

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ELEKTRONİK ATIKLARDAN METALLERİN GERİ KAZANIMI İÇİN YENİ
HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Boulama Omar YACİNE LAWAN İBRAHİM

**AĞUSTOS 2022
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ELEKTRONİK ATIKLARDAN METALLERİN GERİ KAZANIMI İÇİN YENİ
HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

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

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 / 07 / 2022

Tezin Savunma Tarihi : 31 / 08 / 2022

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hacı DEVECİ

Trabzon 2022

ÖNSÖZ

"Elektronik Atıklardan Metallerin Geri Kazanımı İçin Yeni Hidrometalurjik Yöntemlerin Araştırılması" başlıklı araştırma projesi K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı laboratuvarlarında Doktora Tezi olarak yürütülmüştür. Bu tez çalışması süresince desteklerini eksik etmeyen tez danışmanım sayın Prof. Dr. Hacı DEVECİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımın planlanması ve gerçekleştirilmesi aşamasındaki manevi desteklerinden, anlayışlı ve insancıl yaklaşımlarından ve bilimsel birikimlerini, deneyimlerini paylaşmak suretiyle önemli katkılarından dolayı sayın Doç. Dr. Ersin Yener YAZICI ve Doç. Dr. Oktay CELEP en içten teşekkürlerimi sunarım. Doktora Tez İzleme Komitesi'nin sayın üyesi Doç. Dr. Fatih ERDEMİR'e tezin değerlendirilmesindeki katkıları ve elektrokimyasal testlerin gerçekleştirmesindeki çok değerli yardımları için teşekkür ederim.

Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi'nde görev yapmakta olan ve tez çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen Doç. Dr. Ahmet Deniz BAŞ'a da, yardımlarından ve değerli katkılarında dolayı teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar deneyleri gerçeklemesi sırasında bilgi, görüş, manevi destekleri, yönlendirmeleri ve değerli yardımları için Arş. Gör. Elif YILMAZ ve Arş. Gör. Fırat AHLATCI'ya teşekkür ederim. Ayrıca bölüm çalışanlarına manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Akademik dünyayı bir kenara bırakarak, eğitim hayatım boyunca her zaman desteklerini esirgemeyen rahmetli babam Yacine LAWAN ve sevgili annem Rakia ABALE'ye sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım. Her konuda anlayışlı olan eşim Fatchimatou Zara'ya manevi ve maddi desteği için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Türkiye'de bana doktora bursu imkânları verdiği için Yurt Dışı Türkler ve Akraba Topluluklar Başkanlığına (YTB) teşekkürlerimi ve minnetlerimi sunarım.

Tezim sırasında tanışma fırsatı bulduğum Mahamadou KONARE, brahim AHMED İDRİS, Saleban MOHAMED, Oumar YOUSSEF, Abdoul Azizi YOUNGAM ve ismini saymadığım herkese çok teşekkür ederim.

Boulama Omar YACİNE LAWAN İBRAHİM

Trabzon, 2022

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora tezi olarak sunduğum “ELEKTRONİK ATIKLARDAN METALLERİN GERİ KAZANIMI İÇİN YENİ HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERİN ARAŞTIRILMASI” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Hacı DEVECİ’nin sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 31/08/2022

Boulama Omar YACİNE LAWAN İBRAHİM

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ	IV
İÇİNDEKİLER	V
ÖZET	IX
SUMMARY	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
TABLolar DİZİNİ	XVII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XX
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Küresel ve Bölgesel AEEE Üretimi	2
1.3. AEEE'nin Yasal Düzenlemeleri	4
1.4. AEEE Bileşimi	7
1.5. AEEE ve Potansiyel Çevresel Etkileri	8
1.6. AEEE: İkincil Metal Kaynağı.....	10
1.7. AEEE'den Metallerin Geri Kazanımının Önemi	13
1.8. AEEE'lerin Toplanması ve Ön-İşlemleri.....	15
1.9. Boyut Küçültme ve Fiziksel Ayırma Yöntemleri.....	16
1.9.1. Manyetik Ayırma.....	19
1.9.2. Elektrostatik Ayırma	20
1.9.3. Gravite ile Ayırma	20
1.9.4. Flotasyon	21
1.10. AEEE'den Metallerin Kimyasal Yöntemler ile Geri Kazanımı.....	22
1.10.1. Pirometalurjik Yöntemler	24
1.10.2. Hidrometalurjik Yöntemler	29
1.10.3. Biyohidrometalurjik Yöntemler	33
1.11. Liç Reaksiyonlarının	36
1.12. Galvanik Liç	38
1.12.1. Galvanik Etkileşimler ile İlgili Çalışmalar	40
1.13. Elektrokimyasal Korozyon Ölçme Yöntemleri	46
1.13.1. Döngüsel Voltametri (CV)	48
1.13.2. Doğrusal Polarizasyon (LP)	49

1.13.3.	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	50
1.13.4.	Potansiyodinamik polarizasyon.....	50
1.13.5.	Sülfürlü Mineraller ile İlgili Elektrokimyasal Çalışmalar.....	52
1.13.6.	Galvanik Etkileşimler için Elektrokimyasal Testler.....	59
1.14.	Çalışmanın Özgünlüğü, Amacı ve Kapsamı.....	60
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	61
2.1.	Malzeme Temini, Ön İşlemler ve Malzeme Karakterizasyonu.....	61
2.2.	Liç ve Elektrokimyasal Testler.....	68
2.2.1.	Liç Testleri.....	70
2.2.1.1.	Çalkalamalı Liç testleri.....	70
2.2.1.2.	Mekanik Karıştırmalı (Reaktör) Liç Testleri.....	71
2.2.1.3.	Deneysel Tasarım Liç Testleri.....	72
2.2.1.4.	Deneysel Çalışmalarda İncelenen Parametreler Etkileri	77
2.3.	Elektrokimyasal Testler	78
2.3.1.	Elektrot Hazırlama.....	79
2.3.2.	Elektrokimyasal Testler	80
2.3.2.1.	Voltametri Deneyleri (CV ve LP)	81
2.3.2.2.	Potansiyodinamik Polarizasyon Deneyleri	82
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	83
3.1.	Atık Televizyon Devre Kartlarının (ATVVDK) Galvanik Liçi	83
3.1.1.	Çalkalamalı (Erlenmeyer Flask) ATVVDK'nin Galvanik Ön Liçini Etkileyen Parametreler	83
3.1.1.1.	Pirit Konsantresi ilavesinin Etkisi	83
3.1.1.2.	Klorürün Bakırın Galvanik Liçine Etkisi	85
3.1.1.3.	Aktif Karbon İlavesinin Bakırın Galvanik Liçine Etkisi.....	91
3.1.1.4.	Klorür Ortamında (H_2SO_4 - FeS_2 - $NaCl$) Aktif Karbonun Etkisi.....	95
3.1.1.5.	Ferrik Demir Ortamında Aktif Karbonun Etkisi	96
3.1.1.6.	ATVVDK Tane Boyutunun Etkisi	97
3.1.1.7.	Pirit Konsantresi Tane Boyutu Etkisi	98
3.1.1.8.	Ferrik Demirin Etkisi.....	99
3.1.1.9.	HCl Ortamında ATVVDK'nin Galvanik Liçi	104
3.1.2.	Mekanik Karıştırmalı (Reaktör) Liç Testleri.....	105
3.1.2.1.	Pirit Konsantresi Dozajının Etkisi	106
3.1.2.2.	Deneysel Tasarım Galvanik Liç Testleri: Parametrelerin Etkileşimi	109

3.1.2.3.	Klorür İlavesinin Etkisi	113
3.1.2.4.	Oksijen Akış Hızının Etkisi	114
3.1.2.5.	ATVĐK ve PK Tane Boyutu Etkisi	115
3.1.2.6.	Katı Oranının Etkisi.....	117
3.1.2.7.	Galvanik Liç İşleminde PK'nin Yeniden Kullanılabilirliği	118
3.1.2.8.	Asit Türünün (H ₂ SO ₄ -HCl) Etkisi	120
3.1.2.9.	Sıcaklık Etkisi ve Liç Kinetiği	121
3.2.	Atık Bilgisayar Devre Kartlarının (ABİDK) Galvanik Liç	123
3.2.1.	Çalkalamalı (Flask Erlenmeyer) ABİDK'nin Galvanik Liç Testleri	123
3.2.1.1.	Box-Bokhen Tasarımıyla ABİDK'den Metallerin Galvanik Liç.....	123
3.2.1.2.	Klorür İlavesinin Etkisi	128
3.2.1.3.	Aktif Karbonu İlavesinin Etkisi.....	129
3.2.1.4.	HCl ile ABİDK Galvanik Liç.....	131
3.2.2.	Mekanik Karıştırmalı (Reaktör) Galvanik Liç Testleri	132
3.2.2.1.	DeneySEL Tasarım (CCD) Liç Testleri	132
3.2.2.2.	PK:ABİDK Oranının Etkisi.....	136
3.2.2.3.	Klorür İlavesinin Etkisi.....	140
3.2.2.4.	Aktif Karbon İlavesinin Etkisi.....	142
3.2.2.5.	Katı Oranının Etkisi.....	144
3.2.2.6.	Ferrik Demir Konsantrasyonu etkisi	145
3.2.2.7.	ABİDK Tane Boyutunun Etkisi.....	147
3.2.2.8.	Sülfürik Asit Konsantrasyonunun Etkisi	148
3.2.2.9.	Galvanik Liç İşleminde PK'nin Yeniden Kullanılması	149
3.2.2.10.	Oksijen, Hava ve Hidrojen Peroksitin Galvanik Liç İşlemine Etkisi.....	150
3.2.2.11.	Asit Türünün (H ₂ SO ₄ -HCl) Galvanik Liç Etkisi.....	151
3.3.	Elektrokimyasal Testlerin Bulguları.....	153
3.3.1.	Voltametri Testleri (CV ve LP)	153
3.3.1.1.	Döngüsel Voltametri Ön Testleri (CV)	153
3.3.1.2.	Potansiyodinamik Polarizasyon Ön-Testleri	156
3.3.2.	Karışık Elektrot Testleri	159
3.3.2.1.	Voltametri Testleri (CV ve LP).....	160
3.3.2.2.	Potansiyodinamik Polarizasyon.....	163
3.3.3.	Klorür İlavesinin Etkisi	166

3.3.3.1.	Döngüsel Voltametri Testleri	167
3.3.3.2.	Potansiyodiamik Polarizasyon Testleri	168
3.3.3.3.	Doğrusal Polarizasyon Testleri.....	170
4.	SONUÇLAR.....	179
5.	ÖNERİLER	186
6.	KAYNAKLAR.....	178
ÖZGEÇMİŞ		



Doktora Tezi

ÖZET

ELEKTRONİK ATIKLARDAN GERİ KAZANIMI İÇİN YENİ HİDROMETALURJİK
YÖNTEMLERİ ARAŞTIRMASI

Boulama Omar YACİNE LAWAN İBRAHİM

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Hacı DEVECİ
2022, 203 Sayfa

E-atık, önemli miktarda değerli ve temel metalleri içeren ve dünyada en hızlı büyüyen bir atık türüdür. Bu tez kapsamında, e-atıklardan (atık televizyon (ATV DK) ve bilgisayar (ABildK) baskılı devre kartları) metallerin pirit konsantresi (PK) ile galvanik liçi, çalkalamalı flask ve karıştırmalı reaktör testleri ile araştırılmıştır. E-atıkların galvanik liç işlemini etkileyen parametreler (liç yöntemi, PK dozajı, asit tipi konsantrasyonu, e-atık/PK tane boyutu, sıcaklık, oksitleyici türü ve konsantrasyonu, katı oranı, aktif karbon ve klorür ilavesi vd.) istatistiksel veya geleneksel deney tasarım yöntemleri kullanılarak irdelenmiştir. Çalkalamalı liç yöntemi ile karşılaştırıldığında karıştırmalı reaktör liçinde daha hızlı ve yüksek liç verimlerine ulaşılmıştır. PK dozajı, e-atıkların galvanik liç işlemini etkileyen en önemli parametre olarak belirlenmiş olup dozaj arttıkça bakırın galvanik liç hızı ve verimi artmıştır. Benzer şekilde, sıcaklık (20-80 °C aralığında) liç hızı ve verimini olumlu yönde etkileyen bir diğer önemli parametre olarak bulunmuştur. Yüksek sıcaklıkta (80 °C) gerçekleştirilen galvanik liç testlerinde (mekanik karıştırma, 120 dk), PK dozajına (PK:E-atık oranı= 0-14:1) bağlı olarak ATV DK ve ABildK'den %14-23 (PK yokluğunda) ve %85-90 bakır verimleri elde edilmiştir. Sülfat ortamında, ATV DK ve ABildK bakırın galvanik liçinde sırasıyla klorür (5-10 g/L) ve AK (3,3-10 g/L) ilavesinde %23-30 arttığı gözlenmiştir. Asit derişiminin galvanik liç işlemine önemli bir etkisi kaydedilmemiştir. Bakırın yanı sıra galvanik liç işleminde diğer metallerin (Fe, Co, Ni, Zn, Ag, Au, Pd vd) davranışı da araştırılmıştır. Etkinliğinde azalma eğilimine karşın PK'nin galvanik liç işleminde yeniden (3 kez) kullanılabileceği görülmüştür. Elektrokimyasal testler (CV, LP ve Tafel) ile bakır ve piritin galvanik davranışları irdelenmiş, pirit varlığında bakırın galvanik liçinin (akım yoğunluğu) 2-10 kat arttığı gösterilmiştir. Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar, flotasyon atıkları/konsantreleri gibi piritik malzemeler ile e-atıklardan özellikle bakırın galvanik liçinin etkin bir alternatif yöntem olduğu gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atık elektrikli ve elektronik eşyalar (AEEEE), E-atık, Geri dönüşüm, Galvanik liç, Pirit, Bakır, Elektrokimyasal yöntemler

PhD. Thesis

SUMMARY

INVESTIGATION OF NEW HYDROMETALLURGICAL PROCESSES FOR RECOVERY OF METALS FROM ELECTRONIC WASTE

Boulama Omar YACİNE LAWAN İBRAHİM

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Mining Engineering Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Hacı DEVECİ
2022, 203 Pages

E-waste is a major source of base and precious metals, and it is the world's fastest-growing type of waste. Galvanic leaching of metals from e-waste (waste television (ATV DK) and computer (ABİDK) circuit boards) with a pyrite concentrate (PyC) was investigated using shaking flask and stirred reactor tests in this thesis. The parameters affecting galvanic leaching of e-waste (leaching method, PyC dosage, acid type concentration, e-waste/PyC particle size, temperature, oxidizer type and concentration, solids ratio, the addition of activated carbon, and chloride, etc.) were studied using statistical or conventional experimental design methods. Stirred reactor leaching has achieved faster and higher leaching efficiencies than shaking flask leaching. The most important parameter affecting galvanic leaching of e-waste was discovered to be PyC dosage, and as the dose increased, so did the galvanic leaching rate and copper efficiency. Similarly, temperature (20-80 °C range) was found to be an important parameter that positively affected the leaching rate and yield. Galvanic leaching tests at high temperature (80 °C) (mechanical mixing, 120 min) yielded 14-23 % (in the absence of PyC) and 85-90 % copper yields depending on the PyC: E-waste dosage (ratio: 0-14:1). Galvanic leaching of WTVBs and WPCBs in sulfate media was found to increase by 23-30% in copper with the addition of chloride (5-10 g/L) and AC (3.3-10 g/L), respectively. There was no discernible effect of acid concentration on galvanic leaching. In addition to copper, the behavior of other metals in galvanic leaching was investigated (Fe, Co, Ni, Zn, Ag, Au, Pd, and so on). Despite its tendency to lose effectiveness, PyC can be reusable (3 times) in galvanic leaching. The galvanic behavior of copper and pyrite was investigated using electrochemical tests (CV, LP, and Tafel), and it was discovered that the galvanic leaching (current density) of copper increased 2-10 times in the presence of pyrite. The findings of this study indicate that galvanic leaching of pyrite materials such as flotation wastes/concentrates and e-waste, particularly copper, is an effective alternative method.

Key Words: Waste electric and electronic equipment (WEEE), E-waste, Recycling, Galvanic leaching, Pyrite, Copper, Electrochemical methods

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Türkiye'nin AEEE toplama miktarları (ÇŞB, 2017; 2019)	4
Şekil 2. AB AEEE ve RoHS direktiflerinin ve Türkiye'nin ulusal mevzuatının gelişimi (URL-1, 2020)	6
Şekil 3. AEEE'nin ilgili yönetmelik kapsamında öngörülen yönetimi ve yönetmeliğe uygun olmayan mevcut uygulama (URL-2, 2021)	7
Şekil 4. E-atık malzeme bileşimi (Charitopoulou vd., 2020)	8
Şekil 5. 1830 ile 2004 yılları arasında Avustralya'da baz ve değerli metaller için cevher tenörlerindeki düşüş eğilimi (Prior vd., 2012)	11
Şekil 6. AEEE'lerden metallerin ve metal olmayan kısımların ayrıştırılmasında ve kazanımında kullanılan ön işlemleri gösteren akım şeması (Batinic vd., 2018)..	19
Şekil 7. AEEE'den metallerin geri kazanılmasında kullanılan yaklaşımlar (Sethurajan vd., 2019)	24
Şekil 8. Umicore metal entegre ergitme/rafinasyon tesisi akım şeması (UNEP 2009; Bakas vd., 2014)	27
Şekil 9. Pirit ve sülfürlü mineraller (Pirit/MeS) arasındaki galvanik etkileşim mekanizması (Payant vd., 2012)	39
Şekil 10. Ferrik sülfat ortamında pirit varlığında ve yokluğunda kalkopiritin elektrokimyasal çözünmesi (Dixon vd., 2008)	40
Şekil 11. Karbon siyahı varlığında kalkopirit ve MnO ₂ arasındaki temasın Cu üzerine etkisi (Nakazawa vd., 2016)	44
Şekil 12. Kalkopiritin ferrik ortamda çözünmesi (a) Pirit yokluğunda, (b) Pirit varlığında (Tshilombo, 2006; Dixon vd., 2008)	45
Şekil 13. Cu-Fe-S sisteminin Pourbaix diyagramı (Cordoba vd., 2008)	47
Şekil 14. Cu Pourvaix Diyagramı (Ahmad, 2006)	47
Şekil 15. Uygulanan potansiyele karşı ölçülen akımın tipik döngüsel voltametri (Gençdağ, 2013; Pandiarajan vd., 2016)	49
Şekil 16. Doğrusal polarizasyon testi grafiksel gösterimi (Hiromoto, 2010)	50
Şekil 17. Anot ve katot dalları ile pasifleştirilebilir bir sistemin polarizasyon diyagramı (Baş, 2017; ASTM G3-89, 2006)	51
Şekil 18. Bakır klorür (10 mM) için bir Pt elektrot üzerinde döngüsel voltamogram	53
Şekil 19. Kalkopiritin döngüsel voltametriyi değiştirmiş 9K ortamında, 50 mV/s, 48 C, pH: 2, Ag/AgCl (Zeng vd., 2011)	56
Şekil 20. Piritin döngüsel voltamogramları (Liu vd., 2011)	58
Şekil 21. Ultra-santrifüj değirmeni (Retsch ZM 200)	61
Şekil 22. Kullanılan ABİDK ve ATVDK numunelerini tane boyutu dağılımları	62

Şekil 23. Numunelerin karakterizasyonunda kullanılan SEM-EDS (Zeiss Evo LS10) cihazı (a) ve çözeltilerden metal analizinde kullanılan AAS (Perkin Elmer AAnalyst 400) cihazı (b).....	63
Şekil 24. ABİDK numunesine ait SEM-EDS görüntüleri	64
Şekil 25. ATVDK numunesine ait SEM-EDS görüntü ve analiz sonuçları	65
Şekil 26. Pirit konsantrasyonunun tane boyutu analizi (a) ve XRD profili (b)	66
Şekil 27. PK'nin kimyasal analizi için kullanılan Ethos Easy Mikrodalga Çözündürme Ünitesi	67
Şekil 28. Metalleri çözündürmek için kullanılan ısıtma plakası	68
Şekil 29. Deneysel çalışmalarda kullanılan DAIHAN Wisecube WIS-20 orbital çalkalayıcı (a) ve Nüve NF 400 santrifüj cihazı	70
Şekil 30. Mekanik karıştırılmalı liç testlerinde kullanılan deney düzeneği.....	71
Şekil 31. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan doğal pirit numunesinin (a) XRD profili (b).....	79
Şekil 32. Elektrokimyasal testler için elektrotların hazırlanması aşamaları.....	80
Şekil 33. Kullanılan hızlandırıcı (a), Epoksi reçinede hazırlanmış elektrot (b), Polisaj sonrası elektrot (c).....	80
Şekil 34. Elektrokimyasal testler için kullanılan deneysel düzenek.....	81
Şekil 35. PK:ATVDK oranının bakır verimini (a) ve demir konsantrasyonuna etkisi ([H ₂ SO ₄]:0,5 M, %1 a/h katı oranı ATVDK, 60 °C)	85
Şekil 36. Bakır liç kazanımı üzerine pirit konsantrasyonu (PK), klorür (Cl ⁻ , 5 g/L) ve ikisinin (Cl ⁻ /PK) ilavesinin etkisi ([H ₂ SO ₄]:0,5 M, %1 a/h ATVDK, 60 °C ve 24 saat) ...	88
Şekil 37. Bakır liç verimine ikili etkileyen parametrelerin: (a) Sıcaklık (A)- Cl ⁻ (B); (b) Sıcaklık (A)-PK:ATVDK (C); (c) Cl ⁻ (B)-PK:ATVDK (C)	90
Şekil 38. Klorür ilavesinin diğer metal galvanik liçi etkisi ([H ₂ SO ₄]: 0,5 M, PK:ATVDK 7:1, 60 °C)	91
Şekil 39. Aktif karbon ilavesinin diğer metal liç etkisi ([H ₂ SO ₄]: 0,5 M, PK:ATVDK 7:1, 60 °C)	94
Şekil 40. Bakır çözünme verimi üzerinde parametreler arası etkileşimlerin etkisi; (a) Sıcaklık (X ₁)-AK (X ₂); (b) Sıcaklık (X ₁)-PK:ATVDK (X ₃); (c) AK (X ₂)-PK:ATVDK (X ₃).....	95
Şekil 41. Bakır liç verimine klorür varlığında aktif karbon ilavesinin etkisi ([H ₂ SO ₄]: 0,5 M, PK:ATVDK 7:1, 5 g/L Cl ⁻ , 60 °C)	96
Şekil 42. Bakır liç kazanımına ferrik varlığında aktif karbon ilavesinin etkisi ([H ₂ SO ₄]: 0,5 M, PK:ATVDK 7:1, 5 g/L Fe ³⁺ , 60 °C).....	97
Şekil 43. ATVDK tane boyutunun bakır liç verime etkisi: ([H ₂ SO ₄]:0,5 M, PK:ATVDK 7:1, 190 dev/dk., 60 °C)	98
Şekil 44. PK tane boyutunun bakır liç verime etkisi: ([H ₂ SO ₄]:0,5 M, PK:ATVDK 7:1, 60 °C)	99

Şekil 45. Ferrik demir konsantrasyonu, sıcaklık ve PK dozajı ikili etkileşimlerinin bakır liçi verimine etkisini gösteren tepki-yüzey grafikleri; (a) Sıcaklık (X'_1)- Fe^{3+} (X'_2); (b) Sıcaklık (X'_1)-PK:ATV DK (X'_3); (c) Fe^{3+} (X'_2)- PK:ATV DK (X'_3) ve (d) PK:ATV DK ve $[Fe^{3+}]$ redoks potansiyeli üzerindeki karşılıklı etkisi	103
Şekil 46. Ferrik ilavesinin Co, Fe ve Zn metal liçi verimlerine etkisi ($[H_2SO_4]$: 0,5 M, PK:ATV DK 7:1, 60 °C).....	104
Şekil 47. HCl sistemde bakır (a) ve diğer metallerin (b) galvanik liçi ($[HCl]$:0,5 M, %1-7 katı oranı (a/h) ATV DK, 60 °C ve 24 saat).....	105
Şekil 48. PK:ATV DK oranının Cu liçi verimi (a) ve Redoks potansiyeline etkisi (b) ($[H_2SO_4]$:0,5 M, %1a/h ATV DK, 80 °C, 600 dev/dk. ve 0,5 L/dk. hava).....	108
Şekil 49. PK:ATV DK oranının demirin liçine etkisi, ($[H_2SO_4]$:0,5 M, %1 ATV DK, $[Hava]$: 0,2 L/dk., 600 dev/dk., 80 °C)	109
Şekil 50. Çalkalamalı flask (a) ve mekanik karıştırılmalı reaktör (b) testlerinde PK dozajının etkisi	110
Şekil 51. Bakır liçi kazanımlarını kontrol eden parametrelerin ikili etkileşimlerinin etkileri: (a) sıcaklık ve $[Hava]$ (ab), (b) sıcaklık ve PK:ATV DK (ac), (c) $[Hava]$ ve PK:ATV DK (bc)	113
Şekil 52. Klorür ilavesinin bakır liçi kazanımında etkisi ($[H_2SO_4]$: 0,5 M, PK:ATV DK 10:1, $[Hava]$: 0,2 L/dk., 80 °C, 2 saat ve 600 dev/dk.)	114
Şekil 53. Bakır liçi verimine/kazanımına oksijen konsantrasyonunun etkisi ($[H_2SO_4]$:0,5 M, PK:ATV DK (7:1), 600 dev/dk., 80 °C)	115
Şekil 54. ATV DK tane boyutunun bakır liçi verime etkisi: ($[H_2SO_4]$: 0,5 M, PK:ATV DK 10:1, 600 dev/dk., 0,2 L/dk $[Hava]$ ve 80 °C)	116
Şekil 55. PK tane boyutunun bakır liçi verime etkisi: ($[H_2SO_4]$:0,5 M, PK:ATV DK 10:1, 600 dev/dk., $[Hava]$: 0,2 L/dk. ve 80 °C)	117
Şekil 56. Bakır liçi verimi ATV DK katı oranının etkisi ($[H_2SO_4]$: 0,5 M, %9-10 PK, 600 dev/dk., 80 °C, 0,2 L/dk. Hava).....	118
Şekil 57. PK'nin galvanik liçi işleminde yeniden kullanımının bakır çözünmesine etkisi (%1 ATV DK, 0,2 L/dk. O_2 , 600 dev/dk. 80 °C)	119
Şekil 58. HCl ve H_2SO_4 ile ATV DK'den bakırın liçi (a) ve ölçülen redoks potansiyel değerleri ($[H_2SO_4/HCl]$: 0,5 M, PK:ATV DK 10:1, $[Hava]$: 0,2 L/dk., 600 dev/dk. ve 80 °C).....	120
Şekil 59. HCl ve H_2SO_4 ile ATV DK'den bakır dışındaki metallerin liçi ($[H_2SO_4/HCl]$: 0,5 M, PK:ATV DK 10:1, $[hava]$: 0,2 L/dk., 600 dev/dk. ve 80 °C).....	121
Şekil 60. Sıcaklık artışının bakır geri kazanımına etkisi ($[H_2SO_4]$:0,5 M, PK:ATV DK 10:1, 0,2 L/dk hava, 2 saat ve 600 dev/dk.).....	122
Şekil 61. (a) Farklı sıcaklıklarda $1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$ ve süre (dk) çizgi ve (b) Arrhenius eğrisi ($\ln K$ ve $1/T$)	123
Şekil 62. Parametrelerin (sıcaklık, asit konsantrasyonu, ve PK:ABİDK dozajı) ikili etkileşimlerinin bakır liçi verimine etkisini gösteren tepki-yüzey grafikleri: (a) Sıcaklık ve $[H_2SO_4]$ (x_1x_2), (b) sıcaklık ve PK:ABİDK oranı (x_1x_3), (c) $[H_2SO_4]$ ve PK:ABİDK dozajı (x_2x_3)	127

Şekil 63. Klorür ilavesinin bakır (a) ve diğer metal (b) liç verimlerine etkisi ([H ₂ SO ₄]:0,5 M, PK:ABİlDK 7:1, 60 °C ve 24 saat)	129
Şekil 64. ABİlDK'den bakır kazanımına AK'nin dozajının etkisi (PK:ABİlDK 7:1 [H ₂ SO ₄]:0,5 M, 24 saat ve 60 °C)	130
Şekil 65. Aktif karbon ilavesinin diğer metal ekstraksiyonuna etkisi ([H ₂ SO ₄]: 0,5 M, PK:ABİlDK oranı 7, 60 °C, 24 saat)	131
Şekil 66. HCl ortamında bakır (a) ve diğer metaller (b) galvanik liçi ([HCl]:0,5 M, %1 (a/h) katı oranı ABİlDK, 60 °C ve 24 saat)	132
Şekil 67. ABİlDK'nin galvanik liçinde bakır liç kazanıma (%) etkisi ikili etkileri sunanan yüzey; (a) sıcaklık ve [O ₂] (x ₁ x ₂), (b) sıcaklık ve PK:ABİlDK (x ₁ x ₃), (c) [O ₂] ve PK:ABİlDK (x ₂ x ₃)	135
Şekil 68. Pirit ilavesinin diğer metallerin liç verimi üzerindeki etkisi ([H ₂ SO ₄]:0,5 M, %1 a/h ABİlDK, [O ₂]: 0,2 L/dk., 600 dev/dk. ve 80 °C)	136
Şekil 69. PK:ABİlDK oranının Cu çözünmesi etkisi ([H ₂ SO ₄]: 0,5 M, %1 a/h ABİlDK, [O ₂]: 0,5 L/dk., 80 °C, 600 dev/dk.)	137
Şekil 70. Farklı PK:ABİlDK oranlarında elde edilen liç kalıntılarının mikroskopik (SEM) görüntüleri	139
Şekil 71. Klorür ilavesinin bakır liç verimine (a) ve diğer metalleri kazanımına (b) etkisi ([H ₂ SO ₄]: 0,5 M, PK:ABİlDK 10:1, [O ₂]: 0,2 L/dk., 600 dev/dk. ve 80 °C)	141
Şekil 72. Klorür ilaveli liç testlerinden elde edilen kalıntıların mikroskopik (SEM) görüntüleri ([H ₂ SO ₄]: 0,5 M, PK:ABİlDK 10:1, 10 g/L Cl ⁻ , [O ₂]: 0,2 L/dk., 600 dev/dk. ve 80 °C)	142
Şekil 73. Aktif karbon dozajının bakır (a) ve diğer metallerin (b) liç verimine etkisi ([H ₂ SO ₄]: 0,5 M, PK:ABİlDK oran: 10:1, [O ₂]: 0,2 L/dk., 600 dev/dk. ve 80 °C)	143
Şekil 74. ABİlDK AK varlığında liç kalıntısını mikroskopik analizi görüntüleri ([H ₂ SO ₄]: 0,5 M, PK:ABİlDK oran: 10:1, 6,7 g/L AK, [O ₂]: 0,2 L/dk., 600 dev/dk. ve 80 °C)	144
Şekil 75. ABİlDK çözünmesinde bakır liç verimi katı oranının etkisi: ([H ₂ SO ₄]: 0,5 M, %9-10 PK, 600 dev/dk., 80 °C ve 0,2 L/dk. O ₂)	145
Şekil 76. Ferrik konsantrasyonun bakır liç kazanımına (a) ve diğer metallerin çözünmesi (b) etkisi ([H ₂ SO ₄]: 0,5 M, PK:ABİlDK oran: 10:1, [O ₂]: 0,2 L/dk., 600 dev/dk. ve 80 °C)	146
Şekil 77. Fe ³⁺ ortamında yapılan testlerde elde edilen liç kalıntısının mikroskopik görüntüleri ([H ₂ SO ₄]: 0,5 M, PK:ABİlDK oran: 10:1, 10 g/L Fe ³⁺ , [O ₂]: 0,2 L/dk., 600 dev/dk. ve 80 °C)	147
Şekil 78. ABİlDK tane boyutunun bakır liç kazanıma etkisi ([H ₂ SO ₄]:0,5 M, PK:ABİlDK 10:1, 600 dev/dk. [O ₂]: 0,2 L/dk. ve 80 °C)	148
Şekil 79. Bakır liç verimi asit başlangıç konsantrasyonu etkisi (PK:ABİlDK oran: 10:1, [O ₂]: 0,2 L/dk., 600 dev/dk., 80 °C)	149
Şekil 80. PK'nin galvanik liç işleminde yeniden kullanımının bakır çözünmesine etkisi (%1 ABİlDK, 0,2 L/dk.O ₂ , 600 dev/dk. 80 °C)	150

Şekil 81. Hava, oksijen ve hidrojen peroksitin bakır liç verimine etkisi ([H ₂ SO ₄]: 0,5 M, %1 a/h ABİDK, Hava/[O ₂]: 0,2 L/dk., 80 °C, [H ₂ O ₂]: 0,4 M, 600 dev/dk.).....	151
Şekil 82. Asit tipinin bakır liç verimine ve redoks potansiyeline etkisi ([H ₂ SO ₄ /HCl]: 0,5 M, PK:ABİDK oranı: 10:1, [O ₂]: 0,2 L/dk., 600 dev/dk. ve 80 °C)	152
Şekil 83. Asit tipi diğer metaller liç verim etkisi ([HCl/H ₂ SO ₄]: 0,5 M, PK:ABİDK oran: 10:1, [O ₂]: 0,2 L/dk., 600 dev/dk. ve 80 °C)	152
Şekil 84. Düşük tarama hızında (10 mV/s) farklı asit konsantrasyonlarında Py varlığında ve yokluğunda döngüsel voltameteri sonuçları a) [H ₂ SO ₄]: 0,1 M; b) [H ₂ SO ₄]: 0,25 M; c) [H ₂ SO ₄]: 0,5 M)	154
Şekil 85. Yüksek tarama hızında (50 mV/s) farklı asit konsantrasyonlarında Py varlığında ve yokluğunda döngüsel voltameteri sonuçları (Tarama hızı: 50 mV/s; a) [H ₂ SO ₄]: 0,1 M; b) [H ₂ SO ₄]: 0,25 M; c) [H ₂ SO ₄]: 0,5 M)	156
Şekil 86. Düşük tarama hızında (0,5 mV/s) farklı asit konsantrasyonlarında bakır çözünmesinde Py galvanik etkisini gösteren potansiyodinamik polarizasyon testleri	158
Şekil 87. Yüksek tarama hızında (1 mV/s) farklı asit konsantrasyonlarında bakır çözünmesinde Py galvanik etkisini gösteren potansiyodinamik polarizasyon testleri	159
Şekil 88. Pirit dozajının etkisini gösteren voltametri testleri sonuçları a) 0,1 M H ₂ SO ₄ , Py:Cu 0:1, 10 mV/s tarma hızı b) 0,1 M H ₂ SO ₄ , Py:Cu 0:1, 50 mV/s tarma hızı.....	161
Şekil 89. Cu/Py dozajının tarama hızına göre bakır çözünmesi üzerindeki etkisi (0,25 M H ₂ SO ₄ , Py:Cu 3:1/1:3)	162
Şekil 90. 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı Py:Cu dozajlarında gerçekleştirilen voltametri test sonuçları (a) 10 mV/s ve b) 50 mV/s tarama hızında).....	163
Şekil 91. Düşük tarama hızında (0,5 mV/s) asit konsantrasyonuna bağlı olarak Cu/Py oranının etkisini gösteren potansiyodinamik polarizasyon eğrileri a) 0,1 M [H ₂ SO ₄], b) 0,25 M [H ₂ SO ₄], c) 0,5 M [H ₂ SO ₄]	165
Şekil 92. Yüksek tarama hızında (1 mV/s) asit konsantrasyonuna bağlı olarak Cu/Py oranının etkisini gösteren potansiyodinamik polarizasyon eğrileri a) 0,1 M [H ₂ SO ₄], b) 0,25 M [H ₂ SO ₄], c) 0,5 M [H ₂ SO ₄].	166
Şekil 93. 0,1 M sülfürik asit çözeltisinde 10 mV/s tarama hızında klorür ilavesinin (5-10 g/L Cl ⁻) bakır-pirit kombine elektrotun (Py:Cu 1:3) dönüşümlü voltametri test sonuçları	167
Şekil 94. Klorür ortamında Cu/Py dozajının etkisini gösteren döngüsel voltametri sonuçları ([H ₂ SO ₄]: 0,1 M, 5 g/L Cl ⁻ , tarama hızı 10 mV/s).....	168
Şekil 95. Klorür ilavesinin etkisini gösteren potansiyodinamik polarizasyon test sonuçları (0,1 M [H ₂ SO ₄], Py:Cu 1:3, tarama hızı 1 mV/s)	169
Şekil 96. Sabit klorür konsantrasyonunda (5 g/L) Py:Cu dozajının etkisini gösteren potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (0,1 M [H ₂ SO ₄], tarama hızı 1 mV/s)	170
Şekil 97. Bakırın doğrusal polarizasyon eğrileri a) Py dozajının etkisi (0,1 M [H ₂ SO ₄], tarama hızı 1 mV/s ve ±25 mV Ag/AgCl); b) Py dozajının bakırın	

çözünmesinde etkisi (0,1 M [H ₂ SO ₄], Cu/Py 1-3/1, tarama hızı 1 mV/s ve ±25 mV Ag/AgCl).....	171
---	-----



TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Elektrikli ve elektronik eşyalar ve kullanım ömürleri (EEA, 2011)	2
Tablo 2. 2019 yılında kıta bazında AEEE üretimini ve toplama oranı (Forti vd., 2020)	3
Tablo 3. EEE'de kullanımı kısıtlı maddelerin izin verilen sınırları (EU, 2011)	5
Tablo 4 . AEEE'deki çevreye ve sağlığa zararlı bileşenler (Cui ve Roven, 2011; Kiddee vd., 2013).....	9
Tablo 5. Çeşitli EEE'lerden elde edilen atık baskılı devre kartlarının (ABDK) metal ve değerli metal içeriği (Deveci vd., 2010; Yazıcı vd., 2010; Francesco ve Birloaga, 2018).....	12
Tablo 6. 2019 yılında üretilen AEEE'nin seçilen metaller dikkate alınarak ekonomik değeri ve bu metallerin ekonomik değere katkıları (Forti vd., 2020).....	12
Tablo 7. Cep telefonlarında ve cevherlerinde bulunan metaller (Electronics Take back Coalition, 2014; Kumar vd, 2017).....	13
Tablo 8. EEE metal talebi ve birincil metal üretimdeki CO ₂ salınımları (UNEP, 2013)....	14
Tablo 9. AEEE'lerin geri kazanımı için kullanılan fiziksel ayırma yöntemleri (Cui ve Forssberg, 2003; Yazıcı ve Deveci, 2009; Sethurajan vd., 2019; Ambaye vd., 2020).....	17
Tablo 10. E-atıklarda bulunan metal ve plastiklerin fiziksel özellikleri ve metal geri kazanımı için potansiyel fiziksel ayırma yöntemleri (Yazıcı ve Deveci, 2009; Tuncuk vd., 2012).....	18
Tablo 11. E-atıklardan uygulanabilecek metal geri kazanım yöntemleri karşılaştırması (Yazıcı, 2012; Zhang vd., 2000)	23
Tablo 12. Endüstriyel ölçekte e-atıklardan metallerin geri kazanımı gerçekleştirilen tesisler (Van Yken, vd., 2021; Khaliq vd., 2014; Kaya, 2019)	26
Tablo 13. AEEE'lerin üzerine yapılan çalışmalar (Saha vd., 2021'den uyarlanmıştır)	29
Tablo 14. AEEE türlerinden farklı ortamlarda metallerin liç ile geri kazanım çalışmaları (Tuncuk vd., 2012; Cui ve Anderson, 2016; Van Yken vd., 2020)	33
Tablo 15. Biyohidrometalurjik yöntemlerle ABDK'den metallerin geri kazanımı üzerine yapılan çalışmalar (Tuncuk vd., 2012; Van Yken vd., 2020; Erust vd., 2020)...	35
Tablo 16. Küçülen çekirdek modeli (SCM) denklemleri (Levenspiel, 1999; Dickinson ve Heal, 1999)	37
Tablo 17. Sülfür minerallerinin kararlılık potansiyeli (rest potential) (vs SHE).....	38
Tablo 18. Galvanik etkileşimler ile gerçekleştirilen çalışmalar	41
Tablo 19. Sülfürlü mineraller ve diğer metal ya da malzemelerin karakterizasyonunda kullanılan elektrokimyasal yöntemleri.....	52
Tablo 20. Döngüsel voltametri Pt disk sonuçları (10 mM CuSO ₄ + 0,2 M NaSO ₄)	54
Tablo 21. Deneysel çalışmalarda kullanılan e-atık (ATVDK ve ABİDK) ve pirit konsantresi (PK) numunelerinin kimyasal bileşimi.....	62

Tablo 22. Elektrokimyasal testlerde kullanılan grafitin genel özellikleri	68
Tablo 23. Aktif karbon genel özellikleri ve spesifikasyonları.....	69
Tablo 24. Deneylerde kullanılan reaktiflerin, gazların ve katı maddelerin kullanım amaçları ve özellikleri	69
Tablo 25. Box-Behnken yöntemiyle oluşturulan tasarım parametrelerinin seviyeleri ve kodları (seri başına)	73
Tablo 26. Liç deneysel tasarım koşulları matrisi.....	74
Tablo 27. Sıcaklık, asit konsantrasyonu ve PK:ABİDK oranının etkilerinin araştırıldığı liç testlerinde deneysel parametrelerin kodlamaları ve seviyeleri	75
Tablo 28. Sıcaklık, asit konsantrasyonu ve PK:ABİDK oranının etkilerinin araştırıldığı liç testlerinde tasarım deneyleri ve koşulları.....	75
Tablo 29. Sıcaklık, hava/oksijen ve PK:e-atık oranının etkilerinin araştırıldığı liç testlerinde deneysel parametrelerin gerçek ve kodlu seviyeleri	76
Tablo 30. Sıcaklık, asit konsantrasyonu ve PK:e-atık oranının etkilerinin araştırıldığı Merkezi Bileşik Tasarım yöntemine göre planlanmış deneyler ve koşulları	76
Tablo 31. Deneysel çalışmalarda etkileri incelenen parametreler, seviyeleri ve deneysel koşullar.....	78
Tablo 32. Elektrokimyasal ölçümlerinde incelenen parametre	82
Tablo 33. Ön liç testleri ile belirlenen çalkalamalı flask liç testleri için standart koşullar .	83
Tablo 34. H ₂ SO ₄ -NaCl-FeS ₂ liç sisteminde ATVDK bakır kazanımlarının sonuçları.....	86
Tablo 35. Klorür ortamındaki varyans analizi (ANOVA) ile bakır çözünmesi geri kazanım (% , 24. saat) sonuçlarının değerlendirilmesi.....	87
Tablo 36. Box-Behnken yöntemi ile tasarlanan deneylerde aktif karbon eklentisinin farklı sıcaklık ve pirit dozajlarında e-atıklardan bakırın liçine etkisi.....	92
Tablo 37. Aktif karbon varlığında bakır liçi için ANOVA sonuçları tablosu (24. saat)	93
Tablo 38. Box Behnken tasarımında Fe ³⁺ varlığında ATVDK'den Cu liçi sonuçları ve redoks potansiyelleri.....	100
Tablo 39. Box-Behnken tasarım deneylerinden elde edilen verilerin ANOVA yöntemi ile istatistiksel analizi (8. saat)	101
Tablo 40. Karıştırmalı liç testleri Ön liç testleri ile belirlenen karıştırmalı liç testleri için standart koşullar	106
Tablo 41. CCD yöntemiyle tasarlanan reaktör liçi koşulları ve elde edilen sonuçlar (%1 a/h ATVDK, d ₈₀ = 500 µm, 0,5 M H ₂ SO ₄).....	111
Tablo 42. ATVDK çözünmesinin (120 dk.) bakır liç verimine (%) istatistiksel analizi değerlendirilmesi (ANOVA)	112
Tablo 43. Sıcaklık liç verileri kullanılarak SMC'nin korelasyon değerlerinin sonuçları ..	123
Tablo 44. BBD testlerinde elde edilen Cu liç verimleri	124
Tablo 45. Bakır liç verilerinin (24. saat) istatistiksel analiz sonuçları	125

Tablo 46. PK: ABilDK oranı diğer metal liç verimi etkisi.....	128
Tablo 47. CCD ile tasarlanan testlerden elde edilen bakır liç kazanım sonuçları	133
Tablo 48. ANOVA'ya göre liç süresine önemli parametreler	134
Tablo 49. Farklı elektrotlar ve çalışma koşullarında doğrusal polarizasyon test sonuçları	171



SEMBOLLER DİZİNİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
ABDK	: Atık Baskılı Devre Kartı
ABİDK	: Atık Bilgisayar baskılı Devre Kartlarının
AEEE	: Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyalar
AK	: Aktif Karbonu
ATVDK	: Atık TV baskılı Devre Kartlarının
CV	: Döngüsel Voltametri
E_{corr}	: Korozyon Potansiyeli
EDS	: Enerji Saçınımlı X-ışınları Spektrometresi
EEE	: Elektrikli ve Elektronik Eşyalar
i_{corr}	: Korozyon Akımı
LP	: Doğrusal Polarizasyon
MBT	: Merkezi Bileşik Tasarım
PK	: Pirit konsantresi
PyC	: Pyrite Concentrate
Rp	: Polarizasyon Direnci
SEM	: Tarayıcı Elektron Mikroskobu

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Günlük hayatımızın vazgeçilmezi olan elektrikli ve elektronik eşyalar (EEE) gelir düzeyi ne olursa olsun herkesin ihtiyacını karşılamaktadır. Yaşamımızı kolaylaştırmak amacıyla kullanılan cihazlar arasında bilgisayarlar, cep telefonları, televizyonlar ve diğer gereçler yer almaktadır. Atık elektrikli ve elektronik eşyalar (AEEE), kullanım ömrü bitmiş elektrikli ve elektronik eşyalar (televizyon, radyo, bilgisayar, yazıcı, çamaşır makinesi, buzdolabı vb.) olarak tanımlanmaktadır. Dünya çapında üretilen e-atık miktarı yılda %3 ila 5 artışla ve 2021 yılında 52 milyon tona (6,8 kg/kişi başına) ulaşmıştır (Baldé vd., 2017; Hazra vd., 2019).

Düşük maliyetli olması nedeniyle tüketimleri önemli ölçüde artırmış ve bazı ürünlerin kullanım giderek daha kısa hale getirmiştir. 2019'da satılan cep telefon sayısı 2012 yılına göre yıllık %3 artarak 1,52 milyar adet olmuştur. Bu, dünya toplam nüfusunun %19'undan fazlası akıllı bir cihaza sahip olduğu anlamına gelmektedir. 2013'ten 2020'ye kadar küresel akıllı telefon satışından elde edilen gelir 409,1 milyar ABD doları olmuştur (Statista, 2020). Aynı şekilde, 5G cep telefonu satışlarının 2020 yılında toplam 221 milyon adet olacağı ve bunun 2021 yılında iki katına çıkacağı öngörülmüştür (489 milyon adet) (Gartner Inc., 2020). Küresel bilgisayar satışlarının 2019 yılının dördüncü çeyreğinde 70,6 milyon adet olduğu ve bu rakam 2018 yılının aynı dönemine göre %2,3 artmış olduğu bilinmektedir. 2019 yılında bilgisayar satışları 261 milyon adedi aşarak 2018 yılına göre %0,6 büyüme göstermiştir (Gartner Inc., 2020). Teknolojinin hızla gelişmesiyle birlikte insanların kullandığı bu cihazların kullanım ömürlerinin kısa olması atık miktarının artmasına neden olmuştur. Ayrıca yeni modeller çıktıkça gerekli güncellemeler için uyumsuz olan eski modeller insanların güncel ihtiyaçlarını karşılayamadığı için “modası geçmiş” kategorisinde, atık konumuna gelmektedir. Elektrik ve elektronik sektöründeki şirketler tarafından teknolojik olarak yeni ürünlerin (donanım) ve yazılımların (yazılım) piyasaya sürülmesiyle, artık belirli bir kullanım süresinden sonra eski sürümleri geçersiz ve etkin olarak kullanılamaz hale gelmiştir (Cooper, 2016).

Dört farklı EEE ürün grubunun (akıllı telefon, televizyon, çamaşır makinesi ve elektrikli süpürge) kullanım ömürleri üzerine Avrupa Çevre Ajansı (European Environment Agency) tarafından karşılaştırmalı bir araştırma yapılmıştır. Tablo 1, tasarımda öngörülen ve kullanım için arzu edilen ömürlerin, gerçek ömürden ortalama olarak en az 2 ila 3 yıl daha

kısa olduğunu göstermektedir. Birleşmiş Milletler Çevre Programında (UNEP), 2020 yılına kadar cep telefonu atıkların on sekiz kat, bilgisayar atıkların yaklaşık beş kat ve televizyon atıklarının ise iki kat artacağını tahmin edilmiştir (Leug, 2019).

Tablo 1. Elektrikli ve elektronik eşyalar ve kullanım ömürleri (EEA, 2011)

Elektrik- Elektronik Eşyalar	Ömürleri (yıl)		
	Fonksiyonel	İstenilen	Gerçek
Akıllı telefon	2	5,2	1,8
Televizyon	25	11	7,3
Çamaşır makinesi	10	12,7	8,3
Elektrikli süpürge	10	10,3	8

1.2. Küresel ve Bölgesel AEEE Üretimi

Dünyada, EEE tüketimi ve kullanımı en çok gelişmiş ülkelerde yaygındır; ancak, gelişmekte olan ülkelerde de EEE tüketim ve kullanımında hızlı bir büyüme vardır (Baldé vd., 2015). Buna bağlı olarak, her yıl açığa çıkan AEEE miktarında önemli oranda bir artış olduğu gözlenmekte ve AEEE, şu anda dünyanın en hızlı büyüyen atığı konumundadır. Gelişmiş ülkelerde ağırlık bazında yıllık %1 ila %5 büyüme oranları bulunmaktadır ve gelişmekte olan ülkelerde ise tipik olarak %10 ila %25 arasında değişmektedir (Baldé vd., 2017).

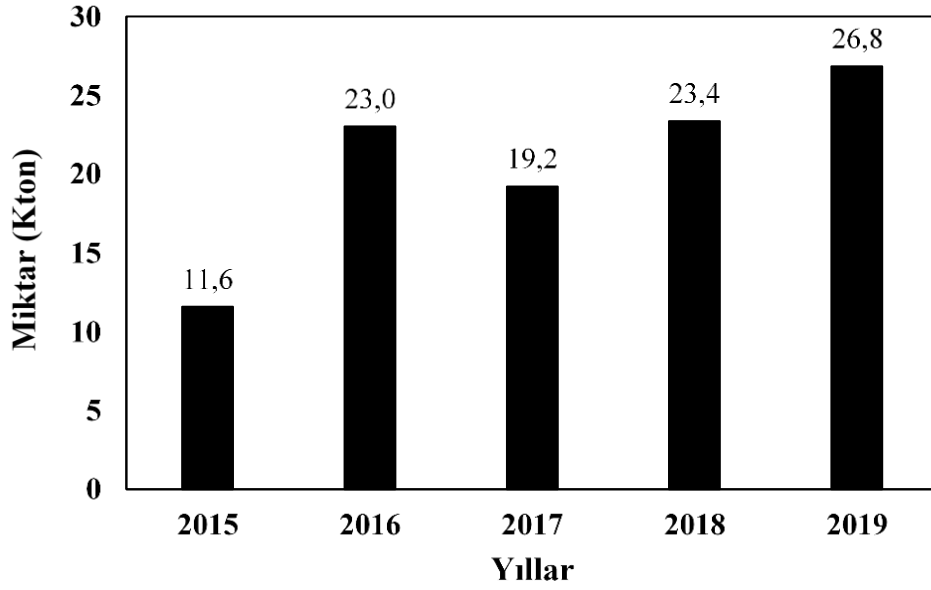
Birleşmiş Milletler Komisyonu tarafından hazırlanan bir raporda, 2050 yılında e-atık miktarının 120 milyon tona ulaşması tahmin edilmektedir. E-atık küresel izleme 2020 raporuna göre, geçen yıl dünyada üretilen elektronik atık miktarının yaklaşık olarak 53,6 milyon ton'a ulaştığı ve bu atıkların sadece %17,4'sinin geri dönüştürüldüğü tespit edilmiştir (Forti vd., 2020). 2019 yılında kıtalara göre AEEE'nin üretimi Tablo 2'de sunulmaktadır.

Tablo 2. 2019 yılında kıta bazında AEEE üretimini ve toplama oranı (Forti vd., 2020)

Gösterge	Afrika	Amerika	Asya	Avrupa	Okyanusya
Analiz edilen ülkeler	49	34	46	39	12
Bölgedeki nüfus (milyon)	1152	984	4445	740	42
Üretilen Atık (Mt)	2,9	13,1	24,9	12	0,7
Üretilen Atık (kg/kişi)	2,5	13,3	5,6	16,2	16,1
Toplanıp geri dönüştürülmek üzere belgelenmiş (Mt)	0,03	1,2	2,9	5,1	0,06
Toplam oranı (%)	0,9	9,4	11,7	42,5	8,8

İstatistiksel verilere göre Asya, kişi başına 5,6 kg üretim ile en yüksek AEEE üretimine (~ 25 milyon ton) ve %11,7 ile en yüksek geri dönüşüm oranına sahiptir. Kişi başına en yüksek elektronik atık üretimine (16,2 kg/kişi) ve en yüksek geri dönüşüme (%42,5) sahip kıta Avrupa kıtasıdır. Amerika ise 13,1 milyon ton AEEE üretimi ve %9,4 geri dönüşüm oranı ile sırasıyla ikinci ve üçüncü sıralarda yer almaktadır. Afrika ve Okyanusya sırasıyla ~3 ve 0,7 milyon tonla en düşük miktarda AEEE açığa çıkan kıtalardır. Okyanusya, Avrupa gibi AEEE'nin kişi başına en fazla atık üretimine (16,1 kg/kişi) ve ~%9 geri dönüşüm oranına sahipken, bu rakamlar Afrika kıtasında 2,5 kg/kişi ve %1'in altında kaydedilmiştir (Forti vd., 2020). 2019'daki kişi ve ülke başına AEEE ortalama miktarı 7,3 kg olup Norveç, Birleşik Krallık ve İsviçre 23-26 kg/kişi ile en büyük AEEE üreticileri olarak sınıflandırılmaktadır (Forti vd., 2020).

Türkiye, e-atık üretimi açısından önemli bir paya sahiptir. 2015'ten 2019 yılına kadar AEEE toplama miktarları Şekil 1'de sunulmuştur (ÇŞB, 2017; 2019). Bu veriler, 2015 yılından itibaren Türkiye'de toplanan e-atık miktarının arttığı ve 2019 yılında 26 833 ton'a ulaştığı göstermektedir. Buna göre, 4 yılda toplanan atık miktarı 2,5 kat artmıştır.



Şekil 1. Türkiye'nin AEEE toplama miktarları (ÇŞB, 2017; 2019)

2016 yılında Avrupa Komisyonu tarafından hazırlanan bir rapora göre, Türkiye'de üretilen toplam e-atık miktarı 2014 yılında 542 bin ton olarak tespit edilmiştir (EC, 2014). Diğer taraftan 2017 yılında Küresel E-atık İzleme (Global E-waste Monitor) raporuna göre, Türkiye'de üretilen toplam e-atık miktarının 623 bin ton olduğu görülmekte ve 2024 yılına kadar 672 bin tona ulaşacağı tahmin edilmektedir. Türkiye'nin ürettiği bu e-atık miktarına rağmen, sadece %6'sı toplanıp geri dönüştürülmektedir (Baldé vd., 2017). 2020 yılında Türkiye'nin e-atık işleme kapasitesine sahip lisanslı 132 tesisi bulunmaktadır. Bu tesislerden 102'si lisanslı ve 30'u da Geçici Faaliyet Belgesi (GFB) ile faaliyet göstermektedir. Ankara, İstanbul ve Kocaeli, en fazla tesisleşmenin gerçekleştiği şehirlerdir (ÇŞB, 2020). Türkiye'de üretilen AEEE'nin çoğu yerel ölçekte ekonomik olarak geri dönüştürülememektedir. Başta Almanya, Fransa ve Belçika olmak üzere farklı ülkelere ihraç edilmektedir.

1.3. AEEE'nin Yasal Düzenlemeleri

AEEE heterojen bir yapıya sahiptir ve esas olarak plastik, metal, nadir toprak elementleri ve seramik malzemelerden oluşmaktadır (Widmer vd., 2005). Ayrıca insan sağlığına ve çevreye zararlı bileşenler de içermektedir. Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) kapsamında, elektronik atıklar da dâhil olmak üzere tehlikeli atıkların azaltılması, gelişmiş ülkelere diğer ülkelere sevkiyatının yasaklanması ve atıkların bulundukları yerde geri dönüşümünün/kazanımının sağlanması için Basel Sözleşmesi (Basel Convention)

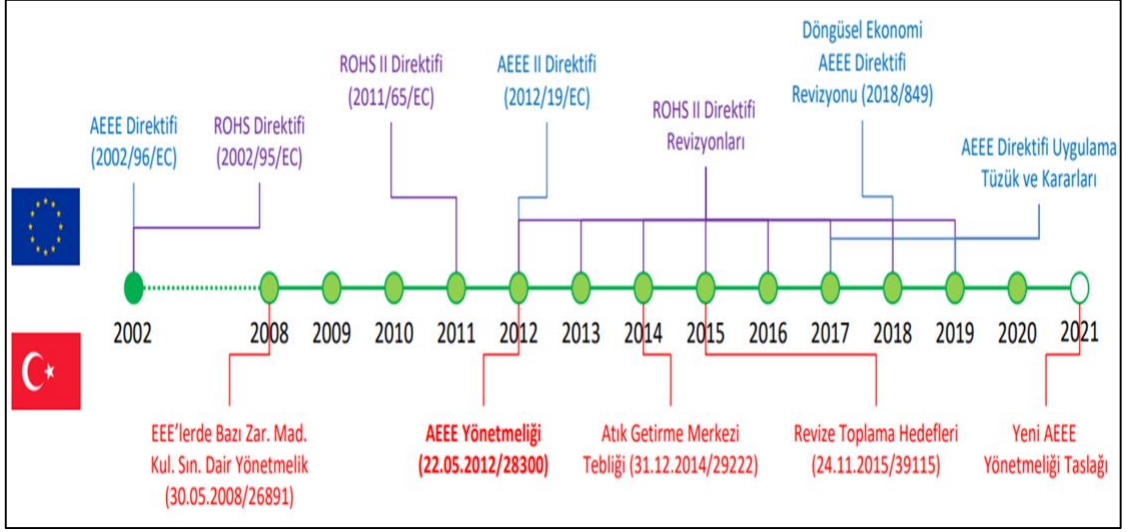
olarak bilinen bir anlaşma 1989 yılında imzalanmıştır. Bu sözleşme, 53 ülke tarafından imzalanmış ve 189 ülke tarafından da onaylanmıştır (Basel Convention, 2021). Ekonomik ömrünü tamamlamış EEE miktarının hızlı artışı dikkate alınarak, dünyanın birçok ülkesinde e-atık yönetiminin katı politikalar geliştirilmekte ve yasal düzenlemeler yapılmaktadır. 2017'den 2020'ye kadar 193 ülkede AEEE yönetimine ilişkin küresel çevre düzenlemelerine sahip ülke sayısı %5 artışla 67'den 78'e yükselmiştir. Diğer ülkelerde mevzuat ile ilgili gelişmeler yavaş ilerlemektedir (ITU, 2020). 2018'de düzenlenen bir konferansta Uluslararası Telekomünikasyon Birliği (International Telecommunication Union) tarafından, küresel e-atık geri dönüşüm oranı 2023 yılına kadar %30'a ve AEEE mevzuatı uygulanan ülkelerde de %50'ye çıkarılması hedeflenmiştir (ITU, 2020).

AEEE ile ilgili ilk mevzuatlardan birisi, RoHS olarak bilinen Avrupa Birliği yönergesidir. Bu kapsamda, yeni EEE üretimi çevreye ve insan sağlığına zararlı ve tehlikeli maddelerin (Pb, Cd, Cr, Hg ve bromlu alev geciktirici) kullanımı sınırlandırılmış ve oranlarının, bir malzemede ağırlıkça en fazla %0,1 (kadmiyum için en fazla %0,01) olması hedeflenmiştir (Tablo 3).

Tablo 3. EEE'de kullanımı kısıtlı maddelerin izin verilen sınırları (EU, 2011)

Madde	Kısıtlı madde limitleri oranı (%)
Civa (Hg)	0,1
Kadmiyum (Cd)	0,01
Krom (VI)	0,1
Kurşun (Pb)	0,1
Polibrominli bifenil (PBB)	0,1
Polibrominli difenil eter (PBDE)	0,1

Zaman içinde RoHs yönetmeliğinde değişiklik ve düzeltmeler yapılmış (Şekil 2) ve bu girişimden yararlanarak Japonya, Türkiye, Çin vb. birçok ülke kendi mevzuatlarını oluşturmuştur. AB üyesi ülkeler EEE üretimi, e-atıkların toplanması ve geri dönüşümü ile ilgili büyük hedefler koymuştur. Buna göre, 2019 yılından itibaren piyasaya sürülen EEE'nin %65'i veya üretilen AEEE'nin %85'i toplanmıştır (Eurostat, 2020; Baldé vd., 2020).



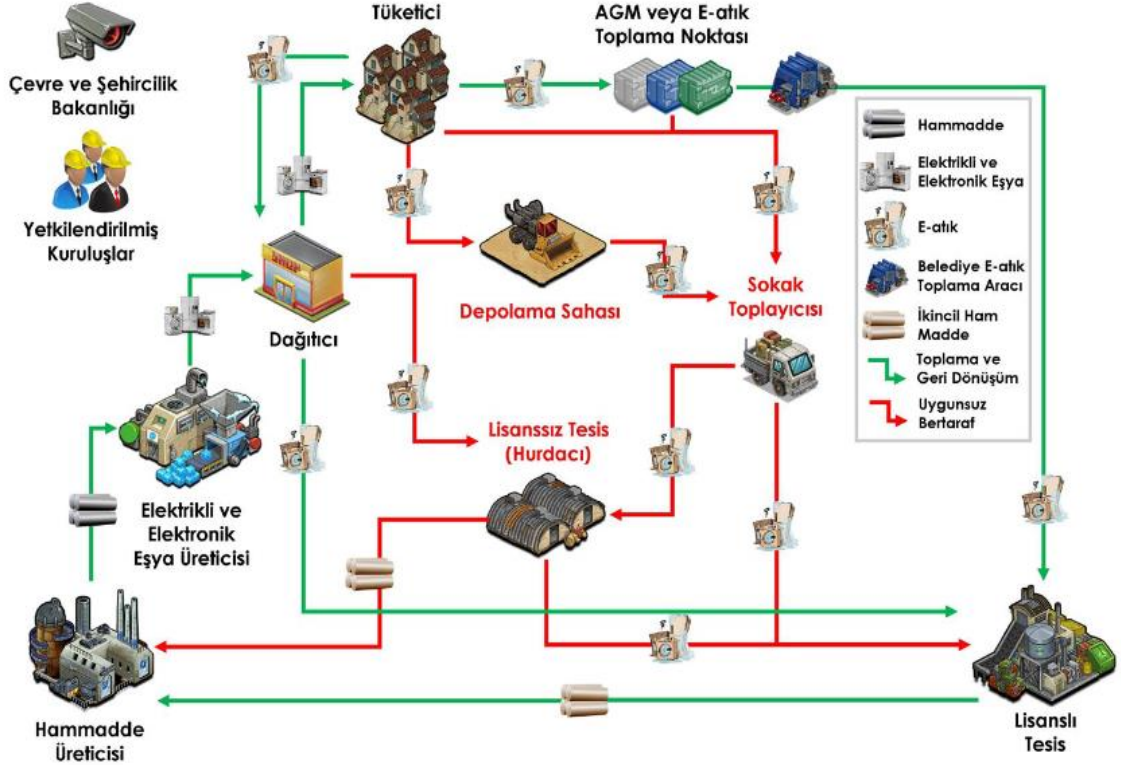
Şekil 2. AB AEEE ve RoHS direktiflerinin ve Türkiye'nin ulusal mevzuatının gelişimi (URL-1, 2020)

Çin, AEEE üretiminde ve gayri resmi olarak geri dönüşümünde dünyada lider konumdadır. 2004 yılında, çevreyi ve insan sağlığını korumak için AEEE'nin uygun şekilde geri dönüştürülmesi için Çin'de girişimler başlamıştır. 2019 yılında Çin Ekoloji ve Çevre Bakanlığı tarafından AEEE resmi geri dönüşüm sektörü, e-atık işleme kapasitesi açısından önemli bir büyüme göstermiş, AEEE'nin gerçek toplama ve geri dönüşüm oranı %40'a (54 EEE ürününde sadece 5 EEE ürününü ifade eder) ulaşmıştır. Son yıllarda üretilen e-atığın %18'inin toplandığı ve geri dönüştürüldüğü belgelenmiştir (Ghimire ve Ariya, 2020). Çin'in yeni çevre yasasının daha sıkı denetime olanak sağlamasıyla, kayıt dışı geri dönüşüm önemli ölçüde azalmıştır (Zeng vd., 2017). Artık yeni EEE üretiminde hammaddelerin %20'sinin geri dönüştürülmüş malzemeden elde edilmesi ve 2025 yılına kadar da e-atıkların %50'sinin geri dönüştürülmesi hedeflenmiştir (WEF, 2019).

Japonya'da da, AEEE ile ilgili yasal düzenlemeler açısından büyük ilerlemeler sağlanmıştır. "Üretici Sorumluluğunu Genişletme" ("Extended Producer Responsibility (EPR)") ilkesi ve eskisini getir sistemi (Take-back System) ile Japonya, e-atıkların yönetiminde başarılı olan ilk ülkelerden biri olmuştur. Japonya'da üretilen yıllık AEEE'nin %75'inin geri dönüştürülmesi hedeflenmiştir (Forti vd., 2019).

2012 yılında Türkiye, AEEE ve RoHS direktiflerini uyumlaştırarak ilk "Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyaların Kontrolü Yönetmeliği (AEEE)" başlıklı ulusal yönetmeliğini yayınlamıştır (URL-1, 2020). Bu yönetmelik ile belirlenen AEEE toplama, yeniden kullanım ve geri dönüşüm/kazanım hedefleri için önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. 2017 yılında

Türkiye'de toplanan AEEE miktarı 19 bin ton olarak gerçekleşmiştir. Buna göre, açığa çıkan atıkların sadece %3'ü geri dönüşüme tabi tutulmuştur. Türkiye'de ve dünyada AEEE yönetiminde kayıt dışı oranının çok yüksek olduğu bilinmektedir. Mevzuatın öngördüğü ve uygulamadaki AEEE yönetimi Şekil 3'te sunulmuştur.

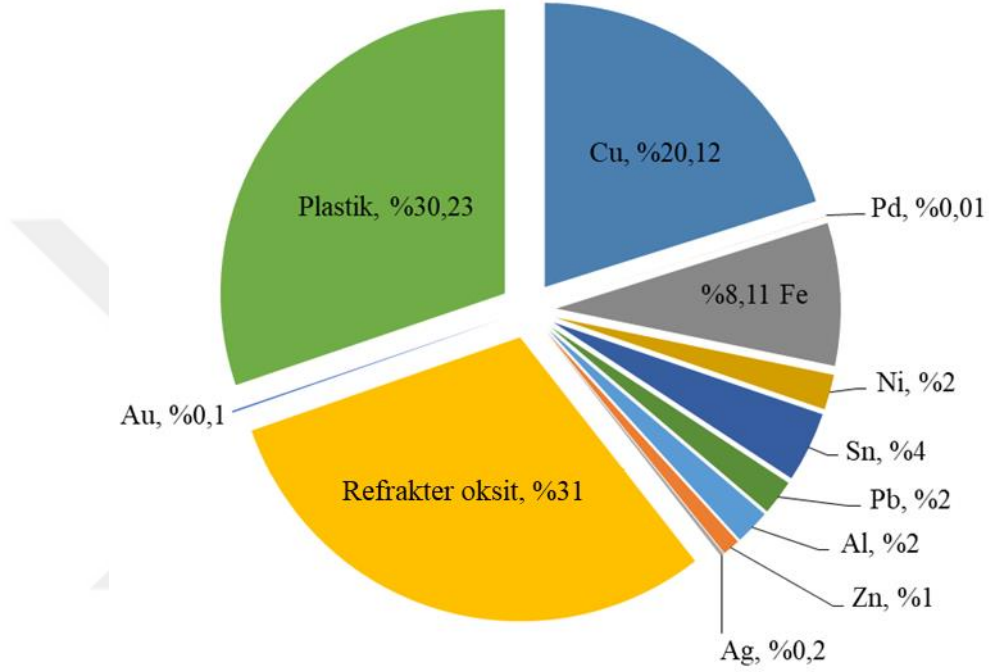


Şekil 3. AEEE'nin ilgili yönetmelik kapsamında öngörülen yönetimi ve yönetmeliğe uygun olmayan mevcut uygulama (URL-2, 2021)

1.4. AEEE Bileşimi

AEEE, devlet ve özel sektör kuruluşları, araştırma/geliştirme kuruluşları, imalatçı firmalar ve evsel olmak üzere çeşitli kaynaklardan ortaya çıkmaktadır. AEEE toplam üretiminin yaklaşık olarak %70'i kamu ve özel sektör tarafından oluşturulmaktadır (Agarwal vd., 2003; Kaya, 2016; Ari, 2016). AEEE, çeşitli organik ve inorganik maddelerden oluşturmaktadır. Bunun yanında çoğu çalışmada AEEE bileşimi demir, demirle alaşım yapan metaller (demir metalleri), demir dışı (temel, değerli, hafif vd.) metaller, cam, plastikler ve diğerleri olmak üzere beş malzeme kategorisinde incelenmiştir (Ongondo vd., 2011; Jaibee vd., 2015; Işıldar, 2016).

Genel olarak Şekil 4'te AEEE'lerin ana bileşenlerinin yaklaşık olarak %31'i refrakter malzemeler, %30'u plastik, %20'i bakır, %8'i demir ve ~%11'i diğer metallerden (Au, Ag, Pd, Sn, Zn, Al) oluşmaktadır (Jaibee vd., 2015; Charitopoulou vd., 2020). Buna ek olarak, nadir toprak elementleri de EEE üretiminde kullanılmakta ve dolayısıyla da AEEE bileşiminde bulunmaktadır (Stevens ve Goosey, 2008; Sahan vd., 2019).



Şekil 4. E-atık malzeme bileşimi (Charitopoulou vd., 2020)

1.5. AEEE ve Potansiyel Çevresel Etkileri

E-atıkların önemli bir parçası olan baskılı devre kartları, temel ve değerli metallerin yanı sıra zararlı maddeler de içermektedir (Baldé vd., 2018). AEEE, heterojen bir yapıya sahiptir. Çevreye zararlı tehlikeli bileşenler içermesi nedeniyle AEEE'nin, uygun şekilde yönetilmesi gerekir; aksi takdirde AEEE, önemli çevre ve sağlık sorunlarına neden olabilir. E-atıkların içerdikleri zararlı maddeler Tablo 4'te sunulmuştur.

Tablo 4 . AEEE'deki çevreye ve sağlığa zararlı bileşenler (Cui ve Roven, 2011; Kiddee vd., 2013)

Zararlı Organik maddeler (Halojenli bileşikler)	E-atıkta kullanım yerleri
Poliklorürlü bifenil (PCB)	Kondansatörler, transformatörler ve ısı transfer akışkanlar
Bromlu alev geciktiriciler*	Baskılı devre kartları, entegre devreler (IC), kabloların koruyucu plastikleri
Kloroflorokarbon CFC	Soğutma üniteleri ve izolasyon köpüğü
Polivinil klorür (PVC)	Yalıtımlı kablolar
İnorganik maddeler (Metaller)	
Antimon (Sb)	Alev geciktiriciler
Arsenik (As)	Diyotlar (LED) ve mikrodalga entegre devreler
Baryum (Ba)	Foresan lambalar ve Katot ışın tüpleri (CRT)
Berilyum (Be)	Güç kaynağı kutuları, bağlayıcılar (konektör)
Civa (Hg)	Piller, floresan lambalar, ağ anahtarları
Kadmiyum (Cd)	Toner, plastikler, Ni-Cd piller
Kalay (Sn)	LCD, baskılı devre kartları (lehim)
Krom (VI)*	Disketler, çeşitli kaplamalar
Kurşun (Pb) *	Piller, CRT, kablolar, devre kartları (lehim) ve floresan tüpler
Lityum (Li)	Lityum piller
Nadir toprak elementleri	CRT
Nikel (Ni)	Ni-Cd piller, Ni-MH piller, CRT
Selenyum (Se)	Doğrultucular, eski nesi fotokopi cihazları

*Avrupa Birliği'nin RoHS yönergesi (EU, 2011) ile kullanımı kısıtlanmıştır

AEEE'de bulunan Pb ve Hg gibi ağır metaller çevresel açıdan bir tehdit oluşturmaktadır. Bununla ilgili olarak örneğin, 2019 yılında dünya çapında kayıt dışı toplanan AEEE, toplam 50 ton civa ve 71 bin ton BFR (Bromlu Alev Geciktirici) plastik içerir. Bu zararlı bileşenler büyük ölçüde çevreye salınmakta ve maruz kalan işçilerin sağlığına zarar vermektedir (Forti vd., 2020). Kurşun, çevreye en zararlı metallerden biridir. TV ekranlarında ve monitörlerinde ortalama 1-4 kg arasında kurşun bulunmaktadır ve çeşitli EEE'lerin üretiminde kullanılan en önemli metallerden biridir (Baldé vd., 2018). Dünyada üretilen civanın %22'si EEE'lerin (tıbbi cihazlar, cep telefonları ve aydınlatma ekipmanları) üretiminde kullanılmaktadır (Akın ve Kuru, 2011).

Geçmişte AEEE'lerin yönetiminde en yaygın olarak düzenli depolama ve yakma kullanılmıştır. Çevre ve insan sağlığına zarar vermeleri nedeniyle bu yöntemler, atıkların bertarafında uygun seçenekler olarak değerlendirilmemektedir (Birloaga ve Franscesco, 2018). Bunun nedeni, e-atık depolama sahalarında tehlikeli maddelerin toprağa, suya ve

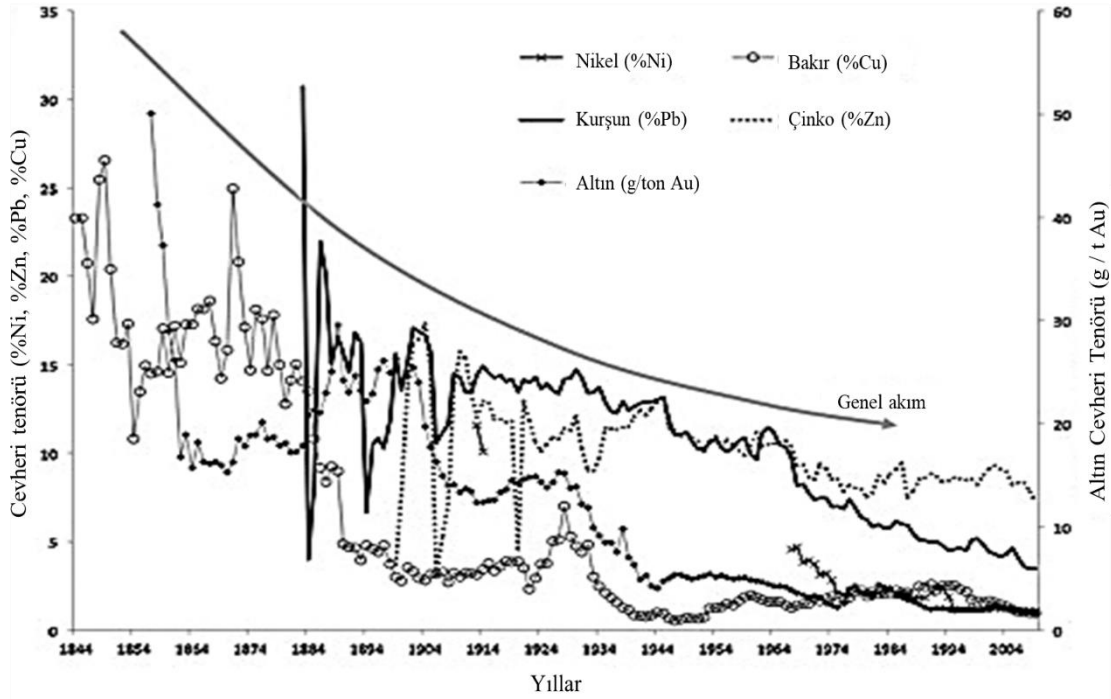
havaya karışmasıyla oluşabilecek çevre kirliliğidir (Fannie, 2017). Atıkların içerdiği kanserojen maddeler, hidrokarbonlar, alev geciktiriciler ve PVC'ler, e-atıkların yüksek sıcaklıklarda kontrolsüz şekilde yakılması durumunda insan sağlığına zararlı ve çok tehlikeli kimyasal maddelerin (dioksin ve furan) açığa çıkmasına neden olmaktadır (Robinson, 2009; Forti vd., 2019).

Literatürde, e-atıkların çevresel karakterizasyonu (toksik madde özelliklerini ve çevre kirliliği) üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Townsend vd., 2003; Lincoln vd., 2007, Yazıcı vd., 2010). Araştırmalar, çoğu ağır metallerin (özellikle Pb) yasal sınır değerlerinin üzerinde (>5 mg/L) salınımına sahip olduğunu belirlemiştir. Osako vd. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, Japonya'da bir atık sahasından alınan çözelti analiz edilmiş ve çözeltide bromürlü alev geciktiricilerin konsantrasyonunun yüksek olduğu tespit edilmiştir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda AEEE'nin insan sağlığı üzerinde önemli zararlı etkileri olduğu tespit edilmiştir (Mohod ve Dhode, 2013; Zeng vd., 2016; Liv d., 2017; Ankit vd., 2021). Yapılan çalışmalarda toksinlere maruz kalma süresi ve kurşun ile ilişkili tehlikelere de dikkat çekilmiştir. Kurşun, merkezi sinir sistemine ve böbreklere zarar vermekte olup özellikle çocukların ruh sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olduğu bilinmektedir (Grant vd., 2013). Buna göre, AEEE ile ilgili yapılan çevresel karakterizasyon çalışmaları göz önüne alındığında kurşun, en önemli çevresel tehditlerin başında gelmektedir. Bir gram kurşun 2500 ton toprak ya da 20 bin litre suyu kirliletmektir (ELDAY, 2015; ECCC, 2016). Bir diğer zararlı ağır metal olan civa, genellikle metil civa formunda besin zincirine karışır; sinir sistemi, beyin ve böbrekleri etkileyerek insan sağlığına zarar verir (Dave vd., 2016).

1.6. AEEE: İkincil Metal Kaynağı

Doğal kaynakların artan bir hızla tükenmesi nedeniyle, bazı metallerin tedarikinde zorluklar yaşanmaktadır. Şekil 5, zaman içinde Avustralya altın, bakır, çinko, kurşun ve nikel cevherlerinin tenörlerindeki düşüşü göstermektedir. Buna göre; 1844'ten 2004 yılına kadar altın ve baz metal (Cu, Ni, Zn ve Pb) cevherlerinin tenörlerinde en az 5 kat bir düşüş olduğu gözlenmektedir (Prior vd., 2012). Küresel çapta metal cevherlerinin hızla artan tedarik riski dikkate alınarak, alternatif kaynaklar başta olmak üzere acil çözüm arayışları da devam etmektedir. AEEE, yüksek metal içeriği ile özellikle temel, değerli metaller ve nadir elementler açısından önemli bir potansiyel ikincil kaynak konumundadır (Baniasadi vd., 2019). Akıllı telefonlar, periyodik tabloda bulunan 60 kadar farklı element (baz, değerli ve

kritik metaller ile nadir elementler) içermekte ve bunların çoğunun geri kazanımı teknik olarak mümkün gözükmemektedir (Baldé vd., 2017; Sodha vd., 2019).



Şekil 5. 1830 ile 2004 yılları arasında Avustralya'da baz ve değerli metaller için cevher tenörlerindeki düşüş eğilimi (Prior vd., 2012)

AEEE'nin metal içeriği ve ekonomik potansiyeli hakkında birçok çalışma yapılmıştır. Metal içeriği (Cu, Au, Ag, Pd, Pt) bakımından değerlendirildiğinde baskılı devre kartları (BDK), AEEE'nin en önemli kısmını oluşturmaktadır (Golev vd., 2016). Tablo 5'te görüldüğü gibi, e-atıkların baz ve değerli metal içerikleri, atık türüne bağlı olarak büyük farklılıklar göstermektedir. Cep telefonları ve bilgisayarların devre kartlarında yüksek oranda bakır ve değerli metaller (Au, Ag, Pd, Pt) bulunmaktadır (Tablo 5) (Chancerel ve Rotter, 2009). Genel olarak, AEEE'nin ekonomik potansiyelini belirleyen en önemli metaller, değerli metaller (Au, Pd ve Ag) ve ikinci olarak ta bakırdır (Tablo 5 ve Tablo 6) (Widmer vd., 2005; Hagelüken, 2006; Cui ve Roven, 2011).

Tablo 5. Çeşitli EEE'lerden elde edilen atık baskılı devre kartlarının (ABDK) metal ve değerli metal içeriği (Deveci vd., 2010; Yazıcı vd., 2010; Francesco ve Birloaga, 2018)

AEEE türü/ EEE	Fe	Cu	Al	Pb	Ni	Sn	Ag	Au	Pd
	Ağırlık (%)						Ağırlık (g/ton)		
TV-1	28	10	10	1	0,3	1,4	280	20	10
TV-2	0,04	9,2	0,75	0,003	0,01	0,72	86	3	3,7
Cep telefon	5	13	1	0,3	0,1	0,5	1380	350	210
PC-1	7	20	5	1,5	1	2,9	1000	250	110
PC-2	3,6	15,5	4,9	3,9	0,2	4,3	380	6	0
AEEE	27,3	16,4	11	1,4	0	0	210	150	20
Cevher	25	0,5	30	5	0,5	0,5	200	1	-

Tablo 6, 2019 yılında üretilen 5 milyon ton AEEE'lerden seçilen metal içeriği bakımından ekonomik değeri (~ 46 milyar \$) ve bu metallerin ekonomik değere katkısını göstermektedir. AEEE'nin toplam ekonomik değerinin %96'sını baz ve değerli metaller oluşturmaktadır. Bu verilere göre AEEE'nin geri dönüşümünde, değerli (Au, Ag ve Pd) ve bakır başta olmak üzere diğer (Al, Co ve Sn) metallerin kazanılması, bu atıkların ekonomik potansiyelinin değerlendirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Dolayısıyla, AEEE geri dönüşümü süreçlerinin geliştirilmesinde bu metallere özellikle odaklanılması gerekir.

Tablo 6. 2019 yılında üretilen AEEE'nin seçilen metaller dikkate alınarak ekonomik değeri ve bu metallerin ekonomik değere katkıları (Forti vd., 2020)

Malzeme	E-atık Miktarı (kt)	Toplam değeri (\$)	Ekonomik değere katkısı (%)
Bakır	1808	10960	33,9
Alüminyum	3046	6062	18,8
Antimon	76	644	2
Kobalt	13	1036	3,2
Altın	0,2	9481	29,4
Gümüş	1,2	579	1,8
Paladyum	0,1	3532	10,9

1.7. AEEE'den Metallerin Geri Kazanımının Önemi

Doğal kaynakların metal içeriğinin düşük olması nedeniyle doğal kaynaklardan metal üretiminin maliyeti ve çevresel etkileri de yüksektir. Endüstriyel gelişime paralel olarak artan metal talebini karşılamak, doğal kaynakların ve çevrenin korunması için AEEE gibi önemli bir potansiyele sahip ikincil kaynakların verimli bir şekilde, çevresel açıdan uygun ve etkin yöntemlerle değerlendirilmesi büyük önem taşımaktadır. Genel olarak AEEE, depolama ve yakma veya ilkel geri dönüşüm yöntemleri ile yönetilmektedir. Ekonomik potansiyeli ve çevresel etkileri göz önünde bulundurulduğunda (özellikle hava ve su kirliliği), AEEE'nin yönetimi için en uygun yöntemin geri kazanım olduğu görülmektedir.

Elektronik Geri Alma Koalisyonu (Electronic Take back Coalition, 2014) tarafından yapılan bir değerlendirmede, 1 milyon cep telefonunda (~149 ton) geri dönüştürülebilir ve kazanılabilir bakır ve değerli metallerin (Au, Ag ve Pd) miktarı ve buna eşdeğer cevher miktarları hesaplanmıştır (Tablo 7).

Tablo 7. Cep telefonlarında ve cevherlerinde bulunan metaller (Electronics Take back Coalition, 2014; Kumar vd, 2017)

Metal	Geri kazanılan miktar (Kg)	Cevher miktarı (ton)
Altın-Au	24	23762 ton Au
Gümüş-Ag	250	1160 ton Ag
Paladyum-Pd	9	3333 ton Pd
Bakır-Cu	9000	1500 ton Cu

Buna göre 149 ton cep telefonunda yaklaşık 250 kg Ag, 24 kg Au, 9 kg Pd ve 9000 kg Cu bulunurken, cevherden aynı miktarda metal üretilmesi için işlenmesi gereken tüvanan miktarının cep telefon atıklarından 10 ila 160 kat daha fazla olduğunu göstermektedir (Electronics Takeback Coalition 2014; Kumar vd., 2017). Ek olarak, cep telefonu içeriğinin %65-90'ı geri dönüştürülebilmekte veya yeniden kullanılabilir. Cep telefonu pilleri (nikel-metal hidrit ve nikel-kadmiyum) paslanmaz çelik üretiminde, lityum iyon pillerden geri dönüştürülen kobalt metali manyetik alaşımlarda yeniden kullanılabilir (Stevens ve Goosey, 2008; Sarath vd., 2015). Ayrıca, AEEE geri dönüşümünün bir özelliği de, galyum (yıllık üretim ~215 ton) ve indiyum (yıllık üretim ~1100 ton yılda) gibi metallerin geri kazanılmasına olanak sağlamasıdır. Bu metaller kritik metaller konumunda olup tahmini 20 yıllık bir kaynak ömürleri vardır (Li vd., 2015).

Kentsel madencilik (atıkların değerlendirilmesi, atıklardan geri kazanım) insanların yaşamlarında çevresel, sosyo-ekonomik ve lojistik faydalar sağlamaktadır. Ayrıca, ikincil kaynaklardan metal ve diğer maddelerin geri kazanılması, dünya kaynaklarının sürdürülebilir şekilde tüketilmesi ve hammadde temininin güvence altına alınması, hammadde ithalatının azaltılması gibi büyük potansiyel katkılar sağlamaktadır. Sınırlı doğal mineral kaynaklarına sahip bir ülke Japonya'da düzenlenen Tokyo 2020 Olimpiyat ve Paralimpik Oyunları madalyalarının üretimi için AEEE'nin geri dönüşümünden elde edilen metalleri kullanılması öngörülmüştür. Bu proje kapsamında, 78985 ton AEEE toplanarak geri dönüştürülmüş, yaklaşık 32 kg altın, 3500 kg gümüş ve 2200 kg bronz elde edilmiştir (Nithya vd., 2020). Madalyaların yapımında sadece 9,6 kg altın, 1210 kg gümüş ve 700 kg bronz kullanılmıştır (Nikkei Asian Review, 2016).

Birincil kaynaklarla karşılaştırıldığında AEEE'den metal üretiminin bir başka avantajı da çok büyük oranlarda (%60-95) çevreye olumsuz etkisi olan gazların salınımının, enerji ve su kullanımının azaltılmasıdır (Cui ve Forssberg, 2003; Tuncuk vd., 2012; Corder ve Golev 2015; Medkova 2016). Tablo 8, EEE üretiminde kullanılan bazı metallerin cevherlerden üretiminden kaynaklanan ortalama CO₂ salınımlarını göstermektedir.

Tablo 8. EEE metal talebi ve birincil metal üretimdeki CO₂ salınımları (UNEP, 2013)

EEE'de kullanılan metaller	Birincil üretim yoğunluğu ton CO ₂ /ton metal	EEE talebi ton/yıl	CO ₂ emisyonları Mt /yıl
Au-Altın	16991	327	5,56
Pt-Platinum	13954	8	0,11
Ru-Rutenyum	13954	16	0,22
Pd-Paladyum	9380	30	0,28
Ag-Gümüş	144	4917	0,71
In-Indium	142	717	0,1
Sn-Kalay	16	129708	2,09
Ko-Kobalt	8	16470	0,13
Cu-Bakır	3	7174000	24,39
		Toplam	33,6

Birincil kaynaklardan değerli metallerin (Au ve Pd) üretiminde çıkan CO₂ salınımı ve enerji tüketimi temel metallere göre daha yüksektir. Bazı metaller (örneğin Al ve Cu) ve plastikler için %80'den fazla enerji tasarrufu sağlanırken, bir ton metal (Al ve Cu) geri

dönüştürüldüğünde CO₂ salınımları %90'dan fazla oranda önlenebilmektedir (UNEP, 2013; Cianciullo, 2016). Cevherler yerine e-atıklardan demir ve çelik üretildiğinde, enerji tüketimi yaklaşık 3 kat ve CO₂ salınımı ise 15 megaton azaltılabilmektedir.

AEEE'lerin geri dönüştürülmesinin faydalarından birisi de, düzenli depolama ve yakma yöntemlerine kıyasla daha yüksek gelir sağlayan daha fazla iş olanakları yaratmasıdır. AEEE'den metallerin geri dönüştürülmesinde, yakma ve çöp sahasına atılması (depolama) için gerekenden 32 ila 40 kat daha fazla iş üretmektedir. AEEE önleme ve geri dönüşüme ilişkin AB Tematik Stratejisi, atık yönetimi ve geri dönüşüm sektöründeki istihdam beklentilerini %61 oranında artırmayı hedeflemektedir. Geri dönüştürülen 1000 ton AEEE için depolama, ayırma, geri dönüşüm ve yeniden kullanım için onarımda 15 ila 200 iş olanağı yaratılabileceği belirtilmiştir (URL-3, 2021).

2020-2030 dönemi için Çin'de, AEEE'nin işlenmesi ve geri dönüştürülmesi için potansiyel olarak 30 bin iş yaratabilecek 300 ila 600 yeni tesis planlanmıştır (Zeng vd., 2016). AEEE'nin geri dönüştürülmesi, sökülen değerli bileşenler için yeni kullanım alanları ve pazarlar yaratmaktadır. Amerikan Elektronik Geri Dönüşüm Koalisyonu (Coalition for American Electronics Recycling (CAER)), bilgisayarların uygun şekilde geri dönüştürülmesinin önümüzdeki birkaç yıl içinde katlanarak artacağını, 42000 yeni işin yaratılabileceğini ve bunun bir milyar dolardan fazla ek maaş olanağı sağlayabileceğini ileri sürmüştür (URL-4, 2021). AB ülkelerinde e-atık geri dönüşümü ile ilgili milyonlarca iş olanağı oluşturulmuştur. Ekonomik açıdan bakıldığında, e-atık endüstrisi ek işler yaratma olanağına da sahiptir. İşlenen her 10 bin ton malzeme için, bilgisayarın yeniden kullanımında 296 ek iş yaratılabileceği öngörülmüştür (Electronics Take back Coalition 2014).

1.8. AEEE'lerin Toplanması ve Ön-İşlemleri

Temel olarak e-atık geri dönüşümü; atık toplama, ayrıştırma-sökme ve metal geri kazanımı olmak üzere üç aşamada yapılmaktadır (Yazıcı vd., 2010; Hadi vd., 2015). E-atıkların toplanması en önemli adımdır. E-atıkların toplanması resmi olarak, ilgili yasal düzenlemeler ve politikalar tarafından kontrol edilir ve endüstrinin yanı sıra yerel yönetimler tarafından yönetilir (Forti vd., 2020; Van Yken vd., 2021). Genel olarak AEEE'lerin toplanmasına, atıkların ayrıştırılması, seçimli olarak işlenmesi ve geri kazanılması eşlik eder ve bu süreçler şirketler veya lisanslı eko-kuruluşlar ile yürütülür. Metallerin seçimli olarak geri kazanımında etkinliği artırmak ve maliyeti düşürmek için, toplanan AEEE'lerin ön

işlemden geçirilmesi gerekmektedir (Yazıcı vd., 2010). AEEE'nin karmaşık ve heterojen bileşime sahip olduğu göz önüne alındığında, çeşitli bileşenleri ve malzemeleri etkin bir şekilde ayırmak için uygun ön işlemlerin uygulanması gerekir. Bir sonraki aşama, bileşenlerin veya parçaların sistematik olarak sökülmesini, çıkarılmasını ve sınıflandırılmasını içermektedir (Kaya, 2016).

Ayırma ve sökme işlemleri ile metaller serbest veya bir sonraki işlemler için uygun hale getirilir (Baş, 2012; Işıldar, 2016). General olarak sökme işlemleri; ekipmanın metal içeriğine, tasarımına ve yapısına bağlı olarak el ile ve mekanik olarak yapılabilir (Manivannan vd., 2019). Ayırma işlemleri sırasında daha fazla kirlenmeyi önlemek için tehlikeli bileşenler (piller, kapasitörler, vb.) ayrılabilir ve uygun şekilde değerlendirilir (D'Adamo vd., 2019; Vermeşan vd., 2019). Sökme, bağlantı elemanlarının (vidalar, Civatalar, vb.) çıkarılması için basit görünen bir işlemdir. Ancak hapsolmuş, kaynaklı veya kaynaşmış malzemeler için bu işlem daha karmaşık hale gelir ve malzemeleri ayırmak için mekanik işlemler gerekebilir. Sökmenin ilk aşamasında muhafaza, kablolama kartları, sürücüler ve diğer bileşenler çıkarılır. Cep telefonları ve MP3 çalarlar gibi küçük ve karmaşık cihazlar, genellikle bir ön işlemde geçirilmemekte, sadece bataryaları ayrıldıktan sonra doğrudan geri kazanım işlemlerine yönlendirilmektedir (Baş, 2012; Namias, 2013). Sökme ve ayırma aşamasında elde edilen bileşenlerin bir kısmı, doğrudan elektronik cihazlarda yeniden kullanılabilir ve diğerleri ise geri kazanım işlemine hazırlık amacıyla boyut küçültme işlemine yönlendirilir. Ayırma-sökme işlemlerinde gerçekleştiren manuel veya otomatik süreçler karşılaştırıldığında, elle yapılan ayırma işlemi daha uzun sürmesine rağmen geri kazanımı çok daha yüksektir. Ayrıca, daha düşük maliyet ve farklı bileşenlerin daha yüksek seçicilikle ve etkin olarak ayrılması gibi avantajlar sunmaktadır (Yazıcı, 2012). Mekanik ayırma uygulandığında ise daha yüksek miktarda metal kayıpları olup yüksek kapasite ve yatırım maliyetine sahiptir (Zhang vd., 2015).

1.9. Boyut Küçültme ve Fiziksel Ayırma Yöntemleri

Ön işlem aşaması genel olarak sökme-ayırma, kırma, öğütme ve sınıflandırma gibi aşamalarından biri veya birkaçından oluşmaktadır. Burada amaç, malzemenin bir sonraki işlem olan ve malzemedeki metallerin kazanılması için yürütülecek zenginleştirme/kazanım yöntemine (fiziksel ayırma, kimyasal/biyolojik kazanım yöntemleri) malzemeyi hazırlamaktır (Işıldar vd., 2017). AEEE'lerin boyut küçültme işlemlerinde farklı tipte

kırıcılar ve öğütücüler kullanılmaktadır (Yoo vd., 2009; Kumar vd., 2017; Hubau vd., 2020). Yaygın olarak çekiçli veya kesici özelliğe sahip kırıcılar veya değirmenler kullanılmaktadır. Boyut küçültmeyi takiben malzeme, doğrudan geri dönüşüm süreçlerine (örneğin ergitme gibi) gönderilebilir veya metalik bileşenlerin ayrılması için fiziksel ayırma işlemlerine tabi tutulabilir. Tablo 9'da, AEEE'nin ön hazırlık işlemlerinde en yaygın olarak kullanılan fiziksel ayırma yöntemleri sunulmuştur (Cui ve Forssberg, 2003; Yazıcı vd., 2010; Wills ve Finch, 2015; Sethurajan vd., 2019; Ambaye vd., 2020; Van Yken vd., 2021).

AEEE'lerde bulunan metallerin ve plastiklerin fiziksel özellikleri, metallerin kazanımı/ayrılması için uygulanacak fiziksel ayırma yöntemlerini belirlemektedir. Tablo 10'da görüldüğü gibi plastikler, 0,9 ila 2 g/cm³ arasında özgül ağırlığa sahip hafif malzemelerdir ve dolayısıyla plastik malzemeler, özgül ağırlığı yüksek metallerden yoğunluk farkına dayanan ayırma yöntemleri kullanılarak ayrılabilir. Metalleri de birbirinden ayırmak için yoğunluk, elektriksel iletkenlik ve manyetik duyarlılık gibi özellikleri arasındaki farklılıklardan faydalanılabilir.

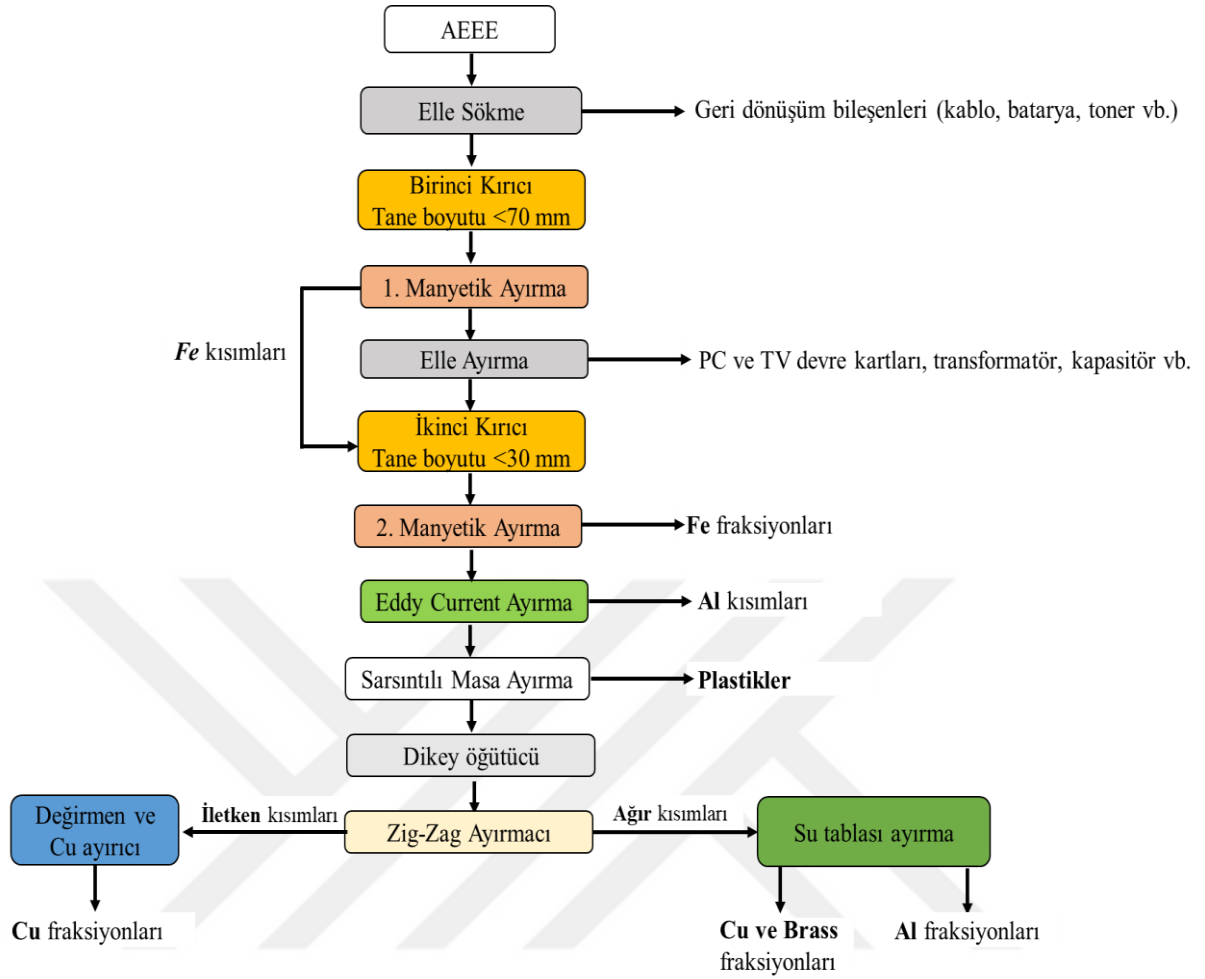
Tablo 9. AEEE'lerin geri kazanımı için kullanılan fiziksel ayırma yöntemleri (Cui ve Forssberg, 2003; Yazıcı ve Deveci, 2009; Sethurajan vd., 2019; Ambaye vd., 2020)

Yöntem (Ayırma Kriteri)	Malzemelerin Ayrılması	Ayırma Boyutu (mm)	Kaynak
Manyetik Ayırma (Manyetik Duyarlılık)	Ferromanyetik- Para/Diyamanyetik	<5	Yazıcı ve Deveci, 2015 Zhang vd., 2017
Elektrostatik Ayırma (Elektrik iletkenliği ve yoğunluk)	Metal (iletken)-metal dışı	0,1-5	Zhang vd., 2017
Eddy current Ayırma (Elektrik iletkenliği)	Demir dışı metal-metal dışı	>5	Yazıcı vd., 2010
Yerçekimi Ayırma (Spesifik yer çekimi)	Metal-olmayan metaller	0,05-10	Veit vd., 2014
Flotasyon Ayırma (Yüzey özellikleri)	Metal-metal dışı (hidrofobik)	0,0075-1	Gallegos-Acevedo vd., 2014

Tablo 10. E-atıklarda bulunan metal ve plastiklerin fiziksel özellikleri ve metal geri kazanımı için potansiyel fiziksel ayırma yöntemleri (Yazıcı ve Deveci, 2009; Tuncuk vd., 2012)

	Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)	Elektrisel iletkenlik (10 ⁶ m ⁻¹ Ω ⁻¹)	Manyetik alınganlık X (10 ⁻⁶ cm ³ mol ⁻¹)
Metaller	Gümüş (Ag)	10,49	68	Diyamanyetik
	Bakır (Cu)	8,93	59	Diyamanyetik
	Altın (Au)	19,31	41	Diyamanyetik
	Alüminyum (Al)	2,7	37,7	Diyamanyetik
	Kobalt (Co)	8,9	17,2	Ferromanyetik
	Nikel (Ni)	8,9	12,5	Ferromanyetik
	Palladium (Pd)	12,02	9,5	Paramanyetik
	Demir (Fe)	7	9,33	Ferromanyetik
	Kalay (Sn)	7,3	9,17	Paramanyetik
	Krom (Cr)	4	7,74	Paramanyetik
	Kurşun (Pb)	11	5	Diyamanyetik
Plastikler	Cam elyafıyla güçlendirilmiş plast	1,8-2	İletken olmayanlar ve Diyamanyetik	
	Polyesterler (PET ve PBT)	1,31-1,39		
	Polivinil klorür (PVC)	1,16-1,38		
	Polikarbonat (PC)	1,22		
	Naylon ve poliamid (PA)	1,14		
	Akrilonitrilbutadien atiren (ABS)	1,04		
	Polistiren (PS)	1,04		
	Polietilen (PE)	0,91-0,96		
	Polipropilen (PP)	0,9		
	Elastomer (neoprene,SBR,silikonvs.)	0,85-1,25		

Fiziksel ayırma yöntemlerinden manyetik ayırma, eddy-current ayırma, elektrostatik ayırma, yoğunluk farkına göre ayırma, havalı siklonlar, flotasyon gibi yöntemler en yaygın kullanılan yöntemlerdir (Kang ve Schoenung, 2005; Wills ve Finch, 2015). E-atıklardan metallerin daha sonraki aşamada daha verimli bir şekilde geri kazanılması için fiziksel işlemlerin herhangi biri veya birkaçı birlikte kullanılabilir (Yoo vd., 2009; Ruan ve Xu, 2016). Şekil 6'da, AEEE'nin ön işleminde kullanılan bazı fiziksel yöntemler gösterilmektedir.



Şekil 6. AEEE'lerden metallerin ve metal olmayan kısımların ayrıştırılmasında ve kazanımında kullanılan ön işlemleri gösteren akım şeması (Batinic vd., 2018)

Fiziksel ayırma yöntemleri; çevresel açıdan daha az zararlı olmaları, düşük işletme ve ilk yatırım maliyetleri ile avantaj sağlamaktadır. Ancak, fiziksel işlemler esnasında tehlikeli tozların oluşumunun yanı sıra ve yeterli serbestleşmenin olmaması durumunda önemli oranlarda temel ve değerli metal kayıpları (%10-40) söz konusu olmaktadır (Jiang vd., 2012; Yazıcı ve Deveci, 2015; Cui ve Anderson, 2016; Cesaro ve Belgioorna, 2018; D'Adamo vd., 2019).

1.9.1. Manyetik Ayırma

Manyetik ayırma; demir, çelik, nikel, kobalt ve nadir toprak metalleri gibi ferromanyetik malzemeleri kazanmak için kullanılır. Manyetik ayırma ile genellikle demir dışı metaller (Al, Cu) ve diğer manyetik olmayan malzemeler (plastik ve cam) ferromanyetik

metallerden ayrılabilir (Sethurajan vd., 2019). Manyetik ayırma yönteminde, demir ve diğer ferromanyetik metallerin yeterince serbestleşmesi için AEEE tane boyutunun 5 mm'nin altında olması gerekir. AEEE'de bulunan Fe, Ni ve Co gibi ferromanyetik metaller, düşük alan şiddetli (<2 T) kuru manyetik ayırıcılar ile kolayca ayrılabilir. Yazıcı vd. (2010) yaptıkları bir çalışmada manyetik ayırma ile %96 Fe ve %93 Ni kazanımlarına ulaşmışlardır. Benzer şekilde, Yoo vd. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada Fe ve Ni gibi ferromanyetik metaller, Cu'dan iki aşamalı bir ayırma işlemi ile ayrılmıştır ve ayırmanın sonunda manyetik ürüne Ni ve Fe kazanımı %83, manyetik olmayan ürüne Cu kazanımı ise %92 olarak gerçekleştirilmiştir.

1.9.2. Elektrostatik Ayırma

Elektrostatik ayırma, elektrik iletkenlikleri farklı malzemeleri ayırmak için kullanılabilir. Genellikle, manyetik ayırmadan sonra ortaya çıkan üründe bulunan demir dışı iletken metalleri (Cu ve Al), diğer malzemelerden (plastikler, kâğıt vb.) ayırmak için elektrostatik ayırma yöntemi kullanılır (Luda, 2011; Yazıcı, 2012). Bu yöntemde, tane boyutuna bağlı olarak korona elektrostatik ayırıcılar ve triboelektrostatik ayırıcılar kullanılabilir. Korona tipi elektrostatik ayırıcılar 0,1 ila 0,5 mm arasındaki tane boyutunda iletken metalik kısımları, metalik olmayanlardan ayırmak için kullanılmaktadır. Triboelektrostatik ayırıcılar ise, kâğıt ve plastik atıkların ayrılmasında, kullanılmaktadır. Saeki (2008) tarafından triboelektrik ayırma yöntemi kullanılarak yapılan bir çalışmada; PVC, PET ve PE karışımından PVC, %99 verimle ayrılmıştır. Benzer şekilde, devre kartlarındaki metalik olmayan kısımların (cam elyafların) triboelektrik ayırıcılarla uzaklaştırılması için uygulanmıştır.

1.9.3. Gravite ile Ayırma

Manyetik ve elektrostatik ayırma yöntemlerine alternatif olarak özellikle hafif olan metalik olmayan kısımları (Tablo 10) metallerden ayırmak için gravite yöntemleri kullanılabilir (Ogunniyi ve Vermaak, 2009; Guo ve Xu, 2009; Veit vd., 2014). Gravite ile ayırma, metalleri plastik ve seramikten ayırmak için su, hava ve ağır sıvılar ayırma ortamı olarak tercih edilebilir. Özgül ağırlık farkına dayanan sınıflandırma yöntemleri (sallantılı masa, ağır ortam, satrifujlu gravite ayırıcıları, hidrosiklon, hidrosizer, havalı zig-zag ayırıcı

gibi) de AEEE'den metalleri ayırmak/geri kazanmak için uygundur (Kumar vd., 2017). Bilesan vd. (2021), hidrosiklon ve takiben su ortamında basit yüzdürme-batırma yöntemini uygulayarak, ABDK'lerden bakır ve değerli metallerin sırasıyla %72 ve %64-78 oranlarında geri kazanılabildiğini bildirmiştir. Başka bir çalışmada, ABDK'lerden organik ve inorganik bileşenlerin ağır ortam ayırma kullanılarak etkili bir şekilde ayrılabilceğı ve elde edilen sonuçlara göre organik yanıcı maddelerin veriminin %47 olduğı belirlenmiştir (Kumar vd., 2019).

1.9.4. Flotasyon

Flotasyon, malzemelerin yüzey özellikleri (ıslanabilirlikleri) arasındaki farktan yararlanılan ve ince tane boyutlarında uygulanabilen bir yöntemdir. Bu yöntemin temel prensibi, reaktifler (toplayıcılar, köpürme vb.) yardımıyla, hidrofobik tanelerin ve hidrofilik tanelerden hava kabarcıklarına seçimli olarak yapışmak suretiyle ayrılmasıdır (Pita ve Castilho, 2018). Flotasyon, diğcr fiziksel ayırma yöntemlerine kıyasla plastiklerin geri kazanımında etkili bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır. Hidrofobik özellikleri nedeniyle e-atıkta bulunan plastikler flotasyon ile kolayca yüzdürülebilir. AEEE'de yaygın olarak bulunan ABS ve HIPS türü plastiklerin, uygun reaktifler (%20 etanol ve %40 asetik asit) kullanılarak flotasyon ile yüksek verimle ayrılabilceğı bildirilmiştir (Utamura vd., 2019). Plastiklerin ayrıştırılmasının yanı sıra, atık baskılı devre kartlarından (WPCB) metallerin flotasyon ile geri kazanımına yönelik araştırmalar da mevcuttur (Das vd., 2009; Ogunniyi ve Vermaak, 2009; Pita ve Castilho, 2018; Jeon vd., 2018). Sarvar vd. 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada, kırılmış baskılı devre kartlarından başta bakır olmak üzere temel metallerin %95,6'sının flotasyon ile (iyonik olmayan bir toplayıcı (benzin) ve köpürtücü olarak Metil İzobütil Karbinol (MIBC) kullanarak) kazanılabileceğini göstermiştir. Ancak, bu araştırmacılar yüksek bakır kazanımlarına karşın altın kayıplarının (%24,5'e kadar) yüksek olduğunu bildirilmiştir. Xiang-nan vd. (2020), atık yağlardan elde ettikleri iyonik toplayıcıları kullanılarak 0,5 mm'den küçük tane boyutunda olan ABDK'lerden bakırı %66 verimle kazanmışlardır. Diğcr taraftan, demirin sadece %15'inin metalik üründe kaldığı gözlenmiştir. Jeon vd. (2018) tarafından yapılan bir başka araştırma, bir geri dönüşüm tesisinden gelen parçalanmış elektronik atıklardan flotasyonla plastiklerin, altın ve baz metallerin geri kazanılmasına odaklanmıştır. Deneyde, 20 g'lık bir numune üzerinde reaktifler olarak metil izobütil karbinol (40,5 µl/l MIBC, köpürtücü olarak) ve plastikler için

toplayıcı olarak kerosen (gazyağı) (450 g/ton, toplayıcı olarak) kullanılmıştır. Proses sonunda yüzen ürüne (köpükte) altının %99'u ve baz metallerin %90'ı (flotasyon atık ürünleri olarak) geri kazanılmıştır.

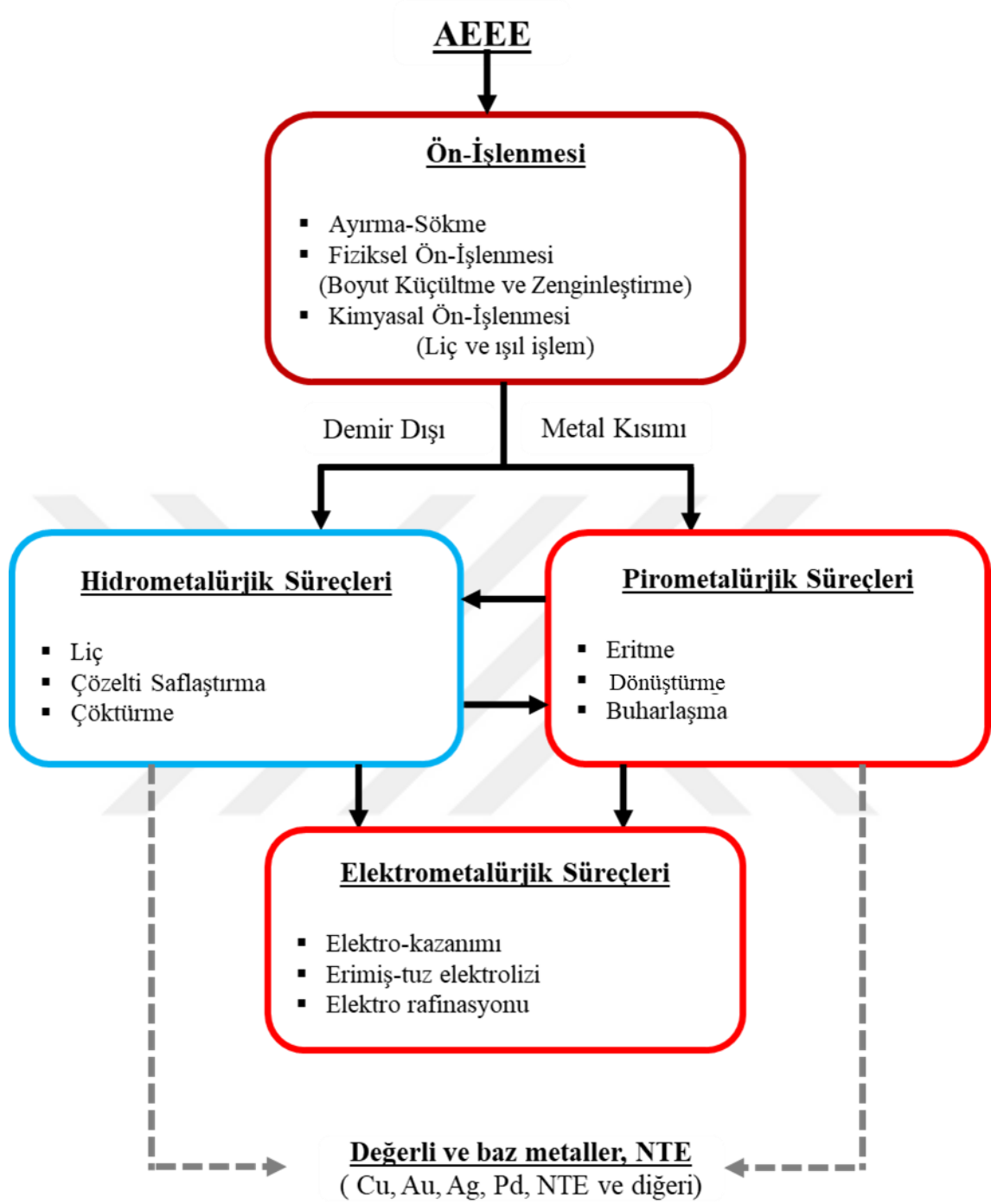
1.10. AEEE'den Metallerin Kimyasal Yöntemler ile Geri Kazanımı

Fiziksel ayırma yöntemleri ile AEEE'den metallerin ayrı ayrı ve yüksek saflıkta elde edilmesi genellikle mümkün değildir. Bu nedenle de AEEE'den baz, değerli ve diğer ekonomik öneme sahip metalleri geri kazanmak için kimyasal esaslı pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır (Cui ve Zhang, 2008; Yazıcı ve Deveci, 2009; Tuncuk vd., 2012; Khaliq vd., 2014). Bunlara ilaveten, hidrometalurjik esaslı olmakla birlikte biyohidrometalurjik yöntemler de özellikle son yıllarda bir seçenek olarak araştırılmıştır.

Ayrıca son yıllarda, geleneksel kimyasal yöntemlerin dezavantajları dikkate alınarak, iyonik sıvılar (ionic liquids, ILs) ve derin ötektik çözücüler (deep eutectic solvents, DESs) ile liç gibi yeni liç yöntemleri, diğer potansiyel seçenekler olarak önerilmiştir. Bu yöntemler, baz ve değerli metallerin geri kazanılması için laboratuvar ölçeğinde uygulansa da, endüstriyel ölçekte yaygın olarak kullanılmamaktadır (Li vd., 2018). Şekil 7, AEEE'den metal geri kazanmak için mevcut fiziksel ve kimyasal göstermektedir. Tablo 11'de AEEE'den metallerin geri kazanımı için mevcut fiziksel ve kimyasal yöntemlerin avantaj ve dezavantajları sunulmuştur.

Tablo 11. E-atıklardan uygulanabilecek metal geri kazanım yöntemleri karşılaştırması (Yazıcı, 2012; Zhang vd., 2000)

Kazanım Yöntem	Avantajları	Dezavantajları
Fiziksel	Süreçleri basit; ön-hazırlık işlemleri için uygun; her tür AEEE için uygulanabilir; zararlı gaz salınımı yok.	Yüksek baz /değerli metal kayıpları; uygulama sırasında toz sorunları
Pirometalurjik	Çoğu AEEE türü için uygundur; bazı e-atık türü için ön işlem gerekmez; Plastikler enerji kaynağı olarak kullanılabilir.	Değerli metal içeriği yüksek atıklar için uygundur; pahalı ve enerji yoğun süreçlerdir; toksik gaz/toz salınımı sorundur; AEEE'de bulunan seramik ve cam malzemeler cüruf miktarını artırır ve metal kaybına neden olur; bazı metallerin (Al ve Zn gibi) geri kazanımı mümkün değildir.
Hidrometalurjik	Küçük ölçekli uygulamalar için uygun; yüksek saflıkta metal kazanımı; çevresel etkisi az; zararlı gaz/toz emisyonları yok.	İnce kırma/öğütme gibi işlemler gerekir; atık çözeltilerin arıtılması gerekebilir.
Biyohidrometalurjik	Küçük ölçekli ve küçük kapasiteli uygulamalar için uygun; çevre dostu; zararlı gaz çıkışı yok; toz sorunun yok.	Uzun liç süresi; metallerin ve diğer bileşenlerin toksik etkisinden olumsuz etkilenir; liç verimi nispeten düşük; değerli metallerin kazanımı için diğer yöntemler uygulanmalıdır



Şekil 7. AEEE'den metallerin geri kazanılmasında kullanılan yaklaşımlar (Sethurajan vd., 2019)

1.10.1. Pirometalurjik Yöntemler

Üretim metalürjisi yöntemlerinden birisi olan pirometalurji, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen ve metallerin ergitilerek veya buharlaştırılarak ayrıştırılması esasına

dayanır. Pirometalurjik yöntemler, e-atıklardan baz ve değerli metallerin geri kazanımı için geleneksel ve en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Genel olarak e-atıklardan metallerin geri kazanımı, bakır izabe tesislerinde gerçekleştirilmektedir (Cui ve Zhang, 2008). Pirometalurjik yöntemler, yüksek işletme maliyetlerine sahip yöntemlerdir ve bu nedenle de, ekonomik bir metal geri kazanımı için beslenecek malzemelerin temel/değerli metal (özellikle Ag, Au, Pd ve Cu) içeriğinin yüksek olması gerekmektedir. Bu yöntemler, AEEE'nin geri dönüşümü için endüstriyel ölçekte yaygın olarak uygulansa da, enerji yoğun olmaları, seçici olmamaları, nadir toprak elementleri (NTE/REE) ve değer değerli bileşenlerin kayıpları ve olumsuz çevresel etkileri (dioksinler ve furanlar içeren toksik ve tehlikeli gazların ve de zararlı tozların salınımı) dezavantajlara sahiptir (Tunsu ve Retegan, 2017; Sethurajan vd., 2019; Thethwayo, 2021).

AEEE için uygulanan pirometalurjik işlemler genellikle fırınlarda ergitmeyi, yakmayı ve pirolizi içermektedir (Sum, 1991; Hoffman, 1992; Cui ve Zhang, 2008; Khaliq vd., 2014). Pirometalurjik işlemler ile plastikler yakılarak uzaklaştırılırken, ekonomik öneme sahip olmayan metallerin çoğu cüruf fazına alınır ve ekonomik öneme sahip metaller (bakır ve değerli metaller) ayrıştırılır (Cui ve Zhang, 2008; Cui ve Roven, 2011). AEEE'de bulunan plastik bileşenler zararlı gaz salınımına ve cüruf miktarının artmasına neden olmasına rağmen, pirometalurjik işlemlerde enerji girdisinin %20'sini karşılayabilmektedir (Shuey ve Taylor, 2005). Bu nedenle, fırının etkili çalışması ve metal kayıplarını önlemek için bazı bakır izabe tesislerinde (Noranda, Outukumpu), e-atık şarjı genellikle %15-20 ile sınırlıdır (Shuva vd., 2017; Dimitrijević ve Dimitrijević, 2021).

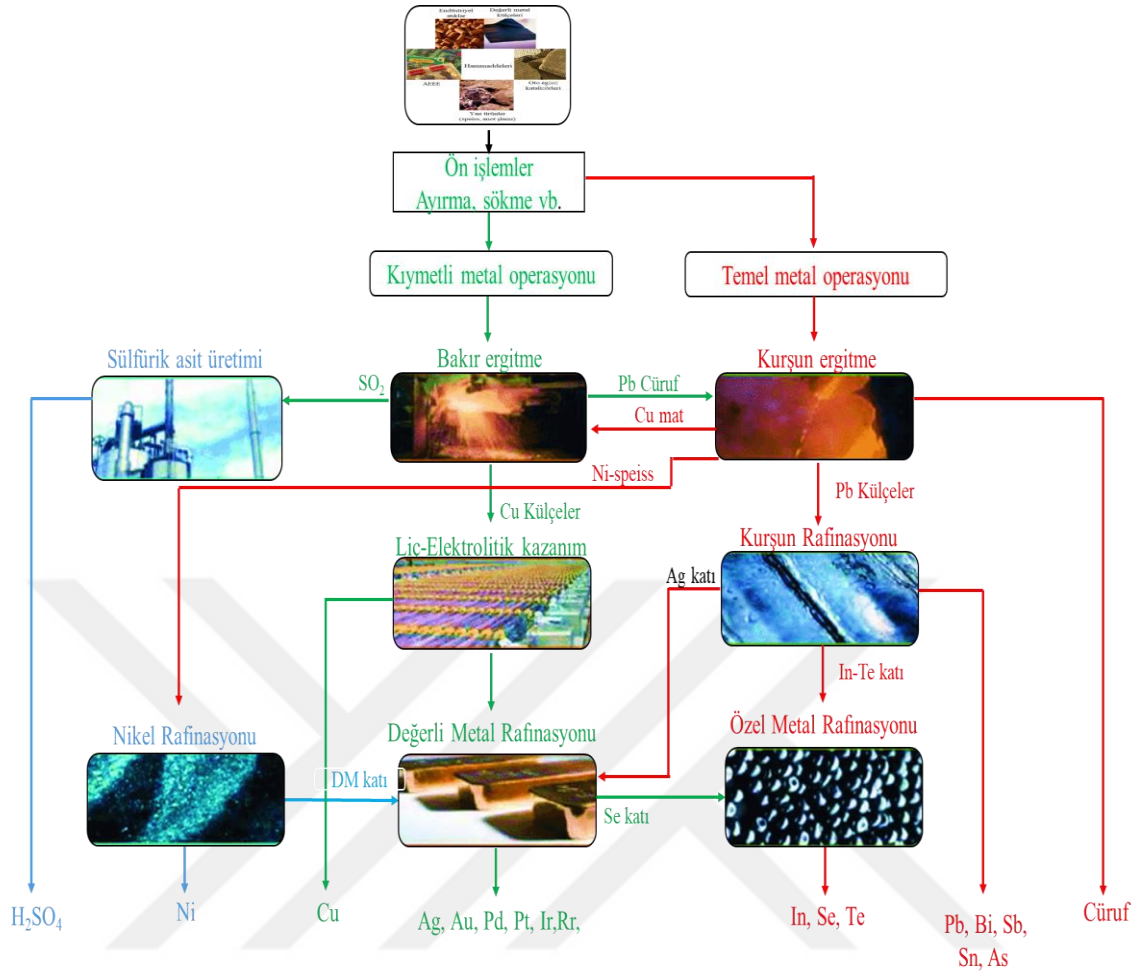
AEEE'lerden demir dışı metallerin geri kazanılmasında pirometalurjik ergitme yöntemleri, endüstriyel ölçekte kullanılan en yaygın yöntemlerdir (Zhang ve Xu, 2016). Tablo 12'de, e-atıklardan metallerin geri kazanımının gerçekleştirildiği büyük endüstriyel ölçekli pirometalurjik tesisler listelenmiştir.

Tablo 12. Endüstriyel ölçekte e-atıklardan metallerin geri kazanımı gerçekleştirilen tesisler (Van Yken, vd., 2021; Khaliq vd., 2014; Kaya, 2019)

Tesis	Geri Kazanılan Metaller	İşlemler ve yöntemler	Tesis Kapasitesi (kt/yıl)
Umicore Belçika)	Ag, As, Au, Bi, Cu, In, Ir, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Se, Sn	ISA SMELT ergitme, bakır liç ve elektrokazanım, değerli metal rafinasyonu.	350
Aurubis (Almanya)	Ag, Au, Cu, Pb, Sn, Zn	Ergitme, dönüştürme ve elektrorafinasyon, değerli metal rafinasyonu.	300*
Noranda Kanada	Ag, Au, Cu, Ni, Pd, Pt, Se, Te	Eritme ve elektrorafinasyon, değerli metal arıtma	100
Rönnskä Boliden Sweden	Ag, Au, As, Bi, Cu, In, Ir, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Se, Sn	Kaldo reaktörü ile eritme, bakır elektrorafinasyonu, değerli metal rafinasyonu	120
DOWA smelter Japonya	Ag, Au, Bi, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn, Te	Ergitme ve bakır rafinasyonu, değerli metal rafinasyonu	150

*Yalnızca bir bölümü e-atık olan toplam geri dönüştürülebilir malzeme girişi.

AEEE'nin geri dönüşümünün yapıldığı en büyük endüstriyel uygulama olan Umicore tesisinde, yılda 350 000 tona kadar toplam 200 farklı türde hammadde işlenmekte ve yılda 100 tondan fazla altın ve 2400 ton gümüş geri kazanılmaktadır (Van Yken vd., 2021). Önümüzdeki yıllarda AEEE miktarındaki beklenen artış göz önüne alındığında, tesis kapasitesinin 500 000 ton/yıla çıkarılmasının planlandığı bildirilmiştir (Kaya, 2019). Pirometalurjik tesislerde genel olarak geri dönüşüm süreçleri, değerli metal ve temel metaller için uygulanmaktadır. Umicore tesislerinde pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler birlikte uygulanmaktadır (Şekil 8). Tesiste e-atıklar ve diğer atıklar IsaSmelt fırınında ergitilmektedir. Bu entegre ergitme ve rafinasyon tesisinde, 17 metal (Au, Ag, Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Cu, Pb, Ni, Sn, Bi, In, Se, Te, Sb, As) geri kazanılmaktadır. Beslenen atığın metalik olmayan kısımları (plastikler ve organik bileşenler) eritme sırasında yakıt ve indirgeyici reaktif olarak kullanılmaktadır. Ergitme sonunda, elde edilen bakır sırasıyla liç, elektro-kazanım ve rafinasyon işlemlerine yönlendirirken diğer metaller ise kurşun içeren cürufu (yan ürün) toplanarak kurşun ergitme devresine aktarılır. Yüksek fırında elde edilen saf olmayan kurşun külçeler, iki aşamalı bir rafinasyon işlemine tabi tutularak, kurşunun yanı sıra bazı özel metaller (In, Se, Te) de geri kazanılmaktadır (Şekil 8).



Şekil 8. Umicore metal entegre eritme/rafinasyon tesisi akım şeması (UNEP 2009; Bakas vd., 2014)

Noranda tesisinde e-atıklar, bakır konsantreleri (~%24 Cu) ile fırına beslenmektedir. Bu tesiste yılda 100 000 ton AEEE (%14) geri dönüştürülmektedir. Fırında eritme işlemi 1250° C'de basınçlı hava (%39 O₂) ile gerçekleştirilmektedir. Eritme işlemi esnasında Fe, Pb ve Zn oksitlenir ve cüruf fazına geçer. Eritme sonunda üretilen bakır ve değerli metal içeren mat fazı (%73 Cu), dönüştürme ve rafinasyon aşamasına yönlendirilir. Dönüştürme işleminde elde edilen blister bakır, ateşle rafinasyon işlemine tabi tutulur ve %99,1 Cu saflıkta değerli metaller içeren anotlara dökülür. Bakır anotlar, elektrorafinasyon işlemi ile yüksek saflıkta katot bakıra dönüştürülür. Değerli metaller (Ag, Pt, Pd ve Au) anotların elektrorafinasyonu esnasında hücre tabanına şlam olarak çökelir (Veldhuizen ve Sippel, 1994; Cui ve Zhang, 2008; Khaliq vd., 2014).

Boliden'in Rönnskär eritme tesisinde, bakır konsantresi ve e-atıklar, bakır içeriğine bağlı olarak birlikte işlenmektedir. Tesis, %40'ı e-atıklar olmak üzere yılda 120 000 ton atık

işleme kapasitesine sahiptir. Yüksek bakır içeren hurda atıklar, bakır konsantreleri ile birlikte doğrudan dönüştürme (konvertör) fırınına beslenmektedir. AEEE (bilgisayar ve cep telefonu baskılı devre kartları) ise nispeten düşük bakır içeriği nedeniyle kurşun konsantreleri ile Kaldor fırınına beslenir. Ayrıca Kaldor fırınında üretilen karışık bakır alaşımları, metalleri (Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se ve Zn) ayırmak için dönüştürme fırınına yönlendirilmektedir. Ergitme sırasında çıkan tozlardan (Pb, Sb, In ve Cd içermekte) metallerin geri kazanılması için diğer işlemlere (rafineri gibi) gönderilmektedir.

E-atıklardan bulunan plastikler ve organik bileşikler ergitme sırasında yakıt ve indirgeyici madde olarak rol almakta ve böylece kullanılan kok miktarı ve enerji giderleri azalmaktadır (Kim vd., 2013). Umicore'un IsaSmelt fırınlarında tipik olarak indirgeyici madde ve enerji kaynağı olarak kütlece %4,5 kok kullanılmaktadır (Umicore, 2017; İlankoon vd., 2018).

Endüstriyel ölçekteki bu uygulamaların yanı sıra, metallerin e-atıklardan geri kazanım için vakum metalurjisi gibi daha çevre dostu bir dizi pirometalurjik teknolojiler geliştirilmeye çalışılmaktadır (Ma, 2019). Laboratuvar düzeyinde, vakum metalurji ile çeşitli metallerin (saf ve oksitlenmiş ağır metallerin) buhar basınçları arasındaki farklardan yararlanılarak metallerin ayrılması sağlanmaktadır. Bu yöntem, geleneksel metalürji ve eritme yöntemlerine kıyasla Cd ve Pb gibi zararlı ve zor metalleri geri dönüştürebilir ve baca gazlarının ikincil artırımını veya atık suyun arıtılmasını gerektirmez (Zhan ve Xu, 2008). E-atıklardan bulunan plastik ve diğer organik maddeler, indirgeyici madde veya enerji kaynağı (yakıt) olarak kısmen kok yerine kullanılması nedeniyle, bu maddelerin geri dönüşümü gerçekleşmemektedir.

Piroliz, organik maddelerin çeşitli ortamlarda (genel olarak inert/atıl, vakum, indirgeyici veya oksitleyici) katalizörlü veya katalizörsüz olarak yüksek sıcaklıklara (300-1000 °C) ısıtılmasından oluşan bir termokimyasal bozunma/ayrışma işlemidir. Bu işlemde elde edilen ürünler, daha sonra geri kazanılabilen bir katı karbon, yağ ve gazdır. Piroliz yöntemi, metal geri kazanımından önce bir ön işlem olarak önerilmektedir. Proses, plastiklerin ve reçinenin buharlaşma veya termal/ısı parçalanma yoluyla uzaklaştırılmasına dayanır. Piroliz ile eritme işlemlerinin verimliliği artırılabilir ve çevresel etkileri daha iyi kontrol edilebilir (Antrekowitsch vd., 2006; Nawrez, 2017). Pirolizin en önemli avantajı, metal kaybı ve açığa çıkan/salınan gaz oluşumunun azaltılmasına ve de bakır izabe tesislerinde işlenmesi çok daha kolay olan polimetallik bir hammadde elde edilmesine olanak

sağlamasıdır (Thomas, 2016). E-atıkların pirolizi üzerine yapılan bazı çalışmalar Tablo 13'te gösterilmektedir (Saha vd., 2021).

Tablo 13. AEEE'lerin üzerine yapılan çalışmalar (Saha vd., 2021'den uyarlanmıştır)

Atık türü	Yöntem/Metod	Deney Koşulları	Kazanılan metaller	Araştırmacılar
PC	Piroliz + Kavurma	NH ₄ Cl 3g/g, 4 saat, 700°C (P), 300°C (K)	%93 Cu; %100 Ni/ Zn/Pb	Panda vd., 2020
PC	Mikrodalga Pirolizi	700 °C, 1 saat	%91,2 Cu, ≥%94 Sn/Pb	Liu vd., 2020a
PC	Ultrasonikasyon + Piroliz	400 °C, 20 dakika	%100 Au, Ag, Pd ve Pt	Jadhao vd., 2020
PC	Piroliz	300-500 °C	In, Co, Li, Au, Ag, Pt	Sahle-Demessie vd., 2021

1.10.2. Hidrometalurjik Yöntemler

Hidrometalurji; uygun reaktifler kullanılarak cevher, konsantre ve atıklardan metallerin kazanımında kullanılan yaş kimyasal yöntemlerdir. Temel olarak metal ya da bileşiklerin katı bir fazdan seçimli olarak sulu bir çözeltiye alınması (liç), elde edilen yüklü liç çözeltilerinin saflaştırılması, safsızlıkların uzaklaştırılması ve sonrasında temiz çözeltilerden kazanılması esasına dayanır. Pirometalurjik yöntemler ile karşılaştırıldığında çevresel etkilerinin nispeten daha düşük olması, düşük ilk yatırım maliyetleri, düşük tenörlü birincil ve ikincil kaynakların değerlendirilmesine olanak sağlaması ve özellikle de küçük ölçekte uygulanabilirliği hidrometalurjik yöntemlerin en önemli avantajlarıdır (Yazıcı ve Deveci, 2009; Tuncuk vd., 2012; Khaliq vd., 2014; Ahsiq vd., 2015). Ayrıca, düşük tenörlü malzemelerden yüksek verim ile metal ya da bileşiklerin elde edilebilmesi nedeniyle, öncesinde metal kayıplarının yüksek olduğu fiziksel ayırma yöntemlerine ihtiyaç duyulmadan hidrometalurjik yöntemler direkt olarak uygulanabilir (Goosey ve Kellner, 2002). Bu avantajları nedeniyle hidrometalurjik yöntemler, AEEE'den metallerin geri kazanımı için en önemli potansiyel alternatif yöntemler konumundadır.

AEEE'de metaller, metalik ya da alaşım halinde bulunur. Bakır ve değerli metallerin AEEE'den liçi için ortamın oksitleyici nitelikte olması ve bu nedenle de oksitleyici liç reaktif sistemlerinin kullanılması gerekir (1-4). AEEE'den metallerin kazanımına yönelik olarak çok farklı reaktif sistemlerinin (H₂SO₄, HNO₃, kral suyu, C₂H₂O₄ ve HClO₄ gibi asitler; CN⁻, NH₃, glisin (C₂H₅NO₂) gibi kompleks oluşturuşu ligandlar; H₂O₂, O₂, Fe(III), MnO₂ ve Cl₂

gibi çeşitli oksitleyiciler, vd.) kullanıldığı literatürde çok sayıda çalışma vardır (Deveci vd., 2010; Tuncuk vd., 2012; Baş vd., 2014; Torres ve Lapidus, 2016; Ajiboye vd., 2019; Cocchiara vd., 2019; Oraby vd., 2020; Li vd., 2020; Perea vd., 2021; Erust vd., 2021). Tablo 16, çeşitli AEEE'lerden farklı reaktifler/oksitleyiciler ile metallerin liçi üzerine gerçekleştirilen çalışmaları göstermektedir.



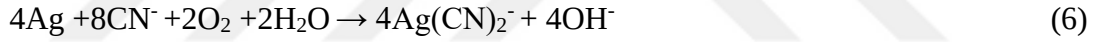
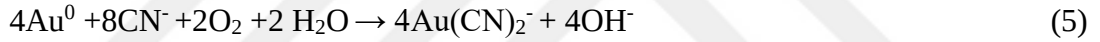
Baş vd. (2014) tarafından atık televizyon devre kartlarından metallerin geri kazanımı için HNO_3 liçi araştırılmıştır. Yüksek asit konsantrasyonlarında (5 M) ve 70 °C sıcaklıkta, %99,9 Cu ve %85 Ag kazanımları elde edilmiştir. Bir başka çalışmada (Joda ve Rashchi, 2012), nitrik asit ortamında ABDK'den metallerin liçi sonrası, sırasıyla klorür ile çöktürme ile %87 verimle nano boyutlu gümüş; solvent ekstraksiyon ve elektrokazanım ile de %98 verimle nano boyutlu bakır kazanımı bildirilmiştir. Yüksek bakır ve nikel liç verimlerine (%90-100) karşın, diğer metaller (Zn, Fe, Co vd) için daha düşük (<%60) liç verimleri rapor edilmiştir (Le vd., 2011; Luyima vd., 2011).

Yüksek ayrışma sabitine sahip olması nedeniyle kuvvetli bir asit konumundaki HCl, genellikle bir oksitleyici varlığında temel ve değerli metallerin AEEE'den liçinde yaygın olarak araştırılmıştır. Jha vd. (2012), yaptıkları bir çalışmada, ABDK'lerin nitrik asit ile liçi sonrası çözünmeyen katı artığa hidroklorik asit liçi uygulamışlardır. Araştırmacılar, 90 °C'de 3,5 M HCl ve 2 saat olarak belirtilen liç koşullarında, $\geq$ %99 Sn ve Pb kazanımlarına ulaşmışlardır. Prak ve Fray (2009), kral suyu ile ABDK'lerden değerli metallerin (Au, Ag ve Pd) çözünmesini incelemiş, %93-98 Au, Ag ve Pb liç verimlerine ulaşılabilceğini göstermiştir.

Literatürde, sülfat ortamında hidrojen peroksit (Deveci vd., 2010; Jha vd., 2011; Birloaga vd., 2013; 2014; Zhang ve Xu, 2016), hava/oksijen ve ferik demir (Fe^{3+}) (Yazıcı vd., 2013; Yazıcı vd., 2014) gibi oksitleyiciler yaygın olarak kullanılmıştır. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ ortamında AEEE devre kartlarından, bakırın yüksek liç verimi (%76-100) ile geri kazanılabileceği bildirilmiştir (Deveci vd., 2010; Yang vd., 2010; Birloaga vd., 2014; Işıldar vd., 2017). Deveci ve Yazıcı (2013), $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-NaCl}$ sisteminde, bakır ve diğer

metallerin (Fe, Ni, Ag, Pd ve Au) ekstraksiyonunu araştırmış ve $\geq 91\%$ Cu, Fe, Ni ve Ag kazanımlarına ulaşmışlardır. Ancak, bu araştırmacılar aynı liç koşullarında Pd'un liçinin $\%58$ ile sınırlı kaldığını bildirmişlerdir (Deveci ve Yazıcı, 2013).

E-atıklardan değerli metalleri (özellikle Au ve Ag) kazanmak için en yaygın olarak kullanılan reaktifler, oluşan kararlı metal kompleksi nedeniyle siyanür, tuzlar (Cl^- , I, vd.), tiyoüre ve tiyosülfattır (Jing-ying vd., 2012; Tuncuk vd., 2012; Sahin vd., 2015; Zhang ve Xu, 2016; Xu vd., 2017). Değerli metaller (Au ve Ag), aşağıdaki denklemlerde (5)-(6) gösterildiği gibi geleneksel olarak siyanür liçi ile kazanılır. AEEE'den değerli metallerin (Au ve Ag) geri kazanımında da siyanür liçi test edilmiştir. Montero vd. (2012), siyanür liçi ile $\%77$ Cu, $\%48$ Au ve $\%52$ Ag'ün çözündüğünü bulmuştur. Ancak, bakır ve diğer metallerin siyanür liçi ortamında kolayca çözünmesi ve dolayısıyla, aşırı siyanür tüketimi nedeniyle siyanür liçi tek başına uygun bir yöntem değildir. Buna göre, iki aşamalı bir liç yönteminin geliştirilmesi; değerli metallerin siyanür liçi öncesinde bakır ve diğer metallerin uzaklaştırılması en uygun yaklaşım olarak önerilmiştir (Tuncuk vd., 2012).



Halojen (klorür, iyodür ve bromür) liç reaktif sistemleri, siyanür liçine etkili bir seçenek sunmaktadır. İyodür ve bromürlü liç sistemlerinde altının etkin bir biçimde yüksek verim ($\geq 95\%$) ile çözündürülebileceği gösterilmiştir (Sahin vd., 2015; Cui ve Anderson, 2020). Bromürlü liç ortamında baz metallerin de yüksek oranda ($\%96$ Cu ve Ni gibi) çözündüğü tespit edilmiştir (Cui ve Anderson, 2020).

Jing-ying vd. (2012), cep telefonlarının devre kartlarından tiyoüre liçi ile altın ve gümüş kazanımını araştırmışlardır. Araştırmacılar, oda sıcaklığında $34\text{ g/L CS}(\text{NH}_2)_2$, $\%0,06\text{ Fe}^{3+}$ ve 2 saatlik liç işlemi sonunda $\sim\%90$ Au ve $\%50$ Ag çözündüğünü bildirmişlerdir. Benzer bir çalışmada, daha düşük tiyoüre (12 g/L) ve daha yüksek Fe^{3+} ($\%0,8$) konsantrasyonlarında, $\%91,4$ Au ve $\%80$ Ag kazanımına ulaşılmıştır (Juna, 2009).

Çevresel açıdan en uygun seçeneklerden birisi olarak tiyosülfat liçi, farklı araştırmacılar tarafından çeşitli e-atıklardan Au ve Ag kazanımı için araştırılmıştır. Ficeriova vd. (2011), ABDK'den Au ve Ag'ün amonyum tiyosülfat liçi ile kazanımına yönelik yaptıkları bir çalışmada 48 saat süren bir liç işlemi sonunda $\%98$ Au ve $\%93$ Ag kazanımları

elde etmişlerdir. Ha vd. (2011), 20 mM Cu (II), 0,12 M S₂O₄ ve 0,2 M NH₃ içeren bir çözelti kullanılarak atık cep telefonlarından %98 Au ve %100 Ag liç verimlerine ulaşmışlardır.

Son yıllarda, AEEE'den baz, değerli ve stratejik (Ga gibi) metallerin geri kazanımı için amino asitler (glisin), organik asitler (sitrik asit, metanosülfonik asit ve oksalik asit) ve şelatlayıcı reaktiflerin kullanımı araştırılmıştır (Tablo 14). Farklı e-atık türleri kullanılarak yapılan bu çalışmalarda, %85 Ag, ~%95 Au-Co, %≥95 Cu, Pb, Ni, Zn, Li ve Al, %90 Ga gibi metal kazanımları bildirilmiştir (Li vd., 2012; Torres vd., 2018; Zoug vd., 2019; Zhang vd., 2020; Oraby vd., 2020; Verma vd., 2020).



Tablo 14. AEEE türlerinden farklı ortamlarda metallerin liç ile geri kazanım çalışmaları (Tuncuk vd., 2012; Cui ve Anderson, 2016; Van Yken vd., 2020)

Liç işlemi	Atık türü	Liç reaktifi	Geri kazanılan metaller	Araştırmacılar
Halojen	AEEE	İyodür (%3)+H ₂ O ₂ (%1)	%96 Au	Sahin vd., 2015
	ABDK	Bromür (0,77 M)+Sodyum Bromür (1,17M)+HCl (2M)	>%95 Cu, Au, Ag, Ni	Cui ve Anderson, 2020
Tiyoüre	ABDK-telefon	Tiyoüre (34g/L) + Fe ³⁺ (%0,06)	%95 Au, %50 Ag	Jing-ying vd., 2012
	ABDK	Tiyoüre (12g/L) +Fe ³⁺ (%0,8)	%91,4 Au, %80 Ag	Juna, 2009
Tiyosülfat	ABDK	CuSO ₄ (0,02M)-NH ₄ OH-(NH ₄) ₂ SO ₄ (0,2M)	%95 Au, %100 Ag	Oh vd., 2003
	Atık-Cep telefon	Cu(II) (0,14 M)-NH ₃ -(NH ₄) ₂ SO ₄ (0,3 M)	%98 Au, %100 Ag	Ha vd., 2010
Siyanür	ABDK	NaCN (0,1 M)	%95 Au, %93Ag	Quinet vd., 2005
İnorganik Asit	ABDK	H ₂ SO ₄ (2 M)+ H ₂ O ₂ (0,1 M)	%46,3 Cu, %21,1 Sn ve %51,1 Zn	Birloaga vd., 2013
	ABDK	HCl+HNO ₃	%98 Ag, %93 Pd, %97 Au	Prak ve Fray, 2009
	ABDK-TV	HNO ₃ (5 M)	%99,9 Cu, %85 Ag	Baş vd., 2014
	ABDK-PC	HCl (3,5 M)	%99,8 Sn, %99,9 Pb	Jha vd., 2012
	ABDK-PC	H ₂ SO ₄ + Fe(III)	Cu, Ni, Ag ve Pd	Yazıcı vd., 2014
	ABDK-TV	H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂	>%98 Cu	Deveci vd., 2010
	ABDK-PC	H ₂ SO ₄ -CuSO ₄ -NaCl	≥%91 Cu, Ni, Ag ve Fe	Yazıcı vd., 2013
Organik Asit	ABDK	Metasülfonik asit (%15) + H ₂ O ₂ (0,1 M)	%95 Au	Zhang vd., 2020
	AEEE	Na-sitrat (0,5 M) + H ₂ O ₂ (0,1 M)	%95 Cu ve Pb, %90 Fe	Torres vd., 2018
	ABDK	Absorbik asit (1,25 M)	%94,8 Co, %98,56 Li	Li vd., 2012
	Atık LED lambalar	Oksalik asit (0,7 M)	%90 Ga	Zoug vd., 2019
Amino asit	ABDK	Glisin (30 g/L) + NaCN (300 ppm)	>%95 Cu, Fe, Zn, Ni, Al	Oraby vd., 2020
Şelatlama	AEEE	DTPA (0,5 M) + H ₂ O ₂ (0,9 M)	%97 Cu, %95 Zn ve %95 Ni	Verma vd., 2020

1.10.3. Biyohidrometalurjik Yöntemler

Biyohidrometalurjik yöntemler, esas olarak hidrometalurjik yöntemlerdir; sulu bir ortamda düşük tenörlü cevherlerden, konsantrelerden ve atık malzemelerden

mikroorganizmalar (bakteri, arke ve mantar gibi) kullanılarak metallerin kazanımı için alternatif liç yöntemleri olarak değerlendirilebilir (Deveci vd., 2003; Watling, 2006; Kaksonen vd., 2018). Cevherlerin yanı sıra, bazı mikroorganizmaların, e-atıklar gibi ikincil kaynaklardan metallerin liçinde de etkili oldukları gösterilmiştir (Beolchini vd., 2012). Genel olarak biyohidrometalurjik yöntemler, düşük enerji maliyetleri ve çevresel etkileri ile daha çevreci bir seçenek olarak kabul edilir (Tuncuk vd., 2012; Kaya, 2020).

Asidofilik bakteriler ile ABDK'dan metallerin biyoliçi konusunda özellikle son zamanlarda çok sayıda çalışma yapılmıştır (Tablo 15). Biyoliç işleminin esası, demir-oksitleyici asidofilik bakterilerin (*Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Leptospirillum ferrooxidans*) katalitik etkisiyle ferrus demirin (Fe^{2+}) ferrik demire (Fe^{3+}) (kimyasal reaksiyon hızına kıyasla 10^3 - 10^6 kat daha hızlı) oksitlenmesine dayanmaktadır (7). Üretilen ferrik demir kuvvetli oksitleyicidir ($E_0 = 0,77$ V) ve ABDK'deki metalleri asidik ortamda (Cu vb.) yükseltgeyerek çözünmesini sağlar (8). Biyoliç işlemleri, kullanılan mikroorganizmaların en aktif oldukları sıcaklıklarda (örneğin mezofilik *A. ferrooxidans* için 35-37 °C) ve asidik ortamda (<pH 2) gerçekleştirilmektedir (Deveci vd., 2004).



AEEE'den biyoliç çalışmaları, genellikle laboratuvar ölçeğinde yapılmış çalışmalardır. Uzun biyoliç süresi, biyoliç işlemlerinin ticarileşme potansiyelini azaltan unsurların başında gelmektedir. Biyoliç çalışmalarında, asidofilik demir oksitleyici bakteriler (*A. ferrooxidans* ve *L. ferrooxidans*) yaygın olarak kullanılmaktadır (Erust vd., 2020). Tablo 15'te, çeşitli ABDK'den metallerin biyoliç ile geri kazanımı üzerine yapılmış araştırmalar sunulmuştur.

Tablo 15. Biyohidrometalurjik yöntemlerle ABDK'den metallerin geri kazanımı üzerine yapılan çalışmalar (Tuncuk vd., 2012; Van Yken vd., 2020; Erust vd., 2020)

Mikroorganizmalar	Atık türü	Kazanılan metaller	Araştırmacılar
<i>A. ferrooxidans</i> + <i>A. thiooxidans</i>	ABDK	%98 Cu	Işıldar vd., 2016
<i>A. ferrooxidans</i> + <i>L. ferrooxidans</i> + <i>A. thiooxidans</i>	ABDK-TV	%89 Cu	Baş vd., 2013
<i>A. ferrooxidans</i> , <i>L. ferrooxidans</i> ve <i>A. thiooxidans</i>	ABDK	%97,3 Cu, %66,8 Zn, %55,8 Al ve %79,3 Ni	Erust vd., 2020
<i>L. ferriphiluma</i> ve <i>Sulfobacillus benefaciens</i>	ABDK	≥%93 Co/Cu, %85 Zn, %73Ni	Hubau vd., 2020
<i>A. ferrooksidanlar</i>	ABDK-PC	%100 Cu/Ni	Arshadi ve Mousavi, 2014
<i>A. ferrooxidans</i>	ABDK-PC	≥%92 Cu/Al, %85,24 Zn	Yang vd., 2017
<i>Aspergillus niger</i>	ABDK	≥%71 Cu/Ni, %32 Zn	Trivedi ve Hait, 2020

Farklı araştırmacılar tarafından yaygın olarak kullanılan *A. ferrooxidans* türü bakterilerle farklı türdeki ABDK'lerden metallerin geri kazanımı kapsamlı bir şekilde incelenmiş ve bakırın yüksek verim ile (>%94 Cu) kazanılabileceği belirlenmiştir (Arshadi ve Mousavi, 2014; Yang vd., 2014; Chen vd., 2015; Nie vd., 2015; Priya ve Hait, 2018). Baş vd. (2013), üretim atığı TV devre kartlarından bakırın karışık mezofilik bakteriler ile biyoliçini araştırmış ve %89-95 Cu kazanımları elde etmişlerdir. ABDK üzerine yapılan bir başka çalışmada, iki aşamalı biyoliç işlemi ile *A. ferrooxidans* ve *L. ferrooxidans* kullanılarak %90 Al, Cu, Ni ve Zn biyoliç verimlerine ulaşılmıştır (Brandl vd., 2001). Işıldar vd. (2017), *A. ferrooxidans* ve *A. thiooxidans*'tan oluşan karışık bir bakteri kültürünü kullanarak yaptıkları bir çalışmada, bakırın %92 oranında çözündüğünü bildirmiştir. Hubau vd. (2020), ABDK'lerden metallerin kazanımı için *L. ferriphiluma* ve *Sulfobacillus benefaciens* türü mikroorganizmalar kullanarak iki aşamalı bir biyoliç işlemi gerçekleştirmiş ve ≥%93 Co/Cu, %85 Zn ve %73 Ni gibi yüksek biyoliç verimleri elde etmişlerdir.

Temel metallerin biyoliçinin yanı sıra, altının biyoliçi de yaygın olarak araştırılmıştır. Bununla ilgili biyoliç çalışmaları, özellikle siyanür bileşikler üretebilen mikroorganizmalar (*Chromobacterium violaceum*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Chromobacterium violaceum*) üzerinde yoğunlaşmıştır (Tran vd., 2011; Pradhan vd., 2012). Işıldar vd. (2016) yaptıkları bir çalışmada, baz metaller ve altının geri kazanımında iki aşamalı biyoliç işlemi uygulamışlar; ilk aşamada asidofilik bakteriler ile %98,4 Cu kazanımı elde etmişlerdir. İkinci aşamada

siyanür üreten heterotrofik bakteriler (*P. fluorescens*, *P. putida*) kullanarak altının %44 verim ile çözündürülebileceğini göstermişlerdir.

1.11. Liç Reaksiyonlarının

Genel hidrometalurjik işlemlerde, metal çözünme mekanizmalarını ve özellikle liç hızını kontrol eden adımları doğru bir şekilde anlamak için, çözünme kinetiğinin incelenmesi gerekmektedir. Genel olarak, liç reaksiyonları heterojen olup katı faz ile sıvı faz (sulu çözelti) ara yüzünde meydana gelmektedir. Bir liç sistemi için, bu reaksiyonların basitleştirilmiş bir temsili tepkimesi aşağıdaki (9) gibi yazılabilir.



Burada, B: katı madde; A: sulu fazdaki liç reaktifi; ürünler kısmında ise C: sıvı ve katıdır.

Heterojen liç tepkimelerinin kinetiğini incelemek için küçülen çekirdek modeli (SCM), küçülen parçacık modeli (SM) ve aşamalı dönüştürme modeli dâhil olmak üzere birkaç model geliştirilmiştir. Levenspiel, (1999), küçülen çekirdek modelinin çoğu liç tepkimelerini makul bir şekilde temsil ettiğini belirtmiştir. Çoğu mineralin liç kinetiğini tanımlamak için bu model yaygın olarak kullanılmıştır (Li vd., 2013). Küçülen çekirdek modelinde, tepkime süresi boyunca tane çapı sabittir ve tepkime ara yüzeyi liç süresi arttıkça küçülmektedir. SCM, tepkime hızının reaktifin yüzeye difüzyon tabakası (sıvı film) yoluyla difüzyonu veya ürün tabakası boyunca difüzyon veya bir yüzey kimyasal tepkime ile kontrol edildiğini varsayar.

Heterojen sıvı-katı sistemler ve küresel parçacıklar için, SCM'nin çeşitli sınırlayıcı aşamalarını açıklayan denklemler (10-13) Tablo 16'da verilmiştir. Son zamanlarda çok sayıda çalışma, Dickenson ve Heal (1999) tarafından önerilen SCM'nin yeni adımı, ara yüzey transferi ve ürün tabakası boyunca difüzyon ile kontrol edilen liç reaksiyonlarının kinetiğini tanımlamak için tercih edilebileceğini göstermiştir.

Tablo 16. Küçülen çekirdek modeli (SCM) denklemleri (Levenspiel, 1999; Dickinson ve Heal, 1999)

Kontrol eden adım	Denklem	
Film difüzyon	$x = kt$	(10)
Ürün tabakası difüzyon	$1 - 3(1 - x)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x) = kt$	(11)
Kimyasal	$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = kt$	(12)
Yeni küçülen çekirdek modeli	$\frac{1}{3} \ln(1 - x) + (1 - x)^{-\frac{1}{3}} - 1 = kt$	(13)

Burada x : Çözünme (%), t : süre (dk.), k : modelin görünen hız sabitleridir (dk^{-1}). Elde edilen hız sabiti kullanılarak Arrhenius denkleminin (14-15) aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

$$k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (14)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (15)$$

Burada k , kinetik model denkleminin elde edilen hız sabitidir; A , sabit bir faktördür (dk^{-1}); E_a , aktivasyon enerjisi (J/mol) R , evrensel gaz sabiti (8,314 kJ / mol); ve T , sıcaklıktır K.

Bazı durumlarda reaksiyon karışık bir şekilde kontrol edilebilir; yani, ürün katmanından difüzyon ve kimyasal olarak kontrol edilebilir. Karışık kontrollü tepkimeler (16) aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} + B(1 - 3(1 - x)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x)) = kt \quad (16)$$

Arrhenius denklemi, liç reaksiyonunu kontrol eden modeli belirlenmesi için kullanılır. Potansiyel modellerin deneysel verilerle uyumluluğunu test edilmek suretiyle en uyumlu model belirlenebilir. Arrhenius denkleminin elde edilen aktivasyon enerjisi düşük (≤ 25 kJ/mol) ise tepkime difüzyon, büyük (> 25 kJ/mol) ise kimyasal kontrollü tepkime olarak ifade edilir (Robertson vd., 2005).

1.12. Galvanik Liç

Sülfürlü minerallerin çoğu yarı iletken özelliğe sahiptir (Koleini vd., 2011). Asidik bir ortamda, farklı kararlılık potansiyeline (rest potential) sahip sülfürlü mineraller, doğrudan temas etmeleri durumunda anot ve katot elektrotlar gibi davranırlar ve aralarında galvanik bir etkileşim meydana gelir. Bu galvanik etkileşim sırasında, yüksek kararlılık potansiyeline sahip mineral katot işlevine sahip olup çözünmesi engellenirken, düşük kararlılık potansiyeline sahip mineral anot gibi davranır ve oksitlenir (Das vd., 2001; Suzuki, 2001; Tshilombo, 2006; Liu vd., 2007; Sandos vd., 2016; Saavedra vd., 2018). İki mineralin kararlılık potansiyelleri arasındaki fark, daha düşük potansiyele sahip mineralin çözünmesini destekleyen itici güçtür (Nowak vd., 1984). Genel olarak, Tablo 17'de gösterildiği gibi çeşitli sülfürlü mineraller, kararlılık potansiyellerine ve bağıl etkinliklerine göre galvanik seriler halinde sınıflandırılabilir ve bu sınıflandırma kapsamında mineraller arasındaki galvanik etkileşimler kestirilebilir (Metha ve Merr 1983; Deveci, 2001; Azizi vd., 2011; Natarajan, 2013).

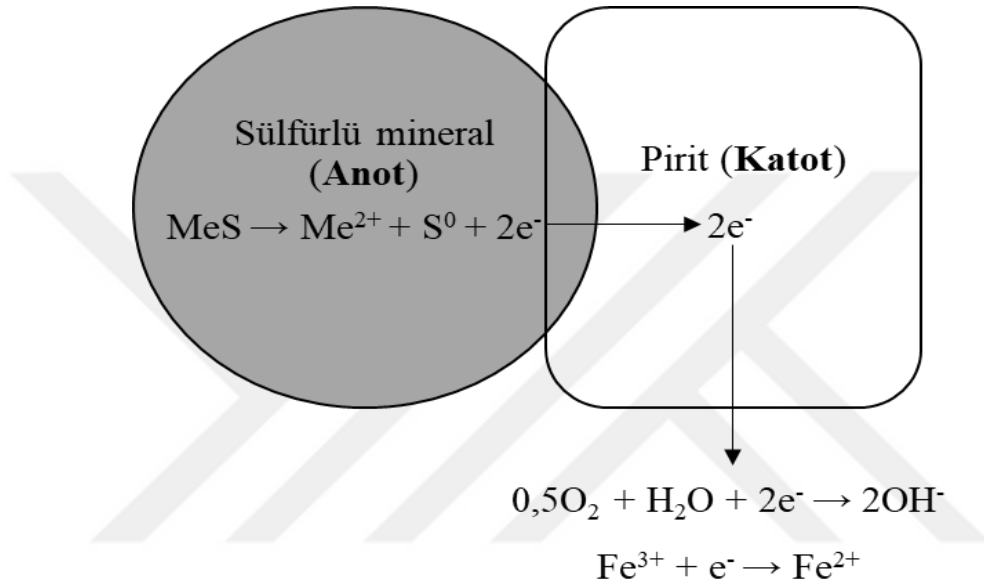
Tablo 17. Sülfür minerallerinin kararlılık potansiyeli (rest potential) (vs SHE)

Mineral	Kimyasal Formül	Potansiyel (V)	Bağıl Etkinlik
Pirit	FeS ₂	0,63	Etkin değil
Kalkopirit	Cu FeS ₂	0,52	↑ ↓
Kalkosit	Cu ₂ S	0,44	
Kovellit	Cu ₂ S	0,42	
Galena	PbS	0,28	
Sfalerit	ZnS	-0,24	Etkin

Pirit gibi yüksek kararlılık potansiyeline sahip mineraller esas olarak katodik rol oynar ve sulu çözeltelerde oksitlenmeleri zordur. Düşük kararlılık potansiyeline sahip mineraller ise anodik özellik gösterir; elektron vererek çözeltelerde kolayca oksitlenir ve çözünür. Genellikle oksidasyon sonucu ortaya çıkan elektronlar hidroksit (OH⁻) (18) ve ferrus demire (Fe²⁺) (19) indirgenen sırasıyla oksijen (O₂) ve ferrik demir (Fe³⁺) tarafından kabul edilir (Deveci, 2001; Chmielewski ve Kaleta, 2011; Payant vd., 2012; Jafari vd., 2018; Yang vd., 2018; Lu vd., 2019).

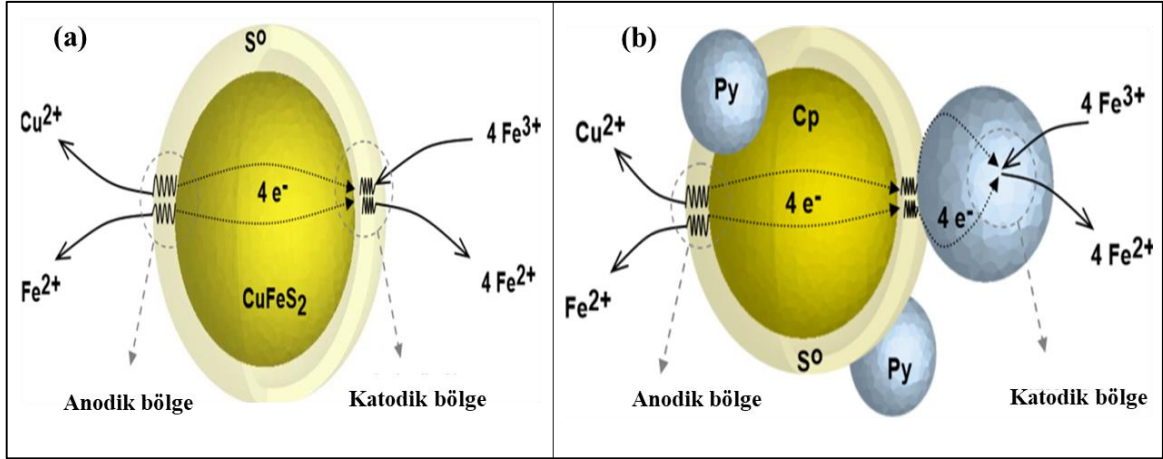


MeS, ZnS, PbS, Cu₂S gibi sülfür mineralidir.



Şekil 9. Pirit ve sülfürlü mineraller (Pirit/MeS) arasındaki galvanik etkileşim mekanizması (Payant vd., 2012)

Şekil 9'da en yüksek kararlılık potansiyeline sahip olan pirit ve diğer sülfürlü mineraller arasındaki galvanik etkileşim görülmektedir (Donati ve Sand, 2007; Payant vd., 2012). Benzer şekilde, kalkopiritin ferrik sülfat ortamında elektrokimyasal olarak oksitlenmesi Şekil 10'da sunulmuştur. Piritin yokluğunda (Şekil 10a) kalkopirit yüzeyinde anodik ve katodik yarı reaksiyonlar meydana gelirken, pirit varlığında (Şekil 10b) pirit yüzeyindeki katodik reaksiyon hızlıdır ve kalkopiritin çözünme hızının artmasını sağlamaktadır (Tshilombo, 2006; Dixon vd., 2008).



Şekil 10. Ferrik sülfat ortamında pirit varlığında ve yokluğunda kalkopiritin elektrokimyasal çözünmesi (Dixon vd., 2008)

1.12.1. Galvanik Etkileşimler ile İlgili Çalışmalar

Galvanik etkileşimler, özellikle liç ve biyoliç/biyooksidasyon gibi hidrometalurjik uygulamalarda sülfürlü minerallerinin çözünme hızını yöneten önemli etkenlerden biridir. Sülfürlü minerallerin elektrokimyasal özelliklerinden yararlanılarak minerallerin seçimli olarak oksitlenmesi ve çözünmesi mümkün olabilir. Bu nedenle özellikle flotasyon gibi cevher zenginleştirme işlemlerinde ve hidrometalurjik (liç) işlemlerde galvanik etkileşimlerin önemli rol oynayabileceği, minerallerin ayırma verimlerini ve metallerin çözünme hızını etkileyebileceği ortaya konmuştur (Majima ve Peters, 1968; Holmes ve Crundwell, 1995).

Galvanik etkileşimler, elektrokimyasal bir süreçtir. Biyoliç ve kimyasal liç işlemleri sırasında sülfürlü cevher veya konsantrelerde bulunan pirit ve diğer sülfürlü mineraller arasındaki galvanik etkileşimleri incelemek için kapsamlı çalışmalar yapılmıştır (Berry vd., 1978; Holmes ve Crundwell, 1995; Urbano vd., 2016; Hong vd., 2020; Ma vd., 2021; Liu vd., 2018; Ma vd., 2021; Nicol, 2022). Bazı araştırmacılar, galvanik etkileşimlerden yararlanmak için pirit ekleyerek diğer sülfürlü minerallerin çözünmesini hızlandırmayı ve arttırmayı düşünmüştür (Santos vd., 2016; Wang vd., 2018). Yapılan çalışmalarda (Tablo 18), galvanik etkileşimlerin bir sonucu olarak liç işlemlerinde metallerin çözünme hızlarında bir artış olduğu kanıtlanmıştır. Çoğu araştırmada, piritin bakır sülfürlerin (özellikle kalkopirit) liç işlemlerindeki çözünme hızı üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu bildirilmiştir (Berry vd., 1978; Mehta ve Murr, 1983; Mayne, 2006; Ahmadi vd., 2010;

Koleni vd., 2011; Nazari vd., 2011; Ruiz vd., 2015; Liu vd., 2018; Jafari vd., 2017; Tanne ve Schippers, 2019).

Tablo 18. Galvanik etkileşimler ile gerçekleştirilen çalışmalar

Araştırılan galvanik çift (kütle/ratio)	Deney koşulları	Artan Kazanılan Metal yüzdesi	Araştırmacılar
Pirit-Kalkopirit FeS ₂ :CuFeS ₂ (1:1)	24 saat, 85 °C, 15 g/L Fe(III), 410 mV	+%41 Cu	Koleini vd., 2011
Pirit-Sfalerit FeS ₂ :ZnS (%70 Py)	7 saat, 70 °C, 500 mV; 24,83 g/L Fe ³⁺	+%14 Zn	Santos vd., 2016
MnO ₂ - CuFeS ₂ (4:1)	24 gün,	+%33 Cu	Nakazawa vd., 2016
MnO ₂ - Siyah K-CuFeS ₂ (4:1:1)	29 saat	%69 Cu	
Pirit-Kalkopirit FeS ₂ :CuFeS ₂ (1:1)	10 gün, 50 °C, 15 g/L Fe(III), 430 mV; katı oranı %20 (a/h)	+%10 Cu	Ahmadi vd., 2012
Pirit-Kalkopirit FeS ₂ :CuFeS ₂ (2:1)	Katı oranı %10 (a/h), 470 mV; 21 g/L toplam Fe; Ag:Py 100 ppm 80 °C, 10 saat	+%80 Cu	Nazari vd., 2012
	Katı oranı %10 (a/h), 470 mV; 21 g/L total iron; doğal Pirit eklenmesi 80 °C, 100 saat	+%54 Cu	
Pirit-Kalkopirit FeS ₂ :CuFeS ₂ (4:1)	[H ₂ SO ₄]: 0,4 M; 24 saat, 430 mV; 0,11 mol/dm ³ toplam Fe, 80 °C	+%33,8 Cu	Jafari vd., 2018
Pirit-ATVDK (5-50 g/L FeS ₂)	A. ferrooxidans + A. Thiooxidans pH:1,7, 35 C,%1 a/h, 170 dev/dk	+%60 Cu	Baş vd., 2013
Pirit-Kalkopirit FeS ₂ :CuFeS ₂ (0,8)	[H ₂ SO ₄]: 65g/L; 24 saat, 470 mV; 25 g/L toplam Fe	+%49,22 Cu	Mayne, 2006
Pirit-Kalkopirit FeS ₂ :CuFeS ₂ (4:1)	Galvanox TM , 4 saat, 80 °470 mV	+%41 Cu	Dixon vd., 2008
Pirit-Kalkopirit FeS ₂ :CuFeS ₂ (8:1)	[H ₂ SO ₄]:0,2 M; [NaCl]:1 M; [O ₂] : 0,3 L/dk; 100 °C, 1 saat	+%25 Cu	Ruiz vd., 2015
Pirit-Bornit FeS ₂ :Cu ₅ FeS ₂ (5:1)	<i>Leptospirillum ferriphilum</i> , 20 gün	+%77 Cu	Wang vd., 2018
Pirit-Enarjit FeS ₂ :Cu ₃ AsS ₄ (3:1)	<i>Leptospirillum ferriphilum</i> , 70 gün	+%35 Cu	Ma vd., 2021
AK*-Düşük dereceli Bakır sülfür cevher	A. ferrooxidans + A. Thiooxidans, 600 saat, 3 g/L AK ilavesi	+%68 Cu	Wei-nin ve Shi-fei, 2007
KS*- CuFeS₂ 0,2 g KS ilavesi	4 g CuFeS ₂ , pH:1,2, 50 °C, 98 saat	+%70 Cu	Nakazawa ve Yamamoto, 2017,
SK- CuFeS₂ (1:2)	94 saat, 50 °C, pH: 0,6	3,2 kat fazla %Cu	Nakazawa, 2018

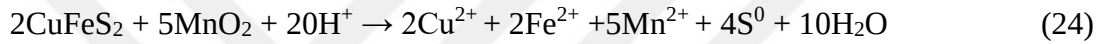
AK (Aktif Karbon); KS (Karbon Siyah)

Mehta ve Murr (1982) kalkopirit, pirit ve sfalerit arasındaki galvanik etkileşimlerin asidik ortamda gerçekleştirilen biyolojik liç işlemleri üzerindeki etkisini detaylı olarak incelemiştir. Araştırmanın sonuçları, mineraller çift olarak biyoliç işlemine tabi tutulduğunda reaksiyon hızının, tek mineral sistemi ile karşılaştırıldığında, 10 katından daha fazla arttığını göstermiştir. Başka bir çalışmada; galen, kalkopirit ve sfaleritin asidik ortamda çözünmesinin, pirit varlığında sırasıyla 31, 18 ve 1,5 kat arttığı gösterilmiştir (Abraitis vd., 2004). Genel olarak, sülfat ortamında kalkopiritin pirit varlığında etkin ve hızlı bir şekilde çözünmesi için pirit/kalkopirit (Py:Cp) oranının önemli olduğu ve bu oranın yüksek olması gerektiği bildirilmiştir (Abraistis vd., 2004; Mayne vd., 2006; Ranjbar ve Schaffie 2012; Ruiz vd., 2015). Ancak diğer araştırmacılar, aşırı pirit ilavesinin liç verimi üzerine çok fazla etkisinin olmadığını gözlemlemiştir (Holmes ve Crundwell 1995; Dixon ve Tshilombo, 2005).

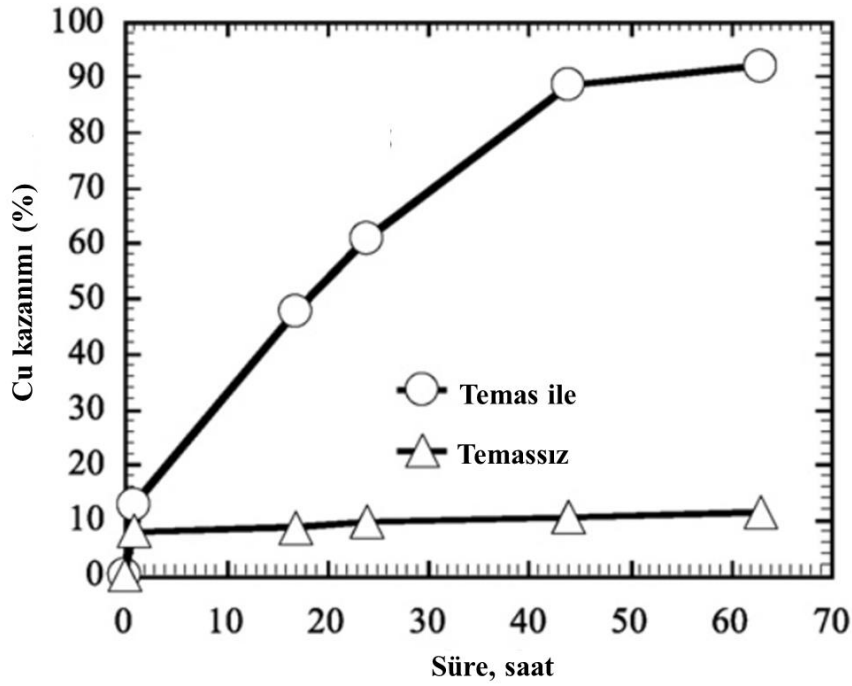
Dixon vd. (2008) ve Jafari vd. (2017), kabul edilebilir derecede yüksek bir liç verimine ulaşmak için Py/Cp oranının 2 ile 4 arasında olması gerektiğini bildirmişlerdir. Koleini vd. (2010), bu oran 4'ten daha yüksek olduğunda yüksek verimlere ulaşmıştır. Koleini vd. (2011) yaptıkları bir çalışmada, belirtilen deneysel koşullarda (24 saat, 85 °C, 410 mV) ortama pirit ilave edildiğinde (Py/Cp oranı 0'den 2'ye çıkarıldığında), bakır liç veriminin %43'ten %84'e arttığını kaydetmişlerdir. Benzer bir çalışmada, ortama piritin yanı sıra gümüş (100 ppm) ilave edildiğinde kalkopiritin daha kısa sürede çözündüğü ve 10 saatten daha kısa sürede %80 bakır liç verimine ulaşıldığı tespit edilmiştir (Nazari vd., 2011). Wang vd. (2018), *Leptospirillum ferriphilum* ile yaptıkları bir biyoliç çalışmasında, ortama pirit eklemenin bornitin çözünmesine ve ortamın elektrokimyasal özelliklerine etkisini araştırmıştır. Pirit varlığında (pirit:bornit oranı 5) bakır kazanımı, 5 kat (%19'dan %96'a) daha yüksek olarak bulunmuştur. Bu araştırmacılar, pirit eklentisinin redoks potansiyelini arttırdığını ve bunun da bornitin çözünmesini hızlandığını belirtmişlerdir. Ma vd. (2021), biyoliç sistemlerinde enarjit ve pirit arasındaki galvanik etkileşimleri elektrokimyasal yöntemler kullanarak irdelemiştir. Elde edilen sonuçlar, enarjit ve pirit temas halindeyken enarjit elektrotlarının karışık potansiyellerinde, çözünme akımı yoğunluklarında ve biyoliç veriminde önemli bir artış olduğunu göstermiştir. Baş vd. (2013), ATVDK'nin biyoliçinde demir ve kükürt kaynağı olarak pirit konsantresi (5-50 g/L) eklenmesini araştırmışlardır. Deneyde, *At. ferrooxidans* ve *L. ferrooxidans* ile 35 °C'de, pH 1,7, 50 g/L pirit konsantresi varlığında bakır veriminde 3,5 kat fazla çıkarken, asit tüketiminde %62 azalma kaydetmişler. Bu araştırmacılar kontrol deneylerinde de pirit varlığında bakırın daha yüksek oranda

çözündüğünü gözlemlemişlerdir. Çalışmada bir değerlendirme yapılmamış olmakla birlikte bakırın daha hızlı ve yüksek oranda çözünmesinde pirit ve bakır arasındaki galvanik etkileşimlerin de katkısı olduğu değerlendirilmektedir.

Nakazawa vd. (2016), mangan dioksit (MnO_2) kullanarak kalkopirit konsantresinin galvanik liçini çalışmıştır. MnO_2 ilavesi, kalkopirit liç verimini arttırmasına rağmen, 24 günde Cu kazanımı %52 ile sınırlı kalmıştır. Ancak, bu araştırmacılar çözeltiye karbon siyahı eklemiş ve 98 saat içinde kalkopiritin çözünmesinin %7'den %81'e arttığını bulmuşlardır. MnO_2 ve kalkopirit birbiriyle temas halinde iken aşağıdaki katodik, anodik ve genel liç reaksiyonlarının (22-24) meydana geldiği bildirilmiştir (Nakazawa vd., 2016).

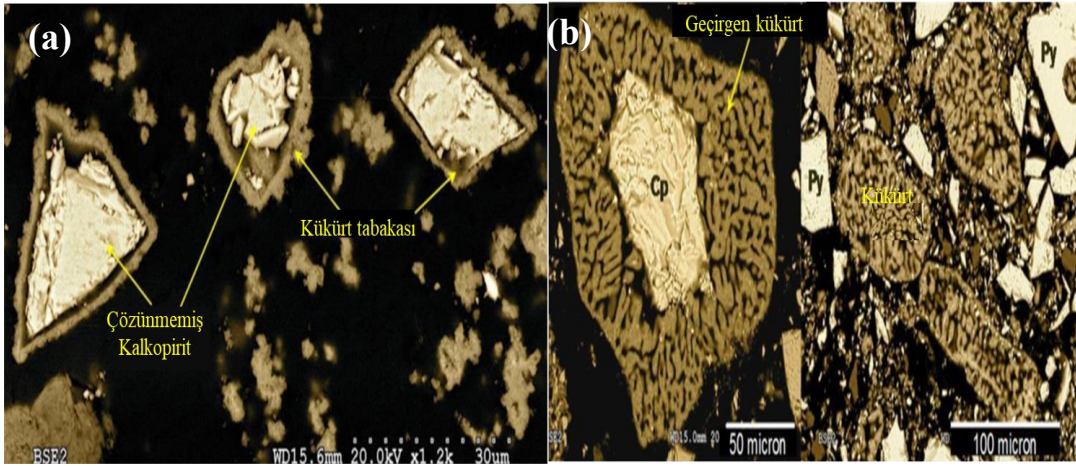


Bu araştırmacılar, esas olarak iki ayrı liç deneyi yaparak galvanik etkileşimin kalkopirit liçini nasıl etkilediğini göstermişlerdir. İlk deneyde, kalkopirit ve mangan dioksit birlikte test edilirken; diğerinde, 1 g MnO_2 küçük bir kumaş torbaya (30 mm x 30 mm boyutlarında, 20 μm açıklıklı) konularak paketlenmiştir. MnO_2 konulan torba kalkopirit içeren liç çözeltisine daldırılarak (askıda bırakılarak) deney yapılmıştır. Şekil 11'de gösterildiği gibi, temassız testte Cu'nun çözünmesi 60 saatte ~%10 ile sınırlıyken, MnO_2 ve $CuFeS_2$ temas halindeyken 40 saatte %90 bakır kazanımı tespit edilmiştir. Bu veriler, galvanik etkileşim açısından mineraller arasındaki temasın büyük önem taşıdığını göstermektedir.



Şekil 11. Karbon siyahı varlığında kalkopirit ve MnO_2 arasındaki temasın Cu üzerine etkisi (Nakazawa vd., 2016)

Sülfat ortamına pirit eklenmesiyle kalkopiritten bakırın hızlı ve başarılı bir şekilde kazanımı için British Columbia Üniversitesi yeni bir proses (Galvanox™) geliştirilerek patentini almıştır (Dixon vd., 2008; Patent US8795612B2, 2014). Dixon vd. (2008) tarafından yapılan araştırmalarda, pirit eklenmek suretiyle atmosferik koşullarda 80 °C'de ve 4 saat gibi kısa bir sürede kalkopiritten %98'in üzerinde bakır kazanımı elde edilebileceği bulunmuştur. Ortamdaki piritin ferrik demirin indirgenmesi için alternatif bir yüzey sağlayarak kalkopiritin liçini kolaylaştırdığı ve hızlandırdığı belirtilmiştir. Bu araştırmacılar tarafından yapılan mikroskobik incelemelerde (Şekil 12), pirit varlığında (Şekil 12b) kalkopirit yüzeyinde daha geçirgen/gözenekli bir kükürt tabakasının belirgin bir şekilde olduğu gözlemlenmiş ve bu nedenle de kalkopiritin daha fazla çözündüğü ileri sürülmüştür. Pirit yokluğunda (Şekil 12a), kalkopirit yüzeyinde daha az geçirgen bir kükürt tabakasının oluşmasından dolayı bakır liç veriminin sınırlı olduğu değerlendirilmiştir (Dixon vd., 2008). Pirit varlığında, pirit yüzeyindeki katodik reaksiyonun hızlı olduğu ve bunun da kalkopiritin daha hızlı çözünmesine olanak sağladığı bildirilmiştir (Tshilombo, 2006).



Şekil 12. Kalkopiritin ferrik ortamda çözünmesi (a) Pirit yokluğunda, (b) Pirit varlığında (Tshilombo, 2006; Dixon vd., 2008)

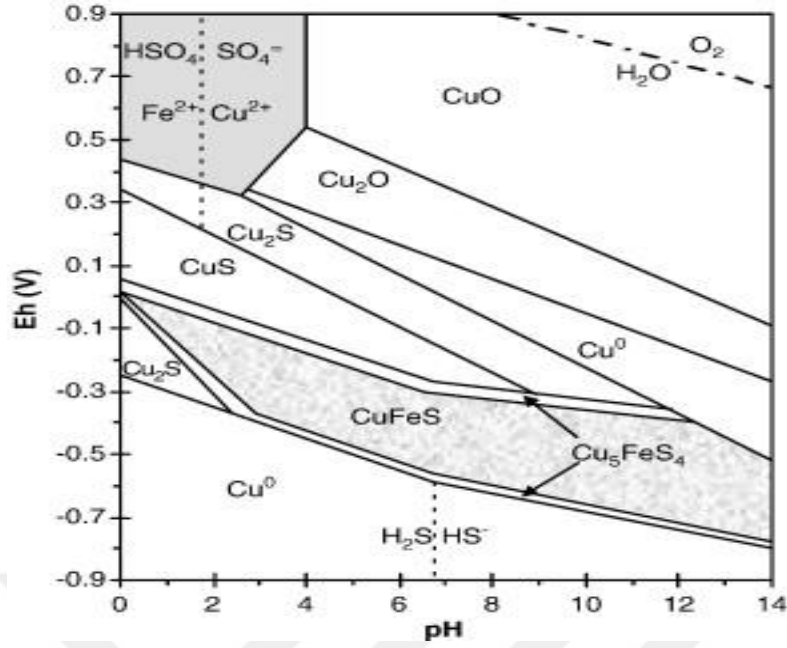
Pirit ilavesinin galvanik etkileşim yoluyla bir sfalerit konsantresinden çinkonun çözünme kinetiğine etkilerini araştırmak için Santos vd. (2016) tarafından farklı tane boyutlarında deneyler yapılmıştır. İnce tane boyutunda ($-25+20\ \mu\text{m}$) yapılan testlerde pirit varlığında 6 saatlik bir liç süresinde $\sim\%14$ daha yüksek bir çinko kazanımına ulaşıldığı belirtilmiştir. İri tane boyutunda ($-53+44\ \mu\text{m}$) ise liç veriminde daha düşük bir artış ($\%5$) olduğu gözlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinde, pirit yokluğunda sfaleritin yüzeyinde pasifleştirici bir tabakanın oluştuğu gözlenmiştir (Santos vd., 2016).

Sülfürlerin (özellikle kalkopirit) çözünmesinde aktif karbon ve karbon siyahı kullanılması birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir (Nakazawa vd., 1998; Zhang vd., 2007; Hao vd., 2018). Kimyasal veya bakteriyel liç sistemlerinde yapılan araştırmalar, kalkopiritin çözünmesi sırasında oluşan karbonun galvanik etkisinin tespit edilmesini mümkün kılmıştır (Wan vd., 1984; Wei-nin ve Shi-fei 2007; Liang vd., 2010; Nakazawa, 2018). Bakırın artan çözünme hızı ve liç verimi, aktif karbon ve kalkopirit arasındaki galvanik etkileşime bağlanabilir. Nakazawa ve Yamamoto (2017), yaptıkları bir çalışmada, karbon siyahı (0,2 g) varlığında kalkopiritin liçini incelemişler ve bakır liç veriminin $\%18$ 'den $\%98$ 'e yükseldiğini tespit etmişlerdir. Benzer koşullar altında (0,25 g karbon siyah, pH 0,6 ve $50\ ^\circ\text{C}$), kalkopiritin çözünmesinin 94 saatte 3,2 kat arttığı tespit edilmiştir (Nakazawa, 2018). Oyama vd. (2020), enarjit konsantresinin aktif karbon varlığında katalitik biyoliçini araştırmıştır. Orta derecede termofilik mikroorganizmalar ve aktif karbon ($\%0,2\ \text{a/h}$) kullanılarak $45\ ^\circ\text{C}$ 'de yapılan testlerde, Cu çözünmesinde $\%17$ artış olduğu, ancak aşırı aktif karbon ilavesinin biyoliç işlemi üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğu ve bakır liç

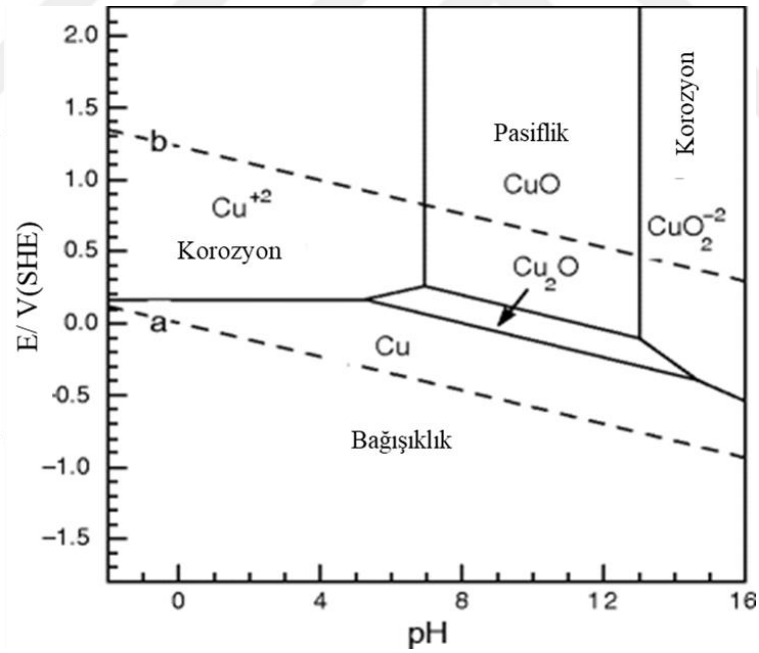
veriminin azaldığı görülmüştür (Oyama vd., 2020). Liang vd. (2010), 65 °C'de yüksek derecede termofilik olan *Acidianus manzaensis* YM25 ile yapılan testlerde, aktif karbon ilavesinin kalkopirit biyoliçi üzerindeki etkisini araştırmıştır. Bu araştırmacılar, 2 g/L aktif karbon ilavesi ile bakır veriminin %30 arttığını bildirmiştir. Álvarez vd. (2021), karbon bazlı malzeme (aktif karbon ve ticari kömür) kullanılarak düşük tenörlü maden atıklarından bakır ve çinko metallerinin kazanımını çalışmışlardır. 1 M H₂SO₄ ve 90 °C sıcaklıkta yaptıkları testlerde, karbon malzemelerinin liç işlemini olumlu etkilediğini, Zn ve Cu kazanımlarında %10-20 artış kaydedildiğini göstermişlerdir.

1.13. Elektrokimyasal Korozyon Ölçme Yöntemleri

Korozyon, bir metalin kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda oksitlenmesi olayıdır. Bir metalin (pasif veya aktif) sulu çözeltideki elektrokimyasal davranışını anlamak için pH ve elektrot potansiyel diyagramı (Pourbaix diyagramları) çizilerek doğru bir şekilde belirlenebilir. Bu diyagramlar, belirli bir ortamda bir bileşenin olası kimyasal türlerinin ve termodinamik açıdan kararlı olduğu bölgelerin belirlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır (Duruk, 1971; Gerenci, 2008). Bu diyagramlardan yararlanılarak, bir metalin anodik olarak çözündüğü/oksidlendiği veya katodik olarak korunduğu potansiyel ve pH aralığı hakkında bilgi edinilebilir (Azizi, 2011). Şekil 13 ve Şekil 14, CuFeS₂ ve Cu'n sulu çözeltilerdeki Eh-pH diyagramlarını göstermektedir. Yüksek potansiyellerde ve asidik koşullarda kalkopiritin kararlı olmadığı, çözündürülmesinin mümkün olduğu ve çözündürülmesi esnasında ara ürün olarak (Bornit (Cu₅FeS₄), Kovellit (CuS) ve Kalkozin (Cu₂S)) oluşabileceği görülmektedir (Şekil 13) (Viramontes-Gamboa vd., 2006; Vasquez vd., 2011). Diğer taraftan, metalik bakırın düşük potansiyellerde kararlı olduğu, yüksek potansiyellerde ise oksitlenebileceği, ancak yüksek potansiyellerde yüksek asidik veya yüksek alkali koşullarda çözünebileceği görülmektedir (Şekil 14).



Şekil 13. Cu-Fe-S sisteminin Pourbaix diyagramı (Cordoba vd., 2008)



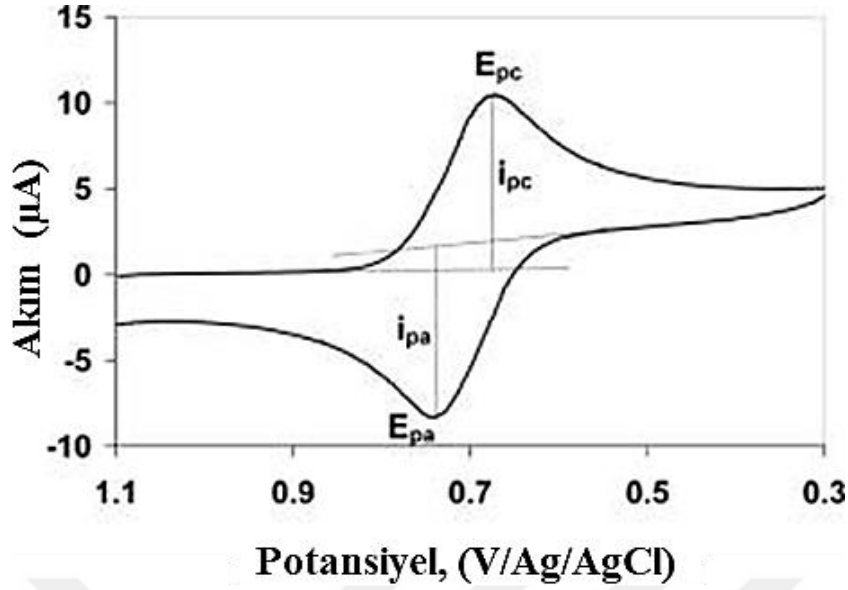
Şekil 14. Cu Pourvaix Diyagramı (Ahmad, 2006)

Pourbaix diyagramlarını kullanarak, metallerin çözünme mekanizmasında meydana gelen korozyon olaylarını bilmek ve anlamak için elektrokimyasal analiz yöntemlerinin kullanılması gerekmektedir. Elektrokimyasal polarizasyon yöntemleri, nicel olarak genel korozyon ve galvanik korozyonu izlemek için kullanılır (Papavinasam, 2008).

Genel olarak döngüsel voltametri (CV), potansiyodinamik polarizasyon, lineer polarizasyon (LP), Tafel ekstrapolasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), galvanik akım gibi elektrokimyasal yöntemler en çok tercih edilen ve yaygın kullanılan yöntemlerdir (Tanne ve Schippers, 2019; Zhang vd., 2019; Sankara, 2021). Bu yöntemler, sülfürlü minerallerin elektrokimyasal karakterizasyonunda da yaygın olarak uygulanmaktadır. Elektrokimyasal testler, çoğunlukla üçlü elektrot sistemlerinde gerçekleştirilmektedir. Deneyler sırasında akım yoğunluğu ve çözünme potansiyeli gibi önemli elektrokimyasal bilgiler doğru bir şekilde sağlanabilmektedir.

1.13.1. Döngüsel Voltametri (CV)

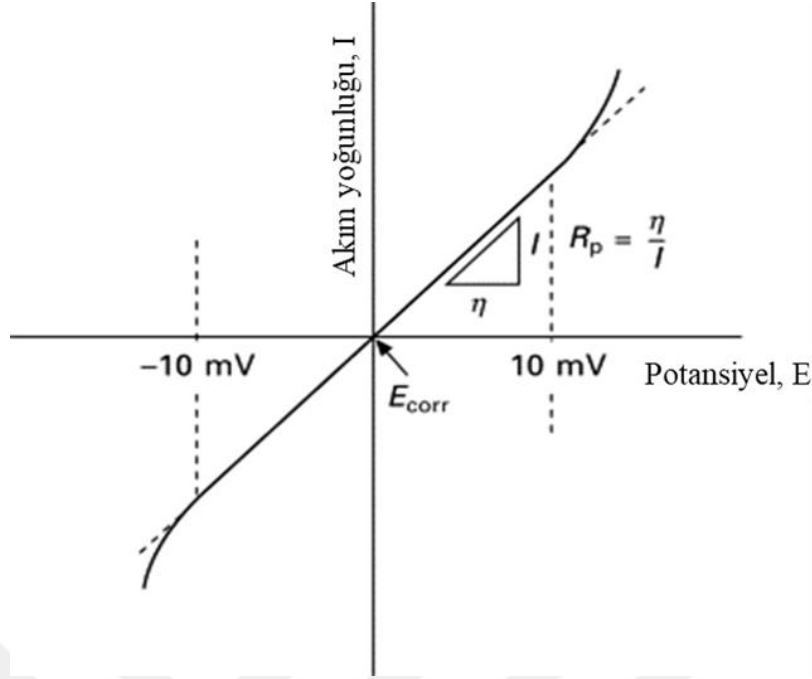
Döngüsel voltametri (CV) veya voltametri, uygulama kolaylığı ve bir elektrokimyasal reaksiyon sistemi üzerinde niteleyici bilgilerin elde edilebilmesi nedeniyle en önemli ve yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Wang vd., 2006). Bu analitik yöntem, bir reaksiyonun mekanizmasını belirlemeye yönelik olup çözeltideki oksitlenebilir ve indirgenebilir bileşikleri saptamak (tespit etmek) için kullanılmaktadır. CV prensibi, çalışma elektrotu ile karşılaştırma/referans (referans) elektrotu arasındaki sürekli potansiyel değişiminden kaynaklanan akım tepkisinin ölçülmesine dayanmaktadır (Sarıkoc, 2009). Voltametrik testlerde, tarama hızı önemli rol oynamaktadır. Uygulamada genellikle 10 mV/s'den birkaç yüz V/s'ye kadar değişir ve düşük tarama hızlarında gerçekleştirilen deneyler en güvenilir elektrokimyasal bilgileri vermektedir. Şekil 15, bir elektrokimyasal sistemin döngüsel voltametri $i = f(E)$ eğrilerinin göstermektedir. Bu yöntem kullanılarak bir maddenin analizi için anodik (E_{pa}) ve katodik (E_{pc}) piklerinin potansiyelleri ve sırasıyla I_{pa} ve I_{pc} 'ye karşılık gelen akım yoğunluğu değerleri ölçülebilmektedir (Gençdağ, 2013).



Şekil 15. Uygulanan potansiyele karşı ölçülen akımın tipik döngüsel voltametri (Gençdağ, 2013; Pandiarajan vd., 2016)

1.13.2. Doğrusal Polarizasyon (LP)

Doğrusal polarizasyon veya polarizasyon direnci yöntemi, korozyon oranını belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğrusal polarizasyon (LP) çalışma prensibi döngüsel voltametri ile aynıdır. Ancak LP tarama bir yönde küçük bir potansiyel (± 20 mV) aralığının kullanılmasıyla CV'den farklıdır. Potansiyel-akım yoğunluğu eğrisi (Şekil 16), yaklaşık olarak ± 10 mV korozyon potansiyeli aralığında doğrusal olarak çizilir. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri kullanılarak çözünme potansiyeli (E_{corr}) ve korozyon akımı (I_{corr}) belirlenebilir ve polarizasyon direnci (R_p) doğrusal polarizasyon eğrisinin eğiminden hesaplanabilir (Perez, 2004; Tuna, 2013).



Şekil 16. Doğrusal polarizasyon testi grafiksel gösterimi (Hiromoto, 2010)

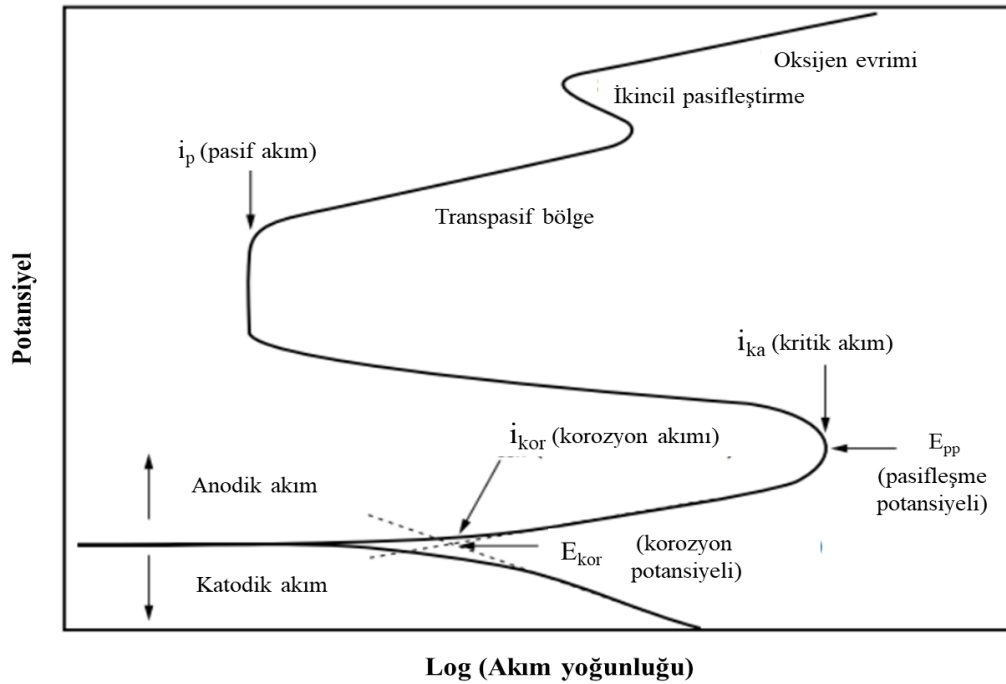
1.13.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

EIS, korozyon sistemlerinin incelenmesinde başarıyla kullanılan bir yöntem olup, korozyon hızlarının ölçülmesinde etkin ve doğru bir yöntem haline gelmiştir. Bu yöntem elektrot proseslerinin karakterizasyonunda, çift katmanlı kapasitansın belirlenmesinde yaygın olarak uygulanır ve elektrokimyasal korozyon sistemlerinin kinetiğinin kolay anlaşılmasını sağlamaktadır (Alias, 1992; Derbal, 2014; Baş, 2017). EIS, voltametri gibi bazı elektrokimyasal tekniklerden deneysel olarak büyük bir hassasiyetle ölçme yapabilme özelliği ile ayrılmaktadır. Bu yöntemin prensibi, potansiyel bozunmaya dayanarak, deneysel olarak bir elektrokimyasal hücreye sinüzoidal bir voltaj uygulanması sonucu ortaya çıkan akımı ölçmekten oluşmaktadır (Muller, 2010).

1.13.4. Potansiyodinamik Polarizasyon

Potansiyodinamik polarizasyon, bir çözelti içindeki bir maddenin karakterizasyonunda (aktif/pasif) en yaygın kullanılan ve tercih edilen elektrokimyasal tekniktir. Bu yöntem, korozyon mekanizmaları, akım hızı oranları ve belirli malzemelerin korozyona duyarlılığı gibi yararlı bilgiler sağlamaktadır. Bu yöntemin prensibi, esas olarak 3 elektrotlu geleneksel

bir potansiyostatik düzenek ile anodik ve katodik polarizasyonda elektrotların $E = f(\log i)$ eğrilerinin çizilmesine dayanmaktadır. Potansiyodinamik polarizasyonda, yüksek güçlü bir potansiyostat kullanılarak çalışılacak numune ile bir referans elektrot arasında potansiyel uygulanmaktadır. Elektroliz hücresinden çalışma ve karşıt (platin) elektrotları arasından geçen akım kaydedilmektedir (Zaki, 1998). Polarizasyon eğrisi, verilen durumda (Tafel eğimi) metalin korozyon potansiyelini ve korozyon hızını belirlemek için kullanılabilir. Bu yöntemin avantajlarından biri de korozyonun tespiti ve hızının kolay ve hızlı bir şekilde belirlenmesidir. Pasif bir sistemin (anot ve katot eğriler) polarizasyon diyagramı Şekil 17'de gösterilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden, birincil pasifleştirme potansiyeli (E_{pp}), kritik akım yoğunluğu (I_{sc}), bozunma potansiyeli (E_b), koruma potansiyeli (E_{prot}), pasif akım (I_p) ve histerezis döngüsünün alanı gibi diğer parametreler belirlenebilir (Baş, 2017; Papavinasam, 2021). Genel olarak tarama hızı, sisteme bağlı olarak 0,1 ila 5 mV/s'dir ve en güvenilir veriler en düşük tarama hızlarında elde edilir (Baş, 2017; Thompson ve Syrett, 1992).



Şekil 17. Anot ve katot dalları ile pasifleştirilebilir bir sistemin polarizasyon diyagramı (Baş, 2017; ASTM G3-89, 2006)

1.13.5. Sülfürlü Mineraller ile İlgili Elektrokimyasal Çalışmalar

Literatürde sülfürlü minerallerin (kalkopirit ve pirit gibi) elektrokimyasal davranışı çeşitli yöntemler kullanılarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Tromans ve Ahmed, 1998; Giacomelli vd., 2004; Ghahremaninezhad vd., 2009; Zheng vd., 2017; Zeng vd., 2020). Tablo 19, sülfürlü mineraller, altın ve diğer minerallerin galvanik etkileşimlerinin incelenmesinde çeşitli ortamlarda döngüsel voltametri (CV), potansiyodinamik polarizasyon (potansiyometri), lineer polarizasyon (LP), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) gibi uygulanan elektrokimyasal yöntemler sunulmaktadır.

Tablo 19. Sülfürlü mineraller ve diğer metal ya da malzemelerin karakterizasyonunda kullanılan elektrokimyasal yöntemleri

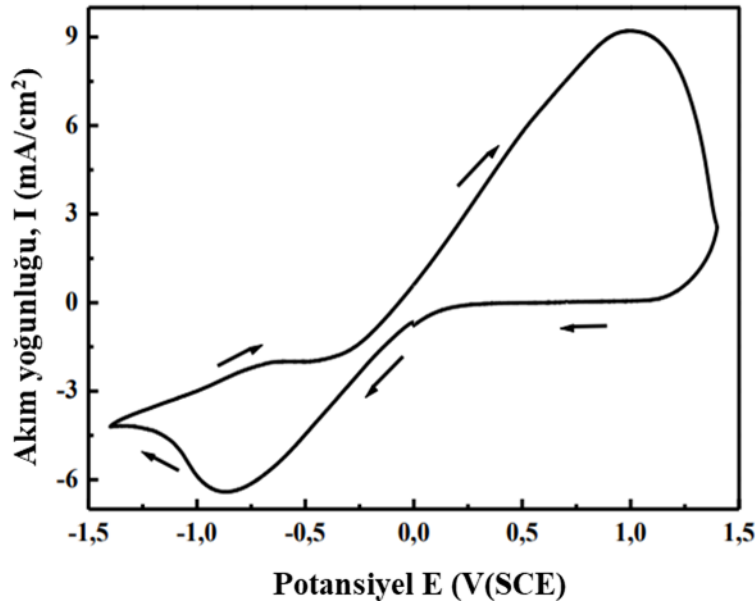
Kullanılan Madde	Elektrokimyasal deney koşulları	Deney ortamı	Araştırmacılar
Bornit-Pirit	CV, Potansiyodinamik polarizasyon	Biyoliç, pH 1,7	Hong vd., 2020
Bakır	Potansiyometri, EIS	0,5 M H ₂ SO ₄	Gong vd., 2018
Bornit-Pirit	CV, Potansiyodinamik polarizasyon	Kimyasal liç/biyoliç, pH 1,7	Wang vd., 2018
Kalkopirit-Manyetit	CV	Kimyasal liç/biyoliç	Saavedra vd., 2018
AEEE	CV (Cu, Zn ve Ni)	H ₂ SO ₄	Reyes-Valderrama vd., 2017
Pirit-Arsenopirit	Lineer Polarizasyon, Potansiyodinamik polarizasyon, EIS	Kimyasal liç/biyoliç	Xu vd., 2019
Kalkopirit-Manganez	Evans diyagram	Kimyasal liç	Gantayat vd., 2020
Kalkopirit	CV	Biyoliç	Zang vd., 2011
Pirit-Kalkopirit	Potansiyodinamik polarizasyon, EIS	Biyoliç/kimyasal liç	Liu vd., 2017
Sfalerit-Pirit	CV	Flotasyon	Yang vd., 2021
Pirit-Kalkopirit-Arsenopirit	LSP, OCP, EIS	Flotasyon ve liç	Wang ve Zeng, 2021
Altın	CV, Potansiyodinamik polarizasyon	NaCN	Baş, 2017
Kalkopirit	CV, Potansiyodinamik polarizasyon, EIS	0,2 M H ₂ SO ₄	Zang vd., 2011
Enarjit	Potansiyodinamik polarizasyon, EIS	Biyoliç/Elektro-kimyasal liç	Ma vd., 2021
Pirit-Kalkopirit	CV, Potansiyodinamik polarizasyon, EIS	Biyoliç/kimyasal liç	Tanne ve Schippers 2019
Pirit-Kalkopirit	OCP, Potansiyodinamik polarizasyon, EIS, Galvanik Akım	Biyoliç	Liu vd., 2018

Döngüsel voltametri (CV); potansiyodinamik polarizasyon; lineer polarizasyon (LP); elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Bakırın elektrokimyasal davranışının analizi çeşitli yöntemler kullanılarak farklı ortamlarda (organik, inorganik, iyonik, asidik, alkali gibi) çalışılmıştır. Giacomelli vd., (2004), 0,1 M asetik asit çözeltisinde, 5 mV/s tarama hızında ve (-1,05 ila 1 V/SCE) potansiyellerinde bakırın elektrokimyasal davranışını araştırmış; döngüsel voltametri eğrilerinden aşağıdaki reaksiyonlarla (25-26) gösterildiği gibi bakırın iki redoks tepe noktası gözlemlemiştir.



Derbal (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, 10 mM bakır klorürün elektrokaplanmasının potansiyel aralığını belirlemek için voltametri yöntemi kullanılmıştır. pH 2'de, -1,4 V ve 1,4 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s tarama hızı gibi deneysel koşullarda, tarama 0 V'den -1,4 V'a giderken (Şekil 18), -0,87 V civarında bir katot tepe noktası belirdiği görülmüştür. Bu bölge Cu^{2+} iyonlarının metalik bakıra indirgenmesine karşılık gelmektedir. Ters tarama sırasında, 1 V'ta ve 9,21 mA/cm²'lik bir akım yoğunluğunda bakır oksidasyonu (anodik tepe noktası) tespit edilmektedir.



Şekil 18. Bakır klorür (10 mM) için bir Pt elektrot üzerinde döngüsel voltamogram

Benzer şekilde, 10 mM bakır sülfatın döngüsel voltametrisi, -0,3 V ila 0,15 V / SCE potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında (20, 50 ve 100 mV/s) 0,2 M NaSO₄ içinde gerçekleştirilmiştir (Jaikumar vd., 2015). Voltametrik sonuçlar, negatif potansiyellere doğru yapılan taramada bir katot pikinin ortaya çıktığını ve tarama tersine çevrildiğinde bir anot pikinin tespit edildiğini göstermiştir. Tablo 20, tarama hızına bağlı olarak tespit edilen piklerin potansiyellerini ve akım yoğunluklarını sunmaktadır. Tarama hızı arttıkça redoks potansiyellerinin ve akım yoğunluklarının sırasıyla ortalama 1,5 ve 2,3 kat arttığı gözlenmektedir (Jaikumar vd., 2015).

Tablo 20. Döngüsel voltametri Pt disk sonuçları (10 mM CuSO₄ + 0,2 M NaSO₄)

Tarama hızı (mV/s)	E _{pc} , V	I _{pc} , μ A	E _{pa} , V	I _{pa} , μ A
20	-0,087	193,7	0,064	367,7
50	-0,102	253,4	0,087	648
100	-0,12	648,0	0,106	845

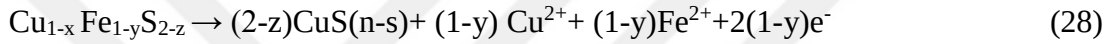
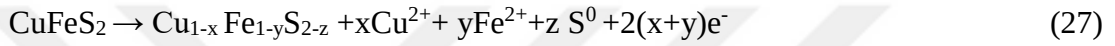
Döngüsel voltametri ile pH 1,5, 50 mV/s ve 5 mM Cu koşullarında yapılan bir diğer çalışmada (Reyes-Valderrama, 2017), -0,36 V'luk bir potansiyelde, bakırın indirgenmeye/birikmeye başladığı ve biriken bakırın 0,25 V (Ag/AgCl) potansiyelde oksitlendiği/çözündüğü bildirilmiştir.

Klorür çözeltilerinde saf bakırın anodik polarizasyonuna ilişkin araştırmalar, klorürün bakırın korozyon mekanizmasını etkilediğini göstermiştir (Ćurković vd., 2004). Yuan vd. (2009) yaptıkları çalışmada, Cu elektrotun 0,5 M NaCl çözeltisi içinde 10 mV/s tarama hızıyla anodik çözünmesini incelemiş ve elde ettikleri polarizasyon eğrisinde, 0,24 ve 0,43 V'de iki oksidasyon tepe noktası belirlemişlerdir. Bu araştırmacılar, belirlenen bu potansiyellerin sırasıyla CuCl tuz tabakasının oluşumuna ve Cu (I)'in çözünür Cu (II) türlerine oksidasyonuna karşılık geldiğini bildirmişlerdir.

Gong vd. (2018), farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308 ve 313 °K) 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde bakır için potansiyometri ve EIS çalışmaları yürütmüştür. Deneyler, 1 mV/s'lik tarama hızı ile -0,25 V ila 0,25 V/SCE polarizasyon aralığında gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar, sıcaklık arttıkça bakırın akım yoğunluğunun 1,5 kat arttığını ve korozyon potansiyelinin azaldığını göstermişlerdir.

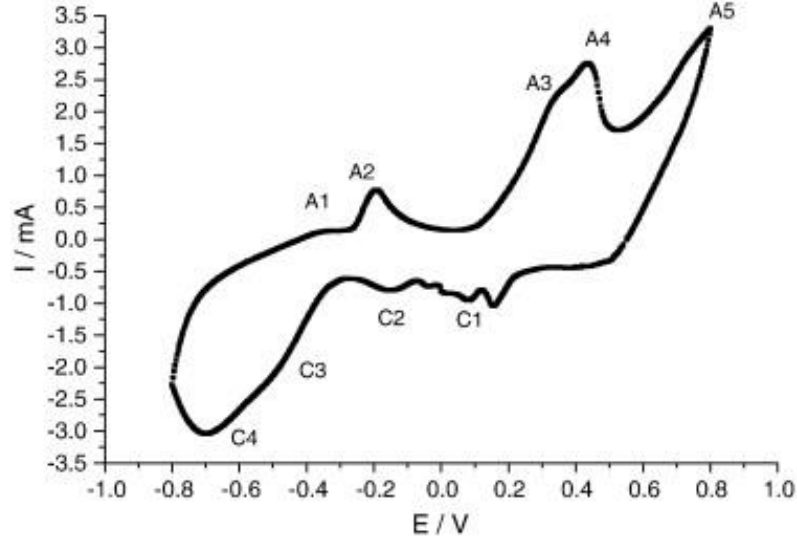
Kalkopirit, elektrokimyasal çalışmalarda en çok kullanılan sülfürlü mineraldir. Bu mineralin karakterizasyonu için kimyasal veya bakteriyel liç ortamlarında çeşitli yöntemler kullanılmıştır ve aşağıda bazı çalışmaların sonuçları verilmiştir.

Warren vd. (1982), 1 M H₂SO₄ içinde çeşitli maden yataklarından alınan CuFeS₂ numunelerinin elektrokimyasal karakterizasyonunu çalışmıştır. Bu çalışmalarda, tüm numunelerin davranışlarında (korozyon potansiyeli, pasif akım yoğunluğu ve transpasif potansiyeli) önemli farklılıklar olduğu gözlenmiştir. Anodik polarizasyon sırasında (0,6 ila 0,9 V) pasif bir bölgenin gözlenerek, kalkopirit yüzeyinde (CuFeS₂→S₁→S₂) iki ara sülfür fazının Denklem (27-28) olduğu ortaya çıkmıştır.



Pourbaix diyagramına bakıldığında, kalkopiritin çözünmesi sırasında oluşan iki ara ürünün sırasıyla bornit (Cu₅FeS₄) ve kovellit (CuS) olabileceği tahmin edilmektedir. Benzer bir şekilde, 1-1,7 M H₂SO₄ içinde kalkopirit içeren karbon pasta elektrotları ile çalışmalar yapılmıştır (Arce ve González, 2002; Nava ve González, 2006). Elektrotun elektrokimyasal karakterizasyonunda, kalkopirit yüzeyinde çözünme mekanizmasının farklı olduğu beş bölge gözlemlendiği bildirilmiştir. Diğer çalışmalarda olduğu gibi, potansiyel aralığına (0,615 V ≤ E_{anot} ≤ 1,015 0,615 V ve 1,085 V ≤ E_{anot} ≤ 1,115 0,615 V) bağlı olarak kalkopiritin çözünmesi sırasında stokiometrik olmayan bir polisülfür (Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}) oluşumundan sonra ayrı bir kovellit (CuS) fazı ortaya çıkmıştır (Nava ve Gonzalez, 2006).

Zeng vd. (2011), biyoliç işleminden önce kalkopiritin 9K ortamında (pH 2, 48 °C) elektrokimyasal davranışını döngüsel voltametri ile incelemiştir. 50 mV/s tarama hızı ve -0,8 ila 0,8 V Ag/AgCl potansiyel aralığında yapılan bu testlerde 5 anodik ve 4 katodik tepe noktası tespit edilmiştir (Şekil 19).



Şekil 19. Kalkopiritin döngüsel voltametriği değıştirmiş 9K ortamında, 50 mV/s, 48 C, pH: 2, Ag/AgCl (Zeng vd., 2011)

Yüksek potansiyellerde tespit edilen anodik piklerden ikisi (A4 ve A5), diğer araştırmacılar (Biegler ve Swift, 1979, Biegler ve Horne, 1985, Gomez vd., 1996) tarafından kalkopiritin elektrokimyasal davranışı çalışması sırasında da gözlemlenmiştir. A4 piki, kalkopirit kristal kafesinden demirin seçimli olarak çözünmesi ile ilişkilendirilmiştir. 0,4-0,5 V potansiyel değerlerinde mavi bir katman gözlenmiş, kovellit oluşumunu gösteren 0,6 V'nin ötesinde bu katmanda bir bozunma gözlenmiştir (29). A5 tepe ise, 0,7 V'tan daha büyük potansiyellerde saptanarak, demir iyonunun oksidasyonu ve kükürtün sülfürik aside oksidasyonu olarak ifade edilmiştir. Ters tarama (0,2 ve -0,2 V) sırasında gözlenen katot tepe noktaları, bakır ve demir iyonları gibi anodik tarama ürünlerinin indirgemesine bağlanmıştır (31-32).



Arce ve Gonzalez (2002) tarafından, sülfürik asit çözeltilerinde kalkopirit, bornit ve kalkosin arasındaki elektrokimyasal etkileşimler üzerine karşılaştırmalı bir çalışma yapılmıştır. Voltametrik testler, 20 mV/s tarama hızında ve -0,6 ila 0,6 V/SCE potansiyel

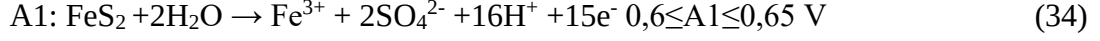
aralığında sülfürlü minerallerden hazırlanan karbon pasta elektrotları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Döngüsel voltametri testlerinde gözlenen anodik ve katodik pik potansiyelleri incelenerek kalkosin, bornit ve kalkopiritin voltametrik davranışları karşılaştırılmış, kalkopiritin oksidasyonunda yer alan adımların belirlenmesine çalışılmıştır. Döngüsel voltametri sonuçlarında farklı bulunan anodik ve katodik pik potansiyelleri incelendiğinde, birçok yazarın iddia ettiği gibi kalkopiritin oksidasyonu ve indirgenmesinde sırasıyla kovellit ve bornit oluşumu gözlenmemiştir. Bununla birlikte, gözlenen anodik ve katodik pik potansiyelleri sırasıyla oksidasyon ve indirgeme sırasında stokiyometrik olmayan bir sülfürlü ($\text{Cu}_{n-x}\text{Fe}_{n-1}\text{S}_{2n}$) ürünün ve kalkosin oluştuğu belirtilmiştir.

Potansiyodinamik polarizasyon çalışmalarda tarama hızı, asit konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametreler kalkopiritin çözünmesinde önemli rol oynamaktadır. Viramontes-Gamboa vd. (2006; 2007), kalkopiritin etkili aktif-pasif davranışını tespit etmek için tarama hızının düşük olması gerektiğini, sıcaklık ve asit konsantrasyonunun pasifleşme potansiyelini olumlu etkilediğini bildirmiştir.

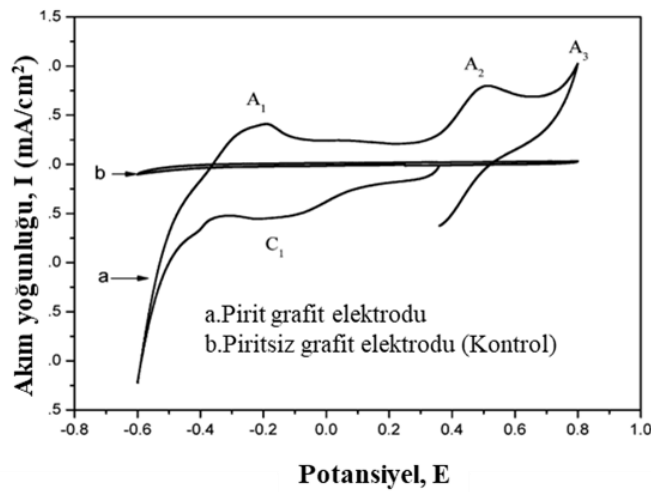
Son zamanlarda Nicol (2022), 30 °C'de asit sülfat ve klorür ortamlarında kalkopiritin çözünmesi üzerinde Py/Cp arasındaki galvanik etkiyi elektrokimyasal olarak incelemiştir. Farklı koşullar (2,9 M NaCl +0,1 M HCl ve 1 M H₂SO₄) altında gerçekleştirilen testler, pirit ile galvanik temasın 0,025 M Fe³⁺ varlığında sülfat ve klorür çözeltilerinde çözünme hızını biraz etkilediğini göstermiştir. Bununla birlikte elde edilen bulgular, ortam potansiyelinin kalkopiritin çözünmesini önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir.

Galvanik etkileşimlerdeki önemi nedeniyle piritin elektrokimyasal davranışı, biyoliçte veya asidik bir ortamda farklı yöntemler (OCP ve döngüsel voltametri) kullanılarak yaygın olarak incelenmiştir (Biegler ve Swift, 1979; Giannetti vd., 2001; Navada vd., 2002; Antonijevic vd., 2005; Zheng vd., 2017). Piritin çeşitli asidik ortamlarda (pH 2; 3,6; 4,6 ve 5,6) farklı sıcaklıklarda (25, 35 ve 45 °C) elektrokimyasal korozyon davranışı döngüsel voltametri yöntemi ile araştırılmıştır (Tu vd., 2017; Zheng vd., 2017). Voltametri testleri (5 mV/s tarama hızı ve -1,2 ila +0,8 V/SCE), piritin farklı pH ve sıcaklıktaki davranışının aynı elektrokimyasal etkileşim mekanizmasına sahip olduğunu göstermiştir. Tüm döngüsel eğrilerde, aşağıdaki denklemlerde gösterildiği gibi farklı potansiyellerde 2 anodik tepe noktası ($0,6 \leq A1 \leq 0,65$ V ve A2 (-0,1 V)) ve 3 katodik tepe noktası (C1, C2 ve C3) tespit edilmiştir. Farklı piklerin potansiyellerine bakıldığında, A1 ve A2 anodik değerler sırasıyla FeS₂ ve H₂S'nin oksidasyonuna karşılık gelmektedir (Biegler ve Swift, 1979; Giannetti vd., 2001; Navada vd., 2002; Antonijevic vd., 2005; Zheng vd., 2017). Katodik tepe noktaları C1

(0,4 V), C2 (-0,4 V) ve C3 (-0,7 V), denklemlerde (34-38) gösterildiği gibi sırasıyla Fe^{3+} , sülfür ve piritin indirgenmesine karşılık gelmektedir (Zheng vd., 2017).



Liu vd. (2011) 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde, -0,60 ila +0,80 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s tarama hızı ile piritin döngüsel voltametrosini araştırmak için iki farklı deney (piritli karbon pasta ve piritli (kontrol)) tasarlamışlardır. Şekil 20 görüldüğü gibi, kontrol deneyinde herhangi bir reaksiyon gözlenmezken, piritli elektrotta pirit ile ilintili elektrokimyasal tepkiler (3 anodik ve 1 katodik pikler) tespit edilmiştir. Başka bir çalışmada, sülfürik asitte O_2 varlığında, -0.6 ila 1 V'ta potansiyel aralığında ve 20 mV/s tarama hızı ve 0 ila 10 g/L Fe^{3+} koşullarında (OCP ve CV, Ag/AgCl referans elektrot) pirit elektrot kullanılarak testler gerçekleştirilmiştir (Chen ve Yang, 2019). Araştırma sonuçları, 20 dakika kararlılık süresi sonrasında 0,344 V OCP kaydedilmiş; voltametri sırasında 2 anodik (0,3 ila 0,65 ve -0,3 ila 0,05) ve 2 katodik (-0,45 ile 0,05 ve 0,2 ila 0,6) tepe tespit edilmiştir (Chen ve Yang, 2019).



Şekil 20. Piritin döngüsel voltamogramları (Liu vd., 2011)

1.13.6. Galvanik Etkileşimler için Elektrokimyasal Testler

Elektrokimyasal testler, iki mineral arasındaki galvanik etkiyi incelemek ve tahmin etmek için kullanılabilmektedir (Liu vd., 2017; Forbes vd., 2018; Saavedra vd., 2018; Wang ve Zeng, 2021; Yang vd., 2021). Liu vd. (2018), galvanik etkileşimleri araştırmadan önce pirit ve kalkopiritin galvanik hücrede oynayacağı rolleri (anot-katot) anlamak için bakteri ortamında OCP deneyleri yapmıştır. OCP sonuçlarında, pirit elektrotlarının potansiyellerinin kalkopiritinkilerden $\sim 100,7 \pm 5$ mV daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, aynı elektrolitik sistemde bulunduğu piritin katot olarak korunacağı ve kalkopiritin ise korozyona uğrayacağını göstermiştir. Benzer şekilde, potansiyometri ve EIS'den elde edilen deneysel bulgular, galvanik korozyonunun ve kalkopiritin seçimli liçinin Py:Cp kütle oranının artmasıyla artacağını doğrulamıştır.

Hong vd. (2018) yaptıkları bir çalışmada, biyoliçte farklı pirit numuneleri varlığında bornitin çözünmesini incelenmek için OCP ve CV elektrokimyasal testleri yürütmüşlerdir. -1 ila 1 V, 20 mV/s tarama hızında elde edilen test sonuçları (1200 s için yapılmış), bornit ve pirit ayrı ayrı test edildiğinde, OCP değerlerinin sırasıyla 0,2 V ve 0,39 V olduğunu göstermiştir. Bornit, pirit ile karıştırıldığında, OCP'leri 0,31 V'dir; bu da bornitinkinden daha yüksektir. Ayrıca, galvanik pirit-bornit çiftinde, daha yüksek OCP'ye (0,39 V) sahip piritin katot ve düşük OCP'ye sahip olan bornitin ise anot gibi davranacağı belirtilmiştir. OCP ölçümlerinin yanı sıra -1 ila 1 V, 2 mV/s tarama gibi deneysel koşullar altında korozyon kinetiğinin belirlenmesi için ölçümler (Tafel grafikleri) yapılmıştır. Tafel grafikleri, farklı pirit numunelerinin (0,45 ve 0,51 V) potansiyellerine kıyasla düşük E_{cor} potansiyeline (0,29 V) sahip bornitin, bornit ile farklı pirit numunesi arasında oluşturulabilecek galvanik etkiyi doğruladığını göstermiştir. Pirit ilavesi, bornitin korozyon kinetiğinde ve dolayısıyla çözünmesinde bir artışa (ivmeye) yol açmıştır. Benzer bir çalışma da Wang vd. (2018) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada da elektrokimyasal yöntemler (CV ve Tafel eğrileri) kullanarak biyoliçte pirit ile bornit arasındaki galvanik etkileşimler incelenmiştir. CV test sonuçlarına göre, pirit-bornit (0:1 ila 5:1) oranına bağlı olarak, bornit ve karışık elektrotta 3 anodik pik ve 3 katodik tepe noktası tespit edilmiştir. Tafel eğrileri, pirit-bornit arasında oluşan galvanik korozyonun yoğunluğunun, bornitin yalnız olduğu durumdaki korozyonuna göre ~ 42 kat daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, pirit varlığının bornitin çözünmesini hızlandırdığını doğrulamaktadır.

Ma vd. (2021), biyoliçte (O_2 varlığında, Fe^{3+} ilavesi ve yokluğunda) enarjit ve pirit arasındaki galvanik etkileşim üzerine elektrokimyasal testler yapmıştır. Farklı Py: En (0:1; 0.5: 1; 1: 1; 2: 1; 3: 1) kütle oranlarında gerçekleştirilen testlerde, Tafel grafikleri kullanılarak karışık potansiyeller ve akım yoğunlukları belirlenmiştir. Oksijen varlığında kütle oranı (Py: En) 0:1'den 3:1'e arttırıldığında, karışık potansiyelin 205 mV'ten 300 mV'a yükseldiği ve akım yoğunluğunun da 4 kat arttığı bildirilmiştir. Fe^{3+} (1 g/L) eklendiğinde, karışık potansiyel ve akım yoğunluğunda sırasıyla 2 ve 21 kat artış tespit edilmiştir. Bu bulgular pirit varlığında, enarjitin çözünme hızının arttığını göstermektedir. Benzer çalışmalarda pirit-kalkopirit ve pirit-bornit arasında elektrokimyasal galvanik testler sırasında elektrot potansiyelinde ve akım yoğunluğunda artışlar olduğu gözlenmiştir (Olvera vd., 2014; Wang vd., 2018).

1.14. Çalışmanın Özgünlüğü, Amacı ve Kapsamı

Günümüzde e-atıklar, tüm dünyada miktarı en hızlı artan atık konumundadır. Bu atıklar, yüksek metal içerikleri ile önemli bir değerli ve temel metal kaynağı olarak değerlendirilmektedir. E-atıklardan temel ve değerli metallerin geri kazanımında, bazı çevresel, ekonomik ve sosyal çekincelere rağmen endüstriyel olarak pirometalurjik yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Mevcut pirometalurjik yöntemlerle karşılaştırıldığında hidrometalurjik yöntemler, nispeten daha düşük çevresel etkileri, metallerin yan ürün olarak daha kolay elde edilebilmesine olanak sağlamaları, ilk yatırım giderlerinin düşük ve dolayısıyla küçük ölçekli uygulamalar için daha uygun olmaları gibi üstünlüklerinden dolayı e-atıkların değerlendirilmesinde önemli potansiyele sahip bir seçenek konumundadırlar. Bundan dolayı da e-atıklardan hidrometalurjik yöntemler ile metallerin kazanımı yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. Pirometalurjik yöntemler ile rekabet edebilir, yeni, çevresel açıdan uygun, düşük maliyetli ve etkin hidrometalurjik yöntemlerin araştırılması ve geliştirilmesi e-atıkların sürdürülebilir şekilde yönetimi açısından büyük önem taşımaktadır.

Özellikle mineraller arasındaki galvanik etkileşimler literatürde yoğun bir şekilde araştırılmış ve bu etkileşimlere dayanan bazı liç yöntemleri önerilmiş ve geliştirilmiştir. Ancak, bu çalışmalar esas olarak mineral sistemleri, minerallerin kimyasal liçi ve biyoliçi ile sınırlı kalmıştır. Bu çalışmanın temel amacı, çoğu zaman zararlı bir atık konumundaki piritin yüksek oksitlenme potansiyeline sahip olmasından ve dolayısıyla pirit ile metaller

arasındaki galvanik etkileşimlerden yararlanarak, özellikle bakır başta olmak üzere e-atıklardan temel metallerin galvanik liç ile kazanımının araştırılması ve bir galvanik liç işleminin geliştirilmesidir. Galvanik liç kullanarak bakırın kazanımı düşük işletme maliyeti sunması, liç kinetiğinin artırılması ve liç süresinin kısaltılması, yüksek bakır verimi elde etmek için daha az asit ve oksitleyeci tüketimi gibi potansiyel yararlar sunmaktadır.

Bu tez kapsamında yürütülen galvanik liç testlerinde e-atıklardan metallerin kazanımı için aşağıdaki hedefler belirlenmiştir:

- Pirit konsantresi kullanımına dayalı olarak uygun bir galvanik liç işlemi geliştirmek;
- Bakır ve diğer metallerin e-atıklardan piritik atıklar kullanılarak geri kazanımının teknik olarak fizibilitesini araştırmak;
- Galvanik liç işlemine etki eden parametreleri araştırmak ve en uygun koşulları belirlemek;
- Galvanik liç kinetiğini ve mekanizmasını belirlemek;
- Elektrokimyasal testler ile galvanik liç işleminin temellerini irdelemek.

Bu projenin deneysel çalışmaları kapsamında numune hazırlanması fiziksel, kimyasal, mineralojik karakterizasyonu, galvanik liç testleri ve elektrokimyasal çalışmaları planlanmış ve yapılmıştır.

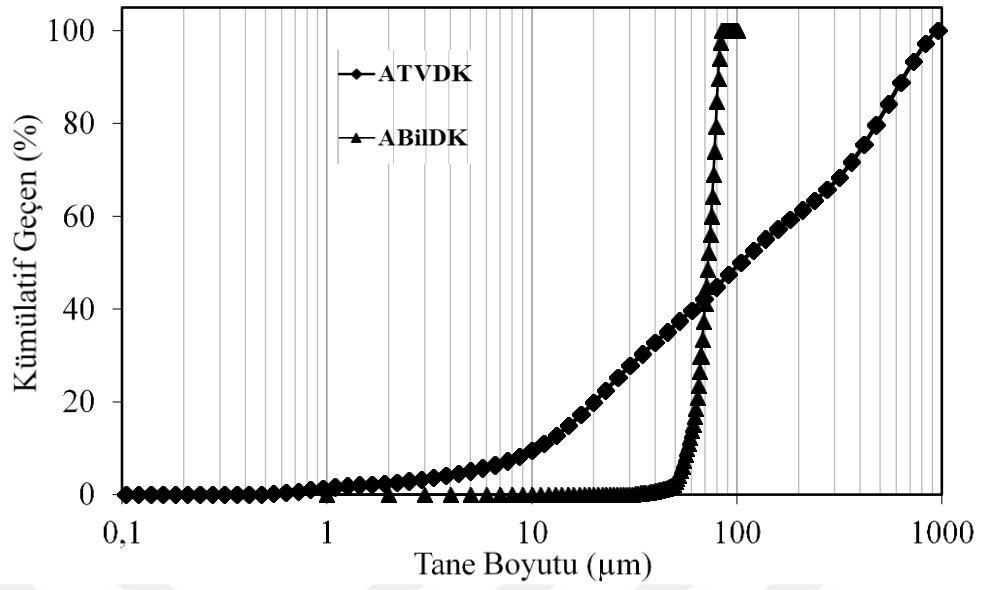
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Malzeme Temini, Ön İşlemler ve Malzeme Karakterizasyonu

Bu tez kapsamında farklı elektronik atık baskılı devre kartları (ABDK) (bilgisayar PC ve televizyon TV) kullanılmıştır. Daha önceki çalışmalar (Yazıcı, 2012; Baş, 2012) için toplanmış ve ayıklama/ayırıştırma gibi gerekli ön işlemlerden geçirilmiş ve parçalanmış ABDK'ları (-8 mm), deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere ait döner kesici-kırıcı (rotary cutting shredder, Thomas-Wiley Laboratory Mill Model 4) ve ultra-santrifüj değirmeni (Retsch ZM 200) (Şekil 21) kullanılarak uygun tane boyutuna (-1 mm veya -250 μ m) öğütülmüştür. Öğütülen atık baskılı devre kartları iyice karıştırılarak homojen hale getirilmiş ve 50 g'lık paketler halinde hazırlanmıştır. Bu numuneler kullanılarak tane boyutu dağılımı (Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU) belirlenmiş ve kimyasal analizler yapılmıştır. Malzemelerin tane boyutu dağılımı Şekil 22'de ve metal içerikleri ise Tablo 21'de sunulmuştur. Bu verilere dayanarak, atık bilgisayar baskılı devre kartlarının (ABİDK) daha ince ve yüksek metal içeriğine (özellikle Cu ve değerli metaller bakımından) sahip olduğu, TV atık baskılı devre kartlarının (ATVDK) ise daha iri boyutlu ve düşük metal içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Metal içeriklerine göre, ABİDK yüksek tenörlü, ekonomik potansiyeli yüksek e-atık; ATVDK ise düşük tenörlü ve ekonomik potansiyeli nispeten düşük e-atık olarak sınıflandırılabilir.



Şekil 21. Ultra-santrifüj değirmeni (Retsch ZM 200)

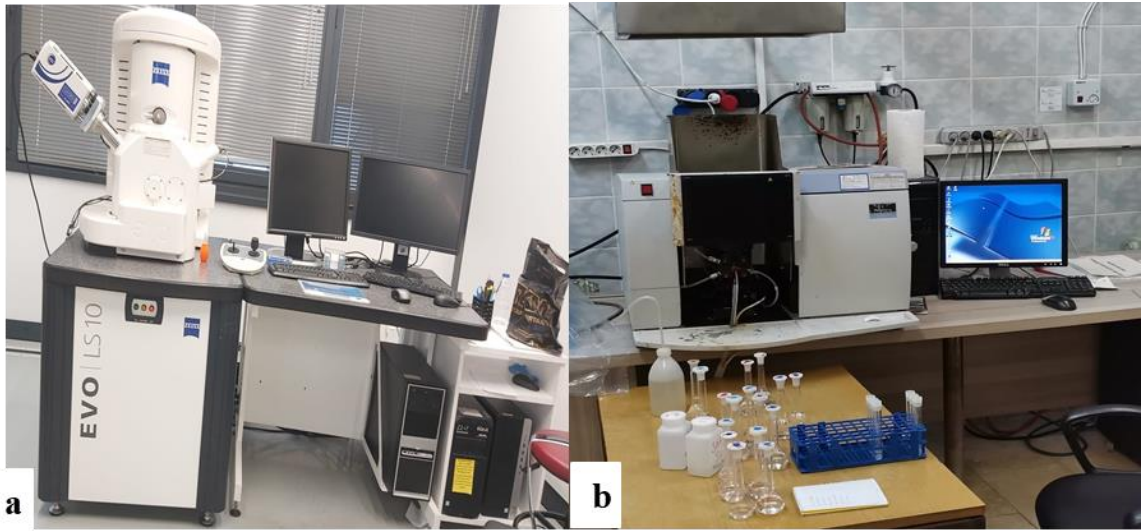


Şekil 22. Kullanılan ABİDK ve ATVDK numunelerini tane boyutu dağılımları

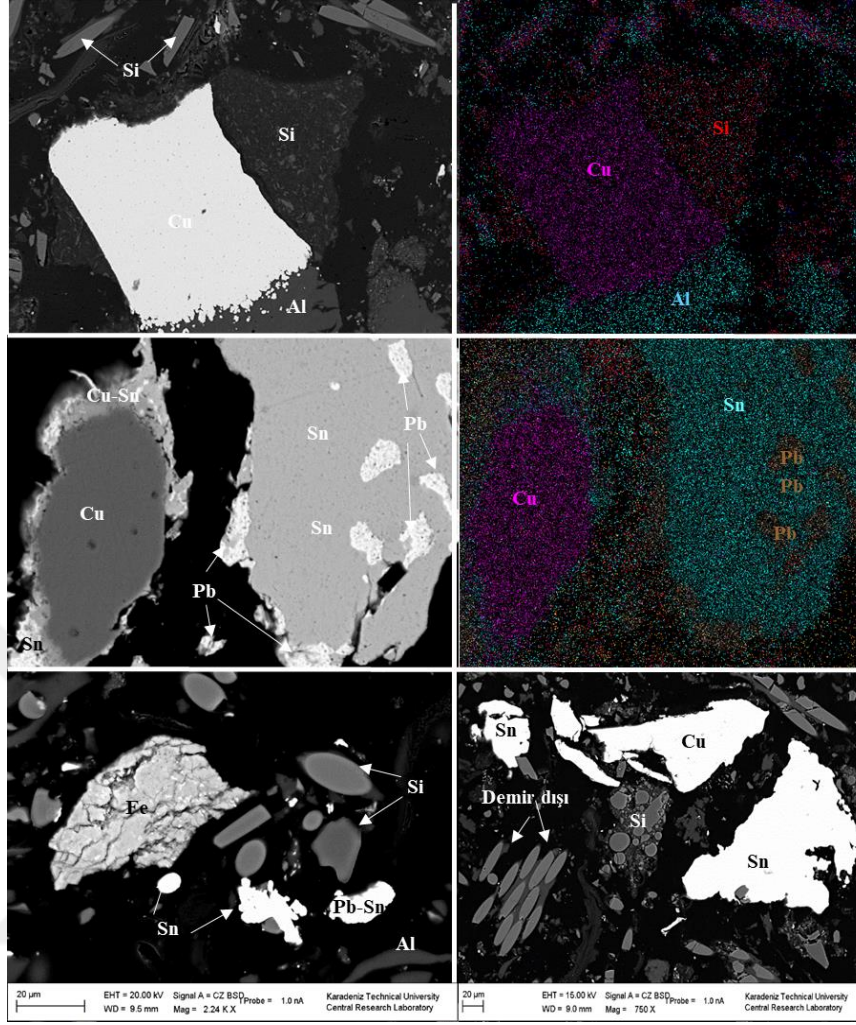
Tablo 21. Deneysel çalışmalarda kullanılan e-atık (ATVDK ve ABİDK) ve pirit konsantresi (PK) numunelerinin kimyasal bileşimi

Metal		E-atık		PK
		ABİDK	ATVDK	
Cu	%	19,4	9,36	0,42
Fe		1,89	0,04	42,4
Zn		2,01	0,12	1,88
Pb		2,55		
Ni		1,17		
Sn		4,91		
Co		0,01	0,002	0,38
Au	g/ton	95		
Ag		700	36,6	
Pd		44,7		

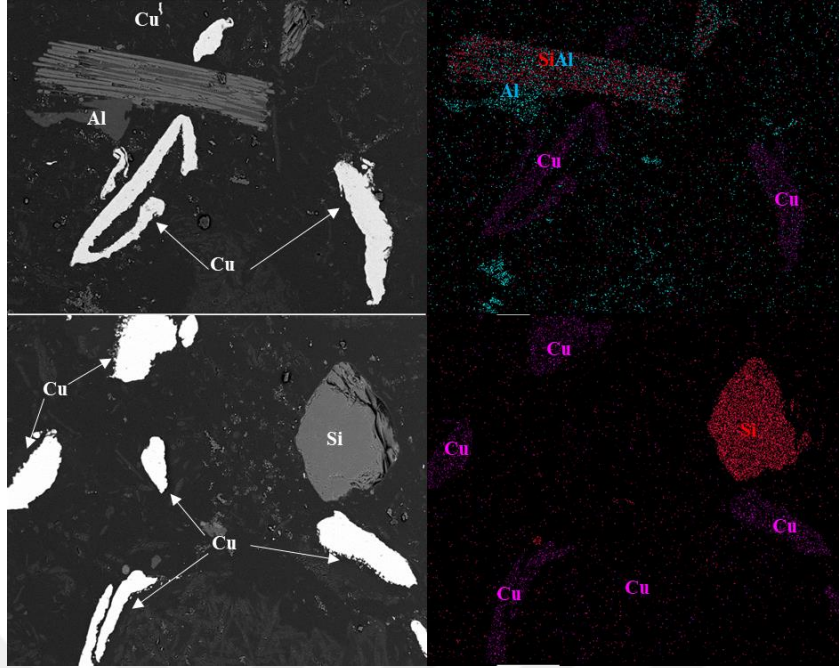
Deneyisel çalışmalarda kullanılan numunelerin (ABİLDK ve ATVVK) karakterizasyonu, KTÜ Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Enerji Saçınımlı X-ışınları Spektrometresi (EDS) donanımlı Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM) (Zeiss Evo LS10) ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 23a). Şekil 24'te verilen ABİLDK'nin SEM-EDS görüntülerinde, kimyasal analiz sonuçlarıyla tutarlı olarak bakır, kalay ve kurşun en yaygın metallendir. Demir ve alüminyum da tespit edilen diğer metallendir. ATVVK numunesine ait SEM-EDS görüntülerinde (Şekil 25), parlak olarak görülen kısımlarda bakır ve gri renkli alanlarda da silika ve alüminyum belirlenmiştir.



Şekil 23. Numunelerin karakterizasyonunda kullanılan SEM-EDS (Zeiss Evo LS10) cihazı (a) ve çözeltilerden metal analizinde kullanılan AAS (Perkin Elmer AAnalyst 400) cihazı (b)

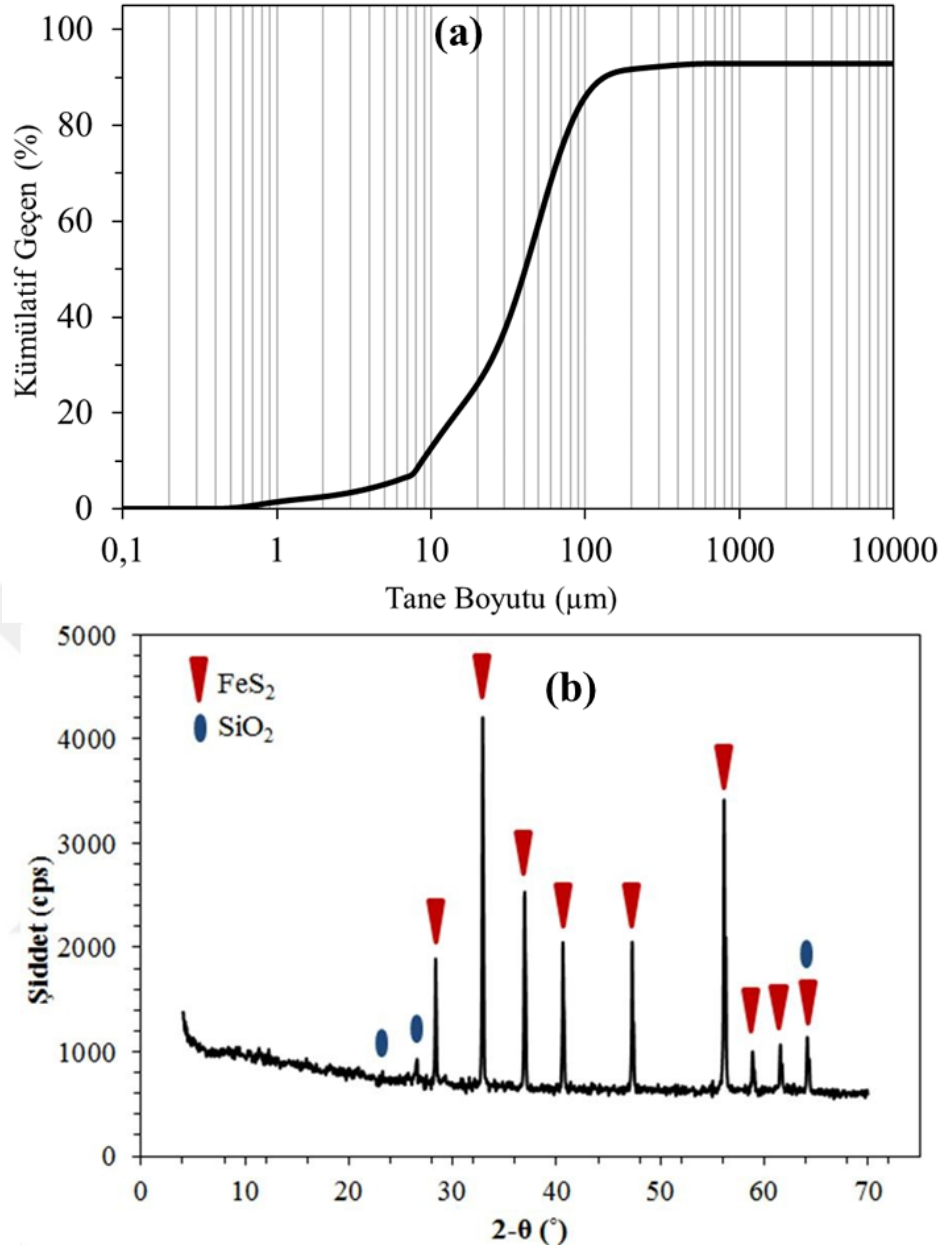


Şekil 24. ABİDK numunesine ait SEM-EDS görüntüleri



Şekil 25. ATVDK numunesine ait SEM-EDS görüntü ve analiz sonuçları

Bu tez kapsamında kullanılan pirit konsantresi (PK) Eti Bakır İşletmeleri (Kastamonu/Küre) tesislerinden alınmıştır. Numunenin, tane boyutu dağılımı belirlenmiş olup, %80'inin (d_{80}) $89 \mu\text{m}$ 'dan ince olduğu bulunmuştur (Şekil 26a). Numunenin X-ışını Difraktometre (XRD) analizleri KTÜ Fizik Bölümünde Rikagu D/max-IIIC markalı cihazla gerçekleştirilmiş (Yaylalı, 2016) ve Şekil 26b görüldüğü gibi baskın olarak pirit (FeS_2) ve kuvars (SiO_2) içerdiği bulunmuştur. PK'nin kimyasal analizi, klasik kral suyu ile çözündürme ve mikrodalga çözündürme (Milestone Etos Easy Mikrodalga Çözündürme Ünitesi) (Şekil 27) yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Mikrodalga ile çözündürme işleminde 0,2 ile 0,25 g arasında numune kullanılmıştır. Analizlerde 6-8 numuneye çözündürme işlemi uygulanmış ve her numuneye 12 ml asit çözeltisinin (%40 HNO_3 , %40 HCl ve %20 HF) eklenmesi ile yapılmıştır. Numuneler çözündürme işlemi için mikrodalgaya yerleştirilmiş ve 35 dakika süreyle (220°C 'de 1800 W güç) işleme tabi tutulmuştur. Çözündürme işlemi tamamlandıktan sonra mikrodalga çözündürme ünitesinden çıkarılan numuneler süzölmüş ve çözeltiler Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ile metal analizi için kullanılmıştır.



Şekil 26. Pirit konsantresinin tane boyutu analizi (a) ve XRD profili (b)



Şekil 27. PK'nin kimyasal analizi için kullanılan Ethos Easy Mikrodalga Çözündürme Ünitesi

Fiziksel ön işlemden ve liç sonrası katı atıktan elde edilen numunelerin metal içerikleri belirlenmiştir. Çözündürülecek numunenin miktarına bağlı olarak, malzemedan (e-atık, PK ve liç atığı) 1 ila 5 g alınarak 250 ± 2 °C'de ısıtıcı plaka (Şekil 28) üzerindeki beherlerde, kral suyu (1 birim HNO_3 : 3 birim HCl (h/h)) ile çözündürülmüştür. Numuneler tamamen çözündürülüp soğutulduktan sonra kâğıt filtreden geçirilmiştir. Elde edilen süzöntü (filtrat) 50 ml'lik jöjelerde toplanıp saf suyla 50 ml'ye tamamlanmış ve AAS cihazı ile metallerin analizi gerçekleştirilmiştir. AAS ile metal analizi için (Şekil 23b), stok çözeltilerden (1000 mg/L Merck) çeşitli konsantrasyonlarda standart kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Beklenen kalibrasyona ulaşıldığında ($R^2 \geq 0,999$), analizler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 28. Metalleri çözündürmek için kullanılan ısıtma plakası

2.2. Liç ve Elektrokimyasal Testler

Bu çalışma kapsamında yapılan liç testlerinde Erlenmeyer flasklar (İsolab ve Lamtek, 250 mL) ve reaktörler (Çalışkan®, Boro Silikat, iç çapı 7,5cm; dış/iç yüksekliği 10/9 cm) kullanılmıştır. Elektrokimyasal deneyler, üç elektrotlu plastik bir hücrede yapılmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler, gazlar ve diğer malzemeler, bunların kullanım amaçları, saflıkları ve ticari markaları Tablo 24'te gösterilmiştir. Liç ve elektrokimyasal testlerinde kullanılan aktif karbon ve grafit malzemelerinin genel özellikleri ve spesifikasyonları sırasıyla Tablo 22 ve Tablo 23'te verilmiştir.

Tablo 22. Elektrokimyasal testlerde kullanılan grafitin genel özellikleri

Grafit tozu	Nanokar NK673
Tane boyutu	<50µm
Nem	<%1
Morfoloji	Yarı küresel, Pulsu
Saflık	>%95

Tablo 23. Aktif karbon genel özellikleri ve spesifikasyonları

Tane boyutu	>12 mesh (1,70 mm), maks. %10; <40 mesh (0,425 mm), maks. %5
Nem (paketlenmiş olarak)	Maks. %5
Metilen mavisi adsorpsiyonu	20 g/100 g
Toplam yüzey alanı	1100 m ² /g
Görünen yoğunluk	470 kg/m ³
Yoğunluk geri yıkanmış ve süzölmüş	420 kg/m ³
Efektif Boyut D ₁₀	0,6-0,7 mm
Köl içeriği/oranı	%12

Tablo 24. Deneylerde kullanılan reaktiflerin, gazların ve katı maddelerin kullanım amaçları ve özellikleri

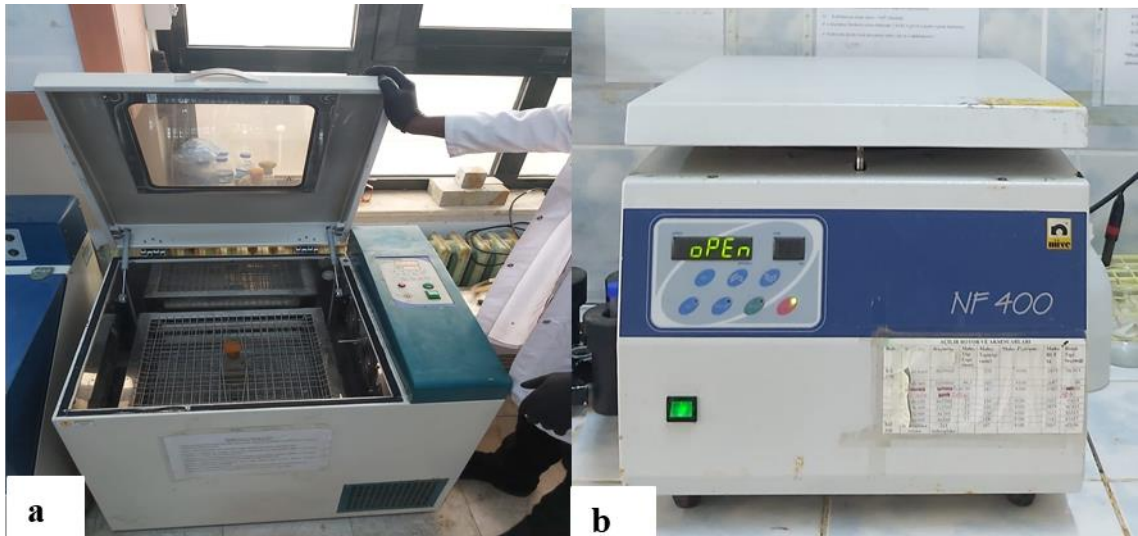
Reaktif/gaz/ katı madde	Formöl/Sembol	Kullanım amacı	Marka ve Saflığı
Aktif Karbon	AK	L, metal çözmede ilave etkisi	GAC1240 M-1448
Demir (III) sülfat	Fe ₂ (SO ₄) ₃ .xH ₂ O	L; reaktif ilavesinin etkisi	Fluka (%76)
Doğal pirit	Py	E, elektrot hazırlama	Murgul Bakır Madeni
Etanol	C ₂ H ₆ O	E, elektrot hazırlama	%99,5
Grafit	C	E, elektrot hazırlama	Nanokar NK673 (>%95)
Hava		L, oksitleyici	Atmosferik
Hidroflorik asit	HF	L, yaş kimyasal analiz	Merck (%40)
Hidrojen Peroksit	H ₂ O ₂	L, reaktif ilavesinin etkisi	Merck (%30)
Hidroklorik asit	HCl	L, yaş kimyasal analiz	Merck (%37)
Nitrik asit	HNO ₃	L, yaş kimyasal analiz	Merck (%65)
Oksijen	O ₂	L, oksitleyici	Hikoneb Oxybreath Mini 5 (%93±3)
PDMS silikon yağı		E, elektrot hazırlama	
Saf Bakır (<63 µm)	Cu	E, elektrot hazırlama	Merck (%99,9)
Sodyum klorür	NaCl	L/E, reaktif ilavesinin etkisi	Merck (≥%99)
Sülfürik asit	H ₂ SO ₄	L/E, ana elektrolit	Merck (%96)

L: Liç testleri; E: Elektrokimyasal testleri

2.2.1. Liç Testleri

2.2.1.1. Çalkalamalı Liç testleri

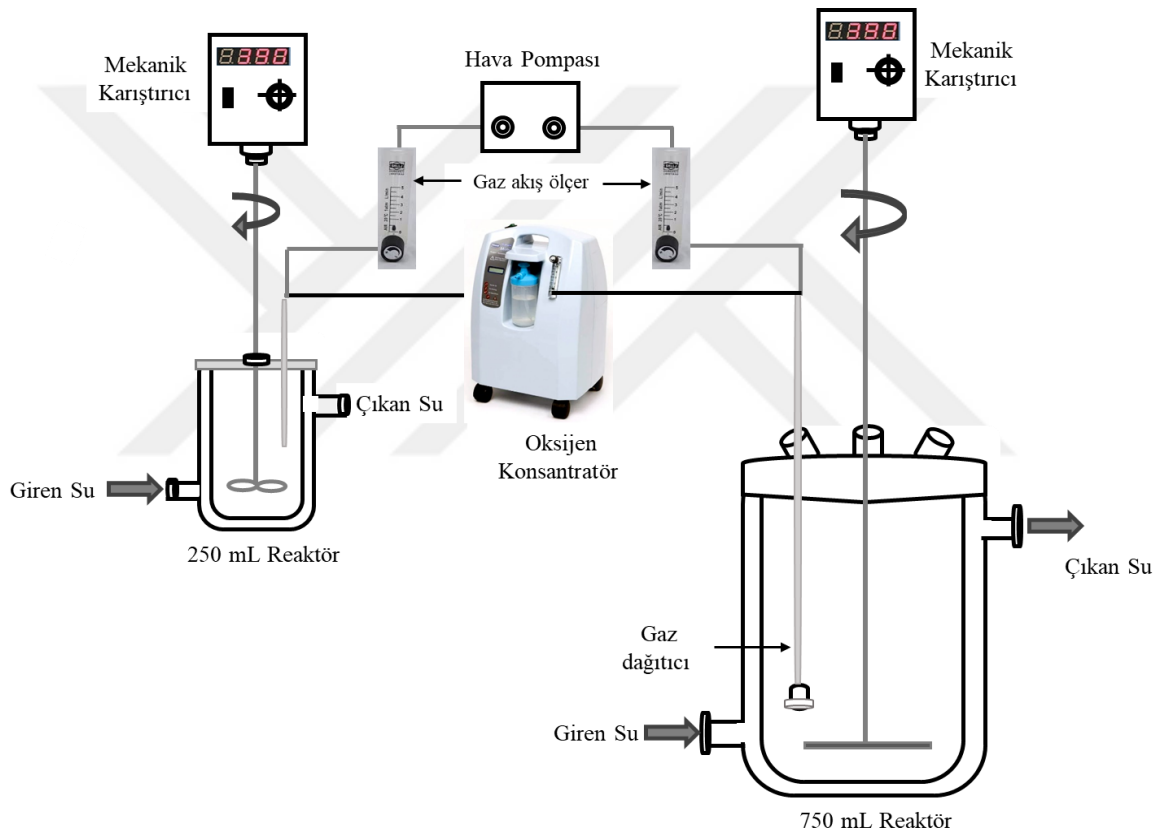
Çalkalamalı liç testleri, 250 ml'lik Erlenmeyer flasklarda yapılmıştır. Bu testler 8-24 saatlik liç süresi, 190 dev./dk. sabit karıştırma hızı ve 20-60 °C sıcaklık koşulları altında, bir orbital çalkalayıcıda (DAIHAN Wisecube WIS-20) gerçekleştirilmiştir (Şekil 29a). Testler 150 ml sülfürik asit çözeltisi içinde, deneysel koşullara bağlı olarak ağırlıkça %1 ila %7 katı (ABilDK ve ATVDK ve PK) oranlarında iki tekrarlı olarak yapılmıştır. Erlenmeyer şişeler hazırlandıktan sonra, cihazın mekanik hareketlerinden ve sıcaklıktan oluşan buharlaşma kayıplarını önlemek/sınırlamak için şişelerin ağızları süngerlerle kapatılmıştır. Liç testleri sırasında belirli aralıklarla (0.5, 1, 2, 4, 8, 24. saat) şişelerden numuneler (~4 ml) alınıp katı/sıvı ayırımı için santrifüj (4100 dev./dk.'da 5 dk.) tüplerine konulmuştur (Şekil 29b). Santrifüj işlemi ile katılardan ayrılan berrak çözelti, AAS (Perkin Elmer AAnalyst 400) kullanılarak analiz edilmiştir. Çözelti redoks potansiyeli (E (mV), Ag/AgCl) ve pH (liç sonunda) ölçümlerinde Orion 5-star multi-metre cihazı kullanılmıştır. Liç sonunda çözeltiler vakum filtre işlemi ile süzölmüş, elde edilen kalıntılar kurutulduktan sonra kral suyunda çözündürölmüştür. Doğrudan veya gerekli seyreltmelerden sonra çözeltilerin metal içeriği AAS ile belirlenmiştir.



Şekil 29. Deneysel çalışmalarda kullanılan DAIHAN Wisecube WIS-20 orbital çalkalayıcı (a) ve Nüve NF 400 santrifüj cihazı

2.2.1.2. Mekanik Karıştırılmalı (Reaktör) Liç Testleri

Daha etkin bir karıştırma ve yüksek sıcaklıklarda (80 °C'ye kadar) çalışabilmek için ceketli borosilikat cam reaktörler (250 ml veya 750 ml kapasiteli) kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 30'da gösterilmektedir. Reaktörler, istenilen deney sıcaklığını sağlamak için bir su sirkülatörü (Polyscience) ile donatılmıştır. Reaktörleri karıştırmak için 600 dev./dk. sabit hıza ayarlanmış dijital hız göstergeli mekanik karıştırıcılar (Hei-TORQUE (Heidolph) ve RZR 2021 (Wisefir)) kullanılmıştır.



Şekil 30. Mekanik karıştırılmalı liç testlerinde kullanılan deney düzeneği

Reaktör testlerinde kullanılan mekanik karıştırıcılarda karıştırma işlemi için pulpü aşağı doğru basan 45° eğimli (PTFE kaplama, çap: 6,5 cm) dört kanatlı pervaneler kullanılmıştır. Deneyler sırasında, çözeltinin buharlaşmasından kaynaklanan kayıpları önlemek için reaktörler pleksi-cam kapaklarla kapatılmıştır. Belirli aralıklarla yapılan numune alma işlemleri sırasında gözlenen buharlaşma kaynaklı çözelti kayıpları, damıtılmış saf su ilavesi ile telafi edilmiştir. Çözelti istenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra liç testleri

başlatılmıştır. Deneyler için reaktörlere 150 veya 300 ml çözelti ve test koşullarına bağlı olarak öngörülen katı oranlarında (%1-21 (a/h)) katı (e-atık ve PK) eklenmiştir. Liç testleri 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Liç testleri sırasında, metallerin çözünmesini izlemek için liç çözeltisinden belirli aralıklarla 4 ml örnekler alınarak katı/sıvı ayırımı için 4000 dev/dk hızda 5 dakika santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Liç işlemi sonunda, liç pulpü vakum filtre ile filtrasyon işleminden geçirilerek katı kalıntılar ayrılmış ve 90 °C'de etüvde 2 saat süre ile kurutulmuştur. Kurutulan liç atığından 1-5 g numune alınmış ve kral suyu içinde çözündürülmüştür. Katı/sıvı ayırımını takiben süzüntüler, AAS cihazı analiz edilerek atık metal içerikleri belirlenmiştir.

Liç testlerinde oksitleyici olarak hava ve oksijen kullanımının etkisi araştırılmıştır. Liç çözeltilerine gaz vermek için polietilen (PE) bir gaz dağıtıcısı kullanılmıştır. Bir oksijen jeneratörü (Hikoneb Oxbreath Mini 5) ile yüksek saflıkta (%93 ± 3) oksijen üretimi mümkün olmuştur. Deney süresince, bir akış ölçer kullanılarak hava/gaz akış hızı (L/dk) kontrol edilmiştir.

2.2.1.3. Deneysel Tasarım Liç Testleri

Deneysel tasarım, bir araştırmada parametrelerin etkilerini ve etkileşimlerini belirlemek için kullanılan etkili bir yöntemdir. Deneysel tasarım yöntemleri deney sayısını, süresini ve maliyetini azaltmaya olanak sağlamaları nedeniyle deneysel çalışmalarda yaygın olarak uygulanmaktadır.

Bu tez kapsamında yapılan deneylerde, en yaygın matematiksel ve istatistiksel deney tasarımı tekniklerden biri olan tepki yüzeyleri yöntemleri (RSM) kullanılmıştır. Liç deneylerinin tasarımı için yaygın olarak uygulanan tepki yüzeyi tekniklerinden Box-Behnken tasarımı (BBD) ve merkezi birleşik tasarım (Central Composite Design CCD) kullanılmıştır. Tasarım deneylerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi için Matlab (2017) ve Design-Expert (2013) yazılımlarından yararlanılmıştır. Tüm deney tasarımı sonuçları kodlu seviyelere göre değerlendirilmiştir. Önceden oluşturulmuş modeli, istatistiksel olarak değerlendirmek için varyans analizi (ANOVA) uygulanmıştır. Varyans analizi, deneysel parametreler arasında istatistiksel olarak en önemli parametrelerin belirlenmesini mümkün kılmaktadır. ANOVA tablosundaki P (olasılık) değerleri kullanılarak model ve parametrelerin anlamlılığı belirlenmektedir.

Erlenmeyer şişelerde ilk yapılan deneyler, Box-Behnken tasarımı ile ATVDK numunesi kullanılarak yapılmıştır. Bu testlerde, eklenen ATVDK'nin oranı (%1 a/h) ve asit derişimi (0,5 M H₂SO₄) sabit tutulmuştur.

Box-Behnken tasarımı ile değişken parametrelerin (sıcaklık, klorür konsantrasyonu, pirit konsantresi dozaj, aktif karbonu ilavesi ve ferrik konsantrasyonu) metallerin ekstraksiyonu üzerindeki etkisini incelemek için üç seri deney gerçekleştirilmiştir. Her deneysel parametre, üç seviyede (düşük, orta ve yüksek) kodlanmıştır. Deneyler aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

- Seri 1: Sıcaklık (°C), klorür konsantrasyonu (g/L) ve PK:ATVDK oranının etkisi araştırılmıştır ve değişkenler sırasıyla A, B ve C olarak kodlanmıştır.
- Seri 2: Metal ekstraksiyonuna sıcaklığın (X₁), aktif karbon ilavesinin (X₂) ve PK:ATVDK (X₃) oranının etkileri araştırılmıştır.
- Seri 3: Deneyde sıcaklık (X'₁), ferrik konsantrasyonu (X'₂) ve PK:ATVDK oranının (X'₃) etkileri incelenmiştir.

Deneysel tasarım planı ve koşulları Tablo 25'te ve liç deneysel tasarım matrisi Tablo 26'da sunulmaktadır.

Tablo 25. Box-Behnken yöntemiyle oluşturulan tasarım parametrelerinin seviyeleri ve kodları (seri başına)

Seriye göre				Seviyeler		
Kodlanmış Parametre			Parametreler	Düşük	Orta	Yüksek
Seri 1	Seri 2	Seri 3		-1	0	1
A	X ₁	X' ₁	Sıcaklık (°C)	20	40	60
B	X ₂ ⁽¹⁾	X' ₂	[Cl ⁻ / Fe ³⁺] (g/L) ⁽²⁾	0	5	10
C	X ₃	X' ₃	PK:ATVDK oranı	0	3:1	7:1

⁽¹⁾Aktif karbon dozajı (X₂) (düşük seviye (0); orta (3,3 g/L) ve yüksek seviye (6,7 g/L))

⁽²⁾[Cl⁻/ Fe³⁺]: Klorür (B) /Ferrik (X'₂) konsantrasyonu (g/L)

Tablo 26. Liç deneysel tasarım koşulları matrisi

Deney No.	Parametreler		
	A ⁽¹⁾	B ⁽²⁾	C ⁽³⁾
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13-15	0	0	0

⁽¹⁾Sıcaklık⁽²⁾[Cl⁻] veya AK veya [Fe³⁺] konsantrasyonu (3 farklı tasarımla ayrı ayrı araştırılmıştır)⁽³⁾PK:ATVDK oranı

Box-Behnken tasarım yöntemi, sıcaklık (°C), asit konsantrasyonu (M) ve PK:ABİLDK oranının atık bilgisayar baskılı devre kartlarının (ABİLDK) metallerin çözülmesine etkilerinin araştırılmasında uygulanmıştır. Deneylerde kullanılan e-atık miktarı ve liç süresi, sırasıyla 1,5 g ve 24 saat olarak sabit tutulmuştur. Deneysel değişkenlerin kodlamaları ve seviyeleri Tablo 27'de, tasarlanan deneysel parametreler ve koşulları Tablo 28'de gösterilmektedir.

Tablo 27. Sıcaklık, asit konsantrasyonu ve PK:ABilDK oranının etkilerinin araştırıldığı liç testlerinde deneysel parametrelerin kodlamaları ve seviyeleri

Giriş Değişkenleri			Seviyeleri		
			Düşük	Orta	Yüksek
	Birim	Kod	-1	0	1
Sıcaklık	(°C)	x_1	20	40	60
[H ₂ SO ₄]	(M)	x_2	0,1	0,3	0,5
PK:ABilDK	(ağırlıkça oranı)	x_3	0	3:1	7:1

Tablo 28. Sıcaklık, asit konsantrasyonu ve PK:ABilDK oranının etkilerinin araştırıldığı liç testlerinde tasarım deneyleri ve koşulları

Deney No	Sıcaklık (°C)	[H ₂ SO ₄] (M)	PK:ABilDK
	x_1	x_2	x_3
1	20	0,1	3:1
2	60	0,1	3:1
3	20	0,5	3:1
4	60	0,5	3:1
5	20	0,3	0:1
6	60	0,3	0:1
7	20	0,3	7:1
8	60	0,3	7:1
9	40	0,1	0:1
10	40	0,5	0:1
11	40	0,1	7:1
12	40	0,5	7:1
13-15	40	0,3	3:1

E-atıklardan metallerin kazanımında oksitleyicilerin (hava/oksijen) araştırıldığı testlerde belirli parametrelerin (sıcaklık, hava/O₂ konsantrasyonu, PK ilavesi gibi) etkisini incelemek için merkezi birleşik tasarım (MBT) uygulanmıştır. Daha önceki deneylerde olduğu gibi e-atık miktarı (%1 a/h) ve asit konsantrasyonu (0,5 M H₂SO₄) sabit tutulmuş, liç

süresi 120 dakika ile sınırlandırılmıştır. E-atık türüne bağlı olarak, liç testlerindeki tasarım parametreleri ve deneysel koşullar Tablo 29 ve Tablo 30'da sunulmuştur.

Tablo 29. Sıcaklık, hava/oksijen ve PK:e-atık oranının etkilerinin araştırıldığı liç testlerinde deneysel parametrelerin gerçek ve kodlu seviyeleri

Parametreler		Kodlanmış değişken seviyeleri				
		En düşük	Düşük	Orta	Yüksek	En yüksek
		-1,682	-1	0	1	-1,682
a_1/x_1	Sıcaklık, °C	20	32	50	68	80
a_2/x_2	[Hava/O ₂], L/dk	0,2	0,32	0,5	0,68	0,8
a_3/x_3	PK:e-atık oranı	0:1	2:1	5:1	8:1	10:1

a_1 , a_2 , a_3 (ATVDK hava ortamında deneysel parametrelerin); x_1 , x_2 , x_3 (ABİDK O₂ ortamında deneysel parametrelerin).

Tablo 30. Sıcaklık, asit konsantrasyonu ve PK:e-atık oranının etkilerinin araştırıldığı Merkezi Bileşik Tasarım yöntemine göre planlanmış deneyler ve koşulları

Deney Sırası	Sıcaklık (°C)	[Hava/O ₂] (L/dk.)	PK:e-atık oranı
	a_1/x_1	a_2/x_2	a_3/x_3
1	32	0,32	2:1
2	68	0,32	2:1
3	32	0,68	2:1
4	68	0,68	2:1
5	32	0,32	8:1
6	68	0,32	8:1
7	32	0,68	8:1
8	68	0,68	8:1
9	20	0,5	5:1
10	80	0,5	5:1
11	50	0,2	5:1
12	50	0,8	5:1
13	50	0,5	0:1
13	50	0,5	10:1
14-20	50	0,5	5:1

2.2.1.4. Deneysel Çalışmalarda İncelenen Parametreler Etkileri

Deneyler planlanıp gerçekleştirildikten sonra elde edilen veriler, liç koşullarını optimize etmek için Matlab (2017) ve Design-Expert (2013) yazılımlar ile analiz edilmiştir. Belirlenen en iyi liç koşullarına dayalı olarak, çeşitli parametrelerin metal geri kazanımı üzerindeki etkisini incelemek için deneyler yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda değerlendirilen değişken parametreler Tablo 31'de sunulmuştur. Bu değişken parametrelerin etkileri, ABİLDK ve ATVDK'nin kısa (2 saat) ve uzun (24 saat) liç sürelerinde sırasıyla karıştırmalı reaktörlerde ve çalkalamalı Erlenmeyer şişe testlerinde irdelenmiştir. Ayrıca, e-atıkların liçinde PK'nin yeniden kullanılabilirliği test edilmiştir. Bu deneyler kapsamında PK miktarı/dozajı sabit tutularak liç süresi tamamlandıktan sonra yeniden e-atık eklenmesi suretiyle metal geri kazanımında PK'nin yeniden kullanımının sınırlayıcı etkisi incelenmiştir. Buna göre liç süresi 120 dakika olarak belirlenmiş ve her 120 dakikada bir reaktöre aynı miktarda yeni e-atık eklenmiştir. Daha önce yapılan deneylerde olduğu gibi, belirli aralıklar ile liç çözeltisinden numeneler alınmış ve liç işleminin ilerleyişi (metallerin çözünmesi) izlenmiştir. Bu deneyler, PK'nin metal geri kazanımı üzerinde önemli bir etkisi gözlemlene kadar sürdürülmüştür. Metal ekstraksiyonunda farklı reaktif sistemleri (H_2SO_4 ve HCl) ve oksitleyici (Hava, O_2 , $Fe(III)$ ve H_2O_2) tipinin etkisi de değerlendirilmiştir.

Tablo 31. Deneysel çalışmalarda etkileri incelenen parametreler, seviyeleri ve deneysel koşullar

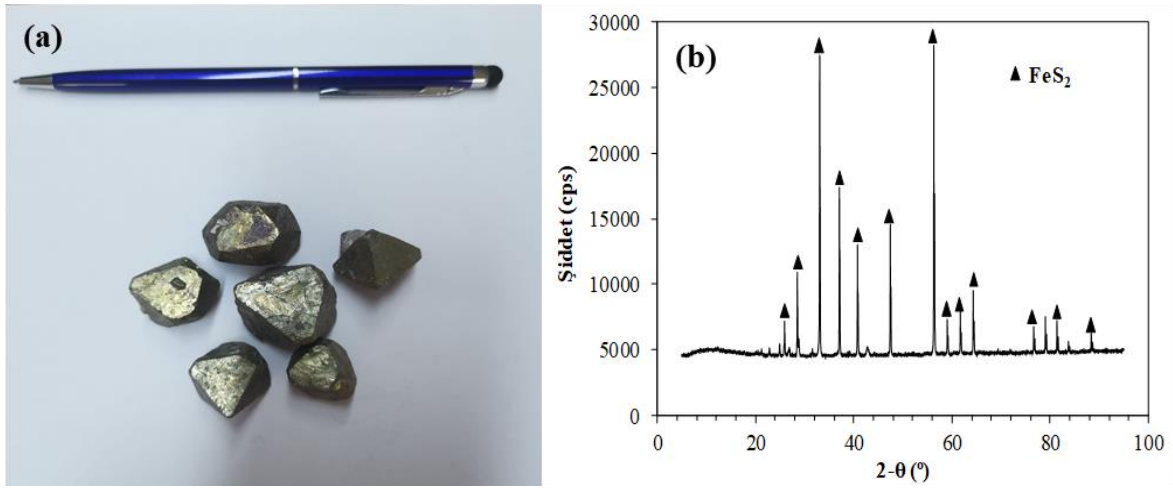
Parametre	Kullanılan E-atık	Parametre seviyeleri/deneysel koşullar					Liç süresi (saat)
Asit tipi H ₂ SO ₄ -HCl (M)	ABİLDK/ATVVDK	0,5					2-24
ATVVDK tane boyutu (µm)	ATVVDK	+500		-106			2
Hava-O ₂ -H ₂ O ₂ , [L/dk.] (M)	ABİLDK	[0, 2]		(0,4)			2
ABİLDK tane boyutu (µm)	ABİLDK	+500-300	-300+106		-106		2
PK tane boyutu (µm)	ATVVDK	-300+212	-212+106		-106		24
AK ilavesi (g/L)	ABİLDK/ATVVDK	3,3	6,7		10		2-24
Başlandığı [H ₂ SO ₄], (M)	ABİLDK	0,1	0,25		0,5		2
Fe ³⁺ konsantrasyonu (g/L)	ABİLDK	2	5		10		2
O ₂ , L/dk.	ATVVDK	0,2	0,5		1		2
PK'nin tekrar kullanması (Defa)	ABİLDK/ATVVDK	Birinci	İkinci		Üçüncü		2
ATVVDK tane boyutu (µm)	ATVVDK	-500+300	-300+212	-212+106		-106	24
PK: ATVVDK oranı	ATVVDK	5:1	7:1	10:1		14:1	2
Klorür konsantrasyonu (g/L)	ABİLDK/ATVVDK	1	2	5		10	2-24
PK:ABİLDK kütle oranı	ABİLDK	0:1	1:1	10:1		14:1	2
Sıcaklık (°C)	ABİLDK/ATVVDK	20	40	50	60	80	2-24
Katı oranı (%)	ABİLDK/ATVVDK	10	11	13	15	20	2

2.3. Elektrokimyasal Testler

Elektrokimyasal deneyler Gamry Reference 3000TM cihazı ve aynı isimli yazılım ile yapılmıştır. Deneyler, açık devre potansiyellerine ulaşıldığında yapılmıştır. Hazırlanan elektrotların davranışlarını incelemek için voltametri, potansiyodinamik polarizasyon gibi yöntemler kullanılarak elektrokimyasal testler yapılmıştır. Elektrokimyasal deneylerin amacı, liç sırasında galvanik etkileşimleri, metallerin çözünme mekanizmasını ve kinetiğini kapsamlı bir şekilde incelemektir. AEEE çözünmesinde araştırılan başlangıç asit konsantrasyonu, PK ilavesinin etkisi, klorür ilavesinin ve tarama hızı gibi parametreler elektrokimyasal testler kapsamında incelenmiştir.

2.3.1. Elektrot Hazırlama

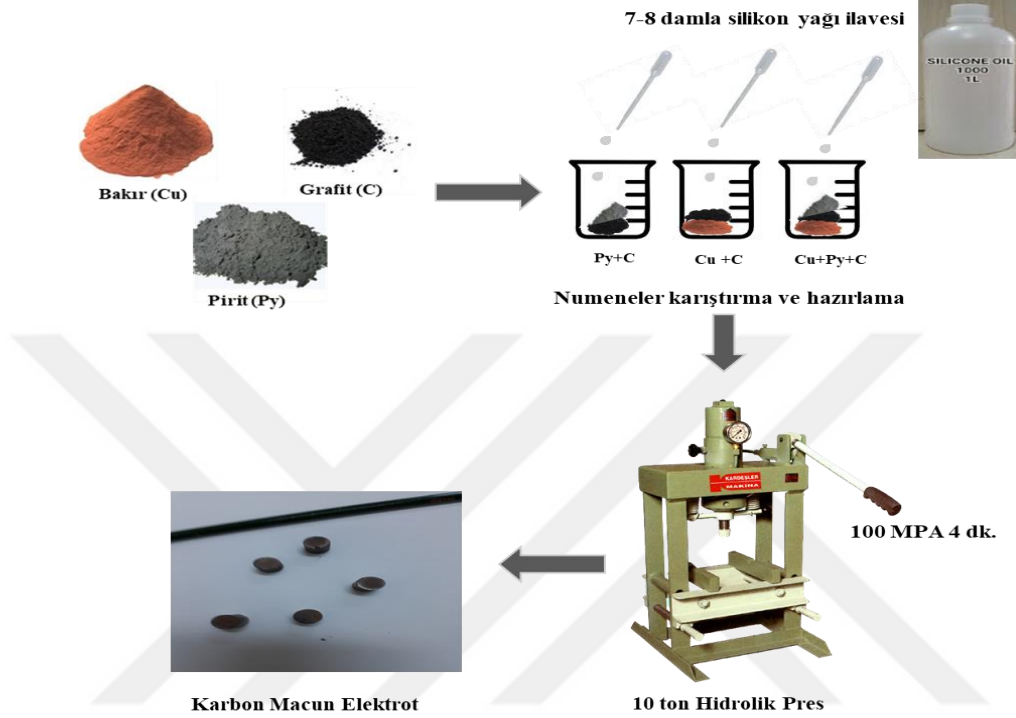
Elektrokimyasal testler için elektrotlar, doğal pirit (Py, Şekil 31a), grafit numunesi (C) ve saf bakır (%99,9 Cu) kullanılarak hazırlanmıştır. Murgul Bakır Madeni'nden elde edilen doğal (kristal) pirit (d_{80} : $-75\mu\text{m}$), elektrokimyasal testlerde kullanılmıştır. Bu numunenin XRD analizi, KTÜ Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan PANalytical'dan X'Pert Powder X-Ray Diffactometer cihazı kullanılarak yapılmış ve sonuç Şekil 31b'de sunulmuştur.



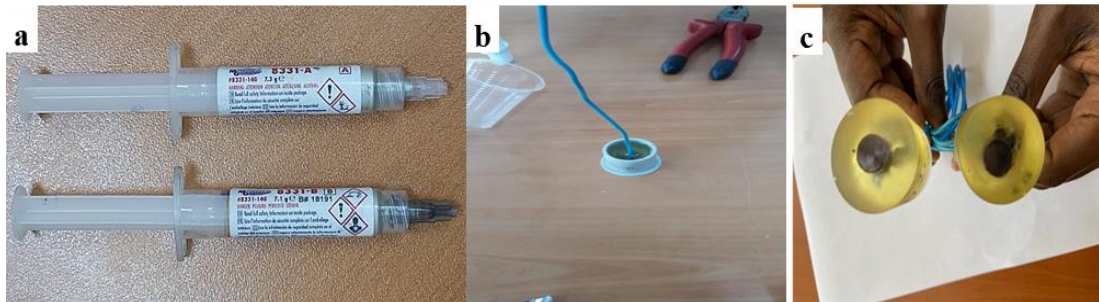
Şekil 31. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan doğal pirit numunesinin (a) XRD profili (b)

Yapılacak teste bağlı olarak farklı kütle oranlarında saf veya karışık elektrotlar hazırlanmıştır. Bir elektrot, yalnızca kendi malzemesinden grafit (Cu+C; Py+C) ile hazırlanmışsa saf olduğu ifade edilmiştir. Karışık elektrot ise, en az iki farklı malzemeden (Cu+Py+C) oluşturulmuştur. Elektrotların hazırlanması (Şekil 32), önceden belirlenmiş miktarda bakır ve/veya pirit, 1 g grafit ile bir beher içinde bir spatula ile 7-8 dakika karıştırılmak suretiyle yapılmıştır. Karıştırılan numunelere 7-8 damla silikon yağı ilave edilerek 10 dakika homojen hale gelene kadar tekrar karıştırılmıştır. Hazırlanan numuneler mekanik preste sıkıştırıldıktan sonra 50-60 °C'de etüvde 30 dakika ısıtılmıştır. Etüvden çıkarıldıktan sonra numuneler, sırasıyla seyreltik sülfürik asit (0,1 M) ve etanol çözeltilerinde 10-15 saniye ıslatılmıştır. Numuneyi analiz cihazına (Gamry Reference 3000TM) bağlamak için 2 hızlandırıcı tırnağa batırılmış (Şekil 32a) bir bakır elektrik kablosu (10 cm uzunluğunda) kullanılmıştır (Şekil 33b). Elektrokimyasal testlerden önce elektrotlar

(Şekil 33c) düzgün ve parlak bir yüzey elde etmek için zımpara kağıtları ile dikkatlice zımparalanmıştır. Bu aşamadan sonra numuneler saf suyla ile yıkanmış, etanol veya aseton ile silinmiş ve dikkatlice kurutulmuştur.



Şekil 32. Elektrokimyasal testler için elektrotların hazırlanması aşamaları



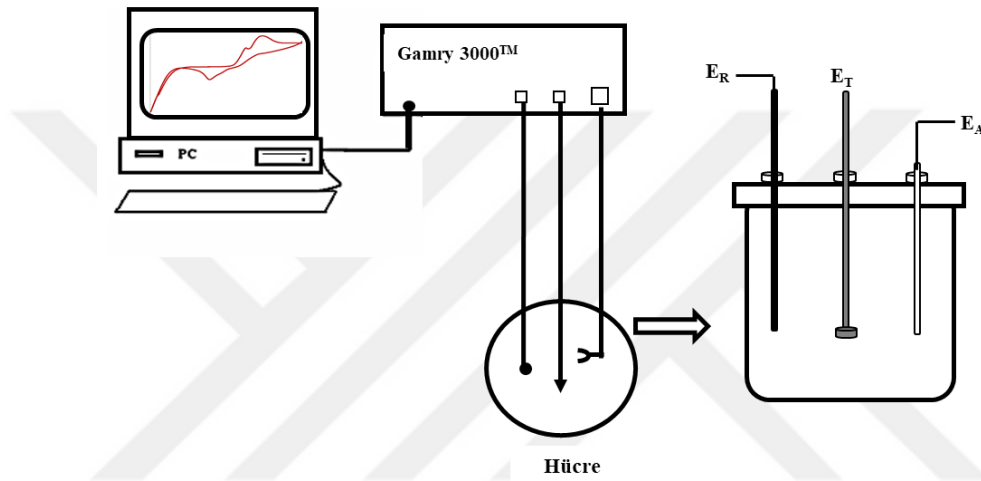
Şekil 33. Kullanılan hızlandırıcı (a), Epoksi reçinede hazırlanmış elektrot (b), Polisaj sonrası elektrot (c)

2.3.2. Elektrokimyasal Testler

Elektrokimyasal testler, pirit ve bakır arasındaki galvanik etkileşimleri detaylı incelemek amacıyla yapılmıştır. Elektrokimyasal testler, oda sıcaklığında üç elektrotlu

hücrede bir potansiyostat kullanılarak 50 ml elektrolit içeren 100 ml kapasiteli plastik bir hücrede gerçekleştirilmiştir.

Planlanan deneylere bağlı olarak çalışma elektrotu (E_T) olarak hazırlanan bakır, pirit veya karışık elektrot; karşı/yardımcı elektrot olarak platin elektrot (E_A); ve referans elektrot (E_R) olarak Ag/AgCl elektrodu kullanılmıştır. Şekil 34'te elektrokimyasal deneylerde kullanılan düzenek şematik olarak verilmiştir.



Şekil 34. Elektrokimyasal testler için kullanılan deneysel düzenek

2.3.2.1. Voltametri Deneyleri (CV ve LP)

Metallerin çözeltide çözünmesinin redoks mekanizmasını (oksidasyon-indirgenme), reaksiyon ürünlerinin kararlılığını ve oluşan ara ürünleri irdelemek için voltametrik testler yapılmıştır. Voltametri ölçümleri, farklı parametreler incelenerek açık devre potansiyelinden itibaren ± 1000 mV potansiyel aralığında 10 veya 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Voltametri ve potansiyodinamik polarizasyon testlerinde incelenen parametreler Tablo 32'de özetlenmektedir. Doğrusal polarizasyonu test ederken, deneysel koşullar olarak 1 mV/s sabit bir tarama hızında, ± 25 mV potansiyel aralığı ve 0,1 M sülfürik asit kullanılmıştır.

Tablo 32. Elektrokimyasal ölçümlerinde incelenen parametre

Yapılan deney tarama hızı (mV/s)					
Parametre	Koşulları			Voltametri	Potansiyodinamik polarizasyon
[H ₂ SO ₄], (M)	0,1	0,25	0,5	10-50	0,5-1
Py etkisi (Py:Cu)	1:1	1:3	3:1	10-50	0,5-1
Klorür ilavesi, g/L	5		10	10-50	0,5-1

2.3.2.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Deneyleri

Potansiyodinamik polarizasyon testleri galvanik korozyon işleminin incelenmesi amacı ile yapılmıştır. Bu testler, elektrotlar hücreye yerleştirildikten yaklaşık 9 dakika sonra açık devre potansiyeline ulaşıldığında başlatılmıştır. Test koşullarına bağlı olarak sabit potansiyel aralığında (± 1000 mV), 0,1 ile 1 mV/s arasında değişen tarama hızlarında ve çeşitli asit konsantrasyonlarında testler yapılmıştır. Voltametrik testlerde incelenen parametreler, bu testlerde de incelenmiştir (Tablo 32).

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Atık Televizyon Devre Kartlarının (ATV DK) Galvanik Liçi

3.1.1. Çalkalamalı (Erlenmeyer Flask) ATV DK'nin Galvanik Ön Liçini Etkileyen Parametreler

E atıkların liç işleminden önce, temel deney koşullarının belirlenmesi için ön testler yapılmıştır. Bu kapsamda 8 deney içeren, ATV DK için tekrarlı liç testleri için, 48 saatlik çözünme süresinde referans parametreler tanımlanarak sıcaklık (20-60 °C), H₂SO₄ konsantrasyonu (0,1-0,5 M) ve PK:ATV DK oranı (1-7:1) gibi iki seviyede üç parametreden oluşan bir faktöriyel tasarım uygulanmıştır. Bu kapsamında 8 test gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Ön testlerin sonuçlarının analizi ve yorumlanmasından sonra, ATV DK ve ABİDK'nin sabit dneysel koşulları belirlenmiştir (Tablo 33).

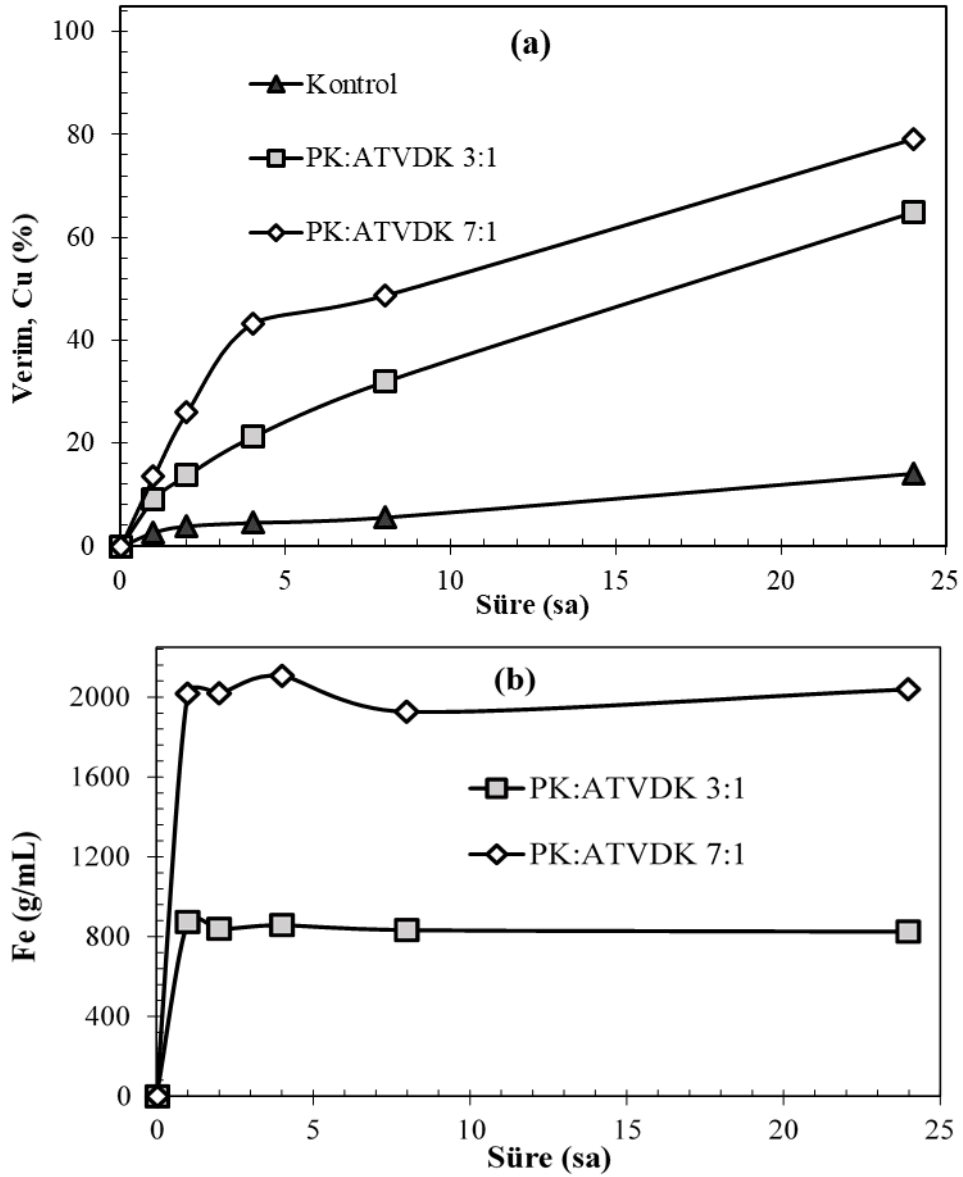
Tablo 33. Ön liç testleri ile belirlenen çalkalamalı flask liç testleri için standart koşullar

Parametre	Değer
E-atık miktarı (a/h, %)	1
PK:ATV DK/ABİDK oranı	7:1
Liç süresi (saat)	24
Karıştırma hızı (dev/dk.)	190
Sıcaklık (°C)	60
Liç çözeltisi hacmi, (ml)	150
[H ₂ SO ₄], (M)	0,5

3.1.1.1. Pirit Konsantresi İlavesinin Etkisi

ATV DK'den galvanik liç işlemi ile bakır ve demirin çözünmesinde pirit dozajının etkisini araştırmak için testler yapılmıştır. Deneyler çalkalamalı flasklarda %1 a/h ATV DK oranında 24 saat ve 60 °C'de 3:1 ila 7:1 PK:ATV DK oranlarında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 35'te sunulmuştur. Buna göre, galvanik etkileşimlerin bir sonucu olarak pirit ilavesi ile bakırın liç hızı ve veriminde önemli bir artış gözlenmiştir. Bu önemli artış, bakır kazanımında galvanik liç işleminin potansiyelini ortaya koymaktadır. Pirit yokluğunda

gerçekleştirilen kontrol testinde (oksitleyici asit liçinde) 24 saatlik liç işlemi sonunda bakır kazanımı sadece %14 olarak gerçekleşmiştir. Pirit ilavesi (PK:ATV DK oranı 3-7:1) ile liç veriminde 4-5 kat artış gözlenmiş ve PK:ATV DK oranı 7 olduğunda atıklardaki bakırın %79'u çözülmüştür. Ayrıca, pirit dozajına bağlı olarak özellikle başlangıçta (ilk 4 saat) liç hızının arttığı, sonraki süreçte ise nispeten yavaşladığı gözlenmiştir (Şekil 35a). Benzer galvanik liç çalışmalarında pirit ilavesinin kalkopirit ve sfaleritin çözünme hızını artırdığını ve liç işlemi ilerledikçe piritin katalitik etkisinin azaldığı bildirilmiştir (Ruiz vd., 2015; Zhao vd., 2016; Sandos vd., 2016). Ruiz vd. (2015) yaptıkları çalışmada liç işlemi esnasında piritin katalitik etkisinin azalmasını göz ardı etmiştir. Bununla birlikte, kalkopiritin pirit yüzeyinde anodik çözünmesi sonucu oluşan elementel kükürtü makul bir sebep olarak ileri sürmüşlerdir. Şekil 34b'de, PK:ATV DK 3-7:1 oranına bağlı olarak demirin çözünmesi gösterilmiştir. PK:ATV DK dozajı arttıkça demir kontrasyonunun da arttı gözlenmiştir. Liç işleminin başlarında (ilk saat) yüksek demir çözünmesi (3-7:1 oranlarında 873-2017 g/mL) gerçekleşmiş; ancak, devam eden sürelerde demir konsantrasyonlarında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 35. PK:ATV DK oranının bakır verimini (a) ve demir konsantrasyonuna etkisi ([H₂SO₄]:0,5 M, %1 a/h katı oranı ATV DK, 60 °C)

3.1.1.2. Klorürün Bakırın Galvanik Liçine Etkisi

Box-Behnken deneysel tasarım yöntemiyle planlanan bu deneylerde (8-24 saat), klorür konsantrasyonunun bakır liçine etkisi araştırılmıştır. Genel olarak, en yüksek metal verimlerine ulaşılan testlerde diğer metallerin (Co, Ag, Zn vb.) liç davranışı da incelenmiştir. Varyans (ANOVA) analizi kullanılarak, metallerin kazanımına (tepki), irdelenen parametrelerin etkisi ve etkileşimleri belirlenmiştir. Veri analizinde ilgili parametrenin etkisini belirlemek için p-değeri esas alınmıştır. Buna göre, bulunan "p değeri" 0,05'ten

küçükse (%95 güven seviyesinde) seçilen model veya değişken parametrenin etkisinin önemli olduğu değerlendirilmiştir.

Mineraller arasındaki galvanik etkileşimleri etkileyen bir çok parametre vardır (Abraitis vd., 2004; Nazari vd., 2012; Ruiz vd., 2015; Sandos vd., 2016; Nakazawa vd., 2016; Jafari vd., 2018). Bunlardan birisi de liç çözeltilisinin iletkenliğidir. Bu kapsamda, klorürün (0-10 g/L, Cl⁻) galvanik liç işlemi ile ATVDK'den bakırın çözünmesine etkisi farklı sıcaklık ve pirit dozajlarında araştırılmıştır. Bu testlerde reaktif liç ortamı olarak esasen H₂SO₄-NaCl-FeS₂ kullanılmıştır. Bu testlerden elde edilen sonuçlar ve verilerin istatistiksel analizi (ANOVA) sırasıyla Tablo 34 ve Tablo 35'te sunulmuştur.

Tablo 34. H₂SO₄-NaCl-FeS₂ liç sisteminde ATVDK bakır kazanımlarının sonuçları

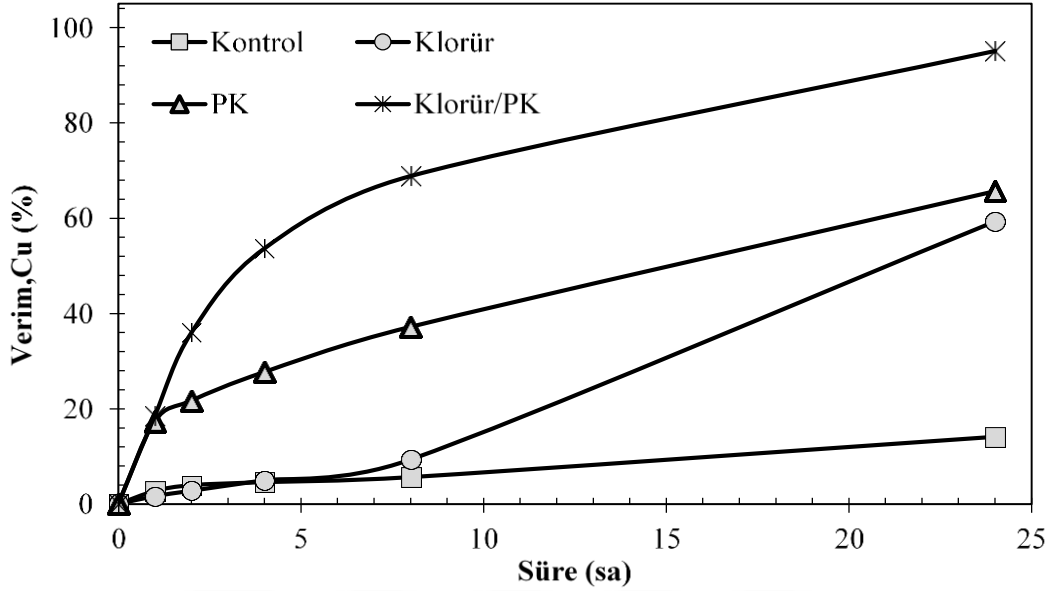
Deney No	Parametreler			Metal kazanımı (%)	
	Sıcaklık, (°C)	[Cl ⁻], (g/L)	PK:ATVDK	Cu	
	A	B	C	8. saat	24. saat
1	20	0	3:1	26,9	39,8
2	60	0	3:1	50,6	65,7
3	20	10	3:1	50,8	75,3
4	60	10	3:1	47,1	83,6
5	20	5	0	4,6	18,2
6	60	5	0	9,3	59,3
7	20	5	7:1	52,7	68,7
8	60	5	7:1	68,5	89,6
9	40	0	0	4,3	11,3
10	40	10	0	3,6	65,0
11	40	0	7:1	61,6	69,1
12	40	10	7:1	35,1	85,6
13-15	40	5	3:1	30±5,8	53,6±4,03

Tablo 35. Klorür ortamındaki varyans analizi (ANOVA) ile bakır çözünmesi geri kazanım (% , 24. saat) sonuçlarının değerlendirilmesi

Kaynak	Kareler Toplamı	SD	Ortalama Kareler	p-değeri
Model	7042,6	9	782,5	0,002
A-Sıcaklık	1154,4	1	1154,4	0,003
B-[Cl ⁻]	1906,8	1	1906,8	0,001
C-PK:ATV DK	3163,7	1	3163,7	<0,000
AB	77,1	1	77,1	0,221
AC	102,4	1	102,4	0,168
BC	345,8	1	345,8	0,031
A ²	174,4	1	174,4	0,089
B ²	117,2	1	117,2	0,145
C ²	8,2	1	8,2	0,667
Hata	196,9	5	39,4	
Toplam	7239,6	14		

Bu testlerde 8. ve 24. saatlerde belirlenen bakır kazanımları Tablo 34'te görülmektedir. Buna göre 24 saatlik liç süresi sonunda en yüksek bakır kazanımı (%89,6 Cu) 8. deneyde (PK:ATV DK (7:1), 5 g/L Cl⁻ ve 60 °C) elde edilmiştir. Diğer taraftan en düşük bakır kazanımı %11,3 ile pirit ve klorür yokluğunda 40 °C'de gerçekleştirilen testte bulunmuştur. Bu veriler, özellikle piritin (galvanik etkileşimlerin) ve yanı sıra klorür ilavesinin bakırın liçine etkisini göstermektedir. Şekil 36 pirit ve klorür ilavesinin bakır liç üzerine etkisini göstermektedir. Bu kapsamda, klorür ve PK ilaveli testlerin yanı sıra bunların etkisini belirlemek için kontrol deneyleri de (PK:ATV DK ve Cl⁻ yokluğunda) yapılmıştır. İlk 8 saatlik liç süresinde, klorür ilavesinin bakır liç verimine etkisi olmadığı bulunmuş (6. deney), buna karşın PK:ATV DK ve Cl⁻ (8. deney) varlığında liç hızı ve veriminin önemli oranda arttığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlar PK:ATV DK ve klorürün bakırın çözünmesinde sinerjik bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Liç süresi sonunda, PK:ATV DK ve NaCl'nin tek tek ilave edilmeleri durumunda bakır verimlerinde önemli bir fark gözlenmezken, birlikte ilave edildiğinde %30-35'lik bir artış kaydedilmiştir. Literatürde, kalkopiritin pirit ile galvanik liçinde klorür etkisi (1 M) Ruiz vd. (2015) ve Jafari vd. (2018) tarafından araştırılmıştır. Jafari vd. (2018) kalkopiritin, pirit (Py/Cp=4) ve sodyum klorür (1,5 M) varlığında bakırın galvanik liç veriminin önemli ölçüde arttığını bulmuştur. Bunun nedeni, pirit ve sodyum klorürün birleşik (sinerjik) etkisinin, bireysel etkilerinden daha yüksek

olmasıdır; 12 saatlik liç süresinde pirit ve klorür varlığında sırasıyla %20 ve %56 Cu çözünmüşken, pirit ve klorür birlikte ilave edildiğinde bakırın 68%'i çözünmüştür.



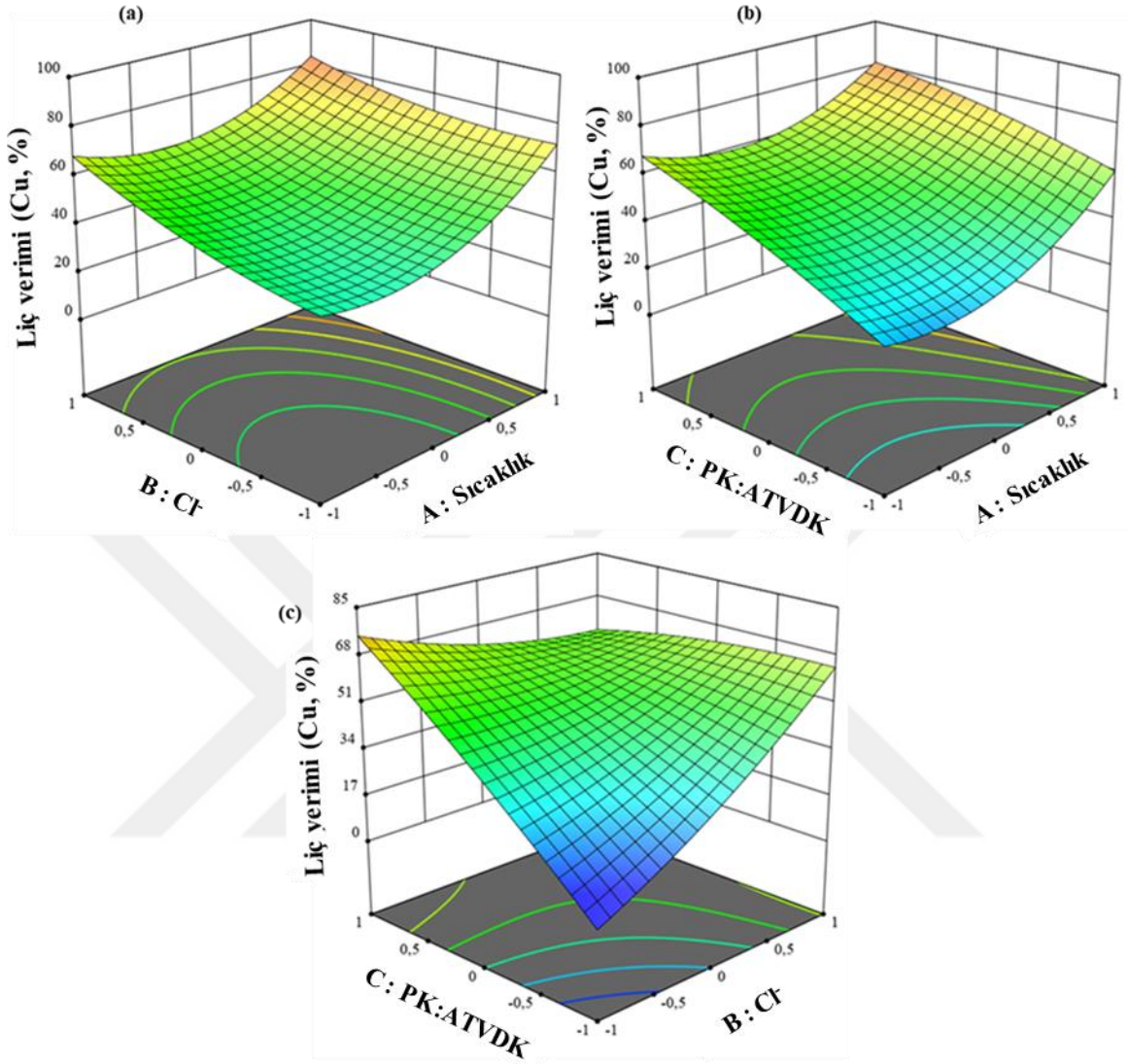
Şekil 36. Bakır liç kazanımı üzerine pirit konsantresi (PK), klorür (Cl^- , 5 g/L) ve ikisinin (Cl^-/PK) ilavesinin etkisi ($[\text{H}_2\text{SO}_4]:0,5 \text{ M}$, %1 a/h ATVDK, 60 °C ve 24 saat)

Araştırılan parametrelerin etkilerini ve etkileşimlerini ortaya koymak suretiyle bakır liç verilerini daha detaylı olarak değerlendirmek için istatistiksel veri analizi (ANOVA) yapılmıştır (Tablo 35). ANOVA sonuçları değerlendirildiğinde (Tablo 35); elde edilen istatistiksel model anlamlı olup bakır kazanımı üzerinde en büyük etkiye sahip değişkenlerin doğrusal terimler (A, B ve C; $p < 0,001$) ve etkileşim terimleri (B ve C) olduğu görülmektedir. Diğer bir deyişle pirit dozajı, klorür konsantrasyonu ve sıcaklık bakır kazanımına doğrudan etki etmektedir. Benzer şekilde, pirit dozajı ve klorür konsantrasyonu etkileşim etkisi de istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Ancak tüm ikinci dereceden parametreler (A^2 , B^2 ve C^2) ve bazı parametrelerin etkileşimleri (AC ve AB) anlamsız görünmektedir (istatistiksel açıdan bakır kazanımına önemli bir etkisi yok). Anlamlı olmayan terimler oluşturulan modelden çıkarılabilir. ANOVA verilerine göre, bu parametrelerin bakır liç verimine katkısı bakımından en önemli parametrenin pirit konsantresi (C), ardından da sırasıyla klorür konsantrasyonu (B) ve sıcaklık (A) olduğu anlaşılmaktadır. Bu koşullar altında bakır kazanımını (%) kestirmek için tasarım verilerinden oluşturulan indirgenmiş (etkisi olmayan terimler çıkarılmış) matematiksel model Denklem 39'da verilmiştir.

$$\text{Liç verimi (\%Cu)} = 53,58 + 12,01 \times A + 15,43 \times B + 19,9 \times C - 9,3 \times BC, \quad (R^2=0,97) \quad (39)$$

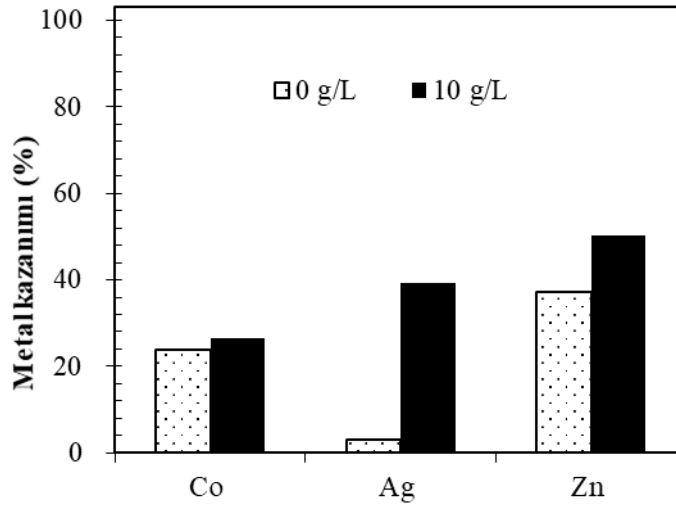
Deneysel parametrelerin tepki (Cu kazanımı) üzerindeki etkileşimli etkisinin tam olarak anlaşılması ve değerlendirilmesi için yüzey ve kontur izlerinin çizilmesi önerilir (Fakheri vd., 2014). Şekil 37, atıklardan bakırın liçine etki eden bu üç parametre (A: Sıcaklık, B: Klorür konsantrasyonu ve C: Pirit dozajı) arasındaki farklı etkileşimleri göstermektedir. Şekil 37a ve b'de sırasıyla klorür (B) ve sıcaklık (A), sıcaklık (A) ve PK:ATVVK dozajı (C) etkileşimli etkilerini gösteren tepki yüzey grafikleri görülmektedir. Buna göre, yüksek bakır kazanımları için bu parametrelerin yüksek seviyelerde olması gerektiği anlaşılmaktadır. Diğer bir ifadeyle, yüksek sıcaklıklarda ve pirit dozajlarında yüksek bakır liç verimlerine ulaşılabilir (Şekil 37b). Ayrıca Şekil 37a'da gösterildiği gibi, sıcaklık (A) ile klorür konsantrasyonu (B) arasındaki etkileşimin de bakır liç verimi üzerinde önemli bir etkisi vardır. Klorür konsantrasyonu ve sıcaklık sırasıyla 5 g/L'den 10 g/L'ye ve 20 °C'den 60 °C'ye çıkarıldığında maksimum bakır kazanımına ulaşıldığı görülmektedir. Klorür konsantrasyonunun (B) ve PK'nin dozajının (C) bakır kazanımı üzerindeki etkileşimli etkisini gösteren tepki yüzey grafiği Şekil 37c'de gösterilmektedir. Buna göre, pirit dozajı gibi klorür konsantrasyonunun da bakır liç verimine önemli ölçüde katkıda bulunduğunu gösterilmektedir. Örneğin, en düşük PK dozajında klorür konsantrasyonu (0 ila 10 g/L) ve benzer şekilde en düşük klorür konsantrasyonunda PK:ATVVK oranı (0-7:1) arttırıldığında, bakır geri kazanımının arttığı görülmektedir. Diğer taraftan, yüksek klorür konsantrasyonu ve yüksek pirit dozajı etkileşiminin bakır liçini olumsuz yönde etkileme eğiliminde olduğu anlaşılmaktadır. Zira Şekil 37c'de sunulan tepki yüzey grafiklerinden görüleceği gibi PK dozajı ve klorür konsantrasyonu birlikte arttırıldığında, göreceli olarak daha düşük bakır kazanımlarına ulaşılmıştır. Bu da, bu koşullarda bakır klorür türlerinin oluşumu gibi diğer etkenlerin daha önemli olmaya başlamasına bağlanabilir. Bununla ilgili olarak; klorür ilavesi ile bakır (II) klorür (CuCl^+ , CuCl_2) komplekslerinin oluşması beklenebilir (Yazıcı ve Deveci, 2013). Yazıcı ve Deveci (2013) klorür varlığında bakır (II) iyonlarının oksitleyici özelliğe sahip olduğunu ve ortamdaki metalik bakır tarafından aşağıdaki reaksiyona göre (40) indirgenebileceğini ifade etmiştir. Buna göre, ortamda yeterli klorür iyonu kalmaması durumunda, bakır kazanımını Şekil 37c'de gözlemlendiği gibi sınırlandırabilir.





Şekil 37. Bakır liç verimine ikili etkileyen parametrelerin: (a) Sıcaklık (A)- Cl^- (B); (b) Sıcaklık (A)-PK:ATV DK (C); (c) Cl^- (B)-PK:ATV DK (C)

ATV DK'nin klorür varlığında galvanik çözünmesinde Cu dışında, diğer metallerin (Co, Ag ve Zn) liçi Şekil 38'de gösterildiği gibi incelenmiştir. Klorür ilavesinin metallerin liçi üzerinde olumlu bir etkisi olduğu görülmektedir. Klorür ilavesiyle liç veriminde Ag'de 12 kat, Zn'de %13 ve Co'da %3'lük bir artış gözlenmiştir.



Şekil 38. Klorür ilavesinin diğer metal galvanik liçi etkisi ($[H_2SO_4]$: 0,5 M, PK:ATVDK 7:1, 60 °C)

3.1.1.3. Aktif Karbon İlavesinin Bakırın Galvanik Liçine Etkisi

Daha önce yapılan çalışmalarda aktif karbon ilavesinin mineraller arasındaki galvanik etkileşimleri arttırdığı bildirilmiştir (Hao vd., 2018; Nakazawa, 2018; Oyama vd., 2020). Bu bilgiler dikkate alınarak, aktif karbon ilavesinin e-atıklardan bakırın galvanik liçinde pirit varlığında aktif karbon eklentisinin etkisi araştırılmıştır. Box-Benken yöntemi ile tasarlanan testlerde aktif karbonu, sıcaklık ve pirit dozajının etkisi de irdelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar ve verilerin istatistiksel analizi sırasıyla Tablo 36 ve Tablo 37'de verilmiştir. Sıcaklığın 60 °C, pirit dozajının 7:1 ve aktif karbon dozajının da 3,3 g/L olduğu koşullarda (8. deneyde) en yüksek bakır kazanımına ulaşılmıştır. Bu koşullarda bakır kazanımı ilk 8 saatte yaklaşık %60 iken, 24 saatlik liç süresi sonunda %85'e ulaşmıştır. Aktif karbon ve pirit eklenmediği koşulda 40° C'de yapılan 9. deneyde ise %11,3 ile en düşük bakır kazanımı gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar, aktif karbon ve pirit eklentisinin bakır kazanımına oldukça önemli katkısı olduğunu göstermektedir. 6. ve 8. deneyler karşılaştırıldığında (aynı sıcaklık ve aktif karbon dozajında), pirit eklentisinin (7:1) etkisi açıkça görülmektedir.

Benzer şekilde, sabit sıcaklık (60 °C) ve pirit dozajında (3:1) yapılan deneylerde (2. ve 4. deneylerde) aktif karbon ilavesi sonucu bakır kazanımı yaklaşık %10 artmıştır. Düşük sıcaklıkta (20 °C) yapılan testlerde (1. ve 3. deneyler), aktif karbon ilavesinin olumlu etkisi daha yüksek olduğu görülmektedir. Aktif karbon iyi bir iletken olup bir mineral/metal yüzey

ile temas etmesi halinde, metalin çözünmesini hızlandıran bir galvanik bağlantı etkileşimi yaratılır. Literatürde, kalkopirit çözünmesinde aktif karbon ve karbon siyahı ilavesi ile bakır liç verimlerinin arttığı bildirilmiştir (Nakazawa vd., 1998; Zhang vd., 2007; Hao vd., 2018). Nakazawa ve Yamamoto (2017), kalporitin galvanik liçini 0,2 g karbon siyahı varlığında incelemiş ve bakır kazanımının ~5,5 kat arttığını (%18'den %98'e) bulmuştur. Benzer bir şekilde, Oyama vd. (2020) biyoliçte enarjit konsantresinden %0,2 a/h aktif karbon ilave edildiğinde %17 daha yüksek biyoliç verimi tespit etmişlerdir. Bir diğer çalışmada pirit veya mangan dioksit kullanıldığında aktif karbon varlığında kalkopiritin çözünmesinin hızlandığı ve yüksek bakır verimine (%12'den %87'e) ulaşıldığı bildirilmiştir (Nakazawa vd., 2016).

Tablo 36. Box-Behnken yöntemi ile tasarlanan deneylerde aktif karbon eklentisinin farklı sıcaklık ve pirit dozajlarında e-atıklardan bakırın liçine etkisi

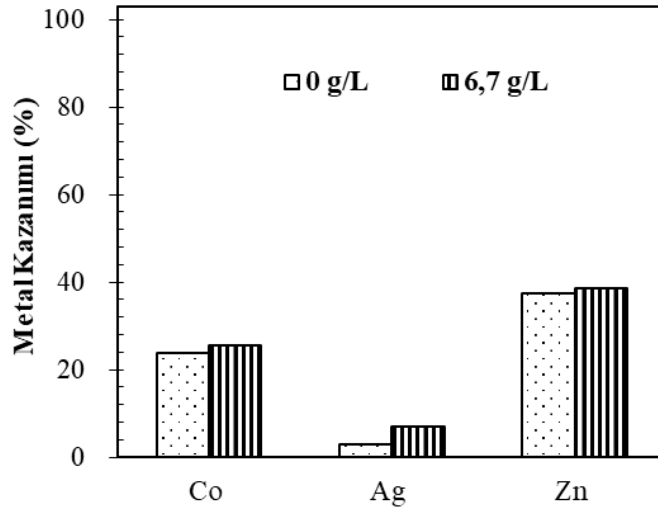
	Parametreler			Metal kazanımı (%)	
	Sıcaklık, (°C)	AK, (g/L)	PK:ATVDK	Cu	
Deney No	X ₁	X ₂	X ₃	8. saat	24. saat
1	20	0	3:1	26,9	39,8
2	60	0	3:1	50,6	65,2
3	20	6,7	3:1	48,1	74,8
4	60	6,7	3:1	43,8	73,1
5	20	3,3	0	18,6	47,1
6	60	3,3	0	12,7	37,0
7	20	3,3	7:1	46,8	68,2
8	60	3,3	7:1	59,6	85,0
9	40	0	0	4,3	11,3
10	40	6,7	0	25,7	67,9
11	40	0	7:1	61,6	73,8
12	40	6,7	7:1	49,5	76,7
13-15	40	3,3	3:1	37,3±3,4	60,9±5,3

Tablo 37. Aktif karbon varlığında bakır liçi için ANOVA sonuçları tablosu (24. saat)

Kaynak	Kareler Toplamı	SD	Ortalama Kareler	p-değeri
Model	4909,7	9	545,5	0,006
X_1 -Sıcaklık	166,2	1	166,2	0,106
X_2 -AK	2257,4	1	2257,4	<0,001
X_3 -PK:ATV DK	1372,7	1	1372,7	0,002
X_1X_2	88,6	1	88,6	0,164
X_1X_3	11,2	1	11,2	0,09
X_2X_3	2,9	1	2,9	0,01
X_1^2	113,8	1	113,8	0,21
X_2^2	188,9	1	188,9	0,631
X_3^2	703,8	1	703,8	0,805
Hata	214,0	5	42,8	
Toplam	5123,61	14		

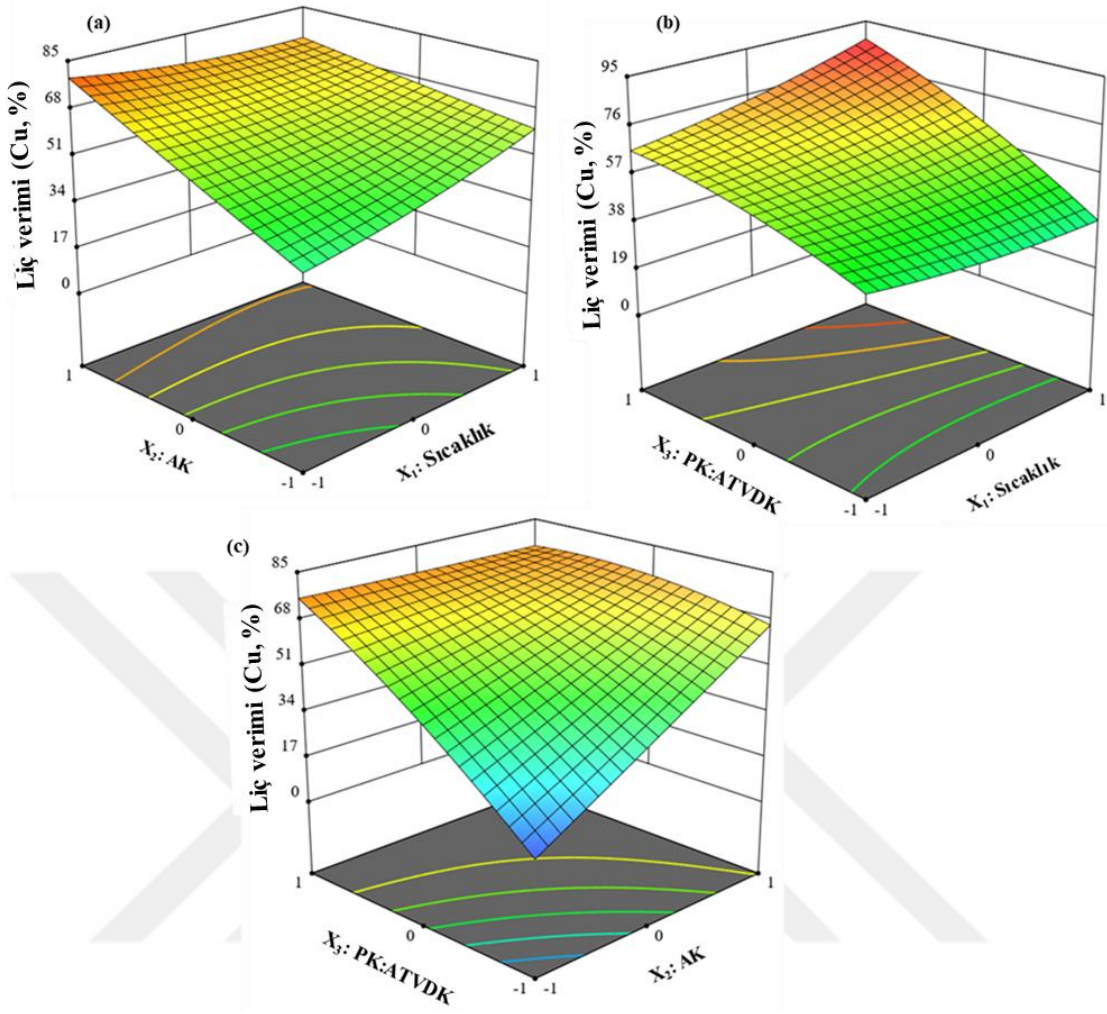
Parametrelerin ve parametreler arası etkileşimlerin önemini belirlemek için deney sonuçları istatistiksel olarak (ANOVA yöntemi ile) değerlendirilmiştir (Tablo 37). Buna göre; aktif karbon (X_2) ve pirit (X_3) dozajlarının ve de bunların etkileşim etkilerinin %95 güven aralığında çok anlamlı olduğu ($p < 0,005$) bulunmuştur. Diğer taraftan aynı güven seviyesinde (%95), sıcaklık (X_1) parametresi için doğrusal, kare ve etkileşim etkilerinin istatistiksel olarak önemli olmadığı belirlenmiştir. Tablo 37'ye göre, elde edilen model (41) nispeten yüksek regresyon katsayısına sahip olup anlamlı görünmektedir ($p = 0,006$, $R^2 = 0,96$). AK ilavesinin diğer metallerin liçi üzerindeki etkisi Şekil 39'da verilmiştir. AK'nin (6,7 g/L) metallerin (Co, Zn ve Ag) verimi üzerindeki etkisinin düşük de olsa (%1-3) olumlu olduğu gözlemlenmiştir. Klorür ortamındaki test sonuçları ile karşılaştırıldığında (Şekil 38), katalitik bir role sahip olan AK'nin diğer metallerin (Co, Zn ve Ag) çözünmesi üzerinde çok fazla etkisi olmadığı görülmektedir.

$$\text{Liç verimi (\%Cu)} = 60,68 + 3,8X_1 + 12,8X_2 + 17,57X_3 + 2,13X_1^2 + 0,23X_2^2 - 3,66X_3^2 - 6,75X_1X_2 + 6,72X_1X_3 - 13,42X_2X_3 \quad (41)$$



Şekil 39. Aktif karbon ilavesinin diğer metal liç etkisi ([H₂SO₄]: 0,5 M, PK:ATV DK 7:1, 60 °C)

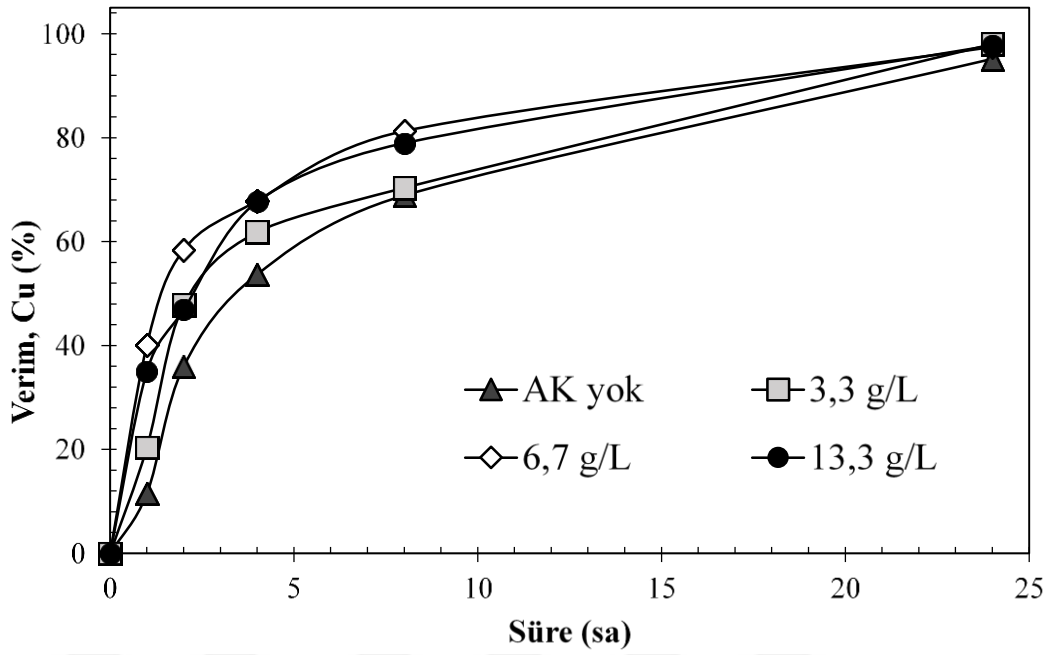
Parametreler arasındaki ikili etkileşimleri gösteren yüzey grafikleri Şekil 40'ta sunulmuştur. Sıcaklık (X₁) ve PK:ATV DK oranı (X₃) arasındaki etkileşimin bakır kazanımına etkisi Şekil 40b'de gösterilmiştir. Buna göre, yüksek pirit dozajında (X₃), sıcaklığın (X₁) artmasıyla bakır kazanımında önemli bir iyileşme gözlenmişken pirit yokluğunda sıcaklığın önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Bu da, istatistiksel olarak belirlendiği gibi piritin galvanik etkileşim yoluyla e-atıktan bakır kazanımı etkisini göstermektedir. Şekil 40c, AK (X₂) ve PK:ATV DK (X₃)'ün, bu parametrelerin düşük seviyeleri (liç ortamında olmadığı koşullar) hariç, yüksek bakır kazanımı açısından önemli olduklarını göstermektedir. Zira düşük AK veya PK:ATV DK oranında, bu parametrelerden birisinin dozajı arttırıldığında yüksek bakır liç verimlerine ulaşılmıştır. Bu veriler, istatistiksel analiz sonuçları (Tablo 37) ile uyumlu olarak bu parametreler arasındaki etkileşimlerin önemli olduğunu göstermektedir. Sıcaklık (X₁) ile AK (X₂) dozajı arasındaki etkileşimin bakır kazanımına sınırlı bir etkisi olduğu Şekil 40a'da gözlenmektedir. Bununla birlikte, Şekil 40c'de gözlemlendiği gibi AK ilavesinin ve miktarındaki artışın bakır kazanımına önemli katkı sağladığı açıkça görülmektedir.



Şekil 40. Bakır çözünme verimi üzerinde parametreler arası etkileşimlerin etkisi; (a) Sıcaklık (X_1)-AK (X_2); (b) Sıcaklık (X_1)-PK:ATV DK (X_3); (c) AK (X_2)-PK:ATV DK (X_3)

3.1.1.4. Klorür Ortamında (H_2SO_4 - FeS_2 - $NaCl$) Aktif Karbonun Etkisi

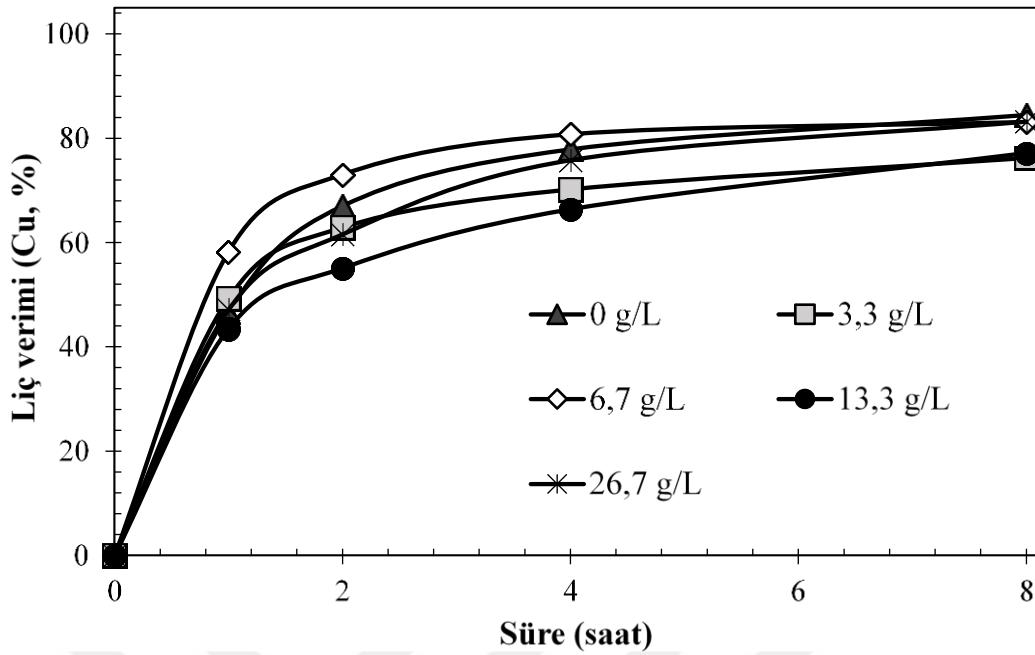
Bu deneyler kapsamında, 5 g/L klorür varlığında PK:ATV DK 7:1 oranında üç farklı konsantrasyonda (3,3-6,7 ve 13,4 g/L) aktif karbon ilavesinin etkisi incelenmiştir. Şekil 41'de görüldüğü gibi, AK eklendiğinde ilk 8 saatlik liç süresinde bakır çözünme kinetiği ve veriminin arttığı görülmektedir. Kontrol deneyine (AK yok) kıyasla ilk bir saatte bakır veriminde %10-38'lik bir artış gözlemlenmiştir. Ancak, liç süresine bağlı olarak kalan bakır miktarındaki azalma ile 24 saatlik liç süresi sonunda biri birine yakın bakır kazanımları elde edilmiştir (Şekil 41).



Şekil 41. Bakır liç verimine klorür varlığında aktif karbon ilavesinin etkisi ([H₂SO₄]: 0,5 M, PK:ATVDK 7:1, 5 g/L Cl⁻, 60 °C)

3.1.1.5. Ferrik Demir Ortamında Aktif Karbonun Etkisi

Oksitleyici olarak ferrik demir kullanıldığında (5 g/L, Fe³⁺) yüksek AK ilavesinin (3,3 ila 26,7 g/L) bakır liç verimine etkisi incelenmiştir (Şekil 42). Elde edilen sonuçlara göre sadece 6,7 g/L AK ilavesinin bakır verimini ilk 4 saatlik süreçte olumlu etkilediği belirlenmiştir. Ancak, bu süreden itibaren liç süresi sonunda bakır çözünmesinde önemli bir gelişme tespit edilmemiştir. Test edilen diğer koşullarda, AK ilavesinin bakır kazanımını üzerinde önemli bir etkisi gözlenmemiş olmakla birlikte liç veriminin düşme eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Benzer bir şekilde Oyama vd. (2020), enarjit konsantresinin biyoliçinde aktif karbonun katalitik etkisi araştırırken, aktif karbon (%0,2 a/h) varlığında bakır liç veriminde bir artış gözlemlenmiş, ancak, yüksek miktarda AK ilavesinin bakır liç kinetiği ve verimini olumsuz etkilediğini bildirmiştir.



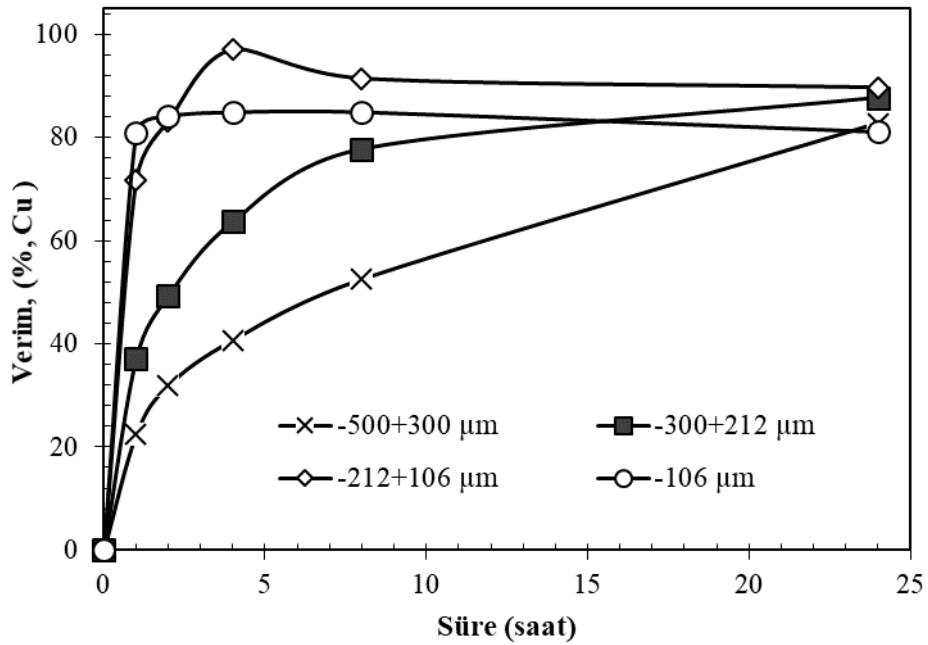
Şekil 42. Bakır liç kazanıma ferrik varlığında aktif karbon ilavesinin etkisi ($[H_2SO_4]$: 0,5 M, PK:ATV DK 7:1, 5 g/L Fe^{3+} , 60 °C)

3.1.1.6. ATV DK Tane Boyutunun Etkisi

Gerek liç reaksiyonları gerekse de galvanik etkileşimler minerallerin yüzey alanına ve dolayısıyla da tane boyutuna bağlı olduğundan, ATV DK ve PK tane boyutunun galvanik liç işlemine etkisi çeşitli deneysel koşullar altında incelenmiştir.

ATV DK tane boyutunun liç işlemine etkisini değerlendirmek için çalkalamalı flasklarda (60 °C) farklı tane boyutuna sahip malzemeler (-500+300 μm , -300+212 μm , -212+106 μm ve -106 μm) kullanılmıştır. Çalkalamalı flasklarda yapılan testlerde liç süresi 24 saat olarak sabit tutulmuş ve bu testlerde elde edilen sonuçlar Şekil 43'te sunulmuştur. Buna göre, ATV DK tane boyutu azaldıkça bakır liç hızı ve veriminin arttığı gözlenmiştir. İnce boyutlu numunelerin (-212+106 μm ve -106 μm) liçinde, liç işlemi oldukça hızlı gerçekleşmiş; ilk iki saatte bakırın %83-84'ü, dördüncü saatte %85'i ve liç işlemi sonunda ise %97'si çözünmüştür. Aynı liç sürelerinde (2. ve 4. saatte) iri boyutlu malzemeden sırasıyla bakırın sadece <%50'si ve <%64'ü çözünmüştür. Bu sonuçlar, e-atık tane boyutunun galvanik liç işleminin özellikle kinetiğine etkisini ortaya koymaktadır. Çünkü ince boyutlarda (-212+106 μm ve -106 μm) liç işlemi 4. saatte hemen hemen tamamlanmış, bu saatten sonra liç veriminde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Buna karşın, iri boyutlu malzemelerin (-500+300 μm ve -300+212 μm) liç işlemi ise yavaşlamakla beraber bakırın

liçi 4. saatten sonra da devam etmiştir. Tane boyutunun bu etkisi, tane boyutu küçüldükçe bakır tanelerinin artan serbestleşmesine (Yazıcı, 2012) ve yüzey alanının artmasına bağlanabilir. Benzer bir çalışmada, Sethurajan ve Hullebusch (2019), üç farklı tane boyutunun (-2000+800 μm , -800+500 μm ve -500 μm) atık bilgisayar devre kartlarından bakırın çözünmesi üzerindeki etkisini incelemiş ve tane boyutu küçüldükçe bakır liç veriminin arttığını bulmuştur. Bir diğer çalışmada, Santos vd. (2016), sülfürik asit ortamında sfalerit tane boyutunun (-53+44 ve -25+20 μm) pirit varlığında (Py:ZnS %70:30) çinko liç verimine etkisini araştırmıştır. Belirtilen deneysel koşullarda (pH 1, 70 °C ve 8 saat) iri ZnS tane boyutunda (-53+44 μm) Zn liç verimi %8 de kalmıştır. İnce tane boyutunda ise %17 Zn liç verimine ulaşılmıştır. Sfaleritin tane boyutu küçüldükçe, pirit ile galvanik temas yüzeyinin o kadar büyük olduğu belirtilmiş ve çinko liç verimindeki artış buna bağlanmıştır.

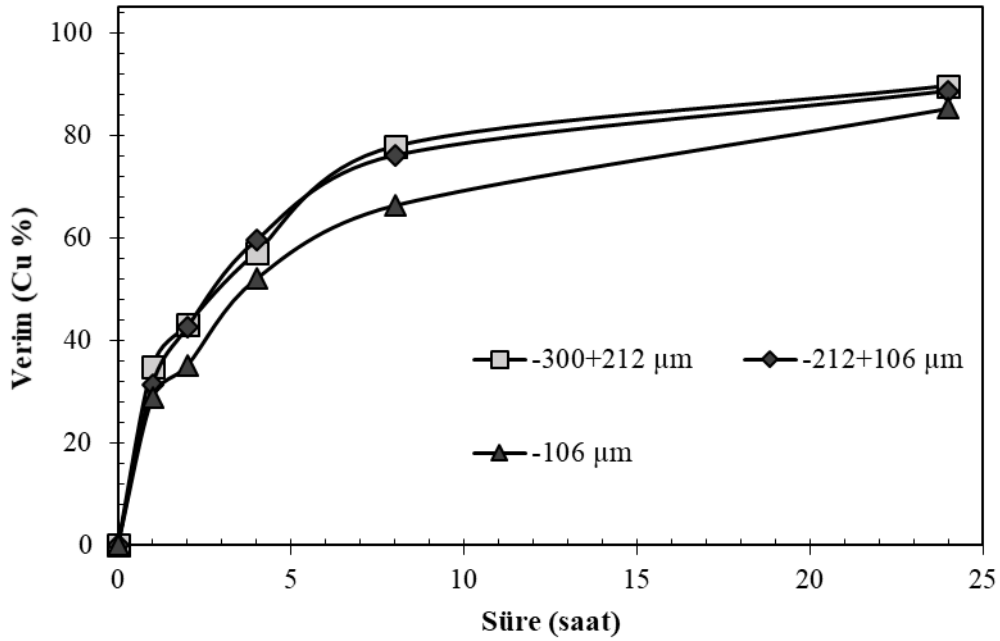


Şekil 43. ATVDK tane boyutunun bakır liç verime etkisi: ($[\text{H}_2\text{SO}_4]$:0,5 M, PK:ATVDK 7:1, 190 dev/dk., 60 °C)

3.1.1.7. Pirit Konsantresi Tane Boyutu Etkisi

ATVDK'nin galvanik liçinde PK tane boyutunun etkisi çalkalamalı flask testlerinde ve 60° C'de farklı tane boyutlarında (-300+212 μm , -212+106 μm ve -106 μm) irdelenmiştir. Şekil 44'te, PK tane boyutunun çalkalamalı liç testlerinde ATVDK'den bakırın liçine etkisi

görülmektedir. Buna göre, PK tane boyutu küçüldükçe bakır liç veriminin düşme eğiliminde olduğu gözlenmiştir. İlk 8 saatlik liç işleminde liç hızı bütün boyutlarda yüksek olmakla birlikte, özellikle en ince PK boyutunda bakır liç hızının göreceli olarak daha yavaş olduğu belirlenmiştir. Bu zaman diliminde $-106 \mu\text{m}$ PK kullanıldığında bakırın %66,4'ü çözünmüşken, iri boyutlu PK kullanıldığında yaklaşık %10-12 daha yüksek liç verimleri kaydedilmiştir. Diğer taraftan, iri PK boyutlarında ($-300+212 \mu\text{m}$ ve $-212+106 \mu\text{m}$) liç hızı ve veriminde belirgin bir fark kaydedilmemiştir. Asgari vd. (2021) tarafından yapılan benzer bir çalışmada pirit tane boyutunun ($0,52-20-45$ ve $2000 \mu\text{m}$) kalkopirit konsantresinin ($d_{80}=20 \mu\text{m}$) galvanik liçi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu araştırmacılar 8 saatlik liç süresi sonunda, pirit tane boyutu $0,52$ 'den $2000 \mu\text{m}$ 'ye arttırıldığında bakır kazanımının %35,7'den %55,8'e yükseldiğini bildirmişlerdir. Bu araştırmacılar, pirit tane boyutunun olumsuz etkisini karıştırma koşullarında ince tanelerin davranışı ile ilişkilendirmiştir.



Şekil 44. PK tane boyutunun bakır liç verime etkisi: ($[\text{H}_2\text{SO}_4]:0,5 \text{ M}$, PK:ATVDK 7:1, 60°C)

3.1.1.8. Ferrik Demirin Etkisi

Ferrik demir ilavesinin sülfürik asit ortamında ATVDK'den metallerin pirit varlığında galvanik liçine etkisi Box-Behnken deney tasarımı yöntemi ile araştırılmıştır. Farklı

deneysel koşullarda elde edilen bakır liç verimlerinin istatistiksel değerlendirmesi Tablo 38'de sunulmuştur. PK ilavesinin yapılmadığı, 10. deneyde (PK:ATV DK= 0:1, 40 °C ve 10 g/L Fe^{3+}) 24 saatlik liç süresi sonunda bakırın hemen hemen tamamı çözünmüş ve en yüksek redoks potansiyelleri (≥ 430 mV) sıcaklığına bağlı olarak (3. ve 10. deneylerde) yüksek demir konsantrasyonunda (10 g/L) ulaşılmıştır. Genel olarak, yüksek ferrik demir konsantrasyonunda (10 g/L Fe^{3+}) yapılan testlerde yüksek bakır kazanımları elde edilmiştir (Tablo 38). Benzer şekilde 8. saatte elde edilen liç verileri incelendiğinde, genel olarak aynı koşullarda sıcaklığın bakır liç kinetiğini olumlu yönde etkilediği ve yüksek sıcaklıklarda bakırın daha hızlı çözündüğü gözlenmiştir. Sabit ferrik demir konsantrasyonunda yapılan testlerde ise PK ilavesinin liç işlemi üzerine sınırlı da olsa olumsuz etkisi olduğu, bakır liç verimlerinin nispeten daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Tablo 38. Box Behnken tasarımında Fe^{3+} varlığında ATV DK'den Cu liçi sonuçları ve redoks potansiyelleri

Deney No	Parametreler			Metal kazanımı (%)		E (mV)
	Sıcaklık, (°C)	$[\text{Fe}^{3+}]$, (g/L)	PK:ATV DK	Cu		Ag/AgCl
	X ₁	X ₂	X ₃	8. saat	24. saat	24. saat
1	20	0	3:1	31	50,9	352,3
2	60	0	3:1	37,2	65,7	353,3
3	20	10	3:1	85	94,5	437,3
4	60	10	3:1	90,3	96,7	425,8
5	20	5	0:1	79,8	94,3	421,4
6	60	5	0:1	81,4	92,1	409
7	20	5	7:1	63	80,3	421,9
8	60	5	7:1	85,9	90,9	421,5
9	40	0	0:1	4,3	11,3	382,6
10	40	10	0:1	96,3	99,6	430,3
11	40	0	7:1	68,3	74,2	353,9
12	40	10	7:1	89,4	90,4	425,4
13-15	40	5	3:1	84,2±2,4	93,2±0,5	405±3,1

Tablo 39. Box-Behnken tasarım deneylerinden elde edilen verilerin ANOVA yöntemi ile istatistiksel analizi (8. saat)

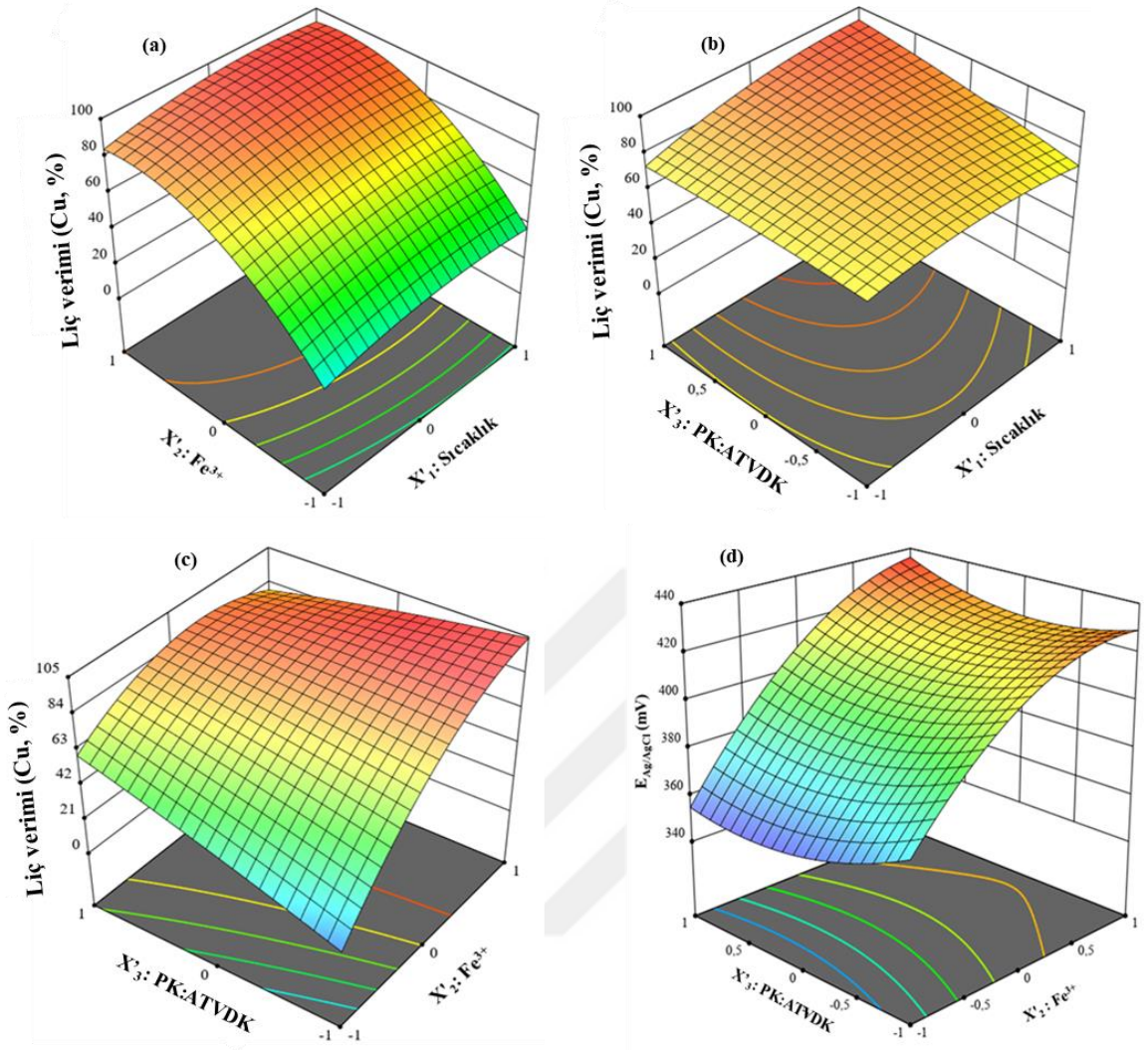
Kaynak	Kareler Toplamı	SD	Ortalama Kareler	p-değeri
Model	9107	9	1011,9	0,018
X'_1 -Sıcaklık	161,4	1	161,4	0,315
X'_2 -[Fe ³⁺]	6052	1	6052	0,001
X'_3 -PK:ATVDK	250,8	1	250,8	0,222
$X'_1X'_2$	0,2	1	0,2	0,970
$X'_1X'_3$	112,8	1	112,8	0,393
$X'_2X'_3$	1257,1	1	1257,1	0,026
$X_1'^2$	99,4	1	99,4	0,421
$X_2'^2$	1219,1	1	1219,1	0,028
$X_3'^2$	8,2	1	8,2	0,811
Hata	646,5	5	129,3	
Toplam	9753,5	14		

İstatistiksel veri analizi (ANOVA) sonuçları (Tablo 39), bakır ekstraksiyonunda ferrik demir ilavesinin (X'_2) hem doğrusal hem de ikinci dereceden ($X_2'^2$) etkisinin istatistiksel olarak önemli olduğunu göstermiştir. Ayrıca, PK ile etkileşim ($X'_2X'_3$) etkisinin de istatistiksel açıdan önemli olduğu görülmektedir. Bunun dışında, ferrik demir liçi koşullarında pirit dozajı ve sıcaklığın bakır kazanımına etkisinin istatistiksel olarak önemli olmadığı anlaşılmaktadır. Elde edilen matematiksel modelin de, nispeten yüksek korelasyon katsayısından dolayı anlamlı olduğu ($p < \alpha$; $R^2 = 0,93$) belirlenmiştir. Bu sonuçlar, bakırın çözünmesinin büyük ölçüde ferrik demir konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir. Bakır kazanımını belirleyebilen ve tahmin edebilen matematiksel model, denklem (42) ile verilmektedir.

$$\text{Liç verimi (\% Cu)} = 84,21 + 4,5 X'_1 + 27,5 X'_2 + 5,6 X'_3 - 5,2 X_1'^2 - 18,17 X_2'^2 - 1,5 X_3'^2 - 0,22 X'_1 X'_2 + 5,31 X'_1 X'_3 - 17,72 X'_2 X'_3 \quad (42)$$

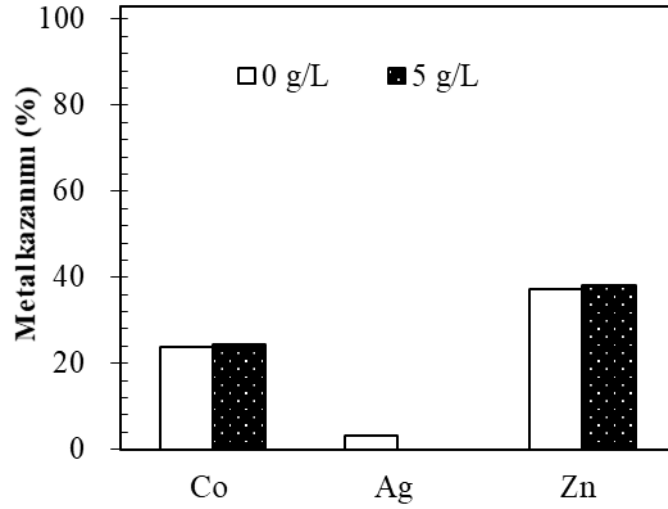
Bağımsız değişkenlerin etkileşimlerinin bakır verimine etkilerini gösteren tepki yüzey grafikleri Şekil 45'te sunulmuştur. Şekil 45a, sıcaklık (X'_1) ve ferrik demir konsantrasyonu (X'_2) arasındaki etkileşimin, yanıt üzerinde (%Cu) çok önemli etkiye sahip görünmediğini göstermektedir. Bu sonuçlar, istatistiksel veri analizi sonuçları ile uyumlu olarak, ferrik

demir konsantrasyonu etkisinin baskın, sıcaklığın sınırlı ölçüde olumlu etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Diğer ifadeyle yüksek bakır liç verimlerine ulaşmak için ferrik demir konsantrasyonunun yüksek seviyelerde tutulması gerektiği anlaşılmaktadır. Öte yandan, sıcaklık (X'_1) ve PK:ATV DK dozajını (X'_3) eş zamanlı olarak (aynı anda) arttırıldığında bakır veriminde bir iyileşme tespit edilmiştir (Şekil 45b). Şekil 45c PK:ATV DK ve $[Fe^{3+}]$ arasındaki etkileşimi göstermektedir. Yukarıda da bahsedildiği gibi, ferrik demir varlığında PK:ATV DK (X'_3) dozajındaki artışın bakır kazanımını olumsuz etkilediği tepki-yüzey grafiklerinde net olarak görülmektedir. Bu durum ferrik demirin pirit ile de reaksiyona girmesi ile açıklanabilir. Bununla beraber, yüksek pirit dozajında ferrik demir ilavesi (5 g/L) ile bakır çözünme veriminin arttığı, ancak, ferrik konsantrasyonunun daha da arttırılması ile bakır liç veriminin düştüğü görülmektedir. Benzer şekilde, bu parametrelerin (PK:ATV DK ve $[Fe^{3+}]$) yüksek değerlerinde (Şekil 45d) redoks potansiylleri de armıştır (440 mV). Liç süresi sırasında ve sonunda pH kontrol edildiğinde düşük (0,5-0,34) olduğu ortaya çıkmıştır. Bu durum, özellikle yüksek ferrik konsantrasyonlarında ortamın oksitleyici koşullarındaki iyileşmeye bağlı olarak pirit oksidasyonunun da artmasına bağlanabilir. ANOVA sonuçları ve tepki yüzey grafikleri, ferrik demir konsantrasyonunun (X'_2) bakırın atıklardan liçini denetleyen en önemli parametre olduğunu göstermektedir.



Şekil 45. Ferrik demir konsantrasyonu, sıcaklık ve PK dozajı ikili etkileşimlerinin bakır liçi verimine etkisini gösteren tepki-yüzey grafikleri; (a) Sıcaklık (X₁)-Fe³⁺ (X₂); (b) Sıcaklık (X₁)-PK:ATVDK (X₃); (c) Fe³⁺ (X₂)- PK:ATVDK (X₃) ve (d) PK:ATVDK ve [Fe³⁺] redoks potansiyeli üzerindeki karşılıklı etkisi

Diğer metallerin (Co, Ag ve Zn) liç süresi sonundaki çözünme oranları Şekil 46'da verilmiştir. Bazı metallerin (Co ve Zn) liçinde ferrik demir ilavesinin önemli bir etkisi yoktur. Öte yandan Ag'nin çözünmesinde ise olumsuz bir etki gözlemlenmiştir (liç çözeltisinde Ag tespit edilmemiştir).

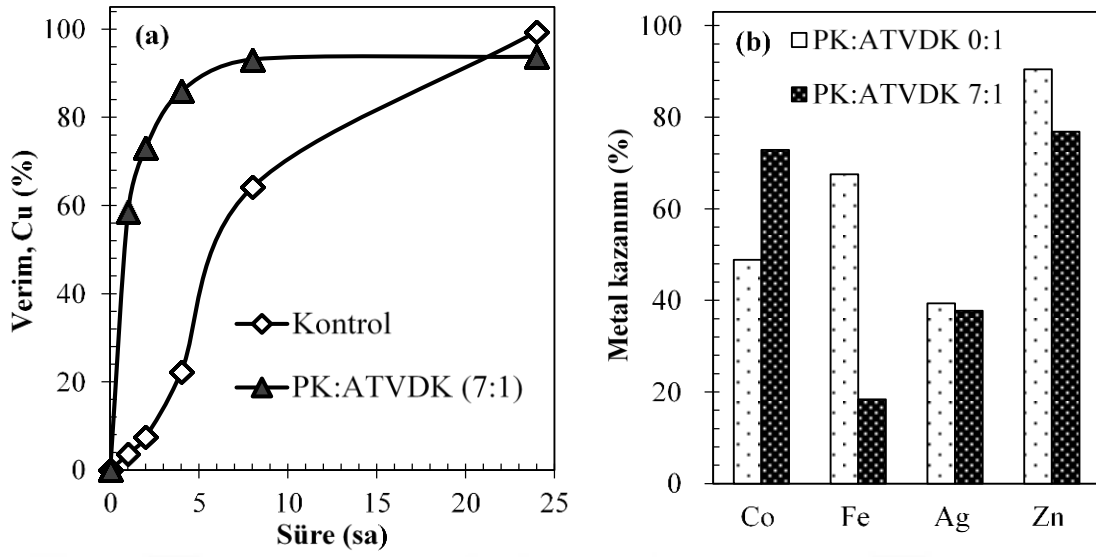


Şekil 46. Ferrik ilavesinin Co, Fe ve Zn metal liç verimlerine etkisi ([H₂SO₄]: 0,5 M, PK:ATV DK 7:1, 60 °C)

3.1.1.9. HCl Ortamında ATV DK'nin Galvanik Liçi

AEEE'den metallerin (özellikle değerli metallerin) kazanımı için hidroklorik asit yaygın olarak kullanılmaktadır (Pant vd., 2012; Baba vd., 2010; Barbieri vd., 2009). Bu kapsamda ATV DK'den metallerin (Cu, Fe, Zn vb.) galvanik liçi, pirit varlığında 0,5 M HCl çözeltisinde irdelenmiştir.

Hidroklorik asit ortamında PK varlığında ve yokluğunda bakır ve diğer metallerin liçi Şekil 47'de sunulmuştur. Elde edilen veriler, PK varlığında bakırın ATV DK'den daha hızlı çözündüğünü göstermiştir. İlk saat içinde kontrol deneyinde (PK yokluğunda) bakır verimi %4 iken, PK varlığında (PK:ATV DK 7:1) 16 kat daha yüksek bakır verimine ulaşılmıştır. Ayrıca, 4. saatte PK varlığında bakırın %86'sı çözünmüştür. Diğer taraftan 24 saatlik liç süresinde her iki koşulda da yüksek liç verimlerine ulaşılmıştır. Liç süresi sonunda pirit yokluğunda bakırın tamamen çözündü (%99,44 Cu) gözlenmişken, PK:ATV DK 7:1 oranında Cu kazanımı %6 daha az olmuştur. Şekil 47b, PK'nin bakır dışındaki metallerin (Co, Fe, Zn ve Ag) liçi üzerindeki galvanik etkisini göstermektedir. Pirit ilavesinin Co liçini olumlu etkilediği (%49'dan 73'e Co), Zn ve Ag'nin çözünmesini ise olumsuz yönde etkilediği görülmüştür.



Şekil 47. HCl sistemde bakır (a) ve diğer metallerin (b) galvanik liçi ([HCl]:0,5 M, %1-7 katı oranı (a/h) ATV DK, 60 °C ve 24 saat)

3.1.2. Mekanik Karıştırılmalı (Reaktör) Liç Testleri

Galvanik liç reaksiyonları, elektrokimyasal nitelikte olup indirgenme yükseltgenme reaksiyonlarıdır. Bu nedenle de galvanik liç işlemini kontrol eden en önemli parametrelerden birisi ortamın oksitleyici potansiyelidir. Liç ortamında oksitleyici koşulları sağlamak için de ortama sürekli olarak oksitleyici ilavesi gerekir. Çalkalamalı flask testlerinde galvanik liç işleminin hızını kontrol eden en önemli parametrelerden birisi oksitleyici olarak kullanılan oksijenin liç ortamına transferidir (Deveci vd., 2003). Bu bakımdan karıştırılmalı reaktörler daha hızlı ve etkin karıştırma sağlamaları nedeniyle daha etkin ve hızlı bir liç işlemine olanak sağlayabilirler. Bundan dolayı da çalkalamalı liç testlerinin yanı sıra için karıştırılmalı reaktör liç testleri de yürütülmüştür. Mekanik karıştırılmalı liç testleri için en uygun deneysel koşulları belirlemek için reaktörle ön testler yapılmıştır. Deneylerde standart liç koşulları belirlemek için liç süresi, PK:ATV DK oranı, karıştırma hızı ve hava akışı gibi parametreler incelenmiştir. Bu ön testlerden elde edilen metal liç sonuçları dikkate alınarak, ATV DK ve ABİDK'nin çözünmeleri için temel liç parametreleri Tablo 40'ta verilmiştir.

Tablo 40. Karıştırılmalı liç testleri Ön liç testleri ile belirlenen karıştırılmalı liç testleri için standart koşullar

Liç belirlenen Temel parametreleri	Mekanik Karıştırılmalı liç testleri
E-atık miktarı (a/h, %)	1
PK:ATVDDK/ABİDDK oranı	10:1
Liç süresi (saat)	2
Karıştırma hızı (dev/dk.)	600
Sıcaklık (°C)	80
Liç çözeltisi hacmi, (ml)	150
[Hava/O ₂], (L/dk.)	0,5
[H ₂ SO ₄], (M)	0,5

3.1.2.1. Pirit Konsantresi Dozajının Etkisi

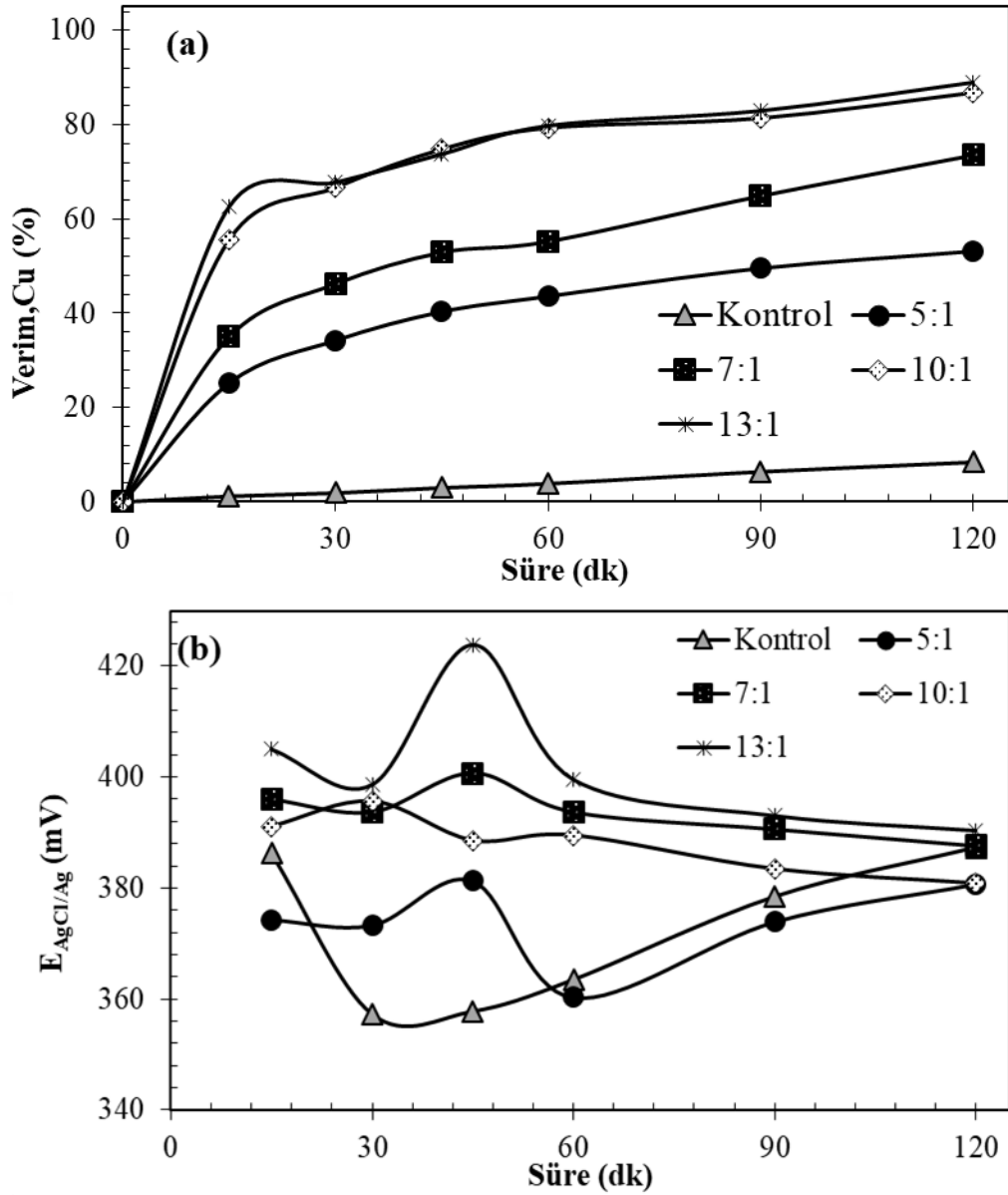
Liç ortamına oksijen transferini iyileştirmek, pirit ilavesinin ve sıcaklığın olumlu etkisinden yararlanmak suretiyle galvanik liç işleminin hızını arttırmak için karıştırılmalı reaktörlerde; farklı PK: ATVDDK (5:1; 7:1, 10:1 ve 13:1) oranlarında, 80 °C'de ve hava varlığında (0,5 L/dk.) kısa süreli (2 saat) testler yapılmıştır. Bu testlerde elde edilen sonuçlar Şekil 48'de sunulmuştur. Test edilen deneysel koşullarda, galvanik liç kinetiğinin önemli oranda iyileştiği bulunmuştur. Bununla ilgili olarak, çalkalamalı testlerde PK:ATVDDK 7:1 oranında 2 saatlik liç süresi sonunda bakırın sadece %13,8'i çözünmüşken (Şekil 35a), karıştırılmalı reaktörde %73,6'sı çözünmüştür. Buna göre bakırın galvanik liç hızında yaklaşık 5,3 kat artış kaydedilmiştir.

Şekil 48a'da PK dozajının bakırın çözünmesi üzerinde oldukça etkili olduğu görülmektedir. PK'nin yokluğunda (PK:ATVDDK= 0:1, kontrol) iki saatlik süre sonunda bakırın sadece %8'i çözünmüştür. Buna karşın PK ilavesi ile birlikte, PK dozajı arttıkça bakırın galvanik liç hızı ve verimi artmıştır. Örneğin; 5:1 ve 10:1 (PK:ATVDDK) oranlarında bakır verimi sırasıyla %53 ve %85 olarak kaydedilmiştir. Ancak, PK: ATVDDK oranının 10:1'in üzerine çıkarılmasının başlangıç liç hızına nispeten sınırlı da olsa olumlu katkısı olmakla beraber, nihai bakır veriminde belirgin bir etkisi gözlenmemiştir.

Şekil 48b'de farklı PK:ATVDDK oranlarında yapılan testlerde ölçülen redoks potansiyeli (mV, Ag/AgCl referans elektrot) profilleri sunulmuştur. Buna göre, genel olarak yüksek PK:ATVDDK oranlarında daha yüksek redoks potansiyelleri kaydedilmiştir. Şekil

49'da aynı deneysel koşullarda demirin çözünmesi görölmektedir. Buna göre, PK'nin yokluğunda demirin %36'sı özünmüőken, PK ilavesiyle ise demirin liçinin %15 ile sınırlı kaldığı görölmektedir. Buna göre, galvanik liç işleminde piritin rolü dikkate alındığında demirin büyük ölçüde e-atıklardan çözündüğü değerlendirilmektedir. Ruiz vd. (2015), bir galvanik test (Py:Cp) sırasında demir verimindeki düşüşün nedenlerini incelemeye çalışmıştır. Araştırmacılar, pirit lehine Py:Cp oranı ile galvanik çözünmede, piritin çok az reaksiyona girmesi nedeniyle demirin çözünmesinin kalkopiritten geldiğini ileri sürmüşlerdir.

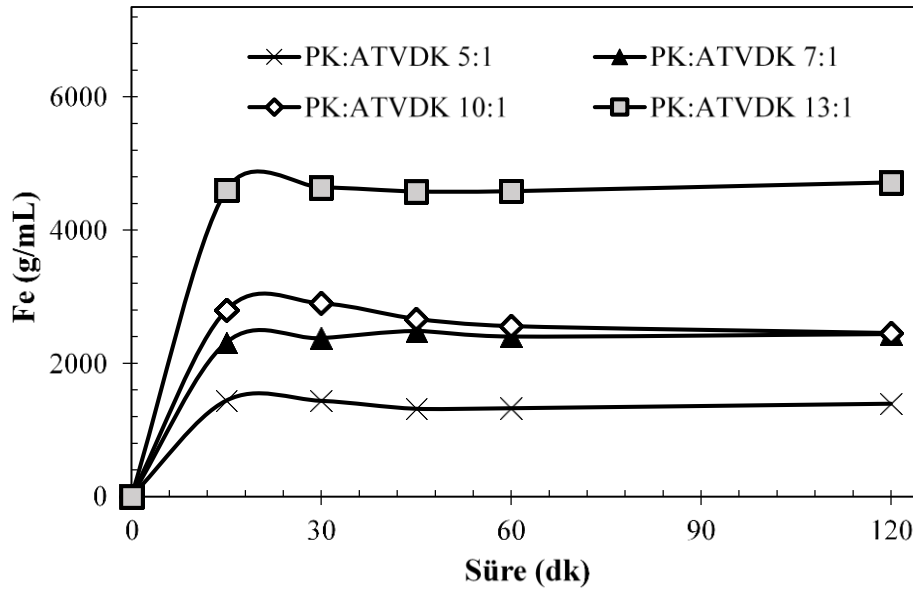
E-atıkların galvanik liçi ile ilgili literatürde çalışmalar bulunmamaktadır. Ancak, literatürde sülfürlü minerallerin galvanik liçi ile ilgili yapılan çalışmalarda pirit dozajının etkisi yaygın olarak araştırılmıştır (Abraistis vd., 2004; Mayne vd.; 2006; Ranjbar ve Schaffie 2012; Ruiz vd., 2015). Bu araştırmacılar, sülfat ortamında kalkopiritin etkin bir şekilde çözünmesi için Py:Cp oranının yüksek olması gerektiğini bildirmişlerdir. Ancak, Holmes ve Crundwell (1995) ve Dixon ve Tshilombo (2005) gibi bazı araştırmacılar, aşırı pirit ilavesinin liç verimini olumsuz etkileyebileceğini ve pirit ilavesinin sınırlandırılması gerektiğini belirtmişlerdir.



Şekil 48. PK:ATVVK oranının Cu liç verimi (a) ve Redoks potansiyeline etkisi (b) ([H₂SO₄]:0,5 M, %1a/h ATVVK, 80 °C, 600 dev/dk. ve 0,5 L/dk. hava)

Sülfürlü mineraller (özellikle/genellikle kalkopirit) üzerinde kapsamlı olarak yapılan önceki çalışmalara dayanarak, bu çalışmada gözlemlenen pirit varlığında Cu liç hızı ve verimindeki artış, PK ve bakır içeren AEEE (ATVVK) arasında meydana gelen galvanik etkileşimi de doğrulamaktadır. Buna göre, en yüksek potansiyele sahip pirit (0,63 V (SHE)), katodik özelliğe sahiptir ve galvanik liç sırasında korunurken, e-atık (bakır; 0,34 V (SHE)) hızla korozyona uğramakta, anodik olarak çözünmektedir. Literatürde bir çok araştırmacı tarafından (Berry vd., 1978; Mehta ve Murr, 1983; Mayne, 2006; Ahmadi vd., 2010; Koleni vd., 2011; Nazari vd., 2011; Ruiz vd., 2015; Jafari vd., 2017; Liu vd., 2018; Wang vd., 2018;

Tanne ve Schippers, 2020; Ma vd., 2021 ve Nicol, 2022) galvanik çiftlere (kalkopirit/pirit; sfalerit/pirit; bornit/pirit) benzer olarak bu çalışmada araştırılan liç sisteminde pirit ile metalik bakır galvanik çifti oluşmaktadır. Baş vd. (2013), e-atıkların biyoliçi için esas olarak uygun bir malzeme (enerji kaynağı) olmaması nedeniyle ortama pirit konsantresi ilave etmiştir. Bu araştırmacılar, pirit ilavesi ile ATVVK'lerden bakırın biyoliğinde ~4 kat artış olduğunu bulmuşlardır. Bu araştırmacılar pirit bakteriler için enerji (Fe ve S) kaynağı olarak kullanmışlardır; ancak, bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlara dayanarak (Şekil 48a), bu araştırmacıların gözlemlediği bakırın biyoliğindeki artışta, galvanik etkileşimlerin de rolü olduğu değerlendirilmektedir. Galvanik liç işleminde çözelti demir konsantrasyonları Şekil 49'da verilmiştir. Buna göre, ilk 15 dk içerisinde demirin çözündüğü sonraki süreçte ise çözelti demir konsantrasyonlarında önemli bir değişiklik olmadığı, PK dozajı arttıkça çözelti demir konsantrasyonunun da arttığı görülmektedir.

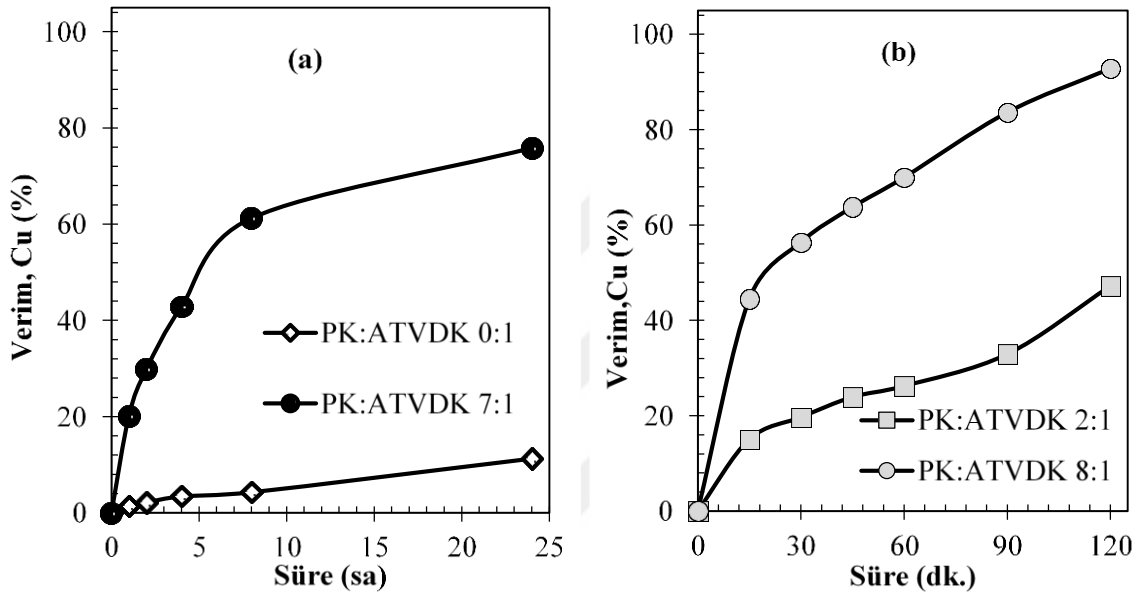


Şekil 49. PK:ATVVK oranının demirin liçine etkisi, ([H₂SO₄]:0,5 M, %1 ATVVK, [Hava]: 0,2 L/dk., 600 dev/dk., 80 °C)

3.1.2.2. Deneysel Tasarım Galvanik Liç Testleri: Parametrelerin Etkileşimi

Merkez bileşik deney tasarım (CCD) yöntemiyle planlanan bu testlerde sıcaklığın (20-80 °C), hava akış hızı (0,2-0,8 L/dk.) ve PK:ATVVK oranının (0:1-10:1) ATVVK'den (%1 a/h katı oranı) metallerin (Cu ve Fe) galvanik liçine etkisi araştırılmıştır. Farklı deneysel koşullarda ve farklı liç sürelerinde elde edilen bakır liç verimleri Tablo 41'de sunulmuştur.

PK ilave edilmediği deneyde (13. deney), bakır liç verimi sadece %4,4 ile sınırlı kalmıştır. Genel olarak PK dozajı arttıkça bakır liç hızı ve veriminin de artma eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Buna göre, 120 dakikalık liç işlemi sonunda yüksek liç verimlerine ($\geq 92,8$ Cu) yüksek PK dozajında (PK:ATV DK= 8:1) ulaşılmıştır. Bu veriler (Şekil 50b) çalkalamalı liç testlerinde elde edilen sonuçlar (Şekil 50a) ile uyumlu olarak PK dozajının atıklardan bakırın kazanımını etkileyen en önemli parametre olduğunu göstermektedir.



Şekil 50. Çalkalamalı flask (a) ve mekanik karıştırıcı reaktör (b) testlerinde PK dozajının etkisi

Tablo 41. CCD yöntemiyle tasarlanan reaktör liçi koşulları ve elde edilen sonuçlar (%1 a/h ATVVK, $d_{80}= 500 \mu\text{m}$, 0,5 M H_2SO_4)

Deney No.	Sıcaklık	[Hava]	PK:ATVVK	Cu kazanımı (%)	
	a	b	c	90. dk.	120. dk.
1	32	0,32	2:1	32,9	47,2
2	68	0,32	2:1	44,7	51,2
3	32	0,68	2:1	31,1	34,3
4	68	0,68	2:1	32,9	35,3
5	32	0,32	8:1	80,9	86,8
6	68	0,32	8:1	83,6	92,8
7	32	0,68	8:1	68,6	74,2
8	68	0,68	8:1	75	85,2
9	20	0,5	5:1	46,1	50,8
10	80	0,5	5:1	59,7	64
11	50	0,2	5:1	60,2	68,8
12	50	0,8	5:1	48,9	53,8
13	50	0,5	0:1	3,5	4,4
14	50	0,5	10:1	68	70
15-20	50	0,5	5:1	$50,5 \pm 2,11$	$54,6 \pm 4,05$

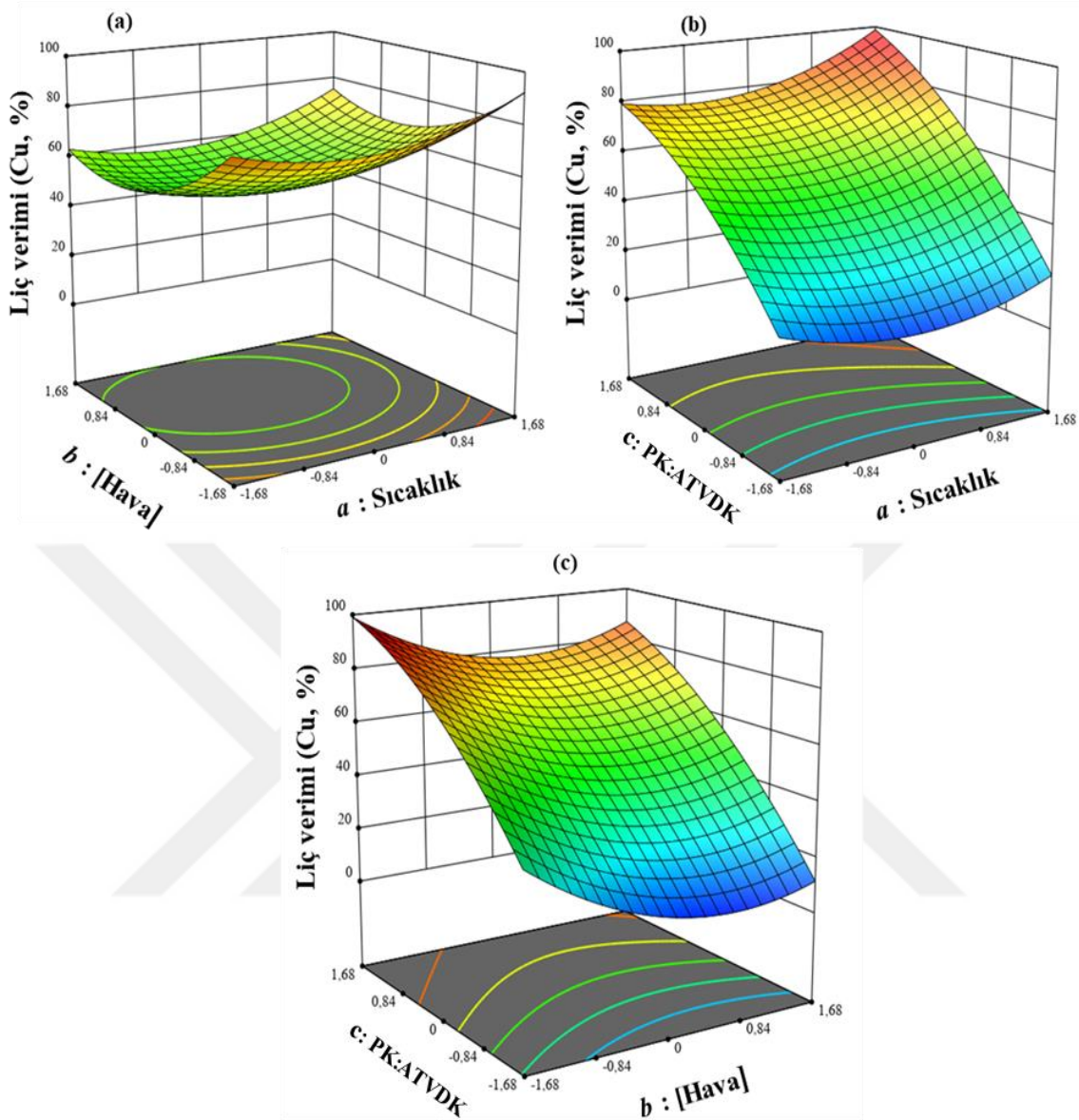
Tablo 42'de 2 saatlik liç süresi sonunda elde edilen bakır liç verimleri esas alınarak verilerin istatistiksel analizi (ANOVA) yapılmıştır. Tablo 42 sonuçlarının incelendiğinde, bakır çözünmesi üzerinde en büyük etkiye sahip değişkenlerin doğrusal terimler (b (hava) ve c (PK:ATVVK), $p < 0,05$) ve ikinci dereceden terim (b^2) olduğunu görülmektedir. Tüm etkileşimli terimler ve ikinci dereceden diğer iki parametre (ac, bc, ab a^2 ve c^2) istatistiksel olarak anlamsız (önemsiz) görünmektedir. ANOVA sonuçları, PK:ATVVK oranı (c) ve havanın (b) bakır ekstraksiyonunda en önemli etkenler olduğunu göstermektedir (43).

$$\text{Liç verimi (\%Cu)} = 53,16 - 5,14 \times b + 20,32 \times c + 5,07 \times c^2 \quad (R^2=0,97) \quad (43)$$

Tablo 42. ATVDK çözünmesinin (120 dk.) bakır liç verimine (%) istatistiksel analizi değerlendirilmesi (ANOVA)

Kaynak	SD	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler	p-değeri
Model	9	7166,3	796,3	0,0002
<i>a-Sıcaklık</i>	1	143,1	143,1	0,1463
<i>b-[Hava]</i>	1	403,4	403,4	0,0245
<i>c-PK:ATVDK</i>	1	5795,2	5795,2	<0,0001
<i>ab</i>	1	0,5	0,5	0,9277
<i>ac</i>	1	18,0	18,0	0,5887
<i>bc</i>	1	9,2	9,2	0,6973
<i>a</i> ²	1	208,2	208,2	0,0866
<i>b</i> ²	1	386,7	386,7	0,027
<i>c</i> ²	1	160,9	160,9	0,1259
Hata	10	576,7	57,7	
Toplam	19	7743,0		

Bakırın çözünme verimi üzerinde etkileri incelenen parametreler (a, b ve c) arasındaki etkileşimleri değerlendirmek için 3 boyutlu çizilmiş tepki yüzey grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 51). Şekil 51a sıcaklık (a) ve havanın (b) bakır verimi üzerindeki önemli bir etkileşim etkisi olmadığını göstermektedir. Düşük sıcaklık (20 °C) ve hava akış hızında (0,2 L/dk.) bakırın %72'si kazanılmış, bu parametreler yüksek seviyelere çıkarıldığında bakır liç veriminde %10'luk bir azalma gözlemlenmiştir. PK:ATVDK dozajı (c) ile sıcaklık (a) ve hava akış hızı (b) gibi diğer değişkenler arasındaki etkileşim, sırasıyla Şekil 51b ve c'de gösterilmektedir. PK katkısının bakır verimini daha fazla etkilediği ve bu faktörün etkileşimlerinin (ac ve bc) ekstraksiyon oranı üzerinde genel olarak olumlu bir etkisi olduğu görülmektedir. Yüksek PK:ATVDK dozajında ve yüksek sıcaklıklarda en yüksek bakır kazanımlarına ulaşılabileceği ortaya çıkmaktadır (Şekil 51b). Diğer taraftan havanın PK:ATVDK oranı ile anlamlı bir etkileşim içinde olmadığı değerlendirilmektedir. Bu da ortama hava akış hızının en düşük seviye de dahi yeterli olmasına bağlanabilir.

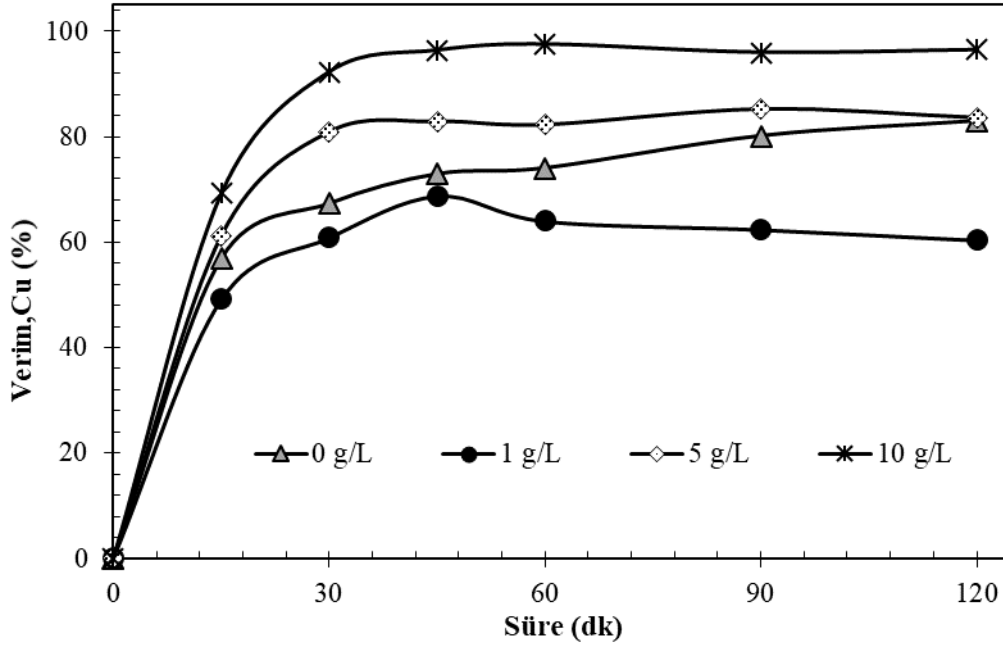


Şekil 51. Bakır liç kazanımlarını kontrol eden parametrelerin ikili etkileşimlerinin etkileri:
 (a) sıcaklık ve [Hava] (ab), (b) sıcaklık ve PK:ATV DK (ac), (c) [Hava] ve PK:ATV DK (bc)

3.1.2.3. Klorür İlavesinin Etkisi

Klorür ortamında metallerin çözünme, sülfat ortamına kıyasla metal klorür bileşiklerinin daha yüksek çözünürlüğü ve aktivitesi nedeniyle genellikle daha yüksektir (Yazıcı vd., 2013; Cui ve Anderson, 2016). Bu testlerde 4 farklı koşulda (0-1-5 ve 10 g/L Cl⁻) klorür ilavesinin bakır verimine etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 52'de gösterilmiştir. Genel olarak, ≥ 5 g/L Cl⁻ ilave edildiğinde bakırın çözünme kinetiği ve verimi olumlu

etkilenmiş görünmektedir. İlk yarım saatlik süreçte kontrol deneyinde %67,3 Cu kazanımına ulaşılmışken, 5 ve 10 g/L klorür ilavesinde bakır liç verimi sırasıyla %80,1'e ve %92'ye yükselmiştir. En yüksek bakır liç verimi (%97,5 Cu), yüksek klorür ortamında (10 g/L, Cl^- , 60. dk.) elde edilmiştir. Ancak, liç işlemi sonunda test edilen en düşük klorür konsantrasyonunda (1 g/L, Cl^-) bakır liç veriminde düşüş gözlemlenmiştir.

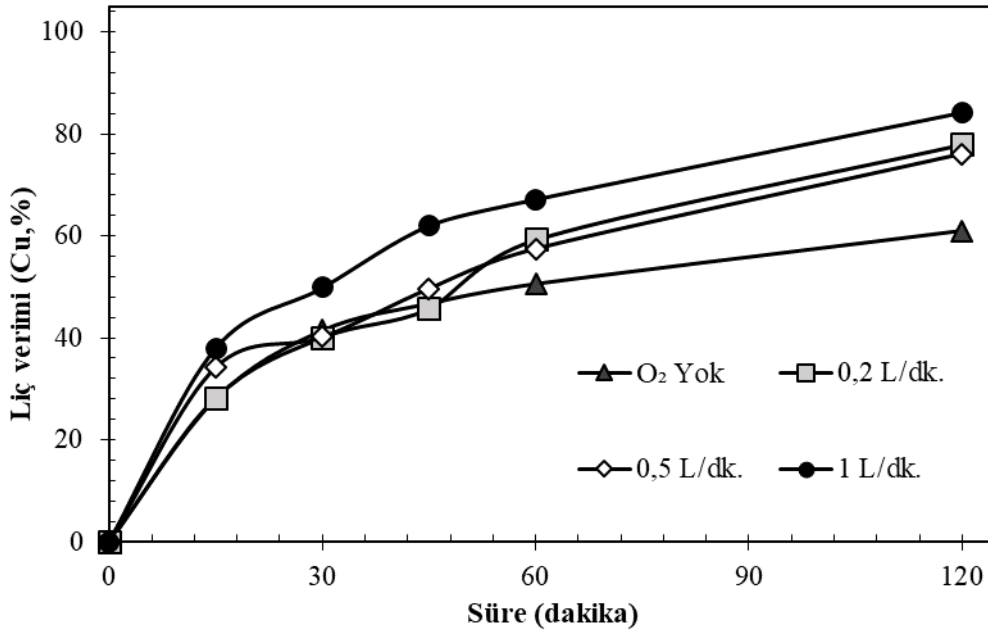


Şekil 52. Klorür ilavesinin bakır liç kazanımında etkisi ($[\text{H}_2\text{SO}_4]$: 0,5 M, PK:ATDVK 10:1, [Hava]: 0,2 L/dk., 80 °C, 2 saat ve 600 dev/dk.)

3.1.2.4. Oksijen Akış Hızının Etkisi

E-atıktan metallerin çözündürülmesinde kullanılan oksitleyicilerden biri oksijendir: Bu kapsamda, farklı akış hızlarında (0,2-0,5 ve 1 L/dk.), O_2 'nin ATVDK'nin galvanik liçine etkisi değerlendirilmiş ve bakır liç verimleri Şekil 53'te gösterilmiştir. Genel olarak, O_2 akış hızındaki art bakırın çözünmesini olumlu yönde etkilenmiştir. Liç işleminin ilk saatinde, düşük O_2 akış hızlarında (0,2 ve 0,5 L/dk.) bakır liç verimleri üzerinde hafif ve önemsiz bir etkisi gözlenirken, yüksek oksijen akış hızında (1 L/dk.) bakır liç kinetiği ve kazanımı sırasıyla 1,3 kat ve %10-17 arasında önemli ölçüde artmıştır. Liç işleminde 60 dakikalık çözünmeden sonra oksijen etkisi Cu liç verimlerinde daha belirgin görünerek oksijen akış hızının 0,2 ila 1 L/dk. arasında değiştirilmesiyle bakır verimi ortalama %17 ila 24 oranında artmıştır. Ruiz vd. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada, kalkopirit konsantresi pirit

varlığında galvanik liç işlemine tabi tutulmuş ve gaz fazındaki oksijen konsantrasyonunun (%21, 50 ve 100) bakır liç verimine etkisi araştırılmıştır. Sabit gaz akış hızı (0,3 L/dk.) ve Py:Cp (4:1) oranında, oksijen konsantrasyonunun %21'den %100'e arttırılmasıyla, bakırın liç veriminin %35'ten%90'a yükseldiği bildirilmiştir.

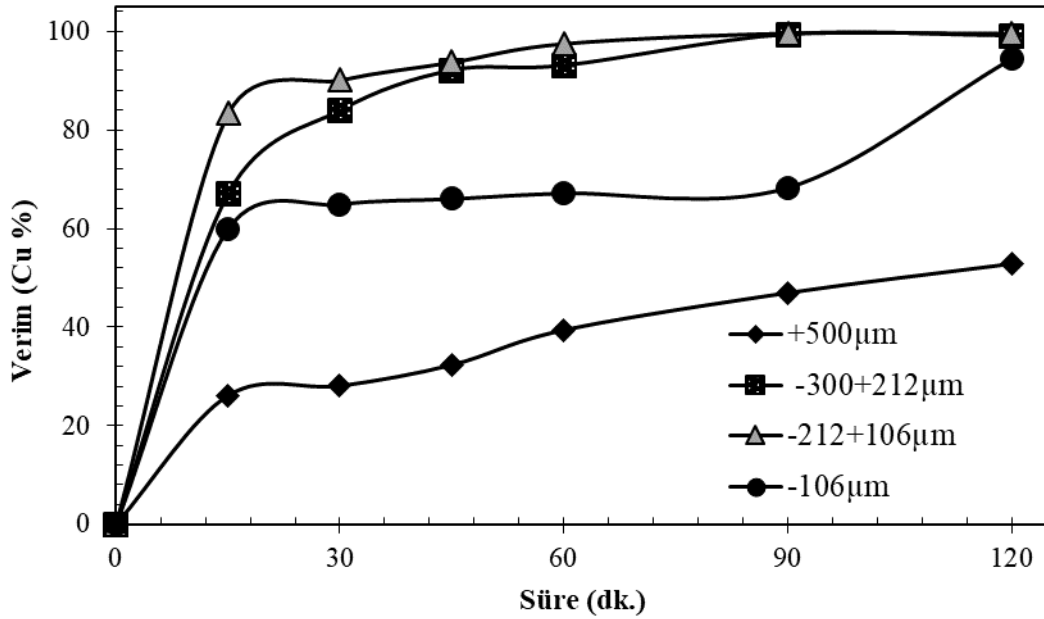


Şekil 53. Bakır liç verimine/kazanımına oksijen konsantrasyonunun etkisi ([H₂SO₄]:0,5 M, PK:ATVDK (7:1), 600 dev/dk., 80 °C)

3.1.2.5. ATVDK ve PK Tane Boyutu Etkisi

ATVDK tane boyutunun galvanik liç işlemine etkisi karıştırmalı reaktörlerde 80 °C'de PK: ATVDK oranı 10:1'da ve 0,2 L/dk hava akış hızında irdelenmiştir. Elde edilen sonuçlar (bakır) Şekil 54'te sunulmuştur. Çalkalamalı liç testleriyle karşılaştırıldığında, hava verilmesi ve karıştırma koşullarının daha iyi olması nedeniyle karıştırmalı reaktörlerde liç işleminin göreceli olarak daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Ancak, bu testlerde en ince ve en iri boyutlu malzemelerin liçinin daha yavaş gerçekleştiği bulunmuştur. İlk 15 dakikalık liç süresi sonunda -500+300 µm ve -106 µm boyutlu malzemelerden bakırın sırasıyla yaklaşık %26'sı ve %60'ı çözünmüştür. Diğer taraftan test edilen orta boyutlu malzemelerden ise aynı liç süresinde bakır liç verimi %83,3 (-212+106 µm) ve %67,1 (-300+212 µm) olarak gerçekleşmiştir. Bütün boyutlarda ilk 30 dakikalık liç süresi sonrasında liç hızı önemli ölçüde azalmıştır. En ince boyutlu malzeme dışında esas olarak tane boyutu küçüldükçe

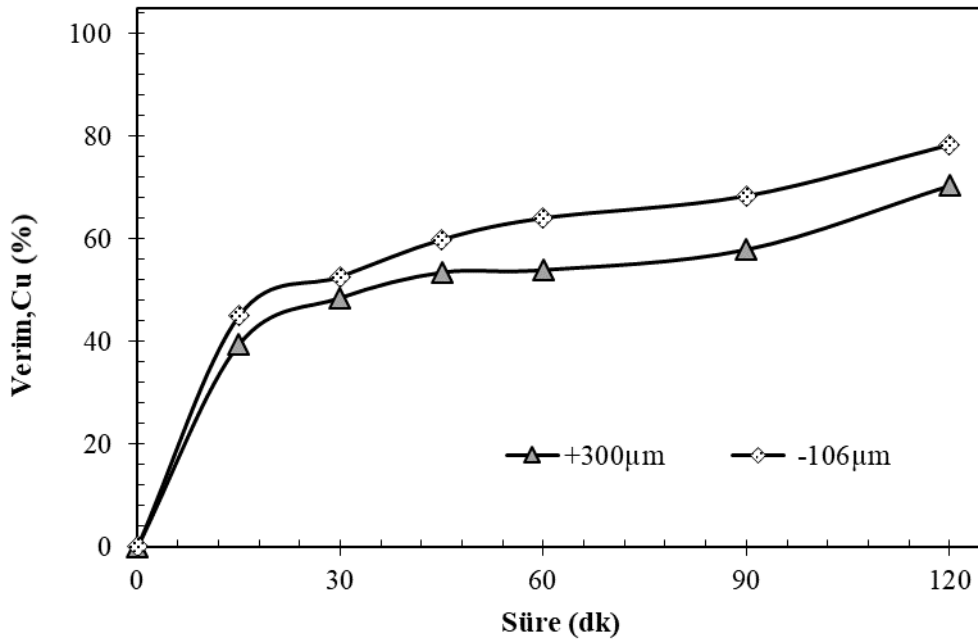
beklenildiği gibi liç hızının artma eğiliminde olduğu görülmektedir. En ince boyutlu malzeme için gözlemlenen liç hızının göreceli olarak düşük olması reaktör sisteminde bu tanelerin davranışı ile ilişkilendirilebilir. Zira galvanik liç işlemi esas olarak anodik (bakır) ve katodik (pirit) tanelerin temasına dayanmaktadır. Buna göre, karıştırmalı reaktör sisteminde galvanik etkileşimlerin büyük ölçüde anodik ve katodik tanelerin çarpışma sıklığı ile ilişkili olacağı öngörülmektedir. Bununla ilişkili olarak, tane boyutu küçüldükçe ince taneler karıştırmanın etkisiyle akışı takip etme eğiliminde olup tane çarpışmaları olasılığı da nispeten azalacaktır (Deveci, 2001). Buna göre, ince tane boyutunda gözlemlenen eğilim, karıştırmanın etkisiyle ince boyutlu tanelerin pirit taneleri ile galvanik etkileşimlerinin azalmasına bağlanabilir. Ancak, bunun daha detaylı olarak araştırılması gerekir.



Şekil 54. ATVDK tane boyutunun bakır liç verime etkisi: ($[H_2SO_4]$: 0,5 M, PK:ATVDK 10:1, 600 dev/dk., 0,2 L/dk [Hava] ve 80 °C)

PK boyutunun (+300 µm ve -106 µm) ATVDK'den bakırın liçine etkisi karıştırmalı reaktörde 80 °C sıcaklıkta araştırılmıştır. İnce PK kullanıldığında, daha yüksek bakır liç hızı ve verimine ulaşılmıştır. Her iki PK boyutunda benzer bir liç eğilimi gözlenmiş olup ilk 15 dk'da bakır liç hızı yüksek iken ilerleyen süreçte liç hızında belirgin bir azalma gözlenmiştir (Şekil 55). Bakırın PK tane boyutuna bağlı olarak liçinde, ince PK boyutunda (-106 µm) liç süresi sonunda yaklaşık olarak %8 daha yüksek bir verim elde edilmiştir. Benzer bir

çalışmada Nazari vd. (2012), kalkopirit liçinin kinetiği üzerindeki etkisini değerlendirmek için dört farklı pirit tane boyutunda (25-75 μm , 75-125 μm , 125-150 μm , ve 250-354 μm) testler gerçekleştirmiştir. Py:Cp oranı 2, 80 °C'de ve Ag:Py oranı 100 ppm gibi koşullar altında gerçekleştirilen deneyler, pirit tanelerinin boyutu küçüldükçe çözünme reaksiyon hızının arttığını göstermiştir. İnce tane boyutunda (-75 + 25 μm) yapılan testlerde, 10 saatten daha kısa bir liç süresinde maksimum bakır kazanımına ulaşılmışken, iri tane boyutunda (250-354 μm) 24 saatlik liç süresi sonunda en yüksek bakır (%100 Cu) verimi elde edilmiştir. Pirit tanelerinin boyutunun küçülmesi ile kalkopirit liç kinetiğinin iyileşmesi katodik yüzey alanının artmasına bağlanmıştır.

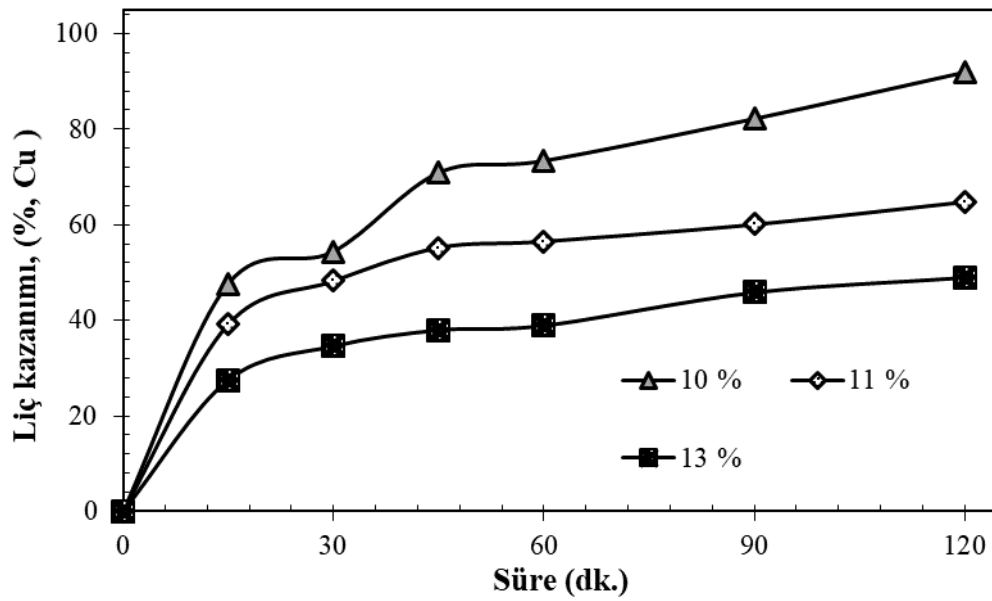


Şekil 55. PK tane boyutunun bakır liç verime etkisi: ([H₂SO₄]:0,5 M, PK:ATVDK 10:1, 600 dev/dk., [Hava]: 0,2 L/dk. ve 80 °C)

3.1.2.6. Katı Oranının Etkisi

Katı/sıvı oranı liç işlemini etkileyen önemli parametrelerden birisidir. Bu testler kapsamında ATVDK katı oranının (%1-3) liç verimine etkisi sabit PK oranında (%9-10) araştırılmıştır. Deneyler 0,5 M H₂SO₄, 600 dev/dk., 0,2 L/dk. hava, 80 °C ve 120 dakika liç koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 56'da gösterilmiştir. Genel olarak, bakırın çözünmesinin katı oranındaki artışla orantılı olarak azaldığı gözlenmiştir. Liç

süresi sonunda en düşük katı oranında (%10) bakır liç verimi ~%92'ye ulaşmışken, %11 ve %13 katı oranlarında sırasıyla %27 ve %43 daha düşük liç verimleri tespit edilmiştir. Katı oranının etkisinin incelendiği benzer bir çalışmada Koleini vd. (2011), üç farklı katı (%2,5-7,8 ve 14,5 (a/h)) oranında pirit varlığında kalkopiritin galvanik liçini incelemiştir. Düşük katı oranlarında ($\leq$ %7,8) liç süresi sonunda bakır kazanımlarında (%75-80) önemli bir değişiklik olmadığı ve katı oranı arttıkça (%14,5) bakır liç veriminin düştüğü bildirilmiştir.



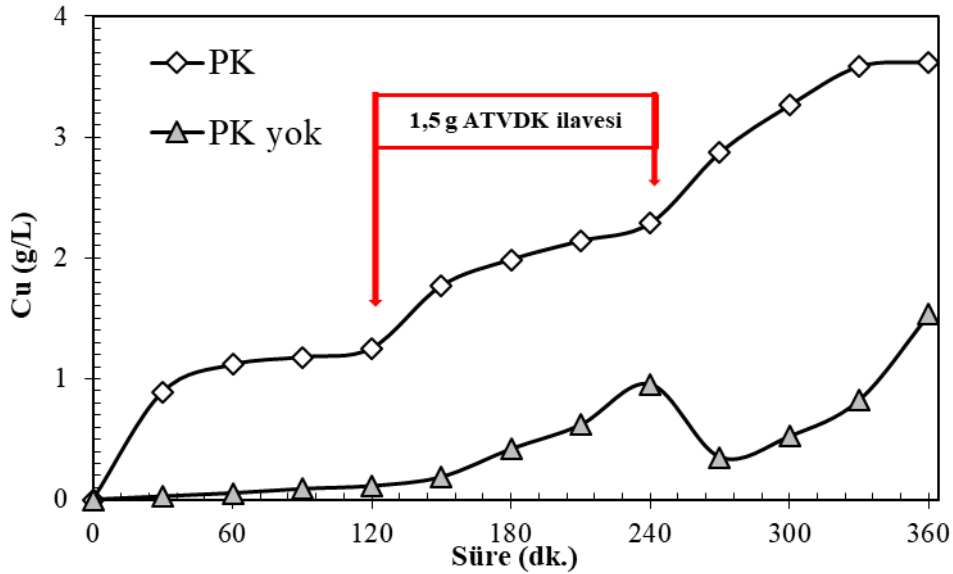
Şekil 56. Bakır liç verimi ATVDK katı oranının etkisi ($[H_2SO_4]$: 0,5 M, %9-10 PK, 600 dev/dk., 80 °C, 0,2 L/dk. Hava)

3.1.2.7. Galvanik Liç İşleminde PK'nin Yeniden Kullanılabilirliği

Bakırın çözünmesinde PK ilavesinin oldukça önemli olduğu tespit edildiğinden, PK'nin liç işleminde tekrar kullanımı araştırılmıştır. Bu deneyler kapsamında, liç süresi 6 saate uzatılıp birinci testlerin (PK yokluğunda ve varlığında) tamamlanmasının ardından (120 dk.) her iki saatte bir yeni bir ATVDK numunesi (1,5 g) eklenmiş ve bakırın çözünmesi izlenmiştir.

ATVDK'nin galvanik liçinde PK'nin yeniden kullanımı ile elde edilen bakır liç eğrileri (g/L) Şekil 57'de sunulmuştur. İlk testte (pirit konsantresi ilk defa kullanıldığında), PK'nin kullanılmadığı kontrol testi sonuçları ile karşılaştırıldığında galvanik liç işleminde bakır veriminin 11 kat yüksek olduğu görülmektedir. PK'nin yeniden kullanıldığı ikinci testte, piritin galvanik etkisinin azalmasına rağmen devam ettiği gözlenmiştir. Buna göre, kontrol

testi ile karşılaştırıldığında liç işlemi sırasında ve sonunda bakır verimlerinde ortalama 5,9 kat artış kaydedilmiştir. Üçüncü testte de bakır liç hızı ve veriminin daha da düştüğü görülmüştür. Bu sonuçlar, PK'nin galvanik etkisinin kullanılan döngü sayısına bağlı olarak azaldığını göstermektedir. Yeni atık ilavesi ile artan katı oranının olumsuz etkisi bakır liç hızı ve verimindeki bu azalmada rol oynamış olabilir. Bununla ilişkili olarak, literatürde liç katı oranlarındaki artışla birlikte metal liç verimlerinin olumsuz yönde etkilendiği bildirilmiştir (Baş vd., 2013; Yaylalı, 2016; Sethurajan ve Hullebusch 2019; Park vd., 2021). Ancak, bakır liç hızı ve verimindeki azalma katı oranındaki artışın yanı sıra PK'nin galvanik etkisinin azalması (pirittin galvanik açıdan pasifleşmesi gibi) ile de ilişkilendirilebilir. Galvanox™ (Dixon ve Baxter, (2008)) tarafından kalkopirit çözünmesi üzerine benzer piritin döngüsel olarak yeniden kullanıldığı galvanik liç testleri yürütülmüştür. Bu testlerde, geçmiş deneylerde kullanılan piritler filtre ile ayrılmış ve yeni deneylerde kullanılmıştır. Aynı koşullarda gerçekleştirilen testte (5 g/L taze H₂SO₄ asit çözeltisi, 50 g bakır konsantresi, 100 g geri kazanılmış pirit ekleyerek) elde edilen sonuçlar, piritin galvanik liç işleminde yeniden kullanılabilirliğini göstermiştir.

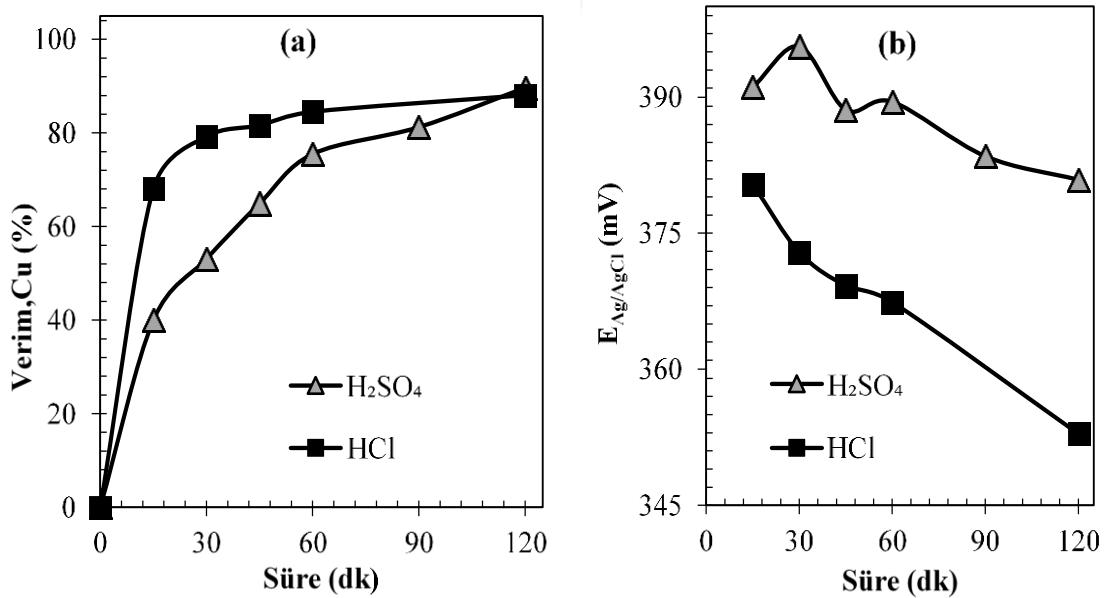


Şekil 57. PK'nin galvanik liç işleminde yeniden kullanımının bakır çözünmesine etkisi (%1 ATVDK, 0,2 L/dk.O₂, 600 dev/dk. 80 °C)

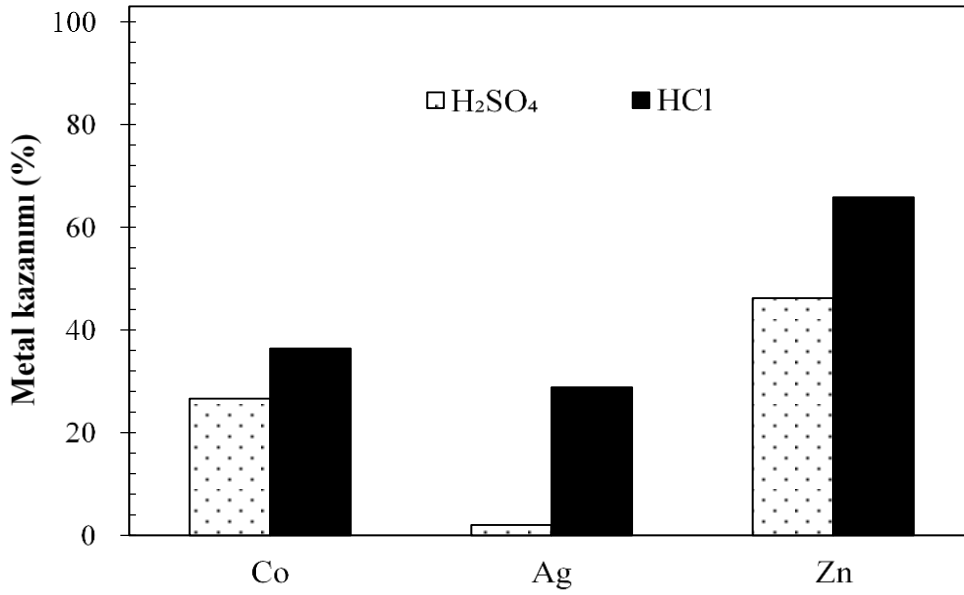
3.1.2.8. Asit Türünün (H_2SO_4 -HCl) Etkisi

Sülfürik asit ve hidroklorik asit ortamlarında aynı deneysel koşullar altında ($[H_2SO_4/HCl]:0,5$ M; PK:ATVDK 10:1; [Hava]: 0,2 L/dk ve 600 dev/dk) gerçekleştirilen liç testlerinin sonuçları Şekil 58'de sunulmuştur. Buna göre, H_2SO_4 kıyasla HCl liçinde daha yüksek oranda bakır çözünmüştür. HCl liçinde ilk 60 dakikalık liç işlemi sırasında H_2SO_4 ile karşılaştırıldığında bakır verimlerinde ortalama 1,4 kat artış kaydedilmiştir. Grafikte gösterildiği gibi (Şekil 58a), HCl ve H_2SO_4 ortamlarında liç işlemi sonunda liç verimi hemen hemen aynıdır. Şekil 58b'de sunulan redoks potansiyeli ölçümlerine göre; sülfürik ortamında daha yüksek redoks değerleri (395-380 mV) kaydedilmiştir. Diğer taraftan, HCl ortamında ise redoks potansiyeli 380-353 mV seviyelerinde kalmıştır.

Liç işlemi sonunda diğer metallerin (Co, Zn ve Ag) çözünmesi de belirlenmiş ve Şekil 59'da gösterilmiştir. Co, Ag ve Zn H_2SO_4 'e sülfürik asite kıyasla HCl'de daha yüksek oranda çözünmüştür. Diğer taraftan, H_2SO_4 liçinde cobalt %26'sı, gümüşün %2'si ve çinkonun %46'sı çözünmüşken HCl'e sırasıyla %10, 26 ve 20 daha yüksek çıkmıştır.



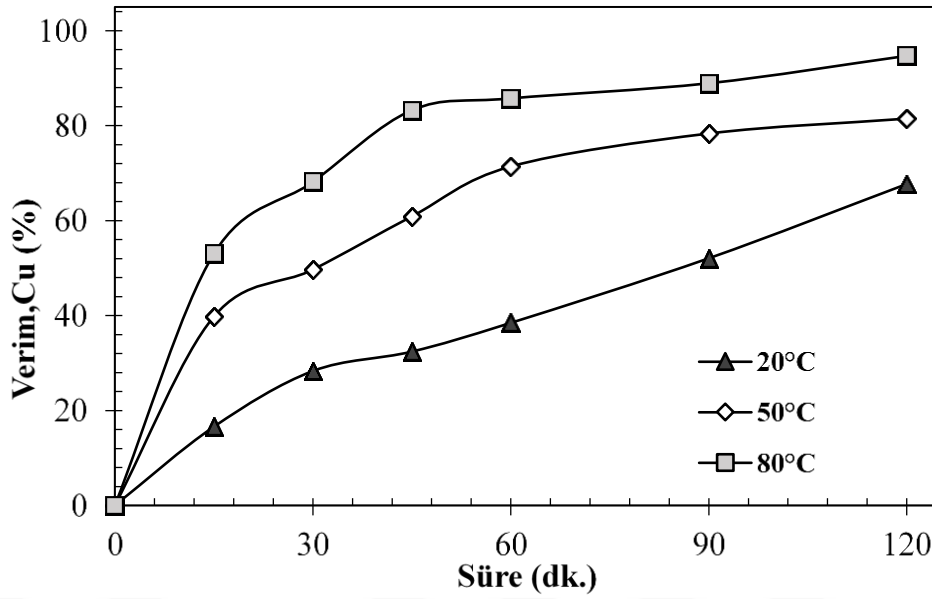
Şekil 58. HCl ve H_2SO_4 ile ATVDK'den bakırın liç (a) ve ölçülen redoks potansiyel değerleri ($[H_2SO_4/HCl]:0,5$ M, PK:ATVDK 10:1, [Hava]: 0,2 L/dk., 600 dev/dk. ve 80 °C)



Şekil 59. HCl ve H₂SO₄ ile ATVDK'den bakır dışındaki metallerin liçi ([H₂SO₄/HCl]: 0,5 M, PK:ATVDK 10:1, [hava]: 0,2 L/dk., 600 dev/dk. ve 80 °C)

3.1.2.9. Sıcaklık Etkisi ve Liç Kinetiği

Karıştırmalı reaktörlerde gerçekleştirilen testlerde liç sıcaklığının (20, 50 ve 80 °C) ATVDK'den bakırın çözünmesinde belirgin bir etkisi olduğu, bakırın çözünme kinetiği ve verimini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir. Sıcaklık 20 °C'den ≥ 50 °C'ye yükseltildiğinde, liç süresiyle bakırın çözünme kinetiğinde ve veriminde ortalama 1,3 ila 2,3 kat artış olduğu bulunmuştur (Şekil 60). Benzer bir galvanik liç çalışmasında, Koleini vd. (2011) kalkopirit konsantrasyonunun pirit ile galvanik liçinde sıcaklığın (48, 68 ve 85 °C) etkisini araştırmış ve sıcaklık 48 °C'den 85 °C'ye çıktığında, bakır veriminin %20'den %85'e arttığını bulmuştur. Bir diğer çalışmada benzer sonuçlar elde edilmiştir (Salehi vd., 2016). Bu araştırmacılar da pirit varlığında (Py:Cp= 4) kalkopiritten bakırın galvanik liçinde sıcaklığın 30 °C'den 50 °C'ye artırılmasıyla birlikte, liç süresi sonunda (24 saat) bakır liç veriminin %18'den %40'a yükseldiğini bildirmişlerdir.



Şekil 60. Sıcaklık artışının bakır geri kazanımına etkisi ($[H_2SO_4]$:0,5 M, PK:ATVDK 10:1, 0,2 L/dk hava, 2 saat ve 600 dev/dk.)

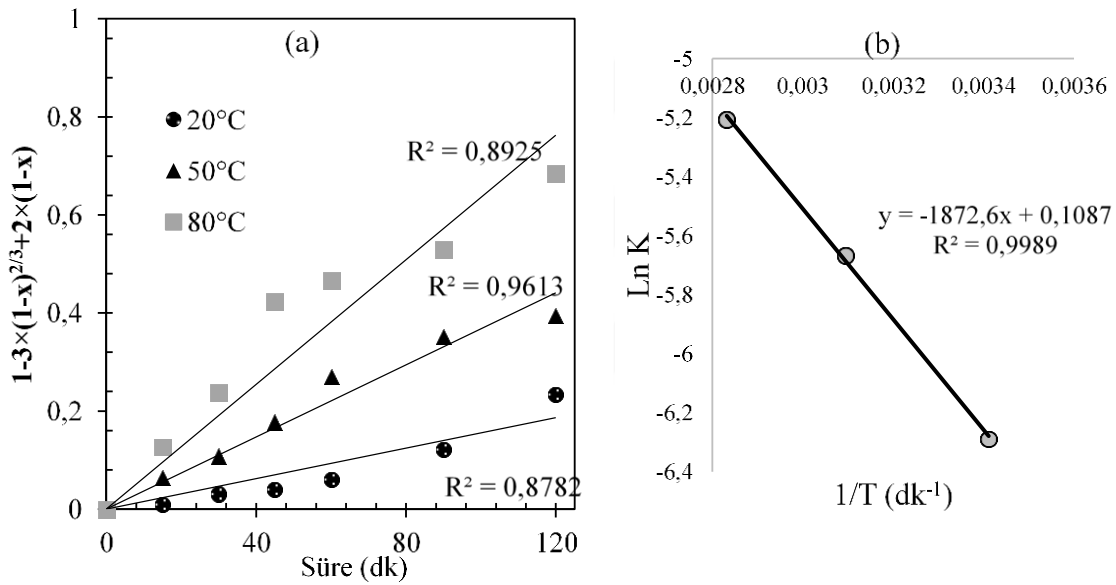
Liç işleminde sıcaklık, çözünmede önemli bir faktördür. Çözünmenin mekanizmalarını ve aşamalarını anlamak için kinetik veriler değerlendirilebilir. Daha önce elde edilen liç sonuçlarına bağlı olarak, liç sürecini kontrol eden modeli belirlemek için kinetik çalışmalarda en çok kullanılan “küçülen çekirdek modeli (SCM)” kullanılmıştır.

Deneysel liç sıcaklığı verilerini kullanarak SCM'nin liç işlemini denetileyen farklı sınırlayıcı aşamalar irdelenmiştir. Liç süresine karşı çözünme oranlarının grafiğinde, en iyi kinetiği belirleyen model en yüksek korelasyon katsayısına (R^2) sahiptir. ATVDK çözünme verilerinin değişen sıcaklık (20-50 ve 80 °C) ile işlenmesi sırasında elde edilen sonuçlar Tablo 43'te verilmiştir. Liç verileri işlendikten sonra sıcaklık parametresi için sadece en baskın olduğu kanıtlanan model, grafiksel olarak temsil edilmiştir (Şekil 61a). Tablo 42'de görüldüğü gibi, incelenen parametre (sıcaklık) için model bazında korelasyon katsayısının ortalama değerleri karşılaştırıldığında, elde edilen yüksek değerler dikkate alındığında ürün tabakası difüzyon modelinin daha baskın olduğu görülmektedir.

Aktivasyon enerjisi ($E_a = 15,57$ kJ/mol), hız sabitlerinin sıcaklığa karşı grafiği çizilerek Arrhenius denklemi (Şekil 61b) kullanılarak hesaplanmıştır ve elde edilen değer, 25 kJ/mol'den küçük olduğu için difüzyon kontrollü model ile uyumludur.

Tablo 43. Sıcaklık liç verileri kullanılarak SMC'nin korelasyon değerlerinin sonuçları

Kontrol eden adım	Korelasyon katsayısına R ²			R ² (ortalama)
	Sıcaklık (°C)			
	20	50	80	
Film difüzyon	0,93	0,15	0,46	0,51
Ürün tabakası difüzyon	0,88	0,96	0,89	0,91
Kimyasal	0,98	0,75	0,66	0,80
Yeni Küçülen çekirdek modeli	0,77	0,97	0,93	0,89



Şekil 61. (a) Farklı sıcaklıklarda $1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$ ve süre (dk) çizgi ve (b) Arrhenius eğrisi (Ln K ve 1/T)

3.2. Atık Bilgisayar Devre Kartlarının (ABİDK) Galvanik Liçi

3.2.1. Çalkalamalı (Flask Erlenmeyer) ABİDK'nin Galvanik Liçi Testleri

3.2.1.1. Box-Bokhen Tasarımıyla ABİDK'den Metallerin Galvanik Liçi

Bu testler kapsamında pirit (PK) dozajının metallerin galvanik liçine etkisi, farklı sıcaklık ve sülfürik asit konsantrasyonlarında araştırılmıştır. Box-Behnken yöntemiyle tasarlanan bu deneylerde bağımsız değişken olarak sıcaklık (20-60 °C), asit konsantrasyonu (0,1-0,5 M) ve PK:ABİDK oranı (0:1-7:1) seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar ve bunların istatistiksel değerlendirmesi (ANOVA) sırasıyla Tablo 44 ve Tablo 45'te sunulmaktadır.

Tablo 44'te farklı deneysel koşullarda 8. ve 24. saatte elde edilen bakır liç verimleri görülmektedir. Elde edilen veriler, pirit ilavesinin yapılmadığı koşullarda 24 saatlik liç işlemi sonunda bakır kazanımlarının test edilen en yüksek asit konsantrasyonunda ve sıcaklıkta dahi %28,4 (10. deney) ile sınırlı kaldığını göstermiştir. Diğer taraftan PK eklendiği koşullarda ise yüksek bakır kazanımları elde edilmiş ve 8. deneyde (7:1 PK:ABilDK, 0,3 M H₂SO₄ ve 60 °C) 24 saatlik süre sonunda bakır liç verimi %89,5'e ulaşmıştır. Bu veriler atıklardan galvanik liç ile metallerin kazanılabileceği hipotezini doğrulamakta, PK'nin galvanik liç işleminde etkin olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Tablo 44. BBD testlerinde elde edilen Cu liç verimleri

	Parametreler			Cu kazanımı (%)	
	Sıcak., (°C)	[H ₂ SO ₄], (M)	PK:ABilDK		
Deney No	x_1	x_2	x_3	8. saat	24. saat
1	20	0,1	3:1	15,1	24
2	60	0,1	3:1	18	65
3	20	0,5	3:1	13,5	29,7
4	60	0,5	3:1	24,4	67,2
5	20	0,3	0:1	0,8	6,5
6	60	0,3	0:1	1,6	18,5
7	20	0,3	7:1	29,1	57,5
8	60	0,3	7:1	56,2	89,5
9	40	0,1	0:1	0,3	1,9
10	40	0,5	0:1	0,3	28,4
11	40	0,1	7:1	29,4	57,1
12	40	0,5	7:1	30,5	57,6
13-15	40	0,3	3:1	23,2±3,9	60,1±0,9

Tablo 45. Bakır liç verilerinin (24. saat) istatistiksel analiz sonuçları

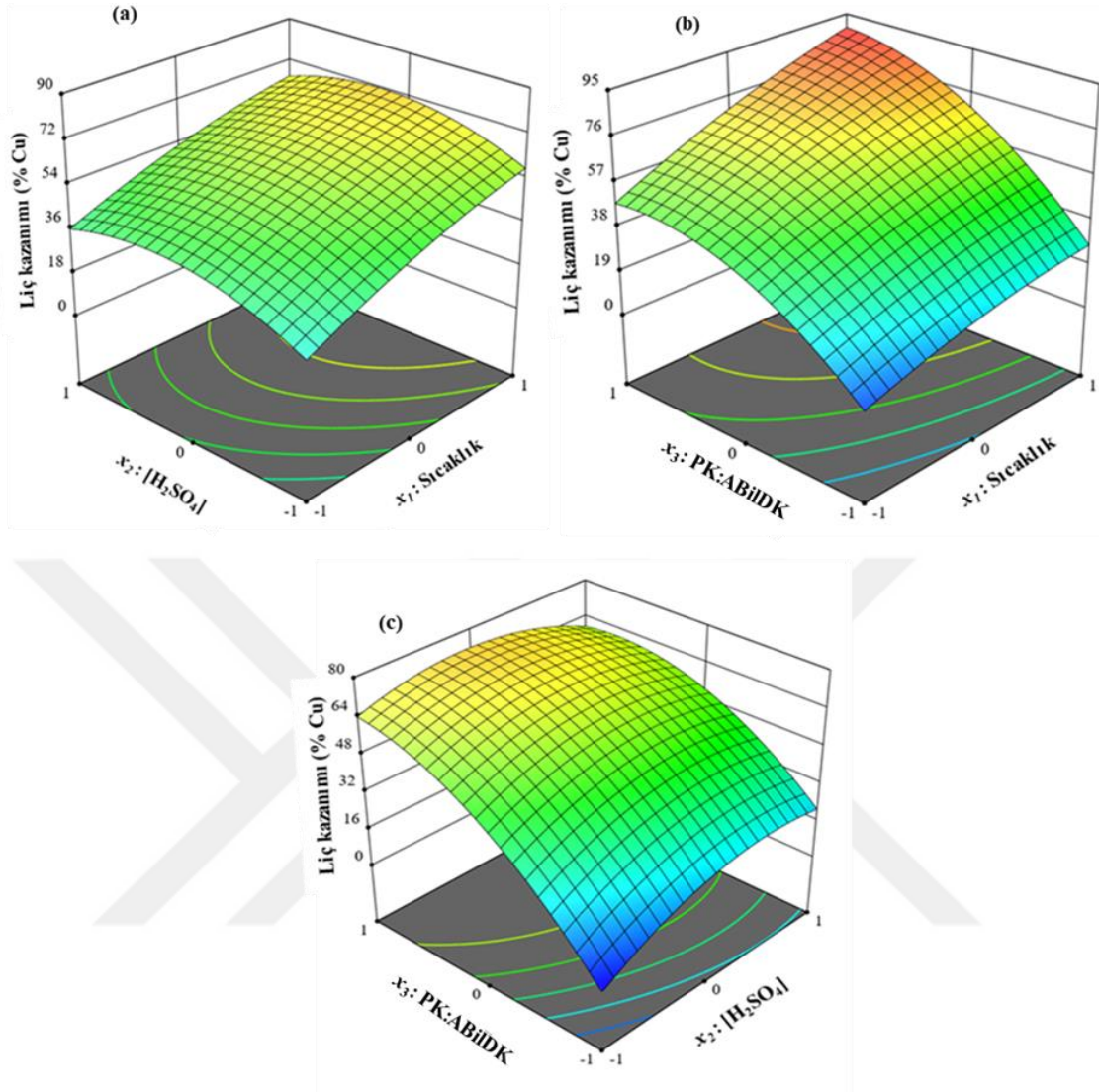
Kaynak	SD	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler	F-değeri	P-değeri
Model	9	9005,7	1000,6	11,3	0,008
x_1 -Sıcaklık	1	2262,4	2262,4	25,5	0,004
x_2 -[H ₂ SO ₄]	1	160,4	160,4	1,8	0,236
x_3 -PK:ABilDK	1	5190,2	5190,2	58,5	<0,001
$x_1 x_2$	1	53,3	53,3	0,6	0,833
$x_1 x_3$	1	504,2	504,2	5,7	0,25
$x_2 x_3$	1	627,8	627,8	7,1	0,224
x_1^2	1	4,4	4,4	0,1	0,473
x_2^2	1	150,3	150,3	1,7	0,063
x_3^2	1	170,9	170,9	1,9	0,045
Hata	5	443,3	88,7		
Toplam	14	9448,9			

ANOVA (Tablo 45) sonuçları, %95 güven düzeyinde ($\alpha = 0,05$), önerilen matematiksel modelin (44) yüksek bir korelasyon katsayısı (R^2 : 0,95) ile anlamlı ($p < \alpha$) olduğunu göstermektedir. Bağımsız değişkenlerin etkisi incelendiğinde; sıcaklık (x_1) ve PK:ABilDK oranı (x_3) terimlerinin bakır kazanımına doğrusal etkilerinin istatistiksel açıdan önemli olduğu belirlenmiştir. Daha önce gerek bu çalışma kapsamında yapılan ATVVDK'nin galvanik liçinde gerekse de kalkopiritin galvanik liçi çalışmalarında (Koleini vd., 2010; Koleini vd., 2011; Chehrehghani vd., 2021) elde edilen sonuçlar ile uyumlu olarak asit konsantrasyonunun bakırın ABilDK'den galvanik liçi üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir (Tablo 45).

Değişkenlerin etkileşimleri (x_1x_2 , x_2x_3 ve x_1x_3) ve ikinci dereceden etkileri (x_1^2 , x_2^2 ve x_3^2) değerlendirildiğinde, aynı güven düzeyinde (%95) yalnızca PK:ABilDK'nin ikinci dereceden (x_3^2) etkisinin istatistiksel açıdan anlamlı olduğu bulunmuştur. Tablo 45 ve belirlenen istatistiksel modelden (44) görüldüğü gibi, PK dozajı (x_3) ve ardından sıcaklık (x_3) atıktan bakırın çözünmesini etkileyen en önemli parametrelerdir.

$$\text{Liç verimi (\%Cu)} = 60,07 + 16,82 \times x_1 + 25,47 \times x_3 - 3,80 \times x_1^2 - 13,04 \times x_3^2 \quad (R^2=0,95) \quad (44)$$

Değişkenlerin bakır çözünmesi üzerindeki etkileşim etkisini irdelemek için üretilen model kullanılarak tepki yüzey grafikleri çizilmiştir (Şekil 62). Şekil 62a'da sıcaklık ve asit konsantrasyonu arasındaki etkileşim görülmektedir. Genel olarak, sıcaklık ve asit konsantrasyonu arttıkça bakır liç veriminin de artma eğiliminde olduğu görülmekle birlikte orta seviye asit konsantrasyonunda daha yüksek metal kazanımları elde edilmektedir. Sıcaklık ve PK:ABiLDK dozajı etkileşimi Şekil 62b'de verilmiştir. Buna göre sıcaklık (x_1) ve PK:ABiLDK dozajının (x_3) bakır kazanımına sinerjik bir etkisi olduğu, bu değişkenlerin seviyeleri eş zamanlı olarak arttırıldığında bakır kazanımının da arttığı görülmektedir. Buna göre, yüksek sıcaklık ve PK:ABiLDK dozajlarında hızlı ve yüksek bakır liç verimlerine ulaşılabileceği ortaya çıkmaktadır. Diğer taraftan, asit konsantrasyonu ile PK:ABiLDK oranı ile etkileşimin ve asit konsantrasyonunun bakır kazanımında sınırlı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir (Şekil 62c).



Şekil 62. Parametrelerin (sıcaklık, asit konsantrasyonu, ve PK:ABiDK dozajı) ikili etkileşimlerinin bakır liçi verimine etkisini gösteren tepki-yüzey grafikleri: (a) Sıcaklık ve $[H_2SO_4]$ (x_1x_2), (b) sıcaklık ve PK:ABiDK oranı (x_1x_3), (c) $[H_2SO_4]$ ve PK:ABiDK dozajı (x_2x_3)

Bu tez kapsamında, ABiDK'den bakırın yanı sıra, 6. ve 8. deneyde 24 saatlik liç süresi sonunda Ag, Au, Co, Pb, Pd ve Zn gibi diğer metallerin galvanik liçi de incelenmiştir. Tablo 46'da gösterildiği gibi PK varlığında kobalt, çinko ve paladyum gibi metaller daha yüksek oranda çözünmektedir. PK yokluğunda %13,3 Pd ve %44 Zn çözünmüşken, pirit ilavesi ile bu metallerin çözünmesinde 3 ila 4 kat artış olduğu tespit edilmiştir. Kontrol deneyinde Co çözünmemişken, PK ilavesi ile birlikte %26,6 oranında bir kobalt çözünmesine ulaşılmıştır. Pb'nin sülfat ortamında çözünürlüğünün düşük olmasına bağlı olarak, atıktaki kurşunun sadece %3'ü çözünmüştür. Literatürde pirit varlığında metallerin (Cu, Zn, Pb vd.) sülfürlü

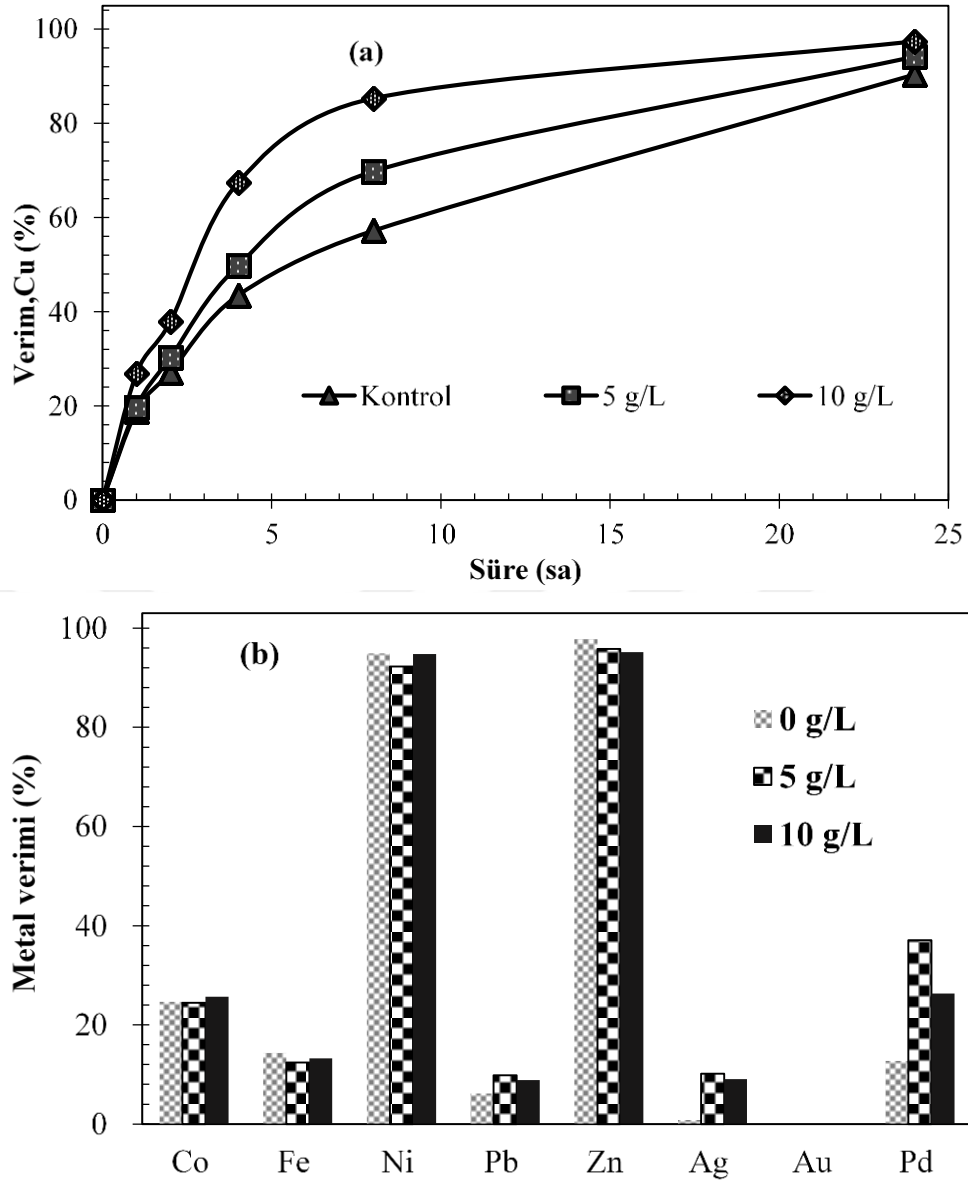
minerallerden çözünmesi üzerine yapılan benzer araştırmalar vardır (Abratis vd., 2004; Santos vd., 2016). Abratis vd. (2004) yaptıkları bir çalışmada, galen ve sfaleritin asidik ortamda liçinin önemli oranda arttığını bildirmiştir. Benzer bir çalışmada Santos vd. (2016), pirit varlığında sfalerit konsantrasyonundan çinkonun liç kinetiğinin arttığını ve ~%14 daha yüksek çinko kazanımına ulaşıldığını belirtmiştir. Ancak, PK varlığında ve yokluğunda sülfat ortamında çözünürlüklerinin düşük olması nedeniyle çözeltide gümüş ve altın tespit edilmemiştir.

Tablo 46. PK: ABilDK oranı diğer metal liç verimi etkisi

PK:ABilDK oranı	Metal Kazanımı (%)						
	Co	Ni	Pb	Zn	Ag	Au	Pd
0:1	0,2	97,4	3,3	23,9	-	-	13,3
7:1	26,6	97,5	5,9	95,6	-	-	44

3.2.1.2. Klorür İlavesinin Etkisi

Klorür ilavesinin ABilDK'den metallerin (Cu, Ni, Ag vb.) liçine etkisi bu testler kapsamında araştırılmıştır. Şekil 63'te 5 ve 10 g/L klorür konsantrasyonunda metallerin liç verimleri sunulmuştur. Klorür ilavesi ile birlikte bakırın çözünme kinetiği ve verimi olumlu yönde etkilenmiştir (Şekil 63a). İlk 8 saatlik süresinde, klorür ilavesinin etkisi belirgin olarak ortaya çıkmış; klorür eklenmediği koşulda bakır liç verimi %57 iken, liç çözeltisine 5 ve 10 g/L Cl⁻ ilavesi ile liç verimi sırasıyla %70 ve %85 Cu olarak gerçekleşmiştir. Liç süresi sonunda klorür ilavesi ile bakır liç verimlerinde sadece %4-7 bir artış gözlemlenmiştir. Diğer taraftan (Şekil 63b) klorür ilavesi; Ag, Pb ve Pd gibi metallerin çözünmesinde olumlu etkisini göstermiştir. Pirit konsantrasyonu ve klorür ilavesinin birleşik (sinerjik) etkisi, metallerin liçinde hızlandırmış ve arttırmıştır. Kobalt ve diğer metallerin (Ni, Fe ve Zn) liçinde, klorür ilavesinin sınırlı bir etkisi olduğu görülmektedir. Test edilen koşullarda Au çözünmesi tespit edilmemiştir.

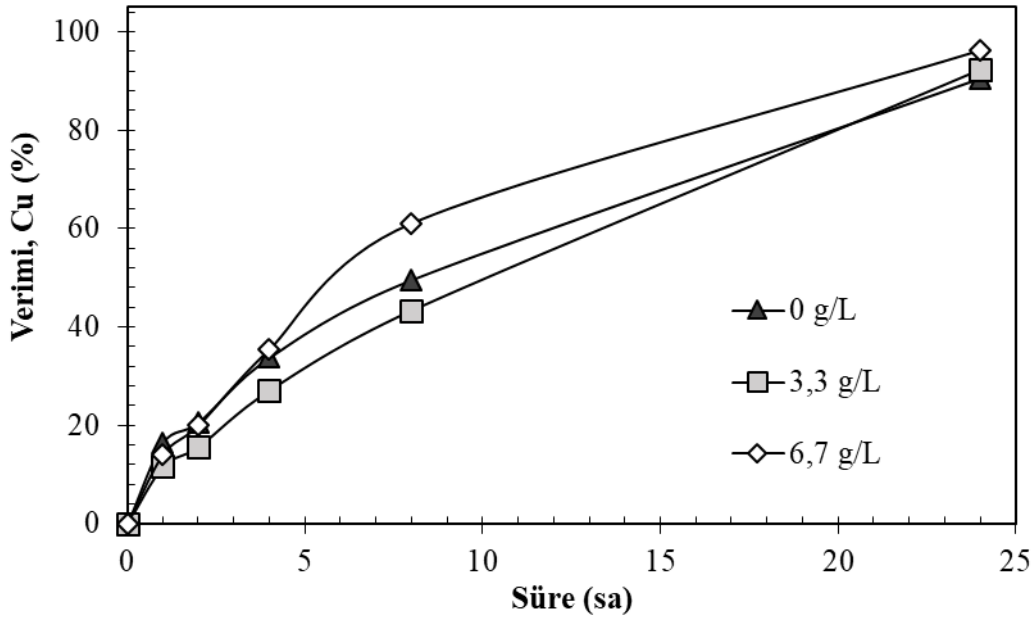


Şekil 63. Klorür ilavesinin bakır (a) ve diğer metal (b) liç verimlerine etkisi ([H₂SO₄]:0,5 M, PK:ABİLDK 7:1, 60 °C ve 24 saat)

3.2.1.3. Aktif Karbonu İlavesinin Etkisi

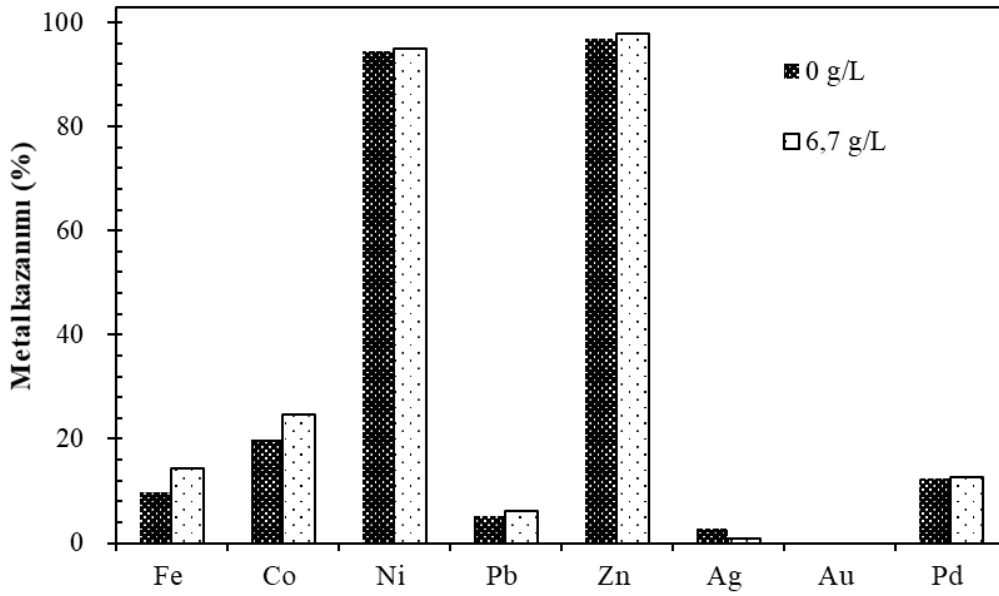
ATVDDK'nin galvanik liçinde aktif karbon (AK) ilavesinin bakır liç verimleri üzerinde olumlu etkisi dikkate alınarak, AK ilavesinin ABİLDK numunesinin galvanik liçine etkisi de araştırılmıştır. Bu deneyler kapsamında, kontrol testi dışında iki farklı (3,3 ve 6,7 g/L) AK ilavesinde bakır liç verimi incelenmiştir (Şekil 65). Benzer şekilde, diğer metallerin (Co, Fe, Zn vb.) çözünmesi ise 6,7 g/L AK varlığında araştırılmıştır (Şekil 65). AK ilavesinin ABİLDK'den bakırın galvanik liçini iyileştirme eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Test edilen

en yüksek AK dozajında (6,7 g/L), bakırın nispeten daha hızlı çözündüğü bulunmuştur. İlk 8 saatte kontrol testinde (AK yokluğunda) bakırın %49,5'i çözünmüşken; aynı süreçte 6,7 g/L AK varlığında yaklaşık %12 daha fazla bakırın çözündüğü bulunmuştur. Nihai bakır kazanımı 6,7 g/L AK varlığında %96,2'ye ulaşmıştır.



Şekil 64. ABİlDK'den bakır kazanımına AK'nin dozajının etkisi (PK:ABİlDK 7:1 [H₂SO₄]:0,5 M, 24 saat ve 60 °C)

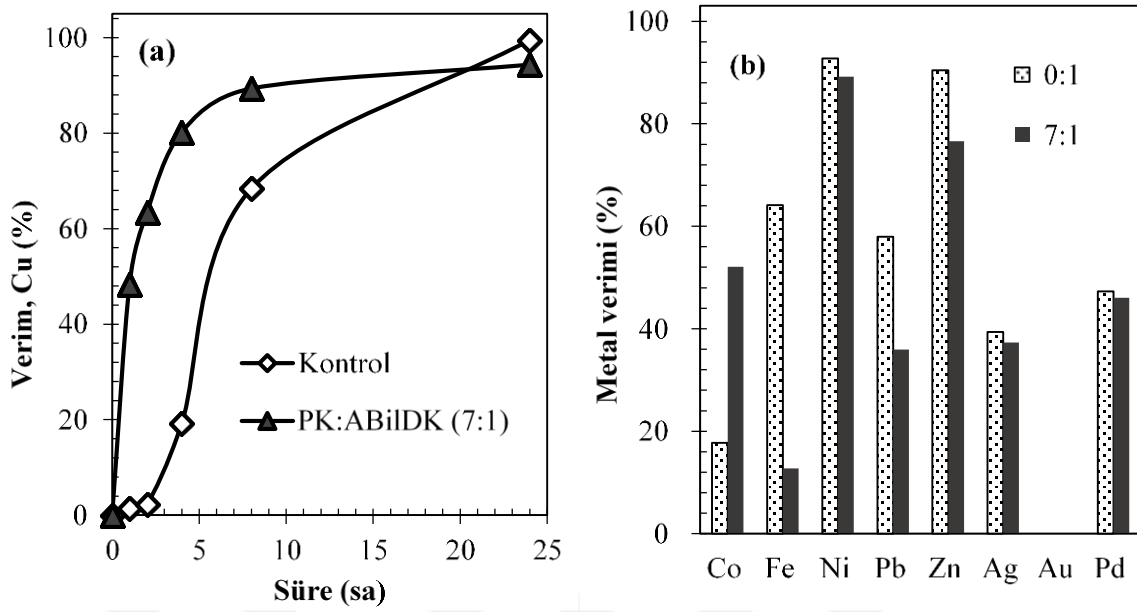
Bakırın liç davranışına benzer olarak, AK ilavesinin diğer metallerin (Co, Zn, Pb, Pd; Fe) liçini de sınırlı da olsa olumlu yönde etkilediği gözlenmiştir. Bu testlerde, sülfat ortamındaki çözünürlüklerinin düşük olmasına da bağlı olarak Au ve Ag de kayda değer bir oranda çözünme tespit edilmemiştir.



Şekil 65. Aktif karbon ilavesinin diğer metal ekstraksiyonuna etkisi ($[H_2SO_4]$: 0,5 M, PK:ABİDK oranı 7, 60 °C, 24 saat)

3.2.1.4. HCl ile ABİDK Galvanik Liçi

ABİDK'nin HCl-FeS₂ sisteminde galvanik liçi de incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 66'da sunulmuştur. Pirit yokluğunda yapılan kontrol testi ile karşılaştırıldığında bakır çok daha hızlı çözünmüş, ilk 4 saatlik liç işleminde bakır kazanımı %80'e ulaşmıştır (aynı süreçte kontrol testinde bakır kazanımı %2,2). Şekil 66b'de pirit varlığında ve yokluğunda diğer metallerin çözünmesi görülmektedir. Buna göre PK ilavesinin kobalt liçine olumlu etki ettiği görülmektedir. Diğer taraftan Fe, Ni, Zn, Pb, Ag ve Pd için daha düşük liç verimleri kaydedilmiştir. Metallerin bu liç davranışı, bulunuşları ile ilişkilendirilebilir. Zira PK varlığında metal formunda bulunan Fe, Co, Ni, Pb, Zn gibi bakırdan daha aktif metallerin daha hızlı çözünmesi beklenebilir. Ancak, bu metallerden bazıları (örneğin Fe) pirit konsantrisinde de belli oranlarda (%42,37 Fe, Tablo 21) sülfür formunda bulunmakta olup toplam liç verimi buna göre düşük gerçekleşmiş olabilir. Çünkü bu galvanik sistemde sülfürlü mineraller metallere nazaran daha katodik bir konumda olup pasifleşme eğilimindedir.



Şekil 66. HCl ortamında bakır (a) ve diğer metaller (b) galvanik liçi ([HCl]:0,5 M, %1 (a/h) katı oranı ABiDK, 60 °C ve 24 saat)

3.2.2. Mekanik Karıştırılmalı (Reaktör) Galvanik Liç Testleri

3.2.2.1. Deneyel Tasarım (CCD) Liç Testleri

CCD yöntemi ile tasarlanan bu testlerde de sıcaklık, oksijen akış hızı ve PK:ABiDK oranı gibi parametrelerin ABiDK'den metal kazanımına etkisi değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ve bunların istatistiksel analizi sırasıyla Tablo 47 ve Tablo 48'de sunulmuştur. ATVDK test sonuçları ile karşılaştırıldığında hava yerine oksijen kullanılmasına rağmen aynı koşullarda ABiDK'den daha düşük metal kazanımları (<%75 Cu) elde edilmiştir. Bu durum, ABiDK'nin göreceli olarak daha heterojen bir yapıya ve daha yüksek metal içeriğine (örneğin ABiDK'nin bakır içeriği %19,4, ATVDK'ninki ise %9,36) sahip olmasına bağlanabilir. Buna karşın parametrelerin metal kazanımı üzerine etkileri değerlendirildiğinde oldukça benzer bir eğilim gözlenmiştir. Buna göre, yüksek PK:ABiDK oranlarında ve yüksek sıcaklıklarda (6., 8. ve 10. deneylerde) yüksek bakır liç verimlerine (>%70 Cu) ulaşılmıştır. Aynı sıcaklık ve oksijen akış hızı koşullarında gerçekleştirilen 13. ve 15-20. deneylerin sonuçları irdelendiğinde pirit eklentisinin önemi (galvanik liç işleminin etkinliği) ortaya çıkmaktadır. Buna göre 13. deneyde (0:1 ortamda PK olmadığında) bakırın sadece %7,26'sı çözünmüşken, 5:1 PK:ABiDK eklendiğinde (15-20. deneyler) bakır kazanımı 6 kat artışla %43,6'ya ulaşmıştır (Tablo 47). ATVDK ile yapılan testler ile

karşılaştırıldığında ABilDK'nin galvanik liçinde PK dozajının yanı sıra sıcaklığın etkisi daha belirgin olarak ortaya çıkmıştır. Örneğin 5. ve 6. deneylerin sonuçları karşılaştırıldığında sıcaklığın 32 °C'den 68 °C'ye çıkarılmasıyla liç veriminde yaklaşık %18,2'lik bir artış kaydedilmiştir (Tablo 47).

Tablo 47. CCD ile tasarlanan testlerden elde edilen bakır liç kazanım sonuçları

Deney No.	Sıcak.,(°C) [O ₂] (L/dk.) PK:ABilDK			Cu kazanımı (%)	
	x ₁	x ₂	x ₃	15. dk.	120. dk.
1	32	0,32	2:1	11,3	27,0
2	68	0,32	2:1	10,7	41,3
3	32	0,68	2:1	11,1	21,5
4	68	0,68	2:1	10,6	42,3
5	32	0,32	8:1	26,7	55,2
6	68	0,32	8:1	39,2	73,4
7	32	0,68	8:1	28,3	63
8	68	0,68	8:1	37,2	70
9	20	0,5	5:1	17,1	36,8
10	80	0,5	5:1	34,1	74,9
11	50	0,2	5:1	19,8	42,8
12	50	0,8	5:1	19,8	49,8
13	50	0,5	0:1	3,5	7,3
14	50	0,5	10:1	34,1	62,6
15-20	50	0,5	5:1	18,8 ± 0,28	43,6 ± 1,5

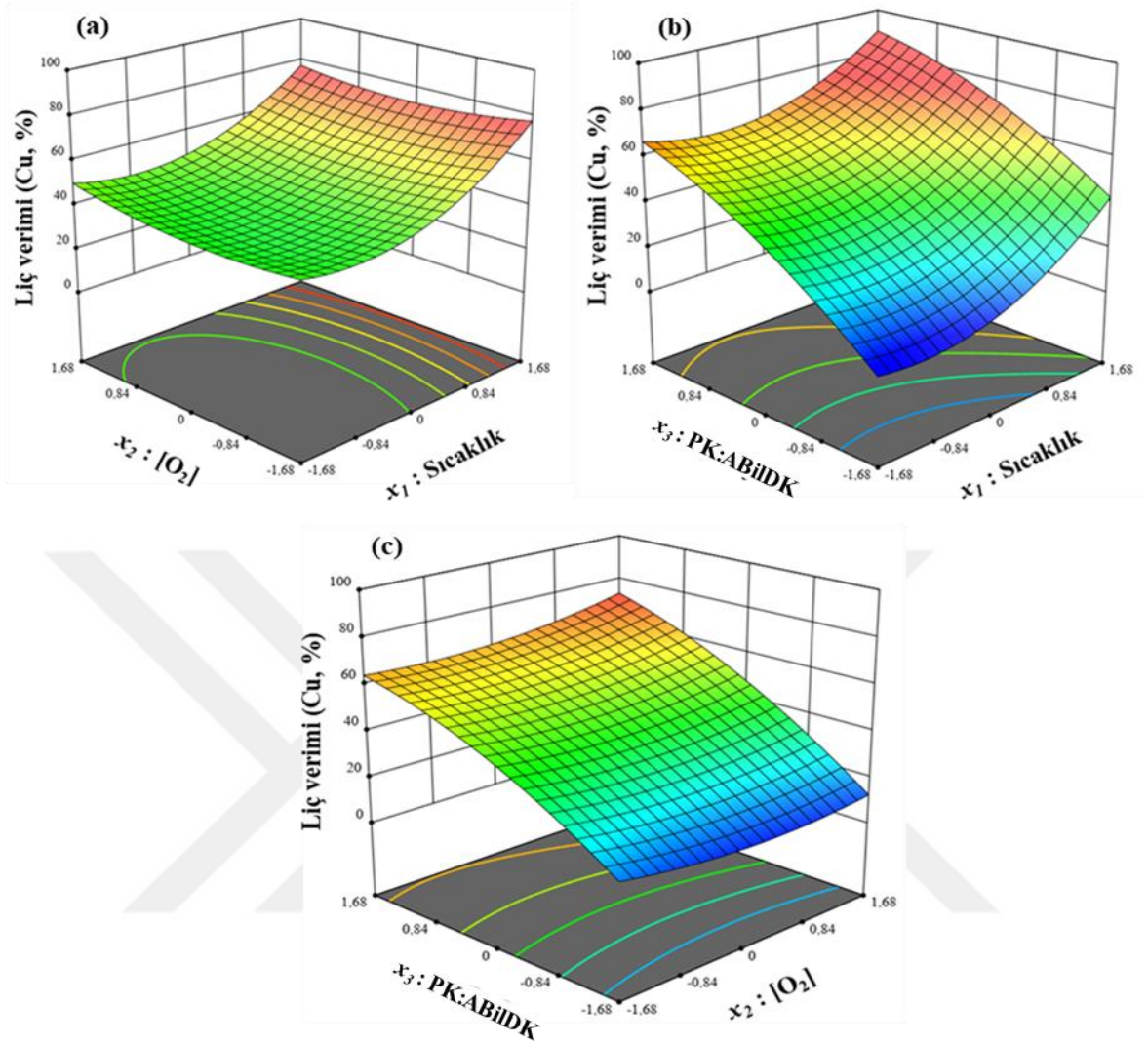
Tablo 48'deki istatistiksel analiz sonuçları, sıcaklığın (x₁), PK:ABilDK oranının (x₃), bunların etkileşimlerinin (x₁x₃) ve oluşturulan modelin analiz edilen bütün çözünme sürelerinde istatistiksel olarak önemli olduğunu açıkça göstermektedir (p<<0,05 ve orta R² = 0,96). Bununla birlikte, bakır liç verimi üzerinde oksijen akış hızı ile PK arasındaki etkileşimin (x₂x₃) istatistiksel olarak önemli olmadığı görünmektedir. Oksijen akış hızı terimi (x₂) yanıt üzerinde etkisiz olsa da, ikinci dereceden parabolik (x₂²) etkisi olduğu belirlenmiştir. Bu da daha önce yorumlandığı gibi oksijenin çözünürlüğünün sıcaklığa bağlı olması ve reaktör hacimlerinin düşük olmasına bağlı olarak düşük oksijen akış hızı

seviyelerinin dahi ortama yeterli oksijen sağlaması ile ilişkilendirilebilir. Ancak, oksijen akış hızının etkisinin büyük ölçekli testlerde detaylı olarak değerlendirilmesi gerekir.

Tablo 48. ANOVA'ya göre liç süresine önemli parametreler

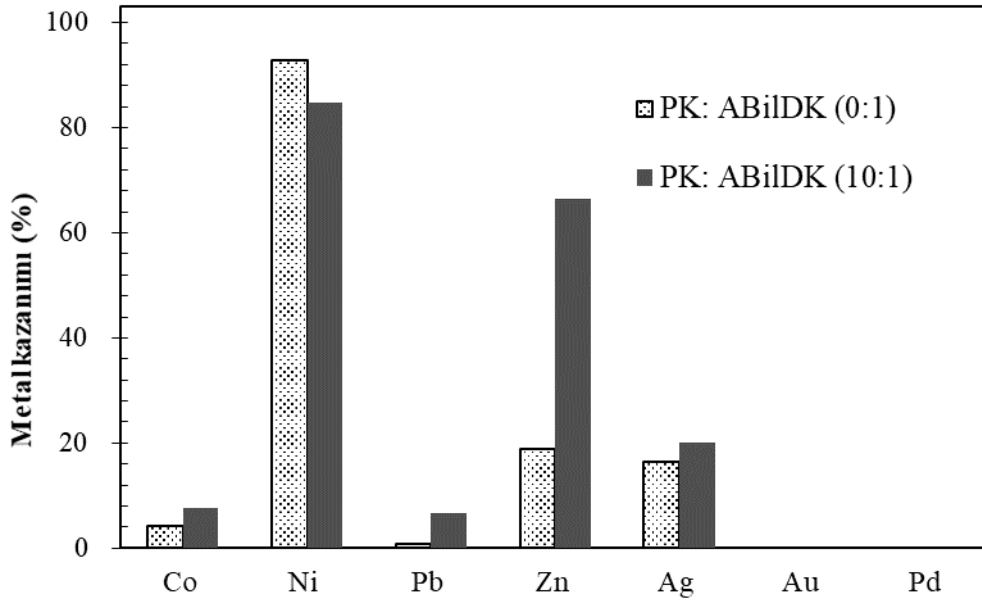
Liç süresi (dk.)	Kaynak	SD	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler	p-değeri	R ²
15.	Model	9	2255,9	250,7	0,000	0,98
	x_1 -Sıcaklık	1	133,5	133,5	0,000	
	x_3 - PK:ABilDK	1	1354,5	1354,5	0,000	
	$x_1 x_2$	1	20,3	20,3	0,049	
	$x_1 x_3$	1	147,9	147,9	0,000	
	x_1^2	1	75,0	75,0	0,002	
	x_2^2	1	24,4	24,4	0,034	
120.	Model	9	5217,4	579,7	0,000	0,95
	x_1 -Sıcaklık	1	731,6	731,6	0,000	
	x_3 - PK: ABilDK	1	3790,3	3790,3	0,000	
	$x_1 x_3$	1	172,3	172,3	0,003	
	x_2^2	1	102,8	102,8	0,01	

Parametrelerin ikili etkileşimlerini değerlendirmek üzere çizilen tepki yüzey grafikleri Şekil 67'de sunulmuştur. Şekil 67a'da sıcaklık (x_1) ve oksijen akış hızı (x_2) arasındaki etkileşimin önemli olmadığı görülmektedir. Zira test edilen bütün oksijen akış hızlarında benzer bir eğilim gözükmemekte ve esas olarak bakır liç veriminin sıcaklığa bağlı olarak arttığı gözlenmektedir. Benzer şekilde, Şekil 67c'te verilen oksijen akış hızı (x_2) ve PK:ABilDK oranının (x_3) etkileşim etkisinin de sınırlı olduğu gözükmemektedir. Çünkü sabit sıcaklıkta bakır liç veriminin oksijen akış hızından büyük ölçüde bağımsız olarak PK:ABilDK oranı arttıkça arttığı görülmektedir (Şekil 67c). Diğer taraftan, sıcaklık (x_1) ve PK:ABilDK oranı (x_3) arasındaki etkileşimin önemli olduğu Şekil 67b'den gözlenmektedir. Buna göre yüksek bakır geri kazanımlarına ulaşmak için sıcaklık ve PK dozajının yüksek seviyelerde olması gerektiği ortaya çıkmaktadır.



Şekil 67. ABİDK'nin galvanik liçinde bakır liç kazanıma (%) etkisi ikili etkileri sunanan yüzey; (a) sıcaklık ve [O₂] (x_1x_2), (b) sıcaklık ve PK:ABİDK (x_1x_3), (c) [O₂] ve PK:ABİDK (x_2x_3)

Daha önce çalkalamalı liç testlerinde olduğu gibi, liç işlemi sonunda PK ilavesinin Co, Ni Ag gibi diğer metallerin çözünmelerine etkisi belirlenmiştir. Şekil 68, PK'nin varlığında bazı metallerin (Zn, Co, Ag ve Pb) liç verimlerinde artış gözlenmiştir. Diğer taraftan %5 daha düşük bir nikel kazanımı elde edilmiştir. Au ve Pd bu koşullarda çözünmemiştir.



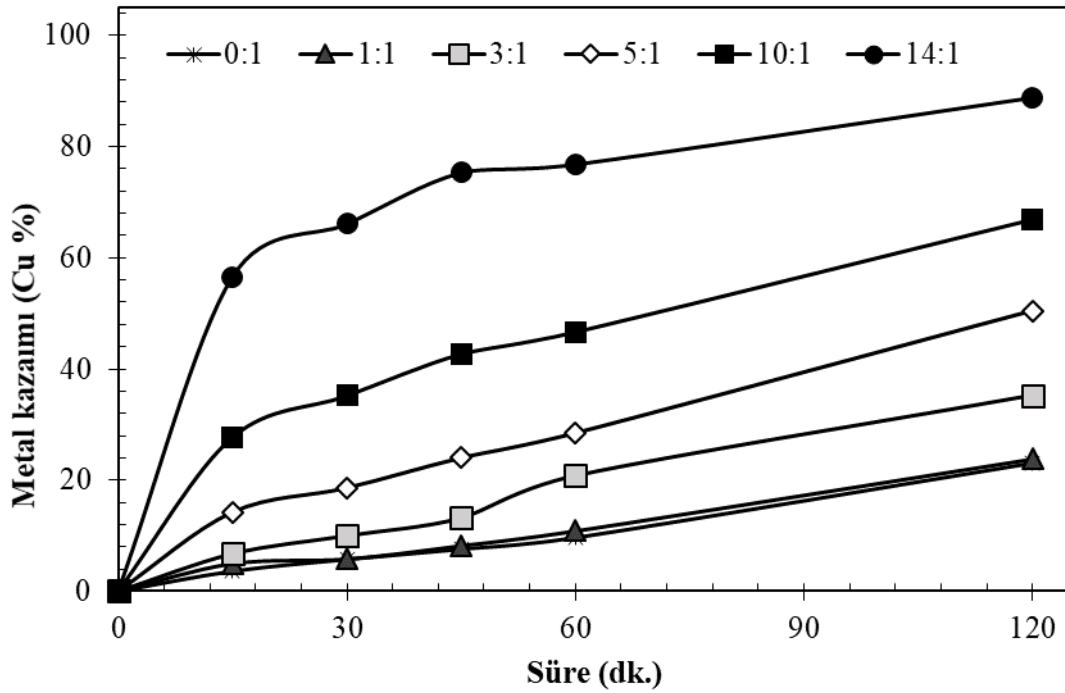
Şekil 68. Pirit ilavesinin diğer metallerin liç verimi üzerindeki etkisi ($[H_2SO_4]:0,5$ M, %1 a/h ABilDK, $[O_2]: 0,2$ L/dk., 600 dev/dk. ve $80^\circ C$)

3.2.2.2. PK:ABilDK Oranının Etkisi

Pirit dozajının en önemli parametre olarak belirlenmiş olması nedeniyle bu parametrenin daha detaylı olarak (PK:ABilDK oranı: 0:1; 1:1; 3:1; 5:1, 10:1; 14:1) ABilDK'den bakır kazanımına etkisi karıştırmalı reaktörlerde araştırılmıştır (Şekil 69). Bu testler nispeten kısa çözünme süresinde (120 dk.), yüksek sıcaklıkta ($80^\circ C$), 600 dev/dk karışma hızında ve oksijen varlığında (0,5 L/dk.) gerçekleştirilmiştir. Şekil 69'dan görülebileceği gibi, artan pirit dozajına bağlı olarak bakır liç hızı ve veriminde kayda değer bir artış gözlenmiştir. Kontrol (pirit eklenmediği) testi ile karşılaştırıldığında, test edilen en düşük pirit dozajında (PK: ABilDK oranı: 1:1) bakır liç hızı ve veriminde önemli bir iyileşme kaydedilmemiştir. Piritin galvanik etkisi, özellikle PK:ABilDK ≥ 3 oranlarında belirgin olarak gözlemlenmiştir. Galvanik liç işleminde bakır, özellikle ilk 15 dk'da hızlı bir şekilde çözünmüştür. Ancak, ilerleyen süreçte (>15 dk) bakır liç hızının yavaşladığı görülmektedir. PK:ABilDK oranı arttıkça bakırın başlangıçtaki çözünme hızı önemli oranda artmıştır. İlk 15 dk'lık liç işleminde 1:1 (PK:ABilDK) oranında bakırın %7'si çözünmüşken, bu oran 14:1 olduğunda aynı süreçte çözünen bakır oranı %56'ya ulaşmıştır. Pirit dozajının etkisi ile ilgili olarak literatürde farklı galvanik sistemlerde benzer bulgular elde edilmiştir. Dixon vd. (2008) ve Jafari vd. (2017) tarafından yapılan çalışmalarda, pirit (Py) varlığında

yüksek kalkopirit (Cp) liç verimlerine ulaşabilmek için Py:Cp oranının 2 ile 4 arasında olması gerektiği bildirilmiştir. Benzer şekilde, Koleini vd. (2010) yüksek pirit dozajlarında kalkopiritin daha etkin olarak çözündüğünü belirlemiştir. Bu araştırmacılar ayrıca, bu çalışmada elde edilen sonuçlara benzer olarak başlangıçta kalkopirit liç hızının yüksek olduğunu, ancak liç işlemi ilerledikçe liç hızının azaldığını gözlemlemiştir. Liç hızındaki bu azalma pirit yüzeyinin pasifleşmesine bağlanmıştır.

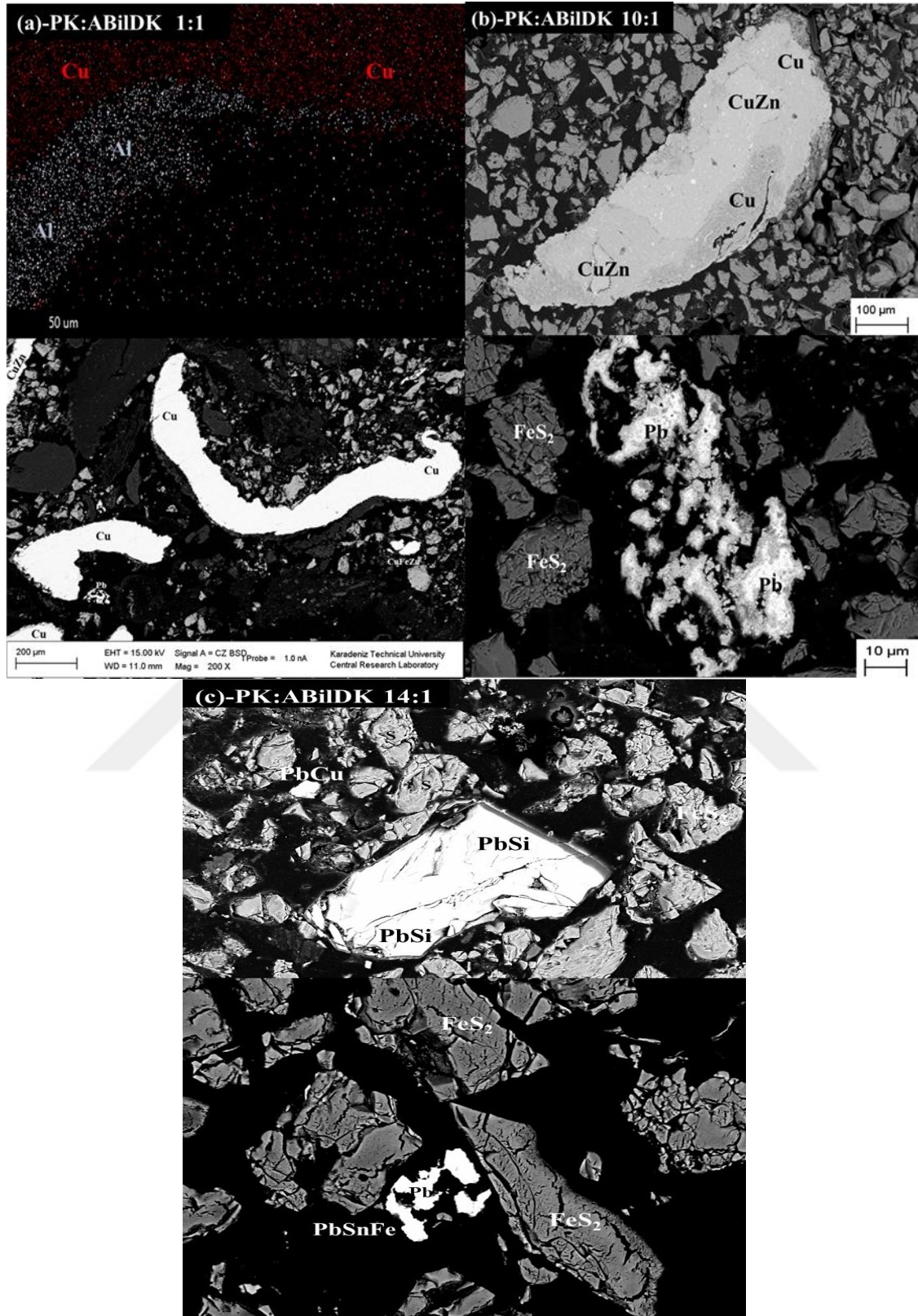
PK ilavesinin etkisinin bir numuneden diğerine farklılık gösterdiği anlaşılmaktadır. Çünkü, ATVDK'den bakırın liçinde 10:1'lik bir PK:ATVDK oranı yeterli görünürken, ABİDK için ise en yüksek bakır kazanımına PK:ABİDK oranı 14:1 olduğunda ulaşılmıştır. Liç işlemindeki genel eğilim dikkate alındığında daha yüksek PK:ABİDK oranları test edilebilir. Ancak, PK:ABİDK oranı arttıkça katı oranı da arttığından, liç işleminin olumsuz yönde etkileneceği öngörülebilir.



Şekil 69. PK:ABİDK oranının Cu çözünmesi etkisi ($[H_2SO_4]$: 0,5 M, %1 a/h ABİDK, $[O_2]$: 0,5 L/dk., 80 °C, 600 dev/dk.)

ABİDK'nin farklı PK:ABİDK oranlarındaki (1:1, 10:1 ve 14:1) liç işlemi sonrasında elde edilen liç kalıntıları üzerinde gerçekleştirilen mikroskopik gözlemler (SEM) Şekil 70'de gösterilmektedir. Elde edilen düşük liç verimi ile ilişkili olarak 1:1 (PK: ABİDK) oranında

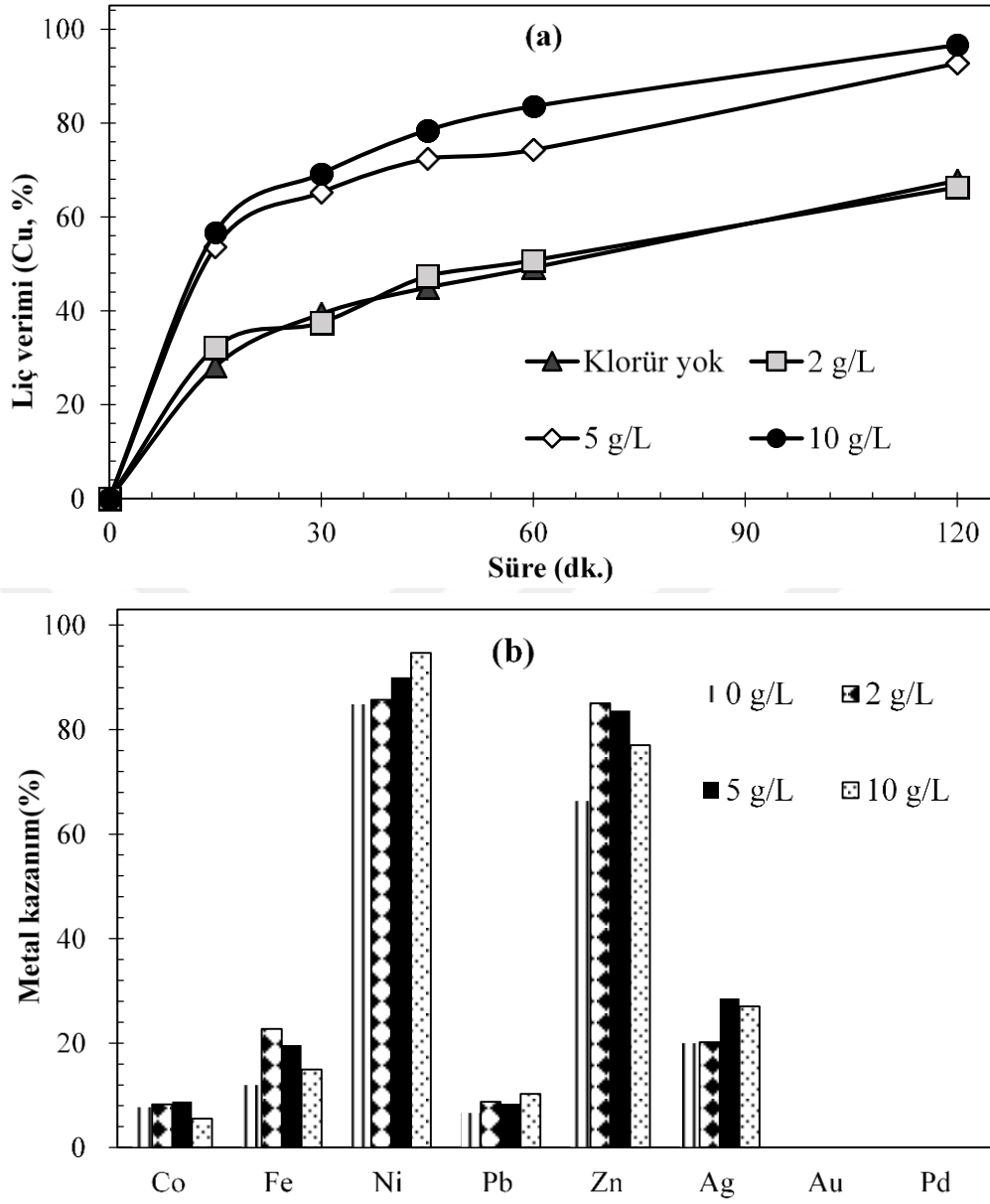
elde edilen liç kalıntılarında, liç işlemine tabi tutulmamış ABilDK numunesine benzer şekilde yoğun bakır tanelerine rastlanmıştır (Şekil 70a). Diğer taraftan (Şekil 70b ve c) yüksek bakır liç verimlerine ulaşılan yüksek PK:ABilDK oranlarında (10:1 ve 14:1), liç kalıntılarında nispeten daha düşük oranlarda bakır gözlenmiş ve bakırın da genellikle alaşımlar (CuZn, PbSnFe, CuPb) şeklinde bulunduğu tespit edilmiştir. Sülfat ortamında çözünürlüğünün düşük olması ($K_{PbSO_4} = 10^{-7,8}$) nedeniyle kurşun taneleri yoğun bir şekilde gözlenmiştir. Buna göre başlangıçtaki hızlı çözünme sonrasında gözlemlenen galvanik liç işlemindeki yavaşlama bakır alaşımlarının nispeten yavaş çözünmesine ve özellikle kurşun kaplı bakır tanelerinin kurşunun koruyucu etkisi altında kalmasına bağlanabilir. Literatürde, sülfat ve amonyum klorür çözeltilerinde saf tozlardan ve ergitilmiş alaşımlardan bazı metallerin (Cu, Zn, Ni, Pb, Sn, Au, Ag) çözünmeleri üzerine karşılaştırmalı araştırmalar yapılmıştır (Lim vd., 2013; Rudnik vd., 2016; Rudnik, 2017). Rudnik (2017) düşük kaliteli ergitilmiş e-atıklardan elde edilen Cu-Zn-Sn alaşımının sülfat, klorür ve karbonat liçini ayrıntılı olarak araştırır. Cu-Zn-Sn alaşımlardan bakırın sülfat liçi ile çözünmesi yavaş olurken, klorür ve karbonat ortamlarında ise bakırın liç hızı daha düşük olduğu bildirilmiştir.



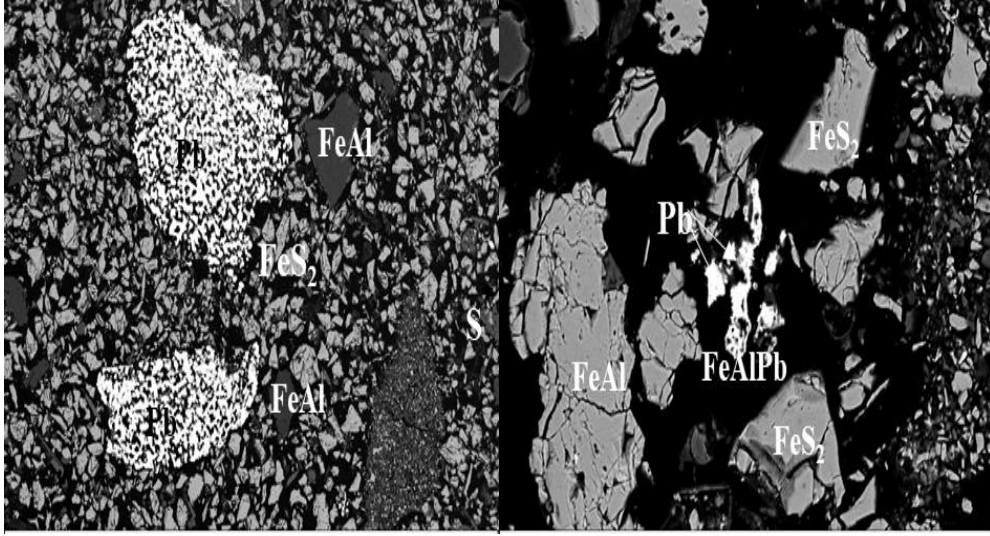
Şekil 70. Farklı PK:ABiDK oranlarında elde edilen liç kalıntılarının mikroskopik (SEM) görüntüleri

3.2.2.3. Klorür İlavesinin Etkisi

ABilDK'nin galvanik liğine klorür, aktif karbon ve ferrik demir ilavesinin etkisi 10:1 PK dozajında araştırılmıştır. Klorürün bakır ve diğer metallerin galvanik liği üzerindeki etkisini değerlendirmek için 3 farklı konsantrasyonda (2-5 ve 10 g/L Cl⁻) testler gerçekleştirilmiştir (Şekil 71). Liç süresine bağlı olarak bakır kazanımı artma eğiliminde olup yüksek klorür konsantrasyonlarında (≥ 5 g/L) klorürün olumlu etkisi belirgin olarak gözlenmektedir. Test edilen en düşük (2 g/L Cl⁻) klorür konsantrasyonunda, kontrol testiyle karşılaştırıldığında kayda değer bir etki kaydedilmemiştir. Daha yüksek (5 ve 10 g/L NaCl) klorür ilavesi ile birlikte başlangıç bakır liç hızında ve nihai liç verimlerinde önemli bir artış (%26,4-30,3) olduğu gözlenmiştir. Bu testlerde bakırın yanı sıra, liç süresi sonunda (120. dk.) diğer metaller (Co, Fe, Ni, Pb ve Zn) ve değerli metallerin (Ag, Au ve Pd) çözünmesi de izlenmiştir (Şekil 71b). Elde edilen sonuçlar, klorür ilavesinin nikel, çinko ve gümüşün liç verimlerini olumlu etkilediğini göstermiştir. Özellikle Ni ve Zn'nun yüksek oranda çözünme (sırasıyla %85 ve %66) ve klorür varlığında ise daha yüksek (sırasıyla %95 ve %85'e kadar) liç verimlerine ulaşılmıştır. Bu testlerde klorür varlığında ve yokluğunda Au ve Pd çözünmemiştir (Şekil 71b). Şekil 72'de, liç kalıntılarının mikroskop görüntüleri sunulmuş olup artık malzemede pirit, kurşun, FeAl ve FeAlPb alaşımları bulunmuştur.



Şekil 71. Klorür ilavesinin bakır liç verimine (a) ve diğer metalleri kazanımına (b) etkisi ($[H_2SO_4]$: 0,5 M, PK:ABİDK 10:1, $[O_2]$: 0,2 L/dk., 600 dev/dk. ve 80 °C)

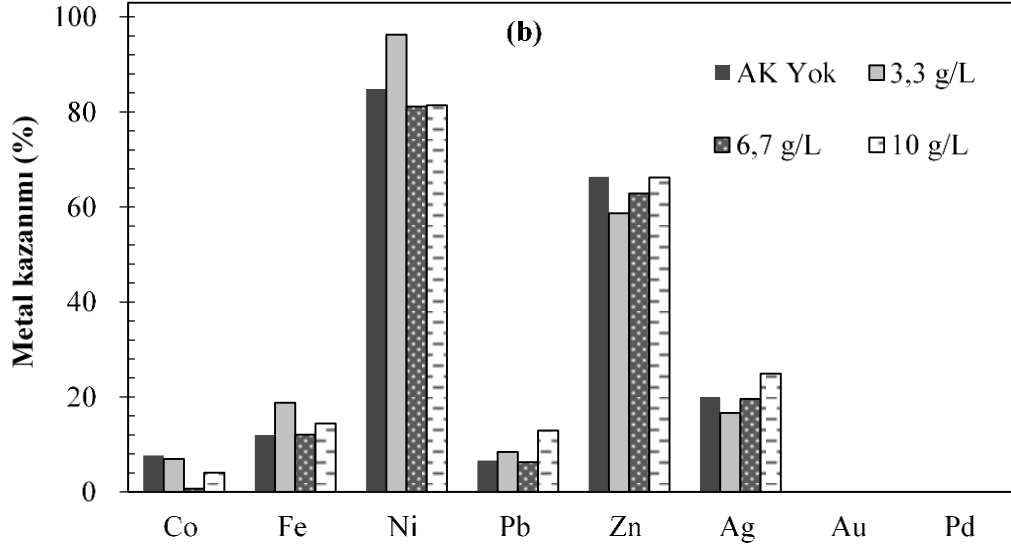
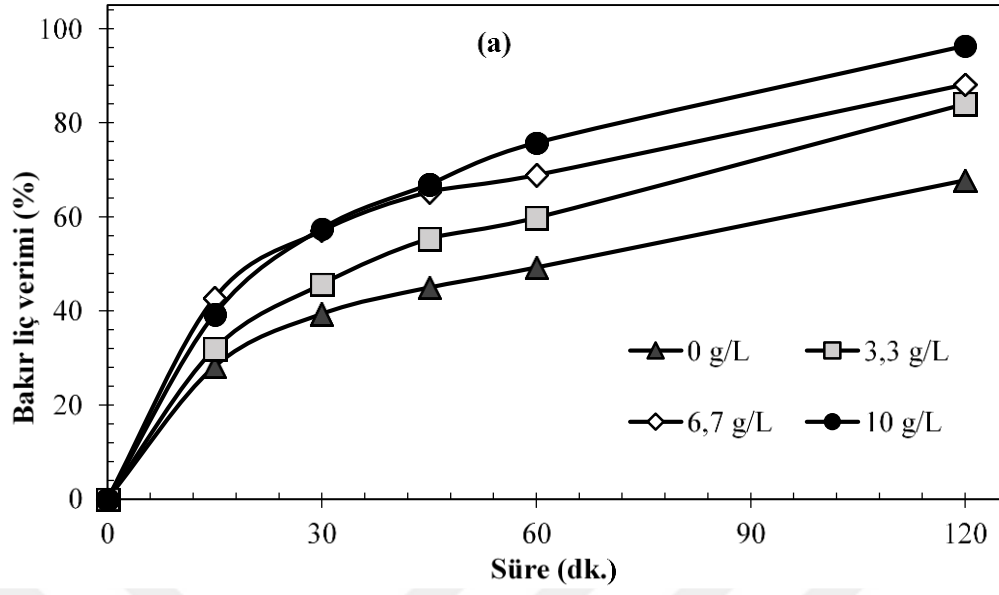


Şekil 72. Klorür ilaveli liç testlerinden elde edilen kalıntıların mikroskobik (SEM) görüntüleri ($[H_2SO_4]$: 0,5 M, PK:ABİDK 10:1, 10 g/L Cl^- , $[O_2]$: 0,2 L/dk., 600 dev/dk. ve 80 °C)

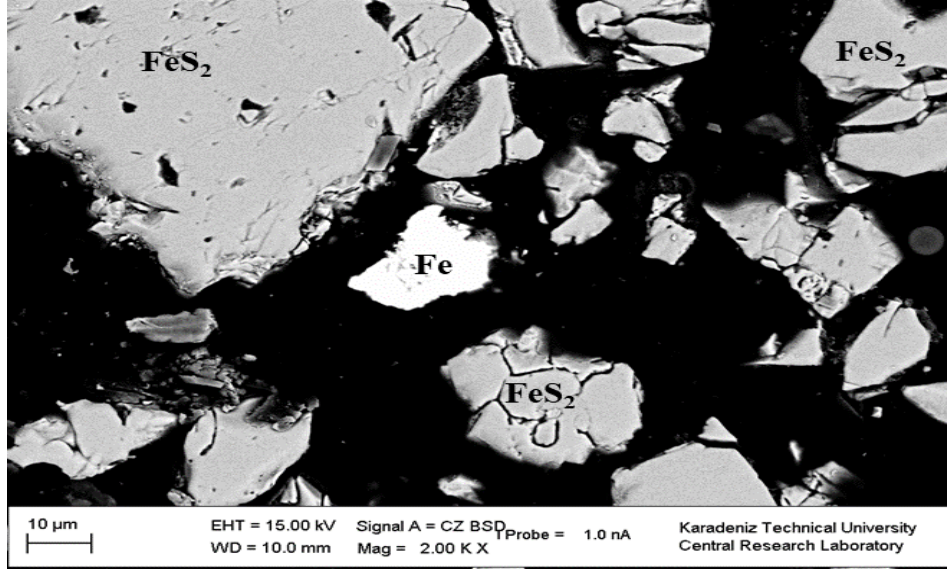
3.2.2.4. Aktif Karbon İlavesinin Etkisi

Bu deneyler oksijen varlığında ve PK:ABİDK 10:1 oranında farklı aktif karbon (AK) (3,3-6,7 ve 10 g/L) dozajlarında yapılmıştır. Şekil 73a, AK ilavesinin ABİDK'den bakırın galvanik liçini olumlu etkilediğini göstermektedir. Liç işleminin ilk 60 dk'sında 3,3 ila 6,7 g/L AK ilave edildiğinde bakırın liç kinetiği önemli ölçüde hızlanmış ve liç veriminde %10-25'luk bir artış kaydedilmiştir. AK ilavesinin yapılmadığı kontrol testinde 2 saatlik liç süresi sonunda bakır kazanımı %67,7 ile sınırlı kalmıştır. Buna karşın, 3,3-6,7 g/L AK varlığında bakır liç verimi %88'e, 10 g/L AK varlığında da %96'ya ulaşılmıştır.

Şekil 73b'de AK dozajının diğer metallerin çözünmesine etkisi görülmektedir. Buna göre, bakır için gözlemlendiği gibi diğer metallerin çözünmesinde aktif karbon dozajına bağlı genel bir eğilim gözlenmemiştir. Liç kalıntısında çoğunlukla FeS_2 ve Fe tespit edilmiştir (Şekil 74).



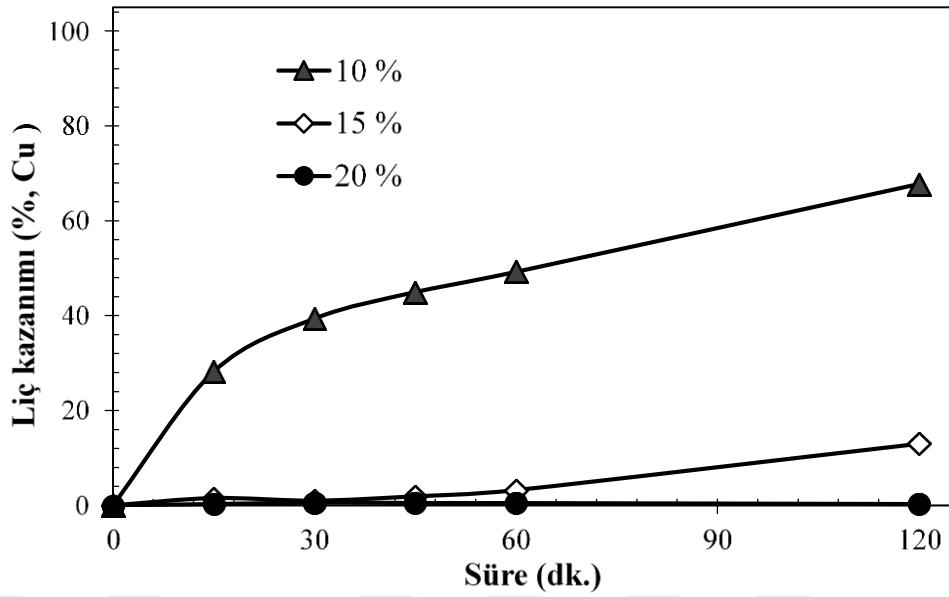
Şekil 73. Aktif karbon dozajının bakır (a) ve diğer metallerin (b) liç verimine etkisi ($[H_2SO_4]$: 0,5 M, PK:ABilDK oran: 10:1, $[O_2]$: 0,2 L/dk., 600 dev/dk. ve 80 °C)



Şekil 74. ABilDK AK varlığında liç kalıntısını mikroskopik analizi görüntüleri([H₂SO₄]: 0,5 M, PK:ABilDK oran: 10:1, 6,7 g/L AK, [O₂]: 0,2 L/dk., 600 dev/dk. ve 80 °C)

3.2.2.5. Katı Oranının Etkisi

ABilDK ve PK katı oranının (%10-15 ve %20) ABilDK'den bakır kazanımına etkisi Şekil 75'te gösterilmiştir. Katı oranı arttıkça bakır liç veriminin önemli ölçüde düştüğü görülmektedir. Şekil 75'te görüldüğü gibi %10 katı oranında bakırın çözünmesi liç süresiyle kademeli olarak artmış ve liç sonunda %67'ye yükselmiştir. Yüksek katı oranlarında ($\geq$ %15) ise bakır kazanımı oldukça düşük olup %15 katı oranında %13 ile sınırlı kalmıştır. Diğer taraftan test edilen en yüksek katı oranında (%20 katı) liç süresi sonunda kayda değer bir bakır kazanımı elde edilememiştir. Yazıcı, (2012) tarafında, bakır sülfat/klor liç testlerinde %1-15 a/h katı oranı ile bakır ve diğer metallerin (Ag, Pd, Ni ve Fe) çözünmesini incelenmiştir. Liç süresi sonunda (120. dk.), düşük katı oranında (%1) yüksek metal kazanımlarına ($\geq$ %91 Cu-Fe-Ni-Ag ve %58 Pd) ulaşılmışken, %5 ve 15 katı oranlarında ise kayda değer metal kazanımlarının gerçekleşmediği bildirilmiştir. Galvanik liç işlemlerinde piritin kullanılması ile katı oranının olumsuz etkisi daha belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. Bu da olumlu etkisine rağmen PK:ABilDK oranını sınırlandıran etkenlerden olup galvanik liç işlemlerinin olumsuz yönlerinden birisi olarak değerlendirilebilir.

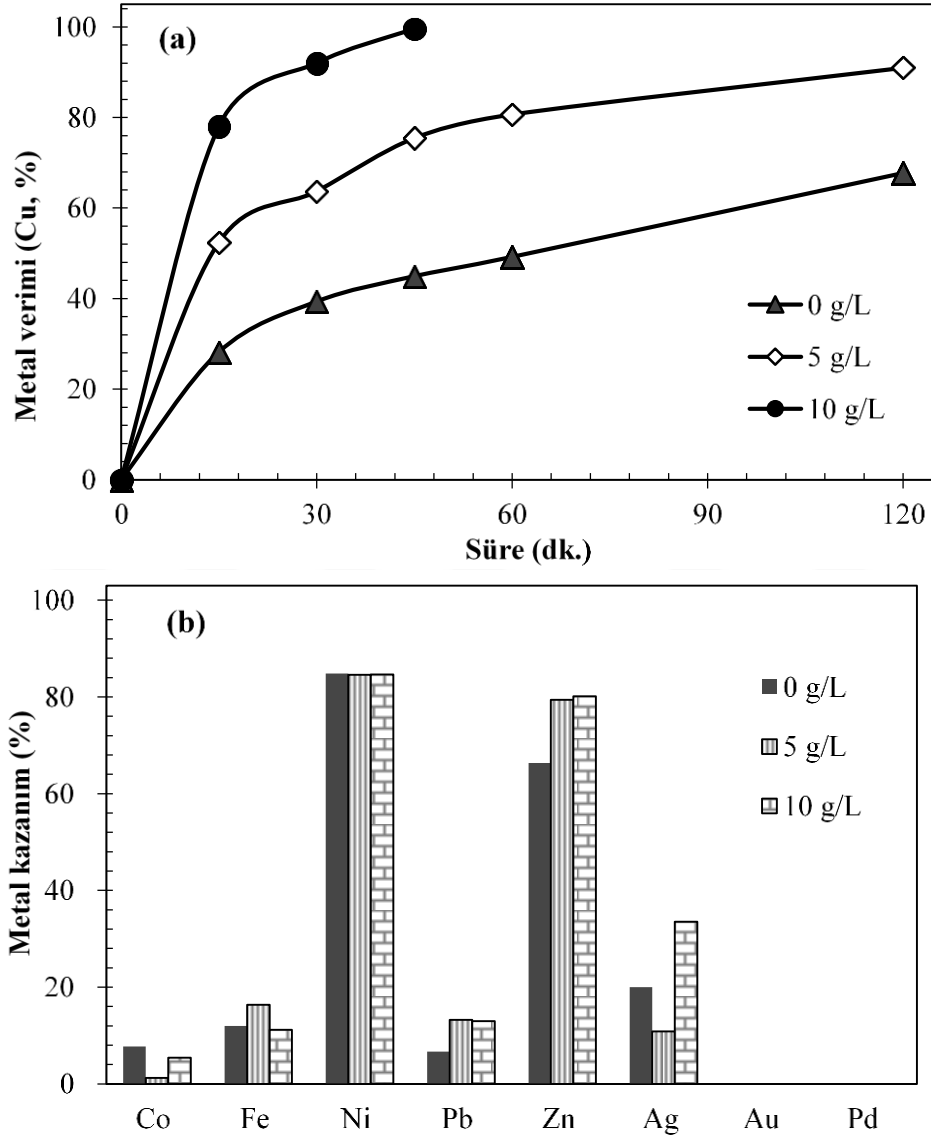


Şekil 75. ABİLDK çözünmesinde bakır liç verimi katı oranının etkisi: ($[H_2SO_4]$: 0,5 M, %9-10 PK, 600 dev/dk., 80 °C ve 0,2 L/dk. O_2)

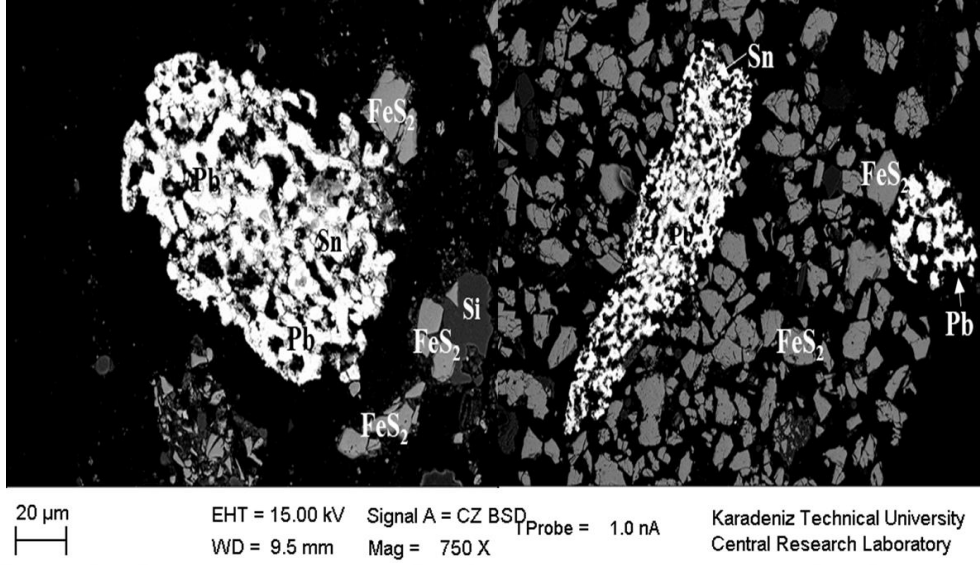
3.2.2.6. Ferrik Demir Konsantrasyonu Etkisi

Ferrik demir (Fe^{3+}), cevherlerden ve ikincil kaynaklardan bakır ve diğer metallerin liçinde kullanılan güçlü bir oksitleyicidir. Bu testler kapsamında, ferrik demirin ABİLDK'nin galvanik liçine etkisi iki farklı konsantrasyonda (5-10 g/L Fe^{3+}) araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 76'da sunulmuştur. Fe^{3+} ilavesi ile birlikte bakır kinetiği ve verimi önemli oranda artmıştır. Kontrol liç koşullarında (Fe^{3+} ilave edilmediğinde) bakır liç verimi %67,7 olarak kaydedilmiştir (Şekil 76a). Ortama 5 g/L Fe^{3+} eklendiğinde, bakır liç kinetiği 1,6 kat artmış ve liç sonunda (120. dk.) bakır liç verimi %90'a yükselmiştir. Yüksek Fe^{3+} konsantrasyonunda (10 g/L), kısa bir liç süresinde (45 dakikalık süresi sonunda) bakırın tamamına yakını (%99,7) çözünmüştür (Şekil 76a). Genel olarak, liç çözeltisinde ferrik demir eklenmesiyle çözelti redoks potansiyellerinin artması, bakır çözünmesini hızlandırmıştır. Santos vd. (2016), farklı Fe^{3+} konsantrasyonunun (5,65- 11,35 ve 24,83 g/L) pirit varlığında sfaleritin (-25+20 μm) çözünmesi sırasında çinko liç verimi üzerindeki etkisini araştırmıştır. Fe^{3+} konsantrasyonundaki 5 ila 11 ilavesinde, çinko liç veriminde kontrol testine (%11 Zn) kıyasla 4 ila 7 kat artış olduğu bulunmuştur. Yüksek Fe^{3+} konsantrasyonda (≥ 11 g/L) liç işlemi sonunda (7 saat) maksimum çinko verimine (%83-88 Zn) ulaşıldığı bildirilmiştir.

Ferrik demir ilavesinin diğer metallerin çözünmesine etkisi Şekil 76b'de sunulmuştur. Buna göre ferrik demir ilavesi ile birlikte Zn, Ag ve Pb liç verimleri artmıştır. Liç kalıntısının mikroskobik analizinde (Şekil 77), büyük oranda pirit, kurşun, kalay ve silika tespit edilmiştir. Artıkta yüksek oranda çözünen Cu ve Ni gibi metallerin izine rastlanmamıştır.



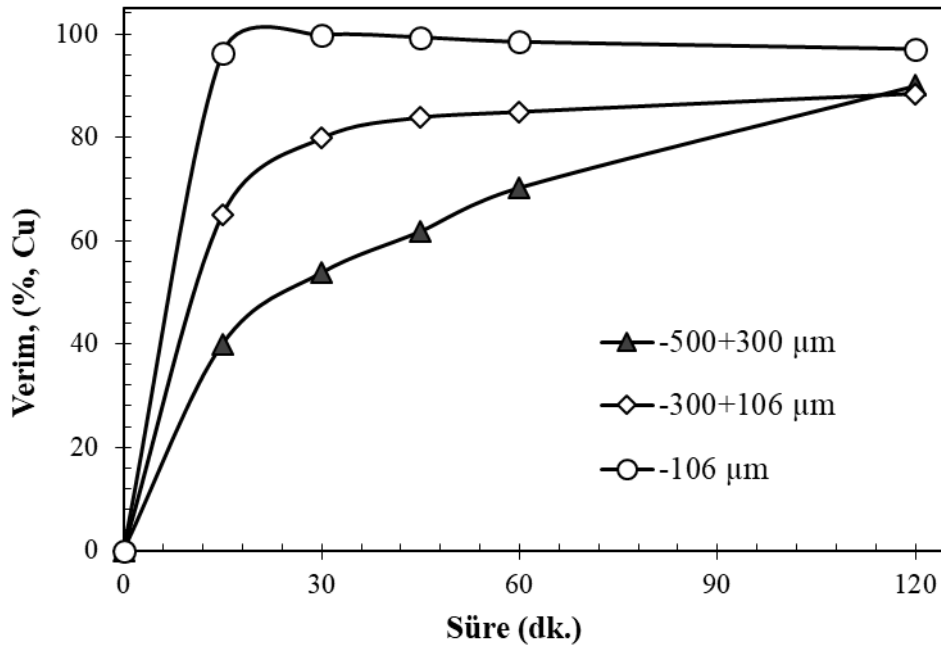
Şekil 76. Ferrik konsantrasyonun bakır liç kazanımına (a) ve diğer metallerin çözünmesi (b) etkisi ($[H_2SO_4]$: 0,5 M, PK:ABİDK oran: 10:1, $[O_2]$: 0,2 L/dk., 600 dev/dk. ve 80 °C)



Şekil 77. Fe^{3+} ortamında yapılan testlerde elde edilen liç kalıntısının mikroskopik görüntüleri ($[\text{H}_2\text{SO}_4]$: 0,5 M, PK:ABildK oran: 10:1, 10 g/L Fe^{3+} , $[\text{O}_2]$: 0,2 L/dk., 600 dev/dk. ve 80 °C)

3.2.2.7. ABildK Tane Boyutunun Etkisi

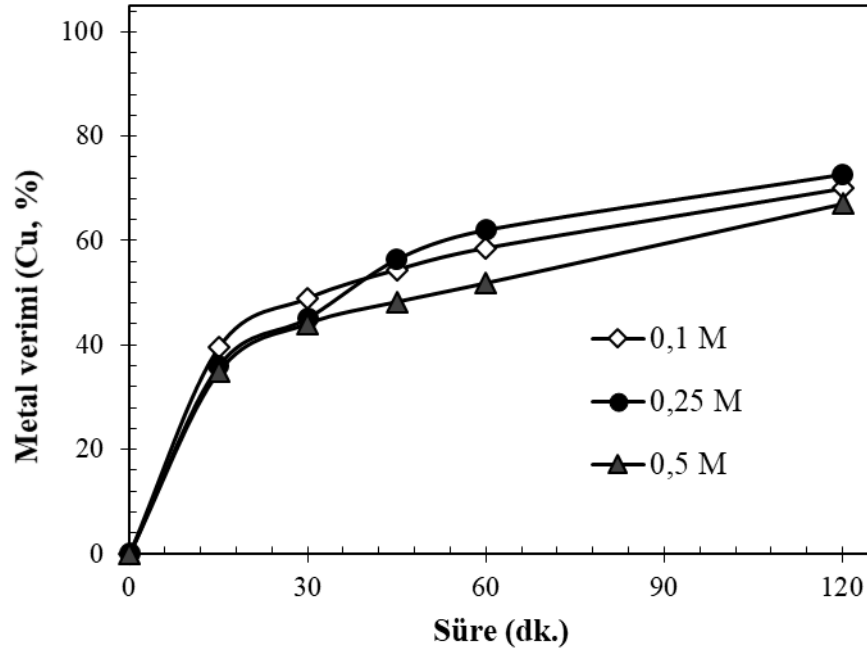
ABildK'den bakırın liçinde tane boyutunu etkisi farklı tane boyutunda atık (-500+300 μm , -300+106 μm ve -106 μm) kullanılarak 10:1 PK:ABildK oranında, 80 °C'de ve 120 dakikada gerçekleştirilmiştir (Şekil 78). Şekil 78'de gösterildiği gibi, bakır liç kinetiği ve verimi tane boyutunun küçülmesiyle artmaktadır. Daha ince boyuttaki ABildK'nin (-106 μm) 30 dakikadan daha kısa bir sürede çözünmesiyle maksimum Cu kazanımı (%99,8) kaydedilirken, ince tane boyuttan iri boyutlara bakır verimi ortalama olarak 2 kat azalmıştır. Bu aralıktan (0-30 dakika) sonra, bakır çözünme kinetiği ve verimi azalan tane boyutuna bağlı olarak ortalama olarak 1 ila 1,3 kat artmıştır. Liç süresi sonunda, iri taneler (-500+300 μm) ile ince taneler (-300+106 μm ve -106 μm) arasında bakır veriminde %10'luk bir fark tespit edilmiştir. Benzer şekilde, Saheli vd. (2016), düşük kalkopirit tane boyutunun (53-74; 38-53 ve 0-38 μm) pirit varlığında ($\text{Py/Cp}=4$) bakır verimine etkisini araştırmıştır. Liç süresi sonunda (24 saat, 50 °C), bakır verimi iri boyuttan (-74+53 μm) inci tanelerine (-38 μm) %25'ten %40'a yükselmiştir.



Şekil 78. ABİDK tane boyutunun bakır liç kazanıma etkisi ($[H_2SO_4]$:0,5 M, PK:ABİDK 10:1, 600 dev/dk. $[O_2]$: 0,2 L/dk. ve 80 °C)

3.2.2.8. Sülfürik Asit Konsantrasyonunun Etkisi

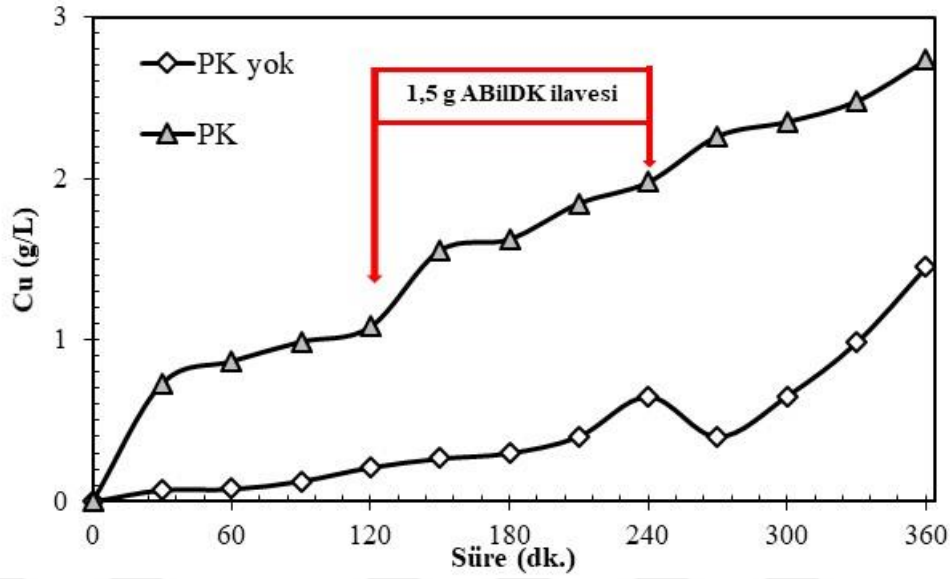
Genel olarak asit konsantrasyonu, çözünme kinetiği ve metal verimi dahil olmak üzere liç proseslerinde önemli bir parametredir (Sönmez vd., 2020). Asit konsantrasyonu arttıkça liç verimliliğinin de artma eğiliminde olduğu bildirilmiştir (Baş vd., 2013). Bu kapsamda, üç farklı sülfürik asit başlangıç konsantrasyonunun (0,1, 0,25 ve 0,5 M) ABİDK'den bakırın çözünmesinde etkisini araştırmak için testler yapılmıştır. Şekil 79'da görüldüğü gibi, başlangıç sülfürik asit konsantrasyonunun bakır liçine önemli bir etkisi yoktur. Kalkopiritin pirit varlığındaki galvanik liçinde de benzer sonuçlar bildirilmiş olup, başlangıç asit konsantrasyonundaki değişimin bakır kazanımı üzerinde etkisinin sınırlı olduğu bulunmuştur (Koleini vd., 2011). Chehrehgani vd. (2020) kalkopiritin pirit ve gümüş varlığında çözünmesinde, başlangıç asit konsantrasyonu (10, 15, 20 ve 30 g/L) arttıkça bakır kazanımında hafif bir düşüş gözlemlemiştir. Dioxin vd. (2008) sadece stokiometrik miktarda asit gerektiğini göstermiştir.



Şekil 79. Bakır liç verimi asit başlangıç konsantrasyonu etkisi (PK:ABİLDK oran: 10:1, [O₂]: 0,2 L/dk., 600 dev/dk., 80 °C)

3.2.2.9. Galvanik Liç İşleminde PK'nin Yeniden Kullanılması

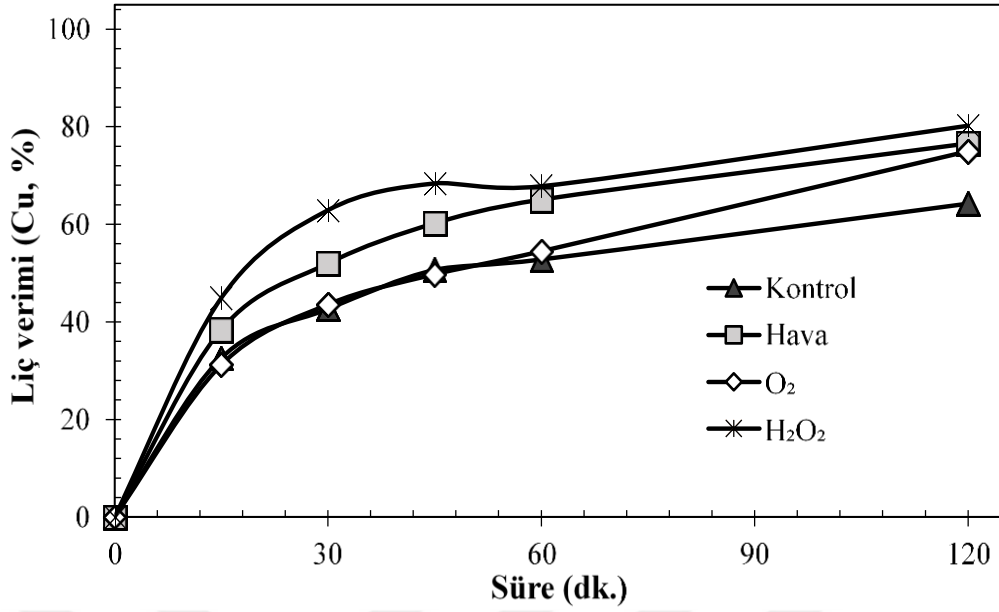
ABİLDK'nin galvanik liçinde PK'nin yeniden kullanımı %1 a/h ABİLDK'de, 0,5 M H₂SO₄, 80 °C ve 0,2 L/dk. O₂ deneysel koşullarında incelenmiştir. Şekil 80'den görülebileceği gibi, yeniden kullanıldığında ATVDK için gözlemlendiği gibi PK'nin galvanik liç etkisinin azaldığı görülmektedir. Buna göre PK varlığında Cu verimi ilk liç işleminde 3 kat artmışken, PK yeniden kullanıldığında liç verimi ikinci ve üçüncü kullanımda sırasıyla 1,4 ve 1,2 kat artmıştır.



Şekil 80. PK'nin galvanik liç işleminde yeniden kullanımının bakır çözünmesine etkisi (%1 ABİDK, 0,2 L/dk.O₂, 600 dev/dk. 80 °C)

3.2.2.10. Oksijen, Hava ve Hidrojen Peroksitin Galvanik Liç İşlemine Etkisi

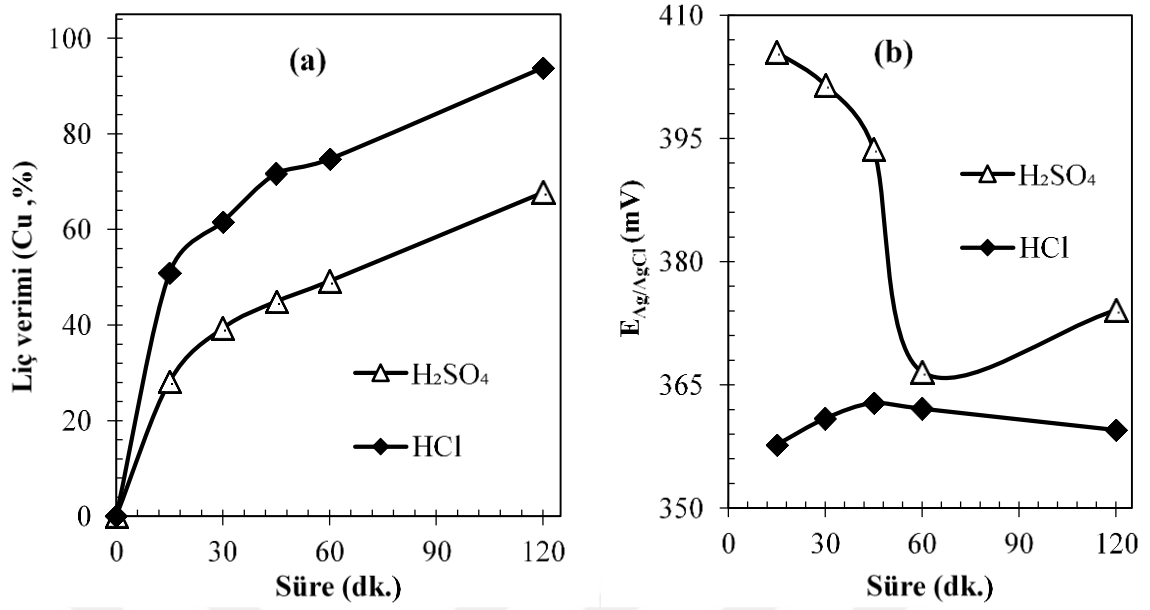
E-atıklardan bakır gibi metallerin çözünmesinde oksitleyici bir liç işlemi, dolayısıyla da oksitleyici ilavesi gerekir (Deveci vd., 2010; Zhang ve Xu, 2016; Yazıcı vd., 2103; Yazıcı vd., 2014). Bu deneylerde, farklı oksitleyicilerin (Hava, O₂ ve H₂O₂) ABİDK'den bakırın galvanik liçine etkisi araştırılmıştır. Şekil 81, oksitleyici ilavesinin bakır liç kinetiği ve verimini olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. Hidrojen peroksit, yüksek indirgenme potansiyeline sahip olduğu için (+1,78 V) diğer oksitleyicilere (Hava, O₂) göre (+1,23 V), bakırın liçinde daha etkili olmuştur. İlk 45 dakikalık liç süresinde, hava ve H₂O₂ varlığında, oksitleyici ilave edilmeyen kontrol testine kıyasla liç verimlerinde %5-20'luk bir artış gözlenmiştir. Bu liç süresinden sonra, H₂O₂ ilavesinin olumlu etkisi azalmıştır. Bu azalma yüksek sıcaklarda (80 °C) peroksitin hızlı bir şekilde bozunmasına bağlanabilir (Yazıcı ve Deveci, 2010; Hao vd., 2022). Hava ve oksijen ortamında nihai bakır verimi açısından yakın sonuçlar elde edilmiştir. Liç işlemi sonunda oksitleyici ilave edilen testlerde bakırın %74-80'i çözülmüştür. En yüksek bakır liç verimine ulaşılan hidrojen peroksit testlerinde redoks potansiyeli 403 mV seviyelerinde kalmıştır. Diğer oksitleyicilerin varlığında ise daha düşük seviyelerde redoks potansiyelleri kaydedilmiştir.



Şekil 81. Hava, oksijen ve hidrojen peroksitin bakır liç verimine etkisi ($[H_2SO_4]$: 0,5 M, %1 a/h ABİLDK, Hava/ $[O_2]$: 0,2 L/dk., 80 °C, $[H_2O_2]$: 0,4 M, 600 dev/dk.)

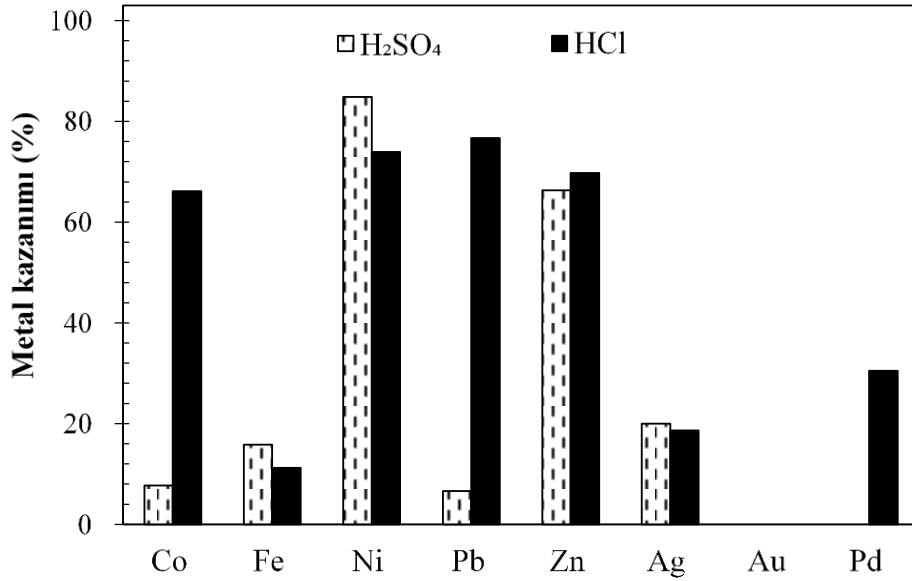
3.2.2.11. Asit Türünün (H_2SO_4 -HCl) Galvanik Liçi Etkisi

ABİLDK'nin farklı sistemlerdeki galvanik liçinde (HCl, H_2SO_4), bakır liç verimleri Şekil 82a'da gösterilmiştir. H_2SO_4 ortamında çözünme HCl ortamına (357-405 mV) göre daha yüksek potansiyeller (419-439 mV) kaydedilmesine rağmen (Şekil 82b), H_2SO_4 'de daha düşük bakır liç kinetiği ve verimi gözlenmiştir. HCl ortamında bakır liç kinetiği 1,6 kat daha hızlı ve verimi %24 daha yüksektir.



Şekil 82. Asit tipinin bakır liç verimine ve redoks potansiyeline etkisi ([H₂SO₄/HCl]: 0,5 M, PK:ABİDK oranı: 10:1, [O₂]: 0,2 L/dk., 600 dev/dk. ve 80 °C)

Liç işlemi sonunda HCl ve H₂SO₄ çözeltilerinde bakır dışındaki diğer metallerin (Co, Zn, Pb, Ni, Fe) çözünmesi incelenmiştir (Şekil 83). Bazı metallerin (Co, Pb ve Pd) HCl'de daha yüksek oranda çözündüğü gözlemlenmiştir. H₂SO₄ ortamında HCl kıyasla daha yüksek bir demir çözünmesi (%15) gözlemlenmiştir.



Şekil 83. Asit tipi diğer metaller liç verim etkisi ([HCl/H₂SO₄]: 0,5 M, PK:ABİDK oran: 10:1, [O₂]: 0,2 L/dk., 600 dev/dk. ve 80 °C)

3.3. Elektrokimyasal Testlerin Bulguları

Liç işlemi esnasında bir mineralin çözünme davranışı hakkında daha detaylı bilgiye sahip olmak amacıyla elektrokimyasal metotların kullanımı tercih edilen yöntemlerdendir. Bu tez çalışması kapsamında, liç işleminde elde edilen mevcut verilere ek olarak çözünme mekanizması ve galvanik etkileşim hakkında detaylı bilgi edinmek amacıyla çeşitli elektrokimyasal test metotları uygulanmıştır. Elektrokimyasal testlerin amacı, bir mineralin/metalin (Cu) çözelti içindeki davranışını (aktif veya pasif) ve bir elektrolit içinde temas halindeki bakır ve pirit (Py) arasındaki çözünme davranışını ayrıntılı olarak incelemektir. E-atık ve PK liç testlerinde elde edilen liç verileri, elektrokimyasal testlerde elde edilen akım-potansiyel grafikleri ve korozyon hızı verileri ile hedeflenmiştir.

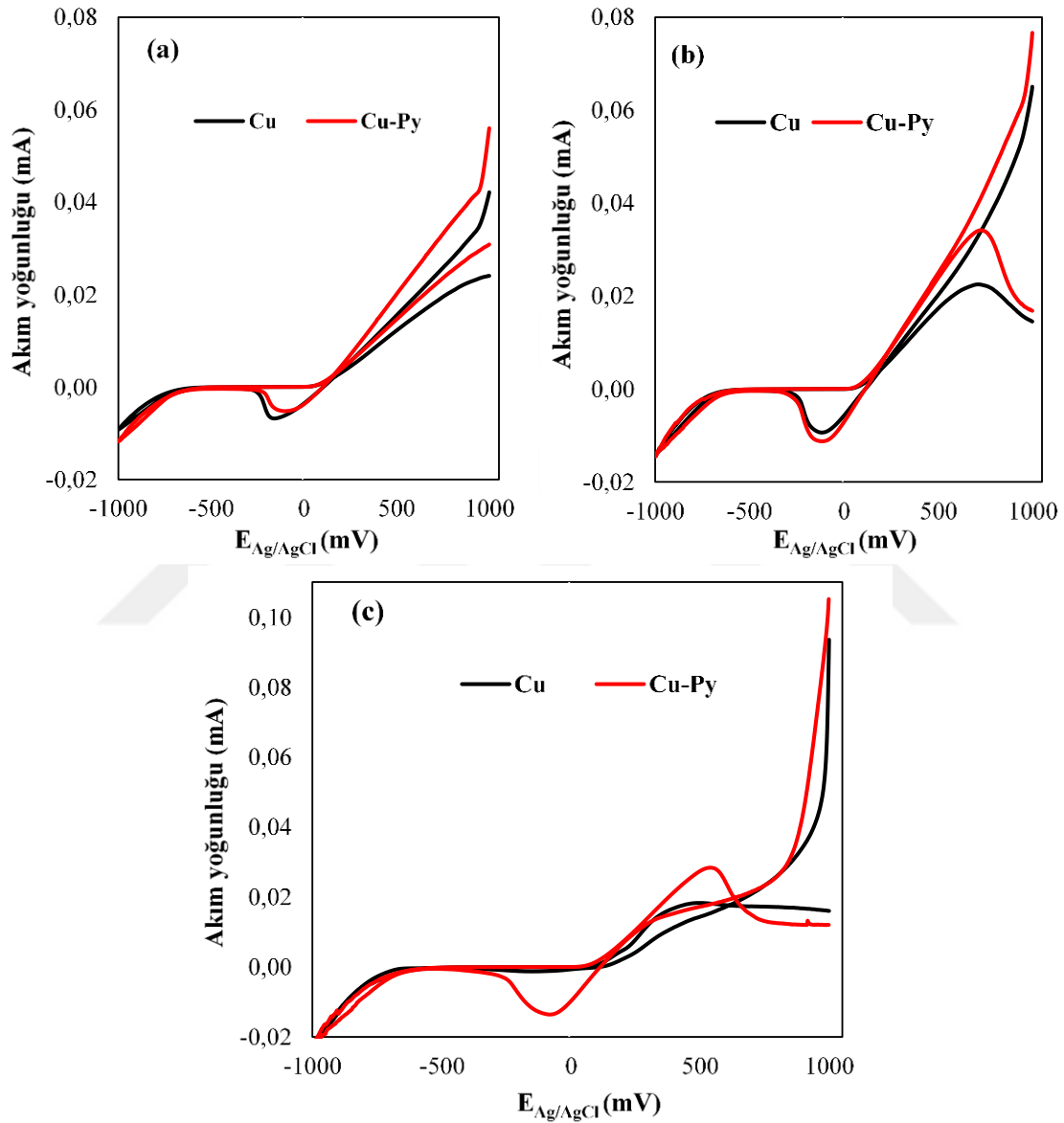
3.3.1. Voltametri Testleri (CV ve LP)

E-atıklardan metallerin galvanik liç mekanizmasını elektrokimyasal olarak anlamak için saf Cu ve Py elektrotları kullanılarak dönüşümlü voltametri ve potansiyodiamik polarizasyon ön testleri yapılmıştır. Bu testlerde, bakırın Py varlığında üç farklı başlangıç asit konsantrasyonunda (0,1, 0,25 ve 0,5 M) ve 10 ila 50 mV/s tarama hızı aralığında çözünmesi etkisi incelenmiştir.

3.3.1.1. Döngüsel Voltametri Ön Testleri (CV)

Bu deneysel kısımda, bakır “Cu” elektrotun asit ortamında çözünmesi esnasındaki oksidasyon-indirgenme piklerini belirlemek ve akım-potansiyel değerlerindeki değişimi daha hızlı bir şekilde kabaca gözlemlemek amacıyla dönüşümlü voltametri (CV) metodu kullanılmıştır. Bu testlerde çalışma elektrodu olarak saf bakır “Cu”, karşı elektrot olarak saf pirit (Py) veya platin (Pt) ve referans elektrodu olarakta gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) kullanılmıştır. Pirit varlığında (Cu-Py) ve yokluğunda (Cu-Pt), bakırın çözünmesine çalışma parametrelerinin (0,1-0,5 M sülfürik asit konsantrasyonu [H₂SO₄] ve tarama hızı 10-50 mV/s) etkisi durgun çözelti ortamında incelenmiş ve sonuçlar Şekil 84 ve Şekil 85'te verilmiştir. Şekil 84'a da görüldüğü gibi, test edilen en düşük asit konsantrasyonunda (0,1 M) Py'nin bakırın çözünmesine galvanik bakış açısından büyük bir etkisi gözlenmemiş, pirit elektrotunun kullanıldığı testlerde pirit elektrotu olmayan teste (Cu) kıyasla akım, az da olsa (0,01 mA) bir artış göstermiştir ve katodik bölgede -130 mV değerinde bir indirgenme tepe

gözlenmiştir. Yüksek sülfürik asit konsantrasyonlarında (0,25-0,5 M) bakırın çözünmesinde Py varlığında katodik bölgedeki indirgenme tepelerinde orantılı bir artış gözlemlendiği görülebilmektedir (Şekil 84b ve c). Bu ön test sonuçları, farklı asit konsantrasyonlarında pirit varlığının bakırın çözünmesini doğrudan etkileyebileceğini göstermiştir.

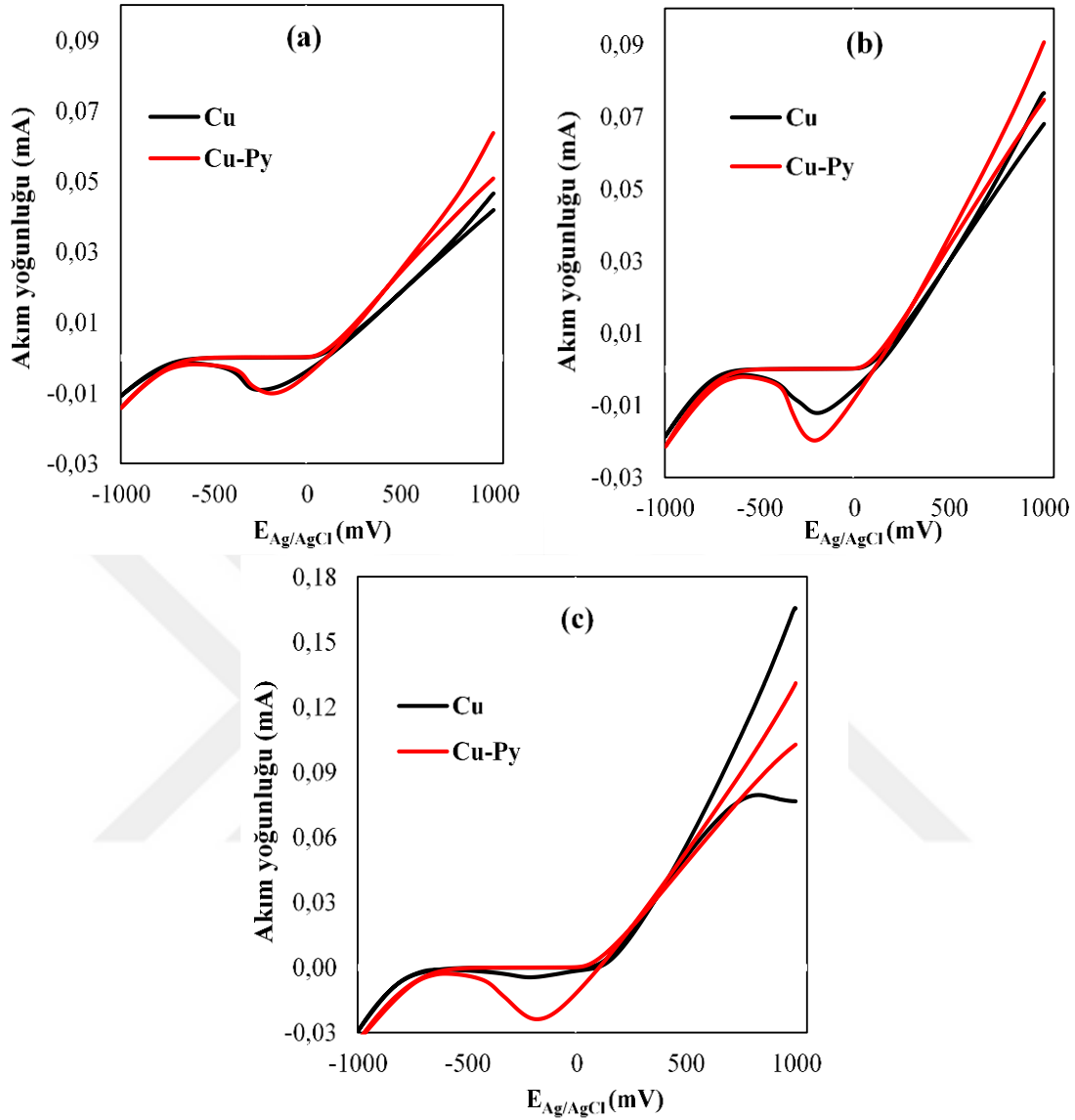


Şekil 84. Düşük tarama hızında (10 mV/s) farklı asit konsantrasyonlarında Py varlığında ve yokluğunda döngüsel voltameteri sonuçları a) $[H_2SO_4]: 0,1$ M; b) $[H_2SO_4]: 0,25$ M; c) $[H_2SO_4]: 0,5$ M)

Benzer şekilde, yüksek tarama hızında (50 mV/s) ve farklı asit konsantrasyonlarında bakırın elektrokimyasal davranışına Py'nin galvanik etkisi Şekil 85'te sunulmuştur. Genel

olarak asit konsantrasyonundaki değişimin, pirit varlığında bakırın oksidasyonunu olumlu yönde etkilediği gözlenmiştir. Şekil 85a'dan, en düşük asit konsantrasyonunda hem indirgeme tepe yoğunluğunda hem de akımda artış görölmüştür. Özetle, anodik bölgede çözünme gerçekleşirken, katodik bölgede bir adet indirgeme piki görölmektedir. Bu tepe (-149 mV) muhtemelen bakırın indirgenmesiyle $\text{Cu(II)} + e^- \rightarrow \text{Cu(I)}$ (Giacomelli vd., 2004) açıklanabilir. Asit konsantrasyonunun 0,25 ila 0,5 M arasında değiştirilmesiyle, Py varlığında anodik bölgede bakır çözünmesi üzerinde önemli bir etki gözlenmemiştir. Şekil 85b ve 85c'de gösterildiği gibi, Py varlığında asit konsantrasyonu artırıldığında (0,1 M'dan 0,25 M'a veya 0,5 M'a) indirgeme potansiyeli artmış ve akım yoğunluğundaki -0,01 ila -0,02 mA'lık bir değişikliğe karşılık gelen -157,9'dan -183 mV negatif değerlerine çıkmıştır.



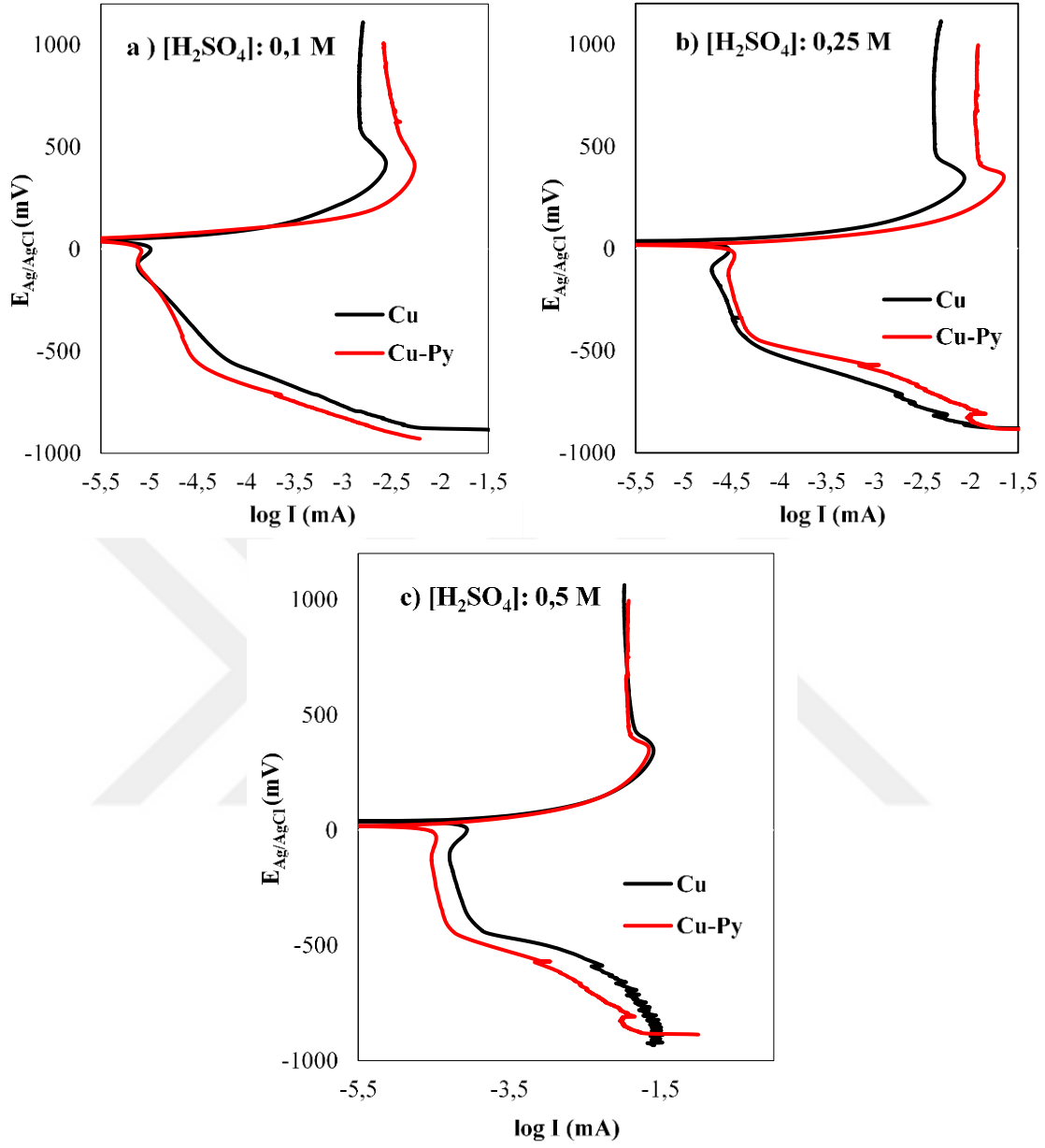


Şekil 85. Yüksek tarama hızında (50 mV/s) farklı asit konsantrasyonlarında Py varlığında ve yokluğunda döngüsel voltameteri sonuçları (Tarama hızı: 50 mV/s; a) [H₂SO₄]: 0,1 M; b) [H₂SO₄]: 0,25 M; c) [H₂SO₄]: 0,5 M)

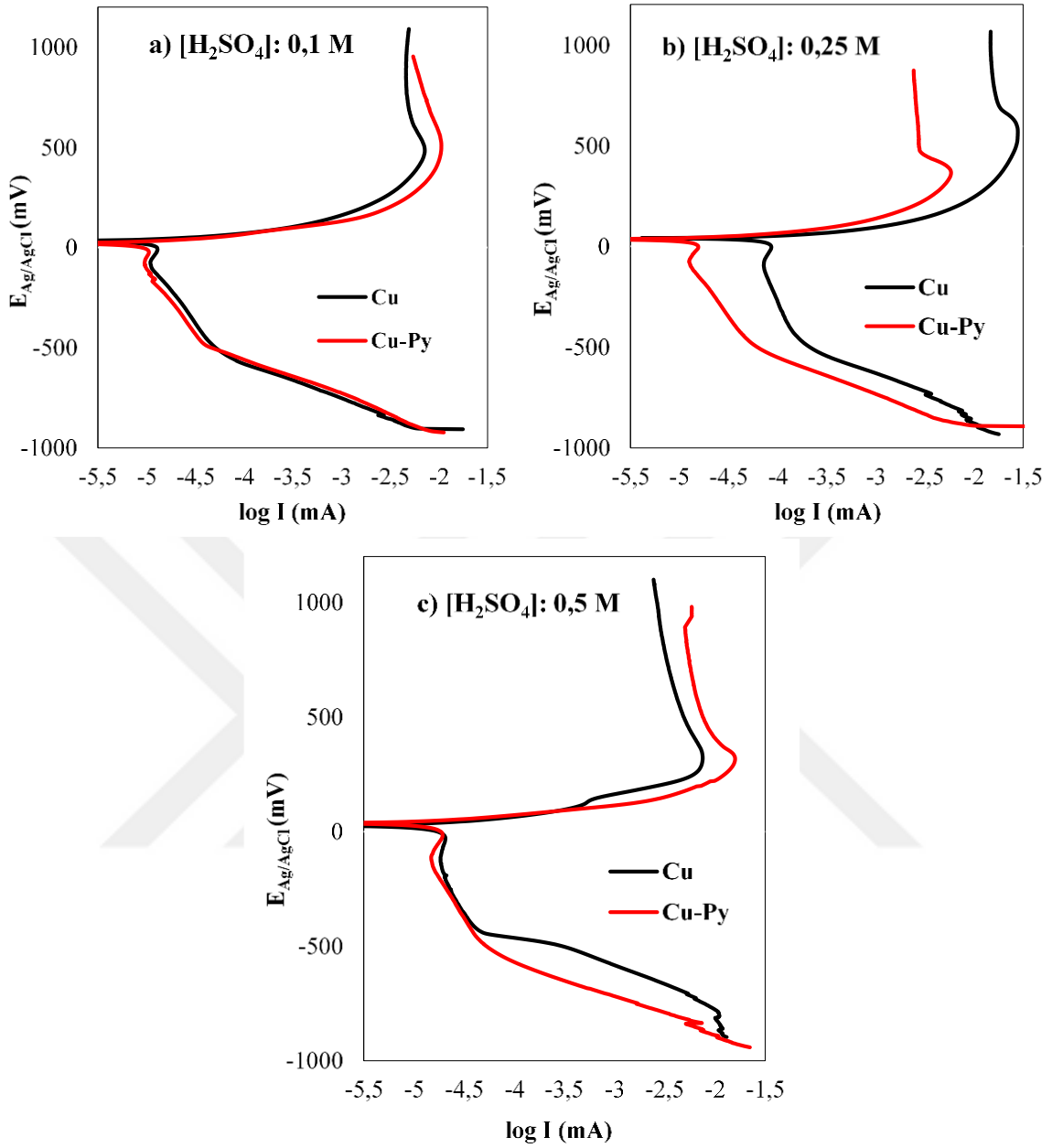
3.3.1.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Ön-Testleri

Potansiyodinamik polarizasyon testlerinin temel amacı, bir metalin bir çözelti içinde çözünmesi sırasında oluşan korozyon etkisini akım-potansiyel eğrileri yardımıyla daha yavaş ve kapsamlı şekilde incelemektir. Polarizasyon deneyleri dönüşümlü voltametri testlerinde uygulanan koşullarda test edilmiştir. Bakır çözünmelerinde (çalışma elektrotu) başlangıç asit konsantrasyonunun (0,1-0,5 M) ve Py/Pt (karşı elektrot) varlığının etkisini

araştırmak için 0,5-1 mV/s tarama hızı aralığında potansiyodinamik polarizasyon testleri yapılmıştır. Şekil 86'da, düşük tarama hızında (0,5 mV/s) ve en düşük 0,1 M sülfürik asit konsantrasyonunda pirit varlığında akım yoğunluğu 2,63 μA 'dan 5,49 μA 'ya önemli ölçüde artmıştır. Benzer şekilde, 0,25 M asit konsantrasyonunda da akım yoğunluğu pirit varlığında artış göstermiştir. Ayrıca, asit konsantrasyonu 0,1 M'dan 0,25 M'a arttığında, akım yoğunluğu (8,18 μA 'dan 20,5 μA 'ya) 3,73 kat artış göstermiştir. Akım yoğunluğundaki bu artış, bakır çözünmesinin de beraberinde arttığını/hızlandığını göstermektedir (Şekil 86a ve b). Artan asit konsantrasyonu ile oksidasyon piklerinin oluşumunun daha belirgin hale geldiği görülebilir. Oksidasyon pik oluşumu, asit konsantrasyonun artması ile daha belirgin olmaktadır. Yaklaşık 350 mV'ta gözlemlenen oksidasyon piki, elektrot yüzeyinde bakırın oksidasyonu ($\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$) ile açıklanabilir. En yüksek asit konsantrasyonunda pirit varlığının akım yoğunluğu üzerine belirgin bir etkisi gözlenmemiştir (Şekil 86c). Şekil 87'de gösterildiği gibi, tarama hızı 0,5 mV/s'den 1 mV/s'ye yüksekliğinde pirit varlığında akım yoğunluğu artmıştır; dolayısıyla çözünme hızının arttığına işaret etmektedir. Genel olarak en düşük asit konsantrasyonu ve düşük tarama hızında (0,5 mV/s) çözünme akım değeri 3,16 μA iken, yüksek tarama hızında 10 μA olarak gözlenmiştir. Asit konsantrasyonuna bağlı olarak yüksek tarama hızında (1 mV/s) pirit-bakır elektrotları arasındaki galvanik etkileşimin bakır çözünmesi üzerine olumlu etkisi gözlenmiştir. Literatürde; pirit-kalkopirit, pirit-bornit ve pirit-enarjit arasındaki galvanik etkileşimleri anlamak için açık devre potansiyeli (OCP) ve diğer elektrokimyasal testler (CV, EIS) yapılmış ve araştırma sonuçların çoğunun pirit ve diğer mineral temas halindeyken çözelti ortam potansiyelinin daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Liu vd., 2017; Hong vd., 2018; Wang vd., 2018; Tanne ve Schippers, 2021). Nicol (2022), 30 °C'de asit sülfat ve klorür ortamlarında kalkopiritin çözünmesi üzerinde Py/Cp arasındaki galvanik etkinin elektrokimyasal olarak incelendiği bir çalışmada, pirit ile galvanik temasın 0,025 M Fe^{3+} varlığında sülfat ve klorür çözeltilerinde çözünme hızını biraz etkilediğini, diğer taraftan ise ortam potansiyelinin kalkopiritin çözünmesini önemli ölçüde etkilediğini bildirmiştir.



Şekil 86. Düşük tarama hızında (0,5 mV/s) farklı asit konsantrasyonlarında bakır çözünmesinde Py galvanik etkisini gösteren potansiyodinamik polarizasyon testleri



Şekil 87. Yüksek tarama hızında (1 mV/s) farklı asit konsantrasyonlarında bakır çözünmesinde Py galvanik etkisini gösteren potansiyodinamik polarizasyon testleri

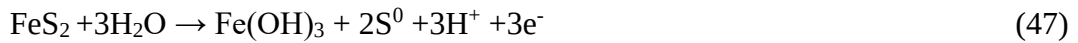
3.3.2. Karışık Elektrot Testleri

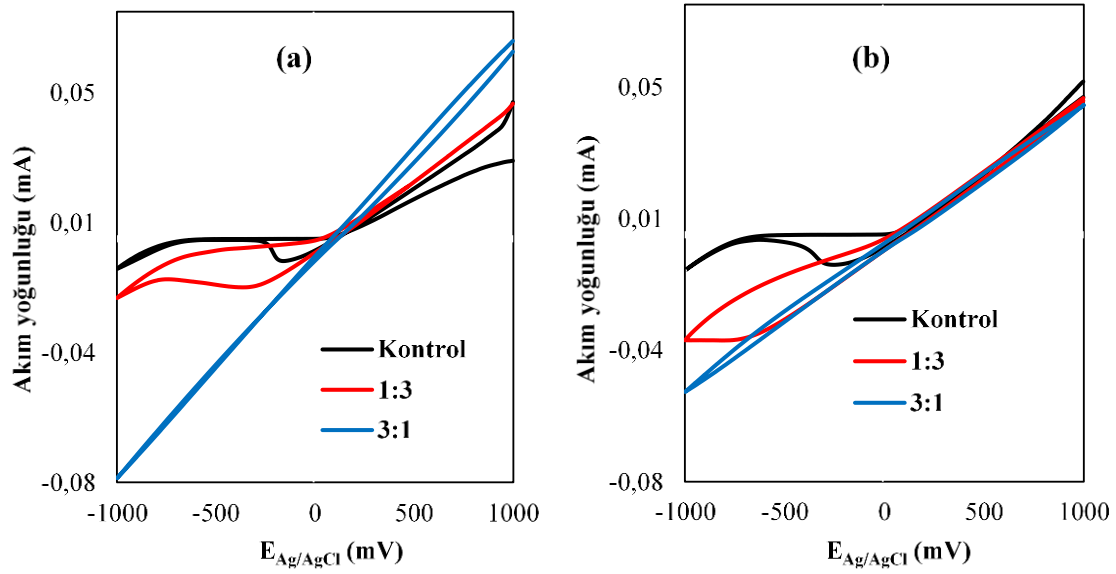
Ön testlerde elde edilen sonuçlar incelendiğinde, pirit varlığında bakırın galvanik çözünmesi sırasında akım-potansiyel eğrilerinde belirlenen redoks piklerinin yoğunluğunun artması ve/veya azalmasıyla karakterize edilen bir galvanik etkinin meydana geldiği gözlenmiştir. Bu etkiyi daha detaylı anlayabilmek amacıyla, bakır çözünmesinde piritin

galvanik etkisi, farklı asit konsantrasyonlarında ve tarama hızlarında üç farklı elektrot tasarımı (saf Cu-Kontrol, Py:Cu 1:3 ve 3:1) ile sistematik olarak incelenmiştir.

3.3.2.1. Voltametri Testleri (CV ve LP)

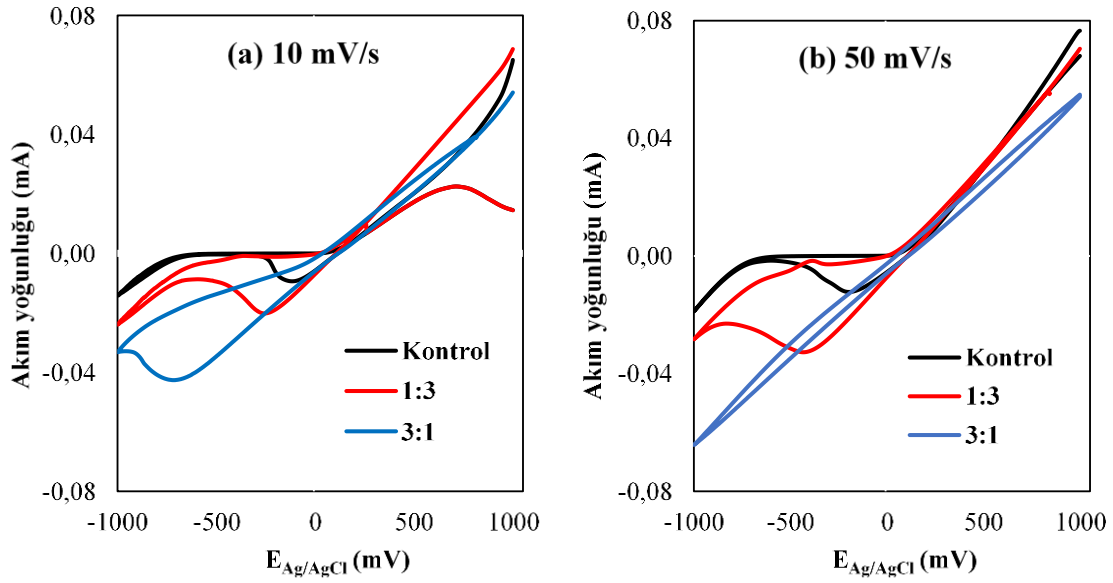
Piritin bakırın galvanik çözünmesi üzerine etkisini endüstriyel liç koşullarına daha yakın bir ortamda gerçekleştirebilmek adına dönüşümlü voltametri (CV) ve doğrusal kutuplanma (LP) testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testlerde, çalışma elektrotu karışık “Cu-Py”, karşı elektrot “Pt” ve referans elektrodu Ag/AgCl'dür. Pirit ilavesinin etkisi farklı karışık elektrot tasarımlarıyla (Py:Cu 3:1 veya 1:3) test edilmiştir. Karışık elektrot sisteminde bakır çözünme davranışı 10-50 mV/s tarama hızında ve 0,1 M sülfürik asit çözeltisinde araştırılmıştır (Şekil 88). Pirit ilavesinin etkisi iki farklı elektrot tasarımında (Py:Cu 3:1 ve 1:3) 10 mV/s tarama hızında test edildiğinde (Şekil 88a), pirit ilavesinin akım yoğunluğunu artırıcı bir etkisi gözlenmiş ve indirgenme potansiyeli daha negatif değerlere ulaşmıştır. Şekil 88a, Py yokluğunda çalışma elektrotu olarak sadece Cu elektrotu kullanıldığında; -147 mV'ta bir indirgenme piki gözlenmiştir. Pirit varlığında ise Py:Cu 3:1 elektrotu kullanıldığında -312 mV potansiyel değerinde bir indirgenme piki gözlenmiştir. Öte yandan, yüksek tarama hızında (50 mV/s) (Şekil 88b), kontrol testinde (Cu) katodik tepe -262 mV potansiyel değerinde gözlenirken, Py:Cu 3:1 tasarım elektrotu kullanıldığında indirgenme potansiyeli daha negatif değere (-681 mV) ulaşmıştır. Bulunan katodik pikler (-312 mV) ve (-681 mV) aşağıdaki denklemlerde (45-46) gösterildiği gibi sırasıyla bakır ve piritin indirgenmesine karşılık gelmektedir (Bevilaqua vd., 2009; Zheng vd., 2017).





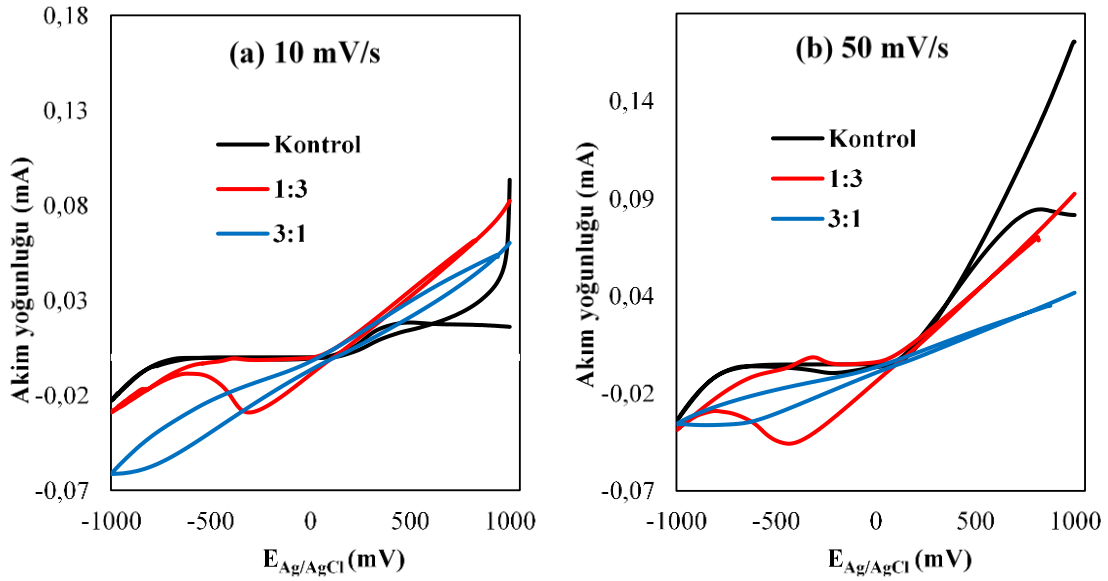
Şekil 88. Pirit dozajının etkisini gösteren voltametri testleri sonuçları a) 0,1 M H₂SO₄, Py:Cu 0:1, 10 mV/s tarma hızı b) 0,1 M H₂SO₄, Py:Cu 0:1, 50 mV/s tarma hızı

Şekil 89'da 0,25 M sülfürik asit çözeltisinde pirit elektrotu varlığında ve yokluğunda bakır elektrotu elektrokimyasal davranışı üzerinde tarama hızının etkisi gösterilmiş ve test edilen iki farklı pirit dozajında (Py:Cu 3:1 ve 1:3) bakırın galvanik çözünme davranışını etkilediği görülmektedir. Her iki tarama hızında (10 mV/s ve 50 mV/s), elektrot tasarımında kullanılan pirit oranı arttıkça katodik bölgede görülen indirgenme piki şiddeti daha da belirginleşmektedir. Tarama hızı 10 mV/s olarak ayarlandığında (Şekil 89a), indirgenme piki pirit kullanılmayan testte -149 mV değerinde tespit edilirken, Py:Cu 1:3 olduğunda -252 mV değerinde ve Py:Cu 3:1 olduğunda ise -708 mV potansiyel değerinde tespit edilmiştir. Katodik bölgede gözlemlenen pikler, denkleme (45) ve (46)'da gösterildiği bakır ve piritin indirgenmesiyle açıklanabilir (Zheng vd., 2017; Reyes-Valderrama, 2017). Anodik bölgede ise ortamdaki pirit varlığına bağlı olarak bir oksidasyon piki yaklaşık 748 mV potansiyel değerinde gözlenmiştir. Gözlemlenen bu anodik pik; (Tu vd., 2017; Lara vd., 2015) pirit oksidasyonu esnasında oluşan muhtemel Fe(OH)₃ ve elementel kükürt ile açıklanabilir (47). Tarama hızı 50 mV/s'ye yükseldiğinde (Şekil 89b), sadece Cu elektrotun kullanıldığı (Kontrol/pirit elektrotu kullanılmayan) ve Py:Cu 1:3 tasarım elektrotu testlerinde düşük tarama hızında elde edilen akım-potansiyel eğrisine benzer bir davranış gözlenmiştir. Ancak, Py:Cu 3:1 tasarım elektrotu varlığında, düşük tarama hızında belirgin şekilde gözlenen indirgenme piki yok olmuştur.



Şekil 89. Cu/Py dozajının tarama hızına göre bakır çözünmesi üzerindeki etkisi (0,25 M H_2SO_4 , Py:Cu 3:1/1:3)

Şekil 89'da uygulanan benzer çalışma koşulları ve kullanılan elektrotlar yüksek asit (0,5 M sülfürik asit) konsantrasyonunda test edilmiştir (Şekil 90). Düşük taramada hızında (10 mV/s), pirit ilavesinin (Py:Cu 1:3) akım yoğunluğunu artırdığı, ancak yüksek pirit ilavesi durumunda (Py:Cu 3:1) ise akım yoğunluğunu azalttığı gözlenmiştir (Şekil 90a). Öte yandan, yüksek asit konsantrasyonu ve yüksek tarama hızında, akım yoğunluğunun pirit ilavesine bağlı olarak doğru orantılı şekilde azaldığı gözlenmiştir. Anodik bölgede gözlenen ve A1 ile gösterilen pik ve katodik bölgede görülen ve -396 mV ile gösterilen pikler sırasıyla, pirit oksidasyonu sırasında ara yüzün aktivasyonu (Chen ve Yang, 2019) ve kükürtün indirgenmesine karşılık gelmektedir (47-48) (Zheng vd., 2017).



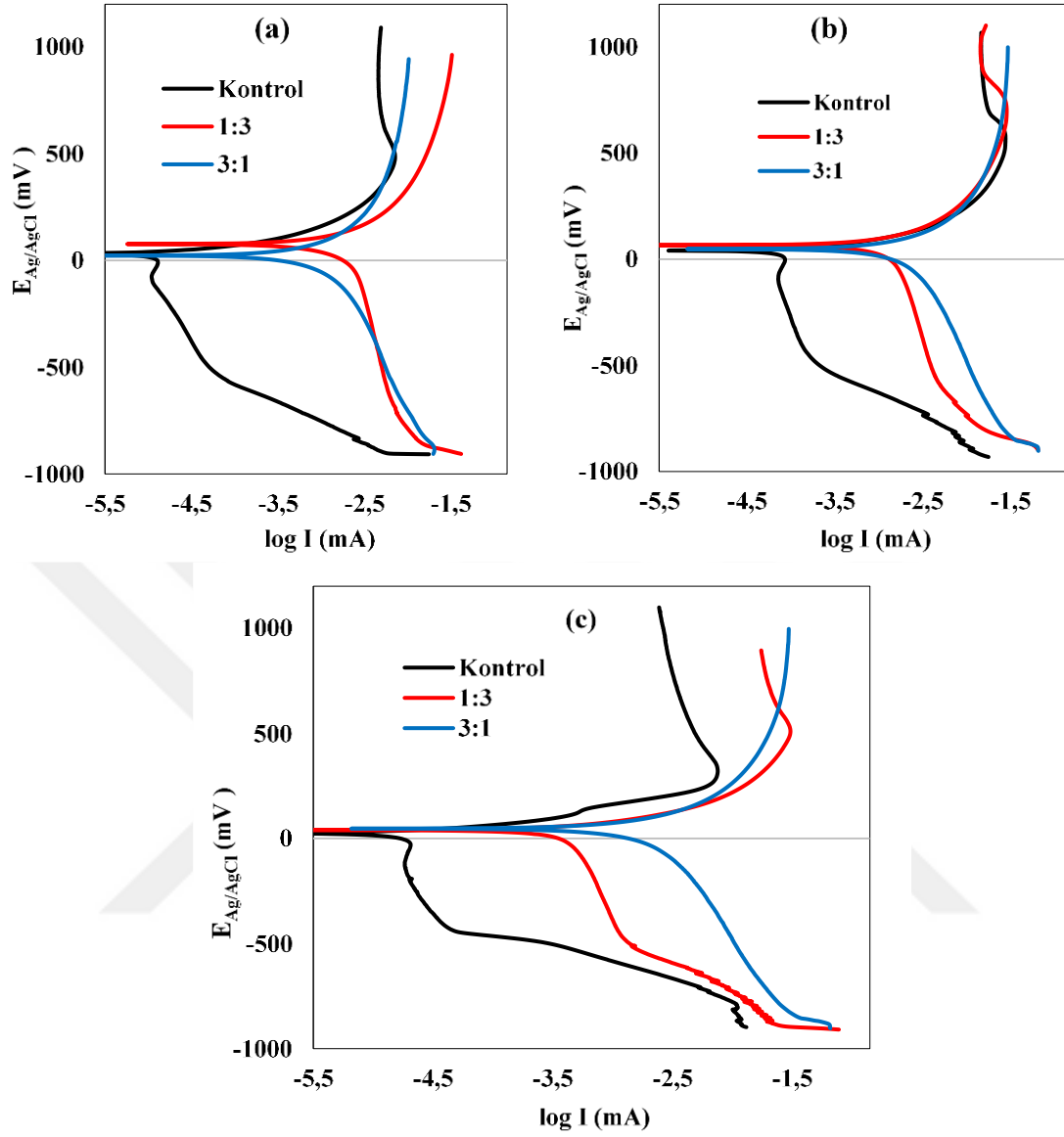
Şekil 90. 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı Py:Cu dozajlarında gerçekleştirilen voltametri test sonuçları (a) 10 mV/s ve b) 50 mV/s tarama hızında)

3.3.2.2. Potansiyodinamik Polarizasyon

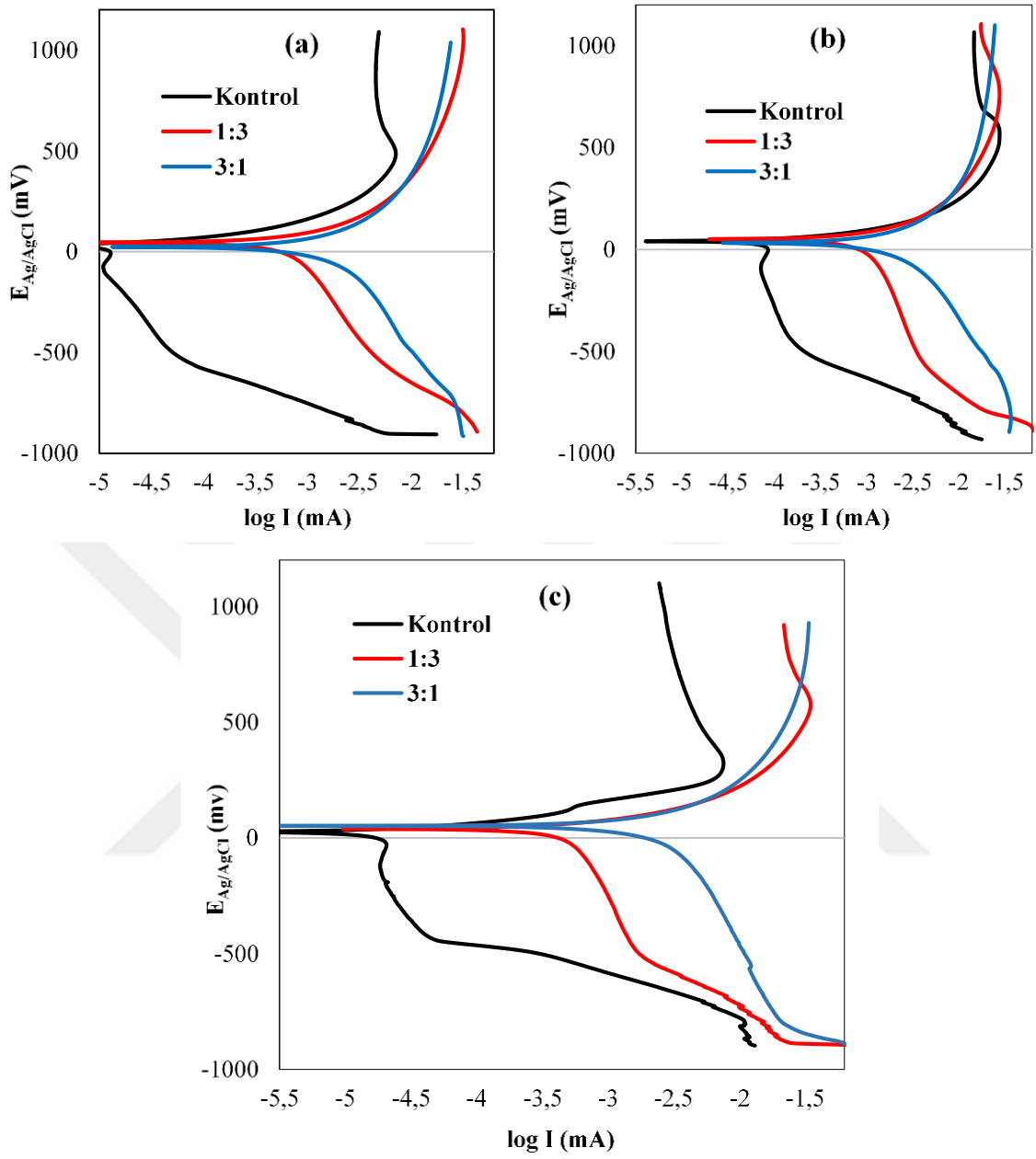
Asit konsantrasyonu bakır elektrotu çözünmesi esnasında pirit varlığının etkisini test etmek amacıyla potansiyodinamik polarizasyon testler gerçekleştirilmiştir (Şekil 91 ve Şekil 92). Bu testlerde tarama hızı 0,5 mV/s olacak şekilde sabit tutulmuştur.

Düşük derişimli (0,1 M) sülfürik asit çözeltisinde, düşük oranda pirit ilavesinin bakır elektrotu çözünmesine olumlu (6,78 μA 'dan 83,17 μA 'ya) bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Öte yandan, yüksek pirit ilavesi (Py:Cu 3:1), bakırın çözünmesine olumsuz bir etkisi gözlenmiştir. Asit konsantrasyonu 0,1 M'dan 0,25 M'a çıktığında, akım, diğer bir deyişle çözünme hızı 6,45 μA 'dan 24 μA 'ya bir artış göstermiştir. Ancak, pirit varlığının bakır çözünmesine olumlu bir etkisi görülmemiştir (Şekil 91b). Şekil 91a ve c'de görüldüğü gibi, düşük oranda pirit varlığı (Py:Cu 3:1) pozitif bir galvanik etkileşim yaratarak bakır çözünmesine olumlu bir etkisi gözlenmiştir. Bir diğer önemli gözlem ise, pirit oranı artışı (Py:Cu 3:1), nispeten olumsuz bir galvanik etki yaratmıştır (Şekil 91a ve c). Tarama hızının 1mV/s olarak ayarlandığı testlerde elde edilen akım-potansiyel eğrileri 0,5 mV/s tarama hızı testleriyle benzerlik göstermektedir (Şekil 92a, b ve c). Özetle, yüksek tarama hızında (1 mV/s), en düşük ve en yüksek asit konsantrasyon değerlerinde bakır çözünme hızına Py'nin (tasarım elektrot Py:Cu 3:1 ve 1:3) varlığının olumlu bir etkisi gözlenmiştir. Pirit varlığında ve yokluğunda bakırın çözünme hızını elektrokimyasal yöntemlerle yaklaşık olarak tahmin

etmek amacıyla Tafel eğrilerinden yararlanılmıştır. Şekil 91 ve Şekil 92, asit konsantrasyonu ve kullanılan tarama hızı ile kontrol testlerinin (Cu) E_{corr} (mV) ve i_{corr} (μ A) değerlerinin hesaplanması mümkün olmamış, ancak, grafiksel tahmin ile kullanılan elektrot başına akım yoğunlukları belirlenmiştir. Şekil 91'de, düşük tarama hızında (0,5 mV/s) 0, 1 ve 0,5 M asit konsantrasyonlarında, kontrol elektrot tasarım testlerinde (Cu) akım yoğunluğun 5-6,30 μ A iken, Py:Cu (1:3 ve 3:1) elektrot tasarımlarında akım yoğunluğun 13-14,5 μ A'ya yükselmiştir. Benzer şekilde (Şekil 92), yüksek tarama hızında (1 mV/s), 0,1 ve 0,5 sülfürik asit çözeltisinde Py yokluğunda 6-7 μ A akım yoğunluğu kaydedilirken, Py:Cu 1:3 elektrot için akım yoğunluğunda 1,5 -1,8 kat artış gözlenmiştir. Bu sonuçlar, yüksek miktarda pirit varlığında bakırın çözünme hızının önemli ölçüde hızlandığını göstermiştir. Benzer şekilde, Liu vd. (2018), pirit ve kalkopiritin galvanik korozyonunun incelenmesinde EIS ve potansiyometri elektrokimyasal testlerini gerçekleştirirken, galvanik korozyonun ve dolayısıyla kalkopiritin seçimli liçinin Py:Cp oranı ile arttığını göstermiştir.



Şekil 91. Düşük tarama hızında (0,5 mV/s) asit konsantrasyonuna bağlı olarak Cu/Py oranının etkisini gösteren potansiyodinamik polarizasyon eğrileri a) 0,1 M $[H_2SO_4]$, b) 0,25 M $[H_2SO_4]$, c) 0,5 M $[H_2SO_4]$



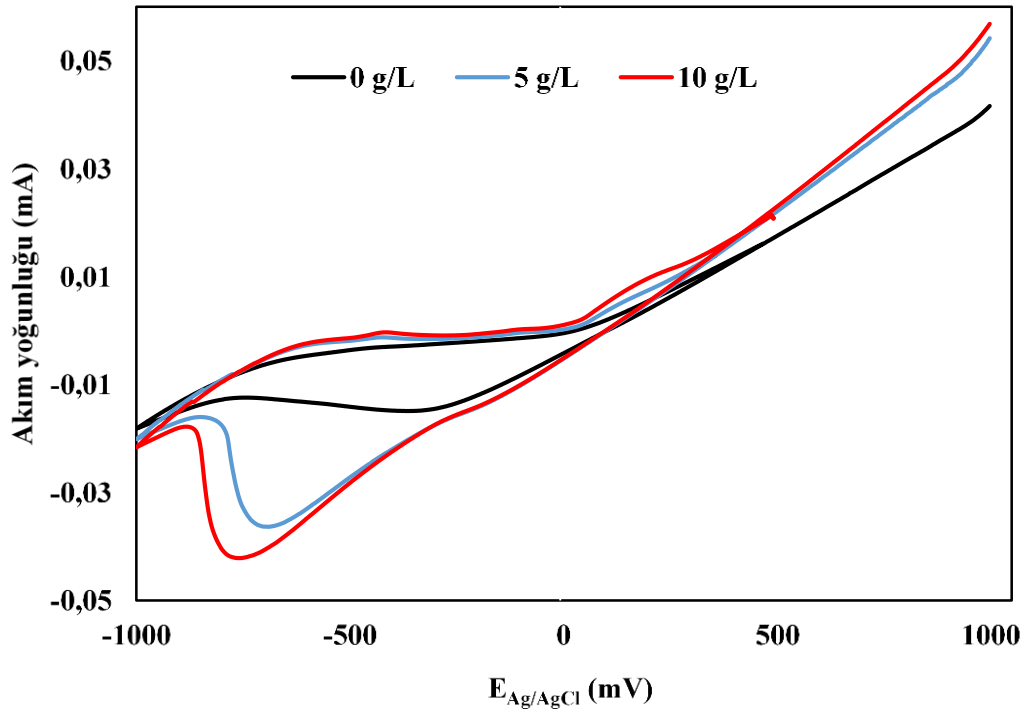
Şekil 92. Yüksek tarama hızında (1 mV/s) asit konsantrasyonuna bağlı olarak Cu/Py oranının etkisini gösteren potansiyodinamik polarizasyon eğrileri a) 0,1 M [H₂SO₄], b) 0,25 M [H₂SO₄], c) 0,5 M [H₂SO₄]

3.3.3. Klorür İlavesinin Etkisi

Klorür iyonu, iletkenliği artırıcı özelliğinden dolayı elektrokimyasal testlerde yaygın olarak kullanılır (Ćurković vd., 2004; Derbal, 2014). Bu kapsamda klorür ilavesinin etkisi döngüsel voltametri ve potansiyodinamik testleri ile incelenmiştir.

3.3.3.1. Döngüsel Voltametri Testleri

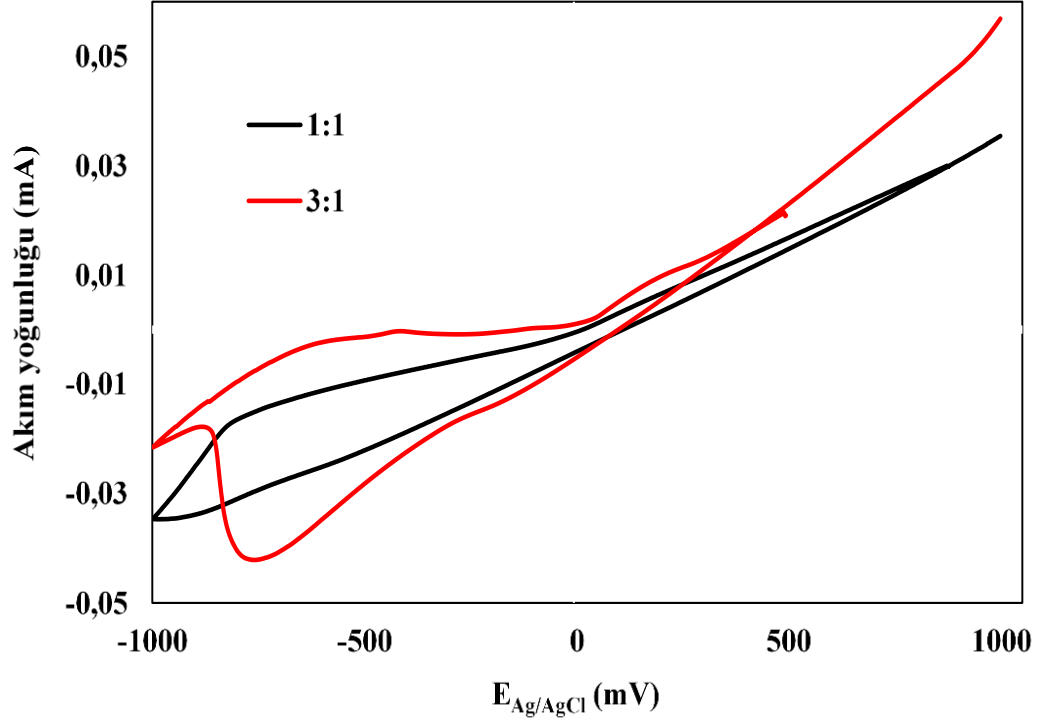
Bakır-pirit kombine elektrotun 0,1 M sülfürik asit çözeltisinde 1 mV/s tarama hızında elektrokimyasal çözünme davranışına klorür etkisi (5 g/L ve 10 g/L Cl^-) döngüsel voltametri yöntemiyle çalışılmıştır (Şekil 93). Çözeltiye 5 g/L klorür iyonu ilave edildiğinde, akım yoğunluğu ortalama %20 oranında artış göstermiştir (0,025 mA'den 0,030 mA'e yükselmiştir). Bir başka deyişle, klorür iyonu bakır çözünme hızını artırmıştır (Şekil 94). Klorür iyonu ilavesi 5 g/L'den 10 g/L'ye çıktığında, akım yoğunluğunda önemli bir artış gözlenmemiştir. Öte yandan, klorür iyonu artışı ile katodik bölgede gözlenen indirgenme piki daha negatif potansiyel değerlerinde oluşmaktadır. Sonuç olarak, klorür iyonunun belirli bir konsantrasyona (5 g/L) kadar ilavesi ortamın çözünme hızını artırdığı gözlenmiştir.



Şekil 93. 0,1 M sülfürik asit çözeltisinde 10 mV/s tarama hızında klorür ilavesinin (5-10 g/L Cl^-) bakır-pirit kombine elektrotun (Py:Cu 1:3) dönüşümlü voltametri test sonuçları

Klorür konsantrasyonu 5 g/L ve tarama hızının 10 mV/s olarak sabit alınarak Cu/Py oranının etkisi dönüşümlü voltametri yöntemiyle test edilmiştir (Şekil 94). Tasarım elektrodu Py:Cu oranı 3'den 1'e değiştirildiğinde, anodik bölgede akım yoğunluğunda önemli bir artış gözlenmiştir, bir diğer deyişle çözünme hızı artmıştır. Benzer şekilde, pirit

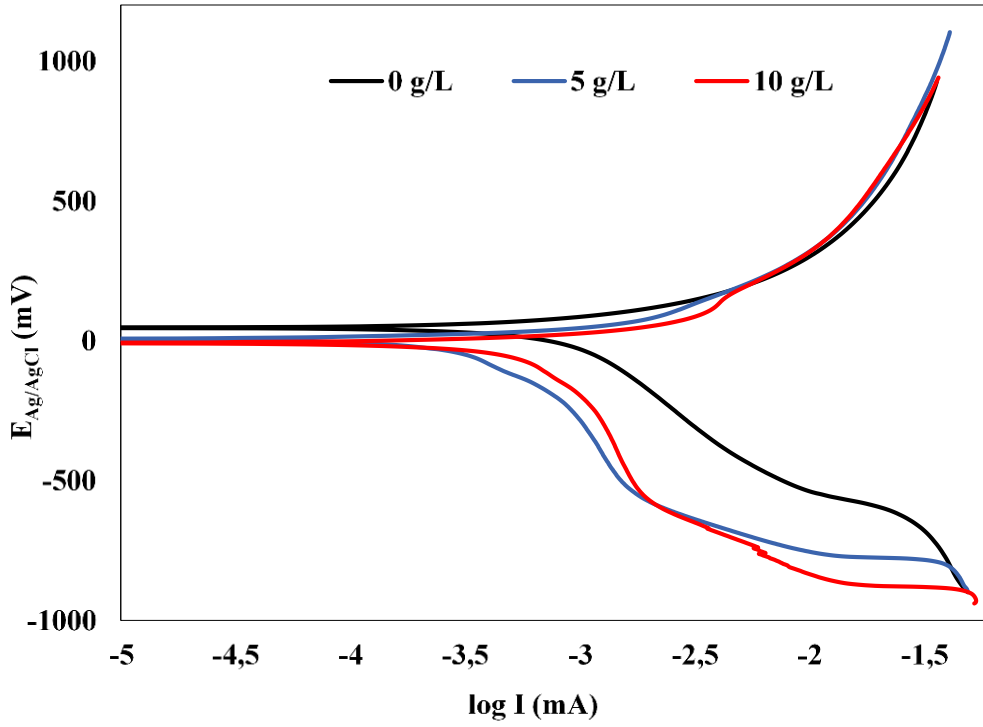
oranı artıkça, katodik bölgede gözlenen pik oluşum potansiyeli daha negatif değerlere ulaşmıştır.



Şekil 94. Klorür ortamında Cu/Py dozajının etkisini gösteren döngüsel voltametri sonuçları ($[H_2SO_4]$: 0,1 M, 5 g/L Cl^- , tarama hızı 10 mV/s)

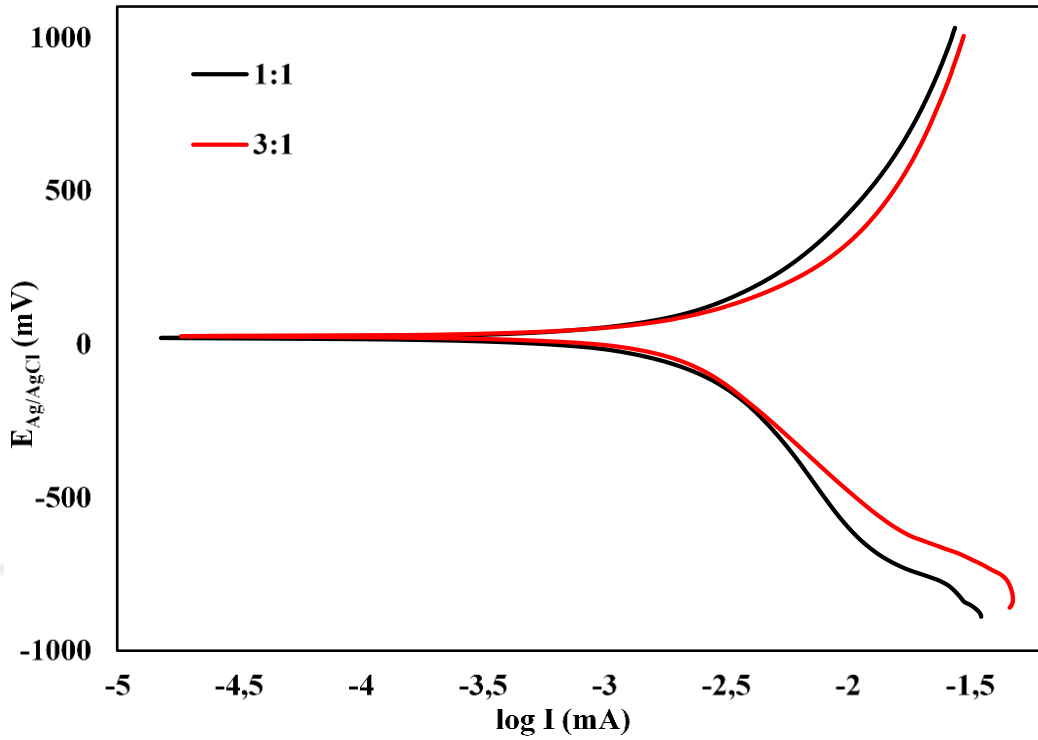
3.3.3.2. Potansiyodiamik Polarizasyon Testleri

Potansiyodiamik polarizasyon yöntem ile yapılan testlerde klorür ilavesinin anodik bölgede bakır çözünme hızına önemli bir etkisi gözlenmemiştir (Şekil 95).



Şekil 95. Klorür ilavesinin etkisini gösteren potansiyodinamik polarizasyon test sonuçları (0,1 M $[H_2SO_4]$, Py:Cu 1:3, tarama hızı 1 mV/s)

Klorür konsantrasyonunun 5 g/L olarak sabit olduğu çözeltide Cu/Py oranının bakırın çözünme hızı üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Çözeltideki pirit oranı arttıkça (Py:Cu 3:1), akım yoğunluğu 10,75 μA 'den 13,8 μA 'e önemli ölçüde artış göstermiştir (Şekil 96).



Şekil 96. Sabit klorür konsantrasyonunda (5 g/L) Py:Cu dozajının etkisini gösteren potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (0,1 M [H₂SO₄], tarama hızı 1 mV/s)

3.3.3.3. Doğrusal Polarizasyon Testleri

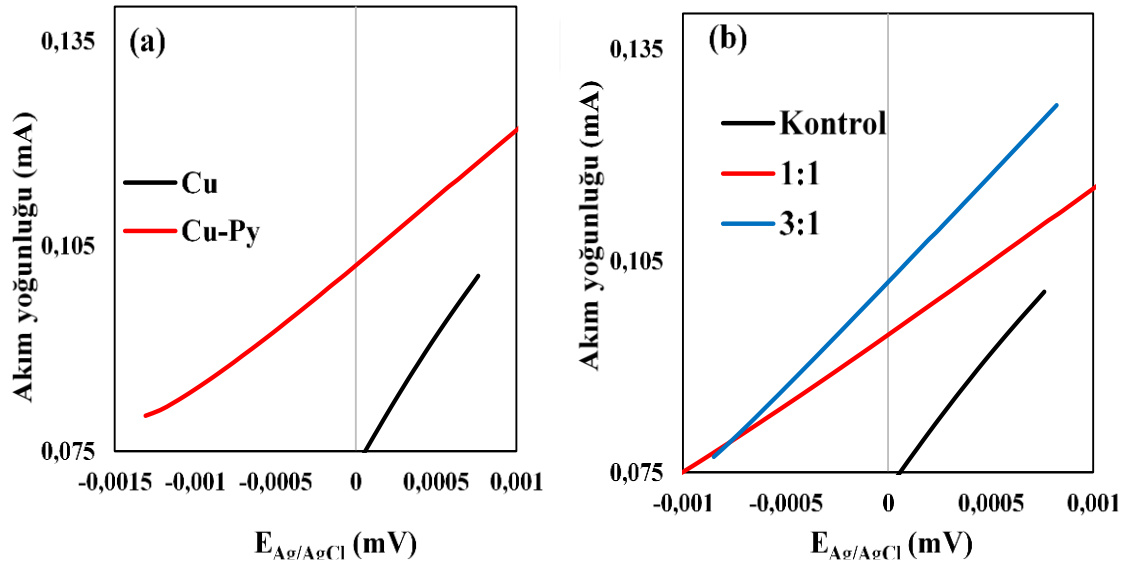
Doğrusal polarizasyon yöntemi; reaksiyon mekanizması, korozyon kinetiği ve metallerin çözünmesi araştırmalarında tercih edilen elektrokimyasal yöntemlerin başında gelmektedir. Bu testler kapsamında, 1 mV/s tarama hızında ve 0,1 M sülfürik asit çözeltisinde bakır-pirit arasındaki galvanik etkileşim farklı pirit konsantrasyonlarında tasarımılanan elektrotlar (Py:Cu 3:1 ve 1:3) ile test edilmiştir. Sonrasında, bakır-pirit çözünmesi esnasında klorür ilavesi (5-10 g/L) etkisi araştırılmıştır. Doğrusal polarizasyon testlerinde elde edilen elektrokimyasal veriler Tablo 49 ve Şekil 97'de sunulmuştur.

Korozyon akımı (i_{corr}) (“çözünme hızı”), sadece bakır elektrotun kullanıldığı referans testinde 0,6467 μA 'lık bir değere ulaşırken, pirit varlığında bu değer 2 kattan daha fazla artış göstererek 1,323 μA 'e ulaşmıştır. Bu sonuç, elde edilen polarizasyon direnci (R_p) değerleriyle de desteklenmektedir. Pirit etkisini araştırmak için farklı pirit oranlarında Cu-Py kombine elektrotlar tasarlanmıştır. Pirit oranı arttıkça korozyon akımı'nın dolayısıyla da çözünme hızının arttığı bulunmuştur.

Tablo 49. Farklı elektrotlar ve çalışma koşullarında doğrusal polarizasyon test sonuçları

Test	Parametre	R _p , (ohms)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μA)
İlk testleri	Cu-Kontrol	40,29	72,68	0,65
	Cu-Py	19,70	101,80	1,32
Py:Cu oranı etkisi	Kontrol (0:1)	40,29	72,68	0,65
	1:1	30,28	100,30	0,86
	3:1	20,37	94,76	1,28

Pirit oranının bakır çözünmesine olumlu bir etkisi Şekil 97'de gösterilmiştir. Py:Cu 1:1 ve 1:3 oranlarında hazırlanan elektrotlarda korozyon akımı belirgin şekilde artmıştır. Korozyon akımı ile elde edilen veriler polarizasyon direnci (R_p) verileri ile desteklenmiştir. Polarizasyon direnci ne kadar yüksek olursa, akım yoğunluğu, dolayısıyla çözünme hızı o kadar düşük olmaktadır (Tablo 49).



Şekil 97. Bakırın doğrusal polarizasyon eğrileri a) Py dozajının etkisi (0,1 M [H₂SO₄], tarama hızı 1 mV/s ve ±25 mV Ag/AgCl); b) Py dozajının bakırın çözünmesinde etkisi (0,1 M [H₂SO₄], Cu/Py 1-3/1, tarama hızı 1 mV/s ve ±25 mV Ag/AgCl)

4. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında, farklı liç sistemleri ile pirit konsantresi (PK) kullanılarak ATVDK ve ABİDK'den metallerin galvanik liçine odaklanılmıştır. Orbital çalkalayıcı ve mekanik karıştırıcı ile (ceketli reaktör) liç testleri yapılmış olup her iki liç düzeneğinde PK varlığında, galvanik etkileşim nedeniyle bakır liç kazanımlarının daha yüksek olduğu (bakırın anodik olarak çözündüğü) ve piritik demirin ise daha az çözündüğü (piritin katodik olarak korunduğu) gözlenmiştir. Çalkalamalı ve karıştırmalı liç testleri kapsamında e-atıkların (ATVDK ve ABİDK) galvanik liçine etki eden parametreler (PK dozajı, asit türü ve konsantrasyonu, sıcaklık, tane boyutu, aktif karbon ilavesi, klorür ilavesi ve oksitleyici türü) araştırılmıştır. Liç testlerine ilaveten galvanik etkileşimleri irdelenmek amacıyla elektrokimyasal testler de yapılmıştır. Elde edilen bulgular irdelenmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- i) PK varlığında e-atıklardan (ATVDK ve ABİDK) bakırın daha hızlı ve yüksek oranda çözündüğü bulunmuştur. PK yokluğunda elde edilen sonuçlar ile karşılaştırıldığında, PK ilavesi ile birlikte liç hızının önemli oranda arttığı ve yüksek liç verimlerine ulaşıldığı görülmüştür. Bu sonuçlar e-atıkların galvanik liçinin etkin bir yöntem olduğunu göstermiştir.
- ii) Çalkalamalı flask test sonuçları ile karşılaştırıldığında karıştırmalı reaktörlerde galvanik liç işleminin daha hızlı ve etkin olduğu belirlenmiştir. Bu durum, karıştırmalı sistemde galvanik liç işleminde oksitleyici olarak kullanılan oksijenin ortama daha etkin olarak transfer edilmesine bağlanmıştır.
- iii) Daha heterojen ve yüksek metal içeriğine sahip ABİDK ile karşılaştırıldığında ATVDK nispeten daha düşük metal içeriğine (%9,36 Cu, %0,04 Fe, %0,12 Zn ve 36,6 g/ton Ag diğer) sahip olup daha galvanik liç işleminde daha yüksek bakır kazanımlarına ulaşılmaktadır. En yüksek bakır kazanımları ATVDK için %79 (0,5 M [H₂SO₄], PK:ATVDK 7:1, 60 °C ve 24 saat) ve ABİDK için %90 (0,5 M [H₂SO₄], PK:ABİDK 7:1, 60 °C ve 24 saat) olarak kaydedilmiştir.
- iv) PK dozajı, atıkların galvanik liçini etkileyen en önemli parametre olarak belirlenmiştir. PK:e-atık (ATVDK veya ABİDK) oranı arttıkça, bakır liç hızı ve veriminin arttığı belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta (80 °C) ve hava varlığında (0,2 L/dk) ATVDK'nin liçinde bakır veriminin 2 saat sonunda PK yok iken

%14, PK ilave edildiğinde (PK:ATVVK oranı= 5-13: 1) ise %53-86 olarak bulunmuştur. Benzer sonuçlar ABilDK için de (PK:ABilDK oranı 14 olduğunda %89 bakır liç verimi) elde edilmiştir.

- v) Galvanik liç testleri esas olarak sülfürik asit ortamında gerçekleştirilmiştir. Asit konsantrasyonunun (0,1-0,5 M H₂SO₄ aralığında) atıkların (ATVVK ve ABilDK) galvanik liçine önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.
- vi) Sıcaklığın (20-80 °C), e-atıklardan bakırın galvanik liçini olumlu yönde etkilediği; liç hızı ve verimini arttırdığı belirlenmiştir. Mekanik karıştırılmalı reaktörlerde yapılan testlerde sıcaklık 20 °C'den ≥50 °C'ye yükseltildiğinde, ATVVK'den bakırın çözünme kinetiği ve verimine ortalama 1,3 ila 2,3 kat artış kaydedilmiştir. Benzer şekilde, ABilDK'nin çalkalamalı flask testlerinde (Box-Bohken tasarımı, 7. ve 8. deneyler), sıcaklığı 20'den 60 °C'ye çıkarmak, liç süresi sırasında ve sonunda bakır çözünme kinetiğinde ve veriminde sırasıyla 2 kat ve %28'lik bir artış göstermiştir.
- vii) E-atıklardan bakırın galvanik çözünmesinde O₂/H₂O₂/Fe(III) oksitleyici olarak ilavesinin etkisi araştırmıştır. Yüksek sıcaklıkta (80 °C) ve deneysel koşulları altında (0,5 M [H₂SO₄], PK:e-atık 10:1, 600 dev/dk ve 2 saat), 1 L/dk O₂ varlığında ATVVK'nin liçinde %84 bakır liç kazanım kaydedilirken, ABilDK'nin liçinde (45. dk) ise 0,5 M H₂O₂ ve 10 g/L Fe(III) ilave edilidiğinde sırasıyla % 68 ve %99,7 bakır liç verimlerine ulaşılmıştır.
- viii) E-atık ve PK tane boyutu bakırın galvanik liçi olarak incelenmiş, ATVVK tane boyutu azaldıkça bakır liç hızı ve veriminin (-212+106 µm ve -106 µm) piritin galvanik temas alanının büyüdüğü ve bakırın liç hızı ve veriminin arttığı (%85-97) gözlenmiş (0,5 M [H₂SO₄], PK:ATVVK 7:1, 60 °C ve 24 saat), iri tane boyutlu (-500+300 µm ve -300+212 µm) ise bakırın liç işleminde yavaşlamakla çıkmıştır. Benzer şekilde (0,5 M [H₂SO₄], PK:e-atık 10:1, 600 dev/dk ve 2 saat), yüksek sıcaklıkta (80 °C), ABilDK'nin ince tane boyutu (-106 µm) galvanik liçinde kısa bir sürede (30 dk.) %99,8 bakır liç verimi elde edilmiş, iri tane boyut (-500+300 µm) çözünmesinde ince tanelerinden bakır verimi 2 kat azaltığı kaydedilmiştir. PK tane boyutu etkisi bakırın galvanik liçinde yapılan test deneysel koşullarına bağlıdır, ince tane boyut karıştırılmalı reaktör testlerinde bakırın liçini olumlu yönde etkilenmiş, çalkamalı liç testlerinde PK iri tane boyutunun daha uyumludur.

- ix) PK (%9-10 a/h) sabit tutularak e-atıkları %1-10 katı oranı ile bakırın galvanik liçlerinde (0,5 M [H₂SO₄], PK:e-atık 10:1, 600 dev/dk, 80 °C, 0,2 L/dk O₂/hava ve 2 saat) incelenmiş, ATVDK'nin (0,2 L/dk hava) katı oranı %10'dan %13'e yükselterek bakırın liç verimlerini %92'den %43'e düşüş kaydedilmiştir. ABilDK'nin (0,2 L/dk O₂) daha yüksek katı oranı (%10-15-20) ile bakır liç kazanımlarında %67'den %13'e, yüksek oranında (%20) bakır kazanımı kayda değer bulunmamıştır.
- x) Sülfat ortamında (0,5 M [H₂SO₄], %7 a/h katı oranı e-atık/PK, 60 °C ve 24 saat) ATVDK ve ABilDK galvanik çözünmelerinde klorür ilavesinde (10 g/L) bakır liç hızleri ve verimleri (%95-97 Cu) yüksek ulaşılmış, bu rakamı yüksek sıcaklıkta (0,5 M [H₂SO₄], PK:e-atık 10:1, 600 dev/dk, 80 °C, ve 2 saat) kullanıldığında ATVDK için %97,5 Cu (60. dk) ve ABilDK için %96,7 Cu (120 dk.) kazanımıdır. EK olarak, ABilDK'nin çözünmesinde klorür ilavesi (5 g/L, 24 saat) ile diğer metallerin (Ag, Pb ve Pd) çözünmesine bakıldığında 3-10 kat artmış olduğu belirlenmiştir.
- xi) Farklı sıcaklıkta (60-80 °C) ve deneysel liç koşullarında e-atıklarından bakırın galvanik liçinde aktif karbon (0-10 g/L) ilavesi incelenmiş, çalkalamalı flask ATVDK ve ABilDK 3,3 ve 6,7 g/L AK ilavesi test sonuçlarında %5-12 bakır liç verimleri arttığı tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta (80 °C) ABilDK'nin çözünmesinde (0,5 M [H₂SO₄], PK:e-atık 10:1, 600 dev/dk, 80 °C, 0,2 L/dk O₂ ve 2 saat) yüksek AK varlığında (10 g/L) bakır liç kinetiği ve veriminde 1,4 kat ve %30 yüksek çıkmıştır.
- xii) Sülfat ortamında yanı sıra HCl sistemdeki bakır galvanik liç inlenmiş, farklı liç sıcaklıklarda (60-80 °C), PK:e-atık varlığında (7:1 ve 10:1) kontrol testlerinden (PK:e-atık 0:1) daha yüksek bakır ve diğer metal (Co, Pd, Ag vb.) verimlerine ulaşılmıştır.
- xiii) Asit tipinin etkisi (H₂SO₄ ve HCl) eşdeğer konsantrasyonda (0,5 M) e-atıklardan bakır ve diğer metallerin (Fe, Co, Ag, Zn vb.) galvanik liçinde karşılaştırmak amacıyla mekanik karıştırılmalı reaktörde test yapılmış. ATVDK'nin liçinde ([H₂SO₄//HCl]:0,5 M; PK:ATVDK 10:1; [Hava]: 0,2 L/dk ve 600 dev/dk), HCl bakırın galvanik liçinde sülfürik asit testi ile karşılaştırıldığında daha aşındırıcıdır ve bakır veriminde ortalama 1,2 kat artış kaydedilmiştir. Liç sonunda Ag ve Zn metalleri HCl ortamında H₂SO₄

elektrolitten daha yüksek liç verimleri gözlenmiştir. ABiDK'nin ise, HCl ortamında bakır liç kinetiği ve verimi sülfat ortama göre ortalama olarak 1,6 kat arttığı gösterilmiştir. Diğer metallerin (Co, Pb ve Pd) çözünmesi üzerinde HCl sülfürik aside kıyasla daha aşındırıcı görünmüş, liç verimlerinde $\geq$ % 33 Co-Pb ve % 20 Pd tespit edilmiştir.

- xiv) Galvanik liç işleminde diğer metallerin (Fe, Co, Ag, Zn vb.) genel çözünme davranışı da irdelenmiştir. Buna göre ABiDK'nin çözünmesi PK varlığında (7:1) kobalt, çinko ve paladyum kazanımları sırasıyla % 26, 3 ila 4 kat arttığı belirlenmiş, yüksek PK:ABiDK oranında (10:1) bazı metallerin (Zn, Co, Ag ve Pb) liç verimlerinde artış gözlenmiştir. Ni ve Fe gibi metalleri PK:ABiDK oranına (7-10:1) bağlı olarak liç verimlerinde daha düşük olmuştur. Altın metali tüm liç koşullarda (PK yokluğunda ve varlığında) çözünmesini bulunmamıştır.
- xv) Liç işlemi sonrası artıklarının karakterizasyonu SEM-EDS ile yapılmış olup, bakır galvanik çözünmelerinde pirit dozajı etkisinin önemli olduğu gözlenmiştir. PK yokluğunda (PK:ATV DK 0:1) yapılan test artıkları üzerinde mikroskopik (TEM) gözlemlerinde bakırın önemli bir kısmı (~ %86'sı) çözünmemiş gözlenirken, PK varlığında (7:1) artıktaki incelenen alanlarında ise düşük çözünmeyen bakır oranı bulunmuş ve çoğu daha piritik demir oranı kaldığı görülmüştür. Benzer şekilde, ABiDK'nin galvanik liçi (80 °C, 120 dk) düşük pirit dozajında (PK:ABiDK 1:1) kalıntılarında, ABiDK ana numunesinde benzer şekilde yoğun bakır tanelerine bulunmuştur Yüksek piritin dozajın da ise (10:1 ve 14:1) %67-90 yüksek bakır kazanım verimlerine ulaşılmış ve liç atıklarında daha düşük oranlarda bakır gözlenmiş ve bakırın çoğunun alaşımlar (CuZn, PbSnFe, CuPb) şeklinde olduğu bulunmuştur. Aynı ortam ve deneysel koşullarında (PK:ABiDK 10:1, 80 °C, 120 dk) klorür, AK ve Fe (III) liç kalıntılarının mikroskop görüntülerinde artık malzemelerde büyük oranda pirit, kurşun, kalay, alüminyum ve silika fazları gözlenmiştir.
- xvi) E-atıklardan PK'nin bakırın galvanik liçi etkisi olup, PK'nin ABiDK ve ATV DK için çözünmelerinde sürekli olarak en az 2 yeniden kullanıldığı gösterilmiştir.
- xvii) ATV DK çözünme verilerinin değişen sıcaklık (20-50 ve 80 °C) ile liç kinetikleri ve modeli işlenmesi sırasında elde edilen aktivasyon enerjisi (E_a =

15,57 kJ/mol) liç mekanizimi difüzyon modelinin kontrolü ile daha uyumlu bulunmuştur.

- xviii) Elektrokimyasal testlerde (CV, LP ve Potansiyodinamik polarizasyon), bakır ve piritin liç çözeltisindeki galvanik davranışını incelenmiş, voltametri ve potansiyodinamik polarizasyon elde edilen ön test sonuçları, asit konsantrasyonu ve tarama hızına bağlı olarak pirit varlığında bakır çözünmesini (akım yoğunluğu artar) olumlu yönde etkilemiştir. Bakırın liçinde Py:Cu (1:1, 1:3 ve 3:1) dozajının inceleyen voltametrik testler (dönüşümlü ve doğrusal), tarama hızına (10-50 mV/s) ve asit konsantrasyonuna (0,1-0,5 M) bağlı olarak bakırın liç kinetiğinin (akım yoğunluğu) Py:Cu dozajıyla birlikte arttığını göstermiştir. Elde edilen doğrusal Py:Cu (1:1, 1:3) dozajı sonuçları, kontrol testinde (Py:Cu 0:1, 0,1 M [H₂SO₄], 1 mV/s) korozyon akımının ve yoğunluğunda ortalama olarak 1,35 ve 1,65 kat arttığı belirlenmiştir. Benzer şekilde, 0,1-0,5 M sülfürik asitte çözünmeler potansiyodinamik polarizasyon testlerinde (Tafel eğrileri) elde edilen Py:Cu (1:3 ve 3:1) dozajının, tarama hızında (0,5-1 mV/s) bağlı olarak Py:Cu 3:1'e kıyasla Py:Cu 1:3 oranının karışık akım yoğunluğunda 2-10 kat artış göstermiştir.

Sonuç olarak ATVDK ve ABİDK'den bakır farklı liç sistemlerinde (HCl-H₂SO₄) pirit konsantresi (1-14:1) varlığında, her iki liç düzeneğinde (orbital çalkalayıcı ve mekanik karıştırıcı), galvanik etkileşim mekanizmasına uygun olarak bakır liç kazanımlarının daha yüksek olduğu (bakırın anodik çözünmesi) ve piritik demirin ise daha az çözündüğü (piritin katodik olarak korunduğu) anlaşılmaktadır. Sülfat ortamında e-atıklardan bakırın galvanik liçinde, AK (3,3-10 g/L) ve klorür (0-10 g/L), Fe(III) (0-10 g/L), H₂O₂ (0,5 M) gibi oksitleyici eklenmesiyle yüksek bakır verimlerine ulaşılmıştır. Elektrokimyasal testlerinde (CV, LP ve Potansiyodinamik polarizasyon) bakır ve pirit galvanik etkileşim olumlu olup, Py:Cu (1:3 ve 3:1) tasarım elektrodu dozajını arttıkça bakırın çözünmesinin (akım yoğunluğu) önemli bir ölçüde arttığı çıkmıştır. Elektrokimyasal testlerden elde edilen bakır çözünme mekanizması, e-atık (ATVDK ve ABİDK) ile yapılan galvanik bakır liç testlerinin sonuçlarını desteklemektedir.

5. ÖNERİLER

AEEE'den (ATV DK ve ABilDK) metallerin (Cu, Ag, Zn, Pd vb.) PK varlığında galvanik liçinin laboratuvar ölçekli çalışması umut verici olup, konunun daha da geliştirilmesi önerilmektedir.

PK varlığında ATV DK'nin galvanik liçinin sonuçlarında, liç başlangıcında bakır liç kinetiğinin hızlı olduğunu ve daha sonra yavaşladığını göstermektedir. Bu düşük çözünme hızının nedenleri hakkında detaylı bir çalışmaya ihtiyaç vardır. ATV DK'den bakır liç eğrisinin gelişimi (flask ve reatör), liç sırasında piritin olası bir pasifleşme eğiliminde olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde, ABilDK çözümleri, muhtemelen bakır alaşım formları nedeniyle bakır çözünme kinetiği için aynı eğilimde olduğunu (başlangıç hızlı, sonra yavaş) göstermiştir. Bununla birlikte, olası pasivasyon durumunu daha iyi anlayabilmek için ABilDK yerine saf bakır tozunun kullanılmasından oluşan karşılaştırmalı bir çalışma yapılması tavsiye edilebilir.

Galvanik liç sırasında bakırın çözünme hızındaki düşüşün gerçek nedenlerini anlamak için liç kinetiği ile ATV DK ve ABilDK'nin liç atıklarının detaylı olarak karakterizasyonu gerekmektedir.

Bakır liç işleminde PK'nin yeniden kullanımı başarılı olup, PK'nin galvanik etkisinin yeniden kullanım sayısına bağlı olduğu tespit edilmiş olup bunun nedenlerinin detaylıca irdelenmesi ve daha yüksek bakır kazanım verimleri elde etmek için her yeniden kullanımda piritin yeniden aktive edilmesi gerekir. Benzer şekilde, galvanik liç işlemindeki olumlu etkisi dikkate alınarak aktif karbonunu galvanik liç işleminde tekrar kullanımı da değerlendirilebilir.

Galvanik sülfat liç testlerinde, klorür eklendiğinde %37 Pd ve %11 Ag kazanım verimlerine ulaşılmış olup bu metallerin ve altının yüksek oranda geri kazanılması için H_2O_2 ve Cl_2 gibi daha güçlü oksitleyiciler kullanılarak farklı liç sistemleri (HCl, glisin gibi) test edilebilir.

Elektrokimyasal testlerde, bakır ve pirit arasındaki galvanik etkileşimler hakkında bilgiler edinilmiştir. Ancak, bu çalışmalar daha detaylı olarak planlanabilir. ATV DK ve ABilDK'nin çözünmesi sırasında incelenen sıcaklık değişimi, AK ilavesi gibi parametrelerin elektrokimyasal olarak etkisinin incelenmesi ve daha detaylı olarak çalışmaların sürdürülmesi gerekmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abraitis, P. K., Pattrick, R. A. D., Kelsall, G. H., ve Vaughan, D., J., 2004. Acid leaching and dissolution of major sulphide ore minerals: processes and galvanic effects in complex systems. Mineralogical Magazine, 68, 2, 343-351.
- Agarwal, R., Ranjan, R., ve Sarkar, P., 2003. Scrapping the hi-tech myth: Computer waste in India.
- Aghamirian, M. M. ve Yen, W., T., 2005. Mechanisms of galvanic interactions between gold and sulfide minerals in cyanide solution, Minerals Engineering, 18, 4, 393-407.
- Ahmadi, A., Ranjbar, M., ve Schaffie, M., 2012. Catalytic effect of pyrite on the leaching of chalcopyrite concentrates in chemical, biological and electrobiochemical systems, Minerals Engineering, 34, 11-18.
- Ahmadi, A., Schaffie, M., Petersen, J., Schippers, A., ve Ranjbar, M., 2011. Conventional and electrochemical bioleaching of chalcopyrite concentrates by moderately thermophilic bacteria at high pulp density, Hydrometallurgy, 106, 1-2, 84-92.
- Ajiboye, E. A., Panda, P. K., Adebayo, A. O., Ajayi, O. O., Tripathy, B. C., Ghosh, M. K., ve Basu, S., 2019. Leaching kinetics of Cu, Ni and Zn from waste silica rich integrated circuits using mild nitric acid, Hydrometallurgy, 188, 161-168.
- Akcil, A., Erust, C., Gahan, C. S., Ozgun, M., Sahin, M., ve Tuncuk, A., 2015. Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants-a review. Waste management, 45, 258-271.
- Akın, B. ve Kuru, A., 2011. Elektrikli ve elektronik atıkların (e-atık) zararları, yönetimi ve türkiyedeki uygulamalarının değerlendirilmesi. İstanbul Aydın Üniversitesi Dergisi, 2 12, 1-12.
- Ali, L., 2011. Préparation de l'électrode de fer sous forme de couche mince. Etude de l'oxydation et de la réduction du fer dans différents milieux, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba.
- Alias, M. N., 1992. Some Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy.
- Álvarez, M. L., Méndez, A., Rodríguez-Pacheco, R., Paz-Ferreiro, J., ve Gascó, G., 2021. Recovery of Zinc and Copper from Mine Tailings by Acid Leaching Solutions Combined with Carbon-Based Materials, Applied Sciences, 11, 11, 5166.
- Ambaye, T. G., Vaccari, M., Castro, F. D., Prasad, S., ve Rtimi, S., 2020. Emerging technologies for the recovery of rare earth elements (REEs) from the end-of-life electronic wastes: a review on progress, challenges, and perspectives, Environmental Science and Pollution Research, 1-23.

- Antonijević, M. M., Dimitrijević, M. D., Šerbula, S. M., Dimitrijević, V. L. J., Bogdanović, G. D., ve Milić, S. M., 2005. Influence of inorganic anions on electrochemical behaviour of pyrite, Electrochimica acta, 50, 20, 4160-4167.
- Antrekowitsch, H., Potesser, M., Spruzina, W., ve Prior, F., 2006. Metallurgical Recycling of Electronic Scrap, In Proc. of 135th TMS Annual Meeting ve Exhibition, 899-908.
- Arce, E. M., ve González, I., 2002. A comparative study of electrochemical behavior of chalcopyrite, chalcocite and bornite in sulfuric acid solution, International Journal of Mineral Processing, 67, 1-4, 17-28.
- Ari, V., 2016. A review of technology of metal recovery from electronic waste. E-Waste in transition-From pollution to resource, 121-158.
- Arshadi, M., ve Mousavi, S., M., 2014. Simultaneous recovery of Ni and Cu from computer-printed circuit boards using bioleaching: statistical evaluation and optimization. Bioresource technology, 174, 233-242.
- Asgari, K., Hassanzadeh, A., Nazari, S., Vakylabad, A. B., ve Hosseinzadeh, M., 2021. Effect of externally adding pyrite and electrical current on galvanic leaching of chalcopyrite concentrate, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 57.
- Ashiq, A., Kulkarni, J., ve Vithanage, M., 2019. Hydrometallurgical recovery of metals from e-waste, Electronic waste management and treatment technology, 225-246
- Azizi, A., 2011. Gold Cyanidation Revisited-Kinetic ve Electrochemical Studies of Gold-Sulfidic Ore Mixed/multilayer Fixed Beds (Doctoral dissertation, Université Laval).
- Azizi, A., Petre, C. F., Olsen, C., ve Larachi, F., 2011. Untangling galvanic and passivation phenomena induced by sulfide minerals on precious metal leaching using a new packed-bed electrochemical cyanidation reactor, Hydrometallurgy, 107, 3-4, 101-111.
- Bakas, I., Fischer, C., Haselsteiner, S., McKinnon, D., Milios, L., Harding, A., ve Wittmer, D., 2014. Present and potential future recycling of critical metals in WEEE.
- Baldé, C. P., Wang, F., Kuehr, R., ve Huisman, J., 2015. The global e-waste monitor-2014, United Nations University, IAS-SCYCLE, Bonn, Germany. ISBN Print, 978-92.
- Baniasadi, M., Vakilchap, F., Bahaloo-Horeh, N., Mousavi, S. M., ve Farnaud, S., 2019. Advances in bioleaching as a sustainable method for metal recovery from e-waste: A review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 76, 75-90.
- Bas, A. D., 2017. Electrochemical dissolution and passivation phenomena of gold cyanidation from roasted ore in the presence of iron oxides (Doctoral dissertation, Université Laval).
- Bas, A., D., 2012. Atık Devre Kartlarından Bakırın Biyoliç ve Kimyasal Liç Yöntemleriyle Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

- Bas, A., D., Deveci, H., ve Yazıcı, E., Y., 2013. Bioleaching of copper from low grade scrap TV circuit boards using mesophilic bacteria. Hydrometallurgy, 138, 65-70.
- Basel Convention, 2021. Parties to Basel Convention on Control of Transboundary Movements: Hazardous Wastes, Parties to the Basel Convention 20 Kasım 2021.
- Baş, A. D., Deveci, H., ve Yazıcı, E., Y., 2014. Treatment of manufacturing scrap TV boards by nitric acid leaching. Separation and Purification Technology, 130, 151-159.
- Batinic, B., Vaccari, M., Savvilitidou, V., Kousaiti, A., Gidakos, E., Marinkovic, T., ve Fiore, S., 2018. Applied WEEE pre-treatment methods: Opportunities to maximizing the recovery of critical metals, Glob. Nest J, 20, 706-711.
- Ben Ameer, N. 2019. L'hydrometallurgie pour la récupération des métaux précieux des circuits imprimés: choix de la meilleure alternative de lixiviation à l'aide de l'AHP, Doctoral dissertation, Université du Québec à Trois-Rivières.
- Beolchini, F., Fonti, V., Dell'Anno, A., Rocchetti, L., ve Vegliò, F., 2012. Assessment of biotechnological strategies for the valorization of metal bearing wastes, Waste Management, 32, 5, 949-956.
- Berry, V. K., Murr, L. E., ve Hiskey, J. B., 1978. Galvanic interaction between chalcopyrite and pyrite during bacterial leaching of low-grade waste. Hydrometallurgy, 3, 4, 309-326.
- Biegler, T. ve Swift, D. A., 1979. Anodic behaviour of pyrite in acid solutions. Electrochimica Acta, 24, 4, 415-420.
- Bilesan, M. R., Makarova, I., Wickman, B., ve Repo, E., 2021. Efficient separation of precious metals from computer waste printed circuit boards by hydrocyclone and dilution-gravity methods, Journal of Cleaner Production, 286, 125505.
- Birloaga, I., Coman, V., Kopacek, B., ve Vegliò, F., 2014. An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals, Waste Management, 34, 2581-2586.
- Birloaga, I., De Michelis, I., Ferella, F., Buzatu, M., ve Vegliò F., 2013. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery, Waste Management, 33, 935-941.
- C.P. Balde, R. Kuehr, K. Blumenthal, S. Fondeur Gill, M. Kern, P. Micheli, E. Magpantay, Huisman J., 2015. E-waste statistics: Guidelines on classifications, reporting and indicators. United Nations University, IAS - SCYCLE, Bonn, Germany.
- Chancerel, P., ve Rotter, S., 2009. Recycling-oriented characterization of small waste electrical and electronic equipment. Waste management, 29, 8, 2336-2352.

- Charitopoulou, M., A., Kalogiannis, K., G., Lappas, A., A., ve Achilias, D., S., 2020. Novel trends in the thermo-chemical recycling of plastics from WEEE containing brominated flame retardants. Environmental Science and Pollution Research, 1-24.
- Chehrehgani, S., Yari, M., Zeynali, A., Akhgar, B. N., Gharegheshlagh, H. H., ve Pishravian, M., 2021. Optimization of Chalcopyrite Galvanic Leaching in the Presence of Pyrite and Silver as Catalysts by using Response Surface Methodology (RSM), The Mining-Geological-Petroleum Engineering Bulletin, 36, 1.
- Chen, G., ve Yang, H., 2019. Electrochemical study on Surface Oxidation of Natural Pyrite in Ferric Sulfate Solution, Int. J. Electrochem. Sci, 14, 7047-7061.
- Chen, S., Yang, Y., Liu, C., Dong, F., ve Liu, B., 2015. Column bioleaching copper and its kinetics of waste printed circuit boards (WPCBs) by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Chemosphere, 141, 162-168.
- Chmielewski, T. ve Kaleta, R., 2011. Galvanic interactions of sulfide minerals in leaching of flotation concentrate from Lubin concentrator. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 46, 21-34.
- Coalition, E. W. (2019). A New Circular Vision for Electronics: Time for a Global Reboot. World Economic Forum
- Cocchiara, C., Dorneanu, S. A., Inguanta, R., Sunseri, C., ve Ilea, P., 2019. Dismantling and electrochemical copper recovery from Waste Printed Circuit Boards in H_2SO_4 - $CuSO_4$ - $NaCl$ solutions, Journal of Cleaner Production, 230, 170-179.
- Cooper, T., Longer lasting products: Alternatives to the throwaway society CRC Press, 2016.
- Cui, H. ve Anderson, C., 2020. Hydrometallurgical Treatment of Waste Printed Circuit Boards: Bromine Leaching. Metals, 10, 4, 462.
- Cui, H. ve Anderson, C., G., 2016. Literature review of hydrometallurgical recycling of printed circuit boards (PCBs), Journal of Advanced Chemical Engineering, 6, 1, 142-153.
- 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 Roven, H., J., 2011. Electronic waste, Waste, 281-296.
- Cui, J. ve Zhang, L., 2008. Metallurgical recovery of metals from electronic waste : A review. Journal of hazardous materials, 158, 2-3, 228-256.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. Ulusal Atık Yönetimi Eylem Planı, ÇŞB, https://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/haberler/ulusal_at-k_yonet-m-eylem_plan--20180328154824.pdf. 15 Nisan 2019

- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. 2018 Yılı Çevre Durum Raporları, ÇŞB, <https://ced.csb.gov.tr/2018-yili-il-cevre-durum-raporlari-i-91886>. Nisan 2019
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. Tehlikeli Atık İstatistikleri Bülteni 2017, ÇŞB, https://webdosya.csb.gov.tr/db/ced/icerikler/2017_yili_tehlikeli_atik_istatistikleri08032019-20190502142826.pdf. Nisan 2019
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. İzin Lisans ve Geçici Faaliyet Belgesi Alan İşletmeler, ÇŞB, <https://eizin.cevre.gov.tr/Rapor/BelgeArama.aspx>. Kasım 2020
- D'Adamo, I., Ferella, F., Gastaldi, M., Maggiore, F., Rosa, P. ve Terzi, S., 2019. Towards sustainable recycling processes: Wasted printed circuit boards as a source of economic opportunities. Resour. Conserv. Recycl. 149, 455-467.
- Das, A., Vidyadhar, A., ve Mehrotra, S. P., 2009. A novel flowsheet for the recovery of metal values from waste printed circuit boards, Resources, Conservation and Recycling, 53, 8, 464-469.
- Das, K. K., 2001. Electrokinetics of mineral particles, Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis , 819-844.
- Derbal, S., 2014. Electrodeposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn, Thèse de doctorat, Université de Setif, Algerie
- Deveci, H., 2001. Bacterial Leaching of Complex Zinc/Lead Sulphides Using Mesophilic and Thermophilic Bacteria, PhD. Thesis, University of Exeter, England.
- Deveci, H., Akcil, A. ve Alp, İ., 2004. Bioleaching of Complex Zinc Sulphides Using Mesophilic and Thermophilic Bacteria, Comparative Importance of pH and Iron, Hydrometallurgy, 73, 293-300.
- Deveci, H., Akcil, A., ve Alp, I., 2003. Parameters for control and optimization of bioleaching of sulfide minerals, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), Warrendale, P.A., 77-90.
- Deveci, H., Alp, I., ve Uslu, T., 2003. Effect of surface area, growth media and inert solids on bioleaching of complex zinc/lead sulphides. In Proc. of the 18th Int. Mining Congress and Exhibition of Turkey, IMCET (pp. 11-13).
- Deveci, H., Yazıcı, E.Y., Aydın, U., Yazıcı, R. ve Akcil, A. U. 2010. Extraction of Copper From Scrap TV Boards by Sulphuric Acid Leaching Under Oxidising Conditions. Proc. of Going Green-CARE INNOVATION 2010 Conference, November, Vienna, Austria, 45.
- Dickinson, C., F., ve Heal, G., R., 1999. Solid-liquid diffusion controlled rate equations. Thermochimica Acta, 340, 89-103.
- Dimitrijević, S. B., ve Dimitrijević, S. P., 2021. 17 E-scrap processing: theory and practice, Advanced Ceramics and Applications, 237.

- Dixon, D. G., Mayne, D. D., ve Baxter, K. G., 2008. Galvanox™ a novel galvanically-assisted atmospheric leaching technology for copper concentrates, Canadian Metallurgical Quarterly, 47, 3, 327-336.
- Dixon, D. G., ve Nazari, G. T., 2014. U.S. Patent No. 8,795,612. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Dixon, D. G., ve Tshilombo, F. A., 2005. Novel Leaching Process for Copper Concentrates. World Patent Application WO, 118894.
- Donati, E. R., ve Sand, W., 2007. Microbial processing of metal sulfides, Springer Science ve Business Media.
- Dong, Y. B., Lin, H., Zhou, S., Xu, X., ve Zhang, Y., 2013. Effects of quartz addition on chalcopyrite bioleaching in shaking flasks, Minerals Engineering, 46-47, 177-179.
- Dutrizac, J. E., 1982. Ferric ion leaching of chalcopyrites from different localities. Metallurgical Transactions B, 13 3, 303-309.
- EC, 2014. Study on Collection Rates of Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE), European Commission.
- ECCC, 2016. Water Quality, Environment and Climate Change Canada. URL: <http://www.ec.gc.ca/eau-water/default.asp?lang=En&nav=2C3144F5-1>. Kasım 2019
- EEA Report No 8/2011 Earnings, jobs and innovation: the role of recycling in a green economy; <https://www.eea.europa.eu/publications/earnings-jobs-and-innovation-the>
- Ekmekyapar, A., Oya, R., ve Kunkul, A., 2003. Dissolution kinetics of an oxidized copper ore in ammonium chloride solution, Chemical and biochemical engineering quarterly, 17-4.
- ELDAY, 2016. Konak Belediyesi E-atık Toplama Noktaları, Elektrik ve Elektronik Geri Dönüşüm ve Atık Yönetimi Derneği İktisadi İşletmesi. URL: <https://elday.org/duyuru/konak-belediyesi-ile-anlasildi>.
- Electronics TakeBack Coalition, 2014. Facts and figures on e-waste and recycling. http://www.electronicstakeback.com/wp-content/uploads/Facts_and_Figures_on_EWaste_and_Recycling.pdf , Mart 2020
- Erust, C., Akcil, A., Tuncuk, A., Devenci, H., ve Yazıcı, E. Y., 2021. A multi-stage process for recovery of neodymium (Nd) and dysprosium (Dy) from spent hard disc drives (HDDs), Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 42, 2, 90-101.
- Erust, C., Akcil, A., Tuncuk, A., ve Panda, S., 2020. Intensified acidophilic bioleaching of multi-metals from waste printed circuit boards (WPCBs) of spent mobile phones. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 95,8, 2272-2285.

- Estrada-De los Santos, F., Rivera-Santillán, R. E., Talavera-Ortega, M., ve Bautista, F., 2016. Catalytic and galvanic effects of pyrite on ferric leaching of sphalerite, Hydrometallurgy, 163, 167-175.
- 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), Official Journal L 174.
- Eurostat, 2020. E-waste Statistics, European Statistical Office, <https://ec.europa.eu/eurostat/data/database>. Aralık 2021
- Fannie M., 2017. Environmental health risks associated with e-waste exposure in Badplaas, Carolina and Elukwatini landfills, Republic of South Africa, African Journal of Science, Technology, Innovation and Development, 9-6, 679-684.
- Ficeriova, J., Baláž, P., ve Gock, E., 2011. Leaching of gold, silver and accompanying metals from circuit boards (PCBs) waste. Acta Montanistica Slovaca, 16, 2, 128.
- Forti, V., Balde, C. P., Kuehr, R., ve Bel, G., 2020. The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential.
- Forti, V., Baldé, K., ve Kuehr, R., 2018. E-waste statistics: guidelines on classifications, reporting and indicators.
- Gallegos-Acevedo, P. M., Espinoza-Cuadra, J., ve Olivera-Ponce, J. M., 2014. Conventional flotation techniques to separate metallic and nonmetallic fractions from waste printed circuit boards with particles nonconventional size, Journal of Mining Science, 50, 5, 974-981.
- Gantayat, B. P., Rath, P. C., Paramguru, R. K., ve Rao, S. B., 2000. Galvanic interaction between chalcopryite and manganese dioxide in sulfuric acid medium, Metallurgical and Materials Transactions B, 31, 1, 55-61.
- Gartner Says Worldwide PC Shipments Grew, <https://www.gartner.com/en/newsroom/press-releases/2020-01-13-gartner-says-worldwide-pc-shipments-grew-2-point-3-percent-in-4q19-and-point-6-percent-for-the-year>. Ocak 2020.
- Gençdağ, K., 2013. Adsorptif sıyırma voltametrisi ile bazı eser elementlerinin miktar tayini Master's thesis, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Gerengi, H., 2008. Tafel Polarizasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemleriyle Düşük Karbon Çeliği (AISI 1026), Pirinç-MM55 ve Nikalium-118 Alaşımlarının Yapay Deniz Suyunda Korozyon Davranışları ve Pirinç Alaşımlarına Benzotriazol'ün İnhibitör etkisinin araştırılması. Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- Ghahremaninezhad Gharelar, A. 2012. The surface chemistry of chalcopryite during electrochemical dissolution, Doctoral dissertation, University of British Columbia.

- Ghahremaninezhad, A., Asselin, E., ve Dixon, D. G., 2010. Electrochemical evaluation of the surface of chalcopyrite during dissolution in sulfuric acid solution, Electrochimica Acta, 55, 18, 5041-5056.
- Ghimire, H. ve Ariya, P., A., 2020. E-wastes: bridging the knowledge gaps in global production budgets, composition, recycling and sustainability implications, Sustainable Chemistry, 1-2, 154-182.
- Ghouila, Z., 2008. Electroréduction du cuivre (II) sur électrode chimiquement modifiée d'étain. Ions interférons, Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Algérie.
- Giacomelli, C., Giacomelli, F. C., Santana, A. L., Schmidt, V., Pires, A. T. N., Bertolino, J. R., ve Spinelli, A., 2004. Interaction of poly (4-vinylpyridine) with copper surfaces: electrochemical, thermal and spectroscopic studies. Journal of the Brazilian Chemical Society, 15, 818-824.
- Giannetti, B. F., Bonilla, S. H., Zinola, C. F., ve Rabóczkay, T., 2001. A study of the main oxidation products of natural pyrite by voltammetric and photoelectrochemical responses. Hydrometallurgy, 60, 1, 41-53.
- Golev, A., Corder, G., D., ve Rhamdhani, M., A., 2019. Estimating flows and metal recovery values of waste printed circuit boards in Australian e-waste, Minerals Engineering, 137, 171-176.
- Gong, Z., Peng, S., Huang, X., ve Gao, L., 2018. Investigation the corrosion inhibition effect of itraconazole on copper in H_2SO_4 at different temperatures: Combining experimental and theoretical studies, Materials, 11, 11, 2107.
- 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.
- Grant, K., Goldizen, F. C., Sly, P., D., Brune, M., N., Neira, M., van den Berg, M., ve Norman, R., E., 2013. Health consequences of exposure to e-waste: a systematic review. The lancet global health, 1-6, 350-361.
- Grant, R., 2016. The "Urban Mine" in Accra, Ghana, RCC Perspectives, 1, 21-30.
- Guo, J., Guo, J., ve Xu, Z., 2009. Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A Review, Journal of Hazardous materials, 168, 2-3, 567-590.
- Ha, V. H., Lee, J., C., Jeong, J., Hai, H., T., ve Jha, M., K., 2010. Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones, Journal of hazardous materials, 178, 1-3, 1115-1119.
- Ha, V., H., Lee, J., C., Huynh, T., H., Jeong, J., ve Pandey, B., D., 2014. Optimizing the thiosulfate leaching of gold from printed circuit boards of discarded mobile phone, Hydrometallurgy, 149, 118-126.

- Hadi, P., Xu, M., Lin, C., S., Hui, C., W., ve McKay, G., 2015. Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization, Journal of hazardous materials, 283, 234-243.
- Hagelüken, C., 2006. Recycling Of Electronic Scrap At Umicore Precious Metals., Acta metallurgica, 111-120.
- Hagelüken, C., ve Corti, C., W., 2010. Recycling of gold from electronics: Cost-effective use through 'Design for Recycling', Gold bulletin, 43-3, 209-220.
- Hao, X., Liu, X., Zhu, P., Chen, A., Liu, H., Yin, H., ve Liang, Y., 2018. Carbon material with high specific surface area improves complex copper ores' bioleaching efficiency by mixed moderate thermophiles, Minerals, 8, 7, 301.
- Hazra, A., Das, S., Ganguly, A., Das, P., Chatterjee, P., K., Murmu, N., C., ve Banerjee, P., 2019. Plasma arc technology: a potential solution toward waste to energy conversion and of GHGs mitigation, Waste Valorisation and Recycling, 203-217.
- Hiromoto, S., 2019. Corrosion of metallic biomaterials, Metals for biomedical devices, 131-152.
- Hoffmann, J., E., 1992. Recovering Precious Metals From Electronic Scrap, Jom-J. Miner. Met. Mater. Soc., 44, 7, 43-48.
- Holmes, P. R., ve Crundwell, F. K., 1995. Kinetic aspects of galvanic interactions between minerals during dissolution. Hydrometallurgy, 39, 1-3, 353-375.
- Hong, M., Wang, X., Yang, B., Liu, S., Lin, H., Qiu, G., Qin, W., ve Wang, J., 2020. Effect of pyrite with different semiconducting properties on bornite bioleaching in the presence of *Leptospirillum ferriphilum*, Hydrometallurgy, 196, 105414.
- Hu, L., Pan, G., Zhang, X., He, P., ve Wang, C., 2019. Inhibition effect of TT-LYK on Cu corrosion and galvanic corrosion between Cu and Co during CMP in alkaline slurry, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 8, 8, P437.
- Hubau, A., Chagnes, A., Minier, M., Touzé, S., Chapron, S., ve Guezennec, A., G., 2019. Recycling-oriented methodology to sample and characterize the metal composition of waste Printed Circuit Boards, Waste Management, 91, 62-71.
- Ilankoon, I., M., S., K., Ghorbani, Y., Chong, M., N., Herath, G., Moyo, T., ve Petersen, J., 2018. E-waste in the international context-A review of trade flows, regulations, hazards, waste management strategies and technologies for value recovery, Waste Management, 82, 258-275.
- Islam, A., Ahmed, T., Awual, M. R., Rahman, A., Sultana, M., Abd Aziz, A., ve Hasan, M., 2020. Advances in sustainable approaches to recover metals from e-waste-A Review. Journal of Cleaner Production, 244, 118815.

- Işıldar, A., 2016. Biological versus chemical leaching of electronic waste for copper and gold recovery, PhD Thesis, Université Paris-Est Marne-la-Vallée, France.
- Işıldar, A., van de Vossenberg, J., Rene, E. R., van Hullebusch, E., D., ve Lens, P., N., 2016. Two-step bioleaching of copper and gold from discarded printed circuit boards (PCB). Waste Management, 57, 149-157.
- Işıldar, A., van de Vossenberg, J., Rene, E. R., van Hullebusch, E., D., ve Lens, P., N., 2017. Biorecovery of metals from electronic waste, Sustainable heavy metal remediation, 241-278.
- ITU, 2020 <https://www.itu.int/en/mediacentre/backgrounders/Pages/e-waste.aspx#:~:text=By%20adopting%20the%20Connect%202030,e%2Dwaste%20by%2050%25>. 24.01.21
- Jadhao, P., R., Ahmad, E., Pant, K., K., ve Nigam, K., D., P., 2020. Environmentally friendly approach for the recovery of metallic fraction from waste printed circuit boards using pyrolysis and ultrasonication. Waste Management, 118, 150-160.
- Jafari, M., Abdollahi, H., Shafaei, S. Z., Gharabaghi, M., Jafari, H., Akcil, A., ve Panda, S., 2019. Acidophilic bioleaching: a review on the process and effect of organic–inorganic reagents and materials on its efficiency, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 40, 2, 87-107.
- Jafari, M., Karimi, G., ve Ahmadi, R., 2017. Improvement of chalcopyrite atmospheric leaching using controlled slurry potential and additive treatments, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 53.
- Jaibee, S., Abd Rahim, A., K., Mohamad, F., Jamian, S., Kiong, S., C., Seiji, Y., ve Muhd Nor, N., H., 2015. Review on current status of waste electric and electronic product in Malaysia, Applied Mechanics and Materials, 773, 898-907.
- Jaikumar, A., Santhanam, K. S., Kandlikar, S. G., Raya, I. B. P., ve Raghupathi, P., 2015. Electrochemical deposition of copper on graphene with high heat transfer coefficient, ECS Transactions, 66, 30, 55.
- 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 ve Technology, 37, 20, 4778-4784.
- Jeon, S., Ito, M., Tabelin, C. B., Pongsumrankul, R., Kitajima, N., Park, I., ve Hiroyoshi, N., 2018. Gold recovery from shredder light fraction of E-waste recycling plant by flotation-ammonium thiosulfate leaching, Waste management, 77, 195-202.
- Jha, M., K., Kumari, A., Choubey, P., K., Lee, J., C., Kumar, V., ve Jeong, J., 2012. Leaching of lead from solder material of waste printed circuit boards (PCBs). Hydrometallurgy, 121, 28-34.

- Jiang P., Harney, M., Song, Y., Chen, B., Chen, Q., Chen, T., Lazarus, G., Dubois L., H., ve Korzenski, M., B., 2012. Improving the end-of-life for electronic materials via sustainable recycling methods, Procedia Environ Sci 16, 485-490.
- Jing-ying, L., Xiu-Li, X., ve Wen-quan, L., 2012. Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones, Waste management, 32-6, 1209-1212.
- Joda, N. N., ve Rashchi, F., 2012. Recovery of ultra fine grained silver and copper from PC board scraps, Separation and Purification Technology, 92, 36-42.
- Kaksonen, A. H., Boxall, N. J., Gumulya, Y., Khaleque, H. N., Morris, C., Bohu, T., Cheng K. T., Usher, K. M., ve Lakaniemi, A. M., 2018. Recent progress in biohydrometallurgy and microbial characterisation, Hydrometallurgy, 180, 7-25.
- Kang, H. Y., ve Schoenung, J. M., 2005. Electronic waste recycling: A review of US infrastructure and technology options, Resources, Conservation and Recycling, 45-4, 368-400.
- Kaya, M., 2016. Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes, Waste Management, 57, 64–90.
- Kaya, M., 2020. Waste printed circuit board (WPCB) recovery technology: Disassembly and desoldering approach. Elsevier, 658-676.
- Kaya, Muammer. Electronic waste and printed circuit board recycling technologies. Springer 2019.
- Khaliq, A., Rhamdhani M. A., Brooks, G., ve Masood, S., 2014. Metal extraction processes for electronic waste and existing industrial routes: a review and Australian perspective, Resources, 3-1, 152-179.
- Kiddee, P., Naidu, R., ve Wong, M. H., 2013. Metals and polybrominated diphenyl ethers leaching from electronic waste in simulated landfills. Journal of hazardous materials, 252, 243-249.
- Kim, B. S., Lee, J. C., Jeong, J., Yang, D. H., Shin, D., ve Lee, K. I., 2013. A novel process for extracting precious metals from spent mobile phone PCBs and automobile catalysts. Materials transactions, M2013051.
- Koleini, S. J., Jafarian, M., Abdollahy, M., ve Aghazadeh, V., 2010. Galvanic leaching of chalcopyrite in atmospheric pressure and sulfate media: Kinetic and surface studies, Industrial ve engineering chemistry research, 49, 13, 5997-6002.
- Kumar, A., Holuszko, M., Espinosa, D. C. R., 2017. E-Waste: An Overview on Generation, Collection, Legislation and Recycling Practices, Resources, Conservation and Recycling, 122, 32-42.

- Kumar, P. ve Fulekar, M. H., 2019. Multivariate and statistical approaches for the evaluation of heavy metals pollution at e-waste dumping sites, SN Applied Sciences, 1-11, 1-13.
- Leung, A. O. W., 2019. Environmental contamination and health effects due to E-waste recycling, Electronic waste management and treatment technology, 335-362.
- Levenspiel, O., 1999. Chemical Reaction Engineering. John Wiley & Sons, New York. 664pp
- Li, H., Oraby, E., ve Eksteen, J., 2020. Extraction of copper and the co-leaching behaviour of other metals from waste printed circuit boards using alkaline glycine solutions, Resources, Conservation and Recycling, 154, 104624.
- Li, H., Oraby, E., ve Eksteen, J., 2021. Recovery of copper and the deportment of other base metals from alkaline glycine leachates derived from waste printed circuit boards (WPCBs), Hydrometallurgy, 199, 105540.
- Li, J., Zeng, X., Chen, M., Ogunseitan, O. A., ve Stevels, A., 2015. "Control-Alt-Delete": rebooting Solutions for the E-Waste Problem. Environmental science & technology, 49-12, 7095-7108.
- Li, L., Lu, J., Ren, Y., Xiao, X., Jie, R., Wu, F., ve Amine, K., 2012. Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries, Journal of Power Sources, 218, 21-27.
- Li, L., Lu, J., Ren, Y., Zhang, X. X., Chen, R. J., Wu, F., ve Amine, K., 2012. Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries. Journal of Power Sources, 218, 21-27.
- Li, X., Tian, Y., Zhang, Y., Ben, Y., ve Lv, Q., 2017. Accumulation of polybrominated diphenyl ethers in breast milk of women from an e-waste recycling center in China, Journal of Environmental Sciences, 52, 305-313.
- Li, Y., Kawashima, N., Li, J., Chandra, A. P., ve Gerson, A. R., 2013. A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. Advances in colloid and interface science, 197, 1-32.
- Li, Y., Zhu, N., Wei, X., Cui, J., Wu, P., Li, P., ve Lin, Y., 2020. Leaching of indium from waste LCD screens by oxalic acid in temperature-controlled aciduric stirred reactor, Process Safety and Environmental Protection, 133, 137-148.
- Liang, C. L., Xia, J. L., Zhao, X. J., Yang, Y., Gong, S. Q., Nie, Z. Y., Ma, C. Y., Zheng, l., Zhao, Y. D., ve Qiu, G. Z., 2010. Effect of activated carbon on chalcopyrite bioleaching with extreme thermophile *Acidianus manzaensis*. Hydrometallurgy, 105, 1, 2, 179-185.
- Lim, Y., Kwon, O. H., Lee, J., ve Yoo, K., 2013. The ammonia leaching of alloy produced from waste printed circuit boards smelting process, Geosystem Engineering, 16, 3, 216-224.

- 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.
- Liu, Q., Chen, M., ve Yang, Y., 2017. The effect of chloride ions on the electrochemical dissolution of chalcopyrite in sulfuric acid solutions, Electrochimica Acta, 253, 257-267.
- Liu, Q., Chen, M., Zheng, K., Yang, Y., Feng, X., ve Li, H., 2018. In situ electrochemical investigation of pyrite assisted leaching of chalcopyrite. Journal of The Electrochemical Society, 165, 13, H813.
- Liu, Q., He-Ping, L. I., ve Zhou, L., 2007. The Study on the Galvanic Effect of Sulphide Minerals: A Review, Bulletin of Mineralogy Petrology & Geochemistry, 26, 284-289.
- Liu, Q., Li, H., ve Zhou, L., 2008. Galvanic interactions between metal sulfide minerals in a flowing system: Implications for mines environmental restoration, Applied geochemistry, 23, 8, 2316-2323.
- Liu, Q., Wang, S., Chen, M., ve Yang, Y., 2019. Effect of pyrite on the electrochemical behavior of chalcopyrite at different potentials in pH 1.8 H₂SO₄, Journal of Chemical Research, 43, 11-12, 493-502.
- Liu, Y. C., ve Yang, S. J., 2007. Improved surface-enhanced Raman scattering based on Ag-Au bimetal prepared by galvanic replacement reactions, Electrochimica acta, 52, 5, 1925-1931.
- Liu, Y., Dang, Z., Wu, P., Lu, J., Shu, X., ve Zheng, L., 2011. Influence of ferric iron on the electrochemical behavior of pyrite, Ionics, 17, 2, 169-176.
- Liu, Y., Zhang, J., Yang, X., Yang, W., Chen, Y., ve Wang, C., 2020. Efficient Recovery of Valuable Metals from Waste Printed Circuit Boards by Microwave Pyrolysis, Chinese Journal of Chemical Engineering.
- 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 ve Extractive Metallurgy Review, 32-2, 90-104.
- Lu, C., Zhang, L., Zhong, Y., Ren, W., Tobias, M., Mu, Z., Ma, Z., Geng, Y., ve Xue, B., 2015. An overview of e-waste management in China. Journal of Material Cycles and Waste Management, 17, 1, 1-12.
- Lu, Y., Tong, X., Xie, X., Yang, B., ve Hua, Z., 2019. Effect of particle size on the oxidation and flotation behavior of galena particles, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 55.
- Luda, M.P., 2011. Recycling of Printed Circuit Boards, Integrated Waste Management Volume-II, InTech, 8, 285-298.

- Luyima, A., Shi, H., ve Zhang, L., 2011. Leaching studies for metals recovery from waste printed wiring boards. JOM, 63, 8, 38-41.
- Ma, E., 2019. Recovery of waste printed circuit boards through pyrometallurgy. Electronic Waste Management and Treatment Technology, 247-267.
- Ma, Y., Yang, Y., Gao, X., Fan, R., ve Chen, M., 2021. The galvanic effect of pyrite enhanced (bio) leaching of enargite (Cu_3AsS_4), Hydrometallurgy, 202, 105613.
- Marra, A., Cesaro, A., ve Belgiorno, V., 2018. Separation efficiency of valuable and critical metals in WEEE mechanical treatments. Journal of Cleaner Production, 186, 490-498.
- Mayne, D.D., 2006. Galvanic Interaction Between Chalcopyrite and Pyrite During Atmospheric Leaching, Thesis Master of Applied Sciences PhD. Thesis, University of British Columbia.
- Medkova, K., 2015. Towards circular economy: EU, Finland and Lahti region perspectives. Bachelor's Thesis
- Mehta, A. P., ve Murr, L. E., 1982. Kinetic study of sulfide leaching by galvanic interaction between chalcopyrite, pyrite, and sphalerite in the presence of *T. ferrooxidans* (30 C) and a thermophilic microorganism (55 C), Biotechnology and bioengineering, 24, 4, 919-940.
- Mehta, A. P., ve Murr, L. E., 1983. Fundamental studies of the contribution of galvanic interaction to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides, Hydrometallurgy, 9, 3, 235-256.
- Mohod, C. V. ve Dhote, J., 2013. Review of heavy metals in drinking water and their effect on human health, International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 2, 7, 2992-2996.
- Montero, R., Guevara, A., ve dela Torre, E., 2012. Recovery of gold, silver, copper and niobium from printed circuit boards using leaching column technique. Journal of Earth Science and Engineering, 2, 10, 590.
- Moslemi, H., ve Gharabaghi, M., 2017. A review on electrochemical behavior of pyrite in the froth flotation process, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 47, 1-18.
- Muller, J., 2010. Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate (Doctoral dissertation, Université Paris-Est).
- Nakawa, H., ve Yamamoto, H., 2017. Effect of Carbon Black on Copper Ore Leaching in Sulfuric Acid Media at 50° C, Resources Processing, 64, 4, 90-98.
- Nakazawa, H., 2018. Effect of carbon black on chalcopyrite leaching in sulfuric acid media at 50° C, Hydrometallurgy, 177, 100-108.

- Nakazawa, H., Fujisawa, H., ve Sato, H., 1998. Effect of activated carbon on the bioleaching of chalcopyrite concentrate, International Journal of Mineral Processing, 55, 2, 87-94.
- Nakazawa, H., Nakamura, S., Odashima, S., ve Hareyama, W., 2016. Effect of carbon black to facilitate galvanic leaching of copper from chalcopyrite in the presence of manganese (IV) oxide, Hydrometallurgy, 163, 69-76.
- Namias, J., 2013. The future of electronic waste recycling in the United States: Obstacles and Domestic Solutions, Columbia University. MSc. Thesis.
- Natarajan, K. A., ve Iwasaki, I., 1983. Role of galvanic interactions in the bioleaching of Duluth gabbro copper-nickel sulfides, Separation Science and Technology, 18, 12-13, 1095-1111.
- Nava, D. ve González, I., 2006. Electrochemical characterization of chemical species formed during the electrochemical treatment of chalcopyrite in sulfuric acid, Electrochimica Acta, 51, 25, 5295-5303.
- Nava, J. L., Oropeza, M. T., ve González, I., 2002. Electrochemical characterisation of sulfur species formed during anodic dissolution of galena concentrate in perchlorate medium at pH 0, Electrochimica acta, 47, 10, 1513-1525.
- Nazari, G., Dixon, D. G., ve Dreisinger, D. B., 2011. Enhancing the kinetics of chalcopyrite leaching in the Galvanox™ process, Hydrometallurgy, 105, 3-4, 251-258.
- Nazari, G., Dixon, D. G., ve Dreisinger, D. B., 2012. The mechanism of chalcopyrite leaching in the presence of silver-enhanced pyrite in the Galvanox™ process, Hydrometallurgy, 113, 122-130.
- Nie, H., Yang, C., Zhu, N., Wu, P., Zhang, T., Zhang, Y., ve Xing, Y., 2015. Isolation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* strain Z1 and its mechanism of bioleaching copper from waste printed circuit boards, Journal of Chemical Technology ve Biotechnology, 90, 4, 714-721.
- Nikkei Asian Review. 2016. "Tokyo Olympic medals to be made from e-waste" August 22 <https://asia.nikkei.com/Japan-Update/Tokyo-Olympic-medals-to-be-made-from-e-waste?page=1%C3%B9>
- Nithya, R., Sivasankari, C., ve Thirunavukkarasu, A., 2021. Electronic waste generation, regulation and metal recovery: a Review. Environmental Chemistry Letters, 19, 2, 1347-1368.
- Nowak, P., Krauss, E., ve Pomianowski, A., 1984. The electrochemical characteristics of the galvanic corrosion of sulphide minerals in short-circuited model galvanic cells, Hydrometallurgy, 12, 1, 95-110.

- Ogunniyi, I. O., ve Vermaak, M. K. G., 2009. Froth flotation for beneficiation of printed circuit boards comminution fines: an overview, Mineral Processing ve Extractive Metallurgy Review, 30, 2, 101-121.
- Oh, C., J., Lee, S. O., Yang, H. S., Ha, T. J., ve Kim, M. J., 2003. Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards, Journal of the Air & Waste Management Association, 53,7, 897-902.
- Olvera, O. G., Quiroz, L., Dixon, D. G., ve Asselin, E., 2014. Electrochemical dissolution of fresh and passivated chalcopyrite electrodes. Effect of pyrite on the reduction of Fe^{3+} ions and transport processes within the passive film, Electrochimica Acta, 127, 7-19.
- Ongondo, F. O., Williams, I. D., ve Cherrett, T. J., 2011. How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes, Waste management, 31, 4, 714-730.
- Oraby, E. A., Li, H., ve Eksteen, J. J., 2020. An alkaline glycine-based leach process of base and precious metals from powdered waste printed circuit boards, Waste and Biomass Valorization, 11, 8, 3897-3909.
- Osako, M., Kim, Y. J., ve Sakai, S. I., 2004. Leaching of brominated flame retardants in leachate from landfills in Japan, Chemosphere, 57, 10, 1571-1579.
- Otmačić, H., Telegdi, J., Papp, K., ve Stupnišek-Lisac, E., 2004. Protective properties of an inhibitor layer formed on copper in neutral chloride solution. Journal of Applied Electrochemistry, 34, 5, 545-550.
- Oyama, K., Shimada, K., Ishibashi, J. I., Sasaki, K., Miki, H., ve Okibe, N., 2020. Catalytic mechanism of activated carbon-assisted bioleaching of enargite concentrate, Hydrometallurgy, 196, 105417.
- Panda, R., Jadhao, P. R., Pant, K. K., Naik, S. N., ve Bhaskar, T., 2020. Eco-friendly recovery of metals from waste mobile printed circuit boards using low temperature roasting, Journal of hazardous materials, 395, 122642.
- Pandiarajan, M. ve Rajendran, S., 2016. Applications of Cyclic voltammetry. Int J Nano Corr Sci and Engg, 3, 4, 166-180.
- Papavinasam, S., 2021. Electrochemical polarization techniques for corrosion monitoring. Techniques for corrosion monitoring, 45-77.
- Park, Y. J., ve Fray, D. J., 2009. Separation of zinc and nickel ions in a strong acid through liquid-liquid extraction, Journal of Hazardous Materials, 163, 1, 259-265.
- Park, Y., Eom, Y., Yoo, K., ve Jha, M. K., 2021. Leaching of Copper from Waste-Printed Circuit Boards (PCBs) in Sulfate Medium Using Cupric Ion and Oxygen, Metals, 11, 9, 1369.

- Payant, R., Rosenblum, F., Nasset, J. E., ve Finch, J. A., 2012. The self-heating of sulfides: Galvanic effects, Minerals Engineering, 26, 57-63.
- Peng, T., Liao, W., Wang, J., Miao, J., Peng, Y., Gu, G., ve Zeng, W., 2021. Bioleaching and electrochemical behavior of chalcopyrite by a mixed culture at low temperature, Frontiers in microbiology, 12, 1103.
- Perea, C. G., Baena, O. R., Ihle, C. F., ve Estay, H., 2021. Copper leaching from wastes electrical and electronic equipment (WEEE) using alkaline monosodium glutamate: Thermodynamics and dissolution tests, Cleaner Engineering and Technology, 5, 100312.
- Perez, N., *Electrochemistry and corrosion science* (Vol. 412). Boston: Kluwer academic publishers, 2004.
- Peters, E. ve Majima, H., 1968. Electrochemical reactions of pyrite in acid perchlorate solutions. Canadian Metallurgical Quarterly, 7, 3, 111-117.
- Petter, P. M. H., Veit, H. M., ve Bernardes, A. M., 2014. Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones, Waste management, 34, 2, 475-482.
- Pita, F. ve Castilho, A., 2018. Separation of copper from electric cable waste based on mineral processing methods: A case study, Minerals, 8, 11, 517.
- Pradhan, J. K., ve Kumar, S., 2012. Metals bioleaching from electronic waste by *Chromobacterium violaceum* and *Pseudomonads* sp, Waste management ve research, 30, 11, 1151-1159.
- Prior, T., Giurco, D., Mudd, G., Mason, L., ve Behrisch, J., 2012. Resource depletion, peak minerals and the implications for sustainable resource management, Global environmental change, 22, 3, 577-587.
- Priya, A. ve Hait, S., 2018. Comprehensive characterization of printed circuit boards of various end-of-life electrical and electronic equipment for beneficiation investigation, Waste Management, 75, 103-123.
- Quinet, P., Proost, J., ve Van Lierde, A., 2005. Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes, Mining, Metallurgy & Exploration, 22, 1, 17-22.
- Reyes-Valderrama, M., Salinas-Rodríguez, E., Montiel-Hernández, J. F., Rivera-Landero, I., Cerecedo-Sáenz, E., Hernándezvila, J., ve Arenas-Flores, A., 2017. Urban mining and electrochemistry: cyclic voltammetry study of acidic solutions from electronic wastes (printed circuit boards) for recovery of Cu, Zn, and Ni, Metals, 7, 2, 55.
- 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.
- Ruan, J., Dong, L., Zheng, J., Zhang, T., Huang, M., ve Xu, Z., 2017. Key factors of eddy current separation for recovering aluminum from crushed e-waste. Waste Management, 60, 84-90.
- Ruan, J., ve Xu, Z., 2016. Constructing environment-friendly return road of metals from e-waste: Combination of physical separation Technologies, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 54, 745-760.
- Rudnik, E., 2017. Application of ammoniacal solutions for leaching and electrochemical dissolution of metals from alloys produced from low-grade e-scrap, Archives of Metallurgy and Materials, 62, 3.
- Rudnik, E., Pierzynka, M., ve Handzlik, P., 2016. Ammoniacal leaching and recovery of copper from alloyed low-grade e-waste, Journal of Material Cycles and Waste Management, 18, 2, 318-328.
- Ruiz, M. C., Montes, K. S., ve Padilla, R., 2015. Galvanic effect of pyrite on chalcopyrite leaching in sulfate-chloride media, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 36, 1, 65-70.
- Saavedra, A., García-Meza, J. V., Cortón, E., ve González, I., 2018. Understanding galvanic interactions between chalcopyrite and magnetite in acid medium to improve copper (Bio) Leaching, Electrochimica Acta, 265, 569-576.
- Saeki, M., 2008. Triboelectric separation of three-component plastic mixture. Particulate Science and Technology, 26, 5, 494-506.
- Saha, L., Kumar, V., Tiwari, J., Rawat, S., Singh, J., ve Bauddh, K., 2021. Electronic waste and their leachates impact on human health and environment: Global ecological threat and management, Environmental Technology ve Innovation, 24, 102049.
- Sahan, M., Kucuker, M. A., Demirel, B., Kuchta, K., ve Hursthouse, A., 2019. Determination of metal content of waste mobile phones and estimation of their recovery potential in Turkey. International journal of environmental research and public health, 16,5, 887.
- Sahin, M., Akcil, A., Erust, C., Altynbek, S., Gahan, C. S., ve Tuncuk, A., 2015. A potential alternative for precious metal recovery from e-waste: iodine leaching. Separation Science and Technology, 50, 16, 2587-2595.
- Sahle-Demessie, E., Mezgebe, B., Dietrich, J., Shan, Y., Harmon, S., ve Lee, C. C., 2021. Material recovery from electronic waste using pyrolysis: Emissions measurements and risk assessment, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9, 1, 104943.

- Salehi, S., Noaparast, M., ve Shafaie, S. Z., 2016. Kinetics of chalcopryrite galvanic leaching using sulfate media at the low temperature in the Galvanox™ process, International Journal of Mining and Geo-Engineering, 50, 2, 157-161.
- Sarıkoç, S., 2009. Kil ile Modifiye Edilmiş Elektrot Kullanarak Bazı Ağır Metallerin Voltametrik Yöntemle Tayin Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Sarvar, M., Salarirad, M. M., ve Shabani, M. A., 2015. Characterization and mechanical separation of metals from computer Printed Circuit Boards (PCBs) based on mineral processing methods, Waste Management, 45, 246-257.
- Sethurajan, M. ve van Hullebusch, E. D., 2019. Leaching and selective recovery of Cu from printed circuit boards, Metals, 9, 10, 1034.
- Sethurajan, M., Van Hullebusch, E. D., Fontana, D., Akcil, A., Deveci, H., Batinic, B., Leal, J. P., Gasche, T. A., Kucuker, M. A., Neto, F. F., Helena, M. V. M., ve Chmielarz, A., 2019. Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes-a review. Critical reviews in environmental science and technology, 49, 3, 212-275.
- Shuey, S. A., ve Taylor, P., 2005. Review of pyrometallurgical treatment of electronic scrap, Mining Engineering, 57, 4, 67-70.
- Shuva, M. A. H., Rhamdhani, M. A., Brooks, G. A., Masood, S. H., ve Reuter, M. A., 2017. Thermodynamics of palladium (Pd) and tantalum (Ta) relevant to secondary copper smelting, Metallurgical and Materials Transactions B, 48, 1, 317-327.
- Shuva, M. A. H., Rhamdhani, M. A., Brooks, G. A., Masood, S., Reuter, M. A., ve Firdaus, M., 2017. Analysis for optimum conditions for recovery of valuable metals from e-waste through black copper smelting, 8th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing, 419-427.
- Sinha, R., Chauhan, G., Singh, A., Kumar, A., ve Acharya, S., 2018. A novel eco-friendly hybrid approach for recovery and reuse of copper from electronic waste. Journal of environmental chemical engineering, 6, 1, 1053-1061.
- Sodha, A. B., Shah, M. B., Qureshi, S. A., Tipre, D. R., ve Dave, S. R., 2019. Decouple and compare the role of abiotic factors and developed iron and sulphur oxidizers for enhanced extraction of metals from television printed circuit boards, Separation Science and Technology, 54, 4, 591-601.
- Sönmez, İ., Şahbudak, K., Kartal, L., ve Alkan, B., 2020. Optimization of sulfuric acid leaching of roasted chalcopryrite concentrate with Box–Wilson experimental design, SN Applied Sciences, 2, 9, 1-8.
- Statista, 2020. Number of smartphones sold to end users worldwide from 2007 to 2020, Statista, Inc., <https://www.statista.com/statistics/263437/global-smartphone-sales-to-endusers-since-2007>. Şubat 2021.

- Stevens, G., C. ve Goosey, M., 2008. Materials used in manufacturing electrical and electronic products. Electronic waste management, 40-74.
- Sum, E.Y.L., 1991. The Recovery of Metals from Electronic Scrap, JOM, 43, 4, 53-61.
- Suzuki, I., 2001. Microbial leaching of metals from sulfide minerals, Biotechnology advances, 19, 2, 119-132.
- Tanne, C. K. ve Schippers, A., 2019. Electrochemical investigation of chalcopryrite (bio) leaching residues, Hydrometallurgy, 187, 8-17.
- Tanne, C. ve Schippers, A. 2021. Electrochemical investigation of microbially and galvanically leached chalcopryrite, Hydrometallurgy, 202, 105603.
- Thethwayo, B., 2021. The recovery of metals from electronic waste: A review, Metalurgija, 60, 3-4, 444-446.
- Thomas, C., 2016. Recyclage des cartes électroniques: un aperçu de l'état de l'art. In Annales des Mines-Responsabilite et environnement, 2, 57-61.
- Thompson, N.G., ve Syrett, B., C., 1992. Relationship between conventional pitting and protection potentials and a new, unique pitting potential, Corrosion, 48, 8, 649-659.
- Tipre, D. R., Khatri, B. R., Thacker, S. C., ve Dave, S. R., 2021. The brighter side of e-waste-a rich secondary source of metal, Environmental Science and Pollution Research, 1-16.
- Torres, R. ve Lapidus, G. T., 2016. Copper leaching from electronic waste for the improvement of gold recycling, Waste management, 57, 131-139.
- Torres, R., Segura-Bailón, B., ve Lapidus, G. T., 2018. Effect of temperature on copper, iron and lead leaching from e-waste using citrate solutions, Waste Management, 71, 420-425.
- Tran, C. D., Lee, J. C., Pandey, B. D., Jeong, J., Yoo, K., ve Huynh, T. H., 2011. Bacterial cyanide generation in presence of metal ions (Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+}) and gold bioleaching from waste PCBs. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1107120229-1107120229.
- Trivedi, A., ve Hait, S., 2020. Bioleaching of selected metals from e-waste using pure and mixed cultures of *Aspergillus* species, Measurement, Analysis and Remediation of Environmental Pollutants, 271-280.
- Tromans, D., ve Ahmed, T., 1998. Active/passive behavior of copper in strong sulfuric acid, Journal of the Electrochemical Society, 145, 2, 601.
- Tshilombo, A. F., 2006. Mechanism and kinetics of chalcopryrite passivation and depassivation during ferric and microbial leaching (PhD thesis, University of British Columbia).

- Tu, Z., Wan, J., Guo, C., Fan, C., Zhang, T., Lu, G., John, R., Reinfelder, ve Dang, Z., 2017. Electrochemical oxidation of pyrite in pH 2 electrolyte, Electrochimica Acta, 239, 25-35.
- Tuna, N., 2013. Çinko ve Nikel Kaplanmış Düşük Karbonlu Çelik Plaka ve Vidaların Korozyon Davranışının İncelenmesi (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazıcı, E. Y., ve Deveci, H., 2012. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. Minerals Engineering, 25, 1, 28-37.
- Tunsu, C., ve Retegan, T., 2016. Hydrometallurgical processes for the recovery of metals from WEEE, WEEE Recycling, 139-175.
- Umicore, 2019 <https://pmr.umicore.com/en/recyclables/e-scrap/>
- UNEP, 2013. Metal Recycling: Opportunities, Limits, Infrastructure, A Report of the Working Group on the Global Metal Flows to the International Resource Panel. Reuter, M. A.; Hudson, C.; van Schaik, A.; Heiskanen, K.; Meskers, C.; Hagelüken, C.
- Urbano, G., Lázaro, I., Rodríguez, I., Reyes, J. L., Larios, R., ve Cruz, R., 2016. Electrochemical and spectroscopic study of interfacial interactions between chalcopyrite and typical flotation process reagents. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 23, 2, 127-136.
- Urbano, G., Meléndez, A. M., Reyes, V. E., Veloz, M. A., ve González, I., 2007. Galvanic interactions between galena-sphalerite and their reactivity, International Journal of Mineral Processing, 82, 3, 148-155.
- Urbano, G., Reyes, V. E., Veloz, M. A., ve González, I., 2008. Pyrite-Arsenopyrite galvanic interaction and electrochemical reactivity, The journal of physical chemistry C, 112, 28, 10453-10461.
- URL-1, 2020 AB ve Türkiye’de AEEE Mevcut Durumu ve Çözüm Önerileri, <https://marmara.gov.tr/wp-content/uploads/2020/10/Sunum-1-AEEE2021.pdf>, 28 Kasım 2021.
- URL-2, 2020. <https://rec.org.tr/wp-content/uploads/2020/06/AtiginOtesinde2020.pdf>, 15 Kasım 2021.
- URL-3, 2021. <https://hummingbirdinternational.net/how-ewaste-recycling-creating-jobs>, 10 Kasım 2021.
- URL-4. 2021. <https://urbanerecycling.com/e-waste-creating-employment>, 23 Aralık 2021.
- Utimura, S. K., Chaves, A. P., Tenório, J. A. S., ve Espinosa, D. C. R., 2019. Selecting chemicals for separation of ABS and HIPS in WEEE by froth flotation, Polímeros, 29.

- Van Yken, J., Boxall, N. J., Cheng, K. Y., Nikoloski, A. N., Moheimani, N. R., ve Kaksonen, A. H., 2021. E-waste recycling and resource recovery: A review on technologies, barriers and enablers with a focus on Oceania, Metals, 11, 8, 1313.
- Vasquez, B. R., Gamboa, G. V., ve Dixon, D. G., 2011. Transpassive electrochemistry of chalcopyrite microparticles. Journal of the Electrochemical Society, 159, 1, C8.
- Vegliò, F. ve Birloaga, I., Waste electrical and electronic equipment recycling: aqueous recovery methods, Woodhead Publishing, 2018.
- Veldhuizen, H., ve Sippel, B., 1994. Mining discarded electronics, Ind. Environ.(Switzerland), 17, 3, 7-11.
- Verma, A., Trivedi, A., ve Hait, S., 2020. Extraction of Selected Metals from High-Grade Waste Printed Circuit Board Using Diethylene Triamine Penta-acetic Acid. In Urban Mining and Sustainable, Waste Management, 49-57.
- Vermeşan, H., Tiuc, A. E., ve Purcar, M., 2020. Advanced recovery techniques for waste materials from IT and telecommunication equipment printed circuit boards, Sustainability, 12, 1, 74.
- Viramontes-Gamboa, G., Rivera-Vasquez, B. F., ve Dixon, D. G., 2006. The active-to-passive transition of chalcopyrite, ECS Transactions, 2, 3, 165.
- Wan, R. Y., Miller, J. D., Foley, J., ve Pons, S., 1984. Electrochemical ical and leaching responses, Journal of the Electrochemical Society, 154, 6, C299.
- Wang, H., Zhang, S., Li, B., Pan, D. A., Wu, Y., ve Zuo, T., 2017. Recovery of waste printed circuit boards through pyrometallurgical processing: A review. Resources, Conservation and Recycling, 126, 209-218.
- Wang, J. ve Zeng, H., 2021. Recent advances in electrochemical techniques for characterizing surface properties of minerals, Advances in Colloid and Interface Science, 288, 102346.
- Wang, L., Zhang, Z., Baoxian Ye, B., 2006. Study on The Electrochemical Behaviour of The Anticancer Herbal Drug Emodin, Electrochimica Acta, 51, 5961-5965.
- Wang, X., Liao, R., Zhao, H., Hong, M., Huang, X., Peng, H., ve Wang, J., 2018. Synergetic effect of pyrite on strengthening bornite bioleaching by *Leptospirillum ferriphilum*, Hydrometallurgy, 176, 9-16.
- Watling, H., R., 2006. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides-a review, Hydrometallurgy, 84, 1-2, 81-108.
- WEF, 2019. A New Circular Vision for Electronics, The Platform for Accelerating the Circular Economy,

http://www3.weforum.org/docs/WEF_A_New_Circular_Vision_for_Electronics.pdf.
Kasım 2020

- 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 Finch, J., 2015. Wills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery, Butterworth-Heinemann.
- Wu, J., Qiu, L. J., Chen, L., ve Chen, D. H., 2009. Gold and silver selectively leaching from printed circuit boards scrap with acid thiourea solution, Nonferrous Metals, 61, 90-93.
- Xu, B., Kong, W., Li, Q., Yang, Y., Jiang, T., ve Liu, X., 2017. A review of thiosulfate leaching of gold: Focus on thiosulfate consumption and gold recovery from pregnant solution, Metals, 7, 6, 222.
- Xu, J. N., Shi, W. G., Ma, P. C., Lu, L. S., Chen, G. M., ve Yang, H. Y., 2019. Corrosion behavior of a pyrite and arsenopyrite galvanic pair in the presence of sulfuric acid, ferric ions and HQ0211 bacterial strain, Minerals, 9, 3, 169.
- Yang, B., Tong, X., Lan, Z., Cui, Y., ve Xie, X., 2018. Influence of the Interaction between Sphalerite and Pyrite on the Copper Activation of Sphalerite, Minerals, 8, 1, 16.
- Yang, B., Tong, X., Xie, X., ve Huang, L., 2021. Insight into the effect of galvanic interactions between sulfide minerals on the floatability and surface characteristics of pyrite, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 57.
- 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, Y., Chen, S., Li, S., Chen, M., Chen, H., ve Liu, B., 2014. Bioleaching waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and its kinetics aspect., Journal of Biotechnology, 173, 24-30.
- Yaylalı, B., 2016. Piritik Atıklardan Kobalt, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Yazıcı, E. Y. ve Deveci, H., 2009. E-atıklardan Metallerin Geri Kazanımı, Madencilik, 48, 3-18.
- Yazıcı, E. Y., 2012. Elektronik Atıklardan Metallerden Fiziksel ve Hidrometalurjik Yöntemlerle Geri. Doktora Tezi, K.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Yazıcı, E. Y., Deveci, H., Yazıcı, R., 2015. Base and precious metal losses in magnetic separation of waste printed circuit boards. Proceeding of EMC, 649-662.
- Yazıcı, E., Deveci, H., Alp, I., Akcil, A., 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. ve Deveci, H., 2014. Ferric sulphate leaching of metals from waste printed circuit boards, International Journal of Mineral Processing, 133, 39-45.
- Yazıcı, E. Y., Deveci, H., Yazıcı, R., Greenway, R., ve Akcil, A., 2011. Recovery of copper from scrap TV boards by eddy current separation. 15th Conference on Environment and Mineral Processing & Exhibition (EaMP), Ostrava, Çek Cumhuriyeti, 27-33.
- Yazıcı, E. Y., ve Deveci, H., 2013. Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H_2SO_4 - $CuSO_4$ - $NaCl$ solutions, Hydrometallurgy, 139, 30-38.
- Yazıcı, E. Y., ve Deveci, H., 2015. Cupric chloride leaching (HCl - $CuCl_2$ - $NaCl$) of metals from waste printed circuit boards (WPCBs), International Journal of Mineral Processing, 134, 89-96.
- Yazıcı, E., Y. ve Deveci, H., 2013. Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H_2SO_4 - $CuSO_4$ - $NaCl$ solutions. Hydrometallurgy, 139, 30-38.
- Yoo, J. M., Jeong, J., Yoo, K., Lee, J. C., 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.
- Yuan, B., Wang, C., Li, L., ve Chen, S., 2009. Real time observation of the anodic dissolution of copper in $NaCl$ solution with the digital holography, Electrochemistry communications, 11, 7, 1373-1376.
- Zaki, O., 2014. Application des methodes electrochimiques a la caracterisation des dichalcogenures lamellaires des metaux de transition: $n-WSe_2$ et $MO_0,5W_0,5Se_2$.
- Zeng W., Peng Y., Peng T., Nan M., Chen M., Qiu G., ve Li, S., 2020. Electrochemical studies on dissolution and passivation behavior of low temperature bioleaching of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrivorans* YL15, Minerals Engineering, 155, 106416.
- Zeng W., Qiu G., Zhou H., Chen M., 2011. Electrochemical behaviour of massive chalcopyrite electrodes bioleached by moderately thermophilic microorganisms at 48 °C, Hydrometallurgy, 105, 259-263.
- Zeng, X., Duan, H., Wang, F., ve Li, J., 2017. Examining environmental management of e-waste: China's experience and lessons, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 72, 1076-1082.
- Zeng, X., Gong, R., Chen W. Q., ve Li, J., 2016. Uncovering the Recycling Potential of “New” WEEE in China, Environmental Science & Technology, 50, 3, 1347-1358.
- Zeng, X., Xu, X., Boezen, H. M., ve Huo, X., 2016. Children with health impairments by heavy metals in an e-waste recycling area. Chemosphere, 148, 408-415.

- Zeng, X., Xu, X., Zheng, X., Reponen, T., Chen, A., ve Huo, X., 2016. Heavy metals in PM₂₅ and in blood, and children's respiratory symptoms and asthma from an e-waste recycling area, Environmental pollution, 210, 346-353.
- Zhan, L., ve Xu, Z., 2008. Application of vacuum metallurgy to separate pure metal from mixed metallic particles of crushed waste printed circuit board scraps, Environmental Science & technology, 42, 20, 7676-7681.
- Zhang, G., Wang, H., He, Y., Yang, X., Peng, Z., Zhang, T., ve Wang, S., 2017. Triboelectric separation technology for removing inorganics from non-metallic fraction of waste printed circuit boards: Influence of size fraction and process optimization, Waste Management, 60, 42-49.
- Zhang, G., Wang, H., Yang, J., He, Y., ve Zhang, T., 2018. Application of electric field to a fluidized bed for recovering residual metals from fine particles of the non-metallic fraction of waste printed circuit boards, Journal of Cleaner Production, 187, 1036-1042.
- Zhang, L. ve Zhenming, X., 2016. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment, Journal of Cleaner Production, 127, 19-36.
- Zhang, S., Forssberg, E., Van Houwelingen, J., Rem, P., & Wei, L. Y., 2000. End-of-life electric and electronic equipment management towards the 21 st century, Waste Management ve Research, 18, 1, 73-85.
- Zhang, W. M., ve Gu, S. F., 2007. Catalytic effect of activated carbon on bioleaching of low-grade primary copper sulfide ores, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 17, 5, 1123-1127.
- Zhang, Y., Zhao, H., Zhang, Y., Qian, L., Zhang, L., Meng, X., Xin, L., Abhilash, Janjua H. A., ve Qiu, G., 2019. Interactions between marmatite and bornite during the oxidative dissolution process in abiotic and biotic systems, RSC advances, 9, 46, 26609-26618.
- Zhao, H. B., Wang, J., Gan, X. W., Qin, W. Q., Hu, M. H., ve Qiu, G. Z., 2015. Bioleaching of chalcopyrite and bornite by moderately thermophilic bacteria: an emphasis on their interactions, International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 22, 8, 777-787.
- Zhao, H., Wang, J., Gan, X., Zheng, X., Tao, L., Hu, M., ve Qiu, G., 2015. Effects of pyrite and bornite on bioleaching of two different types of chalcopyrite in the presence of *Leptospirillum ferriphilum*, Bioresource technology, 194, 28-35.
- Zheng, K., Li, H., Wang, L., Wen, X., ve Liu, Q., 2017. Pyrite oxidation under simulated acid rain weathering conditions, Environmental Science and Pollution Research, 24, 27, 21710-21720.

- Zhou, J., Zhu, N., Liu, H., Wu, P., Zhang, X., ve Zhong, Z., 2019. Recovery of gallium from waste light emitting diodes by oxalic acidic leaching, Resources, Conservation and Recycling, 146, 366-372.
- Zhu, X. N., Zhang, H., Nie, C. C., Liu, X. Y., Lyu, X. J., Tao, Y. J., ve Zhang, G. W., 2020. Recycling metals from-0,5 mm waste printed circuit boards by flotation technology assisted by ionic renewable collector, Journal of Cleaner Production, 258, 120628.
- Zhu, X. N., Zhang, Y. K., Zhang, Y. Q., Yan, Z. Q., Nie, C. C., Lyu, X. J., Tao YJ., Qiu J., ve Li, L., 2020. Flotation dynamics of metal and non-metal components in waste printed circuit boards, Journal of hazardous materials, 392, 122322.



ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise eğitimini Arlit ve Dakoro şehirlerinde tamamladı. 2008-2013 yılları arasında Cezayir'de Badji Moktar Üniversitesi'nde Maden Mühendisliği bölümünde lisans ve yüksek lisans eğitimini tamamladı. Haziran 2013'te 2 yıl askerlik gibi sivil vatandaşlık görevini tamamladıktan sonra, 2017 yılı bahar döneminde K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher Kömür hazırlama ve değerlendirme Anabilim Dalı'nda Doktora programına başladı. 2019 yılından bu yana tamamlanan ve devam etmekte olan projelerde (TÜBİTAK (1001) ve Bilimsel Araştırma Projesi'nde (KTÜ-BAP)) araştırmacı ve bursiyer olarak çalıştı. Evli ve bir erkek çocuk babasıdır. Anadili (Hausa) dışında Fransızca, Türkçe ve İngilizce bilmektedir.