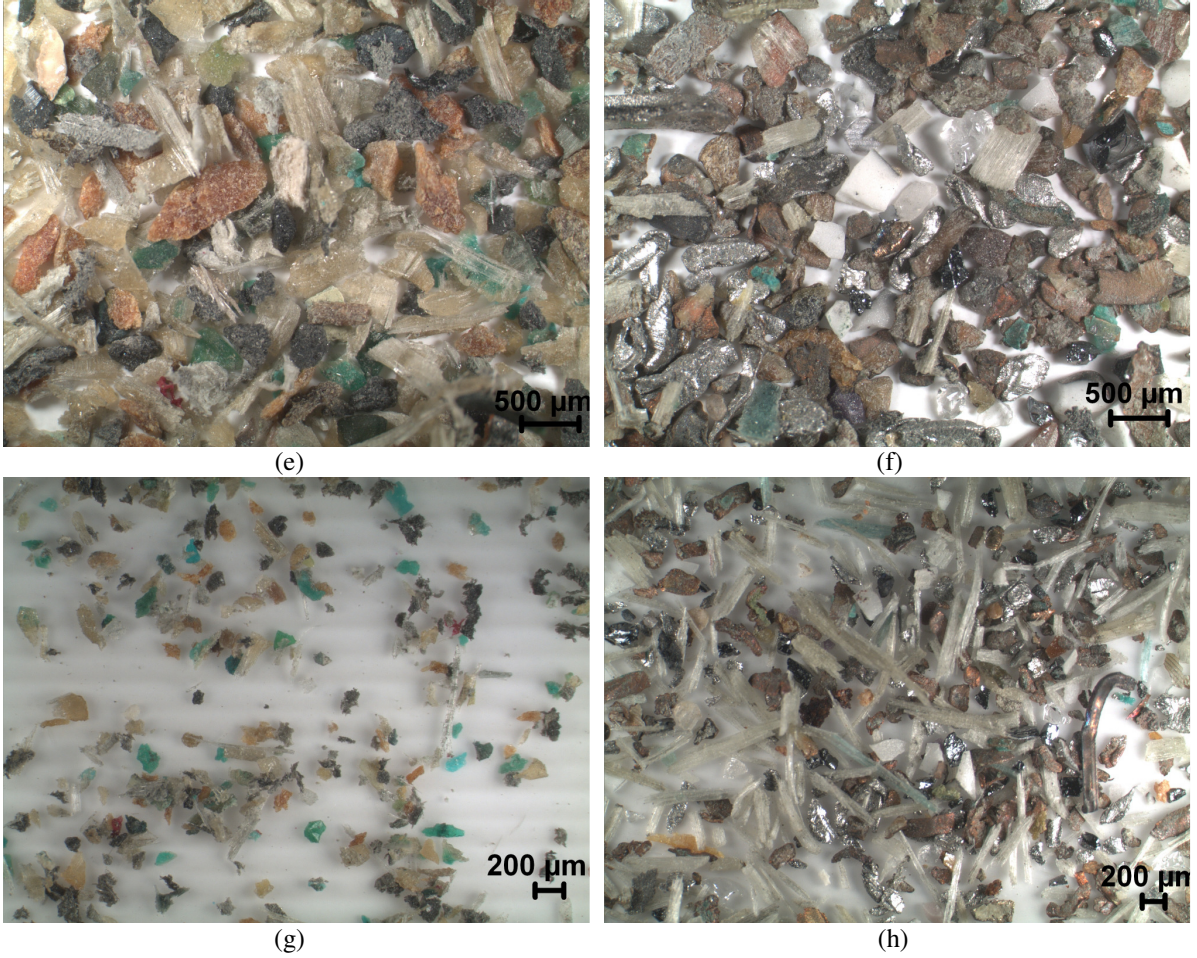
### 3.2.1. Ağır Ortam Testleri

Bu testlerde kullanılan boyut fraksiyonlarına (Tablo 18) ait yüzen ve batan ürünlerin stereomikroskop görüntüleri Şekil 41'de gösterilmiştir. Tane boyutu küçüldükçe bağlı tanelerin (metal-metal dışı) azaldığı gözlenmiştir. İnce tane boyutlarında ( $-212+75 \mu\text{m}$  ve  $-75 \mu\text{m}$ ) ayırma işleminin iri fraksiyonlara göre uzun sürdüğü (1-2 saat) ve yüzdürme-batırma işleminin verimli olmadığı belirlenmiştir. Buna bağlı olarak, ince boyutlarda, batan fraksiyondaki metal kazanımları daha düşük olarak gerçekleşmiştir (Tablo 40-42).



Şekil 41. Yüzen ve batan fraksiyonların stereomikroskop görüntüleri; (a)  $-3,35 +2,36 \text{ mm}$  yüzen ve (b) batan; (c)  $-1,4 +1 \text{ mm}$  yüzen ve (d) batan; (e)  $-0,5 +0,212 \text{ mm}$  yüzen ve (f) batan; (g)  $-0,212 +75 \text{ mm}$  yüzen ve (h) batan

Şekil 41'in devamı

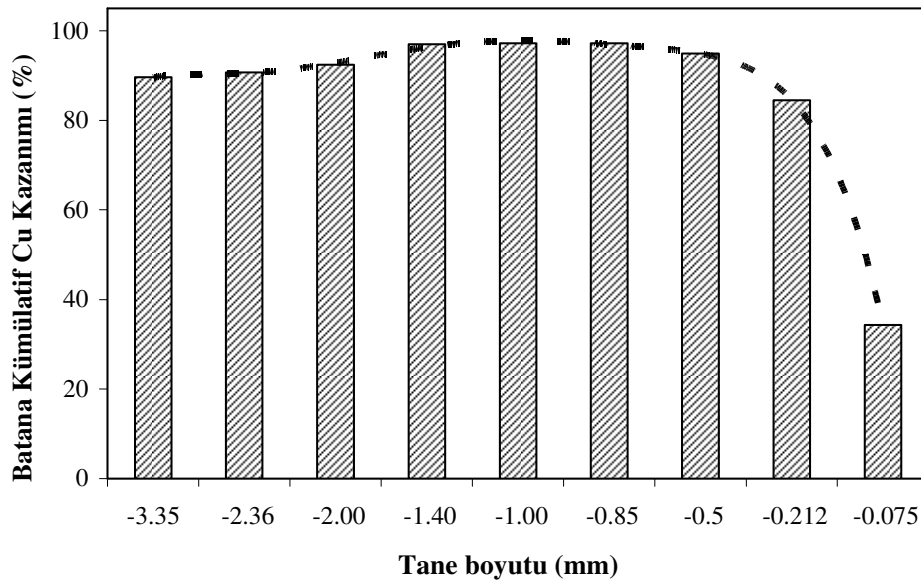


Tablo 40'da batan ürüne metal (kral suyunda çözünen metaller) ve Cu kazanımları görülmektedir. Buna göre, tane boyutu küçüldükçe batan ürüne metal kazanımının arttığı ve metallerin -1,4 mm'nin altında büyük ölçüde serbestleştiği belirlenmiştir. Örneğin, -1,4 +1 mm fraksiyonunda yapılan testlerde, bakırın %96,8'inin batan ürüne kazanıldığı görülmektedir (Tablo 40). Daha ince tane boyut fraksiyonlarında (75 µm'ye kadar) daha yüksek bakır kazanımı ( $\approx$ % 99'a kadar) gözlenmiştir. Ancak, -75 µm boyutunda ağır ortam yönteminin doğası gereği, ayırma etkinliğindeki düşüşe bağlı olarak iyi bir ayırma gerçekleşmemiştir (Tablo 40 ve Şekil 42). Esas olarak, ağır ortam yönteminin ince tane boyutlarında etkinliği önemli ölçüde azalmaktadır (Wills ve Napier-Munn, 2006). İnce ABDK tanelerinin (-75 +38 µm) ağır ortamda çökme hızının çok düşük olduğu bildirilmiştir (Rebinsky, 1992). Diğer taraftan, atıklardaki bakırın sadece %0,7'si -75 µm (atıkların %4,4'ü) ve %3,1'i -212 µm (atıkların %7,8'i) fraksiyonlarındadır. Dolayısıyla, ince boyutlu malzeme (-212 µm) ayrılmak suretiyle, iri boyutlu malzeme ağır ortam

ayırmasına tabi tutulabilir. Elde edilen verilere göre, ince malzemenin (-212  $\mu\text{m}$ ) ayrılması durumunda batan ürüne bakır kazanımı  $\approx\%90$  (+212  $\mu\text{m}$ ) olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar ayrıca ,bakırın  $\geq\%97$ 'sinin -1,4 mm'nin altında serbestleştiğini göstermiştir (Şekil 42). Bu nedenle de manyetik ve elektrostatik ayırma testlerinde besleme tane boyutu -1 mm olarak seçilmiştir.

Tablo 40. Ağır ortam deneylerinde metaller ve bakırın yüzen/batan ürüne dağılımı (ortam yoğunluğu=2,2 g/cm<sup>3</sup>)

Tane boyutu (mm)	Metal			Bakır (Cu)		
	Yüzen (%)	Batan (%)	Metal Kazanımı (batan, %)	Yüzen (%)	Batan (%)	Metal kazanımı (batan, %)
-3,35 +2,36	18,2	36,7	36,4	5,39	28,3	59,8
-2,36 +2,00	17,1	50,2	53,9	3,89	26,0	72,7
-2,00 +1,40	11,7	65,7	72,9	3,61	31,1	80,5
-1,40 +1,00	13,4	86,7	90,1	2,07	43,7	96,8
-1,00 +0,85	13,1	74,0	85,9	1,34	44,0	97,3
-0,85 +0,50	9,41	85,8	92,1	1,05	58,1	98,6
-0,50 +0,212	8,69	80,4	86,9	0,41	52,4	98,9
-0,212 +0,075	3,29	66,1	90,6	0,22	35,4	98,7
-0,075	13,0	36,4	12,4	1,69	17,4	34,3



Şekil 42. Batan ürüne kümülatif bakır kazanımı (%)

Yüzen ve batan ürünlerde bakırın yanı sıra diğer metaller de (Co, Ni, Fe, Zn, Pb, Au ve Ag) izlenmiş ve sonuçlar Tablo 41'de sunulmuştur. Tane boyutu küçüldükçe (Co, Ni, Fe, Zn ve Pb için özellikle -2,36+0,075 mm) batan ürüne metal kazanımının artma eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Fakat, değerli metal (Au ve Ag) kayıplarının diğer metallere göre nispeten yüksek olduğu bulunmuştur (Tablo 41). Bunun nedeni, Ag ve Au'nun bazı devre elemanlarında kaplama halinde bulunmasına bağlı olarak göre daha ince boyutlarda serbestleşmesine bağlanabilir (Zhang ve Forssberg, 1997; Meskers ve Hagelüken, 2009). Altının, en ince tane boyutunda (-75 µm) batan fraksiyona kazanımı, yüksek yoğunluğuna da (19,3 g/cm<sup>3</sup>) bağlı olarak, diğer metallere göre daha yüksek bulunmuştur (≈%66 Au ve ≈%19-50 diğer metaller). Batan ürünün (-75 µm) değerli metal içerikleri, 3866 ppm Au ve 5038 ppm Ag olarak belirlenmiştir (Tablo 41).

Bu çalışma (-3,35 mm) ile kıyaslandığında, literatürde AEEE'nin nispeten daha iri boyutlarda ve farklı yoğunluklarda yüzdürme-batırma testleri gerçekleştirilmiştir. Cui ve Forssberg (2007), atık TV'leri (-9,5+1,65 mm) ve Zhang ve Forssberg (1997), atık PC ve ABDK'ları (-4,75+1,70 mm) 1-2,97 g/cm<sup>3</sup> yoğunluktaki ortamlarda test ederek uygun ağır ortam yoğunluğunu belirlemişlerdir. Ancak, sonuçları sadece bakıra göre değerlendirmişler, değerli metallerin davranışını izlememişlerdir. Bu çalışmada ise, diğerlerinden farklı olarak uygun ayırma tane boyutu (dolayısıyla serbestleşme tane boyutu), değerli metallerle (Au ve Ag) birlikte değerlendirilmiştir.

Tablo 41. Ağır ortam deneylerinde Co, Ni, Fe, Zn, Pb, Au ve Ag'nin yüzen/batan ürüne dağılımı (ortam yoğunluğu=2,2 g/cm<sup>3</sup>)

Tane boyutu (mm)	Kobalt (Co)			Nikel (Ni)		
	Yüzen (ppm)	Batan (ppm)	Metal Kazanımı (batan, %)	Yüzen (%)	Batan (%)	Metal kazanımı (batan, %)
-3,35 +2,36	4,14	37,2	71,8	0,40	0,79	35,8
-2,36 +2,00	1,50	227	98,4	0,03	0,67	90,0
-2,00 +1,40	1,28	130	98,0	0,03	1,14	95,2
-1,40 +1,00	0,78	139	99,6	0,01	1,44	99,4
-1,00 +0,85	0,66	72,0	99,2	0,01	1,31	99,1
-0,85 +0,50	0,78	137	99,6	0,01	1,47	99,5
-0,50 +0,212	0,80	121	99,1	0,01	2,19	99,3
-0,212 +0,075	1,21	34,7	93,2	0,02	0,56	94,3
-0,075	5,96	63,9	35,2	0,09	0,80	31,9

Tablo 41'in devamı

Tane boyutu (mm)	Kurşun (Pb)			Altın (Au)		
	Yüzen (%)	Batan (%)	Metal Kazanımı (batan, %)	Yüzen (ppm)	Batan (ppm)	Metal Kazanımı (batan, %)
-3,35 +2,36	0,05	0,50	72,9	3,46	7,74	38,8
-2,36 +2,00	0,04	3,27	97,3	35,7	31,0	25,7
-2,00 +1,40	0,04	9,27	99,0	78,1	94,0	36,5
-1,40 +1,00	0,04	10,5	99,8	106	164	68,7
-1,00 +0,85	0,09	6,78	98,7	150	144	50,9
-0,85 +0,50	0,04	5,10	99,4	85,3	180	72,9
-0,50 +0,212	0,07	7,72	98,8	29,8	154	78,7
-0,212 +0,075	0,11	11,4	98,1	12,5	380	93,6
-0,075	0,79	15,8	50,3	97,8	3866	66,7
Tane boyutu (mm)	Gümüş (Ag)					
	Yüzen (ppm)	Batan (ppm)	Metal kazanımı (batan, %)			
-3,35 +2,36	113	851	68,0			
-2,36 +2,00	60,1	489	76,5			
-2,00 +1,40	52,5	593	84,4			
-1,40 +1,00	195	588	81,0			
-1,00 +0,85	158	562	79,3			
-0,85 +0,50	82,7	629	90,6			
-0,50 +0,212	94,6	690	83,9			
-0,212 +0,075	110	872	79,2			
-0,075	398	5038	39,1			

### 3.1.2. Manyetik Ayırma Testleri

Manyetik ayırma testlerinde elde edilen konsantre ve atıkların ferromanyetik (Fe, Ni ve Co), paramanyetik (Sn) ve diyamanyetik (Pb, Cu ve Au) metal içerikleri ve dağılımları Tablo 42 (Fe, Ni ve Co) ve Tablo 43'de (Pb, Sn, Cu ve Au) sunulmuştur. Bütün deneysel koşullarda, ferromanyetik metaller yüksek verim ( $\geq 89\%$ ) ile kazanılmıştır. Bu sonuçlara göre, seçilen manyetik alan (0,186 T), ferromanyetik tanelerin ayrılması için gerekli manyetik kuvveti ( $F_m > F_{diğer}$ ) üretebilmiştir. Ancak, yüksek verimlere ( $\geq 89\%$ ) rağmen, bant hızı, tane boyutu ve bıçak açısındaki değişime bağlı olarak manyetik ürünün metal

içeriğinin geniş bir aralıkta (örneğin, %1,24-17,0 Fe) değiştiği bulunmuştur (Tablo 42). Bu sonuçlar, parametrelerdeki değişimin manyetik olmayan malzemelerin (metal ve metal dışı) davranışı üzerinde önemli etkisi olduğunu göstermiştir. Uygun ayırma koşullarını belirleyebilmek amacıyla ferromanyetik metaller için ayırma etkinliği (AE, %) hesaplanmış ve sonuçlar buna göre değerlendirilmiştir (Tablo 42):

$$\text{Ayrırma Etkinliği (AE, \%)} = R_d - R_g \quad (3.1)$$

Burada;  $R_d$ : Ferromanyetik metallerin (Fe+Ni+Co) konsantreye kazanma verimi (%) ve  $R_g$ : Diğer malzemenin (manyetik olmayan metaller ve metal dışı) konsantreye kazanma verimi (%)'dir (Wills ve Napier-Munn, 2006).

Tablo 42. Manyetik ayırma ile Fe, Ni ve Co kazanımı sonuçları (Manyetik alan: 0,186 T; M: Manyetik; MO: Manyetik olmayan ürün; AE: Ayırma Etkin.; Test koşulları: Tablo 27)

Deneysel No	Demir (Fe)			Nikel (Ni)			Kobalt (Co)			Ayırma Etkinliği (%) (Fe+Ni+Co)
	İçerik (%)		Verim (%)	İçerik (%)		Verim (%)	İçerik (ppm)		Verim (%)	
	M	MO	M	M	MO	M	M	MO	M	
1	1,24	0,05	99,7	0,33	0,07	98,3	38,1	24,1	94,8	7,77
2	1,65	0,09	97,2	0,41	0,04	94,3	53,3	10,8	90,0	33,1
3	1,25	0,04	99,4	0,35	0,05	97,7	32,7	14,3	93,4	13,6
4	1,63	0,07	97,4	0,45	0,04	94,8	45,1	9,87	88,8	34,4
5	2,85	0,04	99,4	0,69	0,04	97,3	175	8,75	97,6	32,7
6	12,8	0,05	98,5	2,76	0,04	94,4	432	4,58	96,2	80,0
7	3,94	0,03	99,0	0,74	0,03	95,9	136	2,94	97,7	52,7
8	17,0	0,07	98,0	3,21	0,05	93,0	510	4,10	96,3	83,6
9	2,53	0,04	99,6	0,91	0,06	98,3	203	10,6	98,7	20,3
10	7,89	0,10	95,9	2,56	0,06	92,8	372	5,83	94,9	75,3
11	3,33	0,06	98,0	1,21	0,06	95,0	188	5,42	97,0	51,3
12	3,70	0,05	97,9	1,28	0,05	94,7	363	5,75	97,7	58,9
13	1,73	0,10	100	0,32	0,03	100	36,0	40,9	99,4	0,50
14	11,3	0,06	98,6	2,64	0,04	95,9	263	4,87	94,9	75,7
15-20	3,03 ±0,12	0,06 ±0,01	97,8 ±0,33	1,02 ±0,08	0,05 ±0,004	95,1 ±0,75	200 ±14	5,47 ±0,80	96,6 ±0,63	51,7 ±2,1

Tablo 43. Manyetik ayırma ile Pb, Sn, Cu ve Au kazanımı sonuçları (Many. alan: 0,186 T; M: Many.; MO: Many. olmayan ürün; AE: Ayırma Etkin.; Test koşul.: Tablo 27)

N <sup>o</sup>	Kurşun (Pb)			Kalay (Sn)		
	İçerik (%)		Verim (%)	İçerik (%)		Verim (%)
	M	MO	M	M	MO	M
1	3,46	8,46	82,5	6,35	16,9	81,2
2	1,33	8,19	22,7	2,62	14,0	25,3
3	2,85	9,45	64,9	5,13	14,6	68,4
4	1,28	8,18	21,4	2,32	10,0	28,7
5	0,88	2,49	42,3	1,71	5,57	38,9
6	0,65	2,19	7,36	1,51	4,86	7,71
7	0,46	2,14	16,3	0,99	4,82	15,7
8	0,67	1,96	6,67	1,49	4,55	6,42
9	3,98	8,27	65,6	6,21	13,3	65,0
10	0,90	4,39	5,59	1,93	8,07	6,44
11	1,49	5,75	19,1	2,81	9,48	21,4
12	0,86	4,04	12,5	1,61	8,75	11,0
13	1,85	10,9	97,0	3,34	20,0	97,0
14	0,41	1,11	11,2	0,95	2,94	10,1
15-20	0,96 ±0,14	5,67 ±0,55	13,8 ±1,4	2,01 ±0,19	9,87 ±0,45	15,4 ±1,3
N <sup>o</sup>	Bakır (Cu)			Altın (Au)		
	İçerik (%)		Verim (%)	İçerik (ppm)		Verim (%)
	M	MO	M	M	MO	M
1	16,0	33,6	84,5	77,5	377	70,3
2	7,14	28,3	31,5	80,1	129	53,0
3	11,5	31,9	68,9	72,0	267	62,4
4	7,21	17,5	41,7	82,6	137	51,3
5	14,6	14,3	67,8	70,6	153	48,9
6	19,6	15,4	25,5	113	107	22,0
7	14,9	18,3	42,4	65,3	95,8	38,1
8	22,2	23,9	16,3	142	71,3	29,6
9	20,6	44,8	64,6	105	175	70,4
10	18,0	26,7	16,2	137	66,1	37,4
11	13,6	31,5	28,3	86,6	107	42,5
12	11,9	26,6	23,1	85,9	101	36,3
13	8,47	25,8	98,4	166	21859	59,4
14	15,1	23,2	18,4	72,8	68	27,0
15-20	12,9 ±1,3	31,6 ±1,0	26,6 ±2,4	97,1 ±1,5	107,0 ±6,9	45,9 ±1,0



Yapılan istatistiksel değerlendirme sonucunda, determinasyon katsayısı ( $R^2$ ) 0,987 olarak belirlenen modele ait varyans analizi (ANOVA) tablosu Tablo 44'de sunulmuştur. Görüldüğü gibi, matematiksel model  $\alpha=0,05$  anlamlılık seviyesinde (%95 güven düzeyi) anlamlıdır. Bant hızı, bıçak açısı ve tane boyutunun ayırma etkinliği üzerindeki (AE, %) ana (doğrusal) etkilerinin tamamı, yine aynı anlamlılık seviyesine ( $\alpha=0,05$ ) göre önemlidir. Etkileşimler değerlendirildiğinde, bant hızı-tane boyutu (AC) etkisi %95 güven aralığında anlamlı iken bant hızı-bıçak açısı (AB) ancak %90 güven düzeyinde anlamlıdır. Sadece bant hızı ( $A^2$ ) ve tane boyutunun ( $C^2$ ) ikinci dereceden etkileri %95 güven düzeyine göre önemli olarak belirlenmiştir.

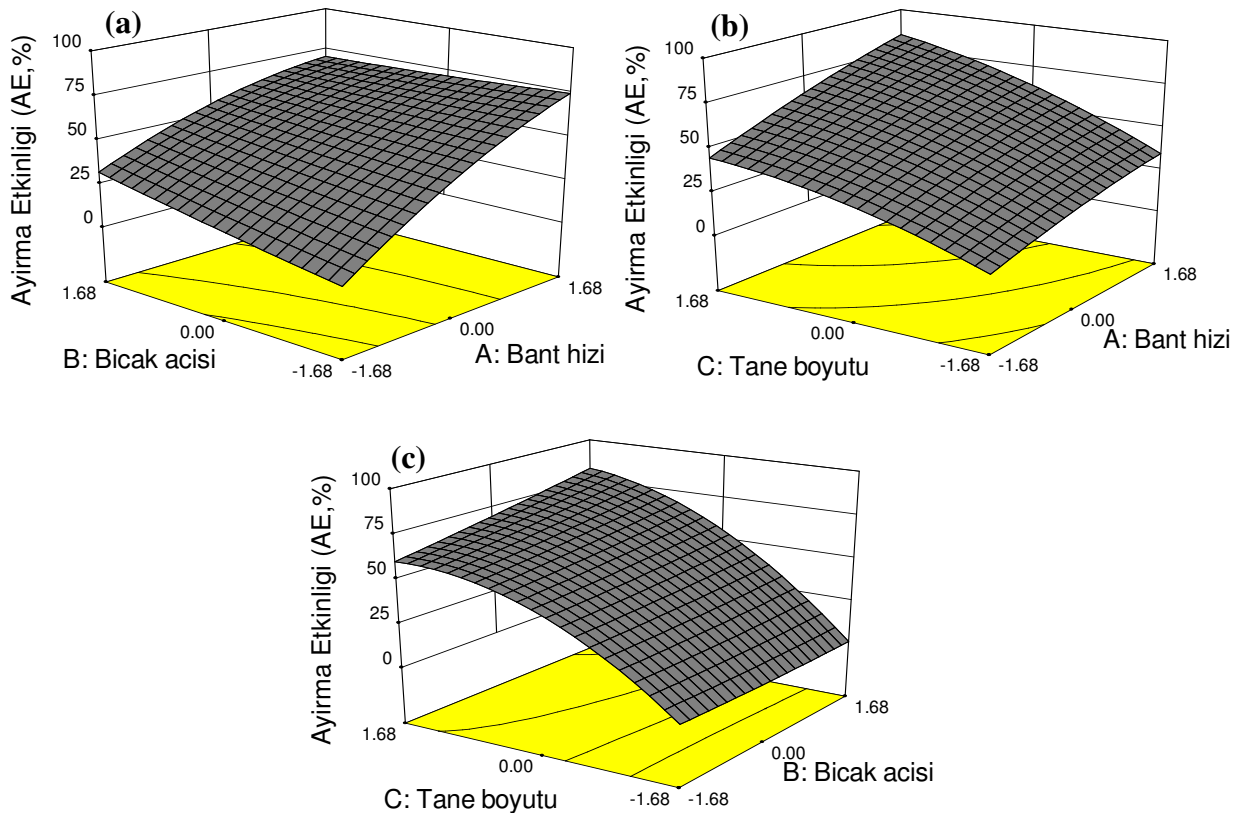
Tablo 44. Manyetik ayırma testlerinde ferromanyetik metallerin (Fe, Ni, ve Co) ayırma etkinliği (AE, %) sonucuna göre varyans analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kareler	F değeri	P değeri
Model *	10347,25	9	1149,69	86,04	< 0,0001
<i>A-Bant hızı</i>	3442,12	1	3442,12	257,59	< 0,0001
<i>B-Bıçak açısı</i>	138,58	1	138,58	10,37	0,0092
<i>C-Tane boyutu</i>	6009,14	1	6009,14	449,69	< 0,0001
<i>AB</i>	55,11	1	55,11	4,12	0,0697
<i>AC</i>	128,08	1	128,08	9,58	0,0113
<i>BC</i>	34,41	1	34,41	2,57	0,1397
$A^2$	78,05	1	78,05	5,84	0,0363
$B^2$	0,91	1	0,91	0,07	0,7995
$C^2$	480,85	1	480,85	35,98	0,0001
Hata	133,63	10	13,36		
Toplam	10480,87	19			

$$* \text{ Ayırma Etkin.(\%)} = +51,88 + 15,88*A + 3,19*B + 20,98*C - 2,62*A*B + 4,00*A*C + 2,07*B*C - 2,33*A^2 + 0,25*B^2 - 5,7*C^2 \quad (R^2=0,987)$$

Parametrelerin ayırma etkinliği (AE, %) üzerindeki ikili etkilerini gösteren yüzey grafikleri Şekil 43'de gösterilmiştir. Bant hızının artışı, genel olarak ayırma etkinliğini yükseltmekte ve özellikle bıçak açısı azaldıkça bu etki daha çok artmaktadır (Şekil 43a). Örneğin, bant hızı 36'dan 72 m/dk'ya arttırıldığında (9. ve 10. deneyler) ayırma etkinliği %20'den %76'ya yükselmiştir (Tablo 42). Bu etki, merkezkaç kuvvetinin ( $F_c$ ) değişimi ile yakından ilgilidir. Merkezkaç kuvveti, tane kütlesi ( $m$ ) ile birinci dereceden ve tamburun açısal hızının karesi ( $\omega^2$ ) ile orantılı olarak artar (1.3 no'lu eşitlik). Bant hızının ve

dolayısıyla merkezkaç kuvvetinin artması, manyetik duyarlılığı düşük olan malzemenin daha ileri fırlayarak atığa ayrılmasını kolaylaştırmaktadır. Plastiklere etki eden merkezkaç kuvvetinin, düşük yoğunluklarından dolayı, metallere göre daha düşük olması (1.3 no'lu eşitlik) ve plastik-bant yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvveti nedeniyle, plastiklerin bant yüzeyinden ayrılması manyetik olmayan metallere göre daha zordur. Bant hızındaki artış, plastik-bant yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvvetinin yenilerek tanelerin yüzeyden ayrılmasını sağlamaktadır. Şekil 43'a da görüldüğü gibi, bıçak açısındaki artış (tambura yaklaşması) ise düşük bant hızlarında ayırma etkinliğini olumlu yönde etkilemektedir, çünkü atığa giden manyetik olmayan veya duyarlılığı düşük malzeme miktarı azalmaktadır.



Şekil 43. Manyetik ayırma testlerinde parametrelerin ferromanyetik metallere (Fe+Ni+Co) ayırma etkinliğine (AE, %) ikili etkilerini gösteren yüzey grafikleri; (a) bant hızı (A)-bıçak açısı (B); (b) bant hızı (A)-tane boyutu (C); (c) bıçak açısı (B)-tane boyutu (C)

Tane boyutu-bant hızı yüzey grafiği (Şekil 43b) incelendiğinde bant hızındaki artışın olumlu etkisi görülmektedir. Ancak, bu etki ince tane boyutlarında (-106  $\mu\text{m}$ ) nispeten daha düşüktür. Çünkü, tane boyutu inceldikçe özellikle plastiklerin bant yüzeyinden ayrılması daha çok zorlaşır. En ince tane boyutunda (-106  $\mu\text{m}$ ) yapılan 13 no'lu deneyde malzemenin tamamına yakınının (ağ. %99,5) topaklanarak ve banta yapışarak manyetik ürüne toplandığı gözlenmiş, ve buna bağlı olarak da ayırma etkinliği çok düşük (%0,5) bulunmuştur (Tablo 42). İnce boyutlarda (-63  $\mu\text{m}$ ) tanelerin birbirine yapışması/topaklanması, Kers vd. (2008) tarafından da gözlenmiştir.

Tane boyutu irileştikçe ayırma etkinliği yükselmektedir. Örneğin, en iri boyutta (-1+0,710 mm; 14. deney) yüksek ayırma etkinliği (%76) kaydedilmiştir (Tablo 42). Benzer eğilim bıçak açısı-tane boyutu (Şekil 43c) grafiğinde de izlenmektedir. Bıçak açısındaki değişim, iri tane boyutlarında ayırma etkinliğini olumlu etkilemekle beraber, tane boyutu inceldikçe bıçak açısının etkisi azalmaktadır (Şekil 43c). Bu durum, tane-bant yüzeyi arasındaki çekim kuvvetinin manyetik ayırma sürecinde önemli rol oynadığını göstermektedir. Bu sonuçlar, besleme tane boyutunun, serbestleşme boyutu da göz önüne alınarak uygun aralıkta seçilmesinin, ayırma etkinliği açısından önemli olduğunu göstermiştir. Yoo vd. (2009), manyetik ayırmaya (0,07 T) tabi tuttuğu ABDK'larda (-10+5 mm) nispeten yüksek demir ve nikel kaybı (%3-20) belirlemiştir. Yüksek metal kaybı, bu araştırmacıların seçtiği tane boyutunun, ABDK'ların serbestleşme boyutundan (yaklaşık -1 mm) yüksek olmasına bağlanabilir.

Manyetik ayırma testlerinde (Tablo 42), en yüksek ayırma etkinliğine (%83,6) 8 no'lu deneyde ulaşılmıştır. Bu deneyde, %17 Fe, %3,21 Ni ve 510 ppm Co içeren bir konsantre yüksek verimle ( $\geq$ %93 Fe/Ni/Co) elde edilmiştir.

Bu sonuçlara göre, genel olarak, ABDK'lardan ferromanyetik metallerin yüksek ayırma etkinliğinde ayrılması için, serbestleşmenin gerçekleştiği en iri tane boyutu, yüksek bant hızı ve bıçak açısı (tambura yakın konum) koşulları tercih edilmelidir. Ancak, manyetik ayırma işleminde özellikle değerli metal kayıpları başta olmak üzere diğer metallerin davranışı da dikkate alınmalıdır.

Yapılan testlerde Sn (zayıf paramanyetik) ve Pb (diyamanyetik) metalleri de takip edilmiştir. Tasarım deneyleri, Pb veya Sn verimine (%) göre değerlendirildiğinde tüm parametrelerin önemli olduğu belirlenmiştir. Bant hızı ve tane boyutundaki artış verimi düşürmüştür. Etki şiddeti diğerlerine göre daha az olmakla birlikte, bıçak açısı arttıkça (tambura yakınlaştıkça) metal veriminin düştüğü belirlenmiştir. Pb ve Sn verimleri (Tablo

43) arasında belirlenen yüksek ilişki ( $r=0,996$ ) bu metallerin birlikte hareket ettiğini göstermiştir. Bu durum, ABDK'larda kurşun ve kalayın alaşım olarak bulunması ile ilgilidir. Bu çalışmada kullanılan atıkların Sn/Pb oranının (1,86) (Tablo 19), elektronik sektöründe yaygın olarak kullanılan Sn<sub>63</sub>Pb<sub>37</sub> lehimindeki orana ( $63/37=1,70$ ) yakın olması bu durumla uyumludur. SEM/EDS analizlerinde de (Şekil 32b-c ve Şekil 32e-g) bu iki metalin alaşım (PbSn) halinde olduğu belirlenmiştir. PbSn tanelerinin bir kısmı, iri boyutlarda bakır veya pirinç (CuZn) taneleri ile bağlı halde ve nispeten daha ince/küçük boyutlarda gözlenmiştir (Şekil 32e-g).

Ferromanyetik metallerin ayırma etkinliğine göre, en iyi ayırmanın gerçekleştiği 8 no'lu deneyde konsantrenin Pb ve Sn verimleri sırasıyla %6,7 ve %6,42 ve içerikleri ise %0,67 ve %1,49'dur. Bazı PbSn taneleri, demir alaşımları (FeNiCo veya FeCr) ile bağlı halde bulunduğu (Şekil 32b-c) için manyetik konsantreye taşınmış olabilir. Veit vd. (2005), üç fraksiyona ayırdığı (-1+0,5 mm, 0,5+0,25 mm ve -0,25 mm) bilgisayar ABDK'larından kuru manyetik ayırıcı (0,6-0,65 T) ile bazı metallerin (Fe, Ni, Pb ve Cu) ayrılmasını çalışmış ve manyetik konsantreden Fe, Ni Cu ve Pb içeriklerini sırasıyla ~%42-43, ~%13-15, ~%11-17 ve ~%2-4 bulmuştur. Ancak, metal verimleri ve değerli metal kayıplarına dair bir bilgi sunulmamıştır (Veit vd., 2005).

Bu testlerde (Tablo 42), ekonomik açıdan önemli metallere Cu ve Au'nun davranışı da izlenmiştir. Parametrelerin Cu ve Au verimleri üzerine etkileri, Pb ve Sn için yapılan değerlendirmedeki ile benzer eğilimler göstermiştir. Sonuçlar incelendiğinde, Cu ve Au kayıplarının yüksek olduğu ( $\geq\%16$  Cu ve  $\geq\%22$  Au) görülmüştür. En yüksek ayırma etkinliğinin elde edildiği 8 no'lu deney koşullarında, Cu ve Au kaybı sırasıyla %16,3 ve %29,6'dır. Bakır kayıpları, demir alaşımları ile bağlı halde bulunan bakırın (-1 +0,5 mm, SEM/EDS) bu alaşımlarla birlikte ve/veya bağlı bakır-plastik tanelerinin (-1 +0,5 mm, Şekil 32d ve -0,5 +0,106 mm, Şekil 32f) plastiklerle birlikte hareket ederek, topaklanma ve/veya tambura yapışma sonucunda konsantreye karışmasına bağlanabilir.

Altın kayıpları, altının ABDK'larda bazı metallerin (bakır, nikel ve demir gibi) yüzeyinde kaplama halinde bulunması ile ilgili olarak, bağlı demir/nikel taneleri ile (Lee vd., 2007; Meskers ve Hagelüken, 2009) ve/veya Au-Co/Ni alaşımları halinde (Corti ve Holliday, 2009) manyetik konsantreye taşınmasına bağlanabilir.

Literatürde, AEEE'den manyetik ayırıcılar ile ferromanyetik metallerin ayrılması çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiş (Veit vd., 2005; Kers vd., 2008; Yoo vd., 2009; Guo vd., 2011), ancak genel olarak, metal kayıplarının dikkate alınmadığı görülmüştür.

Son yıllarda bazı araştırmacılar (Kasper vd., 2011; Yamane vd., 2011), tek bir koşulda yaptıkları manyetik ayırmada metal kayıplarını (Cu ve Au gibi) takip etmiş ancak sadece ürünlerin metal içeriklerini (%) sunmuşlardır. Yamane vd. (2011), manyetik ayırıcı kullanarak bilgisayar ABDK'larından (-2 mm) manyetik metallerin ayrılmasını tek bir deney ile test ederek manyetik ürünün metal (Cu, Fe, Ni vd.) ve değerli metal (Au ve Ag) içeriklerini sunmuştur.

AEEE'nin ekonomik değerini belirleyen, başta Au olmak üzere değerli metallerin ve bakırın kaybı, geri kazanım sürecinin maliyetini olumsuz etkilemektedir. Manyetik ayırmanın etkinliği değerlendirilirken, ferromanyetik metallerin kazanımının yanısıra değerli metal kayıpları da ayırma performansı açısından dikkate alınmalıdır.

### 3.1.3. Elektrostatik Ayırma Testleri

Elektrostatik ayırma testlerinde elde edilen ürünlerin (konsantre, ara ürün ve atık) metal içerikleri ve dağılımları belirlenmiştir. Sonuçlar, toplam metal ve Cu için Tablo 45'de, Au ve Ag için Tablo 46'de, ve Pd için Tablo 47'de sunulmuştur. Parametrelerin ayırma üzerine olan etkilerini değerlendirmek amacıyla toplam metal, Cu, Au, Ag ve Pd metalleri için ayırma etkinlikleri (AE, %) hesaplanmıştır (3.1 no'lu denklem;  $R_d$ : Toplam metal, Cu, Au, Ag veya Pd'nin konsantreye kazanma verimi (%) ve  $R_g$ : Metal dışı kısmın konsantreye kazanma verimi (%)) (Tablo 45-47).

Bu testlerin genel amacı, metal-metal dışı ayırımı sağlayarak bir metal konsantresi üretmektir. Bu nedenle, öncelikle toplam metal kazanımı (metal-metal dışı) üzerinden istatistiksel değerlendirme yapılmıştır (Tablo 48). Tablo 48'de görüldüğü gibi, model,  $\alpha=0,05$  anlamlılık seviyesinde (%95 güven düzeyi) anlamlı olarak bulunmuştur. Aynı güven düzeyine göre, parametrelerden sadece voltaj ve tambur hızının doğrusal, tane boyutunun ise ikinci dereceden etkisi önemli olarak belirlenmiştir (Tablo 48). Etkileşimlerden, voltaj-tane boyutu (AD), tambur hızı-tane boyutu (BD) ve bıçak açısı-tane boyutu (CD) %95 güven düzeyinde, tambur hızı-bıçak açısı (BC) ise %90 düzeyinde önemli bulunmuştur.

Tablo 45. Elektrostatik ayırma ile metal ve Cu kazanımı sonuçları (K: Konsantre; AÜ: Ara ürün; A: Atık; AE: Ayırma Etkinliği; Test koşul.: Tablo 29)

No	Metal						Bakır (Cu)					
	İçerik (%)			Verim (%)		AE <sub>m</sub> (%)	İçerik (%)			Verim (%)		AE <sub>Cu</sub> (%)
	K	AÜ	A	K	AÜ		K	AÜ	A	K	AÜ	
1	87,0	61,0	8,9	74,6	7,75	68,8	39,0	16,4	1,90	85,2	5,28	79,3
2	72,0	74,9	10,8	62,2	10,2	51,6	36,9	37,3	3,00	71,5	11,4	60,9
3	63,6	15,3	7,00	85,6	5,67	59,8	26,3	5,35	1,51	90,2	5,07	64,3
4	72,0	13,8	13,8	75,5	3,33	59,3	32,5	12,1	1,76	85,8	7,38	69,6
5	94,9	65,4	9,57	51,0	29,8	49,6	44,4	28,1	1,73	59,5	31,9	58,0
6	95,3	90,1	9,63	36,6	42,8	35,7	50,4	44,1	1,97	43,5	47,0	42,5
7	86,7	29,5	14,8	53,9	27,7	49,3	40,1	14,1	1,60	62,1	32,9	57,5
8	92,8	51,0	8,95	53,1	31,8	50,9	41,8	24,1	1,44	57,8	36,3	55,6
9	56,4	13,6	19,7	81,1	3,30	41,5	34,6	2,52	0,94	97,3	1,20	57,8
10	74,2	12,9	11,6	86,2	2,96	66,1	46,7	2,90	1,39	96,5	1,19	76,5
11	43,1	17,4	23,5	92,9	4,13	17,0	21,8	1,25	0,68	99,2	0,62	23,3
12	50,6	12,9	15,8	87,7	3,63	35,7	28,2	3,07	0,68	97,5	1,73	45,4
13	63,4	16,0	19,3	75,8	11,9	49,3	35,8	6,95	1,05	88,0	10,6	61,5
14	90,9	35,9	12,2	67,6	21,1	62,9	53,5	17,9	1,34	77,2	20,4	72,5
15	59,0	16,8	21,3	80,3	14,6	45,0	30,3	6,21	0,59	88,2	11,5	52,9
16	73,3	23,8	14,8	70,5	22,6	53,7	41,9	10,5	0,63	79,7	19,7	62,9
17	49,9	14,5	16,3	89,6	5,96	33,0	24,7	2,37	0,77	97,4	2,14	40,8
18	86,0	32,8	12,3	76,8	10,8	68,1	38,4	17,6	1,05	83,4	14,1	74,6
19	92,5	40,7	13,4	74,6	8,24	70,5	40,0	22,1	3,10	79,3	11,0	75,2
20	59,2	15,0	16,9	84,8	9,86	46,9	29,3	5,76	0,81	91,2	8,20	53,3
21	64,7	12,8	12,2	90,0	1,72	55,3	29,6	2,20	0,85	97,9	0,70	63,3
22	86,7	36,0	12,6	54,9	36,2	49,3	45,7	19,0	0,83	59,5	39,3	53,9
23	97,2	91,5	22,9	7,90	8,87	7,81	38,9	35,1	5,08	12,6	13,6	12,5
24	49,7	16,7	26,8	84,2	7,37	30,0	26,7	2,06	0,61	97,6	1,97	43,4
25-31	71,7 ±0,9	18,2 ±0,8	12,6 ±0,6	80,5 ±1,4	8,3 ±0,6	60,7 ±0,8	34,9 ±1,2	10,2 ±0,7	0,90 ±0,08	88,1 ±0,6	10,1 ±0,7	67,4 ±2,2

Tablo 46. Elektrostatik ayırma ile Au ve Ag kazanımı sonuçları (K: Konsantre; AÜ: Ara ürün; A: Atık; AE: Ayırma Etkinliği; Test koşul.: Tablo 29)

No	Altın (Au)						Gümüş (Ag)					
	İçerik (ppm)			Verim (%)		AE <sub>Au</sub> (%)	İçerik (ppm)			Verim (%)		AE <sub>Ag</sub> (%)
	K	AÜ	A	K	AÜ		K	AÜ	A	K	AÜ	
1	239	117	34,8	71,0	5,14	65,1	3344	1056	194	84,7	3,96	78,8
2	230	259	38,5	59,8	10,6	49,2	3671	2687	308	73,3	8,46	62,7
3	206	26,4	23,3	87,8	3,10	61,9	2529	499	131	90,7	4,93	64,9
4	205	65,0	24,5	80,1	5,87	63,9	2145	996	158	82,3	8,81	66,1
5	241	243	28,0	43,8	37,3	42,3	3769	2527	177	57,4	32,6	55,9
6	188	250	32,9	27,6	45,4	26,7	3768	2335	231	47,4	36,4	46,5
7	257	107	25,0	54,8	34,5	50,2	3797	1154	140	65,3	29,9	60,7
8	199	167	25,4	43,7	39,9	41,5	3416	2508	137	41,7	6,16	49,9
9	134	44,9	17,2	88,7	5,03	49,1	437	28,4	24,8	96,0	1,05	56,4
10	121	121	15,8	76,7	15,2	56,7	751	44,2	31,9	95,6	1,12	75,6
11	87,2	6,7	8,64	98,6	0,84	22,7	220	34,0	54,6	96,9	1,65	21,0
12	137	17,6	7,36	96,3	2,02	44,3	351	29,1	29,9	96,1	1,30	44,0
13	110	84	7,26	66,2	31,5	39,6	470	37,7	32,8	92,0	4,57	65,5
14	99,3	191	26,9	35,0	53,1	30,3	618	325	38,1	67,0	27,9	62,3
15	99,5	52,3	9,30	73,9	24,8	38,7	452	44,8	33,7	92,9	5,88	57,6
16	102	79,1	11,3	54,9	42,2	38,0	518	114	37,3	79,9	17,3	63,0
17	125	14,9	15,3	95,6	2,61	39,0	1006	58,9	63,6	97,7	1,31	41,2
18	120	206	25,1	53,5	33,8	44,8	2070	722	72,3	85,6	11,0	76,9
19	145	200	55,8	51,0	17,7	46,9	1888	670	175	80,9	7,20	76,8
20	126	46,2	13,9	83,8	14,1	45,9	1380	141	65,1	94,6	4,43	56,7
21	136	34,0	14,6	92,8	2,25	58,2	1456	58,1	60,8	97,6	0,38	63,0
22	107	172	11,6	27,2	69,5	21,7	1904	824	60,4	58,0	39,9	52,4
23	4978	2042	112	40,0	19,6	39,9	4994	4979	730	11,4	13,6	11,4
24	110	8,78	4,78	97,2	2,02	43,0	204	19,5	22,7	95,6	2,39	41,4
25-31	177 ±10	72,7 ±2,1	10,6 ±1,6	80,2 ±2,5	14,7 ±0,9	59,4 ±2,7	1543 ±112	279 ±30	56,3 ±5,5	91,0 ±2,4	6,2 ±0,9	70,2 ±2,5

Tablo 47. Elektrostatik ayırma ile Pd kazanımı sonuçları (K: Konsantre; AÜ: Ara ürün; A: Atık; AE: Ayırma Etkinliği; Test koşul.: Tablo 29)

No	Paladyum (Pd)					
	İçerik (ppm)			Verim (%)		AE <sub>Pd</sub> (%)
	K	AÜ	A	K	AÜ	
1	400	115	34,9	80,4	3,43	74,5
2	400	269	66,7	62,6	6,62	52,0
3	310	31,2	14,2	93,5	2,59	67,6
4	350	89,2	17,3	88,4	5,19	72,2
5	450	448	27,0	48,3	40,8	46,9
6	348	486	34,9	30,4	52,6	29,4
7	535	142	12,8	69,0	27,6	64,4
8	414	324	14,2	51,2	43,6	49,0
9	91,1	5,81	2,83	97,3	1,05	57,7
10	68,8	6,40	3,16	94,7	1,75	74,7
11	48,1	5,53	5,59	98,1	1,24	22,2
12	104	4,46	5,27	97,8	0,68	45,7
13	72,7	5,58	7,20	90,9	4,33	64,3
14	120	38,6	5,74	76,1	19,4	71,4
15	50,0	4,98	5,21	92,4	5,88	57,1
16	112	20,8	5,23	83,0	15,1	66,1
17	130	7,31	7,26	97,9	1,27	41,3
18	237	60,5	8,21	88,2	8,29	79,5
19	270	69,1	47,9	74,3	4,76	70,2
20	228	12,4	9,56	96,7	2,41	58,8
21	197	7,06	8,43	97,6	0,34	63,0
22	311	101	9,10	64,4	33,4	58,9
23	546	688	81,5	10,9	16,4	10,8
24	11,6	3,73	3,22	88,0	7,43	33,8
25-31	274 ±19	15,9 ±3,1	7,54 ±0,45	95,1 ±1,0	2,42 ±0,33	74,4 ±1,9



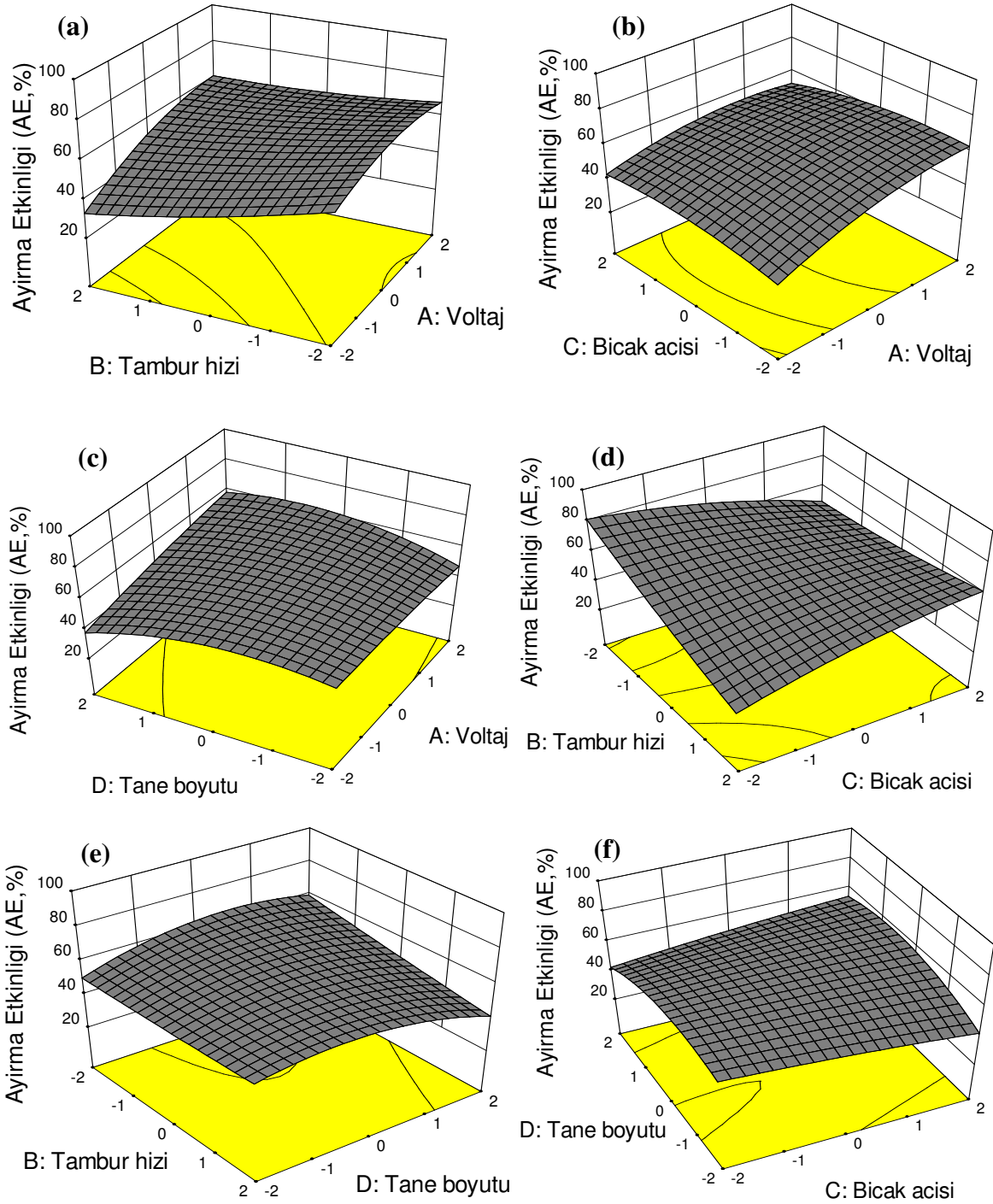
Tablo 48. Elektrostatik ayırma testlerinde metallerin (metal-metal dışı) ayırma etkinliği (AE, %) sonucuna göre varyans analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kareler	F değeri	P değeri
Model *	5472,45	14	390,89	5,98	0,0005
<i>A-Voltaj</i>	464,53	1	464,53	7,11	0,0169
<i>B-Tambur hızı</i>	434,12	1	434,12	6,64	0,0202
<i>C-Bıçak açısı</i>	10,17	1	10,17	0,16	0,6984
<i>D-Tane boyutu</i>	3,62	1	3,62	0,06	0,8169
<i>AB</i>	28,11	1	28,11	0,43	0,5213
<i>AC</i>	15,30	1	15,30	0,23	0,6350
<i>AD</i>	570,95	1	570,95	8,74	0,0093
<i>BC</i>	208,53	1	208,53	3,19	0,0930
<i>BD</i>	423,19	1	423,19	6,48	0,0216
<i>CD</i>	684,26	1	684,26	10,47	0,0052
<i>A<sup>2</sup></i>	66,52	1	66,52	1,02	0,3280
<i>B<sup>2</sup></i>	7,20	1	7,20	0,11	0,7443
<i>C<sup>2</sup></i>	34,25	1	34,25	0,52	0,4796
<i>D<sup>2</sup></i>	2550,21	1	2550,21	39,03	< 0,0001
Hata	1045,55	16	65,35		
Toplam	6518,01	30			

$$* AE (%) = +59,77+4,40*A-4,25*B-0,65*C-0,39*D+1,33*A*B-0,98*A*C+5,97*A*D+3,61*B*C - 5,14*B*D + 6,54*C*D - 1,53*A^2 + 0,50*B^2 - 1,09*C^2 - 9,44*D^2 \quad (R^2=0,840)$$

Parametrelerin ayırma etkinliği (AE, %) üzerindeki ikili etkilerini gösteren yüzey grafikleri Şekil 44'de gösterilmiştir. Düşük voltaj-yüksek tambur hızı koşullarında ayırma etkinliği azalmıştır (Şekil 44a). Bu çalışmada, iyon bombardımanı prensibine göre çalışan bir ayırıcı kullanıldığı için ayırma sürecini yönlendiren kuvvetler, merkezkaç kuvveti ( $F_c$ ) (1.3) ve görüntü kuvvetidir ( $F_i$ ) (1.5) (Şekil 11). Metaller, merkezkaç kuvvetinin ( $F_c$ ) etkisiyle tamburdan fırlarken, metal dışı malzemeler ise görüntü kuvveti ( $F_i$ ) ile tambura yapışarak hareket eder. Görüntü kuvveti ( $F_i$ ), tanenin toplam yükünün karesi ile doğru orantılıdır ( $F_i \propto Q^2$ ) (1.5). Voltajın düşmesi tanenin yükünü ( $Q$ ), dolayısıyla görüntü kuvvetini ( $F_i$ ) azaltır, bu da yapışma faktörünün ( $Y_f=F_i/F_c$ ) düşmesine bağlı olarak plastiklerin tamburdan ayrılmasını kolaylaştırır. Düşük voltaj koşullarında tambur hızının artışı da, merkezkaç kuvvetini ( $F_c$ ) artırarak yapışma faktörünün ( $Y_f$ ) düşmesine neden olur ve plastikler tamburdan ayrılıp konsantreye/ara ürüne karışabilirler. Bu nedenlere bağlı olarak, yüksek ayırma etkinliğine ulaşmak için düşük tambur hızı ve uygun bir voltaj seçilmelidir. Şekil 44a'da da görüldüğü gibi tambur hızı en düşük seviyede (120 dev/dk)

iken, en düşük voltaj (19 kV) bile yüksek ayırma etkinliği için yeterlidir. Voltajdaki azalma, görüntü kuvvetinin azalmasına bağlı olarak ayırma etkinliğini olumsuz etkilemiştir (Şekil 44b). Bıçak açısı en düşük seviyede ( $60^\circ$ ) iken bu etki açık olarak görülmüştür.



Şekil 44. Elektrostatik ayırma deneylerinde parametrelerin metallerin ayırma etkinliğine ( $AE_{\text{metal}}$ , %) etkilerini gösteren yüzey grafikleri; (a) voltaj(A)-tambur hızı(B); (b) voltaj(A)-bıçak açısı(C); (c) voltaj(A)-tane boyutu(D); (d) tambur hızı(B)-bıçak açısı(C); (e) tambur hızı(B)-tane boyutu(D); (f) bıçak açısı(C)-tane boyutu(D)

Tane boyutu incelidikçe, ayırma etkinliği, voltajın değişmesinden bağımsız hale gelmiştir (Şekil 44c). İri tane boyutlarında ( $>300 \mu\text{m}$ ) voltajın azalması, ayırma etkinliğini olumsuz etkilemiştir. Bunun nedeni, iri tane boyutunda, görüntü kuvvetinin ( $F_i$ ), tane çapının karesi ile ters orantılı ( $F_i \propto 1/r^2$ ) olmasına bağlı olarak, yapışma faktörünü düşürmesidir. Özellikle, yetersiz voltaj uygulanması (yani  $F_i$  düşükse), plastiklerin tambur yüzeyinden daha kolay ayrılmasına neden olur ve bu da ayırma etkinliğini azaltır. Bu nedenle, eğer besleme tane boyutu iri ise ( $>300 \mu\text{m}$ ) voltaj daha yüksek seçilmelidir (Şekil 44c). Genel olarak, metal kayıplarının plastiklerle bağlı halde bulunan tanelerin (bakır için Şekil 32d-f) oluşturduğu söylenebilir. İnce tane boyutlarında ise serbest veya bağlı metaller, topaklanan plastikler ile birlikte hareket etmiştir. En ince tane boyutunda ( $-106 \mu\text{m}$ ) gerçekleştirilen 23 no'lu deneyde, malzemenin %95'i atıkta toplanmış ve ayırma etkinliği de çok düşük (%7,81) bulunmuştur (Tablo 45). Bu deneyde elde edilen konsantre, aynı zamanda en düşük bakır verimi (%12,6) ve en yüksek değerli metal içeriğine sahip (4978 g/ton Au, 4994 g/ton Ag ve 546 g/ton Pd) konsantredir (Tablo 46-47). En yüksek metal ayırma etkinliğine ( $AE_{\text{metal}}$ : % 69) ulaşılan 1 no'lu deneyde elde edilen konsantrenin Cu içeriği %39 ve verimi %85 olmasına rağmen değerli metal kaybı (Au, Ag ve Pd) yüksektir (%15-29).

Farklı araştırmacılar da, ince tane boyutlarında ABDK'lar ( $-45 \mu\text{m}$  (Wu vd., 2009);  $-75 \mu\text{m}$  (Zhao vd., 2004);  $-300 \mu\text{m}$  (Li vd., 2007b)) ile yaptıkları elektrostatik ayırmada etkin bir ayırma işleminin gerçekleşmediğini bildirmişlerdir. Hou vd. (2010), yaptığı çalışmada, sentetik yalıtkan toz ( $-45 \mu\text{m}$ ) miktarının (ağ. %10-30) elektrostatik ayırmaya etkisini incelemiş ve metal veriminde %6,7-23,1 azalma gözlemiştir. Bakır ve bazı metaller için benzer sonuçlar, farklı araştırmacılar (Veit vd., 2005; Guo vd., 2011) tarafından bildirilmiştir.

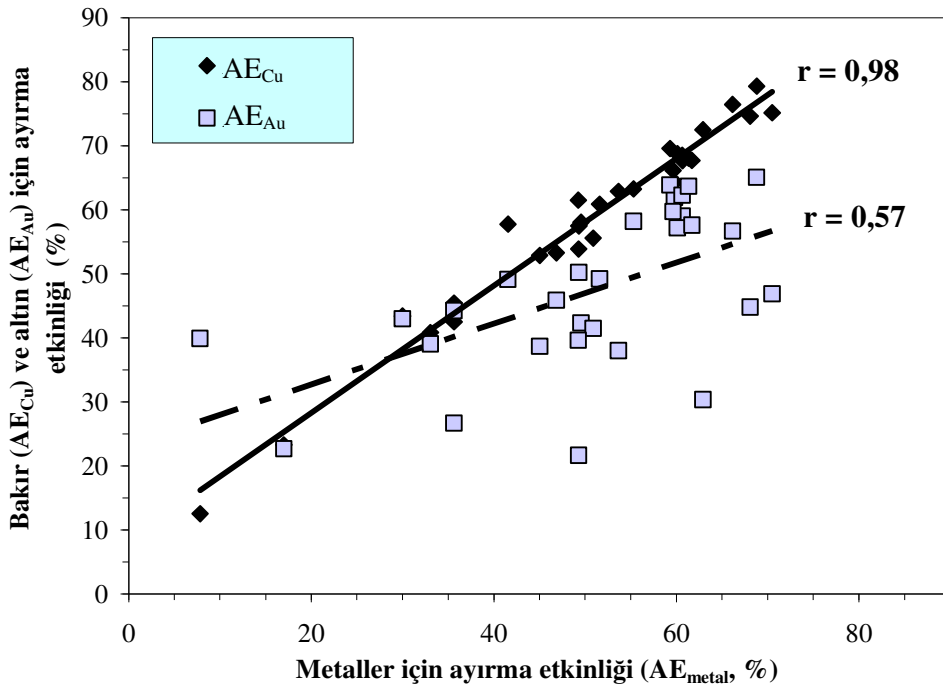
Voltaj-tane boyutu (AD), tambur hızı-tane boyutu (BD) ve bıçak açısı-tane boyutu (CD) ve tambur hızı-bıçak açısı (BC) etkileşimlerinin istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir (Tablo 48). Tambur hızı ve bıçak açısının eşzamanlı olarak birinin yüksek diğerinin ise düşük seviyede bulunması sonucu olumsuz etkiler iken, düşük tambur hızı-düşük bıçak açısı veya tam tersi durumda (yüksek-yüksek) ayırma etkinliği artmıştır (Şekil 44d). En yüksek ayırma etkinliği (%80, Şekil 44d) her iki parametrenin en düşük seviyelerde (tambur hızı 120 dev/dk, bıçak açısı  $60^\circ$ ) olduğu durumda elde edilmiştir.

İri tane boyutlarında ( $>300 \mu\text{m}$ ) yüksek tambur hızı kullanıldığında, merkezkaç kuvvetinin artması ile tambura yapışması gereken plastik malzemeler, tamburu erken

terkederek ayırma etkinliğini düşürmektedir (Şekil 44e). Tane boyutu ince ise ( $<300 \mu\text{m}$ ), daha kuvvetli bir şekilde tambura yapışacakları için tambur hızı daha yüksek seçilmelidir (Şekil 44e).

Tane boyutu-bıçak açısı yüzey grafiğine (Şekil 44f) göre, iri taneler merkezkaç kuvvetinin etkisiyle daha ileriye doğru hareket edeceği için bıçak açısı da buna bağlı olarak artırılmalıdır (veya tam tersi), aksi halde iri plastikler konsantreye karışabilir.

Değerli metallerin (Au, Ag ve Pd) elektrostatik ayırma işlemindeki davranışını belirlemek için, ayırma etkinlikleri arasındaki korelasyonlar ( $AE_{\text{metal}}$  (x) karşı  $AE_{\text{Cu}}$  ( $y_1$ ),  $AE_{\text{Au}}$  ( $y_2$ ),  $AE_{\text{Ag}}$  ( $y_3$ ) ve  $AE_{\text{Pd}}$  ( $y_4$ )) ayrı ayrı belirlenmiştir. Elde edilen korelasyon katsayıları (r)  $AE_{\text{metal}}$ 'e karşı  $AE_{\text{Cu}}$  için 0,98,  $AE_{\text{Au}}$  için 0,57,  $AE_{\text{Ag}}$  için 0,97 ve  $AE_{\text{Pd}}$  için 0,94 olarak hesaplanmıştır (Şekil 45). Konsantre verimleri için de (%) benzer karşılaştırma yapılarak Au için daha düşük korelasyon ( $r=0,80$ , diğer metaller için  $\geq 0,97$ ) bulunmuştur. Bu sonuçlar, Cu, Ag ve Pd'nin genel olarak metallerle birlikte hareket ettiğini, fakat, altının ayırma işlemindeki davranışının diğer metallerden farklı olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 45. Ayırma etkinlikleri arasındaki ilişki ( $AE_{\text{metal}}$ 'e karşı  $AE_{\text{Cu}}$  ve  $AE_{\text{Au}}$ )

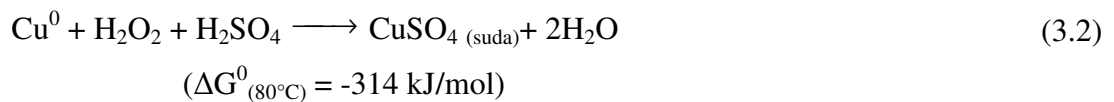
Bu durum, altının yüksek yoğunluğuna ( $19,3 \text{ g/cm}^3$ ) bağlı olarak merkezkaç kuvvetinin ( $F_c \propto m$ ; m: tanenin kütlesi) (1.3) artması ve altın tanelerinin diğer metallere göre daha ileri atılmasına bağlanabilir. Bunun açık bir örneği, en ince tane boyutunun ( $-106 \mu\text{m}$ ) kullanıldığı 23 no'lu deneyde görülmüştür (Tablo 46). Diğer metaller ile karşılaştırıldığında, altın için daha yüksek ayırma etkinliği ( $AE_{\text{Au}}$ : %40; diğer metaller: %11-13) ve verim (%40 Au ve %8-13 diğer metaller) bulunmuştur. Bu sonuç, genel olarak, metallerin ince boyutta ( $-106 \mu\text{m}$ ) tambur yüzeyine yapışarak hareket etmesine rağmen, altının yüksek yoğunluğuna bağlı olarak daha büyük bir merkezkaç kuvveti sayesinde tamburdan fırlayarak konsantrede zenginleştiğini göstermiştir.

Literatürde, ABDK'lardan elektrostatik ayırıcı ile metal kazanımına dair çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Ancak bu çalışmaların büyük bölümünde (Çelik, 2007; Li vd., 2007a, 2007b ve 2008; Jia vd., 2009; Wu vd., 2008; Qin vd., 2009; Wu vd., 2009; Hou vd., 2010) ayırma işlemi, toplam metal içeriği veya herhangi bir metale göre değil, sadece ürün ağırlıklarına göre değerlendirilmiştir. Araştırmacıların bazıları da, sadece toplam metal (Wen vd., 2005; Guo vd., 2011), bakır (Zhao vd., 2004) veya bakırla birlikte diğer bazı metallere göre (Veit vd., 2005; Guo vd., 2011) ayırma sonuçlarını değerlendirmişlerdir. Yeni bir çalışmada, Yamane vd. (2011), bilgisayar ABDK'larını ( $-2 \text{ mm}$ ) elektrostatik ayırma işlemine (manyetik ayırma sonrası manyetik olmayan ürün) sadece tek deney ile tabi tutmuş ve %11 Cu ve  $\sim 500 \text{ g/ton}$  Au ve Ag içeren metal konsantresi elde etmiş, ancak, ayırma verimlerini sunmamıştır.

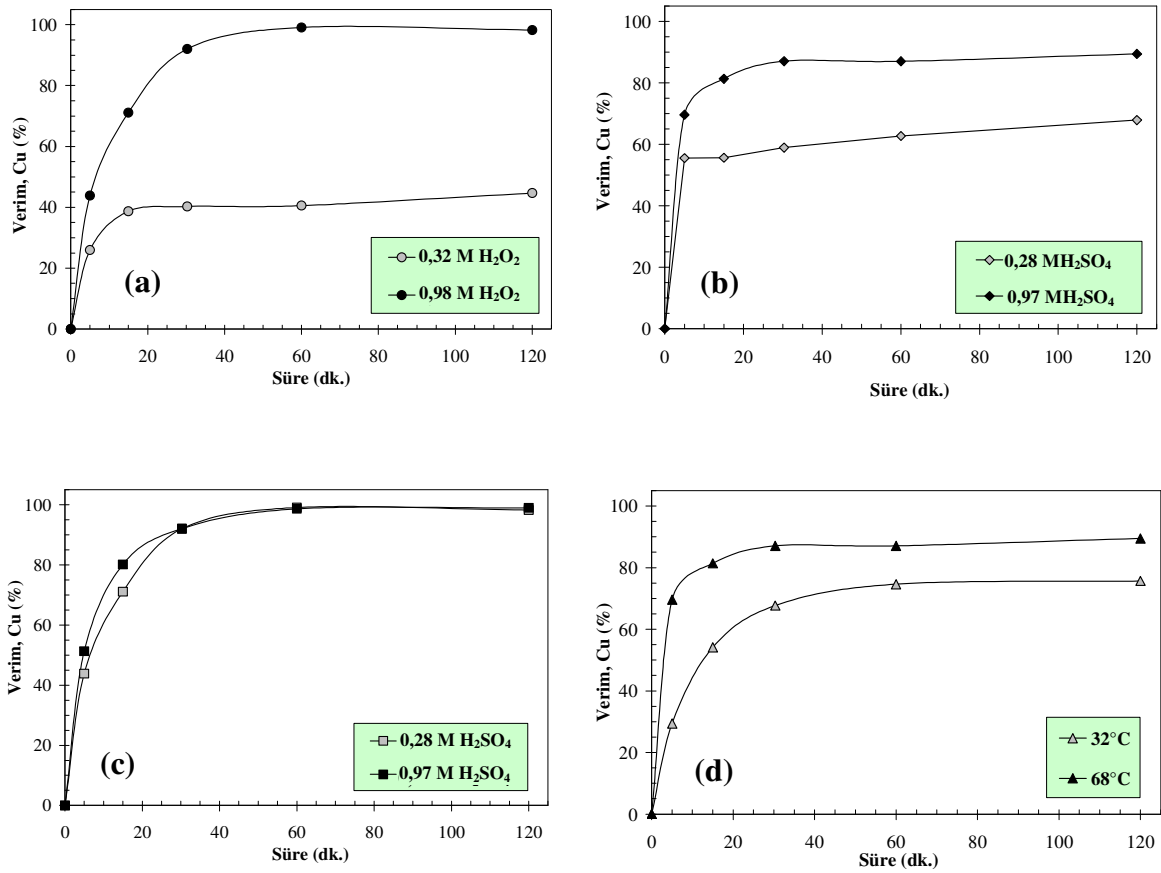
### 3.3. Liç Testleri

#### 3.3.1. Peroksit Katkılı Sülfat Liçi ( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ ) Testleri

Hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), yüksek indirgenme potansiyeline ( $+1,78 \text{ V}$ ) sahip kuvvetli bir oksitleyici reaktiftir. Asidik sülfat ortamında ve peroksit varlığında metalik bakırın çözünmesi aşağıdaki tepkimeye göre ilerler:



Şekil 46'da farklı koşullarda elde edilen tipik liç grafikleri sunulmuştur. Görüldüğü gibi, deneysel koşullara bağlı olarak yaklaşık 15. dk'da yüksek liç verimlerine (% Cu) ulaşılmıştır. Bu nedenle, deney tasarımının değerlendirilmesinde 15. dk'daki liç verimleri (% Cu) kullanılmıştır (Tablo 49). Bu testlerde elde edilen metal (Cu, Fe, Ni, Pd) kazanımları (%) ve hidrojen peroksit tüketimleri (kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ton Cu çözünen, 120 dk) Tablo 49'da sunulmuştur.



Şekil 46. Peroksit katkılı sülfat liçi ile bakırın kazanımında elde edilen bazı liç grafikleri (a)  $[H_2SO_4]: 0,28 M$ ,  $32^\circ C$ , (b)  $[H_2O_2]: 0,32 M$ ,  $32^\circ C$ , (c)  $[H_2O_2]: 0,98 M$ ,  $32^\circ C$ , (d)  $[H_2SO_4]: 0,97 M$ ,  $[H_2O_2]: 0,32 M$

Tablo 49. Peroksit katkılı sülfat liçi ile metal (Cu, Fe, Ni, Pd) kazanımı sonuçları (%) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tüketimleri (kg/ton Cu çözünen)

No	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (M)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (M)	Sıc. (°C)	Liç verimi (% Cu)		Liç verimi (%, 120 dk)			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tüketimi (kg/ton Cu çöz., 120 dk)
				15 dk	120 dk	Fe	Ni	Pd	
1	0,28	0,32	32	36,7	44,7	75,4	62,5	14,7	2,45
2	0,97	0,32	32	49,7	75,7	78,9	78,0	35,5	1,51
3	0,28	0,98	32	69,9	98,2	62,3	56,5	18,4	0,63
4	0,97	0,98	32	81,4	98,9	72,4	76,6	37,8	0,43
5	0,28	0,32	68	54,5	67,9	77,5	75,4	20,5	1,54
6	0,97	0,32	68	82,8	89,5	79,3	86,4	10,8	1,14
7	0,28	0,98	68	91,3	89,9	77,7	78,3	15,4	1,16
8	0,97	0,98	68	99,2	98,8	82,0	86,3	35,7	1,11
9	0,05	0,65	50	71,4	70,1	81,3	69,2	8,37	1,22
10	1,20	0,65	50	90,5	99,5	81,0	84,9	45,8	0,85
11	0,63	0,10	50	22,5	27,3	77,0	71,1	25,5	3,39
12	0,63	1,20	50	101	97,0	78,9	81,8	29,5	1,03
13	0,63	0,65	20	24,1	86,9	68,5	58,0	23,4	1,37
14	0,63	0,65	80	78,5	85,6	80,1	81,7	23,9	1,18
15-19	0,63	0,65	50	88,9 ±1,0	98,8 ±0,1	79,8 ±1,7	83,7 ±0,5	29,1 ±1,1	1,06 ±0,01

İstatiksel değerlendirmenin sonuçları Tablo 50'de görülmektedir. Model istatistiksel olarak ( $\alpha=0,05$  anlamlılık seviyesi, %95 güven düzeyi) anlamlıdır. Parametrelerin tümünün ana (doğrusal) etkileri önemlidir. Etkileşimlerin sonuca önemli bir katkısı olmadığı bulunmuştur. Sadece H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi (B) ve sıcaklığın (C) ikinci dereceden etkileri önemli olarak belirlenmiştir.

Şekil 47'de parametrelerin liç verimine (% Cu, 15.dk) ikili etkilerini gösteren yüzey grafikleri sunulmuştur. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin artışı, liç verimini önemli ölçüde artırmıştır (Şekil 47a). Esasen, bir oksitleyici olarak peroksitin varlığı, bakırın çözünmesi için gereklidir. ABDK'ların asidik sülfat liçinde oksitleyici kullanılmadığı durumda, bakırın ihmal edilecek düzeyde çözüldüğü farklı araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Castro ve Martins, 2009; Devci vd., 2010; Jha vd., 2011; Kamberović vd., 2011). Peroksit varlığında gerçekleştirilen bir çalışmada ise Oh vd., (2003), fiziksel süreçler (elektrostatik ve manyetik ayırma) ile zenginleştirilmiş ABDK'lardan Cu, Fe, Zn, Ni ve Al gibi metalleri

Tablo 50. Peroksit katkılı sülfat liçi testlerinde bakır liç verimi (% , 15 dk) sonucuna göre varyans analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kareler	F değeri	P değeri
Model *	7894,68	9	877,19	23,01	< 0,0001
<i>A-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	729,55	1	729,55	19,14	0,0018
<i>B-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	4116,82	1	4116,82	107,99	< 0,0001
<i>C-Sıcaklık</i>	1121,67	1	1121,67	29,42	0,0004
<i>AB</i>	44,24	1	44,24	1,16	0,3094
<i>AC</i>	26,75	1	26,75	0,70	0,4239
<i>BC</i>	1,22	1	1,22	0,03	0,8619
<i>A<sup>2</sup></i>	35,53	1	35,53	0,93	0,3595
<i>B<sup>2</sup></i>	1265,69	1	1265,69	33,20	0,0003
<i>C<sup>2</sup></i>	847,44	1	847,44	22,23	0,0011
Hata	343,09	9	38,12		
Toplam	8237,77	18			

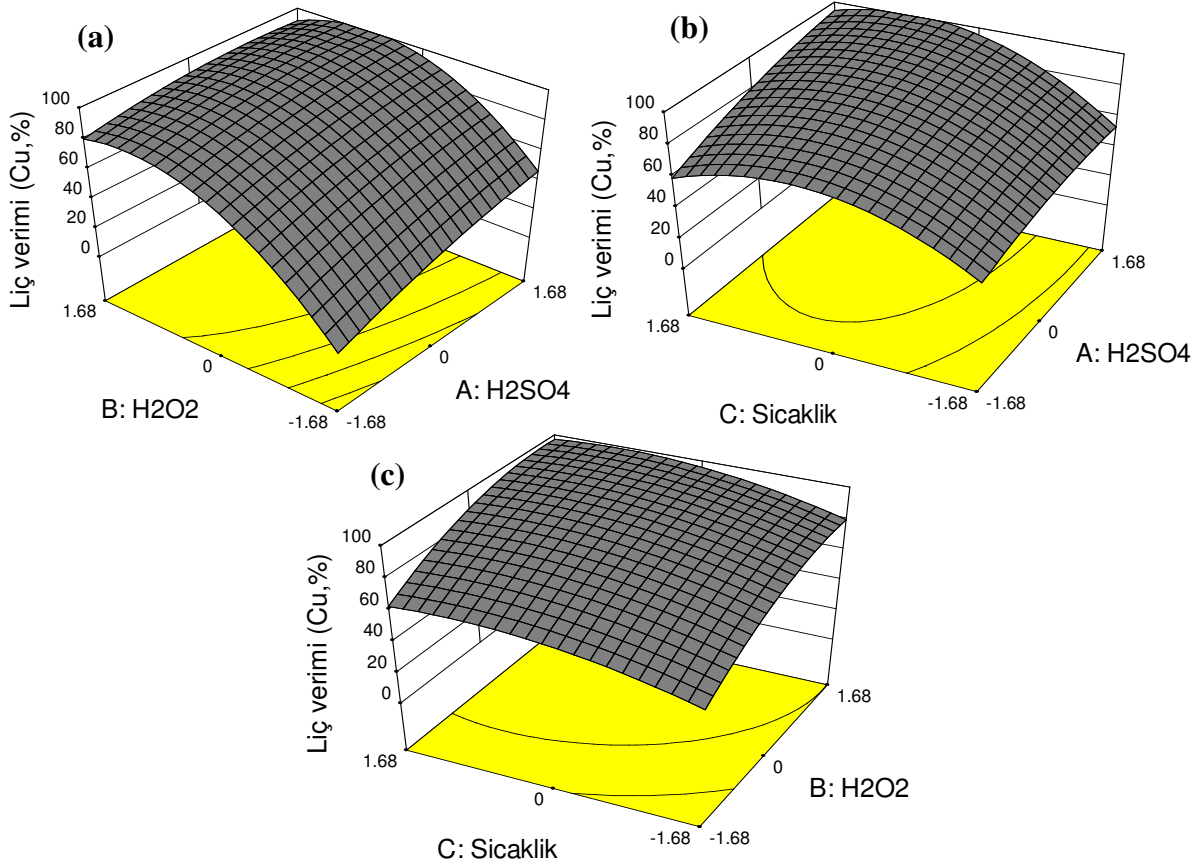
$$* \text{ Liç verimi (\%Cu)} = +88,73 + 7,31*A + 17,36*B + 9,06*C - 2,35*A*B + 1,83*A*C - 0,39*B*C - 1,61*A^2 - 9,63*B^2 - 7,88*C^2 \quad (R^2=0,958)$$

2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0,2 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamında (12 saat, 85°C) >%95 verimle kazanmıştır. Peroksit dozajındaki artışın liç verimine olumlu etkisi farklı araştırmacılar tarafından bildirilmiştir. dos Santos vd. (2011), ABDK'lardan sülfat ortamında (≈9 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, oda sıcaklığı) bakırın liçinde, peroksit dozajını 4 kat arttırdığında verimin %50'den %99'a çıktığını belirtmiştir. Kamberović vd. (2011), ABDK'ların sülfat liçinde peroksit dozajındaki 2 kat artış ile bakır kazanımının %45 arttırarak %100'e ulaştığını bulmuştur. Bu bulguların tersine, Yang vd. (2011), ABDK'lardan bakırın sülfat ortamında liçinde, peroksit derişiminin (1,6-3,3 M) liç verimine sınırlı katkısını (~%5) bildirmiştir.

Asit derişiminin liçe katkısı olumlu olmakla beraber özellikle yüksek peroksit derişiminde (>0,65 M) bu etki daha sınırlıdır (Şekil 47a). Bütün sıcaklık seviyelerinde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün olumlu etkisi görülmüştür (Şekil 47b). Yang vd. (2011), ABDK'lardan bakır liçinde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminin ~1-3 M aralığında olumlu katkısı (~%32 artışla ~%62'den ~%94'e) olduğunu bulmuştur. Benzer şekilde, Kamberović vd. (2011), 1,2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminde ~%52 oranında çözünen bakırın, 2 M asitte tamamının çözüldüğünü bildirmiştir.

Sıcaklıktaki artış, genel olarak liç verimini artırmaktadır. Ancak, yüksek sıcaklıklarda (>50°C) bu etkide azalma gözlenmiştir (Şekil 47b). Bu durum, peroksitin yüksek sıcaklıklarda bozunmasına bağlanabilir. Peroksit ve sıcaklığın olumlu sinerjik

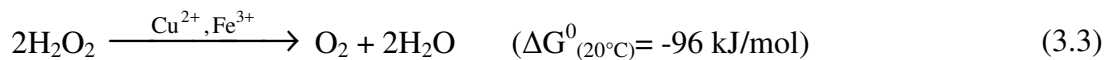




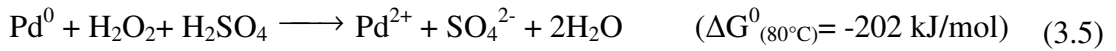
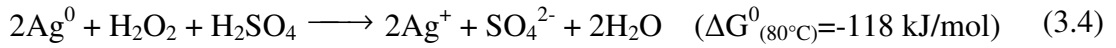
Şekil 47. Peroksit katkılı sülfat liçi ile bakırın kazanımında (% Cu, 15 dk) parametrelerin ikili etkilerini gösteren yüzey grafikleri (a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(A)-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(B) (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(A)-Sıcaklık(C) (c) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(B)-Sıcaklık(C)

katkısı Şekil 47c'de görülmektedir. Kamberović vd. (2011), sıcaklığın bakır kazanımına etkisinin 50-70°C arasında sınırlı olduğunu (%65'den %68'e, ≈4 sa.) ancak tam çözünme için 80°C'de çalışılması gerektiğini bulmuştur. Bu çalışmada ise (Tablo 49), uygun peroksit ve asit derişimlerinde düşük sıcaklıklarda da (≥32°C) yüksek bakır kazanımlarına ulaşılmıştır.

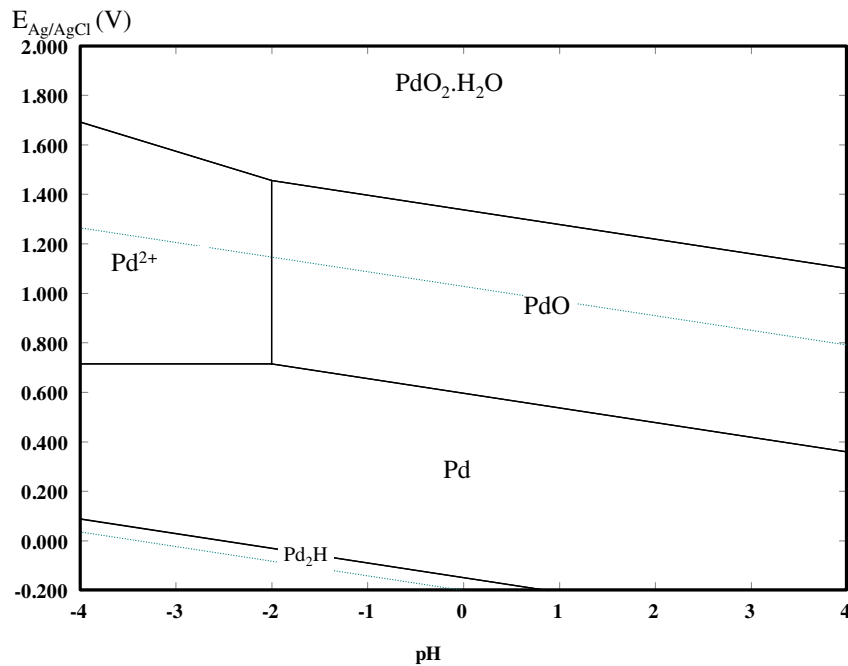
Asit derişimindeki artışın olumlu etkisi, peroksitin kararlılığının artmasına bağlanabilir. Diğer taraftan, liç sırasında ortamda bulunan metal iyonlarının (Cu<sup>2+</sup> veya Fe<sup>3+</sup> gibi) katalitik etkisiyle, hidrojen peroksit, daha hızlı bozunarak sarfiyatı yükselir (3.3) (Yazıcı ve Deveci, 2010). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimindeki artışın ortamdaki Cu<sup>2+</sup> varlığında veya yokluğunda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bozunma hızını engellediği bildirilmiştir (Yazıcı ve Deveci, 2012).



Liç testlerinde diğer metallerin de (Fe, Ni ve Pd) çözünmesi (% , 120 dk) izlenmiştir (Tablo 49). Genel olarak, sıcaklık, asit ve peroksit derişimleri arttıkça bakır dışındaki metallerin kazanımının da artma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Demirin %62-82'si ve nikelin %57-86'sı çözülmüştür (Tablo 49). Liç sırasında çözünen demir, ortamdaki hidrojen peroksit ile ferrus demirden ( $Fe^{2+}$ ) ferrik demire ( $Fe^{3+}$ ) yükseltgenerek metallerin liçine oksitleyici olarak katkıda bulunur. Ancak, bu durum aynı zamanda peroksit sarfiyatını da artıran bir etkidir. En yüksek gümüş ve paladyum kazanımı, sırasıyla %29 ve %46 olarak gerçekleşmiştir. Gümüş ve paladyum, asidik sülfat ortamında aşağıdaki tepkimelere göre çözünür:



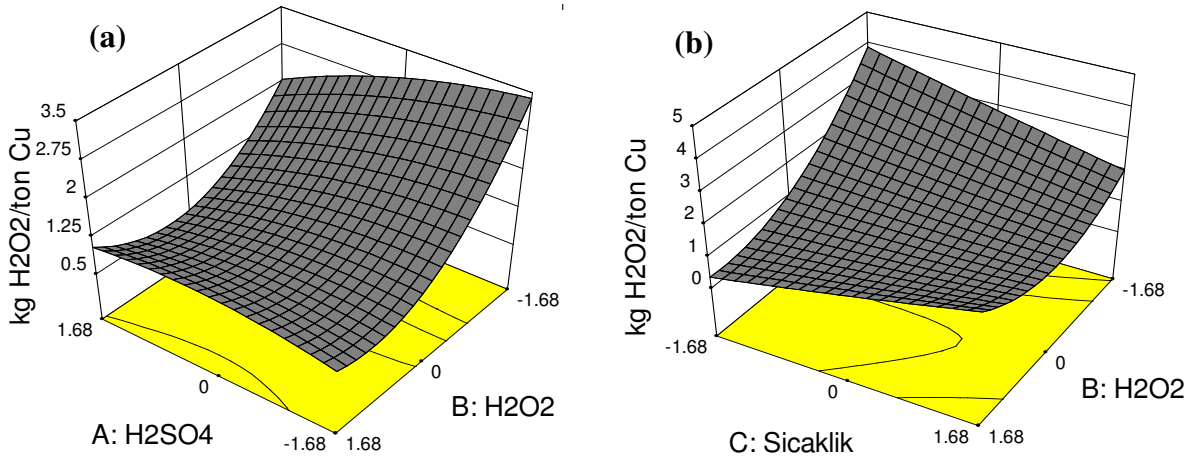
Standart indirgenme potansiyellerine bağlı olarak ( $E_{Ag(I)/Ag} = +0,8 \text{ V}$ ,  $E_{Pd(II)/Pd} = +0,99 \text{ V}$ ) (Tablo 14), gümüş ve paladyumun çözünmesi için diğer metallere göre (Cu, Fe ve Ni) daha yüksek oksitleyici koşullar gereklidir. Şekil 48'de görüldüğü gibi, paladyumun çözünmesi, bakırla karşılaştırıldığında (Şekil 16) daha asidik ( $< \text{pH} -2$ ) ve yüksek potansiyellerde ( $> E_{Ag/AgCl} = 0,7 \text{ V}$ ) gerçekleşmektedir.



Şekil 48. Paladyumun kararlılık bölgelerini gösteren  $E_{Ag/AgCl}$ -pH diyagramı ( $Pd^{2+}$ : 1 mol/kg, 25°C) (HSC Chemistry, 2011).

Bu çalışmadaki sonuçlarla uyumlu olarak, Quinet vd. (2005), sülfat ortamında ( $H_2SO_4+H_2O_2$ ,  $80^\circ C$ , 3 saat) cep telefonlarından ( $-300 \mu m$ ) uygun katı oranı ve peroksit dozajında bakırın seçimli olarak (%89 Cu, %8 Ag) kazanılabileceğini bildirmiştir. Benzer olarak, Oh vd. (2003), ABDK'lardan sülfat liçinde ( $H_2SO_4+H_2O_2$ ,  $85^\circ C$ ) 12 saat sonunda yüksek bakır ( $> \%95$ ) kazanımına karşın gümüşün çözünmediğini bulmuştur. Bu sonuçlar, hidrojen peroksit miktarı (dolayısıyla redoks potansiyeli) ve/veya katı oranı ayarlanarak gümüş ve paladyumun, bakırdan seçimli olarak çözündürülebileceğini göstermiştir.

Hidrojen peroksitin metal iyonları varlığında ve yüksek sıcaklıklarda bozunma eğilimi, reaktif sarfiyatını ve dolayısıyla maliyetini artırmaktadır. Liç deneylerinde, çözünen bakır başına harcanan  $H_2O_2$  miktarı (kg  $H_2O_2$ /ton Cu çözünen, 120 dk) hesaplanarak (Tablo 49)  $H_2O_2$  sarfiyatını etkileyen parametreler belirlenmiştir. Yapılan değerlendirmede, düşük  $H_2O_2$  ve yüksek  $H_2SO_4$  derişiminin tüketimi düşürdüğü belirlenmiştir (Şekil 49a-b). Düşük  $H_2O_2$  derişimlerinde sıcaklıktaki artış, tüketimi azaltmaktadır (Şekil 49b). Bu sonuçlara göre, ortamda aşırı  $H_2O_2$  bulunması durumunda liç tepkimesinde tüketilmeyen peroksit, metal iyonları ve/veya sıcaklığın etkisiyle bozularak sarfiyatın artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, tez kapsamında, peroksitin kararlılığını artırarak, sarfiyatını azaltmaya yönelik katkı maddeleri kullanılmıştır (Bölüm 3.3.1.3).



Şekil 49. Peroksit katkılı sülfat liçinde parametrelerin  $H_2O_2$  tüketimine (kg/ton Cu çözünen, 120 dk) etkilerini gösteren yüzey grafikleri (a)  $H_2SO_4$ (A)- $H_2O_2$ (B) (b)  $H_2O_2$ (B)-Sıcaklık(C)

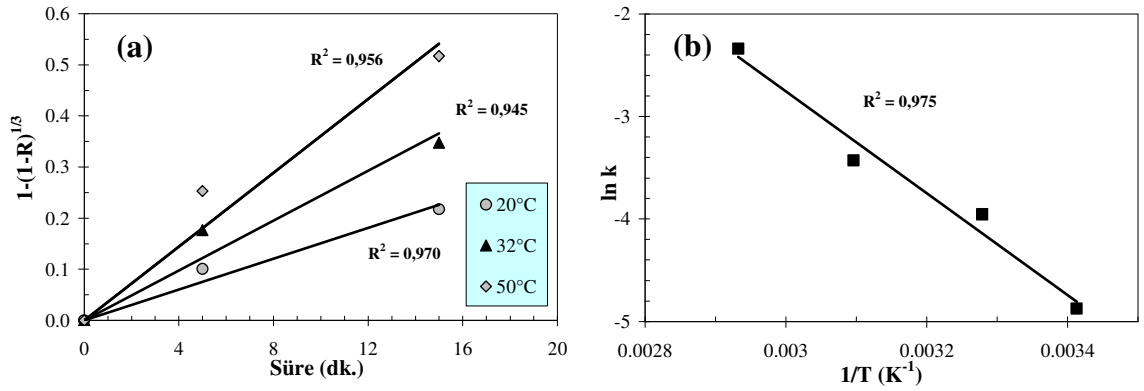
Liç mekanizmasına ışık tutmak amacıyla, bakırın liç verileri kullanılarak kimyasal ve difüzyon kontrollü kinetik modeller test edilmiş ve verilerin, kimyasal kontrol modeli

$(1-(1-R)^{1/3})$  ile uyumlu ( $R^2 \geq 0,88$ ) olduğu belirlenmiştir (Tablo 51). Farklı sıcaklıklarda (20-68°C) yapılan liç verileri kullanılarak süreye (t) karşı  $1-(1-R)^{1/3}$  grafikleri çizilmiş (Şekil 50) ve hız sabitleri (eğimler) bulunmuştur. Bu hız sabitleri kullanılarak elde edilen doğrunun (Şekil 50) eğiminden, aktivasyon enerjisi ( $E_a \approx 41$  kJ/mol) hesaplanmıştır. Bulunan yüksek aktivasyon enerjisi (>25 kJ/mol), sürecin kimyasal tepkime kontrollü olduğunu desteklemiştir (Robertson vd., 2005).

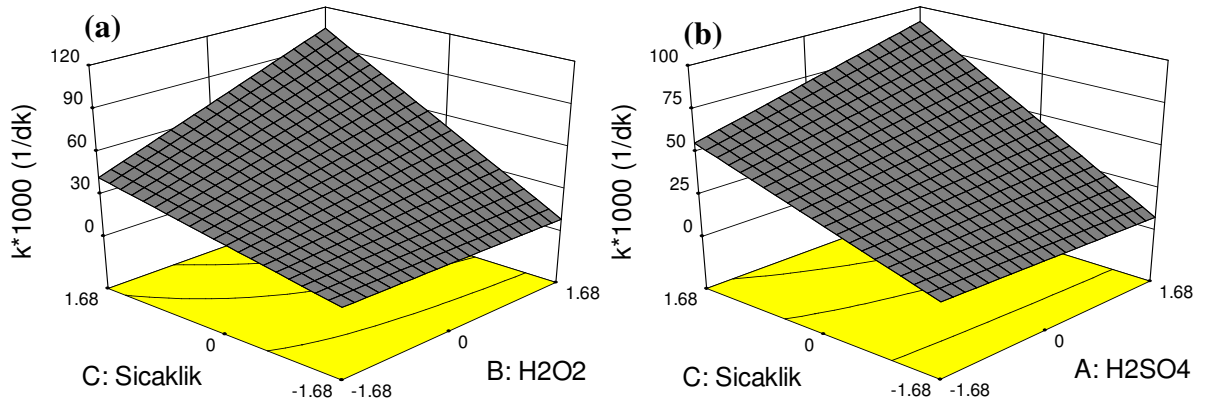
Deney sonuçları, hız sabitlerine (k, Tablo 51) göre değerlendirildiğinde, sırasıyla sıcaklık ve  $H_2O_2$  derişiminin olumlu katkıları istatistiksel olarak doğrulanmıştır. Ortamda düşük  $H_2O_2$  bulunduğu durumda sıcaklığın etkisi sınırlıdır (Şekil 51a). Sıcaklığın artması ile birlikte, peroksitin liç kinetiğine katkısı da artmıştır (Şekil 51a). Asit derişiminin ise yüksek sıcaklıkta hıza katkısı olmuştur (Şekil 51b). Katı oranının, hava/oksijen varlığının ve katkı maddelerinin liç işlemine etkileri ayrı olarak çalışılmıştır.

Tablo 51. Peroksit katkılı sülfat liçinde bakır kazanımı verilerine ait hız sabitleri (k, dk<sup>-1</sup>)

No	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (M)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (M)	Sıcaklık (°C)	k (10 <sup>-3</sup> dk <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1	0,28	0,32	32	9,39	0,887
2	0,97	0,32	32	10,0	0,927
3	0,28	0,98	32	18,1	0,975
4	0,97	0,98	32	18,0	0,919
5	0,28	0,32	68	47,4	1,000
6	0,97	0,32	68	65,6	1,000
7	0,28	0,98	68	97,9	1,000
8	0,97	0,98	68	159	1,000
9	0,05	0,65	50	21,3	0,951
10	1,20	0,65	50	36,6	0,993
11	0,63	0,10	50	14,9	1,000
12	0,63	1,20	50	39,7	0,879
13	0,63	0,65	20	7,88	0,942
14	0,63	0,65	80	81,3	1,000
15-19	0,63	0,65	50	32,4 ±0,2	0,994 ±0,002



Şekil 50. Peroksit katkılı sülfat liçinde (a) farklı sıcaklıklarda süreye (t) karşı  $1-(1-R)^{1/3}$  grafikleri, (b) Arrhenius eğrisi ( $\ln k$ 'ya karşı  $1/T$ )

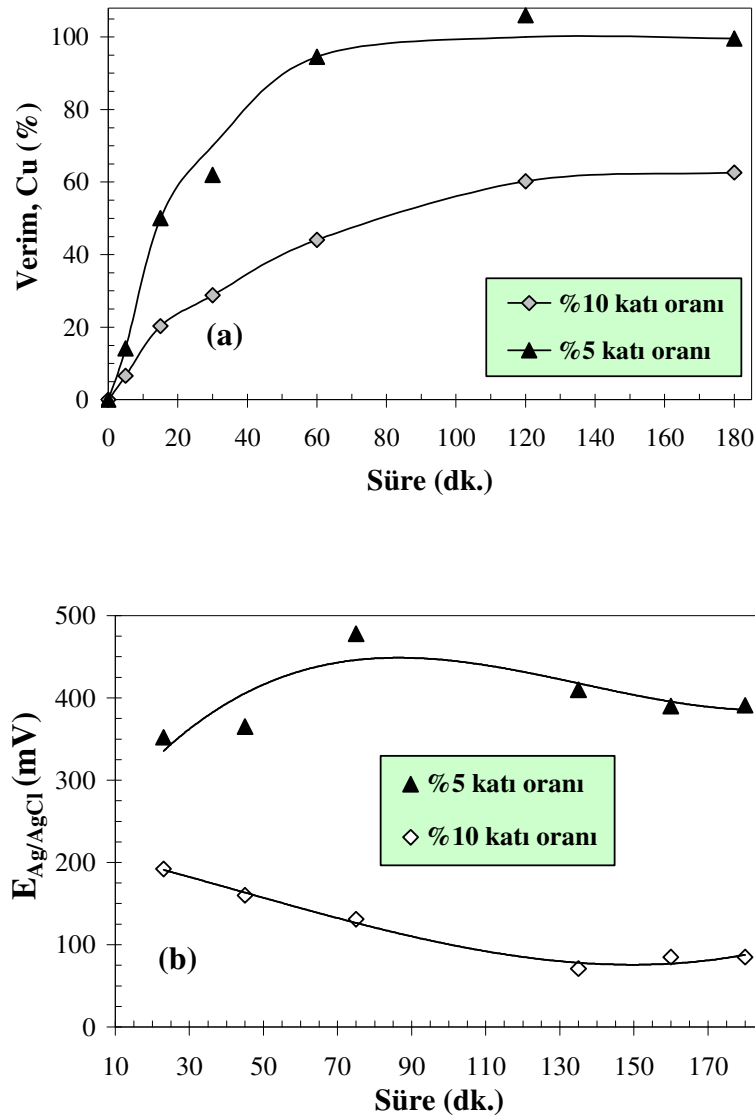


Şekil 51. Peroksit katkılı sülfat liçinde parametrelerin bakırın liç kinetiğine ( $k$ ,  $\text{dk}^{-1}$ ) etkilerini gösteren yüzey grafikleri (a)  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{B})$ -Sıcaklık(C) (b)  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{A})$ -Sıcaklık(C)

### 3.3.1.1. Katı Oranının Etkisi

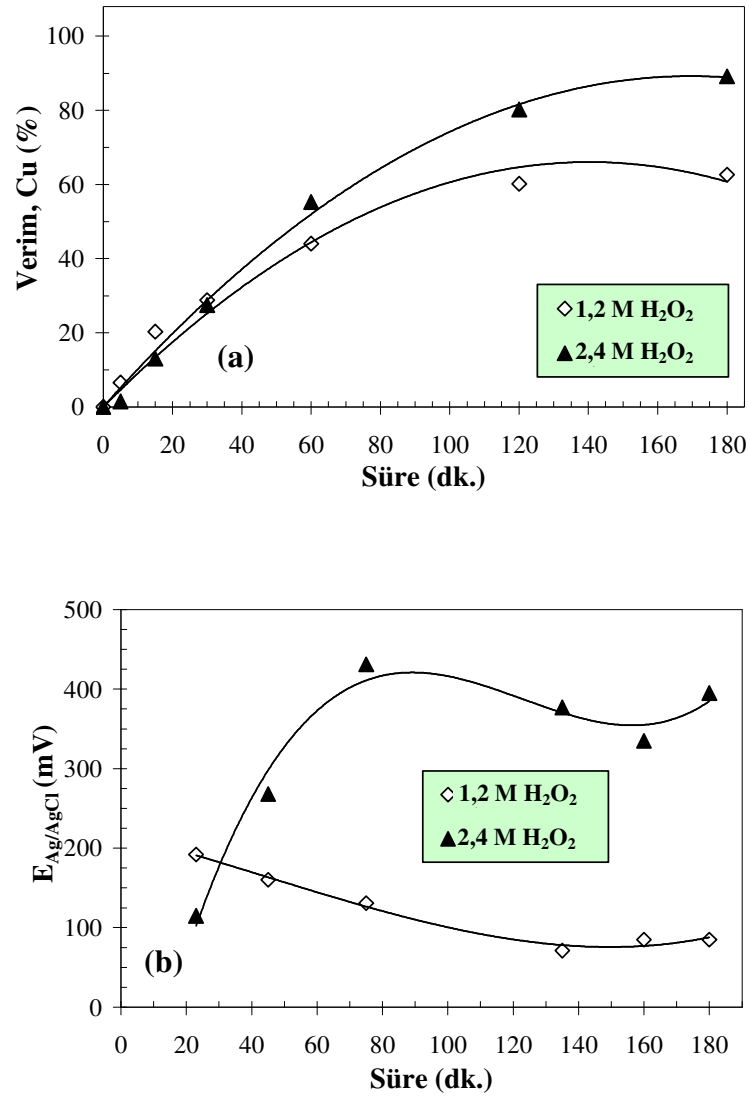
Deneysel tasarım kapsamında yapılan testlerde katı oranı (%1 a/h) sabit tutulmuştur. Yüksek katı oranlarında (%5-10 a/h) yapılan deneylerin liç eğrileri ve ortamın redoks potansiyelinin değişimi ( $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ) Şekil 52'de sunulmuştur. %5 a/h katı oranında 120 dk sonunda bakırın tamamının çözünmesine karşın, katı oranı iki katına çıkarıldığında (%5'den %10'a) liç verimi 180 dk sonunda, ancak %55 seviyesine ulaşabilmiştir (Şekil 52a). Benzer bir çalışmada, Kamberović vd. (2011), ABDK'ların liçinde ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ ), katı oranındaki artışla (%5'den %15'e) birlikte bakır kazanımının 300 dk sonunda %45 azaldığını (%100'den %55'e) bulmuştur.

Demir ve nikelin liç verimleri (180 dk, %5-10 a/h katı oranı) sırasıyla %77-84 ve %85-87 arasında değişmiştir. Pd ve Ag, %5 katı oranında sırasıyla %13 ve %5 oranında çözünürken %10 katı oranında her iki metal için de çözünme gözlenmemiştir. Bu sonuçlar, %10 katı oranı için  $H_2O_2$  derişiminin (1,2 M) büyük ölçüde yetersiz kaldığını göstermiştir. Redoks profilleri de (Şekil 52b) bu durumu desteklemiştir. Ortam potansiyeli, %5 katı oranında ortalama 400 mV değerinde ilerler iken, %10 katı oranında 192 mV'dan düzenli olarak azalarak 180 dk sonunda 85 mV'a gerilemiştir (Şekil 52b).



Şekil 52. Peroksit katkılı sülfat liçinde katı oranının (%5-10 a/h) (a) bakır kazanımına ve (b) redoks potansiyeline etkisi ( $[H_2SO_4]$ : 1,2 M,  $[H_2O_2]$ : 1,2 M (4 mL/10 dk),  $80^\circ C$ )

Peroksit derişimi iki katına artırıldığında (1,2 M'dan 2,4 M'a), bakırın liç verimi de (180 dk) %55'den %89'a (%34 artış) yükselmiştir (Şekil 53a). Demir ve nikel kazanımları da %98 ve %88'e ulaşmıştır. Paladyum ve gümüş verimleri ise sınırlı oranda (%7,5 Pd ve %3 Ag) gerçekleşmiştir Artan peroksit derişimine (1,2 M'dan 2,4 M'a) bağı olarak daha yüksek redoks potansiyelleri kaydedilmiştir (75. dk'da 431 mV) (Şekil 53b).

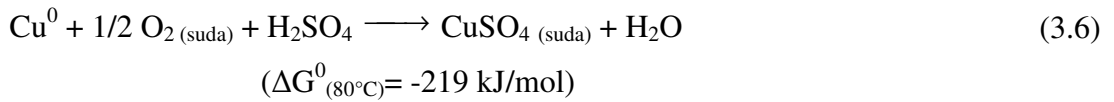


Şekil 53. Peroksit katkılı sülfat liçinde yüksek katkı oranında (%10 a/h) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin (a) bakır kazanımına ve (b) redoks potansiyeline etkisi ([H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 1,2 M, 4 mL/10 dk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 80°C)

Ayrı bir testte, yüksek katı oranı (%15 a/h) ve peroksit derişiminde (4,8 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1,2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 80°C) 180 dk'da bakırın tamamı, demirin %72'si, nikelin %95'i kazanılmıştır. Aynı koşullarda, gümüş ve paladyumun çözünmediği gözlenmiştir (Şekil gösterilmedi). Buna göre, uygun peroksit dozajı ve katı oranında seçimli olarak Cu, Fe ve Ni'nin çözünmesi, Pd ve Ag'nin ise atıkta kalması sağlanabilir. Benzer bir çalışmada, Quinet vd. (2005), asidik sülfat liçi uygulayarak düşük katı oranı (1:5) ve yüksek peroksit dozajında (53,5 kg/ton) %99 Cu ve %36 Ag çözünmesi elde etmiştir. Aynı araştırmacılar, farklı peroksit derişimleri ve katı oranlarında testler yaparak, uygun peroksit dozajı (33,4 kg/ton) ve katı oranında (1:3) bakırın gümüşten seçimli olarak yüksek verimle (%89 Cu ve %8 Ag) kazanılabileceğini göstermiştir.

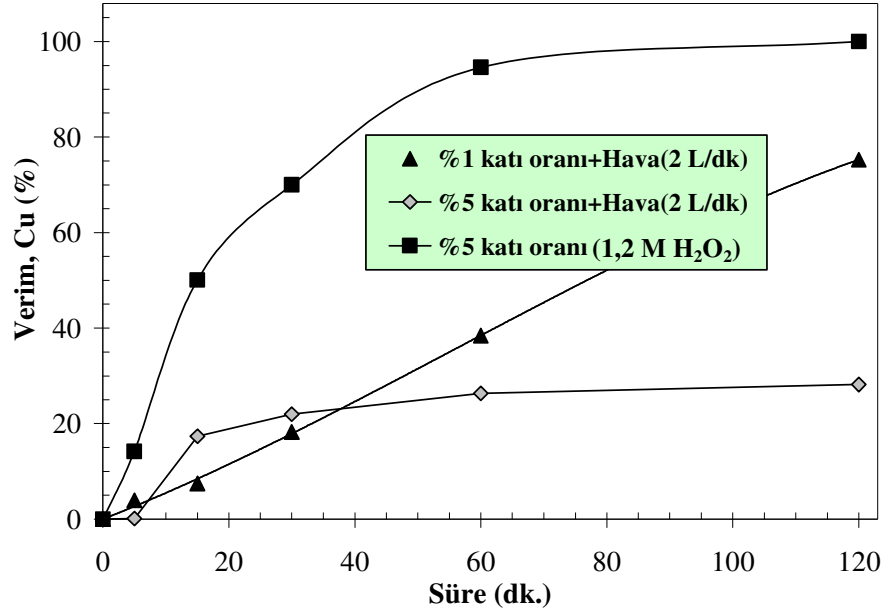
### 3.3.1.2. Hava ve Oksijenin Etkisi

Hidrojen peroksitle karşılaştırıldığında (+1,78 V), oksijenin indirgenme potansiyeli (+1,23 V) daha düşük olmasına rağmen temininin daha kolay ve ucuz olması nedeniyle peroksit yerine alternatif oksitleyici olarak hava ve oksijen ilavesi (2 L/dk) (3.6) farklı katı oranlarında (%1-5 a/h) test edilmiştir.

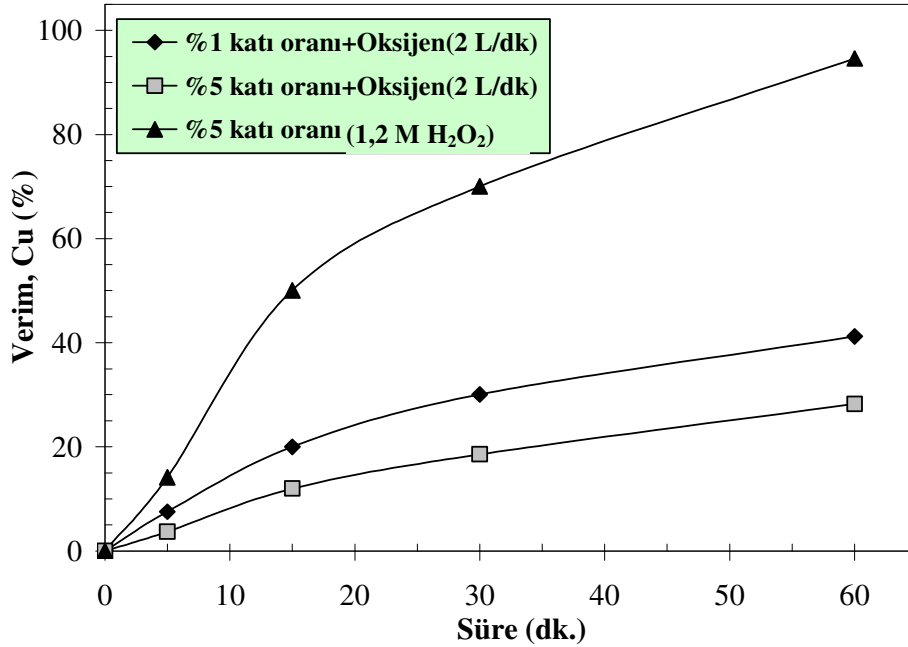


Hidrojen peroksit ile karşılaştırıldığında, hava/oksijen (2 L/dk) ile özellikle yüksek katı oranında (%5 a/h) bakır kazanımının sınırlı olduğu görülmüştür (Şekil 54-55). %5 a/h katı oranında, hidrojen peroksit varlığında (1,2 M), 60 dk sonunda %95 olan bakır kazanımı, hava/oksijen varlığında aynı sürede %26-28 oranlarında kalmıştır. Hava/oksijen ilavesinde, peroksit varlığına göre, bakırın çözünme hızında da 3.1-3.9 kat düşüş gözlenmiştir. Bu sonuçlarla uyumlu olarak, Quinet vd. (2005), bakırın liçi için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında farklı oksitleyiciler (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Fe<sup>3+</sup>) test etmişler ve peroksit dışındaki reaktiflerin yeterli düzeyde etkili olmadığını ifade etmiştir. dos Santos vd. (2011), oksitleyici olarak hava kullanmış ancak ihmal edilecek düzeyde bir bakır kazanımı (<%1) elde etmiştir.





Şekil 54. Peroksit katkılı sülfat liçinde farklı katı oranlarında (%1-5 a/h) havanın (2 L/dk) liç verimine etkisi ([H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 1,2 M, 80°C)



Şekil 55. Peroksit katkılı sülfat liçinde farklı katı oranlarında (%1-5 a/h) oksijenin (2 L/dk) liç verimine etkisi ([H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 1,2 M, 80°C)

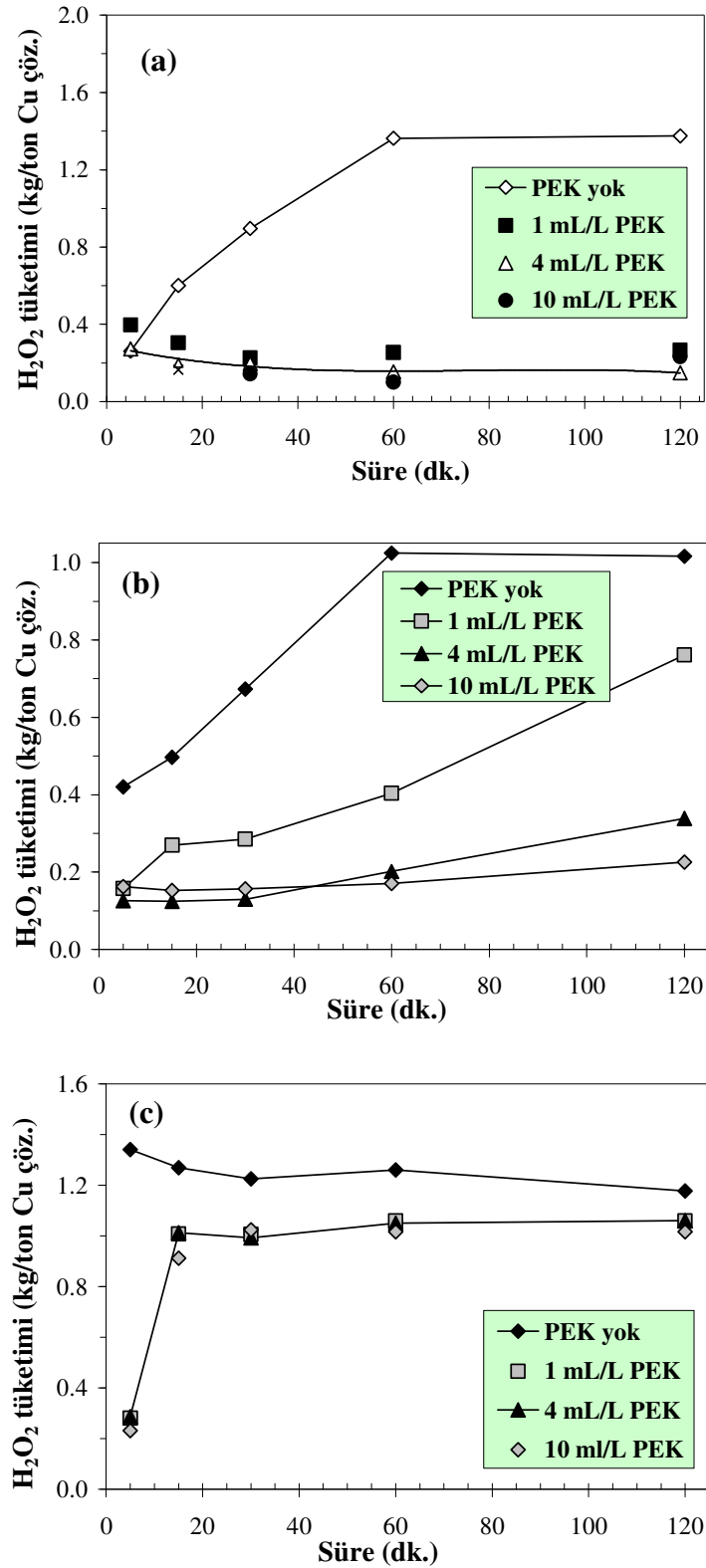
### 3.3.1.3. Katkı Maddelerinin Etkisi

Yüksek peroksit tüketimi, peroksit katkılı asidik sülfat liçinin en önemli olumsuz özelliklerinden biridir. Literatürde, AEEE'den peroksit katkılı sülfat liçi ile metal kazanımına dair çalışmalar bulunmasına rağmen, liç işleminde peroksit tüketiminin azaltılmasına dair herhangi bir araştırmaya rastlanılmamıştır. AEEE'nin metal içeriğinin yüksek olması peroksitin bozunmasını/sarfıyatını arttırmaktadır. Bu nedenle, peroksit tüketiminin azaltılması, liç işleminin ekonomik olarak uygulanabilirliği açısından önem taşımaktadır. Etilen glikol gibi bazı organik kimyasalların peroksitin bozunmasını yavaşlattığı bilinmektedir (Solenberger, 1974; Kushibe, 1976).

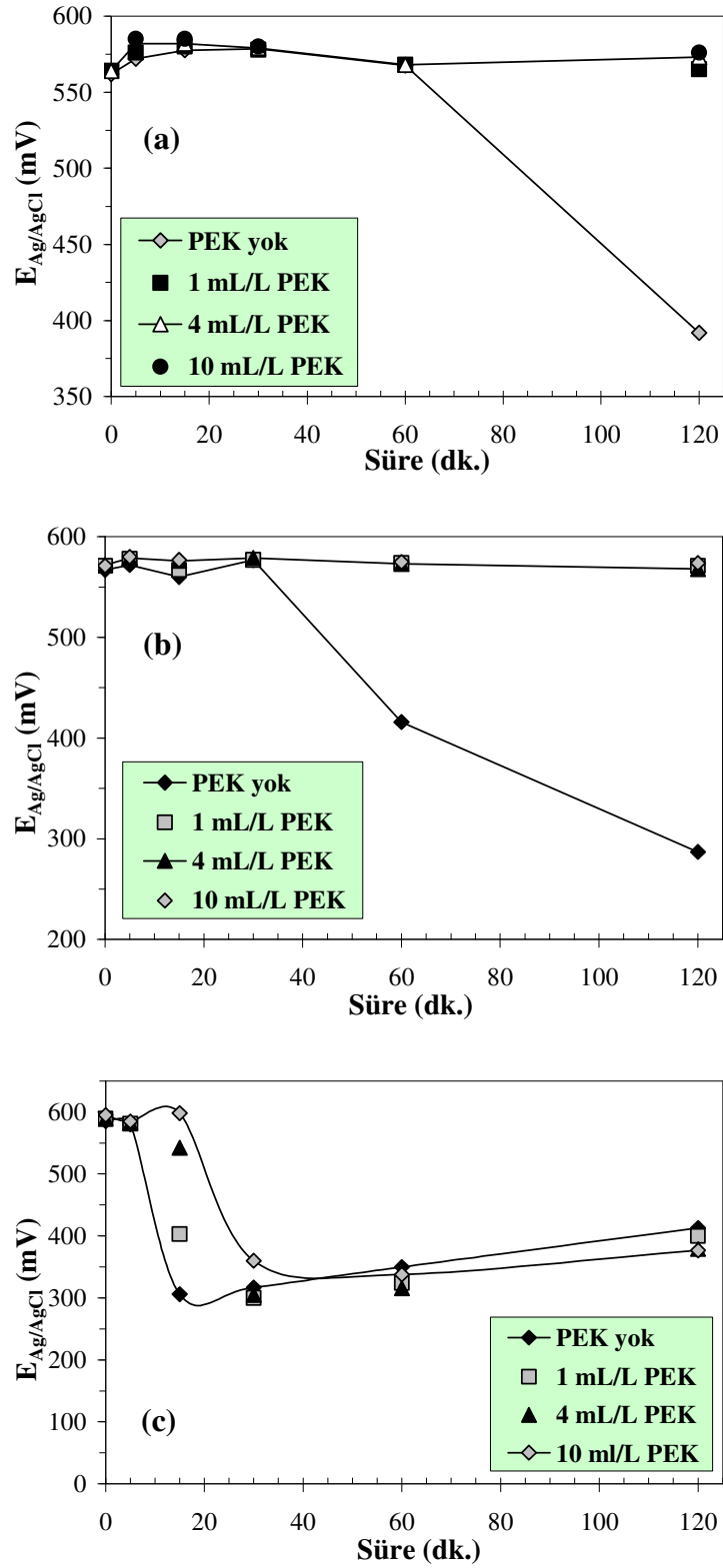
Bu çalışmada, etilen glikol ve polikarboksilat esaslı bir karışım (PEK) kullanılarak, liç verimi ve peroksit ( $H_2O_2$ ) tüketimi üzerindeki etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Düşük sıcaklıklarda ( $20-50^{\circ}C$ ) PEK ilavesinin bakır kazanımına önemli bir etkisi gözlenmemiştir. Yüksek sıcaklıkta ( $80^{\circ}C$ ) liç veriminde çok sınırlı bir artış (120 dk'da %3) kaydedilmiştir. Peroksit tüketim ( $kg H_2O_2/ton Cu$  çözünen) grafikleri incelendiğinde, en düşük sıcaklıkta ( $20^{\circ}C$ ) PEK yokluğunda 60 dk'da peroksit tüketimi 1,36  $kg/ton$  (%97  $H_2O_2$  bozunması) iken PEK varlığında ( $\geq 1 mL/L$ ) tüketim  $\leq 0,25 kg/ton$ 'a düşmüştür (%23 bozunma) (Şekil 56a). Genel olarak, tüm sıcaklıklarda PEK ilavesinin olumlu katkısı gözlenmekle beraber, sıcaklık arttıkça bu katkının şiddeti azalmıştır (Şekil 56). En yüksek sıcaklıkta ( $80^{\circ}C$ ), 15 dk'da, PEK miktarı en yüksek seviyesinde (10  $mL/L$ ) iken bile peroksit tüketimi 0,91  $kg/ton$ 'a (%80 bozunma) ulaşarak aynı seviyede devam etmiştir (Şekil 56c).

PEK ilavesinin peroksit tüketimine olumlu etkisi, özellikle  $20-50^{\circ}C$ 'deki redoks profillerinden de gözlenmiştir (Şekil 57a-b). PEK yokluğunda redoks potansiyeli,  $20^{\circ}C$ 'de 120. dk ve  $50^{\circ}C$ 'de 60. dk süreleri sonunda azalır iken, PEK varlığında (1-10  $mg/L$ ) liç süresi boyunca yaklaşık aynı seviyede kalmaktadır (Şekil 57a-b). Yüksek sıcaklıkta ise ( $80^{\circ}C$ ), 15 dk'dan sonra PEK ilavesinin bir etkisi görülmemiştir (Şekil 57c). Redoks potansiyeli, ortamdaki peroksit miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Elde edilen veriler, PEK'in peroksitin kararlılığını artırarak, tüketimini azalttığını ortaya koymuştur.

Etilen glikolün etkisinin araştırıldığı deneylerde de, düşük sıcaklıklarda ( $20-50^{\circ}C$ ) glikol varlığının (1-10  $mL/L$ ) bir etkisi gözlenmemiş,  $80^{\circ}C$ 'de çok sınırlı (120 dk'da %4) bir artış gerçekleşmiştir.

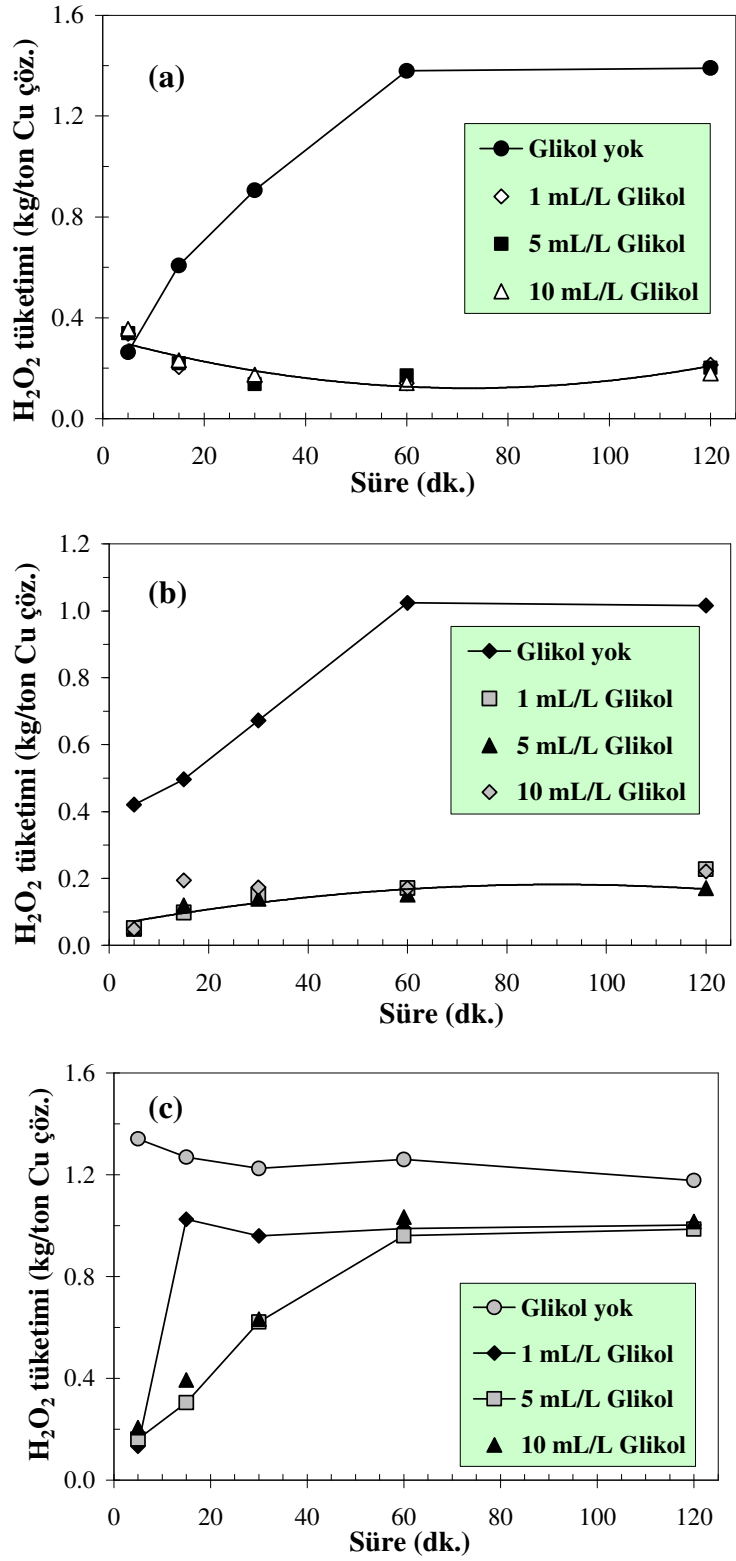


Şekil 56. Peroksit katkılı sülfat liçinde polikarboksilat esaslı karışımın (PEK) farklı sıcaklıklarda  $H_2O_2$  tüketimine (kg/ton Cu çözünen) etkisi (a) 20°C (b) 50°C (c) 80°C ( $[H_2SO_4]$ : 0,63 M,  $[H_2O_2]$ : 0,65 M, %1 a/h katı oranı)



Şekil 57. Peroksit katkılı sülfat liçinde polikarboksilat esaslı karışımın (PEK) farklı sıcaklıklarda redoks potansiyeline ( $E_{Ag/AgCl}$ ) etkisi (a) 20°C (b) 50°C (c) 80°C ( $[H_2SO_4]$ : 0,63 M,  $[H_2O_2]$ : 0,65 M, %1 a/h katı oranı)

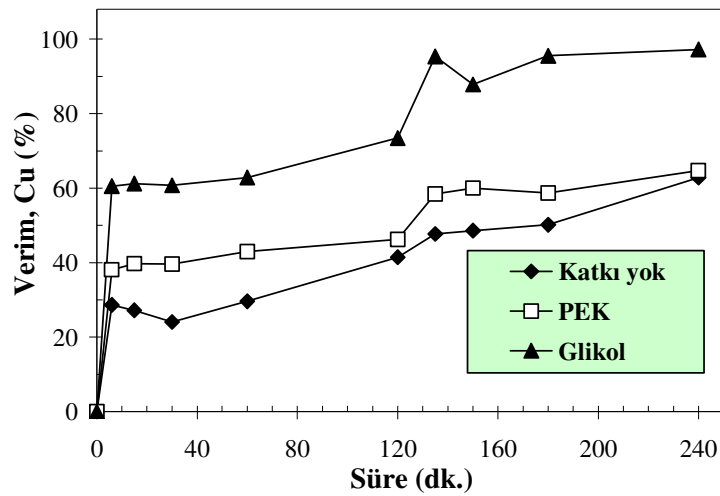
Glikolün (1-10 mL/L) farklı sıcaklıklarda (20-80°C) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tüketimine etkisi Şekil 58'de görülmektedir. Glikol yokluğunda, 60. dk'da 20°C ve 50°C'de, sırasıyla 1,38 kg/ton



Şekil 58. Peroksit katkılı sülfat liçinde etilen glikolün farklı sıcaklıklarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tüketimine (kg/ton Cu çözünen) etkisi (a) 20°C (b) 50°C (c) 80°C ([H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 0,63 M, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 0,65 M, %1 a/h katı oranı)

ve 1,02 kg/ton tüketim değerleri kaydedilmiştir (her iki sıcaklık için %97 bozunmaya karşılık). Tüm glikol oranlarında (1-10 mL/L), 20-50°C'de liç sonundaki tüketim ise  $\approx 0,2$  kg/ton'dur (Şekil 58a-b). 80°C'de düşük glikol miktarında (1 mL/L) 15 dk'da 1,02 kg/ton (%94 peroksit bozunması) tüketimine karşın 5 mL/L glikol dozajında 0,30 kg/ton tüketim (%70 bozunma) gözlenmiştir. Yüksek glikol dozajında ( $\geq 5$  mL/L), 60 dk'ya kadar ortamda peroksit varlığı devam etmiştir. Aynı süreden itibaren, tüm glikol seviyelerinde tüketim  $\approx 1$  kg/ton'a ulaşarak kararlı hale gelmiştir (Şekil 58c). Redoks profilleri de PEK varlığında elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermiştir (Şekil gösterilmedi). Genel olarak, test edilen koşullarda glikolün, PEK ile karşılaştırıldığında, peroksitin kararlılığını sağlamada daha yüksek performans gösterdiği belirlenmiştir.

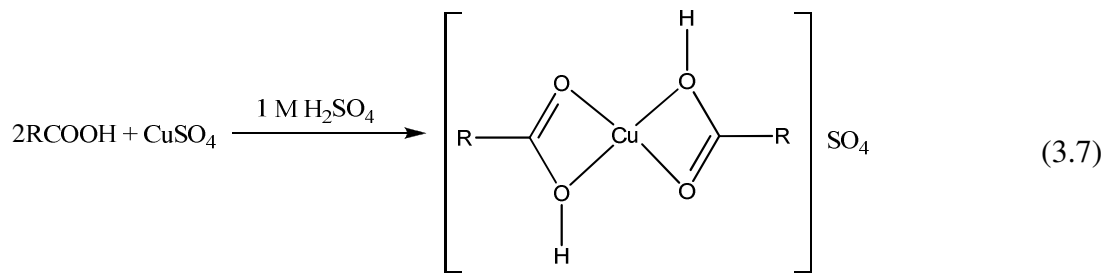
Katkı maddelerinin liç verimine olan etkisini daha net bir şekilde ortaya koyabilmek amacıyla daha agresif liç koşullarında (%5 a/h katı oranı,  $[H_2O_2]_0$ : 0,65 M, başlangıç PEK/glikol: 10 mL/L) testler yapılmıştır. İki saat liç süresi sonunda yeniden aynı miktarlarda katkı maddeleri ve peroksit eklenerek liç işlemi 240 dk'ya kadar sürdürülmüştür. Elde edilen sonuçlar (Şekil 59) her iki katkı maddesinin, liç kinetiği ve verimini olumlu yönde etkilediğini göstermiştir. Bununla beraber, liç süresi (240 dk) sonunda, katkının olmadığı test ile PEK ilaveli testin liç verimleri birbirine yakındır (sırasıyla %63 ve %65). Glikol ilaveli deneyde ise, aynı süre sonunda bakırın çok büyük kısmı (%97) çözülmüştür. Bu sonuçlar, etilen glikolün polikarboksilat esaslı karışıma (PEK) göre daha etkili bir kimyasal katkı olduğunu göstermiştir.



Şekil 59. Peroksit katkılı sülfat liçinde yüksek katı oranında (%5 a/h) katkı maddelerinin bakır kazanımına etkisi ( $[H_2SO_4]$ : 0,63 M,  $[H_2O_2]_0$ : 0,65 M, 80°C)

PEK ve glikolün rolü, çözeltideki metal iyonları ile kompleksler oluşturarak, peroksitin bu metallerin katalitik etkisiyle bozunmasını yavaşlatmaktır. Farklı çalışmalarda, etilen glikol ilavesinin peroksitin kararlılığına olumlu etkisi bildirilmiştir. Mahajan vd. (2007), kalkopirit mineralinden ( $\text{CuFeS}_2$ ) sülfat liçi (0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,26 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $65^\circ\text{C}$ ) ile bakır kazanımını araştırdığı çalışmasında, etilen glikol ilavesinin (1-8 mL/L) peroksitin bozunma hızını yavaşlattığını bildirmiştir. Glikol yokluğunda 2 saat sonunda ortamdaki peroksitin tamamı bozunmuş iken, 8 mL/L glikol varlığında, 4 saat sonunda sadece %25 oranında bozunma gerçekleşmiştir. Farklı bir çalışmada, Bas vd. (2012a), atık banyo çözeltilerinden gümüşün peroksit ile çöktürülmesini araştırmış ve etilen glikolün peroksitin kararlılığını artırarak çöktürme verimi yükselttiğini belirtmiştir. Bu tez kapsamında (Şekil 58-59) ulaşılan sonuçlar da glikol ilavesinin olumlu katkısını gösteren çalışmalarla uyumludur.

Bu çalışmada kullanılan polikarbosilat esaslı karışım (PEK), çimento sektöründe akışkanlaştırıcı olarak kullanılan bir reaktiftir. Polikarbosilatlar, karboksilik asit tuzlarıdır. Karboksilik asitler ( $\text{RCOOH}$ ), karboksil grubu ( $\text{COOH}$ ) olan zayıf organik asitlerdir (R: Hidro-karbon grubu). Karboksil grubu, karbonil ( $-\text{C}=\text{O}$ ) ve hidrosil ( $-\text{OH}$ ) grubundan oluşur ve  $\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  (kısaca  $-\text{COOH}$  veya  $\text{CO}_2\text{H}$ ) olarak ifade edilir. Karboksilik asitler, suda iyonlaşarak karboksilat anyonu ( $\text{RCOO}^-$ ) ve  $\text{H}^+$  iyonlarına ayrışır. Karboksil grubu, sulu çözeltilerde metallerle kompleksler oluşturabilmektedir (Hyvönen, 2008; McCleverty ve Meyer, 2003). Sülfürik asit ortamında, bakır ile karboksilat grupları arasında oluşan kompleksleşme aşağıdaki tepkimeyle ifade edilebilir:

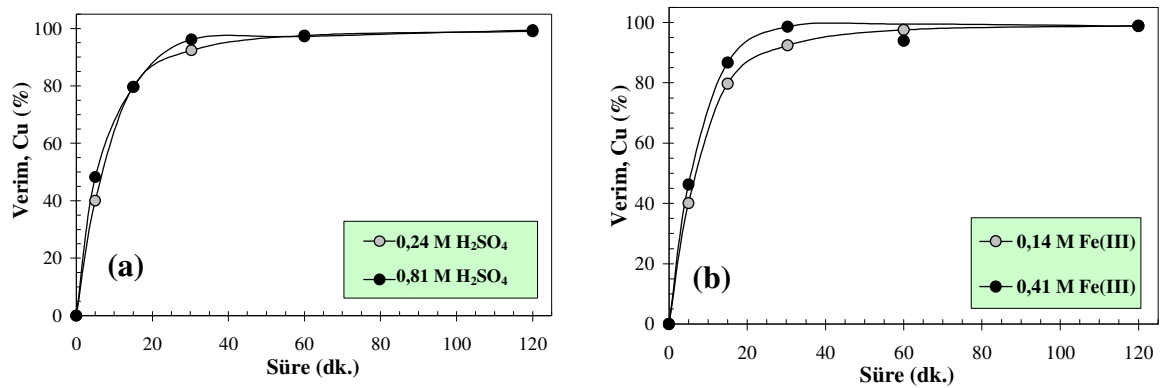
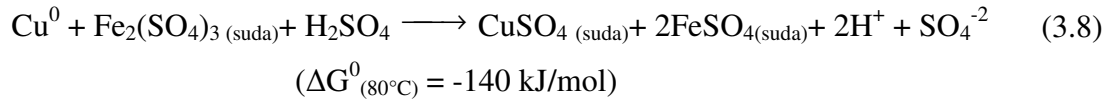


Bu çalışmada kullanılan polikarboksilat esaslı karışım (PEK), bakırlı bir altın cevherinin siyanür liçinde kullanılmış ve PEK varlığında, serbest siyanür ( $\text{CN}^-$ ) tüketiminin %39 azaldığı bulunmuştur (Bas vd., 2012b). Bu sonuç, PEK'in çözeltideki bakırla kompleksler oluşturduğunu desteklemektedir.

Liç ortamındaki çözülmüş bakır ve bazı diğer metallerin karboksilat grupları tarafından kıskaçlanması, bakır iyonlarının reaktifliği azaltmakta, bu da hidrojen peroksidin bozunmasını yavaşlatmaktadır. Ayrıca, liç testlerinde (Şekil 56-59), PEK veya glikol kullanılan deneylerde liç sonundaki yüklü çözeltinin renginin mavi yerine yeşilimsi olduğu gözlenmiştir.

### 3.3.2. Asidik Ferrik Sülfat Liçi ( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) Testleri

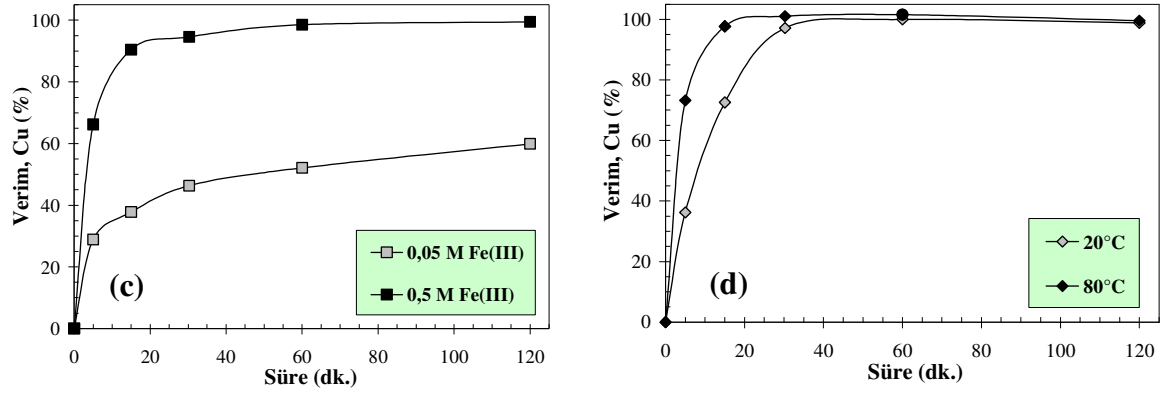
Ferrik demir ( $\text{Fe}^{3+}$ ), 0,77 V indirgenme potansiyeli ile birçok metal/mineral için uygun ve maliyeti düşük bir oksitleyicidir. Asidik ferrik sülfat çözeltilerinde bakırın çözünmesi (3.8) no'lu tepkimeye göre gerçekleşir. Deney tasarımı kullanılarak elde edilen bazı tipik liç eğrilerinden (Şekil 60) görüldüğü gibi deney şartlarına bağlı olarak yaklaşık 15 dk'da yüksek bakır çözünme verimlerine (%) ulaşılmıştır. Bu nedenle, tasarım sonuçlarının istatistiksel değerlendirilmesinde 15. dk'daki liç verimleri (% Cu) kullanılmıştır (Tablo 49). Bakır dahil olmak üzere diğer metallerin (Ni, Ag ve Pd) liç verimleri (%) ve kinetik model verileri (k, hız sabiti) Tablo 52'de sunulmuştur.



Şekil 60. Asidik ferrik sülfat liçi ile bakırın kazanımında elde edilen bazı liç grafikleri (a)  $[\text{Fe}^{3+}]$ : 0,14 M, 32°C, (b)  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ : 0,24 M, 32°C, (c)  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ : 0,53 M, 50°C, (d)  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ : 0,53 M,  $[\text{Fe}^{3+}]$ : 0,28 M



Şekil 60'ın devamı



Tablo 52. Asidik ferrik sülfat liçi ile metal (Cu, Ni, Ag, Pd) kazanımı sonuçları (%) ve kinetik model verileri (%1 a/h katı oranı)

No	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] M	[Fe <sup>3+</sup> ] M	Sıc. (°C)	Liç verimi (% Cu)		Liç verimi (%, 120 dk)			Kinetik model	
				15 dk	120 dk	Ni	Ag	Pd	k (10 <sup>-3</sup> dk <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1	0,24	0,14	32	79,7	99,0	66,7	6,80	45,8	27,2	0,997
2	0,81	0,14	32	79,6	99,4	80,1	18,3	54,8	21,2	0,973
3	0,24	0,41	32	86,7	98,8	54,5	14,7	58,0	32,3	0,997
4	0,81	0,41	32	92,7	99,2	75,8	14,9	66,4	38,2	0,992
5	0,24	0,14	68	93,4	99,5	85,3	14,7	48,0	38,2	0,957
6	0,81	0,14	68	95,7	99,8	92,5	19,1	68,5	41,4	0,949
7	0,24	0,41	68	96,2	99,5	83,2	10,2	57,5	42,3	0,940
8	0,81	0,41	68	103	99,7	87,8	11,7	66,9	88,3	1,000
9	0,05	0,28	50	91,8	97,8	36,4	21,4	51,3	37,2	0,994
10	1,00	0,28	50	97,7	99,6	85,5	16,5	63,4	46,2	0,966
11	0,53	0,05	50	28,9	59,9	82,0	0,00	35,8	21,5	1,000
12	0,53	0,50	50	90,5	99,5	84,0	12,9	69,4	34,5	0,935
13	0,53	0,28	20	72,5	98,9	57,9	1,41	58,6	22,9	0,999
14	0,53	0,28	80	100	95,4	88,1	16,7	60,4	75,4	1,000
15-19	0,53	0,28	50	95,6 ±1,5	100 ±1,3	84,9 ±0,5	17,1 ±1,7	63,7 ±1,1	40,4 ±0,9	0,955 ±0,014

Sonuçların istatistiksel değerlendirmesine göre (Tablo 53), sadece Fe<sup>3+</sup> derişiminin ve sıcaklığın etkisi  $\alpha=0,05$  anlamlılık seviyesinde (%95 güven düzeyi) önemli bulunmuştur

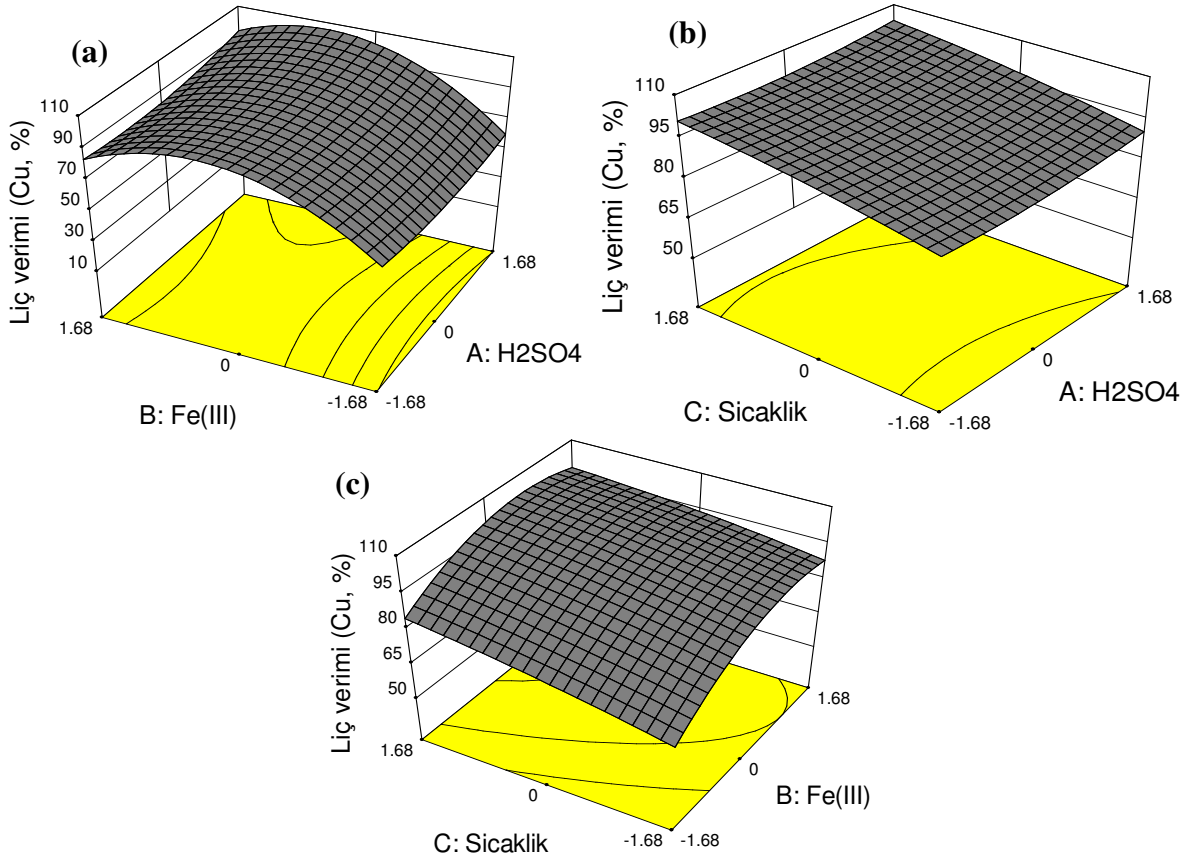
Tablo 53. Asidik ferrik sülfat liçi testinde bakırın liç verimi (% , 15 dk) sonucuna göre varyans analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kareler	F değeri	P değeri
Model *	2937,47	9	326,39	3,57	0,0358
<i>A-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	34,80	1	34,80	0,38	0,5523
<i>B-Fe(III)</i>	983,59	1	983,59	10,77	0,0095
<i>C-Sıcaklık</i>	630,31	1	630,31	6,90	0,0275
<i>AB</i>	7,40	1	7,40	0,08	0,7824
<i>AC</i>	0,00	1	0,00	0,00	0,9955
<i>BC</i>	21,04	1	21,04	0,23	0,6427
<i>A<sup>2</sup></i>	42,61	1	42,61	0,47	0,5118
<i>B<sup>2</sup></i>	1124,93	1	1124,93	12,32	0,0066
<i>C<sup>2</sup></i>	21,06	1	21,06	0,23	0,6426
Hata	821,93	9	91,33		
Toplam	3759,40	18			

$$* \text{Liç verimi (\%Cu)} = +95,22 + 1,60*A + 8,49*B + 6,79*C + 0,96*A*B + 0,020*A*C - 1,62*B*C + 1,77*A^2 - 9,08*B^2 - 1,24*C^2 \quad (R^2=0,781)$$

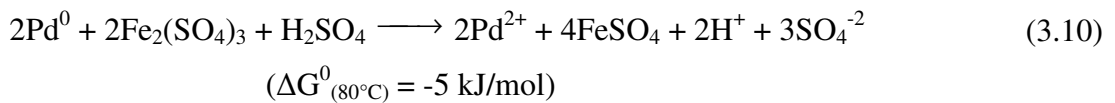
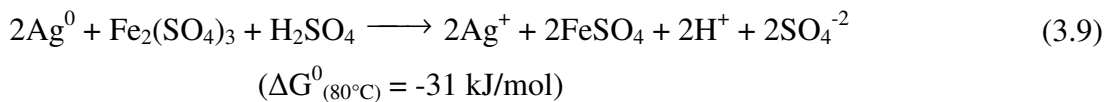
Parametrelerin ikili etkilerini gösteren yüzey grafikleri Şekil 61'de sunulmuştur. Başlangıç ferrik demir (Fe<sup>3+</sup>) derişimindeki artış, bakır çözünmesini önemli derecede artırmıştır (Şekil 61a). Asit derişiminin liç verimine önemli bir katkısının olmadığı görülmüştür (Şekil 61a-b). Sıcaklığın olumlu etkisi de asit derişiminden bağımsızdır (Şekil 61b). Ferrik demir derişiminin, orta/yüksek seviyelerde ( $\geq 0,28$  M) liç verimine önemli bir katkısının olmadığı görülmüştür (Şekil 61b-c). Sıcaklık ve Fe<sup>3+</sup> derişiminin eş zamanlı artışı verimi artırmıştır (Şekil 61c). Sıcaklıktaki artışın liç hızına olan olumlu etkisi, Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> oranlarından görülebilir. Sıcaklığın 20°C'den 80°C'ye artması ile (13 ve 14. deneyler), liç tepkimesinin (3.8) daha hızlı ilerlemesine bağlı olarak, 5. dk'da Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> oranı 11'den 3,5'a düşmüştür. Casas vd. (2006), ferrik demir derişimi ve sıcaklığın birlikte artışının, metalik bakır çözünmesini arttırdığı bildirmiştir.

Nikel verimlerinin (120 dk) bakıra göre daha düşük olduğu görülmüştür (Tablo 52). Tasarım sonuçları, nikel verimlerine (% , 120 dk) göre değerlendirildiğinde Fe<sup>3+</sup> derişiminin etkisinin anlamlı olmadığı bulunmuştur. Bu durum, nikelin standart indirgenme potansiyelinin bakıra göre (E<sub>Cu(II)/Cu</sub>=+0,34 V) çok daha düşük (E<sub>Ni(II)/Ni</sub>=-0,25 V) olmasına bağlı olarak zayıf oksitleyici koşullarda çözünebilmesine bağlanabilir. Örnek olarak, en düşük Fe<sup>3+</sup> derişiminin kullanıldığı deneyde (11 no'lu) %60 Cu'ya karşın %82 Ni verimi (120 dk) elde edilmiştir.



Şekil 61. Asidik ferrik sülfat liçi ile bakır kazanımında (% Cu, 15 dk) parametrelerin ikili etkilerini gösteren yüzey grafikleri (a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(A)-Fe(III)(B) (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(A)-Sıcaklık(C) (c) Fe(III)(B)-Sıcaklık(C)

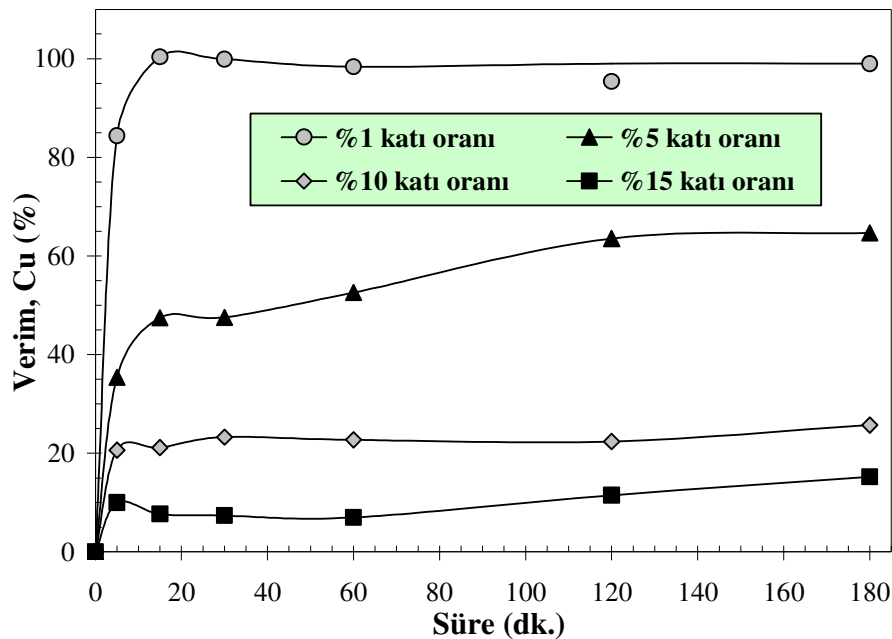
Paladyum ve özellikle gümüş kazanımları (% , 120 dk), bakır ve nikelere göre daha düşüktür (Tablo 52). En düşük Fe<sup>3+</sup> derişiminde (0,05 M, 50°C, 11.deney) gümüşün çözünmediği gözlenmiş, derişim 0,05 M'dan 0,5 M'a çıkarıldığında (12. deney) %13 Ag kazanımı elde edilmiştir. Paladyum verimleri, gümüşe göre daha yüksektir (Tablo 52). En yüksek Ag ve Pd kazanımları sırasıyla %21 (9. deney) ve %69'dur (12. deney). Gümüş ve paladyumun Fe<sup>3+</sup> varlığında çözünmeleri 3.9 ve 3.10 no'lu tepkimelere göre gerçekleşir. Paladyumun çözünmesi için sıcaklık  $\geq 34^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta G^0 < 0$ ) olmalıdır (HSC Chemistry, 2011).



Literatürde, ABDK'lardan asidik ferrik sülfat liçi ile metal kazanımına dair çok sınırlı araştırma bulunmaktadır. Quinet vd. (2005), cep telefonlarından metallerin sülfat liçinde (2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 80 L/kg/sa O<sub>2</sub>) Fe<sup>3+</sup> ilavesini tek seviyede (0,015 M) araştırmış, ancak ferrik demirin ve oksijenin oksitleyici olarak yeterli olmadığını belirtmiştir. Bu çalışmadaki bulgular (Tablo 52), uygun Fe<sup>3+</sup> derişimlerinde özellikle yüksek bakır ve nikel metal kazanımlarına ulaşılabileceğini göstermiştir. Ferrik sülfat liçinde, deney tasarımı kapsamında yapılan testlere ilave olarak katı oranının (%5-15 a/h) ve hava/oksijen ilavesi (2 L/dk) etkileri de irdelenmiştir.

### 3.3.2.1. Katı Oranının Etkisi

Katı oranındaki (%1-15 a/h) artışın, bakırın liç verimini olumsuz etkilediği görülmüştür (Şekil 62). En düşük katı oranında (%1 a/h) 15 dk'da bakırın tamamı çözülmüş ancak yüksek oranlarda ( $\geq$ %5) verim azalmıştır (180 dk'da  $\leq$ %65). Bunun temel nedeni, katı oranı arttıkça ortamdaki Fe<sup>3+</sup> miktarının daha hızlı tükenmesidir (3.8-3.10). En yüksek katı oranında (%15 a/h), nihai bakır kazanımı (180 dk) daha da düşerek %15'de kalmıştır. Katı oranının artması ile diğer metallerin de liç verimleri azalmıştır. Gümüş

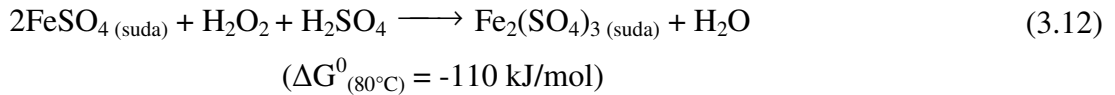
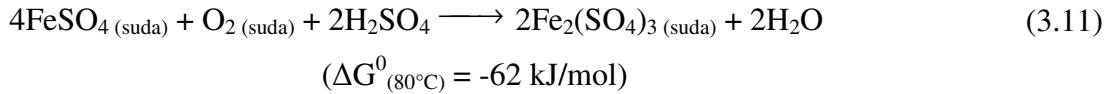


Şekil 62. Asidik ferrik sülfat liçinde katı oranının etkisi ([H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 0,53 M, [Fe<sup>3+</sup>]: 0,28 M, 80°C)

kazanımı, %1 a/h katı oranında %17 iken (120 dk) daha yüksek katı oranlarında ( $\geq$ %5 a/h) çözünme gözlenmemiştir. Katı oranının %5'den %15'e artırılması, 180 dk'da Pd verimini %17'den %7'ye ve Ni kazanımını %74'den %53'e düşürmüştür.

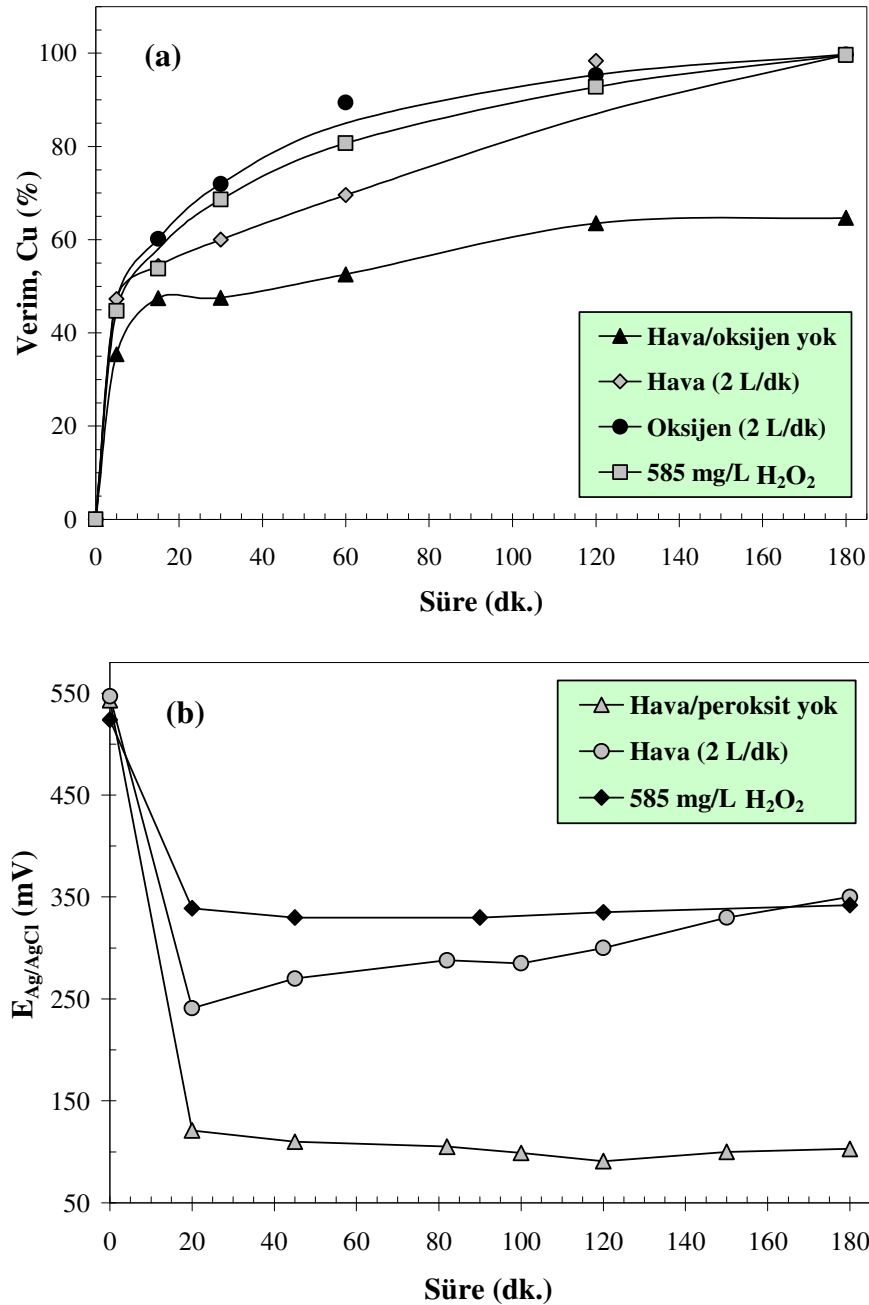
### 3.3.2.2. Hava, Oksijen ve Hidrojen Peroksitin Etkisi

Liç işlemi ilerledikçe,  $Fe^{3+}$   $Fe^{2+}$ 'ye indirgenerek tükenir (3.8-3.10) ve  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  oranı (dolayısıyla oksitleme potansiyeli) giderek azalır (Şekil 18). Bu da çözünmeyi yavaşlatarak ve hatta durdurarak liç etkinliğini engeller. Liç işleminin hızını ve etkinliğini artırmak için ortama  $Fe^{3+}$  ilave edilerek derişimi arttırılabilir. Ancak, bunun yerine kimyasal/biyolojik bir oksitleyici ile ferrik demirin ( $Fe^{3+}$ ) yerinde üretilmesi daha uygundur (Dutrizac ve MacDonald, 1974). Bu amaçla, yüksek katı oranında (%5 a/h), ferrus demirin ( $Fe^{2+}$ ) yeniden ferrike ( $Fe^{3+}$ ) yükseltgenmesi amacıyla ortama hava, oksijen veya hidrojen peroksit ilave edilmiştir:



Oksitleyici (hava/oksijen/peroksit) yokluğunda, liç süresi sonunda (180 dk) bakır kazanımı %65'de kalır iken, oksitleyicilerden herhangi birisinin varlığında bakırın tamamına yakını ( $\geq$ %99,7) çözülmüştür (Şekil 63a). Diğer metallerin (Ag, Pd, Ni) liç sonu kazanımları değerlendirildiğinde en etkili oksitleyicinin oksijen olduğu belirlenmiştir (Şekil gösterilmedi). Oksijen ilavesi ile liç verimleri (180 dk), Ag için sıfırdan %6'ya, Pd için %18'den %36'ya ve Ni için %75'den %80'e artmıştır. Bu çalışmadaki sonuçlardan farklı olarak, Quinet vd. (2005), sülfat ortamında (2 M  $H_2SO_4$ , 80 L/kg/sa  $O_2$ ) 0,015 M  $Fe^{3+}$  varlığında yüksek metal kazanımı (Cu ve Ag) için hidrojen peroksit ilavesinin (368 kg/ton) gerekli olduğunu belirtmiştir. Aynı araştırmacılar, peroksit yokluğunda %38 Cu ve %0,1 Ag, varlığında ise %97 Cu ve %31 Ag kazanımı elde etmişlerdir. Ferrik demirin yeterli gelmemesi, seçtikleri katı oranı, oksijen debisi ve düşük  $Fe^{3+}$  derişimine (0,015 M) bağlanabilir.

Oksitleyici varlığının redoks potansiyeline etkisi Şekil 63b'de sunulmuştur. Redoks profillerine göre, oksitleyici kullanılmadığında ortam potansiyeli ( $E_{Ag/AgCl}$ ) 20. dk'dan itibaren 103-120 mV gibi düşük seviyelerde kalmaktadır. Ancak, oksitleyici varlığında, liç sonunda bile daha yüksek potansiyeller (~345 mV) kaydedilmiştir.

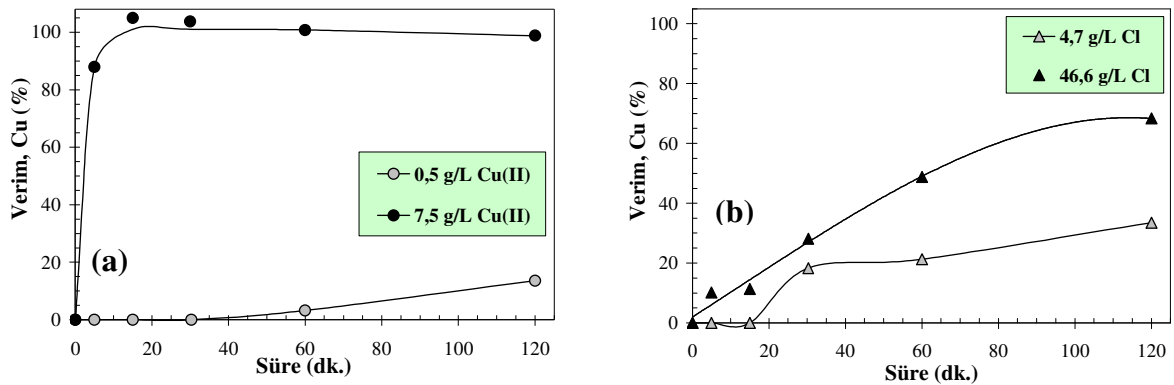


Şekil 63. Asidik ferrik sülfat liçinde farklı oksitleyicilerin (a) bakır kazanımı (a) redoks potansiyeline ( $E_{Ag/AgCl}$ , mV) üzerine etkisi ( $[H_2SO_4]$ : 0,53 M,  $[Fe^{3+}]$ : 0,28 M, 80°C, %5 a/h katı oranı)

Ferrus demirin oksijen ile yükseltgenmesi (3.11) nispeten yavaş bir tepkimedir. Bakır ( $\text{Cu}^{2+}$ ) iyonlarının, katalitik olarak  $\text{Fe}^{2+}$  oksidasyonunu hızlandırdığı çeşitli araştırmacılar tarafından ortaya konulmuştur (Chmielewski ve Charewicz 1984; Zhang, 2000; Baş, 2012). Bakırın çok düşük derişimlerde ( $\geq 0,064$  g/L) bulunması bile katalitik işlev için yeterli olmaktadır (Dutrizac ve MacDonald, 1974). Dolayısıyla, liç sırasında (Tablo 52) bakırın yalnız %5'inin çözüldüğü varsayılsa bile ortamdaki bakırın (0,093 g/L Cu), ferrus demirin oksitlenmesi için yeterli olduğu söylenebilir. Chmielewski ve Charewicz (1984), bakırın (10-90 g/L) yanısıra sıcaklık (40-135°C) ve oksijen kısmi basıncındaki (132-1000 kPa) artışın da ferrus demir oksidasyonunu hızlandıran önemli parametreler olduğunu bulmuştur.

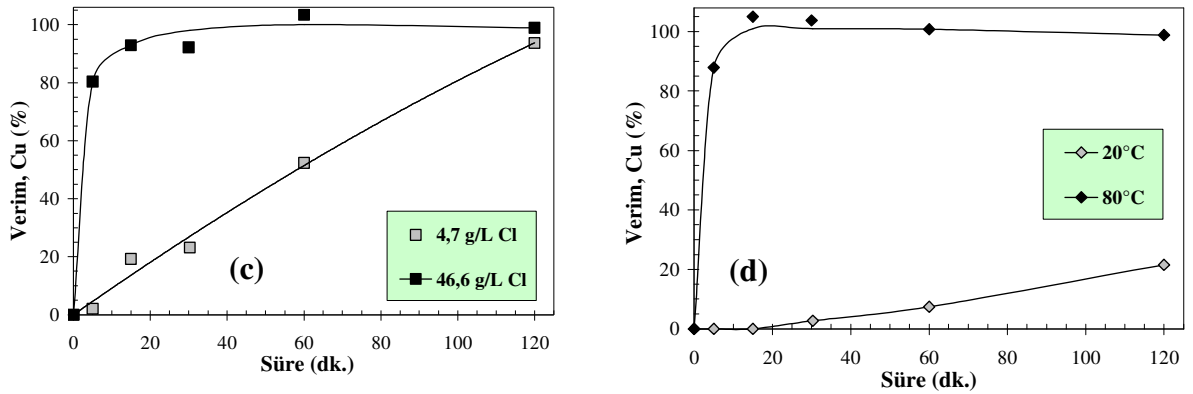
### 3.3.3. Kuprik Sülfat/Klorür Liçi ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{CuSO}_4$ - $\text{NaCl}$ ) Testleri

Kuprik bakırdan ( $\text{Cu}^{2+}$ ) oksitleyici olarak faydalanabilmek için, indirgenmiş türü olan kuprus bakırın ( $\text{Cu}^+$ ) çözeltide kararlı halde tutulması gerekir. Bu nedenle sülfat ortamına (0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) NaCl ilave edilerek kuprus bakırın kararlılığı sağlanmış ve  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  redoks çiftinin oksitleyici ( $\text{Cu}^{2+}/\text{CuCl}_2^-$ : 0,47 V) özelliği kullanılmıştır. Kuprik sülfat/klorür sisteminde belli koşullarda gerçekleştirilen testlerin liç eğrileri (Şekil 64) incelendiğinde, koşullara bağlı olarak liç işleminin başlangıcında çözünmenin çok düşük olduğu veya gerçekleşmediği görülmektedir. Bu nedenle, tasarım sonuçlarının analizinde 60. dk'daki liç verimleri (% Cu) kullanılmıştır (Tablo 54).



Şekil 64. Kuprik sülfat/klorür liçi ile bakırın kazanımında elde edilen bazı liç grafikleri (a)  $\text{Cl}^-$ : 25,6 g/L, 80°C, (b)  $\text{Cu}^{2+}$ : 4 g/L, 20°C, (c)  $\text{Cu}^{2+}$ : 4 g/L, 80°C, (d)  $\text{Cu}^{2+}$ : 7,5 g/L,  $\text{Cl}^-$ : 25,6 g/L

Şekil 64'ün devamı

Tablo 54. Kuprik sülfat/klorür liçi ile metal (Cu, Ni ve Ag) kazanımı sonuçları (%) ([H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 0,5 M, %1 a/h katı oranı).

No	Cu <sup>2+</sup> (g/L)	Cl <sup>-</sup> (g/L)	Sıc. (°C)	Liç verimi (% Cu)		Liç verimi (% , 120 dk)		
				60 dk	120 dk	Fe	Ni	Ag
1	0,5	4,7	50	52,7	87,9	82,8	79,6	2,34
2	7,5	4,7	50	30,2	42,5	79,4	69,6	3,43
3	0,5	46,6	50	11,2	31,0	76,7	44,7	9,07
4	7,5	46,6	50	74,3	70,4	85,7	104	81,0
5	0,5	25,6	20	2,56	21,8	71,7	27,9	0,00
6	7,5	25,6	20	2,75	21,5	79,9	75,0	30,3
7	0,5	25,6	80	3,19	13,6	85,4	32,0	5,57
8	7,5	25,6	80	101	98,8	88,2	96,2	77,4
9	4	4,7	20	21,3	33,5	79,3	63,0	1,39
10	4	46,6	20	48,8	68,3	85,3	75,5	40,4
11	4	4,7	80	52,3	93,6	88,8	89,4	4,44
12	4	46,6	80	103	98,7	90,4	91,9	91,8
13-15	4	25,6	50	94,0 ±2,2	99,4 ±0,2	87,1 ±1,2	90,0 ±1,1	48,1 ±0,3

Yapılan istatistiksel analize (Tablo 55) göre model anlamlıdır (%95 güven düzeyi). Cu<sup>2+</sup> derişimi ve sıcaklığın etkileri önemlidir. Etkileşimlerden de Cu(II)-Cl (AB) ve Cu(II)-Sıcaklık (AC) önemli olarak belirlenmiştir.



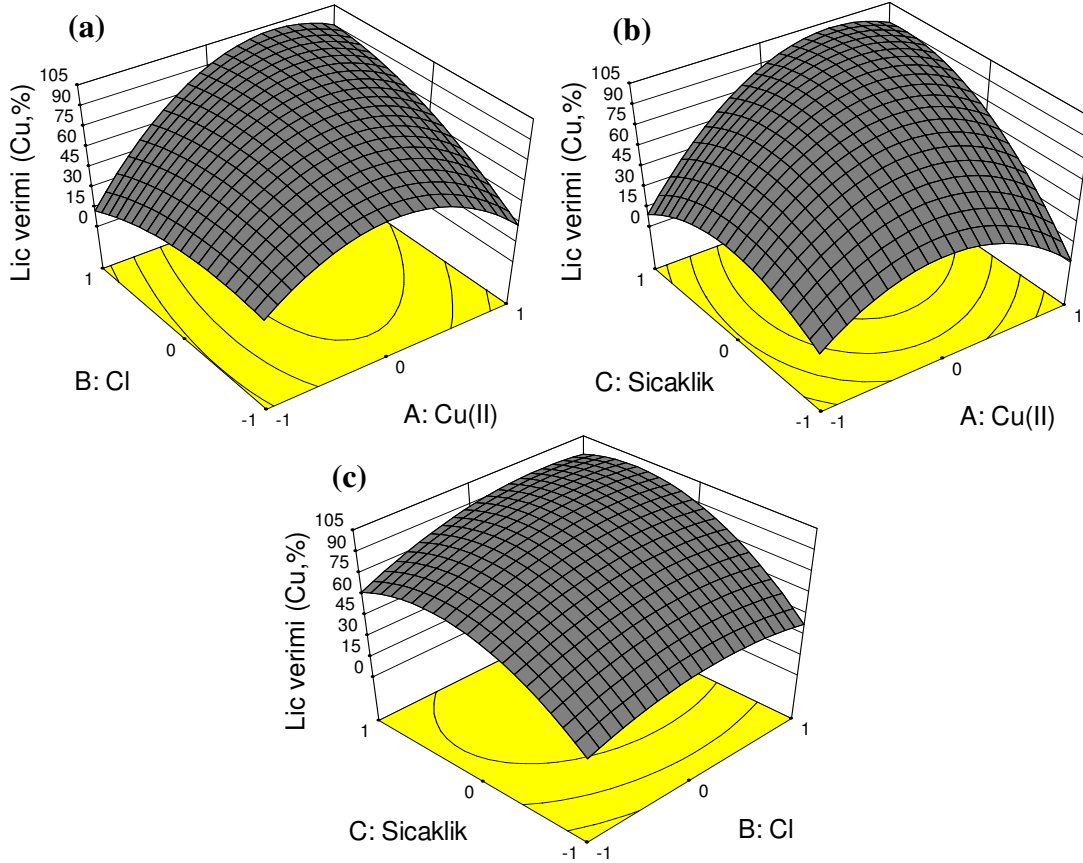
Tablo 55. Kuprik sülfat/klorür liçi testlerinde bakır liç verimi (% , 60 dk) sonucuna göre varyans analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kareler	F değeri	P değeri
Model *	19176,12	9	2130,68	9,33	0,0121
<i>A-Cu(II)</i>	2533,34	1	2533,34	11,09	0,0208
<i>B-Cl</i>	758,12	1	758,12	3,32	0,1281
<i>C-Sıcaklık</i>	3849,75	1	3849,75	16,85	0,0093
<i>AB</i>	1829,46	1	1829,46	8,01	0,0367
<i>AC</i>	2114,18	1	2114,18	9,25	0,0287
<i>BC</i>	101,10	1	101,10	0,44	0,5354
<i>A<sup>2</sup></i>	5795,81	1	5795,81	25,37	0,0040
<i>B<sup>2</sup></i>	559,08	1	559,08	2,45	0,1785
<i>C<sup>2</sup></i>	2520,16	1	2520,16	11,03	0,0210
Hata	1142,33	5	228,47		
Toplam	20318,44	14			

$$* \text{ Liç verimi}(\%Cu) = +94,03 + 17,80*A + 9,73*B + 21,94*C + 21,39*A*B + 22,99*A*C + 5,03*B*C - 39,62*A^2 - 12,31*B^2 - 26,13*C^2 \quad (R^2=0,944)$$

Yüzey grafiklerine göre (Şekil 65a), yüksek bakır çözünmesi için ortamda bakır ( $\geq 4$  g/L  $Cu^{2+}$ ) ve klorür ( $\geq 46,6$  g/L Cl) derişimlerinin eş zamanlı olarak yüksek olması gerekmektedir. Benzer durum Cu(II)-Sıcaklık (Şekil 65b) ile Cl-Sıcaklık (Şekil 65c) için de tespit edilmiştir.

Oksitleyici kullanılmadığında, Castro ve Martins (2009), ABDK'ların liçinde ( $H_2SO_4-HCl$ ) çok sınırlı ( $\leq 12\%$ ) bir bakır çözünmesi gözlemiştir. Ping vd. (2009), ABDK'lardan fiziksel ayırma işlemi ile elde edilen metal konsantrasyonundan, sülfat/klorür ortamında ( $H_2SO_4-CuSO_4-NaCl$ ,  $25^\circ C$ ) bakır kazanımında, kuprik ( $CuSO_4$ ) ve NaCl derişimindeki artışın liç verimini iyileştirdiğini belirtmiştir. Test ettikleri en düşük klorür derişiminde (12 g/L Cl) bakırın büyük kısmı ( $\sim 90\%$ ) çözünmüş ve bu seviyenin üstünde klorürün etkisi çok az olmuştur. Aynı araştırmacılar, kuprik bakır ilavesinin de olumlu etkisini gözlemiştir. Bu çalışmada (Şekil 65), yüksek kuprik bakır ( $\geq 4$  g/L) ve klorür ( $\geq 25,6$  g/L) derişimlerinde bu parametrelerin bakır kazanımına etkisi daha sınırlı gerçekleşmiştir. Herreros vd. (2005),  $HCl-CuSO_4-NaCl$  ortamında metalik bakırın çözünmesinde, başlangıç  $Cu^{2+}$  derişimindeki artışın (2,2-5,2 g/L) çözünmeyi olumlu etkilediğini ancak tam tersine klorür artışının (19,8-50,7 g/L Cl) düşük liç verim ve hızlarına neden olduğunu bulmuştur. Bunun, artan klorür derişimine bağlı olarak ortamdaki  $Cu^{2+}$  aktivitesinin düşmesinden kaynaklandığını ileri sürmüştür.

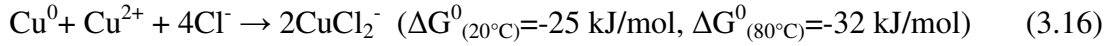
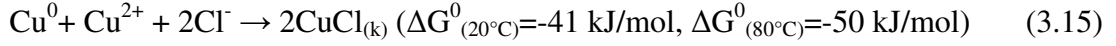
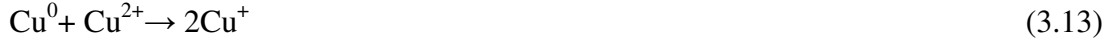


Şekil 65. Kuprik sülfat/klorür liçi ile bakır kazanımında (% Cu, 60 dk) parametrelerin ikili etkilerini gösteren yüzey grafikleri (a) Cu(II)(A)-Cl(B) (b) Cu(II)(A)-Sıcaklık(C) (c) Cl(B)-Sıcaklık(C)

Bu çalışmada da (Şekil 65a), en düşük bakır seviyesinde (0,5 g/L) klorür artışının (4,7-46,6 g/L Cl) liç verimini sınırlı da olsa olumsuz etkilediği bulunmuştur. Bu etki daha düşük sıcaklıklarda daha belirgin hale gelmektedir (Şekil gösterilmedi). Bu sonuçlar, etkin liç işlemi için, eş zamanlı olarak yüksek bakır ve klorür derişimlerinin gerekli olduğunu göstermiştir.

Klorür ortamında kuprik bakır ( $\text{Cu}^{2+}$ ), metalik bakırla tepkimeye girerek kuprus bakıra ( $\text{Cu}^+$ ) indirgenmektedir (3.13). Kuprik bakır, klorür derişimine bağılı olarak klorür kompleksleri ( $\text{CuCl}_n^{2-n}$ ,  $1 \leq n \leq 4$ ) oluşturur. Genel olarak, kuprik bakır, çözeltilerde  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuCl}^+$  ve  $\text{CuCl}_2$  nötr kompleksi halinde bulunur (Şekil 20a) (Winand, 1991; Herreros vd., 2005). Kuprus bakır, ortamdaki klorür derişiminin artışına bağılı olarak kararlı klorür kompleksleri ( $\text{CuCl}_n^{1-n}$ ,  $1 \leq n \leq 4$ ) halinde çözünmektedir (3.14) (Şekil 20b) (Senanayake ve Muir, 2003; Lundström, 2009). Ancak, ortamda yeterli klorür iyonu bulunmadığı durumda ( $n=1$ ) kuprus bakır, çözünlüğü çok düşük ( $0,062 \text{ g/L}$ ,  $K_{\text{çç}}=1,86 \cdot 10^{-7}$ ) olan  $\text{CuCl}$  halinde

çöker (3.15) (Jackson, 1986; Habashi, 1999 ve 2009). Metalik bakır için net çözünme tepkimesi ( $n=2$  için) 3.16 no'lu tepkime ile ifade edilebilir:



Elde edilen sonuçlar, tepkimeler ışığında (3.13-3.16) incelendiğinde, özellikle düşük  $\text{Cu}^{2+}$  ve/veya  $\text{Cl}^-$  derişimlerinde gözlenen düşük metal kazanımlarının, kuprus bakırın  $\text{CuCl}$  olarak çökmesinden kaynaklandığı ortaya çıkmıştır. Bununla bağlantılı olarak, bazı testlerde (örneğin, Şekil 64a-b), düşük  $\text{Cu}^{2+}$  (0,5 g/L) ve  $\text{Cl}^-$  derişimlerinde (4,7 g/L) gerçekleştirilen deneylerde ilk 15 dk'da bakır kazanımı gözlenmemiştir. Ayrıca, bu süre içinde (15 dk) çözeltildeki bakır derişiminde azalma kaydedilmiştir. Düşük klorür derişimlerinde oluşan  $\text{CuCl}$ , çözülmüş türlerin, metalik bakırın yüzeyinden çözeltilye difüzyonunu engellediği için liç hızı ve verimi olumsuz etkilenebilir (Herrerros vd., 2005). Crundwell (1992), liç hızının çözülmüş kuprus-klorür kompleksinin ( $\text{CuCl}_2^-$ ) bakır yüzeyinden kütle transferi tarafından kontrol edildiğini bildirmiştir. Ancak, Herrerros vd. (2005),  $\text{HCl-CuSO}_4\text{-NaCl}$  liç sisteminde bakırın liçi için, çalıştığı koşullara da bağlı olarak kimyasal kontrole işaret eden 28 kJ/mol aktivasyon enerjisi bulmuştur. Benzer şekilde, bu çalışmada da, kimyasal kontrolü gösteren aktivasyon enerjisi ( $E_a \approx 46$  kJ/mol) hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, yüksek  $\text{Cl}^-/\text{Cu}^{2+}$  oranlarında kuprus bakırın ( $\text{Cu}^+$ ) çökmesi engellenerek yüksek liç verimlerine ulaşılabilir.

Elde edilen verilere göre (Tablo 53), genel olarak parametre seviyeleri yükseldikçe demir, nikel ve gümüş kazanımlarının da artma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Ancak, demir ve nikel için, uygun koşullarda yüksek çözünme oranları ( $\geq 90\%$ ) kaydedilmesine rağmen gümüş için daha düşük kazanımlar bulunmuştur (Tablo 53).

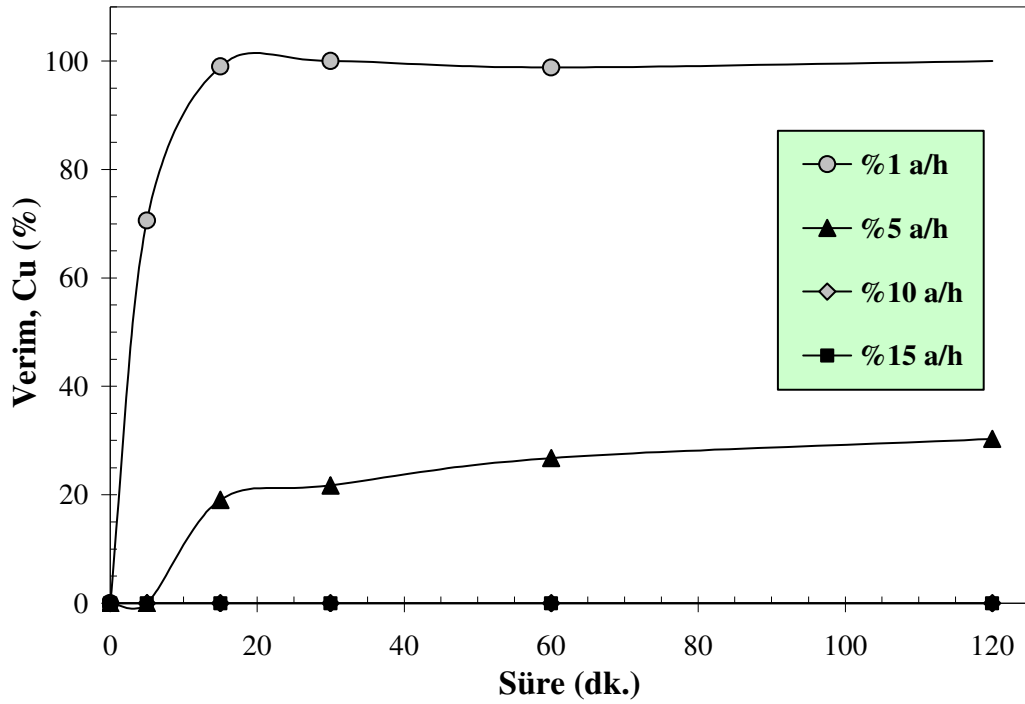
Gümüş, klorür çözeltilerinde, kuprus bakıra benzer olarak, klorür derişimindeki artışla birlikte  $\text{AgCl}_n^{1-n}$  ( $1 \leq n \leq 4$ ) klorür kompleksleri halinde çözünür (Kolodziej 1988; Aprahamian ve Demopoulos, 1995), ancak, ortamda yeterli klorür olmadığı durumda,  $\text{AgCl}$  ( $K_{\text{çç}}=1,82 \cdot 10^{-10}$ ) olarak çöker (Jackson, 1986). Bu çalışmada (Tablo 53), düşük klorür derişiminde (0,5 g/L  $\text{Cl}^-$ ), diğer metaller ile karşılaştırıldığında daha düşük gümüş kazanımları ( $\leq 9\%$  Ag) gözlenmiştir. Bununla beraber, parametrelerin en yüksek

seviyelerinde olduğu durumda (12. deney) gümüşün büyük bölümü (%92) çözülmüştür. Altın ve paladyumun ise araştırılan koşullarda çözünmediği bulunmuştur.

Ayrı bir testte, Tablo 53'deki 12. deneyin koşullarında (46,6 g/L Cl<sup>-</sup>, 80°C, %1 a/h katı oranı), kuprik bakır derişimi 4 g/L'den 7,5 g/L'ye çıkarıldığında 120 dk'da gümüş çözünmesi %3 gibi çok sınırlı bir artış (%92'den 95'e) göstermesine rağmen paladyum kazanımında önemli bir artış (sıfırdan %58'e) gerçekleşmiştir (altın çözünmesi yok). Bu sonuçlar, paladyum kazanımı için daha yüksek oksitleyici koşullar gerektiğini ve bu amaçla başlangıç Cu<sup>2+</sup> derişiminin arttırılabileceğini göstermiştir. Kuprik bakır (0,005-1,2 M) ve klorür (0,2-3 M) derişimindeki artışın, metalik paladyum tozunun çözünme hızını (CuSO<sub>4</sub>-NaCl, 50°C) iyileştirdiği bildirilmiştir (Zhang vd., 1996).

### 3.3.3.1. Katı Oranın Etkisi

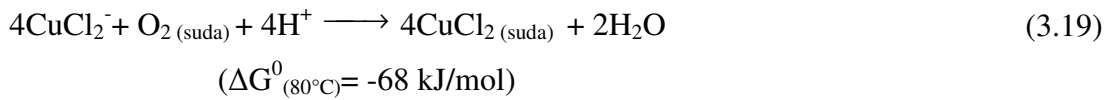
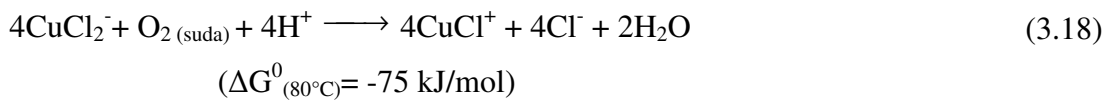
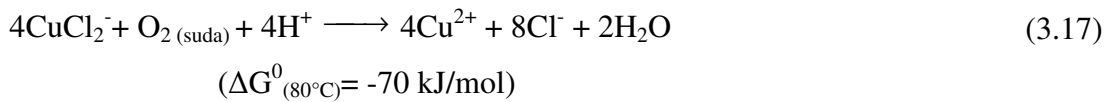
Katı oranının (%1-10 a/h) etkisi, kuprik sülfat/klor liçi testlerinde belirlenen (Tablo 54) en etkili liç koşullarında (7,5 g/L Cu<sup>2+</sup>, 46,6 g/L Cl<sup>-</sup>, 80°C) araştırılmıştır. Katı oranındaki artışın liç verimini önemli derecede olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Liç süresi sonunda (180 dk) %5 a/h katı oranında %30 bakır kazanımı elde edilmiş iken  $\geq$ %10 a/h katı oranında bakırın çözünmediği gözlenmiştir. Benzer şekilde, diğer metallerin liç verimi de, katı oranındaki artışa bağlı olarak azalmıştır. %1 a/h katı oranında, sırasıyla %91 ve %93 olan demir ve nikel kazanımları, en yüksek katı oranında (%15 a/h) %76 ve %20'de kalmıştır. %1 a/h katı oranında %95 Ag ve %58 Pd kazanımı gözlenmiş, ancak, yüksek katı oranlarında ( $\geq$ %5 a/h) çözünme gözlenmemiştir. Katı oranındaki artışın metal çözünme verimlerini düşürücü etkisi farklı araştırmacılar tarafından da bildirilmiştir. Ping vd. (2009), ABDK metal konsantresinden bakır liçinde (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub>-NaCl, 25°C), yüksek katı oranında (1:30 g/mL) tam çözünme için gerekli sürenin düşük katı oranına (1:10 g/mL) göre ~3,5 kat daha fazla olduğunu bulmuştur. Zhang vd. (1996), metalik paladyum liçinde (CuSO<sub>4</sub>-NaCl, 50°C), katı oranındaki artışın (%0,02'den %0,06'ya; a/h) çözülmeye olumsuz etkisini bildirmiştir. Bu durum, çözücü ortamdaki reaktif derişimlerinin (özellikle de yükseltgen, Cu<sup>2+</sup>), katı miktarındaki artışa bağlı olarak yetersiz kalmasına bağlanabilir.



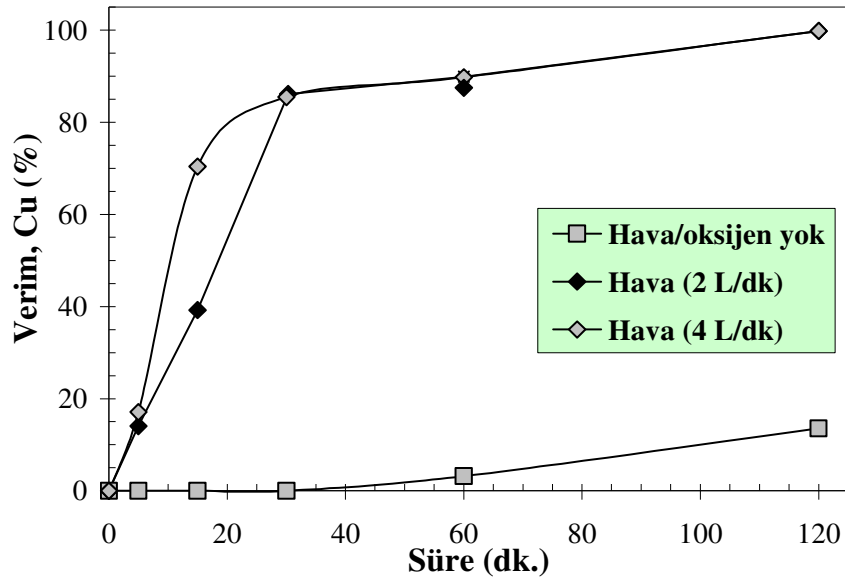
Şekil 66. Kuprik sülfat/klorür liçinde katı oranının bakır kazanımına etkisi ( $\text{Cu}^{2+}$ : 7,5 g/L,  $\text{Cl}^-$ : 46,6 g/L,  $80^\circ\text{C}$ )

### 3.3.3.2. Hava ve Oksijenin Etkisi

Liç işlemi sırasında kuprik bakırın ( $\text{Cu}^{2+}$ ) kuprus bakıra ( $\text{Cu}^+$ ) indirgenmesi (3.13-3.16), ortamdaki oksitleyici derişiminin ve buna bağılı olarak da liç hızı ve veriminin azalmasına neden olur. Kuprik bakırın yerinde üretilmesi için sisteme oksitleyici ilavesi gerekir. Bu çalışmada, ortama hava ve oksijen (2-4 L/dk) ilavesinin liç işlemine etkisi farklı katı oranlarında (%1 ve %15 a/h) araştırılmıştır. Oksijen varlığında kuprus bakırın ( $\text{CuCl}_2^-$  halinde), klorür ortamında baskın kuprik türlerine ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuCl}^+$ ,  $\text{CuCl}_2$ ) yükseltgenmesi, şu tepkimelerle ifade edilir:

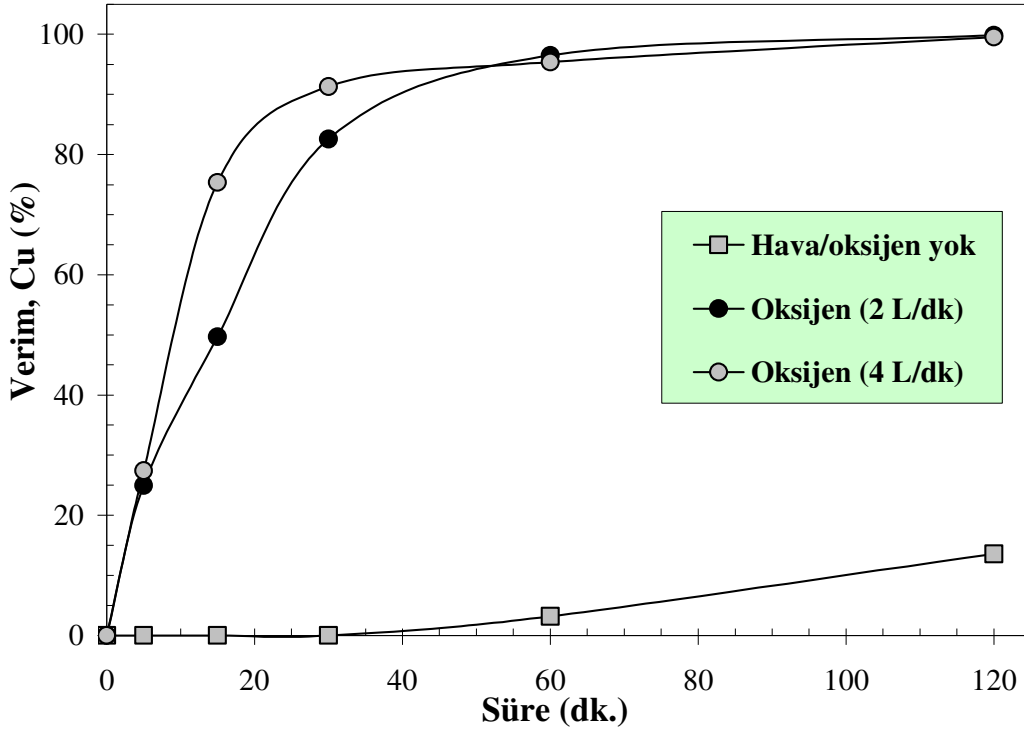
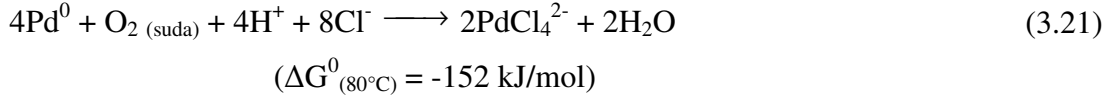
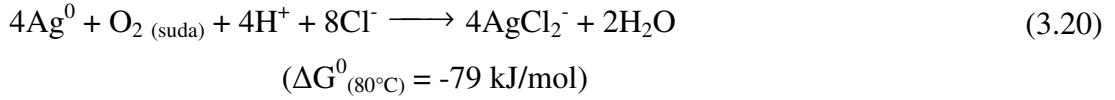


Şekil 67'de hava ve Şekil 68'de oksijen ilavesinin bakır kazanımına etkisi görülmektedir. Hava/oksijen yokluğunda, ilk 30 dk'da bakır kazanımı gözlenmemiş, liç sonunda (120 dk) çok düşük oranda (%13) çözünme gerçekleşmiştir (Şekil 67-68). Hava varlığında (2-4 L/dk) liç hızı önemli ölçüde artmış, 30 dk'da bakırın  $\geq$ %83'ü ve 120 dk'da tamamına yakını (%99,8) kazanılmıştır (Şekil 67). Hava debisindeki artış, özellikle liç işleminin başlangıcında ( $\leq$ 30 dk) yüksek çözünme hızı sağlamıştır (Şekil 67). Benzer şekilde, oksijen debisindeki artışın da özellikle ilk 30 dk'da liç hızını arttırdığı gözlenmiştir (Şekil 68). İlk bir saat liç süresi sonunda, test edilen oksijen debilerinde (2-4 L/dk) bakırın yaklaşık tamamı ( $\geq$ %99,5) kazanılmıştır (Şekil 68). Saf oksijenin havaya göre daha etkin olduğu belirlenmiştir (Şekil 68). Liçin ilk 15 dk'sında, hava varlığında (2-4 L/dk) bakır kazanımı  $\geq$ %39 iken (Şekil 67), aynı oksijen debilerinde daha yüksek ( $\geq$ %50) kazanımlara ulaşılmıştır (Şekil 68). Hava varlığının metalik bakırın kazanımına ( $H_2SO_4-CuSO_4-NaCl$ ,  $25^\circ C$ ) pozitif katkısı, Ping vd. (2009) tarafından da bildirilmiştir.



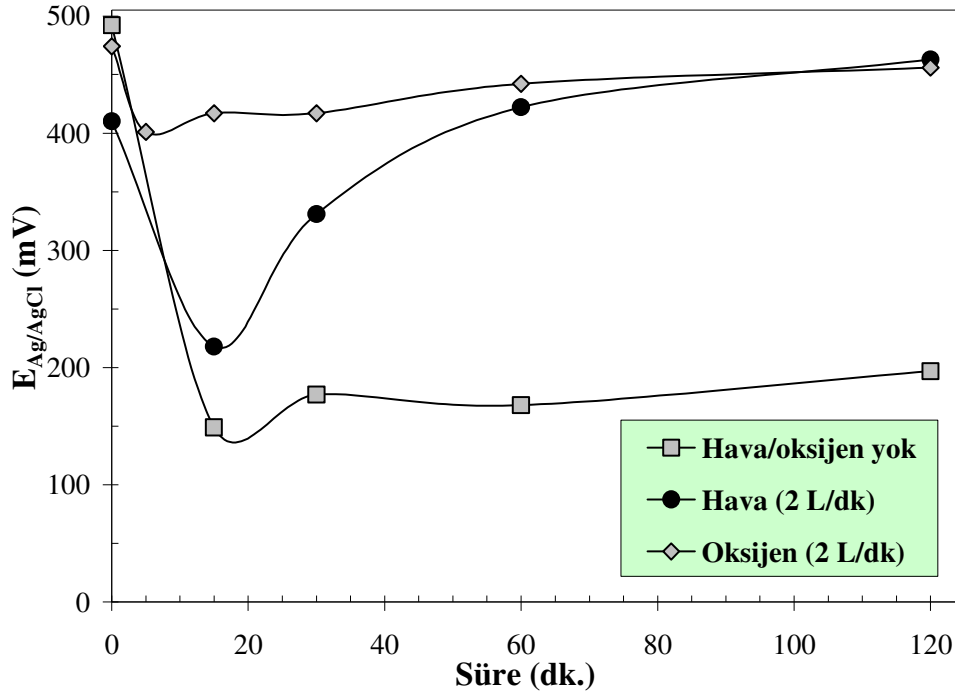
Şekil 67. Kuprik sülfat/klorür liçinde havanın etkisi ( $Cu^{2+}$ : 0,5 g/L,  $Cl^-$ : 25,6 g/L,  $80^\circ C$ , %1 a/h katı oranı)

Hava/oksijen ilavesi, demir ve nikel kazanımlarını da arttırmıştır. Buna göre, hava/oksijen yokluğunda nihai (120 dk) Fe ve Ni çözünmesi sırasıyla %85 ve %32 iken, bu oksitleyiciler varlığında  $\geq$ %89'a yükselmiştir. Benzer şekilde, gümüş kazanımı %5,6'dan  $\geq$ %87'ye, ve paladyum kazanımı da sıfırdan  $\geq$ %82'ye ulaşmıştır. Gümüş ve paladyum, klorür ortamında ve oksijen varlığında şu tepkimelere göre çözünür:



Şekil 68. Kuprik sülfat/klorür liçinde oksijenin etkisi ( $\text{Cu}^{2+}$ : 0,5 g/L,  $\text{Cl}^-$ : 25,6 g/L,  $80^\circ\text{C}$ , %1 katı oranı)

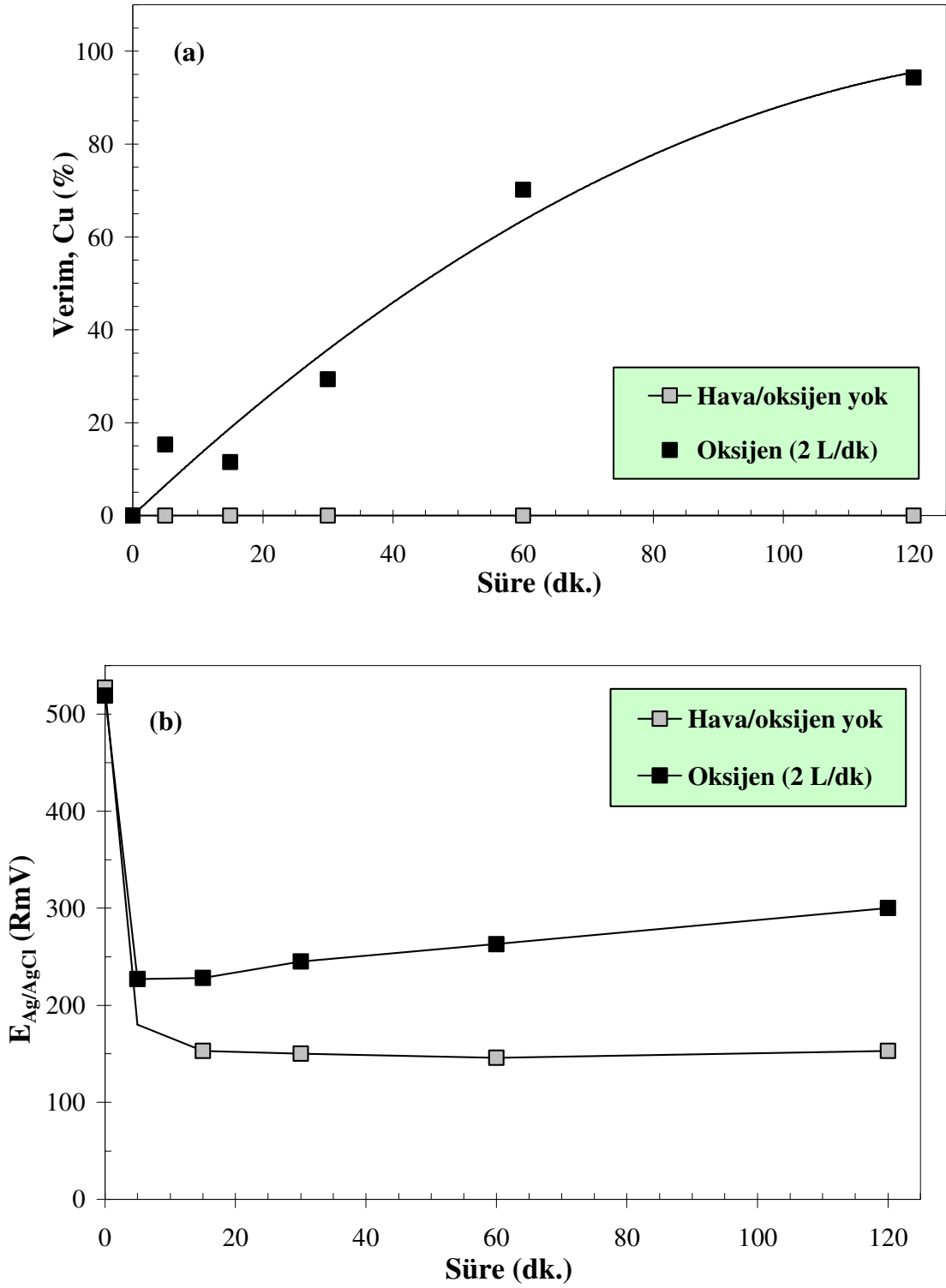
Redoks profilleri de liç grafikleri (Şekil 67-68) ile uyumludur (Şekil 69). Hava/oksijen yokluğunda ilk 15 dk'da ortam potansiyeli 149 mV'a düşerek yaklaşık aynı seviyelerde kalmıştır (Şekil 69). Aynı süre içinde, hava varlığında (2 L/dk), başlangıç liç hızının yüksekliğine de bağlı olarak, keskin bir düşüş gözlenmiş, ancak, süre ilerledikçe redoks potansiyeli yükselmiştir (Şekil 69). Oksijen varlığında (2 L/dk) ise liç süresi boyunca yüksek redoks potansiyelleri (401-456 mV) kaydedilmiştir (Şekil 69). Yüksek redoks potansiyeli  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  oranının yüksek olduğunu göstermektedir. Liç sırasında ABDK'lardan çözünen demirin (ferrus formunda), oksijenin etkisiyle ferrik demire yükseltgenerek çözünmesi,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  redoks çiftini de aktif hale getirecektir. Bu redoks çiftinin de, nispeten sınırlı olmasına karşın, liç performansı ve redoks potansiyeline olumlu etkisi olacağı öngörülmektedir.



Şekil 69. Kuprik sülfat/klorür liçinde hava ve oksijenin redoks potansiyeline etkisi ( $\text{Cu}^{2+}$ : 0,5 g/L, Cl: 25,6 g/L, 80°C, %1 a/h katı oranı)

Yüksek katı oranında ( $\geq$ %10 a/h) yapılan testlerde (Şekil 66), hava/oksijen yokluğunda bakır kazanımı gözlenemediği için, %15 a/h katı oranında oksijen ilavesi (2 L/dk) ile liç etkinliğinin artırılması hedeflenmiştir (Şekil 70). Oksijen varlığında (2 L/dk) bakır kazanımı artarak, liç süresi (120 dk) sonunda %94'e ulaşmıştır (Şekil 70a). Benzer şekilde, nikelin, oksijen yokluğunda %20 olan liç verimi (120 dk) oksijen ilavesi ile %87 olmuştur. Oksijen ilavesi olmadığına çözünmeyen (120 dk) gümüş ve paladyum, oksijen varlığında, yüksek redoks potansiyellerine (Şekil 70b) bağlı olarak, sırasıyla %56 ve %18 oranlarında çözülmüştür. Deney sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, özellikle yüksek katı oranlarında ( $\geq$ %10 a/h) metallerin çözünmesi için hava veya oksijen ilavesinin gerekli olduğu ortaya çıkmıştır. Ancak, demir söz konusu olduğunda, ortama oksijen ilavesi yapılmadığında %72 olan kazanım, oksijen varlığında %1'e düşmüştür (Şekil 70a). Bunun nedeni, oksijenin de etkisiyle ortamda ferrik demir derişiminin artması ile birlikte demirin  $\text{pH} > 2$  ve yüksek sıcaklık ( $>80^\circ\text{C}$ ) şartlarında (120 dk sonunda  $\text{pH} 3,06$ ) götit ( $\text{FeOOH}$ ) ve/veya hidroksit ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) olarak çökmesine bağlanabilir (Gupta ve Mukherjee, 1990b).





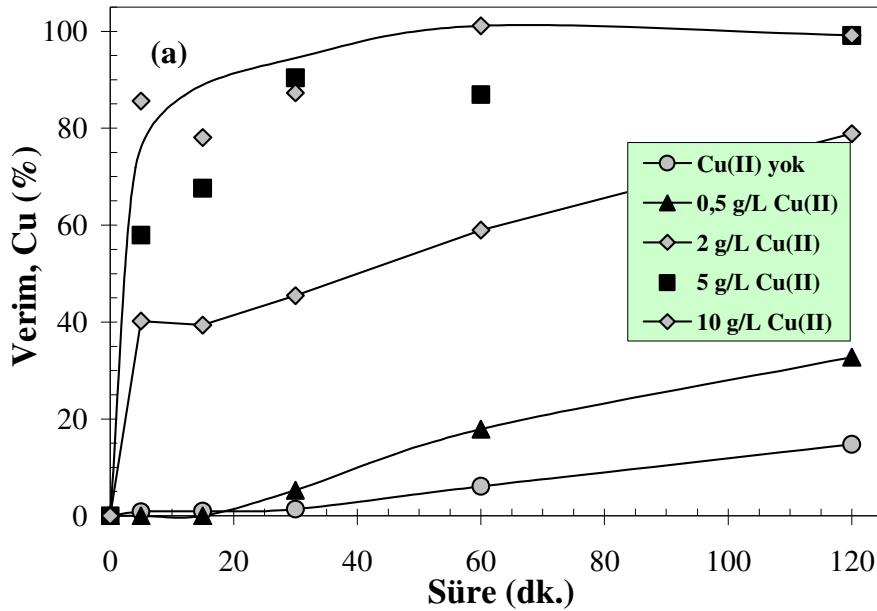
Şekil 70. Kuprik sülfat/klorür liçinde yüksek katı oranında oksijenin (a) liç verimine ve (b) redoks potansiyeline etkisi ( $Cu^{2+}$ : 7,5 g/L, Cl<sup>-</sup>: 46,6 g/L, 80°C, %15 a/h katı oranı)

### 3.3.4. Kuprik Klorür Liçi (HCl-CuCl<sub>2</sub>-NaCl) Testleri

Bu liç sisteminde de kuprik bakır, kuprik klorür/sülfat sisteminde olduğu gibi oksitleyici işleve sahiptir. Klorür ortamındaki genel çözünme mekanizması Bölüm 3.3.3'de anlatılmıştır. Bu testlerde, başlangıç kuprik bakır derişimi (0-10 g/L), serbest klorür derişimi (25,6-70,7 g/L), sıcaklık (20-80°C), hava/oksijen varlığı (1 L/dk) ve katı oranının (%1-15 a/h) etkisi araştırılmıştır.

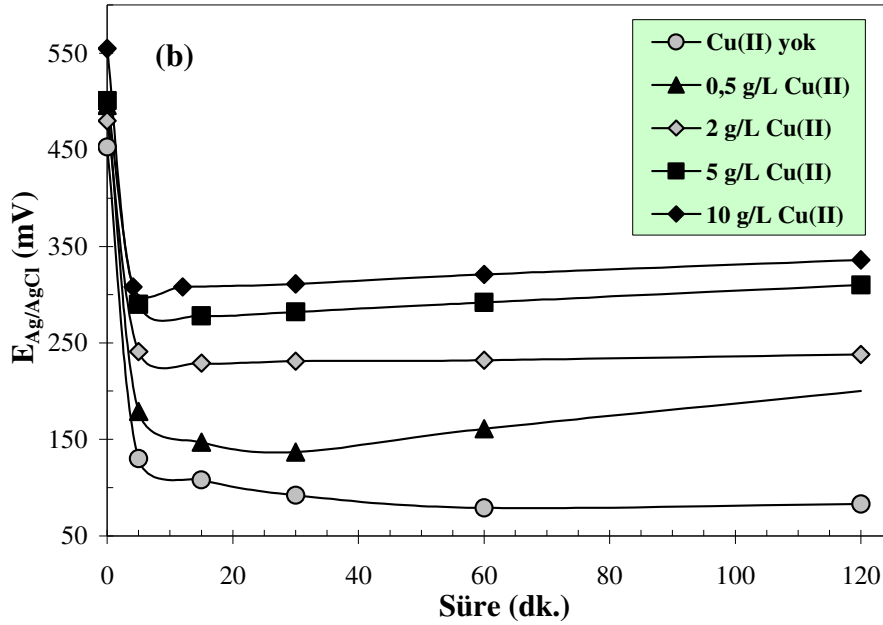
#### 3.3.4.1. Kuprik Bakır (Cu<sup>2+</sup>) Derişiminin Etkisi

Başlangıç Cu<sup>2+</sup> derişiminin (0,5-10 g/L Cu<sup>2+</sup>) liç hızı ve verimine etkisi Şekil 71a'da görülmektedir. Düşük Cu<sup>2+</sup> derişimlerinde ( $\leq 0,5$  g/L) nihai (120 dk) bakır kazanımı  $\leq 33\%$ 'de kalırken, daha yüksek bakır derişimlerinde ( $\geq 5$  g/L Cu<sup>2+</sup>) bakırın tamamına yakını kazanılmıştır (Şekil 71a). Bu liç testlerine ait redoks potansiyel değişimleri incelendiğinde (Şekil 71b) başlangıç kuprik bakır derişimindeki artışla beraber, redoks potansiyelinin de yükseldiği görülmektedir.



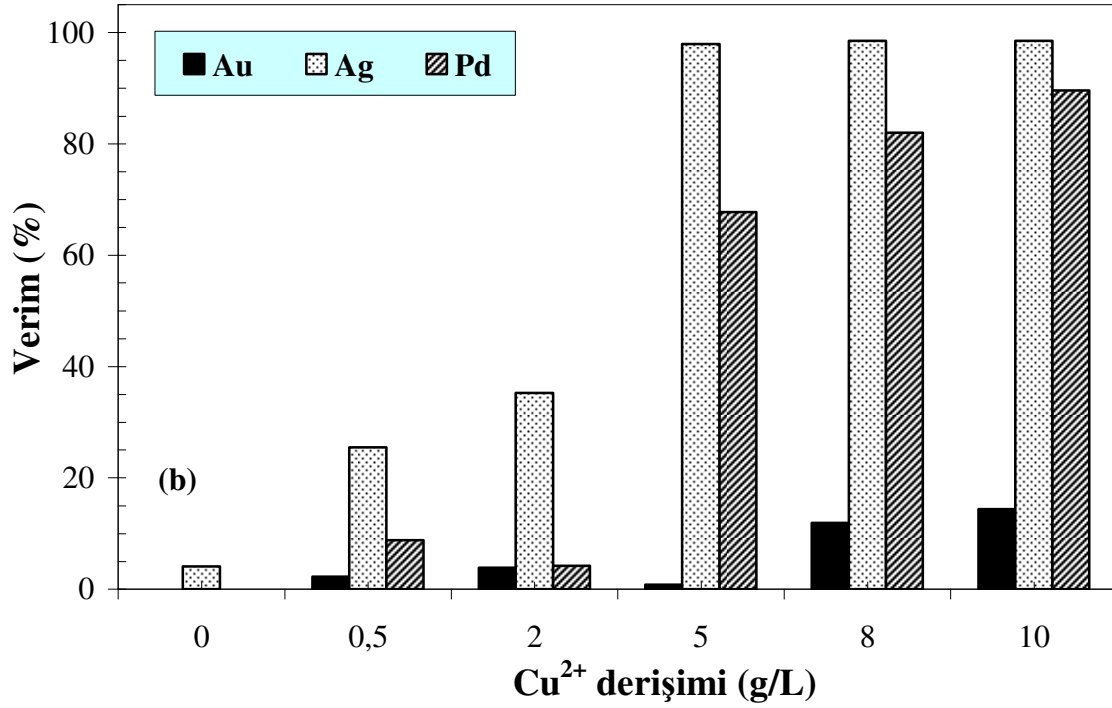
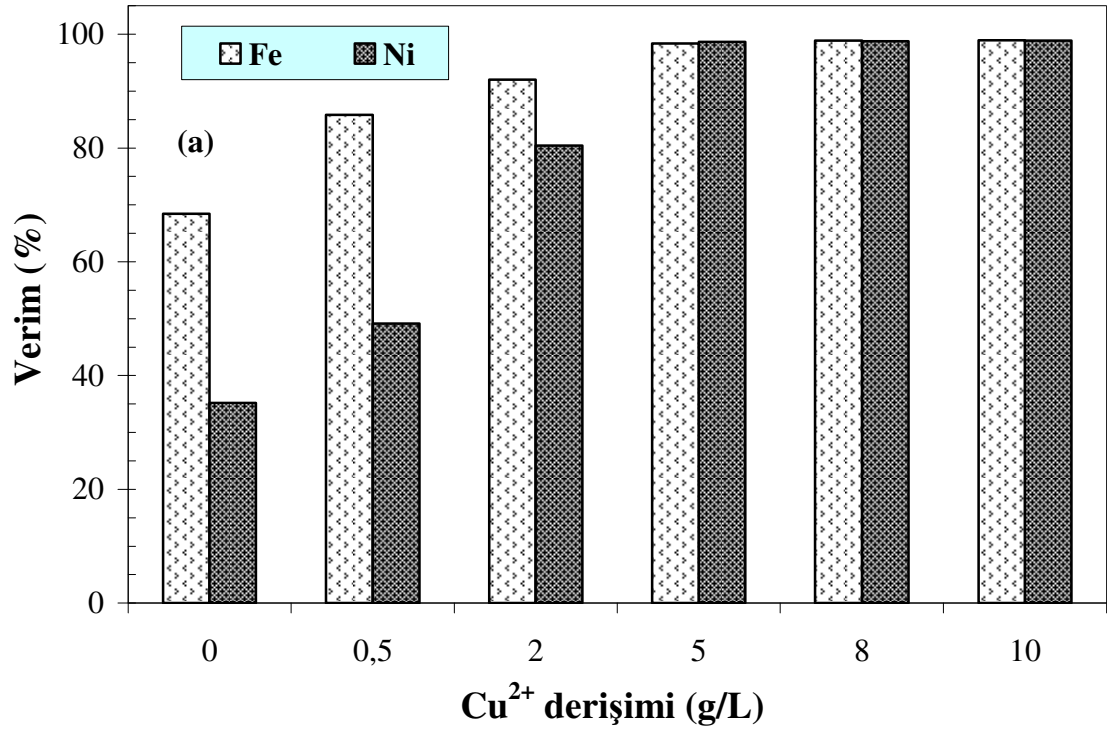
Şekil 71. Kuprik klorür liçinde başlangıç Cu<sup>2+</sup> derişiminin, bakır kazanımında (a) liç verimine ve (b) redoks potansiyeline etkisi ([HCl]: 1 M, Cl<sup>-</sup>: 46,6 g/L, 80°C, %1 a/h katı oranı)

Şekil 71'in devamı



Bakır kazanımı sonuçları ile uyumlu olarak, özellikle yüksek kuprik bakır derişimlerinde ( $\geq 5$  g/L  $Cu^{2+}$ ) diğer metallerin (Fe, Ni, Au, Ag ve Pd) kazanımlarında da büyük artış gözlenmiştir (Şekil 72a-b). Demir ve nikelin önemli kısmı ( $\geq 98\%$ )  $\geq 5$  g/L  $Cu^{2+}$  derişiminde çözülmüştür (Şekil 72a). Aynı koşullarda, gümüşün büyük kısmı ( $\geq 98\%$ ) çözülmüştür (Şekil 72b). Benzer şekilde, Kolodziej (1988), metalik gümüşün HCl ortamında çözünmesini araştırdığı çalışmasında, kuprik derişimindeki artışın (0,001-0,1 M  $CuCl_2$ ) gümüş çözünmesini arttırdığını bildirmiştir.

Paladyumun çözünmesi, 5 g/L  $Cu^{2+}$  varlığında %68 olup,  $Cu^{2+}$  derişimindeki artışa bağlı olarak artmış ve en yüksek kuprik bakır derişiminde (10 g/L  $Cu^{2+}$ ) büyük bölümü (%90) kazanılmıştır (Şekil 72b). Kuprik derişimindeki artışın altın kazanımına etkisi olumlu olmakla beraber, gümüş ve paladyuma göre sınırlı olduğu (10 g/L  $Cu^{2+}$ 'da %14 Au) gözlenmiştir (Şekil 72b). McDonald vd. (1987), başlangıç kuprik bakır derişiminin belli bir seviyeye kadar (0,6 M  $CuCl_2$ ) altının çözünmesini önemli derecede arttırdığını ancak daha yüksek derişimlerde önemli bir artışın gerçekleşmediğini belirtmiştir. Araştırmacılar, bu durumun, çözültideki kuprus iyonu ( $Cu^+$ ) derişimindeki artışın ve dolayısıyla  $Cu^{2+}/Cu^+$  oranındaki düşüşün çözünmeyi yavaşlatmasından kaynaklandığını ileri sürmüştür.



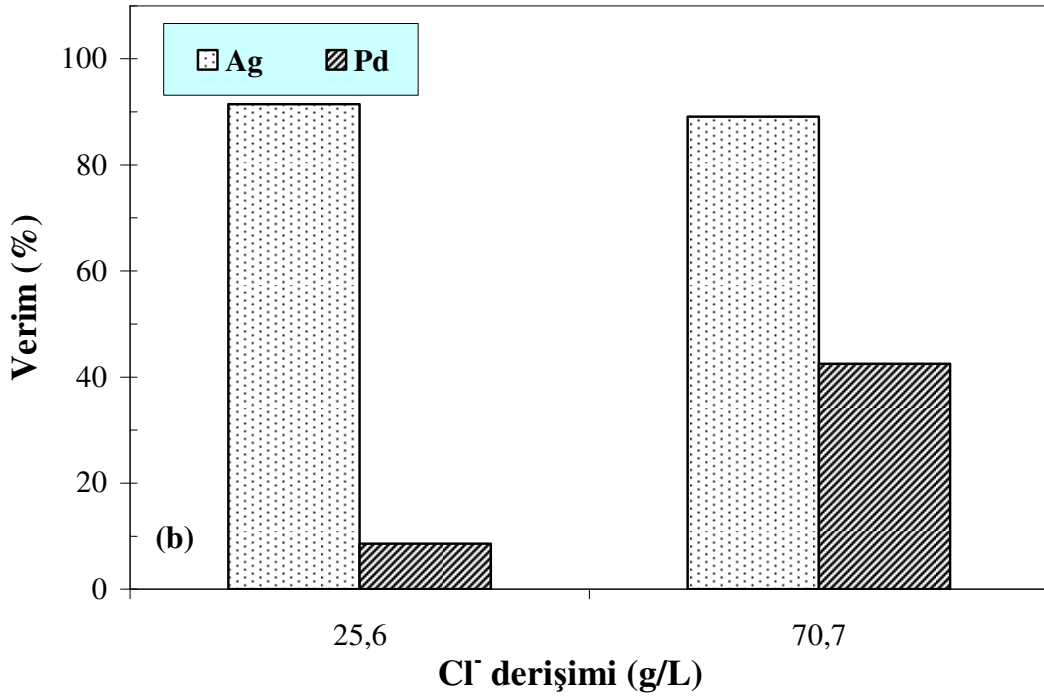
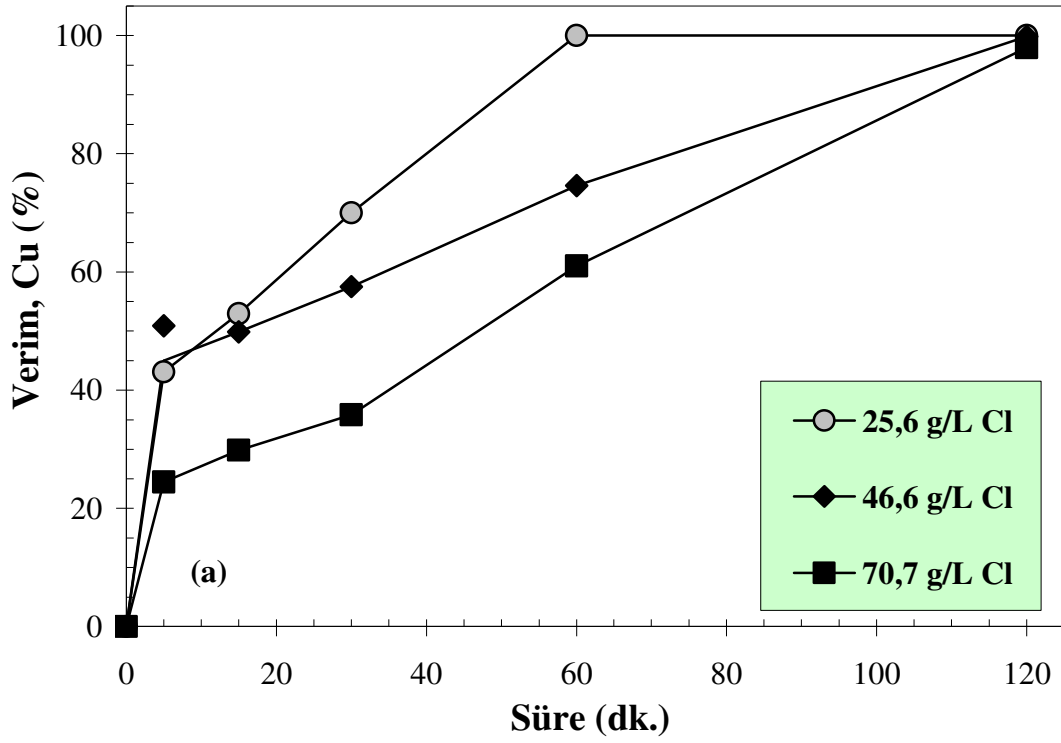
şekil 72. Kuprik klorür liçinde başlangıç Cu<sup>2+</sup> derişiminin (a) Fe ve Ni, (b) Au, Ag ve Pd liç verimlerine etkisi [HCl]: 1 M, Cl<sup>-</sup>: 46,6 g/L, 80°C, %1 a/h katı oranı, 120 dk)

### 3.3.4.2. Serbest Klorür (Cl<sup>-</sup>) Derişiminin Etkisi

Serbest klorür derişimi, metallerin çözünürlüğünü artırmak için önemli bir parametredir. Genel olarak, yüksek klorür derişimlerinde, daha kararlı metal-klorür komplekslerinin oluşması ve iyonik şiddetin artışı, metallerin daha düşük oksitleyici koşullar altında çözünmesini sağlamaktadır (1.16 no'lu tepkime ve Şekil 21) (Aprahamian ve Demopoulos, 1995; Senanayake ve Muir, 2003). Fakat, klorür derişiminin etkisi, ortamdaki kuprik bakır derişimi ve sıcaklık ile de yakından ilişkilidir. Bu çalışmada (Şekil 73a), klorür derişimindeki artışın (25,6'dan 70,7 g/L'ye) bakırın çözünme hızını olumsuz etkilediği belirlenmiştir. İlk bir saat içinde, düşük klorür derişiminde (25,6 g/L), bakırın tamamı çözülmüş iken, 70,7 g/L'da %61'i çözülmüştür (Şekil 73a). Kuprik sülfat/klorür liç testlerinde de, özellikle düşük bakır derişimlerinde klorür artışının olumsuz etkisi tespit edilmiştir (Bölüm 3.3.3, Şekil 65a). Bu bulgulara paralel olarak, Herreros vd. (2005), metalik bakırın HCl-CuSO<sub>4</sub>-NaCl ortamında liçinde klorür artışı (19,8-50,7 g/L Cl<sup>-</sup>) ile birlikte çözünme verim ve hızlarında düşüş (60 dk sonunda ≤%22) gözlemiştir.

Test edilen en düşük klorür derişiminde (26,5 g/L) bile demir ve nikel verimleri yüksektir (≥%96). Klorürün 25,6 g/L'den 70,7 g/L'ye artmasının gümüş kazanımına önemli bir etkisi olmamasına karşın, aynı seviyelerde paladyum çözünmesi %34 artış (%9'dan %43'e) göstermiştir (Şekil 73b). Lillkung vd. (2012), klorür derişiminin (38-152 g/L Cl<sup>-</sup>) paladyum elektrodun çözünme hızına etkisini araştırmış ve klorür artışına bağlı olarak çözünme hızında artış gözlemiştir.

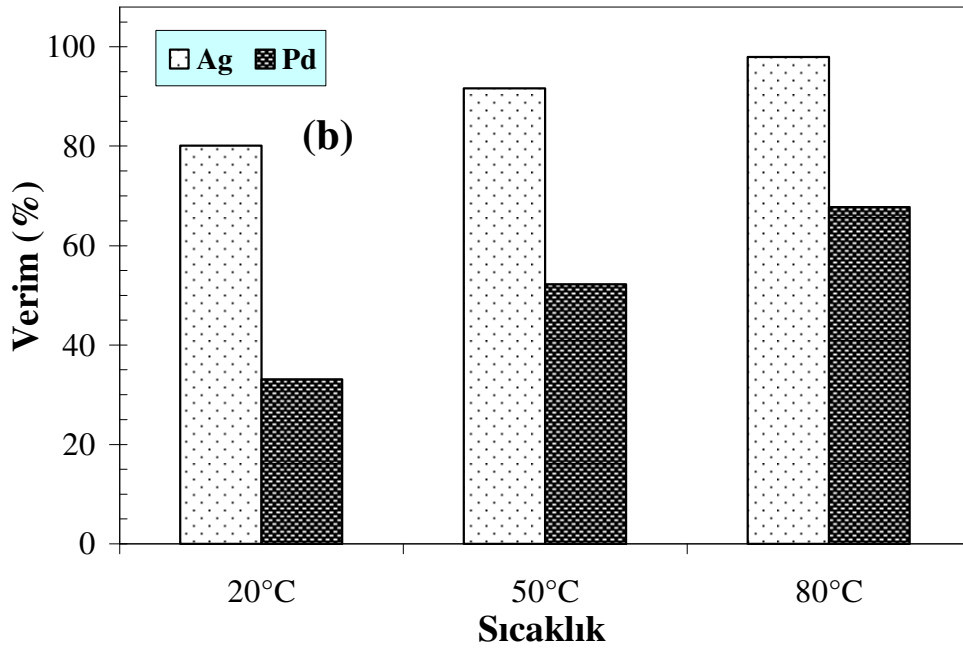
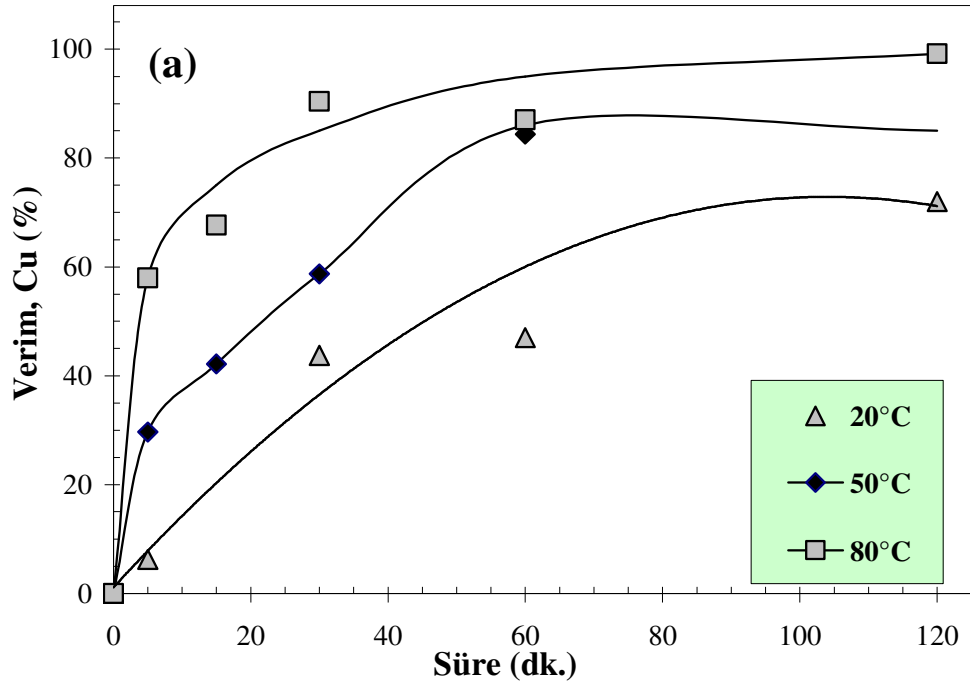
Test edilen klorür derişimlerinde (25,6-70,7 g/L) altın kazanımı gözlenmemiştir (Şekil 73b). Bu bulgunun tersine, farklı bir çalışmada, McDonald vd. (1987), uyguladığı deneysel koşullarda (0,1 M HCl, 0,6 M CuCl<sub>2</sub>, 102°C) NaCl ilavesinin (0,68-4 M) metalik altın çözünmesini artırdığını bulmuştur. Ancak, bu uyumsuzluk, mevcut çalışmada kullanılan atık malzemede (Tablo 19), altından daha kolay çözünen metallerin yüksek oranlarda (örneğin, %18,5 Cu) bulunmasına bağlanabilir.



Şekil 73. Kuprik klorür liçinde serbest klorür derişiminin (a) Cu, (b) Ag ve Pd liç verimlerine etkisi ([HCl]: 1 M, Cu<sup>2+</sup>: 2 g/L, 80°C, %1 a/h katı oranı, 120 dk)

### 3.3.4.3. Sıcaklığın Etkisi

Şekil 74a'da sıcaklığın (20-80°C) bakırın liç hızı ve verimine olumlu etkisi görülmektedir. Sıcaklığın 20°C'den 80°C'ye artması ile nihai (120 dk) liç verimi %27 artış göstererek %72'den %99'a yükselmiştir.

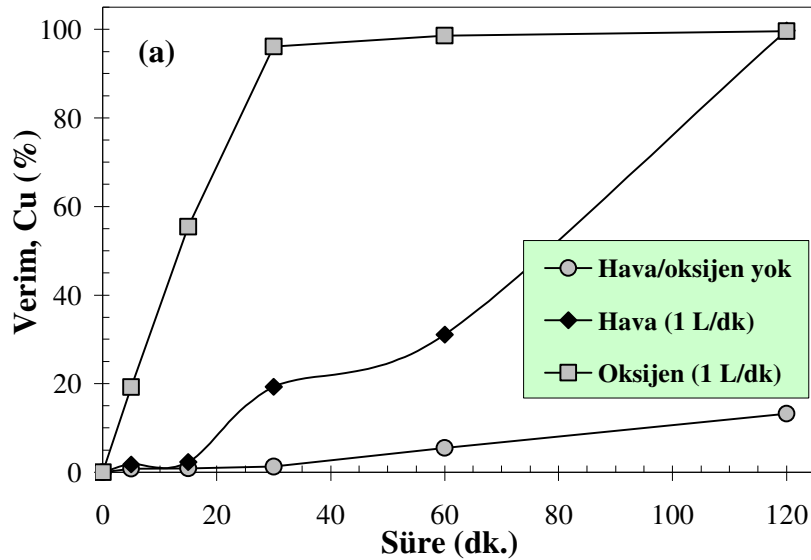


Şekil 74. Kuprik klorür liçinde sıcaklığın (a) Cu, (b) Ag ve Pd liç verimlerine etkisi ([HCl]: 1 M,  $\text{Cu}^{2+}$ : 5 g/L, Cl<sup>-</sup>: 46,6 g/L, %1 a/h katı oranı, 120 dk)

Demir ve nikelin büyük kısmı ( $\geq\%89$ ) düşük sıcaklıklarda ( $\geq 20^\circ\text{C}$ ) çözünmüştür. Gümüş ve paladyum kazanımının, sıcaklığın artışıyla arttığı, ancak, altının bu koşullarda çözünmediği belirlenmiştir (Şekil 74b). En yüksek sıcaklıkta ( $80^\circ\text{C}$ ), gümüş ve paladyum kazanımları (120 dk), sırasıyla %98 ve %68'dir. Benzer şekilde, Lillkung vd. (2012), paladyumun çözünme hızının sıcaklık ile ( $25-94^\circ\text{C}$ ) birlikte yükseldiğini bulmuştur. Metalik gümüşün kuprik klorür liçinde, sıcaklığın ( $50-90^\circ\text{C}$ ) liç hızına pozitif etkisi, Kolodziej (1988) tarafından da gözlenmiştir. Şekil 74a'daki liç verileri kullanılarak aktivasyon enerjisi ( $E_a$ )  $\approx 41$  kJ/mol (kimyasal kontrol) olarak hesaplanmıştır.

#### 3.3.4.4. Hava ve Oksijenin Etkisi

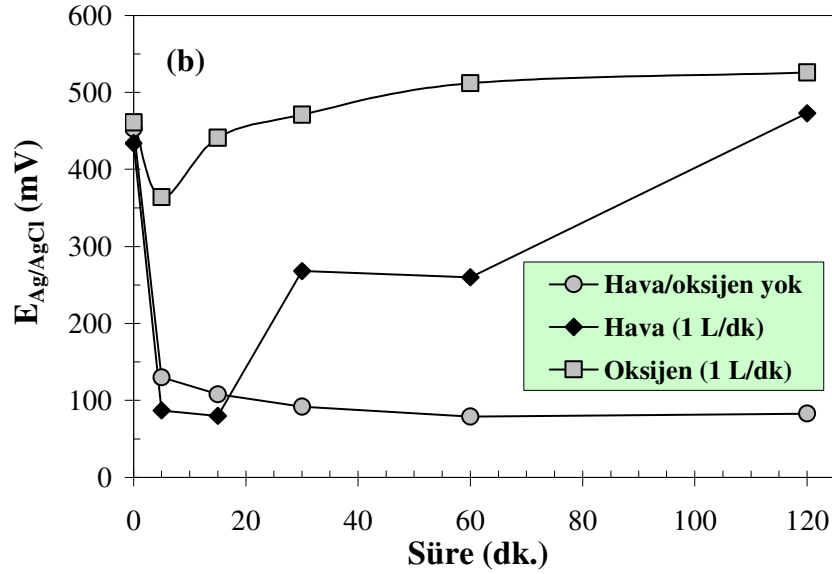
Kuprus bakıra ( $\text{Cu}^+$ ) indirgenen kuprik iyonlarını ( $\text{Cu}^{2+}$ ) yerinde üretmek (3.17-3.19) için hava ve oksijen ilavesinin etkisi araştırılmıştır. Kuprik sülfat/klorür testlerindeki (Bölüm 3.3.3) bulgulara göre, hava veya oksijen ilavesi, kuprus bakırın kuprik bakıra dönüştürülmesinde etkili olmuştur. Başlangıç  $\text{Cu}^{2+}$  ilavesi olmadığı durumda, hava veya oksijen ilavesi ile liç sonunda bakırın tamamı çözülmüştür (Şekil 75a). Bununla beraber,



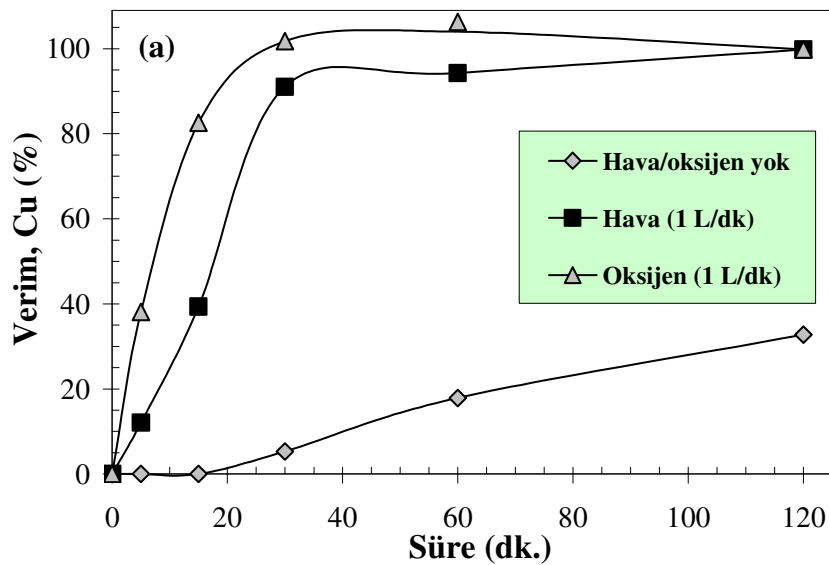
Şekil 75. Kuprik klorür liçinde hava ve oksijenin bakırın (a) liç verimine ve (b) redoks potansiyeline etkisi ([HCl]: 1 M, Cl<sup>-</sup>: 46,6 g/L, Cu<sup>2+</sup> yok,  $80^\circ\text{C}$ , %1 a/h katı oranı)



Şekil 75'in devamı

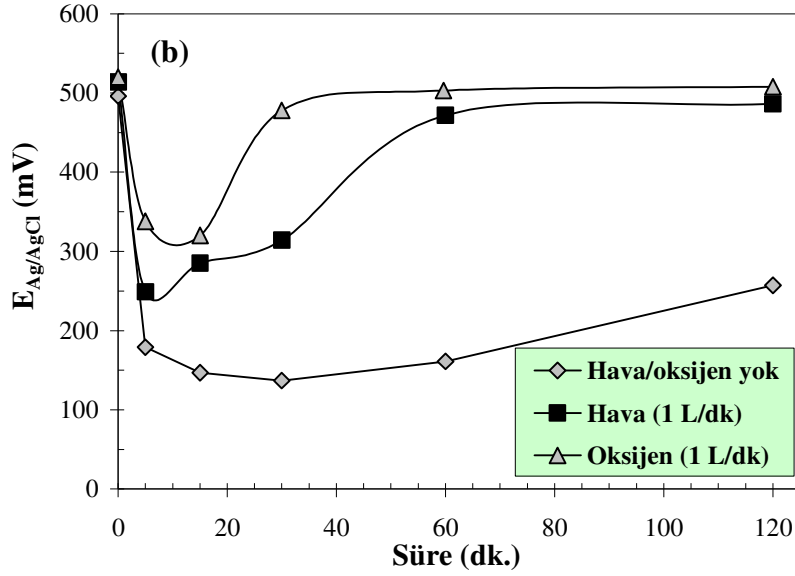


oksijenin havaya göre liç hızını önemi derecede arttırdığı (30 dk'da %96 Cu) görülmüştür. Ortamın redoks potansiyelindeki değişim, liç sonuçları ile uyumludur (Şekil 75b). Oksijen varlığında redoks potansiyeli,  $Cu^{2+}/Cu^+$  oranının artışına bağlı olarak, diğerlerine göre daha kısa sürede ( $\geq 15$  dk) yüksek değerlere ( $\geq 441$  mV) ulaşmıştır.



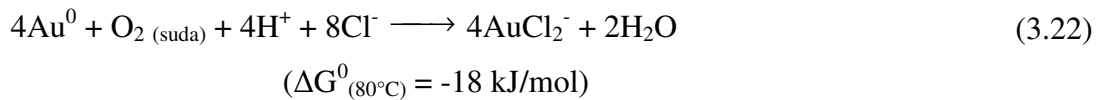
Şekil 76. Kuprik klorür liçinde hava ve oksijenin  $Cu^{2+}$  varlığında bakırın (a) liç verimine ve (b) redoks potansiyeline etkisi ([HCl]: 1 M, Cl: 46,6 g/L,  $Cu^{2+}$ : 0,5 g/L,  $80^{\circ}C$ , %1 a/h katı oranı)

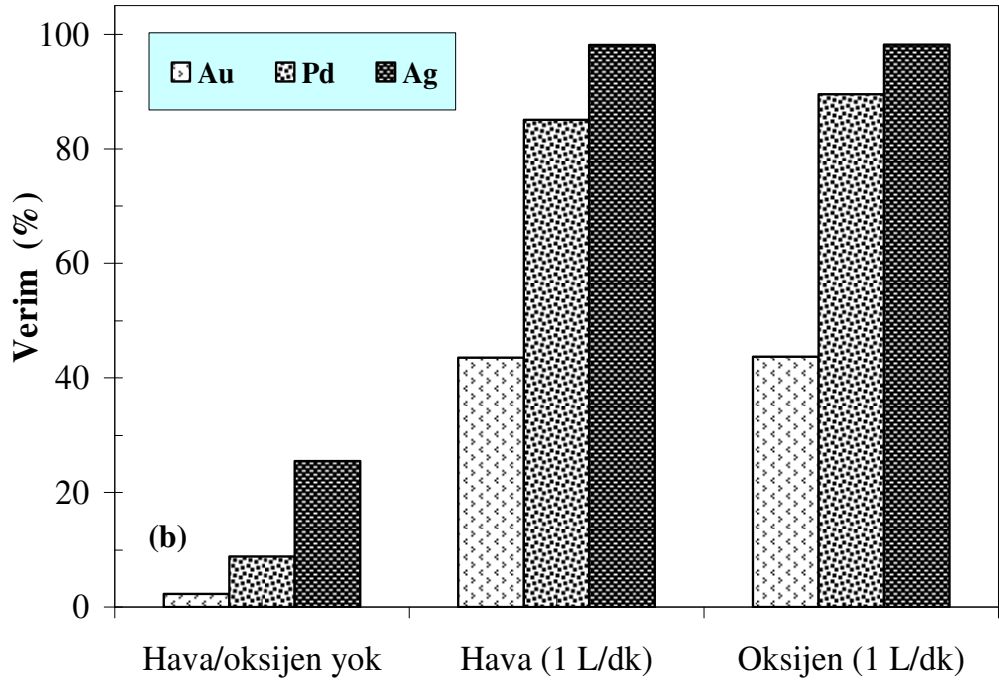
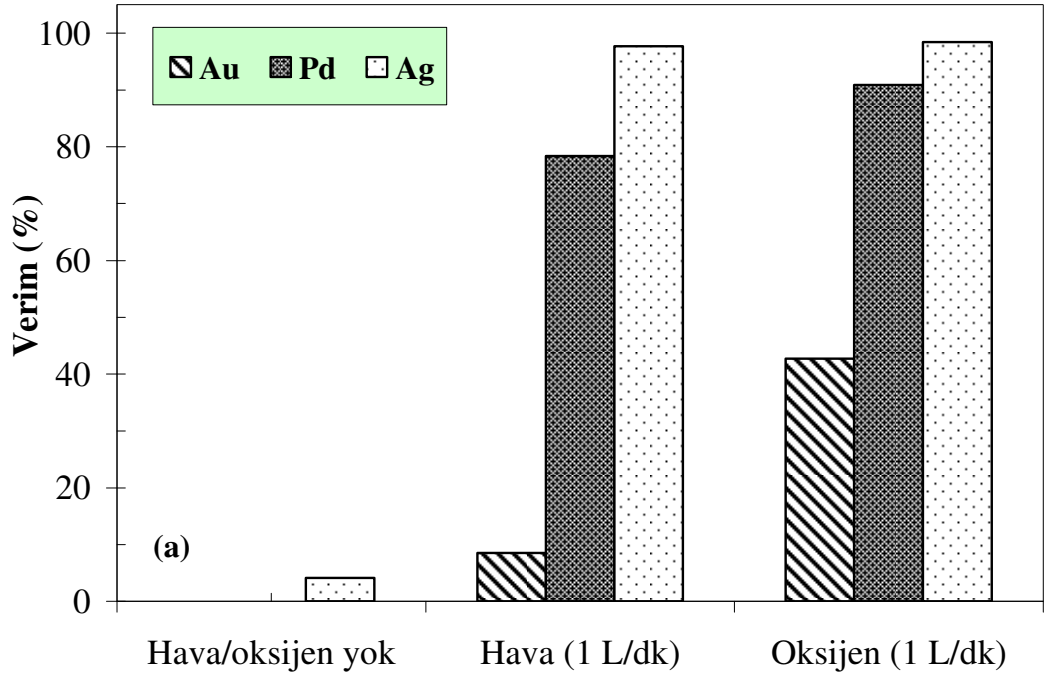
Şekil 76'nın devamı



Şekil 76'da sunulan testlerde, başlangıç kuprik bakır (0,5 g/L Cu<sup>2+</sup>) ilavesi ile metal kazanımlarının hızlandırılması hedeflenmiştir. Kuprik bakır ilavesi olmayan testlere göre daha hızlı çözünme gözlenmiştir. Örnek olarak, kuprik ilavesi ve hava varlığında, metal kazanımı 60 dk'da %19'dan %91'e yükselmiştir (Şekil 76a). Redoks potansiyelinde, hava/oksijen varlığında, kuprik ilavesi olmayan duruma göre (Şekil 76b) daha yüksek seviyeler kaydedilmiştir (Şekil 76b).

Hava/oksijen yokluğunda, demir ve nikel kazanımları, başlangıç kuprik bakır ilavesi (0,5 g/L Cu<sup>2+</sup>) ile sırasıyla %8'den %86'ya ve %35'den %64'e yükselmiştir. Hava/oksijen ilavesi ile kuprik bakır yokluğunda bile her iki metal için yüksek kazanımlara (≥%98) ulaşılmıştır (Şekil gösterilmedi). Diğer taraftan, yüksek değerli metal (Au, Ag ve Pd) kazanımı için başlangıç kuprik bakır varlığında hava/oksijen ilavesinin gerekli olduğu görülmüştür (Şekil 77a-b). En etkili koşullarda (1 g/L O<sub>2</sub> + 0,5 g/L Cu<sup>2+</sup>), altın, paladyum ve gümüş için sırasıyla %44, %90 ve %98 metal kazanımları elde edilmiştir (Şekil 77b). Altın, klorür ortamında ve oksijen varlığında aşağıdaki tepkimeye göre çözünür:



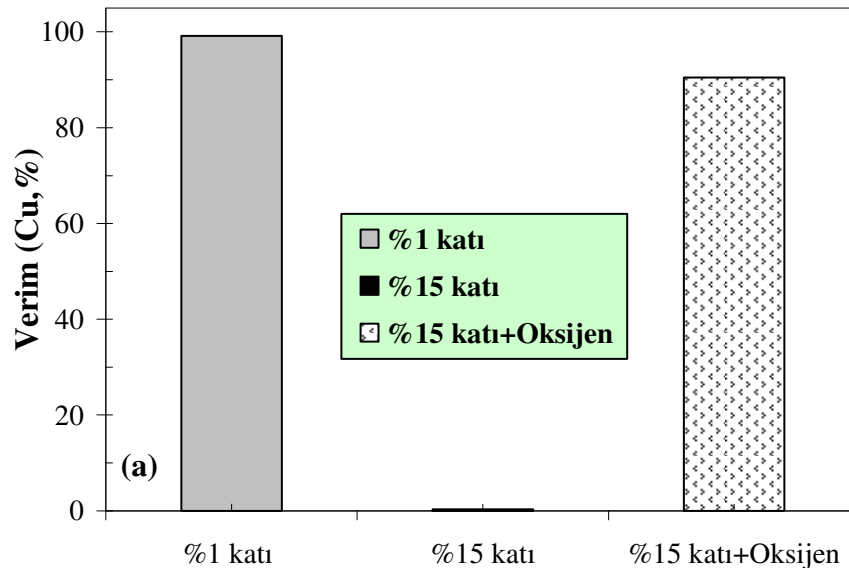


Şekil 77. Kuprik klorür liçinde hava ve oksijenin Au, Ag ve Pd liçine (a)  $\text{Cu}^{2+}$  yokluğunda, (b)  $\text{Cu}^{2+}$  varlığında etkisi ( $[\text{HCl}]$ : 1 M,  $\text{Cl}^-$ : 46,6 g/L,  $80^\circ\text{C}$ , 120 dk, %1 a/h katı oranı)

Bu sonuçlarla uyumlu olarak, McDonald vd. (1987), metalik altının kuprik klorür ortamında çözünmesinde hava ilavesinin olumlu katkısını bildirmiştir. Bu sonuçlara göre, yüksek değerli metal kazanımı için, başlangıç kuprik bakır ve oksijen ilavesi ile ortamın redoks potansiyelinin yüksek tutulması gerektiği söylenebilir. Ayrıca, uygun başlangıç kuprik bakır ve hava/oksijen varlığında bakırın, altından seçimli olarak çözeltilmeye alınabileceği görülmüştür (Şekil 76a ve Şekil 77a). Böylece, liç işleminin iki kademedeyi gerçekleştirilerek ilk kademedeyi bakırın ve diğer çözünen metallerin, ikinci kademedeyi ise altının kazanılması mümkündür.

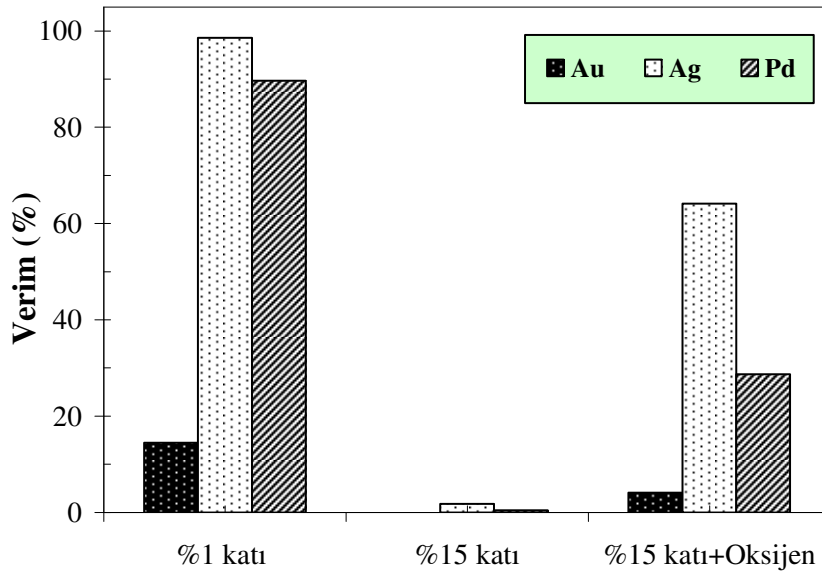
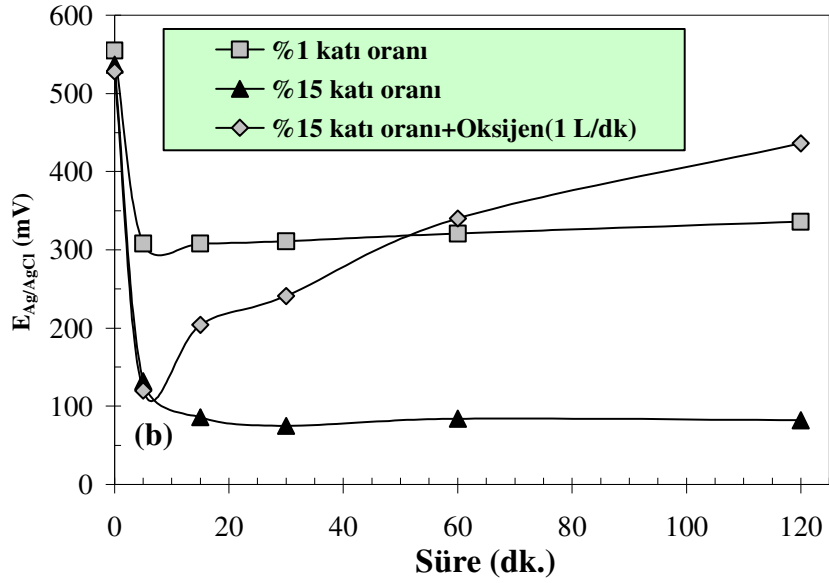
### 3.3.4.5. Katı Oranının Etkisi

Yüksek katı oranında (%15 a/h),  $\text{Cu}^{2+}$  varlığında (10 g/L) liç süresi sonunda bakır kazanımı gözlenmemiş iken oksijen varlığında (1 L/dk) çözünme verimi %91'e ulaşmıştır (Şekil 78a). Redoks potansiyeli eğrileri, oksijenin ortam potansiyeline etkisini göstermektedir (Şekil 78b). Değerli metallerin liç grafikleri de benzer sonuçları ortaya koymuştur (Şekil 79). Buna göre, özellikle yüksek katı oranlarında, hava veya tercihen saf oksijen ilavesi ile kuprik bakırın yerinde üretilmesi, yüksek metal liç hız ve verimlerine ulaşmak için kullanılmalıdır.



Şekil 78. Kuprik klorür liçinde katı oranı ve oksijen varlığının (1L/dk) (a) bakır kazanımı ve (b) redoks potansiyeline etkisi ([HCl]: 1 M,  $\text{Cu}^{2+}$ : 10 g/L,  $\text{Cl}^-$ : 46,6 g/L, 80°C, 120 dk)

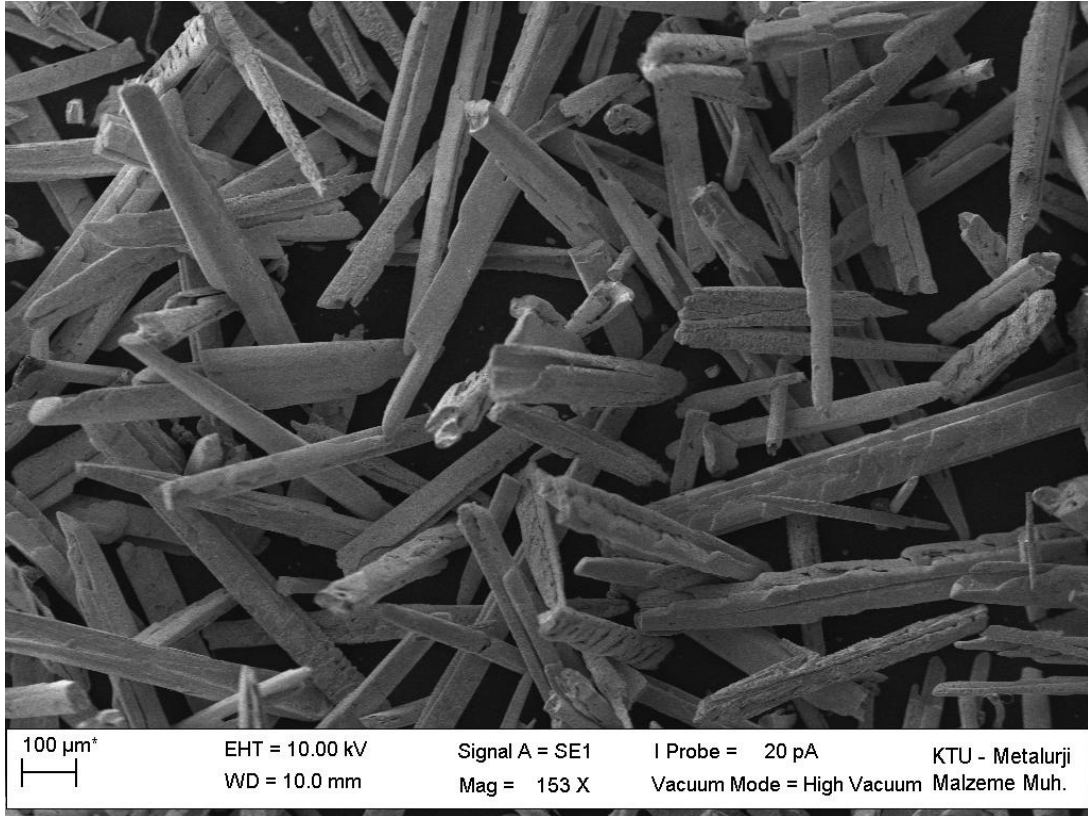
Şekil 78'in devamı



Şekil 79. Kuprik klorür liçinde katı oranı ve oksijen varlığının (1L/dk) Au, Ag ve Pd liç verimine etkisi ([HCl]: 1 M, Cu<sup>2+</sup>: 10 g/L, Cl<sup>-</sup>: 46,6 g/L, 80°C, 120 dk)

Yüksek katı oranında (%15 a/h) yapılan testte (10 g/L Cu<sup>2+</sup>, 46,6 g/L Cl<sup>-</sup>, 80°C), filtrasyon sonrası, çözelti oda sıcaklığına ulaştığında bazı çökelekler gözlenmiştir. Bu katılar filtre edilip kurutma işlemlerini (105°C'de 3 saat) takiben SEM-EDS ile analiz edilerek kurşun klorür (PbCl<sub>2</sub>) oldukları belirlenmiştir. Kurşun, klorür ortamında, PbCl<sub>n</sub><sup>2-n</sup>

kompleksleri ( $n=1-4$ ) halinde çözünür (Tablo 15), ancak, sıcaklığın düşmesiyle çözünürlüğü azalır ve  $PbCl_2$  ( $K_{çç}=1,66*10^{-5}$ ) olarak çökelir (Jackson, 1986; Holdich ve Lawson 1987). Bu özellik sayesinde, endüstriyel olarak, sıcak liç işleminden sonra yüklü çözelti soğutulup, oluşan  $PbCl_2$  kristalleri çözüldüden filtre edilerek kazanılabilmektedir (Habashi, 1999; Senanayake ve Muir, 2003).

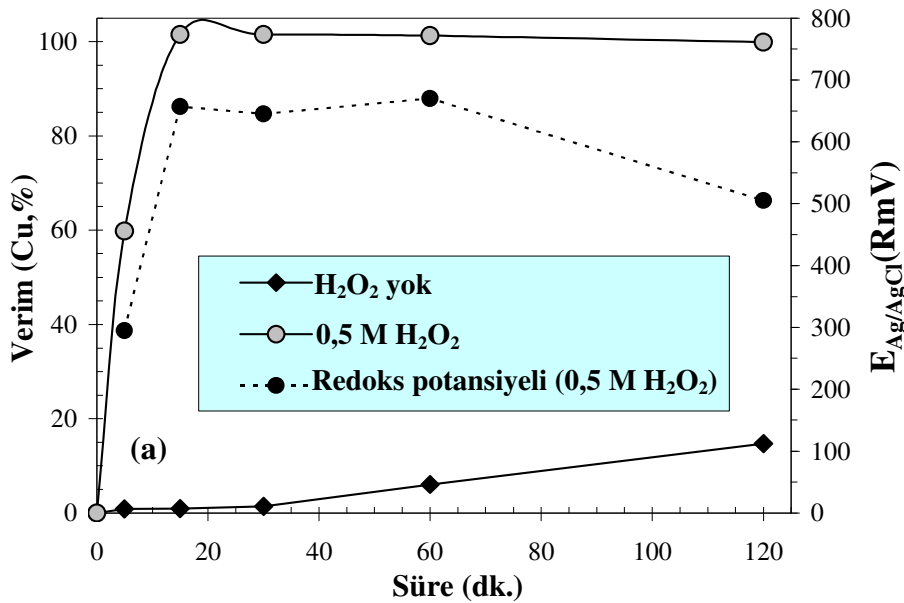
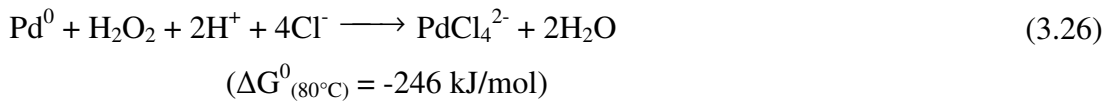
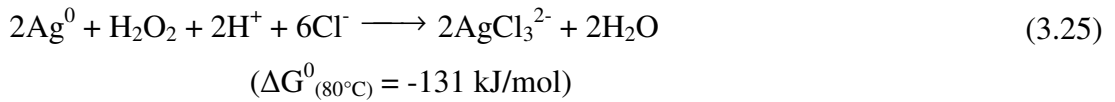
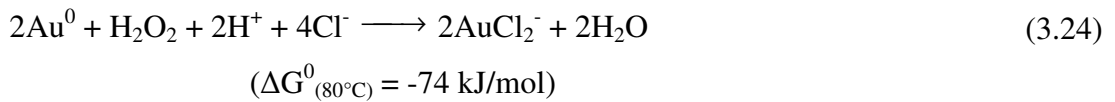
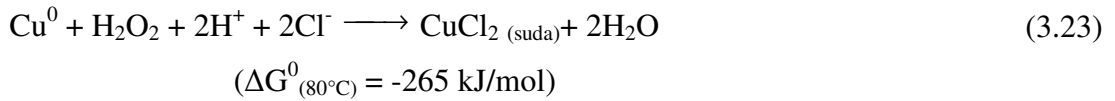


Şekil 80. Kuprik klorür liçinde elde edilen yüklü liç çözeltisinin (liç koşulları;  $Cu^{2+}$ : 10 g/L,  $Cl^-$ : 46,6 g/L,  $80^{\circ}C$ , %15 a/h katı oranı) soğuması ile çöken  $PbCl_2$  tanelerinin SEM görüntüsü

### 3.3.5. Peroksit Katkılı Klorür Liçi ( $HCl-H_2O_2$ ) Testleri

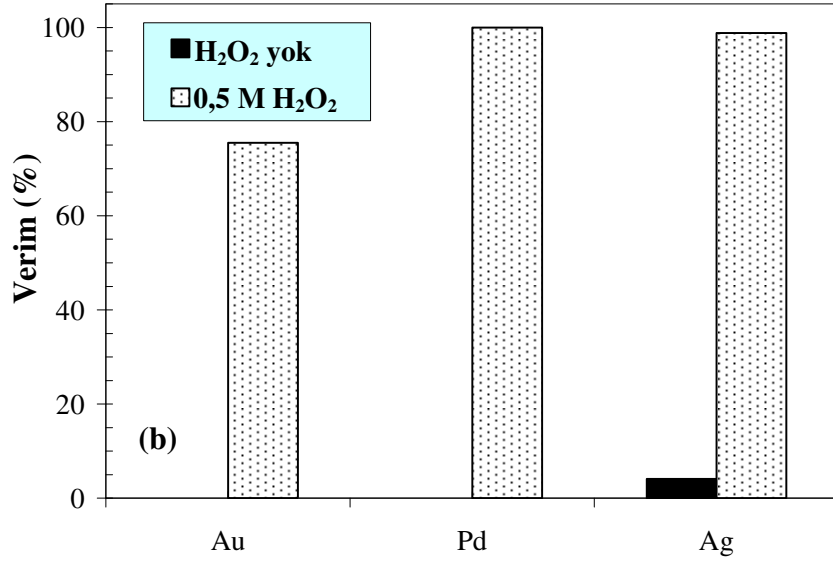
Klorür ortamında kuprik klorüre alternatif olarak, kuvvetli bir oksitleyici (+1,78 V) olan hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) ilavesi test edilmiştir. Bu testler, kuprik klorür liçi testlerinin sonuçları değerlendirilerek, 46,6 g/L  $Cl^-$  ve %1 a/h katı oranı koşullarında çalışılmıştır. Bakır ve değerli metallerin (Au, Ag ve Pd) peroksit varlığında klorür ortamında

çözünmeleri 3.23-3.26 no'lu tepkimelere göre ilerlemektedir. Bakır kazanımında peroksit ilavesinin etkisi ve redoks potansiyeli eğrisi Şekil 81a'da görülmektedir. Peroksit varlığında, ilk 15 dk içinde bakırın tamamı çözülmüştür. Nikel ve demir kazanımları, peroksit yokluğunda %35 ve %68 oranlarında iken (120 dk), peroksit ilavesi ile her iki metalin tamamına yakını (%99) çözeltiye alınmıştır (Şekil gösterilmedi). Değerli metallerin liçinde, peroksit varlığında gümüş ve paladyumun  $\geq$ %99'u, altının ise %76'sı çözülmüştür (Şekil 81b).

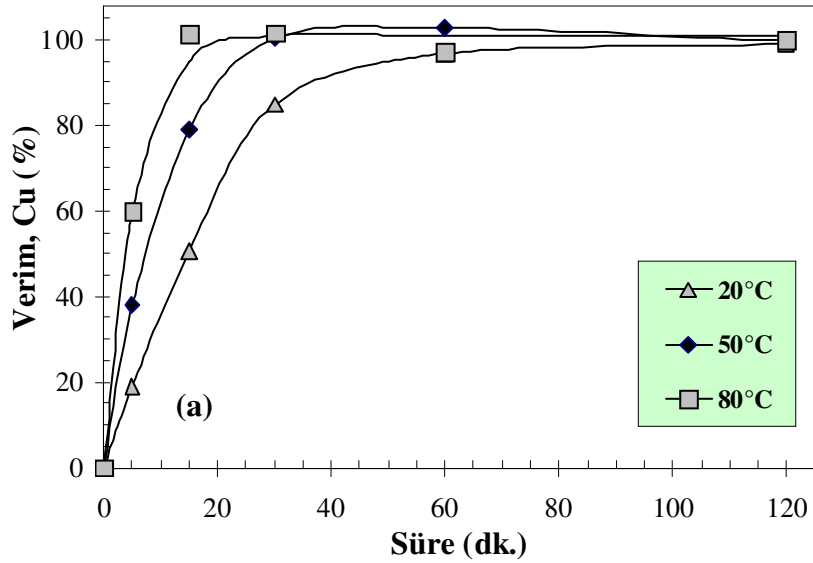


Şekil 81. Peroksit katkılı klorür liçinde hidrojen peroksitin (a) Cu, (b) Au, Ag ve Pd kazanımına etkisi ([HCl]: 1 M, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 0,5 M (2 mL/5 dk), Cl<sup>-</sup>: 46,6 g/L, 80°C, %1 a/h katı oranı)

Şekil 81'in devamı



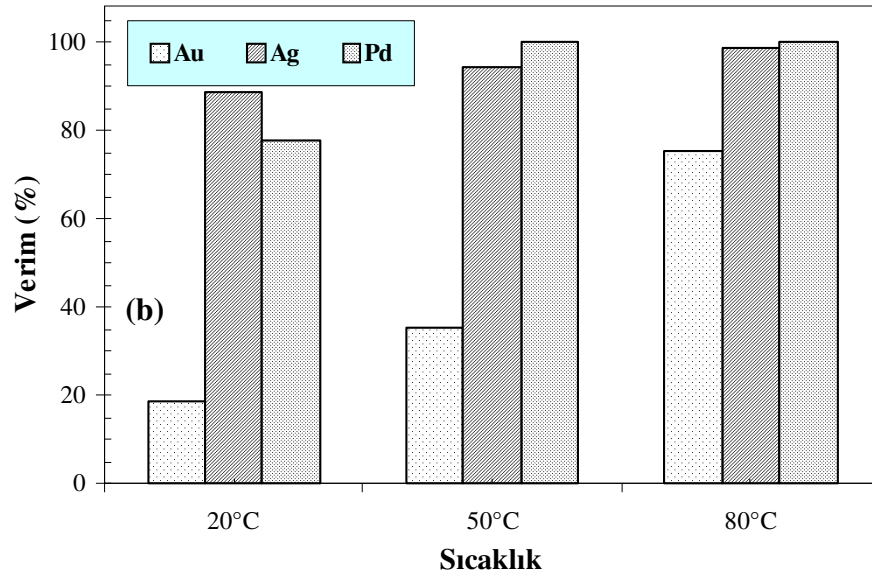
Sıcaklığın 20°C'den 80°C'ye yükseltilmesi, liç hızını  $\approx 6$  kat ve bakır kazanımını ilk 15 dk'da %50 arttırmıştır (Şekil 82a). Demir ve nikelin önemli bölümü ( $\geq 89$ , 120 dk) tüm sıcaklık seviyelerinde çözülmüştür (Şekil gösterilmedi). Değerli metal kazanımlarında da benzer eğilim izlenmiştir (Şekil 82a). Şekil 82a'da sunulan bakırın liç verileri kullanılarak liç işleminin kimyasal kontrollü ( $E_a \approx 31$  kJ/mol) olduğu bulunmuştur.



Şekil 82. Peroksit katkılı klorür liçinde sıcaklığın (a) Cu, (b) Au, Ag ve Pd kazanımına etkisi ([HCl]: 1 M, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 0,5 M (2 mL/5 dk), Cl<sup>-</sup>: 46,6 g/L, 80°C, %1 a/h katı oranı)



Şekil 82'nin devamı



Peroksit katkılı klorür liçi ile kuprik klorür liçi sonuçları karşılaştırıldığında, altın kazanımının peroksitli klorür liçinde daha yüksek olduğu (%76'ya karşı %44) görülmüştür (Şekil 82a ve Şekil 77b). Bunun nedeni, peroksit varlığında daha yüksek oksitleme potansiyeli sağlanmasına bağlanabilir. Kuprik klorür liçinde en yüksek redoks potansiyeli yaklaşık 500 mV seviyelerinde iken (Şekil 75b ve Şekil 76b), peroksitli klorür liçinde daha büyük redoks potansiyelleri (670 mV, Şekil 81a) kaydedilmiştir. Altının, yüksek redoks potansiyellerinde (>600 mV,  $E_{Ag/AgCl}$ ) çözüldüğü, farklı araştırmacılar tarafından da bildirilmiştir (Hyvärinen vd., 2004; Sinisalo ve Hietala, 2008).

#### 4. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında, atık bilgisayar baskılı devre kartlarının (ABDK) karakterizasyonu, metallerin fiziksel ayırma ve liç yöntemleri ile kazanımı araştırılmıştır. Çevresel karakterizasyon testleri, başta Pb olmak üzere Al, Cu ve Ba gibi metallerin salınımının yüksek olduğunu ve ABDK'ların “zararlı atık” konumunda olduğunu göstermiştir. Diğer taraftan, ABDK'lar yüksek metal içeriklerine (%18,5 Cu, 86 g/ton Au, 694 g/ton Ag ve 97 g/ton Pd) bağlı olarak önemli bir ikincil kaynak konumundadır. ABDK'ların ekonomik potansiyeli açısından en önemli metaller bakır ve değerli metaller (Au, Ag ve Pd) olduğundan, yapılan fiziksel ayırma ve liç çalışmalarında özellikle bu metallere kazanımı/kayıpları değerlendirilmiştir.

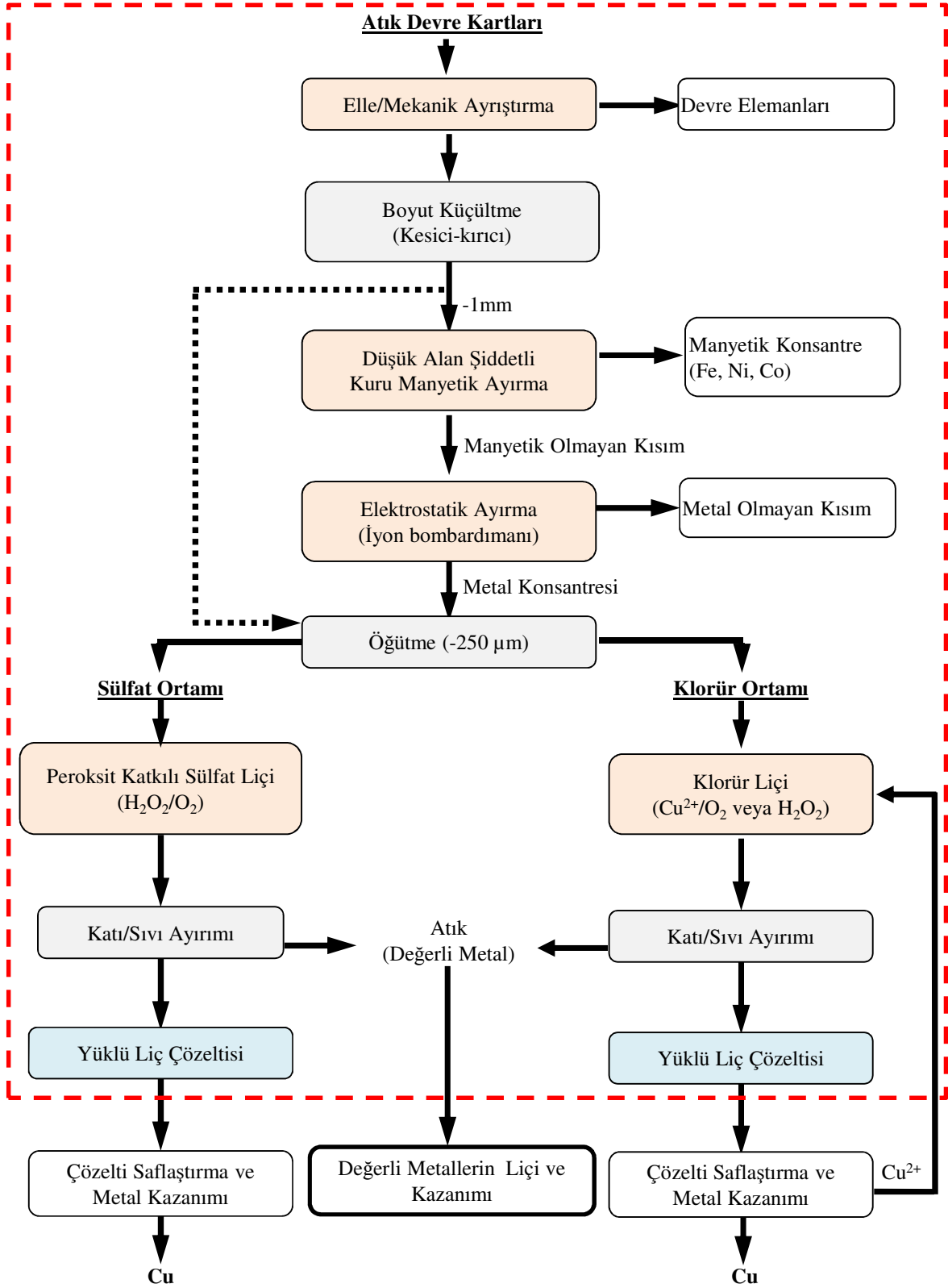
Karakterizasyon çalışmaları ve ağır ortam testleri, ABDK'lardaki metallere metal dışı malzemeden, genel olarak 1-1,4 mm'nin altında serbestleştirdiğini göstermiştir. Bu nedenle, fiziksel ayırma işlemlerinde -1 mm tane boyutlu ABDK'lar kullanılmıştır. Manyetik ayırma ile ferromanyetik metaller (Fe, Ni ve Co) yüksek verimle ( $\geq$ %89) kazanılmasına rağmen, yüksek metal kayıpları ( $\geq$ %16 Cu ve  $\geq$ %22 Au) gözlenmiştir. Elektrostatik ayırma ile bakır ve diğer metallere yüksek verimle ayrılabilirdiği, ancak, en yüksek metal ayırma etkinliğinde (%69) bile değerli metal kaybının (Au, Ag ve Pd) önemli oranlarda (%15-29) olduğu bulunmuştur. Fiziksel ayırma süreçlerindeki yüksek değerli metal kayıptan dolayı ABDK'lar, doğrudan liç işlemine tabi tutulabilir.

Bu tez kapsamında, metallere kazanımı için sülfat ve klorür esaslı liç sistemleri incelenmiştir. Sülfat ortamında, oksitleyici olarak hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), hava/oksijen ve ferrik demir ( $Fe_2(SO_4)_3$ ) test edilmiştir. Bu reaktifler içerisinde, hidrojen peroksit, yüksek oksitleme potansiyeli, doğal ürünlere ( $H_2O$  ve  $O_2$ ) bozunması ve çözeltide yabancı iyon ( $Fe^{3+}$  liçinde demir gibi) kirliliğine neden olmamasından dolayı en uygun oksitleyici olarak belirlenmiştir. Peroksit katkılı sülfat liçi ile bakırın, ortamın redoks potansiyeline bağlı olarak, değerli metallere seçimli olarak çözültüye alınabileceği bulunmuştur. Hidrojen peroksit derişimi ve katı oranı ayarlanarak bakırın, gümüş ve paladyumdan seçimli olarak kazanılabildiği belirlenmiştir (%89 Cu'ya karşı %3-7,5 Ag/Pd kazanımı; 1,2 M  $H_2SO_4$ , 2,4 M  $H_2O_2$ , 80°C, %10 a/h katı oranı, 180 dk). Ancak, hidrojen peroksitin pahalı ve sarfiyatının yüksek olması gibi dezavantajları vardır. Bu nedenle, liç işleminde katkı maddelerinin (etilen glikol ve polikarboksilat esaslı karışım) ilavesi incelenmiş ve peroksit sarfiyatı ( $H_2O_2$  ton/kg Cu çözünen) 1,2-9 kat azaltılmıştır. Katkı maddeleri,

bakırın kazanımında da %34'e varan artış sağlamıştır. Sülfat ortamında ferrik demir ilavesi de ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ucuz ve etkin bir reaktif olması itibariyle hidrojen peroksit bir alternatif olarak değerlendirilebilir.

Klorür (klorür ve klorür/sülfat) ortamında yapılan testlerde, oksitleyici olarak başta  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  test edilmiştir. Bu liç sisteminin en önemli avantajı atıklardan çözünen bakırın çözültide oksitleyici reaktif ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  redoks çifti) olarak kullanılabilmesidir. Kuprik bakır liçinde, ortama hava/oksijen ilavesi ile  $\text{Cu}^{2+}$ 'nin kolayca tekrar üretilerek yüksek metal kazanımlarına ulaşılabileceği görülmüştür. Hava/oksijen varlığında (1 L/dk) %67 artışla birlikte bakırın tamamı kazanılmış, gümüş ve paladyum için de %72-81 artış ile yüksek kazanımlara ( $\geq\%85$ ) ulaşılmıştır (HCl: 1 M, Başlangıç  $\text{Cu}^{2+}$ : 0,5 g/L, Cl<sup>-</sup>: 46,6 g/L, 80°C, %1 a/h katı oranı, 120 dk). Klorür ortamında  $\text{H}_2\text{O}_2$  varlığında, kuprik bakıra göre daha yüksek altın kazanımlarına (%76'ya karşı %44) ulaşılmıştır.

Tez kapsamında elde edilen sonuçlar değerlendirilerek, ABDK'lardan metal kazanımı için Şekil 83'de verilen akım şeması önerilmiştir. Liç işlemi öncesi fiziksel ayırma işlemleri uygulanabilir veya değerli metal kayıpları dikkate alınarak doğrudan liç aşamasına geçilebilir. Sülfat ortamında, uygun  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişiminde (dolayısıyla redoks potansiyelinde) bakırın seçimli olarak çözünlmesi ve elde edilen atıklardan değerli metallerin uygun bir reaktif ile liçi öngörülebilir. Klorür çözültülerinde sülfat ortamına göre daha yüksek oranlarda gümüş ve paladyum kazanılabilir. Birinci kademe liç (sülfat veya klorür) sonrası, atığın liçi için klorürün yanısıra siyanür, tiyoüre ve tiyosülfat alternatif reaktifler olarak önerilebilir. Ayrıca, peroksit katkılı klorür liçi de uygun peroksit derişiminde, altın başta olmak üzere değerli metallerin kazanımında kullanılabilir.



Şekil 83. Atık baskılı devre kartlarından sülfat veya klorür ortamında bakır ve değerli metallerin kazanımı için önerilen akım şeması

## 5. ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen fiziksel ayırma yöntemlerinin özellikle ince tane boyutundaki (<75-106  $\mu\text{m}$ ) düşük etkinlikleri göz önüne alındığında, ince boyutlu ABDK'lar için santrifüjlü gravite ve flotasyon gibi yaş yöntemlerin kullanılması önerilebilir.

Peroksik katkılı sülfat liçi ile bakır ve diğer metaller (Fe ve Ni), uygun koşullarda, değerli metallere seçimli olarak kazanılmıştır. Sülfat liçinin atığından veya ABDK'lardan doğrudan değerli metallerin, siyanür, tiyosülfat ve tiyoüre gibi alternatif liç reaktifleri ile kazanılabilirliği araştırılabilir. Klorür liçi testlerinde, hidrojen peroksit varlığında en yüksek %76 Au kazanımı elde edilmiştir. Altın kazanımının artırılmasına yönelik olarak hidrojen peroksit yerine daha kuvvetli oksitleyici reaktiflerin ( $\text{Cl}_2$  gibi) kullanımı da denenebilir.

Liç aşaması sonucunda elde edilen yüklü çözeltilerinin saflaştırılması ve bu çözeltilerden metal kazanımı da detaylı olarak araştırılmalıdır. Bakırın elektrokazanımı öncesi safsızlıkların uzaklaştırılması, akım verimi ve katot morfolojisi açısından büyük önem taşımaktadır.

## 6. KAYNAKLAR

- Akçil, A. U., Yazıcı, E. Y. ve Deveci, H. 2009. E-atıklar: geleceğin madenleri (E-wastes: mines of future), Recycling Industry, 10, 66–75.
- Antrekowitsch, H, Potesser, M. Spruzina, W. ve Prior, F., 2006. Metallurgical recycling of electronic scrap, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), Warrendale, PA, USA, 899–908.
- Aprahamian, V., H. ve Demopoulos, G. P., 1995. The Solution chemistry and solvent extraction behaviour of Cu, Fe, Ni, Zn, Pb, Sn, Ag, As, Sb, Bi, Se and Te in acid chloride solutions reviewed from the standpoint of pgm refining, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 14, 143–167.
- Arcan, M. Ş., 2012. Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyaların Kontrolü Yönetmeliği, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, Atık Yönetimi Dairesi Başkanlığı, Atık Yönetimi Sempozyumu, Nisan, Antalya.
- Avrupa Komisyonu, 2010. Critical raw materials for EU, Rapor, Temmuz, 85 s.
- Awakura, Y., Kawasaki, Y., Uno, A., Sato, K. ve Majima, H., 1987. Activities of water and HCl in aqueous solution systems of HCl-MCl<sub>n</sub> including CuCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> and FeCl<sub>3</sub>, Hydrometallurgy, 19, 2, 137–157.
- Aydın, B., 2011. Elektrikli ve Elektronik Ekipman Atıklarının Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi (SDÜ), Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta
- Babu, B.R., Parande, A. K. ve Basha, C. A., 2007. Electrical and electronic waste: a global environmental problem, Waste Management & Research, 25, 4, 307-318.
- Barbieri, L., Giovanardi, R., Lancellotti, I. ve Michelazzi, M., 2010. A new environmentally friendly process for the recovery of gold from electronic waste, Environmental Chemistry Letters, 8, 2, 171–178.
- Bas, A. D., Yazici, E.Y. ve Deveci, H., 2012a. Recovery of silver from x-ray film processing effluents by hydrogen peroxide treatment, Hydrometallurgy, 121-124, 22–27.
- Bas, A. D., Yazici, E.Y. ve Deveci, H., 2012b. Treatment of a copper- rich gold ore by ammonia assisted cyanide leaching, International Mineral Processing Congress (IMPC), Eylül, New Delhi, Hindistan, Bildiriler Kitabı, 356–365.
- Baş, A. D., 2012. Atık Devre Kartlarından Bakırın Biyoliç ve Kimyasal Liç Yöntemleriyle Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- BCC, 2005. Electronic Waste Recovery Business, Business Communications Company Inc. (BCC), Report ID: MST037A, 182 s.
- Benjamin, M., 2002. Water Chemistry. 1st ed. McGraw-Hill, 668 s.

- Bertram, M., Graedel, T. E., Rechberger, H. ve Spataro, S., 2002. The contemporary european copper cycle: waste management subsystem, Ecological Economics, 42, 1-2, 43–57.
- Bobeck, G. E., ve Su, H., 1985, The Kinetics of Dissolution of Sphalerite in Ferric Chloride Solution, Metallurgical Transactions B, 16, 3, 413–424.
- Boliden, 2005. Rönnskär smelter, Broşür, Şubat, 8 s
- Boliden, 2009. World's largest recycler of electronic and metal scrap, Broşür, 2 s.
- Boutet, L. G. ve Hagelüken, C., 2009. Recycling technology-environmentally sound metals recovery from e-scrap, Asian Electrical & Electronic Green Society, Ekim, Bangkok.
- Boxmag Rapid, 1987. Operation and maintenance instructions for laboratory high tension electrostatic separator type HT 150, Boxmag-Rapid Limited, No: OP 141/1, İngiltere.
- Brandl, H, Bosshard, R. ve Wegmann, M., 2001. Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi, Hydrometallurgy, 59, 2–3, 319-326.
- Casas, J.M., Crisóstomo, G. ve Cifuentes, L., 2006. Dissolution of metallic copper in aqueous sulphuric acid - ferric sulphate solutions, Canadian Metallurgical Quarterly, 45, 3, 243–248.
- Castro, L. A. ve Martins, A. H., 2009. Recovery of tin and copper by recycling of printed circuit boards from obsolete computers, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 26, 4, 649–657.
- Chmielewski, T., ve Charewicz, W. A., 1984, The oxidation of Fe(II) in aqueous sulphuric acid under oxygen pressure, Hydrometallurgy, 12, 1, 21–30.
- Choi, M-S., Cho, K-S., Kim, 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, 39, 11-12, 2973–2982.
- Coker, A. K., 2001. Modeling of chemical kinetics and reactor design, Gulf Professional Publishing, USA, 1128 s.
- Corti, C., ve Holliday, R., 2009. Gold: science and applications, Taylor & Francis, USA, 446 s.
- Crundwell, F. K., 1992. The anodic dissolution of copper in hydrochloric acid solutions, Electrochimica Acta, 37, 15, 2707–2714.
- 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 Forssberg, E., 2007. Characterization of shredded television scrap and implications for materials recovery, Waste Management, 27, 3, 415–424.

- Cui, J., ve Zhang, L., 2008. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review, Journal of Hazardous Materials, 158, 2-3, 228–256.
- Culver, J., The Life Cycle of a CPU, <http://www.cpushack.com/life-cycle-of-cpu.html>, 14 Mayıs 2012
- Çelik, C., 2007. Elektrik Elektronik Atıklardan Metal ve Plastik Geri Kazanımının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi (İTÜ), Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Çiftlik, S., Handırı, İ., Beyhan, M., Akçil, A., Ilgar, M. ve Gönüllü, M.T., 2009. Elektrikli ve elektronik atıkların (E-Atık) yönetim, ekonomi ve metal geri kazanım potansiyeli bakımından değerlendirilmesi, Türkiye’de Katı Atık Yönetimi Sempozyumu (TÜRKAY), Haziran, İstanbul, Bildiriler Kitabı, 444-450.
- Davenport, W.G.I., King, M., Schlesinger, M. ve Biswas, A.K., 2002. Extractive Metallurgy of Copper, 4th ed., Pergamon, UK, 432 s.
- De Haas, W. J. ve Van Alphen, P. M., 1933. Magnetic Properties of metals at low temperatures, Communication no: 225b from the Kamerlingh Onnes Laboratory Leyden, 8 s.
- Demopoulos, G. P., 1998. Aqueous processing and its role in the production of inorganic materials and environmental protection, Canadian Metallurgical Quarterly, 37, 1, 1–18.
- Deniz, V., 2008. E-atıklar: büyüyen tehlike, Geri Dönüşüm Teknoloji Sistemleri Dergisi, 8, 14–18.
- Design-Expert, 2010. DOE Software, Stat-Ease Inc., Minneapolis, USA, Deneme sürümü, 8.0.7.1. USA.
- Despec, 2011. Faaliyet raporu, Despec Bilgisayar Pazarlama ve Ticaret A.Ş., 106 s.
- Deveci, H, Yazıcı, E. Y., Aydın, U., Yazıcı, R. ve Akçil, A.U., 2010. Extraction of copper from scrap TV boards by sulphuric acid leaching under oxidising conditions, Going Green-CARE INNOVATION, Kasım, Viyana, Avusturya, no: 045.
- Deveci, H., Akçil, A. ve Alp, I., 2004. Bioleaching of complex zinc sulphides using mesophilic and thermophilic bacteria: comparative importance of pH and iron, Hydrometallurgy, 73, 3–4, 293–303.
- Deveci, H., Akçil, A. U. ve Alp, I., 2003. Parameters for control and optimisation of bioleaching of sulphide minerals, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), Warrendale, P.A., 77–90
- dos Santos, F., de Souza, Peixoto, R. ve da Rocha, P., 2011. Copper extraction from electronic scraps by an oxidative acid leaching process, 6<sup>th</sup> International Seminar on Copper Hydrometallurgy, Şili.



- DPT, 2006. Bilgisayar Sahipliğinin Yaygınlaştırılması, Devlet Planlanlama Teşkilatı, Bilgi Toplumu Dairesi Başkanlığı, e-Dönüşüm Türkiye Projesi, 2005 Yılı Eylem Planı, Mart.
- Drzymala, J. 2007. Mineral Processing - Foundations of Theory and Practice, 1st ed. Wroclaw University of Technology, Wroclaw, Polonya, 508 s.
- Duan, C., Wen, X., Shi, C., Zhao, Y., Wen, B., ve He, Y., 2009. Recovery of metals from waste printed circuit boards by a mechanical method using a water medium, Journal of Hazardous Materials, 166, 1, 478–482.
- Dutrizac, J. E. ve MacDonald, R. J. C., 1974. Ferric ion as a leaching medium, Minerals Sci. Engineering, 6, 2, 59-100.
- EC, 2003a. Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE), Joint Declaration of the European Parliament, The Council and the Commission Relating to Article 9, Official Journal L 037.
- EC, 2003b. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS). Official Journal L 037.
- EC, 2003c. European Council decision establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills, 2003/33/EC, L 11/27.
- EC, 2006. Implementation of waste electric and electronic equipment directive in EU 25. European Commission (EC), Directorate-General Joint Research Center, Institute for Prospective Technological Studies, Technical Report Series, Ed.: Savage, M., Ogilvie, S., Slezak, J. and Artim, E.
- EC, 2008. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on Waste and Repealing Certain Directives. , Official Journal L 312.
- ERP, 2009. European Recycling Platform (ERP) Brochure, Broşür, 4 s.
- Erüst, C, Tuncuk, A. ve Akçil, A., 2012. İkincil kaynaklardan metal geri kazanımında çevresel bir yaklaşım: Biyoliç, Recycling Industry Magazine, Ekim, 74–78.
- Eswaraiah, C., Kavitha, T., Vidyasagar, S. ve Narayanan, S.S., 2008. Classification of metals and plastics from printed circuit boards (PCB) using air classifier, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 47, 4, 565–576.
- EU, 2011. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS) (güncelleme), Official Journal L 174.
- EU, 2012. Directive 2012/19/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on waste electrical and electronic equipment (WEEE) (güncelleme). Official Journal L 197.

- Ficeriova, J., Balaz, P., Dutkova, E. ve Gock, E., 2008. Leaching of gold and silver from crushed Au-Ag wastes, The Open Chemical Engineering Journal, 2, 6–9.
- Fishbein, F.K., 2002. Waste in the Wireless World: The challenge of cell phones. INFORM Inc., Mayıs, 103 s.
- Galbraith, P. ve J.L. Devereu., 2002. Beneficiation of printed wiring boards with gravity concentration, International Symposium on Electronics and the Environment (ISEE), San Francisco, USA, 242-248.
- Gartner Inc., 2005. Gartner says mobile phone sales will exceed one billion in 2009, Basın Bülteni, [www.gartner.com/press\\_releases/asset\\_132473\\_11.html](http://www.gartner.com/press_releases/asset_132473_11.html), 23 Şubat 2009.
- Gartner Inc., 2012. Gartner Says worldwide smartphone sales soared in fourth quarter of 2011 with 47 percent growth, Basın Bülteni [www.gartner.com/it/page.jsp?id=1924314](http://www.gartner.com/it/page.jsp?id=1924314), 14 Ağustos 2012.
- Goosey, M. ve Kellner, R., 2002. A scoping study: end-of-life printed circuit boards, Intellect and the Department of Trade and Industry, Makati City, 10 s.
- 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.
- Gullett, B. K., Linak, W. P., Touati, A., Wasson, S. J., Gatica, S. ve King, C. J., 2007. Characterization of air emissions and residual ash from open burning of electronic wastes during simulated rudimentary recycling operations, Journal of Material Cycles and Waste Management, 9, 1, 69–79.
- Guo, C., Wang, H., Liang, W., Fu, J. ve Yi, X., 2011. Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB), Waste Management, 31, 9–10, 2161–2166.
- Gupta, C. K. ve T. K. Mukherjee, T. K., 1990a. Hydrometallurgy in extraction processes, Vol. I, 1st ed. CRC Press, USA, 248 s.
- Gupta, C. K. ve T. K. Mukherjee, T. K., 1990b. Hydrometallurgy in extraction processes, Vol. II, 1st ed. CRC Press, USA, 280 s.
- Gupta, C. K., 2002. Chemical Metallurgy: Principles and Practice, 1st ed. Wiley-VCH, Weinheim, 811 s.
- Gündüz, T., 1993. Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı, 5. baskı, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- Gürer, T., 2008. E-hurda nereye gidiyor?, National Geographic (Türkiye), Ocak, 139-141.
- Ha, V. H., Lee, J., 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.
- Habashi, F., 2009. Researches on copper: history and metallurgy, Métallurgie extractive Québec, Kanada.

- Habashi, F., 1999. Kinetics of metallurgical processes, 1st ed., Metallurgie Extractive Quebec, Kanada, 380 s.
- Habashi, F., 1999. Textbook of hydrometallurgy, 2nd ed., Metallurgie Extractive Quebec, Kanada, 739 s.
- Hagelüken, C. 2006a. Recycling of electronic scrap at umicore precious metals refining, Acta Metallurgica Slovaca, 12, 111–120.
- Hagelüken, C., 2006b. Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling - a holistic approach for interface optimisation between pre-processing and integrated metals smelting and refining, International Symposium on Electronics and the Environment (ISEE), Scottsdale, AZ, USA, 218–223.
- Hall, W. J., ve Williams, P. T., 2007. Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards, Resources, Conservation and Recycling, 51,3, 691–709.
- Hammond, C R., 2005. Section 4: properties of the elements and inorganic compounds, magnetic susceptibility of the elements and inorganic compounds, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Ed: D.R. Lide, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Han, K. N., 2002. Fundamentals of aqueous metallurgy, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME), USA, 197 s.
- Havlik, T., Orac, D., Petranikova, M., Miskufova, A., Kukurugya, F. ve Takacova, Z. 2010. Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment, Journal of Hazardous Materials, 183, 1–3, 866–873.
- Herreros, O., Quiroz, R., Restovic, A. ve Viñals, J., 2005. Dissolution kinetics of metallic copper with  $\text{CuSO}_4\text{-NaCl-HCl}$ , Hydrometallurgy, 77, 3-4, 183–190.
- Hester, R. E. ve Harrison, R. M., 2009, Electronic waste management: design, analysis and application. 1st ed., Royal Society of Chemistry, UK, 150 s.
- Hino, T., Agawa, R. ve Moriya, Y., 2009. Techniques to separate metal from waste printed circuit boards from discarded personal computer, J. Mater Cycles Waste Manag., 11, 42-54.
- Holdich, R.G. ve Lawson, G.J., 1987. The solubility of aqueous lead chloride solutions, Hydrometallurgy, 19, 2, 199–208.
- Hou, S., Wu, J., Qin, Y. ve Xu, Z., 2010. Electrostatic separation for recycling waste printed circuit board: a study on external factor and a robust design for optimization, Environmental Science & Technology, 44, 13, 5177–5181.
- HSC Chemistry, 2011. Chemical reaction and equilibrium software, Outotec Research Oy., sürüm 7.0.1.
- Huisman, J., 2010. WEEE recast: from 4kg to 65%: the compliance consequences. 5 Mart, Bonn: United Nations University, Institute for Sustainability and Peace (UNU-ISP), 21 s.

- Huisman, J., Magalini, F., Kuehr, R., Maurer, C., Ogilvie, S., Poll, J., Delgado, C., Artim, E., Szlezak, J. ve Stevels, A., 2008. Review of directive 2002/96 on waste electrical and electronic equipment, ENV.G.4/ETU/2006/0032, United Nations University, Bonn, Germany, 347 s.
- HydroWEEE, 2012. HydroWEEE (Innovative hydrometallurgical processes to recover metals from WEEE including lamps and batteries), <http://www.sat-research.at/hydroWEEE>, 14 Ekim 1012.
- Hyvärinen, O. ve Hämäläinen, M., 2005. HydroCopper<sup>TM</sup>—a new technology producing copper directly from concentrate, Hydrometallurgy, 77, 1–2, 61–65.
- Hyvärinen, O., Hämäläinen, M., Lamberg, P. ve Liipo, J., 2004. Recovering gold from copper concentrate via the HydroCopper<sup>TM</sup> process., JOM, 56, 57–59.
- Hyvönen, H., 2008. Studies on Metal Complex Formation of Environmentally Friendly Aminopolycarboxylate Chelating Agents. Doktora Tezi, University of Helsinki, Faculty of Science, Department of Chemistry, Finlandiya.
- 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., Ruan, C., Bhatti, H.N., Ghauri, M.A. ve Anwar, M.A., 2010, Column bioleaching of metals from electronic scrap, Hydrometallurgy, 101, 3-4, 135–140.
- İksa, 2012. Polycar 100 için Teknik Broşür, Hazır Beton Sektörü İçin Geliştirilmiş Polikarboksilat Bazlı Yüksek Oranda Su Azaltıcı, Hiper akışkanlaştırıcı beton katkısı, İksa İnşaat Katkıları San. ve Tic. Ltd. Şti., 1 s.
- İnce, M. Y., 2012, AEEE ile ilgili sunum, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, Atık Yönetimi Dairesi Başkanlığı, Atık Yönetimi Sempozyumu, Nisan, Antalya
- Jackson, E., 1986. Hydrometallurgical extraction and reclamation. Ellis Horwood Ltd , UK, 266 s.
- Jang, Y-C. ve Townsend, T. G., 2003. Leaching of lead from computer printed wire boards and cathode ray tubes by municipal solid waste landfill leachates, Environmental Science & Technology, 37, 20, 4778–4784.
- Jha, M. K., Lee, J., Kumari, A., Choubey, P. K., Kumar, V. ve Jeong, J., 2011. Pressure leaching of metals from waste printed circuit boards using sulfuric acid, JOM, 63, 8, 29–32.
- Jiang, W., Jia, L. ve Zhen-ming, X., 2009. A new two-roll electrostatic separator for recycling of metals and nonmetals from waste printed circuit board, Journal of Hazardous Materials, 161, 1, 257–262.
- Johnson, J., Harper, E. M., Lifset, R. ve Graedel, T. E., 2007, Dining at the periodic table: metals concentrations as they relate to recycling, Environmental Science & Technology, 41, 5, 1759–1765.

- Kamberović, Ž., Korać, M. Vračar, S. ve Ranitović, M., 2010. Preliminary process analysis and development of hydrometallurgical process for the recovery of copper from waste printed circuit boards, GoGreen, Paper no:IS05c. Vienna, Avusturya.
- Kamberović, Ž., Korać, M. Vračar, S. ve Ranitović, M., 2011. Overview of hydrometallurgical process for the recovery of copper from waste printed circuit boards, Green Electronics, Bucharest, Romanya.
- Kang, H-Y. ve Schoenung, J. M., 2005. Electronic waste recycling: a review of U.S. infrastructure and technology options, Resources, Conservation and Recycling, 45, 4, 368–400.
- Kasper, A. C., Berselli, G. B.T., Freitas, B. D., Tenório, J. A.S. Bernardes, A.M. ve Veit, H. M., 2011. Printed wiring boards for mobile phones: characterization and recycling of copper, Waste Management, 31, 122536–2545.
- 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), Mayıs, İstanbul.
- Kelly, E. G. ve Spottiswood, D.J., 1982. Introduction to Mineral Processing, Wiley, New York, USA, 491 s.
- Kelly, E.G. ve Spottiswood, D.J., 1989. The theory of electrostatic separations: a review part III. the separation of particles, Minerals Engineering, 2, 3, 337–349.
- Kers, J., Kulu, P., Goljandin, D., Kaasik, M., Ventsel, T., Vilsaar, K. ve Mikli, V., 2008. Recycling of electronic wastes by disintegrator mills and study of the separation technique of different materials, Materials Science, 14, 4, 296–300.
- Kim, B-S, Lee, J., Seo, S-P., Park, Y-K. ve Sohn, H., 2004. A process for extracting precious metals from spent printed circuit boards and automobile catalysts, Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 56, 12, 55–58.
- Kim, E., Kim, M. Lee, J., Jeong, J. ve Pandey, B.D., 2011a. Leaching kinetics of copper from waste printed circuit boards by electro-generated chlorine in HCl solution, Hydrometallurgy, 107, 3-4, 124–132.
- Kim, E., Kim, M. Lee, J., Jeong, J. ve Pandey, B.D., 2011b. Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process, Journal of Hazardous Materials, 198, 206–215.
- Kim, E., Kim, M., Lee, J., Yoo, K., ve Jeong, J., 2010. Leaching behavior of copper using electro-generated chlorine in hydrochloric acid solution, Hydrometallurgy, 100, 3–4, 95–102.
- Kinoshita, T., Akita, S., Kobayashi, N., Nii, S., Kawaizumi, F. ve Takahashi, K., 2003. Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing, Hydrometallurgy, 69, 1-3, 73–798.

- Kolodziej, B., 1988. Digestion of silver in acidic ferric chloride and copper chloride solutions, Hydrometallurgy, 20,2, 219–233.
- Kopp, J., 1991. Superconducting magnetic separators, Magnetic and Electrical Separation, 3, 17–32.
- Koyama, K., Tanaka, M. ve Lee, J., 2006. Copper leaching behavior from waste printed circuit board in ammoniacal alkaline solution, Material Transactions, 47, 7, 1788–1792.
- Kushibe, K., 1976. Method of stabilizing acid aqueous solutions of hydrogen peroxide, USA, Patent no: 3933982.
- Lawver, J. E. ve Hopstock, D. M., 1985. Electrostatic and magnetic separation, Kitap bölümü, Ed: Norman L. Weiss, 1st ed., Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum engineers Inc., New York, USA.
- Lazic, Z. R., 2004. Design of Experiments in chemical engineering. 1st ed. Wiley-VCH, Weinheim, 620 s.
- Lee, C-H, Chang, C-T., Fan, K-S. ve Chang, T-C., 2004. An overview of recycling and treatment of scrap computers, Journal of Hazardous Materials, 114, 1-3, 93–100.
- Lee, C-H., Tang, L-W. ve Popuri, S. R., 2011. A study on the recycling of scrap integrated circuits by leaching, Waste Management & Research, 29, 7, 677-685.
- Lee, J., Song, H-T. ve Yoo, J-M., 2007. Present status of the recycling of waste electrical and electronic equipment in Korea, Resources, Conservation and Recycling 50, 4, 380–397.
- Li, J., Lu, H., Guo, J., Xu, Z. ve Zhou, Y., 2007a. Recycle technology for recovering resources and products from waste printed circuit boards, Environmental Science & Technology, 41, 6, 1995–2000.
- Li, J., Xu, Z. ve Zhou, Y., 2007b. Application of corona discharge and electrostatic force to separate metals and nonmetals from crushed particles of waste printed circuit boards, Journal of Electrostatics, 65, 4, 233–238.
- Li, J., Lu, H., Liu, S. ve Xu, Z., 2008. Optimizing the operating parameters of corona electrostatic separation for recycling waste scraped printed circuit boards by computer simulation of electric field, Journal of Hazardous Materials, 15, 1–2, 269–275.
- Li, J., Shrivastava, P., Gao, Z. ve Zhang, H-C., 2004. Printed circuit board recycling: a state-of-the-art survey, IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, 27, 1, 33 – 42.
- Li, J-Y. ve Huang. L., 2010. The Leaching gold and silver from e-waste by LSSS Method, 4<sup>th</sup> International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (ICBBE), 1–4.

- Li, Y., Richardson, J. B., Walker, A. K. ve Yuan, P. C., 2006. TCLP heavy metal leaching of personal computer components, Journal of Environmental Engineering, 132, 4, 497–504.
- Liang, C. Z.. 1996. Development and applications of a drum medium-intensity permanent magnetic separator, Magnetic and Electrical Separation, 7, 133–144.
- Liddell, K. C., 2005. Shrinking core models in hydrometallurgy: what students are not being told about the pseudo-steady approximation, Hydrometallurgy, 79, 1-2, 62–68.
- Lillkung, K., Aromaa, J. ve Forsén, O., 2012. The influence of temperature, potential and chloride concentration on the dissolution of Pt, Pd and Rh in NaCl solution, Internantional Mineral Processing Congress (IMPC), Eylül, New Delhi, Hindistan, 2915–2923.
- Lincoln, J. D., Ogunseitan, O. A., Shapiro, A. A. ve Saphores, J-D. M., 2007. Leaching assessments of hazardous materials in cellular telephones, Environmental Science & Technology, 41,7, 2572–2578.
- Long Le, H., Jeong, J., Lee, J-C., Pandey, B. D., Yoo, J-M. ve Huyunh, T. H., 2011. Hydrometallurgical process for copper recovery from waste printed circuit boards (PCBs), Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 32, 2, 90–104.
- Lundström, M., 2009. Chalcopyrite Dissolution in Cupric Chloride Solutions, Doktora Tezi, Faculty of Chemistry and Materials Sciences, Helsinki University of Technology, Finlandiya.
- Luyima, A., Shi, H. ve Zhang, L., 2011. Leaching studies for metals recovery from waste printed wiring boards, JOM, 63, 8, 38–41.
- Madenoglu, H., 2005. Recovery of Some Metals From Electronic Scrap, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Mahajan, V., Misra, M., Zhong, K. ve Fuerstenau, M.C., 2007. Enhanced leaching of copper from chalcopyrite in hydrogen peroxide–glycol system, Minerals Engineering, 20, 7, 670–674.
- Mahesh, P., 2007. E-Waste: WEEE other side of the digital revolution, Toxics Link, Kasım, 6 s.
- Malhotra, S. C., 1985. Trends and opportunities in electronic scrap reclamation, Conservation & Recycling, 8, 3–4, 327–333.
- Marsden, J. ve House, I., 2006. The Chemistry of Gold Extraction, 2nd ed., Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, USA, 688 s.
- Mathews, P. G., 2005. Design of Experiments with MINITAB, ASQ Quality Press, USA, 528 s.
- MBM, 2001. Electronic scrap: A growing resource, Metal Bulletin Monthly (MBM) Haziran, 21–24.

- McCleverty, J. A. ve T. J. Meyer, 2003. *Comprehensive Coordination Chemistry II: from Biology to Nanotechnology*, 2nd ed., Elsevier Science, USA.
- McDonald, G. W., Saud, A., Barger, M. S., Koutsky, J. A. ve Langer, S. A., 1987. The fate of gold in cupric chloride hydrometallurgy, *Hydrometallurgy*, 18, 3, 321–336.
- McPherson, D. T., 2005. Hazard Assessment of E-Waste From Desktop Computers, Doktora Tezi, Jackson State University, USA.
- Mecucci, A. ve Scott, K., 2002. Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77, 4, 449–457.
- Medusa, 2009. Software for chemical equilibrium diagrams, 32 Bit Version. Royal Institute of Technology, Sweden.
- Meskers, C. ve Hagelüken, C., 2009. The impact of different pre-processing routes on the metal recovery from PCs, R'09 Twin World Congress and World Resources Forum, Resource Management and Technology for Material and Energy Efficiency, Ed.: L.M. Hilty, H. Itoh, K. Kayashi, X. Edelmann, Eylül, Davos, İsviçre.
- Mills, C., 1985. Specific gravity fractionation and testing with heavy liquids, 2. Cilt, Bölüm 30, *SME Mineral Processing Handbook*, Ed: H. Rush Spedden,. 1st ed., Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum engineers Inc., New York, USA, 44–52
- Minitab, 2004. Statistical software, Minitab Inc., Deneme sürümü 14.12.0., USA.
- Modesitt, K. ve Gilbert, J., 2005. The growing e-waste problem, EM, A&WMA's (Air & Waste Management Association) *Magazine for Environmental Managers*, Mayıs, 8–14.
- Montero, R, Guevara, A. ve de la Torre, e., 2012. Recovery of gold, silver, copper and niobium from printed circuit boards using the column leaching technique, International Mineral Processing Congress (IMPC), Eylül, New Delhi, Hindistan, 3513–3519.
- Montgomery, D. C., 2001. Design and analysis of experiments, 5th ed., Wiley, New York, USA.
- Obeng, D.P., Morrell, S. ve Napier-Munn, T. J., 2005. Application of central composite rotatable design to modelling the effect of some operating variables on the performance of the three-product cyclone, *International Journal of Mineral Processing*, 76, 3, 181–192.
- Ogunniyi, I. O. ve Vermaak, M. K. G., 2009. Froth flotation for beneficiation of printed circuit boards comminution fines: an overview, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 30, 2, 101–121.



- Oh, C. J., Lee, D. O., Yang, H. S., Ha, T. J. ve Kim, M. J., 2003. Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards, Journal of the Air & Waste Management Association, 53, 7, 897–902.
- Olie, K., Addink, R. ve Schoonenboom, M., 1998. Metals as catalysts during the formation and decomposition of chlorinated dioxins and furans in incineration processes, Journal of the Air & Waste Management Association, 48, 2, 101–105.
- Ongondo, F. O., Williams, I. D. ve Cherrete, T.J., 2011. How are WEEE doing ? a global review of the management of electrical and electronic wastes, Waste Management, 31, 4, 714–730.
- Outotec Inc., 2012. Rare-earth Roll Magnetic Separators. Broşür.
- Öztürk, T. ve Ayberk, S., 2008. E-atıkların genel atık profili içindeki yerinin belirlenmesi, Çevre Sorunları Sempozyumu, Mayıs, Kocaeli, 564–568.
- Park, Y. J. ve Fray, D. J., 2009. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards, Journal of Hazardous Materials, 164, 2-3, 1152–1158.
- Peng, M., Layiding, W. Dong, X., Jiangang, G. ve Guanghong, D., 2004. A physical process for recycling and reusing waste printed circuit boards, International Symposium on Electronics and the Environment (ISEE), Washington, USA, 237–242.
- Pilone, D. ve Kelsall, G. H., 2003. Metal recovery from electronic scrap by leaching and electrowinning IV, 5<sup>th</sup> International Symposium on Hydrometallurgy, Ağustos, Vancouver, Kanada, Bildiriler Kitabı, 1565-1575.
- Ping, Z., ZeYun, F., Jie, L., Qiang, L., GuangRen, Q. ve Ming, Z., 2009. Enhancement of leaching copper by electro-oxidation from metal powders of waste printed circuit board, Journal of Hazardous Materials, 166, 2-3, 746–750.
- Puvvada, G. V. K., Sridhar, R. ve Lakshmanan, V. I., 2003. Chloride metallurgy: PGM recovery and titanium dioxide production, JOM, 55, 38–41.
- Qin, Y., Wu, J., Zhou, Q. ve Xu, Z., 2009. Quadratic nonlinear models for optimizing electrostatic separation of crushed waste printed circuit boards using response surface methodology, Journal of Hazardous Materials, 167, 1–3, 1038–1043.
- Quinet, P., Proost, J. ve Van Lierde, A., 2005. Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes, Minerals & Metallurgical Processing, 22, 1, 17–22.
- Rao, S. R., 2006. Resource recovery and recycling from metallurgical wastes, Elsevier, Hollanda, 581 s.
- Rebinsky, R., 1992. Recovery of Base and Precious Metals from Computer Circuit Board Scrap, Yüksek Lisans Tezi, University of Alberta, Kanada.

- Resmi Gazete, 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Karar: 2004/8289, Sayı: 25687.
- Resmi Gazete, 2008. Elektrikli ve Elektronik Eşyalarda Bazı Zararlı Maddelerin Kullanımının Sınırlandırılmasına Dair Yönetmelik, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Sayı: 26981.
- Resmi Gazete, 2012. Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyaların Kontrolü Yönetmeliği, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Sayı: 28300.
- Robertson, S., Jeffrey, M., Zhang, H. ve Ho, E., 2005. An introductory electrochemical approach to studying hydrometallurgical reactions, Metallurgical and Materials Transactions B, 36, 3, 313–325.
- Robinson, B. H., 2009. E-waste: an assessment of global production and environmental impacts, Science of The Total Environment, 408, 2, 183–191.
- Roy, S., Ari, V., Konar, J. ve Das, A., 2012, Metal enrichment of finely ground electronic waste using eddy current separation, Separation Science and Technology, 47, 12, 1777–1784.
- Sakarya Büyükşehir Belediyesi, 2012. Elektronik atık projesi, <http://www.sakarya.bel.tr>, 15 Temmuz 2012.
- Senanayake, G. ve Muir, D. M., 1988. Speciation and reduction potentials of metal ions in concentrated chloride and sulfate solutions relevant to processing base metal sulfides, Metallurgical Transactions B, 19, 1, 37–45.
- Senanayake, G. ve Muir, D. M., 2003. Chloride processing of metal sulphides: review of fundamentals and applications, 5<sup>th</sup> International Symposium on Hydrometallurgy, Ed.: C. Young, A. Alfantazi, C. Anderson, A. James, D. Dreisinger, ve B. Harris, Pennyslvania, USA, 517–531.
- Sheng, P. P. ve Etsell, T. H., 2007. Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia, Waste Management & Research, 25, 4, 380–383.
- Shibata, J. ve Matsumoto, S., 1999. Development of environmentally friendly leaching and recovery process of gold and silver from wasted electronic parts, [www.environmental-expert.com](http://www.environmental-expert.com), 21 Nisan 2007.
- Shuey, S.A. ve Taylor, P., 2005. Review of pyrometallurgical treatment of electronic scrap, Mining Engineering, 57, 4, 67–70.
- Sinisalo, P. ve Hietala, K., 2008. Gold recovery from chalcopyrite concentrates in the HydroCopper® process. ALTA 2008 Copper.
- Solenberger, John Carl. 1974. Stabilized acidic hydrogen peroxide solutions, USA, Patent no: 3801512,
- Svoboda, J., 2004. Magnetic techniques for the treatment of materials, 1st ed., Kluwer Academic, USA, 642 s.

- T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2012a. Türkiye’de Atık Yönetimi, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, Atık Yönetimi Dairesi Başkanlığı, Atık Yönetimi Sempozyumu, Broşür, Nisan, 48 s.
- T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2012b. Özel Atık İstatistikleri (2003-2009), Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, Atık Yönetimi Dairesi Başkanlığı, Rapor, 33 s.
- Taylor, P. R., Matos, M. ve Martins, G. P., 1983. Modeling of noncatalytic fluid-solid reactions: the quasi-steady state assumption, Metallurgical Transactions B, 14, 1, 49-53.
- Theo, L., 1998. Integrated recycling of non-ferrous metals at Boliden ltd. Ronnskar smelter, International Symposium on Electronics and the Environment Proceedings (ISEE), Mayıs, Bildiriler Kitabı, 42 –47.
- Ting, Y-P., Tan, C.C. ve P., V. A., 2008. Cyanide-generating bacteria for gold recovery from electronic scrap material, Journal of Biotechnology, 136, 653–654.
- Townsend, T G., Jang, Y-C. ve Tolaymat, T., 2003. A guide to to use of leaching tests in solid waste management decision making, The Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management (University of Florida, USA) için hazırlanmış rapor, 03-01 (A), 31 s.
- Townsend, T., Musson, S., Dubey, B. ve Pearson, B., 2008. Leachability of printed wire boards containing leaded and lead-free solder, Journal of Environmental Management, 88, 4, 926–931.
- Townsend, T.G., 2002. Evaluation of Leaching Test Results of Lead-Free Solders, Abt. Associates Inc. için hazırlanmış rapor, 10 s.
- 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, 1, 28–37.
- Tübitak,. 1999. Türkiye Ulusal Enformasyon Altyapısı (TUENA) Anaplanı – Sonuç Raporu, T.C. Ulaştırma Bakanlığı, TUENA Proje Ofisi, Ekim.
- TÜİK, 2012. Hanehalkı Bilişim Teknolojileri Kullanım Araştırması Sonuçları (2004-2011), Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK), (www.tuik.gov.tr).
- UNEP, 2005. Minimizing hazardous wastes: a simplified guide to basel convention. Secretariat for the Basel Convention, United Nations Environment Programme (UNEP/SPC).
- UNEP, 2006. The environment in the news, United Nations Enviroment Programme (UNEP), 11 Aralık.
- UNEP, 2009. Recycling - from e-waste to resources. sustainable innovation & technology transfer industrial sector studies, United Nations Enviroment Programme (UNEP), StEP (Solving the E-waste Problem).

- UNEP, 2011. Recycling rates of metals - a status report, International resource panel. United Nations Environment Programme (UNEP), StEP (Solving the E-waste Problem).
- URL-1, 2009a. <http://india.ewasteguide.info>, PC growth per capita between 1993 and 2000, 18 Şubat 2009.
- URL-2, 2009b. <http://www.ibb.gov.tr/sites/lifesmile>, İstanbul yerel atıkların sürdürülebilir yönetimi projesi (SMILE), 17 Şubat 2009.
- URL-3, 2010, US Peroxide, Analytical Methods for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, <http://www.h2o2.com>, 24 Mayıs 2012
- URL-4, 2009, USEPA, Statistics on the management of used and end-of-life electronics (2009), <http://www.epa.gov/epawaste/conserves/materials/ecycling>, 12 Ekim 2012.
- URL-5, USEPA, Statistics on the management of used and end-of-life electronics (2011), <http://www.epa.gov/osw/conserves/materials/ecycling/manage.htm>, 3 Kasım 2012.
- USEPA, 1997. Test Methods for evaluating solid waste - physical chemical methods. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Washington, USA, <http://www.epa.gov/SW-846/main.htm>.
- USEPA, 2006. An inventory of sources and environmental releases of dioxin-like compounds in the united states for the years 1987, 1995 and 2000, External Review Draft, EPA/600/p-03/002F. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Kasım.
- USGS, 2001. Obsolete computers, gold mine' or high-tech trash? – resource recovery from recycling. US Geological Survey (USGS), Fact Sheet, Temmuz.
- Uzelli, R., 2008. Ayda 1 milyondan fazla cep telefonu satılıyor, <http://www.ntvmsnbc.com/news/433225.asp>, 25 Ocak 2008.
- Veasey, A., 1993. The Physical separation and recovery of metals from waste, Vol. I, Gordon and Breach Science Publishers, USA, 201 s.
- Veit, H. M., Bernardes, A. M., Ferreira, J. Z., Tenório, J. A. S. ve Malfatti, C. F., 2006. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 3, 1704–1709.
- Veit, H. M., Diehl, T. R., Salami, A. P., Rodrigues, J. S., Bernardes, A.M. ve Tenório, J.A.S., 2005. Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap, *Waste Management* 25, 1, 67–74.
- Vogel, A. U., 1979. Vogel's textbook of macro and semimicro qualitative inorganic analysis, 5<sup>th</sup> ed., Longman, New York, USA, 605 s.
- Wen, X., Zhao, Y., Duan, C., Zhou, X., Jiao, H. ve Song, S., 2005. Study on Metals recovery from discarded printed circuit boards by physical methods, International Symposium on Electronics and the Environment (ISEE), Washington, USA, Bildiriler Kitabı, 121–128.

- Widmer, R., Oswald-Krapf, H., Sinha-Khetriwal, D., Schnellmann, M. ve Böni, H., 2005. Global perspectives on e-waste, Environmental Impact Assessment Review, 25, 5, 436–458.
- Wills., B. A. ve Napier-Munn, T., 2006. Mineral Processing Technology, 7<sup>th</sup> ed., Butterworth-Heinemann, UK, 456 s.
- Wilson, R. J., Veasey, T. J. ve Squires, D. M., 1994. The application of mineral processing techniques for the recovery of metal from post-consumer wastes, Minerals Engineering, 7, 8, 975–984.
- Winand, R., 1991. Chloride Hydrometallurgy, Hydrometallurgy, 27, 3, 285–316.
- Wu, J., Li, J. ve Xu, Z., 2008. Electrostatic separation for multi-size granule of crushed printed circuit board waste using two-roll separator, Journal of Hazardous Materials, 159, 2–3, 230–234.
- Wu, J., Li, J. ve Xu, Z., 2009. An improved model for computing the trajectories of conductive particles in roll-type electrostatic separator for recycling metals from WEEE, Journal of Hazardous Materials, 167, 1–3, 489–493.
- Wu, J., Qin, Y., Zhou, Q. ve Xu, Z., 2009. Impact of nonconductive powder on electrostatic separation for recycling crushed waste printed circuit board, Journal of Hazardous Materials, 164, 2–3, 1352–1358.
- Yamane, L. H., Moraes, V. T., Espinosa, D. C. R. ve Tenório, J. A. S., 2011. Recycling of WEEE: characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers, Waste Management, 31, 12, 2553–2558.
- Yang, G. C. C., 1993. Environmental threats of discarded picture tubes and printed circuit board, Journal of Hazardous Materials, 34,2, 235–243.
- Yang, H., Liu, J. ve Yang, J., 2011. Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards, Journal of Hazardous Materials, 187, 1-3, 393–400.
- Yang, T., Xu, Z., Wen, J. ve Yang, L., 2009. Factors influencing bioleaching copper from 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., 2010. Factors affecting decomposition of hydrogen peroxide, International Mineral Processing Symposium (IMPS), Eylül, Kapadokya, Bildiriler Kitabı, 2439-2444.
- Yazıcı, E. Y. ve Deveci, H., 2012. Yayınlanmamış Rapor.

- Yazıcı, E. Y., Deveci, H., Alp, I., Akçil, A.U. ve Yazıcı, R., 2010. Characterisation of computer printed circuit boards for hazardous properties and beneficiation studies, International Mineral Processing Congress (IMPC), Eylül, Brisbane, Avustralya, Bildiriler Kitabı, 4009-4015.
- Yazıcı, E. Y., Deveci, H., Yazıcı, R., Greenway, R. ve Akçil, A. U., 2011. Recovery of copper from scrap TV boards by eddy current separation, 15<sup>th</sup> Conference on Environment and Mineral Processing & Exhibition (EaMP), Ostrava, Çek Cumhuriyeti, 27-33.
- Yévenes, L., 2009. The Kinetics of the Dissolution of Chalcopyrite in Chloride Media, Doktora Tezi, Murdoch Üniversitesi, Avustralya.
- Yılmaz, E., 2006. Elektrikli ve Elektronik Atıkların Geri Kazanımı ve Muğla İli Pilot Proje Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Yoo, J-M., Jeong, J., Yoo, K., Lee, J. ve Kim, W., 2009. Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp mill, Waste Management, 29, 3, 1132–1137.
- Yüzal, S., 2006. Beyaz Eşya Sanayi. T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi (İGEME).
- Zhang, H., Meng, X. ve Han, K. N., 1996. An oxidative chloride leaching of palladium powder, EPD Congress, Minerals, Metals & Materials Soc., Warrendale, 241-251.
- Zhang, S. ve Forssberg, E., 1997. Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap, Resources, Conservation and Recycling, 21, 4, 247–269.
- Zhang, S. ve Forssberg, E., 1998a. Optimization of electrodynamic separation for metals recovery from electronic scrap, Resources, Conservation and Recycling, 22, 3-4, 143–162.
- Zhang, S. ve Forssberg, E., 1998b. Mechanical recycling of electronics scrap - the current status and prospects, Waste Management & Research, 16, 2, 119 –128.
- Zhang, S., Forssberg, E., Houwelingen, J., Rem, P. ve Wei, L-Y., 2000. End-of-life electric and electronic equipment management towards the 21<sup>st</sup> century, Waste Management & Research, 18, 1, 73 –85.
- Zhang, S., Rem, P. C. ve Forssberg, E., 1999. The investigation of separability of particles smaller than 5 mm by eddy current separation technology - part I: rotating type eddy current separators, Magnetic and Electrical Separation, 9, 4, 233–251.
- Zhang, W., 2000. SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> as an Oxidant in Hydrometallurgy, Doktora Tezi, Murdoch Üniversitesi, Avustralya.
- Zhao, Y., Wen, X., Li, B. ve Tao, D., 2004. Recovery of copper from waste printed circuit boards, Minerals & Metallurgical Processing, 21, 2, 99-102.

Zhu, N., Xiang, Y., Zhang, T., Wu, P., Dang, Z., Li, P. ve Wu, J., 2011. Biobleaching of metal concentrates of waste printed circuit boards by mixed culture of acidophilic bacteria, Journal of Hazardous Materials, 192, 2, 614–619.

## 7. EKLER

Ek Tablo 1. Merkezi bileşik tasarım için matematiksel modelin regresyon katsayılarının hesaplanmasında kullanılan katsayılar (Bölüm 2.3) (Lazic, 2004).

Parametre Sayısı (n)	Deney Sayısı (N)	Katsayılar						
		a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>	a <sub>5</sub>	a <sub>6</sub>	a <sub>7</sub>
2	13	0,2000	0,1000	0,1250	0,2500	0,1250	0,0187	0,1000
3	20	0,1663	0,0568	0,0732	0,1250	0,0625	0,0069	0,0568
4	31	0,1428	0,0357	0,0417	0,0625	0,0312	0,0037	0,0357
5 *	32	0,1591	0,0341	0,0417	0,0625	0,0312	0,0028	0,0341
5	52	0,0988	0,0191	0,0231	0,0312	0,0156	0,0015	0,0191
6 *	53	0,1108	0,0187	0,0231	0,0312	0,0156	0,0012	0,0187
6	91	0,0625	0,0098	0,0125	0,0156	0,0078	0,0005	0,0098
7 *	92	0,0730	0,0098	0,0125	0,0156	0,0078	0,0005	0,0098
7	163	0,0398	0,0052	0,006	0,0078	0,0039	0,0002	0,0052

\*Yarı-tekrar sayısı



## ÖZGEÇMİŞ

Ersin Yener YAZICI, 1979 yılında Ankara'da doğdu. İlköğrenimini Artvin'de, orta ve lise öğrenimini Ankara Gazi Anadolu Lisesi'nde bitirdi. Lisans eğitimini K.T.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü'nde (1998–2002) tamamladı. Yüksek lisans eğitimine, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim dalında, 2002 yılında başladı ve aynı yıl Araştırma Görevlisi olarak atandı. Yurt içi/yurt dışı dergilerde basılmış toplam 13 adet makale ve ulusal/uluslararası toplantılarda yayınlanmış 34 adet bildirisi bulunmaktadır. Tamamlanan ve süren dahil olmak üzere 1 adet TÜBİTAK (1001) ve 4 adet Bilimsel Araştırma Projesi'nde (K.T.Ü. B.A.P.) araştırmacı/bursiyer olarak görev almıştır. İyi derecede İngilizce bilmektedir.

### **Doktora Tezi Kapsamında Yapılan Yayınlar**

#### **SCI tarafından taranan dergilerde yayınlanan makaleler**

- 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.

#### **Hakemli dergilerde yayımlanan makaleler**

- Yazıcı, E.Y. ve Deveci, H., 2009. E-atıklardan metallerin geri kazanımı (*Recovery of metals from e-wastes*). Madencilik, 48, 3, 3-18.
- Yazıcı, E.Y., Deveci, H. ve Akçil, A., 2009. Geridönüşümden kazanmak: e-Atıklar (*Recovery from recycling: e-wastes*), Recycling Industry, 26.
- Akçil, A., Yazıcı, E.Y. ve Deveci, H., 2009. E-Atıklar: geleceğin madenleri (*E-wastes: mines of future*), Recycling Industry, 10, 66-75.
- Yazıcı, E.Y. ve Deveci, H., 2011. E-Atıkların Çevresel Etkileri ve İkincil Kaynak Olarak Ekonomik Potansiyeli (*Environmental Impacts and Economic Potential of E-Wastes as a Secondary Resource*), Çevre Bilim ve Teknoloji (ÇBT), 3, 3, 99-114.
- Yazıcı, E.Y., Baş, A. D. ve Deveci, H., 2011, E-madenler (*E-mines*), Madencilik Türkiye, 19, 66-70.

### **Uluslararası toplantılarda tam metin olarak yayınlanan bildiriler**

- Yazıcı, E.Y., Deveci, H., Alp, İ., Akçil, A. ve Yazıcı R. 2010. Characterisation of Computer Printed Circuit Boards for Hazardous Properties and Beneficiation Studies. XXV. Int. Mineral Processing Congress (IMPC), Eylül, Brisbane, Avustralya, Bildiriler Kitabı, 4009-4015.
- Yazıcı, E.Y., Yazıcı, R., Deveci, H., Alp, İ. ve Greenway, R., 2010. Eddy Current Separation of Metals from E-wastes. XII. International Mineral Processing Symposium (IMPS), Ekim, Kapadokya, Bildiriler Kitabı, 1207-1215.
- Deveci, H., Yazıcı, E.Y., Aydın, U., Yazıcı, R ve Akçil, A. U., 2010. Extraction of Copper from Scrap TV Boards by Sulphuric Acid Leaching Under Oxidising Conditions. Going Green-CARE INNOVATION, Kasım, Viyana, Avusturya, no: 045.
- Yazıcı, E.Y. ve Deveci, H., 2011. Geleceğin Madenleri: E-atıklar (Mines of Future: E-waste), In Demirel N., Erdem Ö. and Erkayaoglu M. (Eds.), Proceedings of the 22<sup>nd</sup> International Mining Congress and Exhibition of Turkey (IMCET), Mayıs, Antalya, Bildiriler Kitabı, 441-448.
- Yazıcı, E.Y., Deveci, H., Yazıcı, R., Greenway, R. ve Akçil, A., 2011. Recovery of Copper from Scrap TV Boards by Eddy Current Separation. 15<sup>th</sup>. Conference on Environment and Mineral Processing (EaMP), Bölüm I, Haziran, Ostrava, Çek Cumhuriyeti, Bildiriler Kitabı, 27-33.